

Record Number:

Author, Monographic: Villeneuve, J. P.//Campbell, P. G. C.//Isabel, D.//Wilson, L.

Author Role:

Title, Monographic: Problématique de la contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides

Translated Title:

Reprint Status:

Edition:

Author, Subsidiary:

Author Role:

Place of Publication: Québec

Publisher Name: INRS-Eau

Date of Publication: 1985

Original Publication Date: Mai 1985

Volume Identification:

Extent of Work: 131

Packaging Method: pages

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche

Series Volume ID: 188

Location/URL:

ISBN: 2-89146-186-X

Notes: Rapport annuel 1984-1985

Abstract: Rapport rédigé pour Environnement Québec
20.00\$

Call Number: R000188

Keywords: rapport/ ok/ dl

Les opinions exprimées dans ce document n'engagent que la responsabilité de l'auteur et non celle du ministère de l'Environnement.

PROBLÉMATIQUE DE LA
CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES AU QUÉBEC
PAR LES PESTICIDES

RD-01

par

Jean-Pierre Villeneuve
P.G.C. Campbell
Denis Isabel
Lucie Wilson
INRS-Eau

pour

Direction de la recherche,
Direction des eaux souterraines et de consommation et
Direction des substances dangereuses

Ministère de l'Environnement du Québec

Mai 1985

Envirodoq 850507



LE MANDAT CONFIE

Dans une démarche visant à identifier les régions ou les zones susceptibles de présenter une contamination des eaux souterraines par les pesticides et à se donner un plan d'intervention face à de tels cas, le ministère de l'Environnement du Québec confia à INRS-Eau, le mandat de réaliser une étude sur la compréhension des phénomènes de contamination de l'eau souterraine au Québec par les pesticides.

Plus spécifiquement, les objectifs de l'étude étaient d'identifier les caractéristiques du milieu qui contrôlent le mouvement des pesticides vers et dans les nappes souterraines; d'identifier les caractéristiques des pesticides qui contrôlent leur évolution vers et dans les nappes souterraines; de présenter des modèles du déplacement des pesticides vers et dans les nappes souterraines; à titre d'illustration, évaluer le devenir de quatre pesticides (atrazine, 2,4-D, carbofurane et chlordane); d'établir les critères devant être utilisés pour réaliser l'inventaire des zones du Québec dont les eaux souterraines sont susceptibles d'être contaminées par les pesticides; de proposer au Ministère un plan d'intervention qui permette d'évaluer le degré de contamination, le temps de résidence du contaminant dans l'eau souterraine et la zone qui risque d'être affectée par le produit lors d'un déversement accidentel ou suite à la découverte d'une contamination.

CADRE DE RÉALISATION

Cette étude sur la problématique de la contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides a été réalisée grâce à l'aide financière du ministère de l'Environnement du Québec et au support de l'INRS et de l'INRS-Eau en particulier.

Elle a été rendue possible et réalisable grâce à la précieuse collaboration de messieurs Michel Goulet, Roland St-Jean et Marcel Sylvestre du ministère de l'Environnement du Québec, qui ont participé, tout au long des travaux, à leur orientation et à leur réalisation.

Référence pour citer ce document:

VILLENEUVE, J.P., CAMPBELL, P.G.C., ISABEL, D. et L. WILSON (1985).

Problématique de la contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides. INRS-Eau pour le ministère de l'Environnement, rapport n° RD-01, Envirodoq 850507, 131 p.

Mots clés: eau souterraine, contamination, pesticides, mouvement, processus physiques, processus chimiques, processus biologiques, modélisation, inventaire, intervention, Québec.

RÉSUMÉ

L'obtention de prédictions quantitatives fiables sur le cheminement, l'évolution et le destin des pesticides dans l'eau souterraine est basée sur la connaissance et la compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques qui régissent ces phénomènes et sur la disponibilité d'outils (compréhensifs) adéquats et opérationnels qui permettent de les bien représenter. Dans la présente étude, pour établir la problématique de la contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides utilisés en agriculture, on a adopté l'optique d'une démarche prédictive. Cette étude se veut ainsi une synthèse des principaux éléments préalables à l'établissement d'un modèle prédictif.

D'abord, on a traité des processus qui régissent le cheminement et l'évolution des pesticides (processus de transport, processus chimiques et biologiques). En deuxième lieu, on a traité des caractéristiques de quatre pesticides représentatifs (2-4,D; atrazine; chlordane; carbofurane). L'analyse de ces caractéristiques a permis d'identifier celles ayant une influence sur le destin des pesticides. On a discuté ensuite des outils de simulation et on a présenté l'état actuel des modélisations en ce qui concerne le cheminement de l'eau et les processus chimiques et biologiques. Les résultats de cette démarche (analyse des caractéristiques et des outils) conduisent logiquement à la définition d'un site (zone) potentiellement dangereux. Dans la suite de la discussion des outils de modélisation, nous proposons un guide de préparation d'un inventaire des zones où l'eau souterraine est susceptible d'être contaminée par les pesticides. Dans la même logique, on présente un modèle d'intervention dans les cas où la contamination par les pesticides a déjà été décelée. Enfin, on présente l'ensemble des éléments et problèmes qui devraient faire l'objet de discussions, d'applications d'études et de recherches.

ABSTRACT

The development of reliable predictions concerning the transport, transformation and ultimate fate of pesticides in the groundwater environment requires a comprehensive knowledge and understanding of the physical, chemical and biological processes which influence these compounds. Such predictions depend on the availability of operational models capable of integrating the various processes adequately. In the present study, the possible contamination of groundwater in Quebec by the agricultural use of pesticides has been considered within such a predictive framework; the principal elements necessary for constructing a predictive model of pesticide behaviour are presented.

The individual processes affecting the mobility and evolution of pesticides (i.e., their transport and transformation) are considered, and the influence of various environmental factors is discussed (e.g., pH, temperature, soil texture and composition). Four representative pesticides (2,4-dichlorophenoxyacetic acid; atrazine; chlordane; carbofuran) are then examined in detail, and the influence of their individual properties on their environmental fate is illustrated. Finally, various approaches to the simulation of pesticide movement and transformation in the groundwater environment are outlined, and a state-of-the art summary of current mathematical models is presented. The results of this exercise lead logically to the identification of those characteristics defining a potentially dangerous site or zone, i.e. one particularly susceptible to groundwater contamination by pesticides. Guidelines for the preparation of an inventory of such "vulnerable" areas in Quebec are suggested. In addition, a management scenario is proposed for dealing with cases of groundwater contamination that are identified in this manner. Finally, recommendations are offered with respect to future monitoring and research activities in this area.

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
MANDAT CONFIE	i
CADRE DE LA RÉALISATION	ii
RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
1. INTRODUCTION	1
2. LES PROCESSUS DE TRANSPORT	7
3. PROCESSUS PHYSIQUES ET BIOCHIMIQUES	11
3.1 Volatilisation	12
3.2 Adsorption	12
3.3 Photodécomposition	17
3.4 Dégradation chimique	18
3.5 Biodégradation	18
4. ÉVALUATION DU DEVENIR DES PESTICIDES CHOISIS	21
4.1 Introduction	21
4.2 L'acide dichloro-2,4 phénoxyacétique	23
4.3 Atrazine	29
4.4 Chlordane	37
4.5 Carbofurane	45
5. LES MODÈLES MATHÉMATIQUES	53
6. GUIDE DE PRÉPARATION D'UN INVENTAIRE DES ZONES POTENTIELLES DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES	65
6.1 Les processus importants et les facteurs de contamination associés	67
6.1.1 Advection	69
6.1.2 L'adsorption	71
6.1.3 Dégradation	72
6.1.4 Caractérisation d'un site dangereux	74
6.2 La structure d'une zone dangereuse	76

6.2.1	La pédologie des zones à risque	77
6.2.2	L'hydrogéologie des zones à risque	78
6.3	Les sources de renseignements	80
6.4	Application aux quatre pesticides étudiés	84
6.4.1	Profil d'un pesticide "dangereux"	84
6.4.2	Le 2,4-D	88
6.4.3	Atrazine	90
6.4.4	Chlordane	93
6.4.5	Carbofurane	95
6.5	Résumé	96
7.	LIGNES DIRECTRICES POUR UN MODÈLE D'INTERVENTION DANS LES CAS DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES	103
7.1	Comment localiser la source et reconnaître l'étendue de la contamination	104
7.2	Comment prévoir l'évolution future de la contamination.....	106
7.3	Les correctifs possibles	110
7.4	Démarche à suivre dans le cas d'une pollution des eaux souterraines	113
8.	Épilogue	117
8.1	Données	118
8.2	Propriétés des pesticides et des sols	120
8.3	Modélisation	122
8.4	Conclusion	124

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 4.1: Propriétés physiques et chimiques du 2,4-D (formulation acide)	23
Tableau 4.2: Propriétés physiques et chimiques de l'atrazine	30
Tableau 4.3: Propriétés physiques et chimiques du chlordane technique	38
Tableau 4.4: Propriétés physiques et chimiques du carbofurane	46
Tableau 6.1: Résumé des propriétés clé des quatre pesticides étudiés	98
Tableau 6.2: Cas de contamination	99
Tableau 6.3: Expériences de contamination	101

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 2.1: Zones du milieu souterrain	7
Figure 5.1: Solution analytique du modèle d'advection- dispersion	62
Figure 6.1: Schéma de la variation du danger de contamination des eaux souterraines en fonction des caractéristiques du sol	75
Figure 6.2: Schéma de la variation du danger de contamination des eaux souterraines en fonction des propriétés des pesticides	87
Figure 7.1: Schéma d'action pour réagir à la connaissance d'un cas de pollution des eaux souterraines	114

1. INTRODUCTION

De tout temps, l'eau souterraine a été considérée comme une ressource naturellement exempte de toute impureté. Ne dit-on pas "claire comme de l'eau de roche"? Les maximes du genre ne manquent pas. Malheureusement, cette confiance populaire envers l'eau souterraine s'accompagne d'une ignorance quasi totale des processus qui en contrôlent l'occurrence.

Le gestionnaire de la ressource eau souterraine doit donc tenir compte de deux réalités:

- la population considère que la pureté de l'eau souterraine est un acquis fondamental;
- les mécanismes se rattachant à la ressource sont inconnus de la population et pas encore complètement explorés par les scientifiques.

Le résultat est que toute atteinte à la qualité de l'eau souterraine est très mal perçue par les usagers et que l'identification des causes et des responsables est souvent sujette au scepticisme.

La qualité naturelle de l'eau souterraine et sa pureté lui viennent de son long séjour dans le milieu souterrain, où la filtration naturelle et les processus chimiques et biologiques la débarrassent, depuis toujours, des impuretés naturelles contenues dans l'eau qui s'y infiltre. Cependant, l'industrialisation de notre société, les activités agricoles y compris, a

amené l'apparition d'une multitude de nouveaux composés organiques synthétiques d'usages multiples, dont le destin final est souvent de s'accumuler dans l'environnement.

C'est ainsi que l'agriculture a augmenté ses rendements par l'utilisation de pesticides (herbicides, fongicides, insecticides) qui permettent le contrôle des nuisances. L'utilisation des pesticides à des fins agricoles a atteint des proportions considérables; la diversité des produits a augmenté, de même que les quantités utilisées.

L'application de ces pesticides est sujette à certaines normes qui sont issues de la pression du public quand, dans les années 60 et 70, l'usage croissant de ceux-ci a entraîné de graves problèmes de pollution des eaux de surface et a menacé la survie de certaines espèces de prédateurs qui se retrouvaient en fin de ligne de la pyramide écologique. Cependant, la contamination des eaux souterraines est alors passée inaperçue.

Le mouvement des eaux souterraines est très lent. Ainsi, une eau contaminée qui s'infiltré ne reparaît peut-être pas à la surface avant plusieurs années de voyage souterrain. Donc, un problème de contamination de l'eau souterraine est un problème à long terme qui peut demeurer ignoré pendant plusieurs années. La lenteur avec laquelle une contamination de l'eau souterraine atteint usuellement les usagers a fait que les problèmes ne commencent qu'à être identifiés. Il est fort probable que partout au Québec de nombreuses nappes soient contaminées, et que tôt ou tard les usagers commenceront à se plaindre de la contamination.

Les citoyens lésés se tourneront alors vers les agences gouvernementales, et les spécialistes devront proposer des solutions. Ce processus est déjà commencé et il appert que la connaissance du problème est insuffisante chez les spécialistes et les gestionnaires de la ressource, d'où la pertinence de cette étude.

Nous reconnaissons deux types de problèmes liés à la contamination de l'eau souterraine. Premièrement, il y a les cas de contamination connus où des actions correctrices s'imposent; deuxièmement, il y a les cas de contamination potentielle où des mesures préventives seraient désirables. Dans les deux cas, il est nécessaire d'évaluer, avec le plus de certitude possible, l'impact des mesures proposées via la prédiction du comportement des contaminants dans l'eau souterraine des sites à l'étude.

Malheureusement, la détermination de la localisation, de l'étendue et de la source de contamination de l'eau souterraine est bien plus difficile que dans le cas des eaux de surface. Dans chaque situation, l'on doit répondre aux difficiles questions suivantes:

- Dans quelle mesure les polluants organiques (pesticides) seront épurés de l'eau souterraine pendant son trajet dans le milieu souterrain?
- Quels sont les mécanismes d'épuration naturelle et de transformation?
- Quels sont les produits finals de ces transformations et leur toxicité?

- À quelle vitesse ces polluants voyagent-ils? Donc, quand atteindront-ils les usagers?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de connaître les processus physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent le comportement des polluants organiques (pesticides) dans l'eau souterraine.

L'obtention de prédictions quantitatives fiables sur le destin des pesticides dans l'eau souterraine passe donc par la connaissance détaillée des processus qui ont cours dans le milieu souterrain. Ces connaissances, traduites en termes mathématiques précis utilisant des paramètres bien définis, peuvent servir à construire des modèles déterministes. Ceux-ci sont des outils puissants d'analyse des problèmes de contamination de l'eau souterraine.

Il importe d'abord de bien poser le problème et de faire le tour des connaissances actuelles concernant les processus influençant le destin des pesticides dans l'eau souterraine. Pour ce faire, deux types de processus doivent être traités: les processus de transport qui sont responsables du mouvement des pesticides et les processus de réaction qui sont responsables de la rétention ou de la dégradation des pesticides dans le sous-sol. Ces éléments sont traités aux chapitres 2 et 3 respectivement. Afin de comprendre le comportement général des pesticides dans le milieu souterrain, on a choisi quatre produits de classe chimique différente. Une revue exhaustive de la littérature a été effectuée; les informations pertinentes concernant les propriétés physico-chimiques et le comportement particulier

de ces composés dans divers types de sols sont représentées au chapitre 4. Les aspects qualitatifs liés à la contamination ayant été explorés, il faut maintenant s'attarder aux processus quantitatifs de la circulation des contaminants dans le milieu souterrain. Pour pouvoir quantifier et prédire l'évolution de ces contaminants, il faut utiliser des modèles; ces modèles sont discutés au chapitre 5. Enfin, la connaissance des processus doit se traduire par des actions concrètes sur le terrain. C'est pourquoi, au chapitre 6, on propose la préparation d'un guide d'inventaire et, au chapitre 7, des lignes directrices pour l'élaboration d'un modèle d'intervention. Enfin, au chapitre 8, nous soulignons les éléments qui devraient faire l'objet d'étude pour améliorer nos connaissances sur certains aspects de la contamination des eaux souterraines par les pesticides.

2. LES PROCESSUS DE TRANSPORT

Le cycle hydrologique englobe presque tous les mouvements de l'eau qui se produisent sur le globe terrestre. Dans sa partie terrestre et atmosphérique, il est bien connu de tous. Cependant, la partie souterraine, quant à elle, l'est moins bien.

Le milieu souterrain comprend deux zones correspondant aux teneurs en eau présentes (figure 2.1): premièrement, près de la surface, la zone vadose, aussi appelée zone non saturée, où les interstices sont occupés par de l'air et de l'eau puis, en dessous, la zone saturée où l'eau souterraine occupe tout le volume des pores. C'est la surface de la nappe phréatique qui sépare ces deux zones.

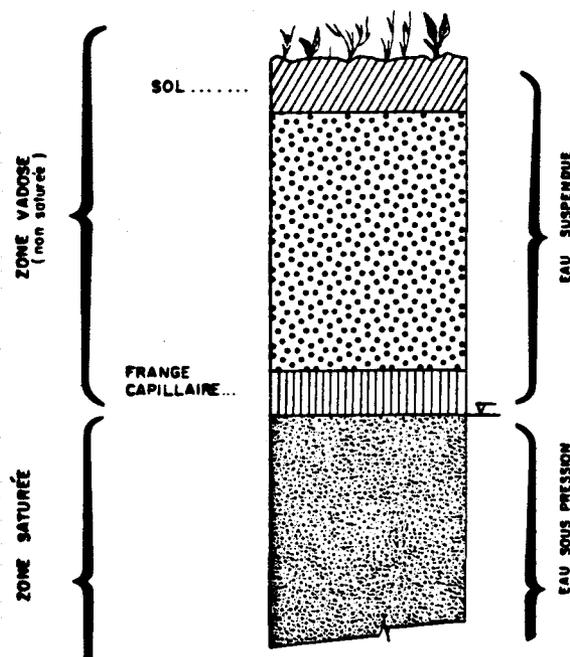


Figure 2.1: Zones du milieu souterrain

Dans la zone saturée, c'est quasi exclusivement sous forme dissoute que les contaminants (y compris les pesticides) sont transportés. En effet, les vitesses y sont trop lentes pour entraîner des particules, et de plus, le milieu poreux agit comme un immense filtre. Il y a trois phénomènes qui sont réputés être responsables de ce transport:

- l'advection;
- la diffusion moléculaire liquide;
- la dispersion mécanique.

L'advection est sans doute le plus simple de ces trois phénomènes. Il s'agit du transport des contaminants par l'eau qui les contient pendant son déplacement dans la nappe. La vitesse du déplacement par advection est égale à la vitesse de déplacement de l'eau dans les pores du milieu.

La diffusion moléculaire liquide est un phénomène bien connu. Cette diffusion est causée par le mélange continu des molécules d'un liquide dû au mouvement brownien. Ce phénomène de diffusion tend à effacer les différences de concentrations, si bien qu'un front de pollution bien net entre une zone contaminée et une zone pure sera remplacé par une zone de transition de plus en plus large, où la concentration variera de façon continue et de moins en moins abruptement.

La dispersion mécanique n'est pas, à proprement parler, un mécanisme de transport des polluants dans les milieux poreux. Cependant, elle modifie de façon perceptible l'allure des fronts de contamination en déplacements. La

dispersion mécanique est causée par les différences de vitesse et de direction de l'eau dans les pores. Ces différences font que les contaminants à l'échelle des pores utilisent une multitude de trajectoires différentes plus ou moins rapides et plus ou moins parallèles. Il en résulte, à l'échelle macroscopique, un effet d'étalement similaire à celui causé par la diffusion.

Il existe cependant un cas où le transport en milieu poreux ne pourra être conceptualisé de façon aussi simple. Il s'agit du cas des milieux fracturés, où l'hétérogénéité et l'anisotropie marquée causent de nombreux problèmes. Dans ce cas, le principal phénomène en cause est l'advection et, compte tenu des vitesses parfois assez grandes auxquelles l'eau voyage dans les fractures et de l'orientation de celles-ci, il est fréquent de voir ressurgir les contaminants assez rapidement à des endroits imprévisibles et éloignés de la source.

Dans le milieu non saturé, l'addition d'une nouvelle phase, la phase gazeuse, vient compliquer le problème. Il existe moins de connaissances appliquées concernant les mécanismes de transport dans la phase gazeuse du sol. Cependant, il semble que ces phénomènes soient négligeables par rapport aux phénomènes de transport dans la phase liquide, de telle façon que la phase gazeuse est souvent ignorée comme médium de transport (Enfield et al., 1982).

Le transport dans la phase liquide en milieu poreux non saturé se fait principalement par les plus petits pores qui sont complètement saturés et où

l'eau peut circuler de la même façon que dans un milieu poreux saturé. L'advection y est donc le principal mécanisme de transport. Les grands pores sont, eux, partiellement remplis d'air et il n'y a qu'une mince couche d'eau retenue sur les parois.

Dans la zone non saturée du sol, les pesticides s'écoulent principalement selon une direction verticale. Le mouvement latéral se produit lorsqu'ils atteignent la table d'eau ou encore une frontière entre un milieu sec et un milieu humide. Par la suite, le mouvement du pesticide peut s'effectuer de manière ascendante ou descendante, selon les fluctuations du niveau de la nappe.

3. PROCESSUS PHYSIQUES ET BIOCHIMIQUES

Les propriétés physiques et chimiques des pesticides en relation avec les caractéristiques propres à un milieu donné sont à l'origine d'une multitude de processus qui vont influencer le transport et la transformation de ces produits dans le milieu souterrain.

À la suite de l'application d'un pesticide à la surface du sol, plusieurs mécanismes interviennent pour retarder sa migration vers les nappes souterraines. Ces différents mécanismes peuvent être répartis de la manière suivante:

- Processus physiques:
 - volatilisation;
 - adsorption.

- Processus chimiques et biochimiques
 - photodécomposition;
 - dégradation chimique;
 - dégradation par les microorganismes;
 - dégradation par les plantes.

L'importance relative de chacun de ces mécanismes sera fonction des propriétés physico-chimiques des pesticides, des caractéristiques physiques

du sol, de même que de certains facteurs environnementaux, telles la précipitation, la température, etc. Le destin final des pesticides dans les systèmes souterrains sera donc déterminé par le résultat de ces diverses interactions.

3.1 Volatilisation

La volatilisation fait référence au transfert d'une substance de la surface du sol vers l'atmosphère. Cette conversion à l'état vapeur permet à plusieurs composés organiques de s'échapper du milieu pour ensuite être diffusés dans l'air ambiant. Pour un produit chimique donné, la constante de Henry ($H \sim \text{pression de vapeur} \div \text{solubilité dans l'eau}$; unités = atm. - m³ / mol) fournit un indice de sa tendance à s'échapper d'une solution aqueuse diluée. Plus la constante est grande, plus le produit a tendance à se volatiliser et moins le risque de contamination de la nappe sera important.

3.2 Adsorption

Les phénomènes d'adsorption et de désorption peuvent retarder efficacement la migration des pesticides dans le sol; la connaissance de ces processus s'avère très importante en regard du transport des contaminants vers les nappes souterraines.

L'adsorption étant un phénomène de surface, les constituants du sol les plus susceptibles d'être impliqués dans le processus sont ceux qui possèdent une grande surface spécifique (laquelle est généralement associée aux très

petites particules) ou encore des sites très réactifs sur lesquels peuvent se fixer diverses substances. Ainsi, l'accumulation des pesticides à la surface de la matière particulaire s'effectuera principalement sur les argiles (surtout la kaolinite et la montmorillonite) et sur la matière organique, lesquelles sont dotées d'une très grande capacité d'adsorption.

Les différents mécanismes qui entrent en jeu lors de l'adsorption peuvent être classés de la manière suivante:

- adsorption physique:
 - forces de Van der Waals;
 - liaisons hydrogènes;
 - charges électrostatiques (protonation).

- adsorption chimique
 - échange ionique;
 - transfert de charge;
 - complexation.

Le degré d'adsorption d'un pesticide sera fortement relié à sa nature intrinsèque (caractère chimique), c'est-à-dire la grosseur de la molécule, sa polarité, sa polarisabilité, la nature et la position de ses groupements fonctionnels, la présence d'insaturations, etc. Ces différentes propriétés

détermineront jusqu'à un certain point la nature des interactions qui vont s'établir avec les colloïdes du sol.

Pour des pesticides neutres, non polaires, le coefficient de partition entre le n-octanol et l'eau, $K_{ow} = []_{\text{octanol}} / []_{\text{eau}}$, peut servir comme indice global du caractère chimique du produit. En effet, pour de tels produits organiques non polaires, on a réussi à corréliser ce coefficient de partition avec la tendance de ces produits à s'adsorber sur les sols, K_d (Karickhoff, 1979).

$$K_d = []_{\text{adsorbé}} / []_{\text{eau}} = K_{oc} \cdot f_{oc}$$
$$= b K_{ow}^n f_{oc} \text{ (unités = L/g)}$$

où K_{oc} = le coefficient de distribution entre le sol et l'eau, normalisé en fonction de la teneur en matière organique du sol; b et n sont des constantes empiriques (b = 0,49 et n = 0,72; cf. Stumm, 1982); et f_{oc} = le contenu en matière organique des particules solides, exprimé en fraction décimale (0,0... → 1,0).

Dans le cas des pesticides polaires, ioniques, une autre propriété importante à considérer est la constante de dissociation, K_a , qui indique le degré d'acidité ou de basicité du composé. Pour des herbicides tels que le 2,4-D* et l'atrazine, la valeur du pK_a déterminera, en fonction du pH du

* L'acide dichloro-2, 4 phénoxyacétique

sol, si le composé se retrouve principalement sous forme ionique ou sous forme moléculaire. Le caractère ionique sera appelé à jouer un rôle très important dans la détermination du degré d'adsorption du pesticide dans le sol.

Par rapport à l'adsorption, un autre aspect à considérer au sujet des caractéristiques du pesticide est sa formulation, c'est-à-dire la forme sous laquelle on retrouve le produit lors de son utilisation sur le terrain. Parmi les différents types de formulations, mentionnons les plus courantes, qui sont:

- la poudre;
- la poudre mouillante;
- le granulé;
- la solution;
- l'émulsion;
- l'émulsion inversée.

Le comportement d'un pesticide est non seulement relié aux propriétés physico-chimiques de l'ingrédient actif, mais aussi à celles des solvants dans lesquels il est en solution, en suspension, etc., de même qu'aux additifs pouvant être présents (autres pesticides, ingrédients inertes). Signalons, cependant, que ces effets de la formulation du pesticide ne se feront sentir que dans les premiers centimètres du sol, c'est-à-dire dans la couche directement influencée lors de l'application du pesticide.

Les différentes caractéristiques du milieu avec lequel le pesticide est en contact vont directement influencer son adsorption. La composition du sol, principalement sa teneur en argile et en matières organiques, détermine le type d'interaction qui s'établit avec le pesticide. L'adsorption étant un phénomène de surface, on comprend l'importance des propriétés physiques telles que la capacité d'échange cationique et la surface spécifique, qui sont des caractéristiques propres à chacun des constituants du sol.

Plusieurs auteurs émettent l'hypothèse que l'adsorption des pesticides sur la matière organique est beaucoup plus importante que sur les argiles. En effet, comme la matière organique possède une capacité d'échange cationique supérieure à celle des argiles, l'adsorption par échange ionique en sera d'autant favorisée (Bailey et White, 1970; Dubois, 1979).

L'effet de la température sur l'équilibre d'adsorption constitue une indication directe de la force des interactions impliquées dans le mécanisme. L'adsorption étant un processus exothermique (qui dégage de la chaleur), une augmentation de la température devrait normalement réduire le degré d'adsorption et favoriser la réaction inverse. En effet, une élévation de température provoque un affaiblissement des forces d'attraction qui existent entre le soluté et la surface adsorbante, entraînant alors la désorption.

L'humidité du sol peut aussi influencer l'adsorption des pesticides. Habituellement, plus le contenu en eau dans le sol est faible, plus le degré d'adsorption augmente. En effet, dans les sols secs, le soluté doit se

mouvoir dans un mince film d'eau qui est en contact étroit avec la surface chargée des particules, d'où une concentration plus élevée du soluté en contact intime avec les particules et une probabilité d'adsorption plus élevée.

3.3 Photodécomposition

Même si la photodécomposition est souvent citée comme processus de dégradation, beaucoup de spéculations entourent encore ce processus. Le taux de photodécomposition est difficile à mesurer sur le terrain, et les expériences rapportées sont peu significatives car les effets combinés de la pyrolyse et de la volatilisation masquent ceux de la photodécomposition.

Rappelons que la photodécomposition n'est active qu'à la surface du sol. Tout processus ayant comme résultat d'entraîner les pesticides dans le profil de sol a comme effet indirect de les soustraire aux rayons du soleil, les protégeant ainsi de la photodécomposition. En effet, dans les modes d'application préconisés par les manufacturiers de pesticides, on tient compte de la sensibilité du produit aux processus de photodécomposition (ex.: en employant une formulation exigeant une application sous la surface du sol). En cas de déversement accidentel, cependant, la photodécomposition pourrait assumer une plus grande importance.

3.4 Dégradation chimique

Les réactions chimiques les plus probables dans le milieu souterrain sont presque exclusivement limitées aux processus d'hydrolyse et dans certains cas, aux réactions d'oxydation. Le terme hydrolyse fait habituellement référence aux réactions de substitution nucléophile et d'élimination qui se produisent en milieu aqueux. Les réactions d'hydrolyse se produisent habituellement par l'intermédiaire d'acides ou de bases, lesquels jouent le rôle de catalyseurs. Ces réactions sont donc fortement dépendantes du pH du milieu.

3.5 Biodégradation

La biodégradation représente le résultat final d'un ensemble de processus dynamiques qui sont impliqués dans la destruction biologique de composés organiques par les microorganismes contenus dans le milieu souterrain. Le terme biodégradation est employé d'une manière très générale car il comprend une série de processus distincts ayant chacun une importance au niveau toxicologique. Dans leur action sur les pesticides, les microorganismes peuvent exercer plusieurs processus différents comme la minéralisation, le cométabolisme, la détoxification, l'activation et le désamorçage.

La surface du sol est normalement aérobie. Cependant, à mesure que la teneur en eau approche de la saturation, la disponibilité de l'oxygène dissous est réduite et des conditions anaérobies peuvent s'installer. Les

mécanismes de biodégradation des pesticides peuvent varier de diverses façons selon qu'on se situe en milieu aérobie (zone vadose non saturée) ou en milieu anaérobie (zone saturée sous la table d'eau), les microorganismes utilisant dans chaque cas des métabolismes différents. De plus, le taux d'oxygène dissous dans le sol conditionne le développement de certaines espèces. Les microorganismes aérobies ne pourront se développer qu'en milieu oxydant (potentiel rédox élevé) car ils utilisent l'oxygène moléculaire pour leur respiration. Par contre, les espèces anaérobies ou facultatives pourront proliférer en l'absence d'oxygène, c'est-à-dire en milieu réducteur.

Les transformations par voies chimiques et biologiques sont généralement considérées comme étant les principaux mécanismes responsables de la dégradation des pesticides dans le milieu souterrain. Toutefois, la plupart des études réalisées jusqu'à maintenant mettent en évidence la difficulté d'effectuer une distinction bien marquée entre les deux types de dégradation (Goring et Hamaker, 1972; Rao et Davidson, 1982). Selon Bailey et White (1970), le taux respectif de chacun des processus dépend probablement de l'intensité de certains facteurs environnementaux. Ainsi, leurs travaux montrent que l'hydrolyse prédomine à haute température (30°C) et lorsque le milieu est fortement basique, alors que des températures basses et un faible taux d'humidité sont défavorables autant à l'hydrolyse chimique qu'à la dégradation microbiologique. Quant à la teneur en matières organiques, elle semble favoriser autant les deux mécanismes.

4. ÉVALUATION DU DEVENIR DES PESTICIDES CHOISIS

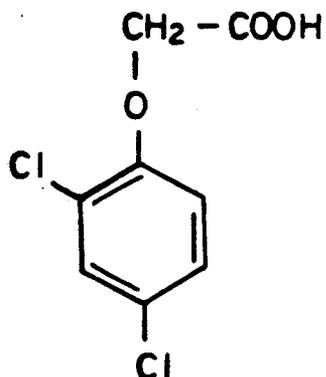
4.1 Introduction

Dans le but d'obtenir une vue d'ensemble du comportement des pesticides dans le milieu souterrain, nous avons choisi quatre produits appartenant à des classes chimiques différentes. Les pesticides retenus à l'intérieur de chaque classe étaient soit ceux les plus connus, c'est-à-dire ayant fait l'objet d'une documentation scientifique abondante (2,4-D et atrazine), soit ceux utilisés le plus intensivement au Québec, comme c'est le cas pour le chlordane et le carbofurane.

Une revue de la littérature a été effectuée afin d'en extraire les informations pertinentes concernant les propriétés physico-chimiques et le comportement particulier de ces composés dans divers types de sols. Ces connaissances permettent d'évaluer le devenir des quatre produits retenus. Les résultats de cette étude devraient pouvoir être extrapolés à des pesticides chimiquement voisins, ou à tout le moins ils serviront d'exemples pour guider les recherches nécessaires à la prédiction du comportement d'un nouveau pesticide.

4.2 L'acide dichloro-2,4 phénoxyacétique

L'herbicide à fonction phénoxy le plus communément utilisé est l'acide dichloro-2,4 phénoxyacétique, appelé plus simplement 2,4-D, dont la structure chimique est la suivante:



et dont les propriétés sont données au tableau 4.1.

Tableau 4.1: Propriétés physiques et chimiques du 2,4-D (formulation acide)

		<u>référence</u>
Masse moléculaire (g/mole)	221,0	a
Point de fusion (°C)	140-141	a
Pression de vapeur (mm Hg)	négligeable à 35°C	a
Solubilité dans l'eau (mg/l)	600 (20°C) 620 (25°C)	a
pK _a	2,8 (25°C)	a
K _d (L/kg)	0,3-4	a
K _{oc} (L/kg)	20±14	b
Hydrolyse dans l'eau (t _{1/2} , j)	stable	a
Dissipation dans le sol (t _{1/2} , j)	2-3	a

Références: (a) CNRC no 16076, 1979; (b) Rao et Davidson, 1982

Substance cristalline blanche, le 2,4-D est légèrement soluble dans l'eau et très soluble dans la plupart des solvants organiques usuels. C'est un acide faible dont la constante de dissociation (pK_a) à 25°C se situe entre 2.5 et 3.5, selon les données de la littérature (CNRC no 16076, 1979).

Qu'ils soient appliqués sous la forme d'acide, de sel ou d'ester, les herbicides phénoxydes seront essentiellement retrouvés sous la forme de l'anion phénoxyalcanoïque correspondant, $RCOO^-$, dans la plupart des sols possédant une certaine teneur en humidité. En effet, les sels d'amine de même que les autres types de sels sont sujets à une dissociation rapide dans les systèmes sol-eau. Également, les divers esters de 2,4-D sont rapidement hydrolysés en acides dans la majorité des sols humides.

Volatilisation

Sous forme d'acide proprement dit ou sous forme de sels d'amine ou de sels alcalins, le 2,4-D est relativement non volatil. Par contre, les formulations à base d'esters sont plus volatiles.

Adsorption/mobilité

En dépit des proportions plus grandes d'argile qui existent dans les sols en comparaison avec la matière organique, plusieurs auteurs soutiennent que ce dernier facteur est celui qui présente la plus forte corrélation avec

le degré d'adsorption du 2,4-D (Bailey et White, 1970; Miller et Faust, 1972). Plusieurs hypothèses ont été avancées dans le but d'expliquer l'augmentation de l'adsorption avec la teneur en matières organiques d'un sol. Selon Miller et Faust (1972), l'adsorption physique du 2,4-D sur l'argile nécessite une orientation déterminée des molécules d'acide, à cause de la structure régulière de ces minéraux. Cette spécificité n'est plus nécessaire lors de l'adsorption sur la matière organique, étant donné la grande hétérogénéité de ces matériaux. Il semble donc que l'adsorption du 2,4-D est d'autant plus significative que la teneur en matières organiques du sol est élevée. Si le sol contient en plus des sesquioxydes (oxydes de fer et d'aluminium), l'adsorption de la forme anionique du 2,4-D aura tendance à augmenter, étant donné l'aptitude de ces acides de Lewis à retenir les charges négatives.

Peu de données sont disponibles concernant la mobilité du 2,4-D en milieu naturel. Toutefois, suite à des études par chromatographie sur colonne, il a été montré que la mobilité du 2,4-D était reliée à la teneur en matières organiques dans le sol et à un degré moindre au pH (Miller et Faust, 1972; Grover et Smith, 1974). En effet, la mobilité du 2,4-D diminue graduellement à mesure que le pH du système diminue et que la teneur en matières organiques dans le sol s'élève (Haque et Sexton, 1968; Bailey et White, 1970).

Persistence

De l'avis de nombreux auteurs, le principal mode de dissipation du 2,4-D est la biodégradation. En effet, selon Weidner (1974), l'herbicide est rapidement dégradé dans un sol chaud, humide et à forte teneur en matières organiques, alors qu'une stérilisation du sol inhibe complètement sa disparition. Ceci met donc en évidence l'importance du rôle des microorganismes dans la dissipation du 2,4-D.

Diverses études révèlent que le 2,4-D commence à perdre de son activité herbicidale après un certain laps de temps suivant son introduction dans l'environnement (Weidner, 1974; CNRC no 16076, 1979). Ainsi, au cours d'expériences de perfusion sur les sols, on n'observe d'abord aucune dégradation pendant une période de quelques jours. Cette phase d'induction (lag period) est suivie d'une disparition rapide du substrat. Des applications subséquentes de 2,4-D sont ensuite rapidement dégradées, sans période de latence. Notons que l'aptitude des sols à dégrader le 2,4-D sans phase d'induction peut persister pendant au moins un an en l'absence de toute application ultérieure de l'herbicide. On remarquera aussi que les populations microbiennes nées en réponse à un acide phénoxyacétique particulier sont parfois capables de dégrader d'autres acides de la même famille.

La dégradation du 2,4-D en milieu aérobie s'effectue assez rapidement, alors qu'elle procède à un taux extrêmement lent dans des conditions anaérobies. Ceci suggère donc que ce sont des microorganismes obligatoirement aérobies qui sont responsables de la disparition rapide du 2,4-D dans la

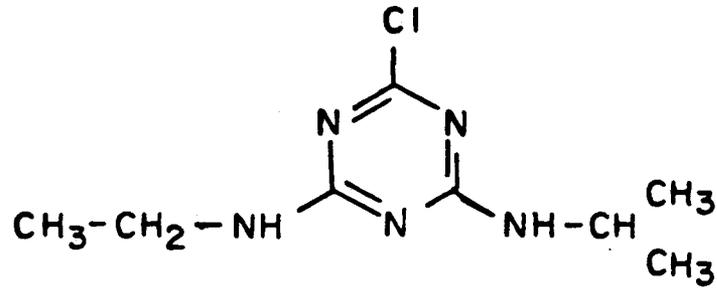
zone de sol située au voisinage de la surface. Selon Weidner (1974), cependant, il semblerait que la dégradation du 2,4-D en milieu anaérobie puisse néanmoins se produire, quoique le taux de dissipation soit fort lent. Donc, si l'herbicide atteint une nappe d'eau souterraine, il pourra tout de même être dégradé, mais le processus sera probablement assez long.

Résumé

La mobilité de l'herbicide sera plus élevée dans un sol possédant une grande proportion d'argile, que dans un sol constitué majoritairement de matières organiques. En effet, il semble que le 2,4-D soit adsorbé avec suffisamment de force par la matière organique pour qu'on puisse le considérer comme étant peu mobile dans ce type de sol. Toutefois, même dans un sol contenant relativement peu de matière organique, on peut s'attendre à ce que le 2,4-D n'ait pas tellement tendance à percoler, en raison de sa dégradation rapide dans le sol, qui limite ses possibilités de migration vers les nappes souterraines. Il est alors peu probable que le 2,4-D soit lessivé en quantités significatives (CNRC no 16076, 1979).

4.3 Atrazine

L'atrazine, dont la structure chimique est la suivante:



fait partie de la classe d'herbicides ayant comme unité de base le noyau s-triazine. De manière générale, les s-triazines utilisées couramment comme herbicides sélectifs sont substituées sur les trois atomes de carbone du cycle; deux des groupements sont habituellement de type amino, tandis que l'autre est un chlore, un méthoxy(-OCH₃), un méthylthio(-SCH₃) ou un azido (-N₃).

Les propriétés physiques et chimiques de l'atrazine sont résumées au tableau 4.2. En solution aqueuse, elle se comporte comme une base faible; des études spectroscopiques ont démontré que la protonation s'effectuait préférentiellement sur les atomes d'azote du noyau (Esser et al., 1978).

Tableau 4.2: Propriétés physiques et chimiques de l'atrazine.

		<u>référence</u>
Masse moléculaire (g/mole)	215.5	a
Point de fusion (°C)	175-177	a
Pression de vapeur (mm Hg)	0,3 x 10 ⁻⁶ (20°C)	a
Solubilité dans l'eau (mg/L)	33 (20-25°C)	a
pK _a	1,68 (21°C)	a
K _d (L/kg)	1-8	b
K _{oc} (L/kg)	163 ± 80	b
Hydrolyse dans l'eau (t _{1/2} , j)	pH < 7 log t _{1/2} =0,62 pH - 0,1	c
	pH > 7 log t _{1/2} =5,64 - 0,91(pH-7)	c
Dissipation dans le sol (t _{1/2} , j)	10-40; 30-110	d,e

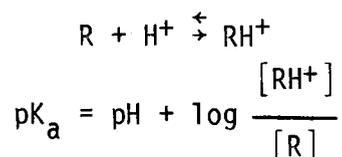
Références: (a) Esser et al., 1978; (b) Cohen et al., 1984; (c) Armstrong et al., 1967; (d) Hiltbold et Buchanan, 1977; (e) Best et Weber, 1974.

Volatilisation

Le taux de volatilisation de l'atrazine est habituellement trop faible pour jouer un rôle important sur la persistance des résidus dans le sol. Toutefois, dans certaines conditions, telles une température élevée et une forte teneur en humidité dans le sol, les pertes peuvent alors devenir significatives (Harris et al., 1968; Dubois, 1979).

Adsorption/mobilité

Une fois introduite dans le système eau-sol, l'atrazine s'associe avec un ion H^+ selon l'équilibre suivant:



où $[R]$: concentration de l'herbicide sous forme moléculaire;

$[RH^+]$: concentration de l'herbicide sous forme protonée.

L'acidité du sol joue alors un rôle important dans l'adsorption de l'atrazine. En effet, vu la capacité des argiles et de la matière organique à échanger des cations, l'adsorption de cet herbicide est d'autant plus favorisée en milieu très acide, car la molécule est alors sous forme protonée. Certains auteurs ont montré que l'adsorption des s-triazines sur un sol était fonction du pH, l'adsorption maximum se produisant à une valeur de pH voisine du pK_a du composé (c'est-à-dire, $pH \sim 1,7$ dans le cas de l'atrazine elle-même). Ils en concluent que le principal facteur gouvernant l'adsorption de cette famille de composés est leur basicité. À une valeur de pH donnée, plus le caractère basique du pesticide est prononcé, plus l'adsorption est élevée (Bailey et White, 1970; Weber, 1972).

Il a cependant été observé qu'une diminution du pH influençait sensiblement plus l'adsorption sur les minéraux argileux que celle sur la matière organique (Harris et Warren, 1964). En effet, une baisse de pH de 8,2 à

3,2 entraîne une augmentation considérable du degré d'adsorption de l'atrazine sur la bentonite, alors que dans le cas de la matière organique, l'adsorption semble être beaucoup moins affectée.

Une forte corrélation existe entre le degré d'adsorption de l'atrazine et le contenu en matières organiques dans le sol; cette corrélation est aussi valable en ce qui concerne la capacité d'échange cationique des différents argiles. En effet, des mesures des valeurs du coefficient d'adsorption K_d prises par divers auteurs montrent que l'atrazine est d'autant plus absorbée que le contenu en argile et en matières organiques dans le sol est élevé (Bailey et White, 1970).

L'atrazine est généralement considérée comme étant très peu mobile dans la plupart des sols. Des études effectuées sur le terrain ont montré que deux ans après une application de l'herbicide sur divers types de sols, la majorité des résidus était concentrée dans les trois premiers centimètres (Harris et al., 1968). En augmentant le taux d'application, on accroît la mobilité du composé; cependant, il semble que même après plusieurs applications successives, l'atrazine se retrouve rarement à une profondeur supérieure à 30 cm (Dubois, 1979).

Persistance

Plusieurs espèces de microorganismes ont été identifiées comme ayant l'aptitude d'utiliser les s-triazines en tant qu'unique source de carbone et

d'azote (Esser et al., 1978). La dégradation biologique de ce type d'herbicide peut procéder via plusieurs mécanismes, les plus importants étant: l'hydrolyse, la désalkylation des chaînes latérales, la désamination et le clivage du noyau. Cependant, malgré l'existence de cette voie de dégradation microbienne, il appert que la voie majeure de détoxification de l'atrazine dans le sol est l'hydrolyse chimique.

En effet, plusieurs études ont été effectuées dans le but de faire la distinction entre les mécanismes de dégradation chimique et biologique de l'atrazine dans le sol (Skipper et al., 1967; Armstrong et al., 1967; Harris, 1967). La plupart d'entre elles émettent l'hypothèse que la conversion de l'atrazine en son premier intermédiaire, c'est-à-dire l'hydroxyatrazine, se produit via une réaction chimique. La perte de chlore pour former le composé hydroxy a été observée dans des sols stériles; de plus, l'absence d'une période de latence dans le processus suggère fortement l'idée d'un procédé d'hydrolyse non enzymatique.

De l'avis de nombreux auteurs, le pH et le contenu en matières organiques constituent les principaux facteurs influençant cette hydrolyse chimique (Armstrong et al., 1967; Skipper et al., 1978). De plus, il semblerait que le taux d'adsorption plus élevé de l'atrazine que l'on retrouve pour de faibles valeurs de pH favoriserait la dégradation chimique par hydrolyse (Esser et al., 1978; Wehtje et al., 1983).

À la suite de la découverte de faibles traces d'atrazine dans les eaux souterraines d'une région productrice de maïs au Nebraska, une étude des

processus de dissipation du pesticide a été entreprise (Wehtje et al., 1981). Les résultats obtenus ont montré que très peu d'atrazine était susceptible de s'accumuler dans l'aquifère, étant donné que le composé était rapidement converti en son dérivé hydroxyatrazine à mesure qu'il progressait verticalement dans le sol avec l'eau de percolation. Le processus d'hydrolyse chimique entraîne donc une détoxification du pesticide avant que celui-ci puisse parvenir à l'aquifère.

En dépit du fait que les auteurs aient observé que seulement 0,07 pour cent de l'atrazine appliquée à la surface du sol pouvait atteindre une profondeur de 1,5 m à la fin d'une saison (en raison de la forte adsorption du composé), ils ont tout de même étudié la dégradation du pesticide dans des conditions similaires à celles des nappes souterraines. Selon leurs résultats, aucune dégradation microbienne n'a pu être décelée, et un faible pourcentage de l'atrazine appliquée (environ 2,5 pour cent) était converti en hydroxyatrazine. À l'intérieur des limites de détection de l'analyse, il semble donc que, dans les conditions prévalant au sein d'un aquifère, presque tout l'atrazine demeure sous forme inaltérée, et que seule une faible fraction se transforme en dérivé hydroxy. Ainsi, l'hydrolyse chimique constitue probablement la seule voie de détoxification disponible en milieu souterrain anaérobie.

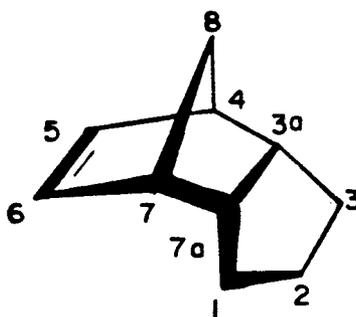
Résumé

Le taux d'adsorption élevé de l'herbicide et les nombreuses voies possibles pour sa dégradation devraient imposer de fortes contraintes au mouve-

ment vertical de l'atrazine, même sous l'influence des précipitations. De plus, en raison de sa solubilité plutôt faible dans l'eau, le composé ne devrait pas avoir tendance à migrer très profondément dans le profil de sol; ceci devrait limiter les possibilités que l'atrazine soit lessivée vers le milieu souterrain. Malgré ce raisonnement, cependant, il existe quelques cas aux États-Unis et au Québec où l'atrazine a effectivement atteint les eaux souterraines (voir ci-haut).

4.4 Chlordane

Le produit technique consiste en un mélange complexe de divers constituants insecticides comprenant des dérivés chlorés d'addition et de substitution du 3a, 4, 7, 7a-tétrahydro-4, 7-méthano-indane, dont la structure chimique est la suivante:



Les principaux constituants du mélange sont:

le cis (α)-chlordane	$C_{10}H_6Cl_8$
le trans (γ)-chlordane	
les isomères α , β et γ du chlordane	$C_{10}H_6Cl_6$
l'heptachlore	$C_{10}H_5Cl_7$
le trans-nonachlore	$C_{10}H_5Cl_9$

Les propriétés du chlordane technique sont résumées au tableau 4.3.

Tableau 4.3: Propriétés physiques et chimiques du chlordane technique

			<u>référence</u>
Masse moléculaire (g/mole)		409,8	a
Point de fusion (°C)	Cis-chlordane	106,5 - 108	a
	Trans-chlordane	104,6 - 106	a
	Chlordène	210 - 211	a
	Heptachlore	95 - 96	a
	Trans-nonachlore	128 - 130	a
Pression de vapeur (mm Hg)		10 ⁻⁵ (20-25°C)	a
Solubilité dans l'eau (µg/L)	Cis-chlordane	9	a
	Trans-chlordane	9 (25°C)	a
	Heptachlore	56	a
pK _a		-	
K _d (L/kg)		-	
K _{oc} (L/kg)		3980	b
Hydrolyse dans l'eau (t _{1/2} , j)		stable	a
Dissipation dans le sol (t _{1/2} , an)		5 - 7	a
Références: (a) CNRC n° 14095, 1975; (b) calculé selon la régression $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} + 0,18$, tirée de Rao et Davidson (1982).			

Un des aspects les plus avantageux du chlordane est son excellente solubilité dans la plupart des solvants organiques, lesquels peuvent servir de véhicules pour l'insecticide. Les formulations du chlordane liquide les plus utilisées sont habituellement les suspensions (dans l'huile) et les concentrés émulsifiables.

Volatilisation

Bien que le chlordane technique soit considéré comme étant relativement non volatil, il a été démontré que dans certains cas, il pouvait y avoir passage dans l'atmosphère (Brooks, 1974). En conséquence, on pourrait s'attendre à ce qu'une partie du chlordane appliqué sur le sol soit libérée dans l'air, bien que le degré de volatilisation dépende du type de sol, de sa teneur en humidité et des conditions atmosphériques.

Remarquons que parmi les divers constituants du chlordane technique, l'heptachlore est celui qui présente la plus grande volatilité. En effet, il semble qu'une importante portion (environ 90%) du constituant heptachlore puisse être éliminée par volatilisation lors d'une application du chlordane technique sur le sol (CNRC no 14095, 1975).

Adsorption/mobilité

Dans le cas de molécules non ioniques comme le chlordane, les interactions de Van der Waals sont les principales forces qui interviennent dans le processus d'adsorption. Comparativement aux minéraux argileux, il a été observé que la matière organique exerçait une influence considérable sur l'adsorption du chlordane (Edwards, 1973; Kaufman, 1974). En effet, il existe une forte corrélation entre le degré d'adsorption de ce pesticide et la teneur en matières organiques dans le sol.

En raison de la nature non polaire du chlordane, les molécules manifestent une grande tendance à s'adsorber sur des sites non polaires de la matière organique. De tels sites hydrophobes comprennent les substances non humiques (cires, graisses, résines, etc.), l'humus, ainsi que les portions non polaires comme les chaînes latérales aliphatiques des acides humiques et fulviques (Green, 1974). Par ailleurs, étant donné la neutralité d'une molécule d'hydrocarbure comme le chlordane et l'absence de groupements fonctionnels ionisables, on peut s'attendre à ce que son adsorption soit indépendante du pH.

Le chlordane est considéré comme étant relativement immobile dans le sol, et ceci peut être attribué principalement à sa très faible solubilité dans l'eau. Également, l'adsorption du pesticide sur les sites hydrophobes de la matière organique contribue à sa rétention dans la zone de sol située au voisinage de la surface (Green, 1974).

Les travaux de Wilson et Oloffs (1974) font état de ce faible lessivage du chlordane dans les sols. Après 14 mois pendant lesquels il était tombé environ 183 cm de pluie, ils ont observé que la pénétration du chlordane avait atteint tout juste 23 cm. La plus grande partie des résidus a été retrouvée dans la couche cultivée, c'est-à-dire dans les premiers 8 cm. Les couches situées à une profondeur allant de 8 à 15 cm et de 15 à 23 cm en contenaient respectivement 12 et 1,4 pour cent. Des expériences effectuées en laboratoire et portant sur le lessivage du chlordane dans différents types de sols ont donné des résultats semblables, confirmant ainsi la migration limitée du chlordane dans les sols.

Persistence

Les insecticides chlorés de type cyclodiène représentent un des groupes les plus stables parmi les pesticides organiques et ils tendent à être très résistants envers la dégradation microbiologique. La plupart des études réalisées jusqu'à maintenant soulignent le fait que la vitesse globale d'élimination de l'insecticide est très faible. En effet, dans les conditions climatiques canadiennes, la dégradation du chlordane technique s'effectue très lentement. Les résidus finals que l'on retrouve dans le sol et dans les plantes contiennent généralement tous les constituants du produit technique, et non seulement les isomères cis et trans du chlordane. Ces observations vont à l'encontre de celles provenant des États-Unis et d'autres régions du monde au climat moins rigoureux, où l'on signale que les résidus terminaux de la dégradation sont constitués uniquement de cis- et de trans-chlordane (CNRC no 14095, 1975).

L'heptachlore constitue approximativement 10 pour cent du chlordane technique et est responsable de la majeure partie (de 60 à 80 pour cent) de son activité insecticide. Ce composé est modérément persistant dans le sol, puisqu'une importante portion (environ 90 pour cent) est éliminée par volatilisation et que le reste peut subir un certain nombre de transformations chimiques et biochimiques. La plupart des publications proposent que la dissipation de l'heptachlore s'effectue selon trois modes distincts (Brooks, 1972; Harris, 1973):

- hydrolyse chimique en 1-hydroxychlordène, puis époxydation microbienne en 1-hydroxy-2,3 époxychlordène;

- déchloration bactérienne en chlordène, suivie d'une époxydation microbienne conduisant à la formation d'époxychlordène;
- conversion en époxyheptachlore par les microorganismes du sol, lequel peut ensuite être transformé en 1-hydroxychlordène.

La voie majeure de dégradation de l'heptachlore dans le sol est vraisemblablement sa conversion par hydrolyse en 1-hydroxychlordène. De l'avis de la majorité des auteurs, cette réaction d'hydrolyse est imputable à un processus chimique plutôt qu'à un mécanisme de biodégradation (Brooks, 1972; Miles, 1973). Ainsi, dans les sols humides, la transformation par hydrolyse de l'heptachlore en 1-hydroxychlordène, qui est un produit apparemment non toxique, joue un rôle très important. En fait, il est probable qu'il s'agisse du principal mécanisme de détoxication dans les régions soumises à de fortes précipitations.

Par ailleurs, la déchloration bactérienne de l'heptachlore en chlordène représente une voie mineure du processus de dégradation. Il en va de même pour sa conversion en époxyheptachlore par les microorganismes du sol. En effet, il semble que parmi les trois mécanismes de dissipation de l'heptachlore, celui donnant de l'époxyheptachlore soit le plus lent et par conséquent le moins favorisé. Il s'agit d'un résultat fort heureux car l'époxyheptachlore est un composé très persistant qui présente une toxicité plus élevée que celle de l'heptachlore.

Le nombre de publications traitant de la dégradation du chlordane dans le sol est plutôt restreint. Wilson et Oloffs (1973) ont étudié la persistance des isomères cis et trans du chlordane dans le sol pendant une période de 16 mois faisant suite à l'application d'AG-chlordane. Ils ont constaté que le pourcentage de diminution le plus grand se produisait pour la dose d'application la plus faible. La concentration des résidus semble décroître rapidement au cours du premier mois, alors que par la suite, le taux de dégradation suit une courbe linéaire en fonction du temps. Selon les auteurs, les pertes prononcées de cis- et de trans-chlordane qui surviennent durant le premier mois sont probablement dues à la volatilisation, étant donné que l'adsorption de l'insecticide sur les colloïdes du sol est un procédé graduel qui peut prendre jusqu'à plusieurs mois pour atteindre un état d'équilibre. Au cours des mois subséquents, les résidus diminuent à un taux relativement faible et de façon linéaire avec le temps. La connaissance du mécanisme de dégradation des isomères cis et trans du chlordane pur est cependant très limitée, et dans le cas du chlordane technique, elle est presque nulle.

Généralement, la majorité des hydrocarbures chlorés sont dégradés lentement dans un milieu aérobie, mais il semblerait que certains d'entre eux puissent être métabolisés plus rapidement dans un environnement anaérobie. Guenzi et al. (1971) ont effectivement comparé le taux de disparition de l'heptachlore dans des sols submergés (anaérobies) et non submergés (aérobies). Les résultats obtenus montrent que l'heptachlore est dégradé rapidement dans les sols submergés. De plus, il s'avère que l'addition de luzerne dans le milieu contribue fortement à accélérer le processus de dégradation.

Le principal effet de la luzerne semble être de procurer une source d'énergie rapidement accessible pour les microorganismes, lesquels pourront alors utiliser efficacement l'oxygène disponible et créer un environnement favorable à la dégradation anaérobie.

La persistance en milieu anaérobie des insecticides de type hydrocarbure chloré a également été étudiée par Hill et McCarty (1967). Leurs résultats montrent que l'heptachlore disparaît beaucoup plus rapidement dans des conditions anaérobies biologiquement actives que dans des conditions aérobies similaires. Cette dégradation partielle conduit toutefois à la formation de produits extractibles qui sont beaucoup plus persistants que le composé initial. En ce qui a trait à l'époxyheptachlore, il semble que ce métabolite soit réellement très persistant puisqu'il ne montre qu'une très faible tendance à la dégradation, autant dans un milieu aérobie qu'anaérobie.

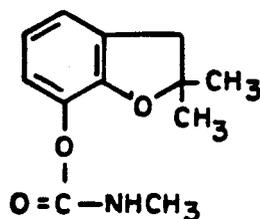
Résumé

En raison de la très faible solubilité du chlordane dans l'eau et de sa résistance au processus de lessivage, et malgré sa tendance à persister longtemps dans le sol, il apparaît peu probable que le pesticide puisse constituer un grave danger pour la contamination des nappes souterraines.

4.5 Carbofurane

De plus en plus, les carbamates tendent à remplacer les insecticides plus persistants comme les organochlorés. Bien qu'ils nécessitent une plus grande prudence de la part des utilisateurs étant donné qu'ils possèdent généralement une toxicité très élevée, les propriétés environnementales de ces insecticides les rendent de beaucoup préférables aux organochlorés, envers lesquels d'ailleurs, certaines variétés ou espèces ont acquis une résistance.

Le carbofurane, dont la structure chimique est la suivante,



se dissout rapidement dans la plupart des solvants organiques et possède une assez grande solubilité dans l'eau. Ses propriétés sont résumées au tableau 4.4.

Le carbofurane est habituellement formulé en tant que granules, poudre mouillable ou en suspension. Tout dépendant du type de formulation utilisé, le mode d'application de l'insecticide sera différent.

Tableau 4.4: Propriétés physiques et chimiques du carbofurane.

		<u>référence</u>
Masse moléculaire (g/mole)	221	a
Point de fusion (°C)	153-154	a
Pression de vapeur (mm Hg)	$3,4 \times 10^{-6}$ (25°C)	a
Solubilité dans l'eau (mg/L)	700 (25°C)	a
pK _a	-	
K _d (L/kg)	< 2	b
K _{oc} (L/kg)	27 ± 9	b
Hydrolyse dans l'eau (t _{1/2} , j):	pH 5,5 1000	c
	pH 6 290	
	pH 7 35	
	pH 8 5	
Dissipation dans le sol (t _{1/2} , j)	30 - 380	c

Références: (a) Kuhr et Dorrough, 1974; Cohen et al., 1984; (c) CNRC no 16741, 1980.

Volatilisation

Étant donné la faible pression de vapeur du carbofurane à 25°C ($3,4 \times 10^{-6}$ mm Hg), ce composé peut être considéré comme étant très peu volatil. En conséquence, les pertes d'insecticide via ce mécanisme ne sont généralement pas très significatives.

Adsorption/mobilité

Les données publiées sur l'adsorption des carbamates dans le sol sont passablement restreintes. La configuration électronique de la molécule est telle qu'il n'existe qu'un très léger débalancement des charges. De l'avis général, la teneur en matières organiques paraît être le facteur le plus important pour l'adsorption de cet insecticide, bien qu'il soit probable que la quantité d'argile puisse également être en relation avec la persistance des résidus (Edwards, 1966). Il pourrait donc y avoir accumulation du carbofurane à la surface de la matière organique, selon un mécanisme qui ressemblerait à celui impliqué dans l'adsorption du chlordane. Ainsi, l'insecticide aurait fortement tendance à s'adsorber sur les sites hydrophobes de la matière organique, principalement au moyen de forces de Van der Waals. L'humidité du sol constitue un des paramètres majeurs qui va influencer le degré d'adsorption du carbofurane dans le sol, et l'insecticide sera adsorbé plus fortement dans les sols secs que dans les sols humides.

Il a été constaté que la mobilité des pesticides non ioniques tels que le carbofurane était directement proportionnelle à la vitesse du mouvement de l'eau dans le sol (flux) et à la teneur en humidité, et inversement proportionnelle au contenu en argile et en matières organiques (CNRC no 16741, 1980). Ainsi, au moyen de la chromatographie sur couche mince, Brandau (1975) a étudié le mouvement du carbofurane de même que celui du 2,4-D dans différents types de sols. Ses résultats révèlent que le déplacement du carbofurane peut se comparer à celui du 2,4-D, allant d'une mobilité intermédiaire dans les loams argileux et sableux, à une mobilité très importante

dans les sables fins. Selon l'auteur, le type d'argile peut constituer un facteur important dans la mobilité du carbofurane. Pour différents types de sols ayant la même teneur en argile, la mobilité de l'insecticide se révèle être plus grande dans les sols dont la capacité d'échange cationique est la plus faible.

Tel que mentionné ci-dessous, le carbofurane-phénol est le principal produit de transformation du carbofurane dans le sol. Ce composé possède un très haut degré d'adsorption et il se fixe rapidement aux divers constituants du sol. Par conséquent, il se peut que la dégradation du carbofurane en dérivés phénoliques soit responsable de la faible tendance manifestée par le composé envers le lessivage.

Persistance

La plupart des travaux réalisés au sujet de la dissipation du carbofurane dans le sol mentionnent que l'hydrolyse chimique constitue la voie prédominante de dégradation de l'insecticide (Goring et Hamaker, 1972; Venkateswarlu et al., 1977).

Selon une étude réalisée par Getzin (1973) concernant l'effet du pH sur la persistance du carbofurane, il appert que celui-ci est dégradé de 7 à 10 fois plus rapidement dans les sols alcalins (pH 7,9) que dans les sols acides ou neutres (pH 4,3-6,8). Ainsi, l'hydrolyse chimique rapide est la principale voie de dégradation du carbofurane dans les sols alcalins. Le clivage du composé au niveau de la liaison ester constitue le site d'attaque

le plus probable dans ce processus d'hydrolyse, le carbofurane étant fort probablement hydrolysé en carbofurane-phénol, lequel est adsorbé presque immédiatement par la matière particulaire pour être ensuite lentement métabolisé par les microorganismes.

À mesure que le pH du système diminue, la stabilité de l'insecticide s'accroît et celui-ci est alors hydrolysé à un taux relativement lent, mais mesurable. Afin d'expliquer la lente dissipation du composé dans les sols ne se prêtant guère à une hydrolyse à caractère basique, il faut faire intervenir l'action microbienne. Ainsi, plusieurs études révèlent que des processus chimiques et biologiques peuvent expliquer la lente disparition du carbofurane dans les sols acides et neutres (Getzin, 1973; CNRC no 16741, 1980). Cependant, l'hydrolyse microbienne est un processus de dégradation mineur dans les sols à faible pH, et plusieurs autres voies de dissipation du carbofurane deviennent alors beaucoup plus probables.

Le carbofurane et ses produits de dégradation étant très sensibles à l'hydrolyse à catalyse basique, le pH du sol joue un rôle déterminant en contrôlant la persistance de tels composés dans la nature. Toutefois, d'autres caractéristiques environnementales peuvent également influencer l'évolution de carbamates dans l'environnement. Généralement, on peut dire que la persistance du carbofurane sera d'autant plus grande que les teneurs en argile et en matières organiques seront élevées, et que le pH, la température et le pourcentage d'humidité dans le sol seront faibles.

Venkateswarlu et al. (1977) ont étudié la persistance du carbofurane dans des sols submergés et non submergés afin de comparer les taux de dégradation dans des conditions aérobies et anaérobies. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du carbofurane se produit plus rapidement dans les sols submergés que dans ceux qui ne le sont pas. Ainsi, il semble qu'au terme d'une période de 40 jours, plus de 75 pour cent du carbofurane appliqué initialement sont décomposés dans les sols submergés, alors qu'on ne note qu'une perte de 26 pour cent dans l'autre type de sol. Le principal métabolite de la dégradation anaérobie s'avère être le même que celui obtenu lors de l'hydrolyse à catalyse basique du carbofurane, soit le carbofurane-phénol. Afin d'expliquer cette augmentation du taux de dégradation en milieu anaérobie, les auteurs font intervenir la participation de microorganismes anaérobies (facultatifs et/ou obligatoires).

La décomposition photochimique constitue une autre voie possible pour la dégradation du carbofurane dans les sols. Palmere et al. (1977) ont montré que du carbofurane adsorbé sur du loam limoneux et exposé à une intensité lumineuse de $2\ 400\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 26°C avait une demie-vie de 13.6 jours. Le processus photolytique suit, semble-t-il, une cinétique du premier ordre avec une vitesse de décomposition de 0,051 jour. Il est cependant difficile d'estimer dans quelle mesure la photodégradation diminue l'accumulation de résidus de carbofurane dans les sols en conditions naturelles. Il n'existe qu'un léger chevauchement entre les spectres d'absorption ultraviolet du carbofurane et le spectre de la radiation incidente à la surface du sol, ce qui suggère que la photodécomposition ne peut rendre compte des pertes importantes du pesticide dans le sol. De plus, lorsque

les granules d'insecticide sont enfouies dans le sol, la photodécomposition ne constitue pas un mécanisme de dissipation efficace (CNRC no 16741, 1980).

Résumé

Les dangers environnementaux dus à la mobilité des pesticides subissant une dégradation rapide sont beaucoup moins importants que lorsqu'il s'agit de composés persistants, à condition, évidemment, que les produits de dégradation soient biologiquement inactifs. D'après la solubilité dans l'eau relativement élevée du carbofurane et son coefficient d'adsorption assez faible, on s'attendrait à ce qu'il soit plutôt mobile dans les sols. Cependant, des études de lessivage ont révélé que le carbofurane ne présentait pas de mobilité importante. Sa demi-vie plutôt courte dans le sol en serait l'explication probable.

5. LES MODÈLES MATHÉMATIQUES

Le type le plus courant de modèle hydrogéologique déterministe est le modèle conceptuel ("theoretical model" de Lassiter et al., 1978; "structural model" de Fried, 1981). Il est construit d'expressions mathématiques qui décrivent les phénomènes physiques du système hydrogéologique. Ces modèles sont mieux adaptés pour la production de prédictions quantitatives et selon Baughman et Burns (1980), ils sont préférables aux modèles empiriques, puisque la prédiction doit dépasser le cadre des observations (extrapolation). De plus, par leur conception, ces modèles se veulent une synthèse des connaissances et des processus sur lesquels s'appuie leur développement.

Comme c'est le mouvement de l'eau souterraine qui est le principal moteur du transport des polluants, ce processus a déjà reçu une grande attention des modélisateurs. Il est logique dans ce contexte et a priori d'utiliser un modèle hydrogéologique déjà existant pour obtenir le champ des vitesses. Ces résultats sont alors utilisés comme données d'entrée pour le modèle de transport des polluants (Konikow, 1981; Barovic et Boochs, 1981). Lors de la modélisation des écoulements, il est convenu et admis que l'on peut négliger les effets des substances transportées en faibles concentrations sur les propriétés hydrodynamiques de l'écoulement. C'est le cas avec les pesticides retrouvés dans l'eau souterraine.

Généralement, les modèles se présentent sous forme d'équations différentielles (les modèles TDE de Bonazountas, 1983). Ces systèmes d'équations

sont résolus pour des domaines variés, avec des conditions limites variées, mais sous-tendent des hypothèses simplificatrices. Dans les cas simples (unidimensionnel, homogène, peu de processus), il est possible de dériver une solution analytique (Singh et Rai, 1981; Rubin, 1983). Cependant, dans la plupart des cas, la solution du système exige l'utilisation de techniques numériques, ce qui est facilité par l'utilisation des ordinateurs.

La modélisation de l'advection repose essentiellement sur la modélisation de l'écoulement en milieu poreux et il est donc avantageux d'utiliser l'un des nombreux modèles hydrogéologiques actuellement disponibles. Il y en aura toujours un correspondant ou ajustable à la géométrie du site et au degré de précision désiré, compte tenu de la qualité des données disponibles.

Il est possible, de façon un peu similaire à ce qui a été fait pour la zone saturée, de dériver une équation décrivant le transport par advection dans la zone vadose. Il suffit d'ajouter à l'équation d'advection, un terme pour tenir compte de la portion de l'eau retenue immobile. Il existe de tels modèles comme ceux proposés par Hoeks (1981), Segol (1977), Pickens et Gillham (1980), De Smedt (1981) et Luckner et Nitsche (1981).

Certains s'appuient sur des modèles d'infiltration pour calculer le mouvement de l'eau, mais le principal problème réside dans le caractère instable et l'hétérogénéité des phénomènes observés dans la zone vadose. En effet, les événements de précipitations, hautement aléatoires, de même que les interférences de la végétation, font que les conditions y régnant sont

très variables et imprévisibles, ce qui rend difficile la modélisation conceptuelle. On en est souvent conduit à utiliser des modèles empiriques produits et calibrés pour chaque pesticide et chaque type de sol (Faust et al., 1981; Enfield et al., 1982), ce qui revient à simuler des conditions limites basées sur un cas particulier. Dans le cas où le modèle est calibré sur plus d'un pesticide ou plus d'un sol, cela revient à simuler des conditions moyennes.

La dispersion mécanique produit un effet similaire à celui de la diffusion, bien que d'une ampleur différente. C'est pourquoi les premiers modèles de dispersion ont été inspirés par les modèles de diffusion. Selon Fried et Combarous (1971), les premiers travaux quantitatifs sur la diffusion sont ceux de Fick en 1855, qui nota une analogie entre la diffusion et le transfert de chaleur par conduction. Il adopta donc l'équation de Fourier et énonça que le taux de transfert par diffusion au travers une section unitaire est proportionnel au gradient des concentrations normal à cette section.

$$F = - D_m \frac{\partial C}{\partial l}$$

où F : taux de transfert ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$);

D_m : coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);

C : concentration ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);

l : direction perpendiculaire à la section (m).

L'utilisation du modèle classique d'advection-dispersion nécessite donc la connaissance des propriétés suivantes du milieu: la porosité efficace, la perméabilité et la dispersivité. Cette dernière propriété est assez difficile à mesurer. La seule méthode connue consiste à injecter un traçeur et à comparer la dispersion observée avec les résultats du modèle. De cette calibration on retient la valeur de dispersivité qui donne la simulation la plus fidèle aux observations. Cette expérience de traçeur peut être faite en laboratoire sur des échantillons, ou sur le terrain à l'aide de puits d'injection et d'observation (par exemple la méthode de Sauty (1978)).

On note alors que les valeurs de dispersivité mesurées sur le terrain sont plus grandes que celles mesurées en laboratoire (un ou plusieurs ordres de grandeur). C'est l'effet d'échelle ("scale effect"). L'effet d'échelle est dû au fait que le transport de polluants dans l'eau souterraine s'effectue au travers d'hétérogénéités de plus en plus larges, à mesure que la pollution s'étend de plus en plus loin de son lieu d'origine d'où une dispersivité croissante (Schwartz, 1977). Pour le modélisateur, il importe d'utiliser une dispersivité telle que, compte tenu de la précision avec laquelle il peut représenter les hétérogénéités connues de l'aquifère, le phénomène de dispersion se produira de façon fickienne dans un laps de temps assez court (Pickens et Grisak, 1981; Fried, 1981).

Dans la zone vadose, le phénomène de dispersion est également observé. La grande difficulté à y modéliser l'advection se traduit par une plus grande difficulté à modéliser la dispersion. Ici encore, l'hétérogénéité de

ce milieu, de même que le caractère aléatoire des événements météorologiques qui l'influencent, rendent les prédictions très hasardeuses.

Le processus d'adsorption-désorption a également été l'objet de modélisation. Habituellement, les modèles d'adsorption-désorption sont utilisés conjointement avec les modèles d'advection-dispersion décrits auparavant. La fusion des deux modèles se fait par l'ajout, dans l'équation d'advection-dispersion, d'un terme de gain ou de perte qui permet de respecter le bilan de masse.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + q$$

où C: concentration ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);

t: temps (s);

v: vitesse réelle moyenne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) de l'écoulement;

x: coordonnée (m);

D: coefficient de dispersion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);

q: terme de perte/gain ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

La plus utilisée de ces équations est l'isotherme de Freundlich, qui décrit la relation entre la quantité de substance adsorbée et la concentration dans la solution à l'équilibre. Aux faibles concentrations, cet isotherme est usuellement représenté par un simple coefficient de partition " k_D ".

$$S = K_D C$$

- où S : concentration de substance adsorbée ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$);
K_D : coefficient de partition ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$);
C : concentration de substance en solution ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Remarquons que c'est principalement dans le sol que l'adsorption est la plus intense. Ceci est bien sûr causé par l'abondance de la matière organique dans cette partie superficielle du milieu souterrain. Cependant, les modèles d'adsorption-désorption décrits ici sont des appendices au modèle d'advection-dispersion décrit plus tôt, et il a été montré que ce dernier s'applique plus difficilement à la zone vadose. Toutefois, si l'on connaît par mesure ou autrement la vitesse d'infiltration de l'eau, il est possible de calculer un facteur de retardement à partir de "K_D" et de prédire la vitesse d'infiltration du pesticide.

Le terme dégradation désigne plus d'un processus. Il s'agit en fait de l'ensemble des processus qui ont comme résultat la disparition irréversible d'une partie du contaminant. Il inclut donc:

1. l'hydrolyse
2. les autres processus abiotiques de dégradation
3. la biodégradation

Notons que, pour des fins de modélisation, certains chercheurs intègrent à la "dégradation" le processus de volatilisation (Enfield et al., 1982). Bien sûr, la diversité et la complexité des mécanismes de dégradation rendent impossible le développement d'un modèle conceptuel très précis et détaillé. Il faut donc se contenter de modèles empiriques généraux ou de modèles conceptuels partiels ne s'appliquant qu'à modéliser grossièrement un seul des mécanismes de dégradation.

Le modèle de dégradation le plus simple consiste à utiliser un coefficient de dégradation dans une équation cinétique du premier ordre. Soit:

$$q = - K_b C$$

où q : terme de gain-perte ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$);

K_b : constante de dégradation (s^{-1});

C : concentration du contaminant ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Il reste beaucoup de travail à faire dans ce champ de modélisation et on doit utiliser actuellement des modèles simples comme le coefficient de dégradation unique. Bien sûr, il est difficile d'estimer, a priori, la valeur de ce coefficient, et ce modèle doit être calibré avec les données de terrain.

Les modèles mathématiques sont de peu d'utilité pratique dans leur forme différentielle. Cependant, la mécanique des milieux continus nous fournit les outils nécessaires à la résolution de ces systèmes d'équations différentielles pour des domaines définis par des propriétés spatiales et des conditions limites. Il s'agit donc de choisir les processus, leurs représentations mathématiques, la géométrie du domaine, ses propriétés et les conditions limites.

La nature du milieu souterrain fait que la modélisation de la contamination peut se faire à l'aide de plusieurs modèles reliés entre eux. Cette subdivision facilite le développement de modèles et leur utilisation. Il existe différentes méthodes permettant de résoudre les problèmes de milieux continus, et celles les plus souvent utilisées en hydrogéologie sont la méthode des différences finies et celle des éléments finis. Cette dernière est de loin la plus utilisée actuellement à cause de sa souplesse et de sa puissance. Cette méthode permet de représenter assez fidèlement des domaines à géométrie très variable, incluant même des frontières courbées et des conditions limites complexes.

Dans le contexte québécois de la contamination des eaux souterraines par les pesticides, la rareté des informations hydrogéologiques et la nature diffuse de cette contamination privilégient a priori l'utilisation de modèles simples, résolus analytiquement. De tels modèles peuvent être utilisés rapidement et facilement, leurs paramètres sont peu nombreux et ont des effets respectifs facilement identifiables; et la qualité usuellement

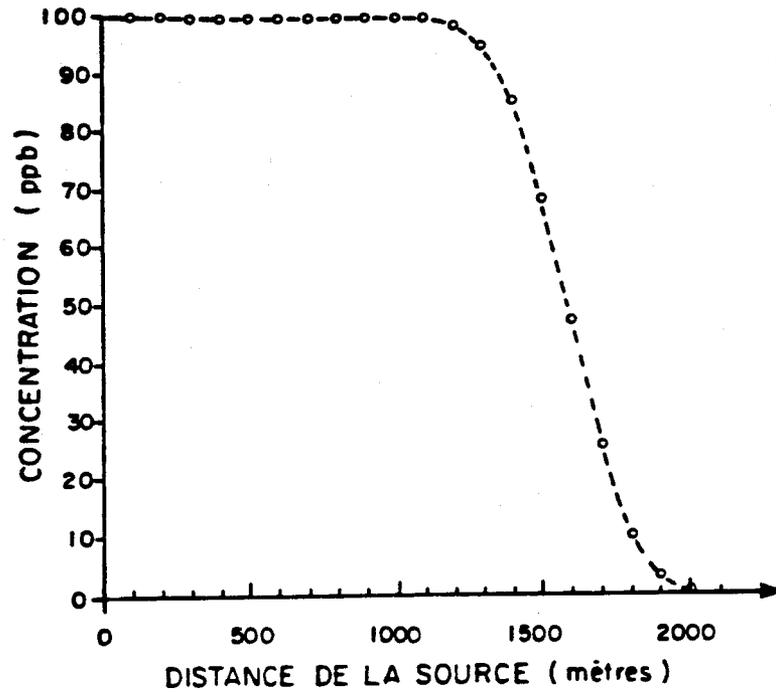
médiocre des données hydrogéologiques rend leurs prédictions au moins aussi valables que celles des modèles plus complexes.

Le modèle présenté ici est celui de Ogata (1970). Il décrit la distribution des concentrations à partir d'une source de concentration constante qui contamine un milieu originellement non contaminé. Les seuls processus à l'oeuvre sont l'advection et la dispersion. La solution obtenue pour un milieu unidimensionnel homogène est (figure 5.1):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{L - vt}{2 \sqrt{Dt}} + \exp \frac{vL}{D} \operatorname{erfc} \frac{L + vt}{2 \sqrt{Dt}}$$

- où C : concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
C₀ : concentration de la source ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
erfc: fonction d'erreur complémentaire;
L : distance de la source (m);
v : vitesse réelle moyenne de l'eau souterraine ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);
t : temps écoulé depuis le début de la contamination (s);
D : coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
exp : fonction exponentielle.

Pour tenir compte de l'adsorption-désorption, il suffit d'utiliser le modèle d'équilibre qui, comme nous l'avons déjà fait remarquer, se résume à l'utilisation d'une vitesse "V" réduite d'un coefficient de rétention:



DONNÉES DE LA SIMULATION

$C_0 = 100$ ppb
 $v = 0,00005$ m·s⁻¹
 $D = 0,0005$ m²·s⁻¹
 $t = 1$ an = 31530000s

DISTANCE (m)	CONCENTRATION (ppb)
100	100,0
200	100,0
300	100,0
400	100,0
500	100,0
600	100,0
700	100,0
800	100,0
900	100,0
1000	100,0
1100	99,7
1200	98,6
1300	94,8
1400	85,5
1500	68,8
1600	47,0
1700	26,0
1800	11,3
1900	3,8
2000	1,0

Figure 5.1: Solution analytique du modèle d'advection-dispersion.

$$v' = vR$$

$$R = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{n} K_D}$$

- où v' : vitesse fictive ($m \cdot s^{-1}$);
 v : vitesse réelle moyenne ($m \cdot s^{-1}$);
 R : coefficient de retardement (adimensionnel);
 ρ : densité ($kg \cdot m^{-3}$);
 n : porosité (adimensionnelle);
 K_D : coefficient de distribution ($m^3 \cdot kg^{-1}$).

Le modèle d'Ogata utilisé avec la vitesse réduite v' permet de tenir compte, à peu de frais, du processus d'adsorption-désorption.

Ce modèle analytique unidimensionnel est utile pour prédire le transport dans l'aquifère, mais la prédiction du transport dans la zone vadose, et plus particulièrement dans le sol, ne peut s'en accommoder. Les conditions physico-chimiques prévalant dans cette zone varient rapidement et aléatoirement dans le temps et dans l'espace. Il reste donc beaucoup de travail à faire pour obtenir un modèle valable permettant la prédiction dans cette zone. Les modèles analytiques simples, comme ceux présentés ici, sont souvent suffisants, si l'on prend en compte la grande incertitude entourant les prévisions des apports de contaminants à la nappe souterraine.

Conclusion

On peut conclure globalement que l'utilisation des modèles mathématiques est essentielle pour la prédiction de l'évolution et du cheminement des pesticides vers et dans la nappe souterraine.

Si, dans la zone saturée, les modélisations actuelles sont généralement avancées, on constate, par contre, dans la zone vadose où le processus est plus complexe, que les modélisations sont incomplètes et peu développées. Un effort important de développement est à réaliser dans cette zone, et on devra y intégrer, en plus, l'ensemble des processus bio-physico-chimiques.

Souvent, la rareté, l'imprécision et la nature même des données disponibles sur les nappes souterraines empêchent l'utilisation d'un modèle très élaboré. Dans ce cas, on doit se contenter de modèles simples (voire empiriques) dont les sorties seront du même niveau de qualité et de finesse que l'ensemble des données utilisées pour faire les simulations prédictives. Enfin, il ne faut pas oublier qu'une bonne connaissance des processus et de leur modélisation permet de mieux définir les besoins en données, donc de rendre les campagnes de mesures plus efficaces, et les données qui en découlent, plus appropriées et plus utilisables.

6. GUIDE DE PRÉPARATION D'UN INVENTAIRE DES ZONES POTENTIELLES DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES

Comme plusieurs autres aspects relatifs à l'eau souterraine qui ont été ignorés dans le passé, seuls quelques efforts très ponctuels ont été réalisés afin de déterminer l'impact des composés organiques synthétiques sur la qualité de cette ressource. Cette indifférence résulte, d'une part, d'un manque général de connaissances concernant l'eau souterraine et, d'autre part, d'un faux sentiment de sécurité au sujet de la qualité de cette ressource. En effet, on considère généralement que son degré de pureté lui est acquis et qu'elle est dotée d'un pouvoir d'auto-épuration illimité.

Toutefois, en raison de l'utilisation massive de toute une gamme de substances chimiques visant à combattre les organismes qui affectent la qualité et le rendement des récoltes et des forêts, ou encore qui détériorent des biens jugés utiles par l'homme, la probabilité de contamination des aquifères s'en trouve passablement accrue. Le Québec n'échappe pas à cette tendance puisqu'actuellement, on y rapporte de plus en plus de cas de contamination de l'eau souterraine par les pesticides.

En dépit d'une littérature faisant état d'une contamination des eaux souterraines plus abondante qu'auparavant, l'information présentement disponible ne permet pas toujours d'établir l'étendue du problème, ni de déterminer les conséquences qui en découlent. La plupart des cas de pollution ayant été rapportés jusqu'à maintenant sont ceux pour lesquels la présence de contaminants était facilement décelable à cause de l'altération percepti-

ble des propriétés organoleptiques de l'eau, comme le goût, l'odeur ou la couleur, à cause d'effets sur les plantes ou de la présence de nitrates en forte concentration. La contamination insidieuse de l'eau souterraine par de faibles concentrations de polluants n'est que depuis récemment considérée comme un problème majeur.

En raison des hétérogénéités inhérentes aux systèmes souterrains, les zones où l'eau est polluée peuvent être difficiles à détecter. Dans la majorité des cas, il semble que la contamination n'est découverte que lorsqu'un puits d'alimentation pour l'eau potable est atteint. La détection est cependant difficile car les concentrations usuellement très faibles n'ont pas d'effets aigus et passent inaperçus. Il n'est pas prouvé que les faibles doses continues soient inoffensives à long terme. Une fois la contamination bel et bien identifiée, il est souvent trop tard pour appliquer des mesures qui auraient permis d'éviter le problème. De plus, étant donné la lenteur avec laquelle s'effectuent les processus de transport dans l'eau souterraine, de nombreux cas de contamination n'ont probablement pas été décelés jusqu'ici, les composés toxiques n'étant pas encore parvenus jusqu'aux usagers.

La situation actuelle est donc sérieuse et elle risque de devenir dangereuse. Il est évident que la contamination des eaux souterraines par les pesticides constitue un problème actuel très sérieux qui mérite qu'on s'y attarde puisque la qualité de cette ressource est grandement menacée. Dans le cas présent, la maxime "Mieux vaut prévenir que guérir" peut s'appliquer avantageusement, puisque les cas de contamination ne constituent pas des

accidents fortuits, mais plutôt des événements qui sont prévisibles, attendu le caractère déterministe des processus impliqués.

La façon la plus efficace de protéger nos ressources souterraines réside dans l'instigation d'un contrôle des sources potentielles de contamination. Ce contrôle est préférable aux tentatives de nettoyage des aquifères après que la contamination y soit décelée. Il y a donc un besoin urgent d'établir des critères de contrôle qui vont permettre de protéger adéquatement la qualité de l'eau souterraine. La première étape dans l'établissement de ce contrôle passe par l'identification de zones plus particulièrement vulnérables à la contamination par les pesticides.

La présente étude nous ayant permis d'identifier les principaux facteurs qui contrôlent l'occurrence de la pollution, nous sommes en mesure de proposer la préparation d'un plan d'un inventaire des zones potentielles de contamination des eaux souterraines par les pesticides au Québec. Subséquentement, les zones identifiées pourront faire l'objet de recommandations spéciales quant à l'usage des pesticides.

6.1 Les processus importants et les facteurs de contamination associés

Pour dresser une carte des zones potentielles de contamination, les informations rassemblées dans les chapitres 2 à 5 de ce rapport nous sont d'une grande utilité. En effet, nous avons pu identifier les processus majeurs responsables du transport et de la fixation des pesticides dans le milieu souterrain.

- processus de transport
 - advection
 - diffusion
 - dispersion

- processus de retardement ou de transformation
 - adsorption
 - photodécomposition
 - dégradation chimique
 - biodégradation

Parmi ces processus, l'advection, la dispersion, l'adsorption et la dégradation chimique ou biologique sont influencées par les propriétés du milieu souterrain. Il s'agit maintenant de dégager les propriétés et caractéristiques clés du milieu qui ont une influence directe sur l'ampleur de ces processus.

Notons cependant que nous nous attachons à caractériser les sites potentiellement contaminables, sans égard aux caractéristiques des pesticides susceptibles d'y être utilisés. Ainsi, le degré de risque de contamination d'un site vulnérable peut être modulé par les propriétés physico-chimiques des produits répandus. Comme il est difficile de prévoir quels pesticides seront utilisés, nous devons donc nous restreindre à identifier

les sites potentiellement dangereux en tenant compte de l'éventail global des propriétés de ces composés organiques.

6.1.1 Advection

Un des processus importants identifié dans les premiers chapitres est l'advection, c'est-à-dire le transport des contaminants en solution dans l'eau souterraine en mouvement. Nous avons vu que l'élément majeur de ce processus est la vitesse de déplacement. En effet, il est observé que les vitesses varient énormément, de conditions quasi stagnantes sur plusieurs années jusqu'à des vitesses de quelques mètres par jour. Ainsi, les sites où les vitesses sont très lentes, inférieures à 10 m par année par exemple, sont particuliers au point de vue contamination, car les produits qui y sont introduits y demeurent et la zone contaminée ne s'étend pratiquement pas.

Les caractéristiques et les propriétés du milieu qui ont une influence déterminante sur la vitesse de l'eau souterraine, et donc également sur la vitesse de transport des pesticides, sont: le gradient hydraulique, la perméabilité et la porosité.

Le gradient hydraulique constitue la force motrice du déplacement de l'eau souterraine. Ainsi, tel que le décrit l'équation de Darcy, l'eau souterraine circule d'autant plus rapidement que le gradient est élevé. Ce paramètre possédant également une orientation déterminée, il est possible de prévoir la direction du mouvement des eaux contaminées.

La perméabilité, autre propriété importante, est une mesure de la facilité avec laquelle un matériau poreux laisse s'écouler l'eau souterraine soumise à un gradient hydraulique. Donc, plus le matériau est perméable, plus l'eau et les contaminants qu'elle contient voyagent rapidement. Par conséquent, les sites où la perméabilité est forte sont les plus vulnérables, alors que les sites imperméables exercent un rôle de rétention des polluants.

La porosité influence également la vitesse. Les fortes perméabilités sont généralement associées aux fortes porosités. Comme pour une perméabilité donnée la vitesse réelle varie inversement à la porosité, il apparaît que ces deux propriétés ont des effets antagonistes. Cependant, c'est la perméabilité qui, à cause de sa gamme de variation beaucoup plus étendue que celle de la porosité, doit être considérée comme la caractéristique dominante. On peut utiliser la porosité pour évaluer la vitesse réelle moyenne dans les pores à partir de la vitesse de Darcy, comme on l'a vu précédemment. La porosité n'intervient de façon significative que dans le cas de l'écoulement en milieu fracturé.

En résumé, les sites potentiellement dangereux sont donc ceux alliant un gradient hydraulique accentué et une forte perméabilité, la porosité ne jouant qu'un rôle secondaire.

6.1.2 L'adsorption

Les propriétés physico-chimiques du pesticide, de même que les caractéristiques physiques du sol sur lequel il est appliqué, déterminent la nature des interactions qui s'établissent entre le composé et la matière particulaire. Les principales caractéristiques du milieu qui ont une influence sur l'ampleur du phénomène d'adsorption sont: la teneur en matières organiques, la teneur en argile et, à un degré moindre, la teneur en eau.

La teneur en matières organiques a une grande influence sur l'adsorption. Nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que les pesticides, qui sont des produits organiques, s'adsorbent facilement et parfois fortement sur la matière organique. En effet, dans plusieurs cas il est démontré qu'il existe une relation linéaire directe entre la concentration de matières organiques dans un sol et la capacité d'adsorption de ce sol vis-à-vis des contaminants organiques. Les sites pauvres en matières organiques sont donc potentiellement les plus dangereux car ils ne retiendront pas beaucoup les pesticides.

La teneur en argile est aussi une caractéristique importante pour l'adsorption car il a été prouvé que les pesticides peuvent s'adsorber sur les particules argileuses colloïdales, qui présentent habituellement une grande surface spécifique. Cette adsorption sur les argiles s'avère davantage importante pour les pesticides ayant des groupements fonctionnels polaires ou ionisés. Les argiles agissent donc de façon assez semblable à la matière

organique. Ainsi, un sol riche en minéraux argileux agit comme un milieu confinant les pesticides et protégeant les nappes sous-jacentes.

La teneur en eau d'un sol peut également influencer le processus d'adsorption des pesticides; une diminution de la teneur en eau se traduit par une augmentation de l'adsorption du contaminant. Malheureusement, la teneur en eau n'est pas constante à chaque site et varie habituellement beaucoup pendant l'année. Toutefois, en raison de la relation qui existe entre le degré d'adsorption et le pourcentage d'humidité contenu dans le sol, on peut s'attendre à ce que les sols irrigués soient plus vulnérables à la contamination que les sols drainés.

En résumé, les sites potentiellement dangereux sont ceux qui sont bien irrigués et pauvres en matières organiques et en argile. Cependant, la teneur en eau a une importance beaucoup moindre que les deux autres facteurs.

6.1.3 Dégradation

Sous ce terme, nous incluons de nombreux processus chimiques et biologiques qui ont comme conséquence commune la transformation du pesticide en un autre produit. Les deux principaux mécanismes de dégradation sont l'hydrolyse et la biodégradation. Conséquemment, les propriétés du milieu influençant ces processus sont, comme nous l'avons vu aux chapitres précédents: la teneur en eau, la teneur en matières organiques et en argile, l'activité microbienne et, à un moindre degré, le pH.

La teneur en matières organiques peut être prise comme un indice de l'activité biologique du sol. Les bactéries et autres microorganismes, de même que les plantes, ont besoin d'un milieu riche en matières organiques pour maintenir une activité microbienne importante. Comme c'est l'activité biologique qui gouverne la biodégradation, il s'ensuit que les sols riches en matières organiques labiles sont plus favorables à la dégradation des pesticides que les sols pauvres. C'est pourquoi il est recommandé par les producteurs de pesticides d'y augmenter les doses.

La biodégradation est également influencée par la teneur en eau car l'activité biologique est favorisée par l'abondance d'eau. Dans un sol sec, la dégradation est donc considérablement ralentie. Notons aussi que la biodégradation aérobie est en général plus efficace que la biodégradation anaérobie. Il s'ensuit que la zone vadose (aérobie) est plus propice aux processus de biodégradation, que l'activité biologique y est concentrée et que les sites où la zone vadose s'étend plus profondément procurent donc une protection relativement meilleure, les pesticides y étant retenus plus longtemps dans un milieu plus propice à leur dégradation.

En résumé, du point de vue de la dégradation des pesticides, les sites potentiellement dangereux sont ceux où la teneur en matières organiques est faible, tout comme nous venons de voir pour l'adsorption. Quant aux sites secs, ils ne sont potentiellement dangereux ni du point de vue de l'adsorption ni sur le plan du lessivage, mais ils favoriseront la persistance des pesticides. De toute façon, au Québec, les sites secs n'existent pratique-

ment pas; pour identifier des sites potentiellement dangereux, ce critère ne devrait donc pas être considéré.

6.1.4 Caractérisation d'un site dangereux

En conclusion, la revue des processus importants qui contrôlent le destin des pesticides dans le milieu souterrain nous permet d'identifier les caractéristiques qui rendent un site potentiellement dangereux. Ces caractéristiques sont:

- la faible teneur en matières organiques;
- la faible teneur en argile;
- la forte perméabilité;
- la faible profondeur de la nappe;
- la capacité de ruissellement.

À titre indicatif, nous avons tenté de caractériser les tendances du danger potentiel de contamination en fonction de ces caractéristiques du site. Cette évaluation se retrouve à la figure 6.1 sous forme de courbes qualitatives donnant l'allure des variations du danger potentiel de contamination, en fonction des propriétés du site.

À notre connaissance, et à partir de la revue exhaustive de la littérature réalisée dans le cadre de cette étude, il est présentement impossible d'évaluer quantitativement les caractéristiques des sols en relation avec le danger potentiel de contamination. D'après Cohen (USEPA, Office of Pesti-

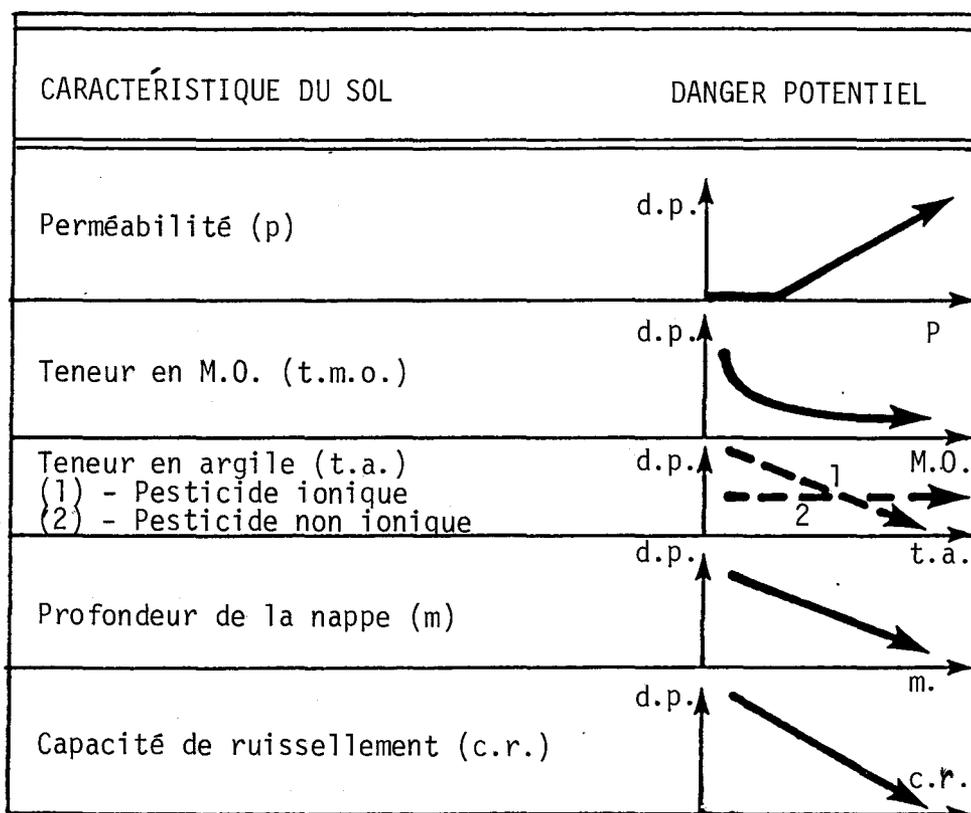


Figure 6.1: Schéma de variation du danger potentiel (d.p.) de contamination des eaux souterraines en fonction des caractéristiques du sol.

cide Programs, communication personnelle, 1985), il n'existe pas de norme ou de critère quantitatif en ce qui concerne les caractéristiques des sols pour définir un site potentiellement dangereux; il s'agit d'user "de gros bon sens". La seule valeur quantitative disponible concerne la recharge de la nappe par infiltration. Quand cette recharge dépasse 25 cm/an (Cohen et al., 1984), on considère le site comme potentiellement dangereux.

Il reste une caractéristique très importante qui ne dépend pas des processus souterrains, mais de l'activité humaine. Un site n'est potentiellement dangereux que s'il y a possibilité d'un épandage de pesticides. La recherche des sites potentiellement dangereux devra donc se restreindre aux terres utilisées pour la production agricole, aux secteurs forestiers exploités intensivement et aux couloirs de transport d'énergie électrique. Sur de tels sites, le danger réel de contamination dépendra évidemment de la nature du produit épandu, des quantités utilisées et du régime d'épandage (moment, fréquence, etc.).

6.2 La structure d'une zone dangereuse

Le milieu souterrain n'est pas homogène et ses propriétés varient de point en point. Ainsi, un site qui, à cause des caractéristiques des matériaux de la surface, nous semble vulnérable, peut très bien être formé en profondeur par des matériaux imperméables qui empêchent la migration de la contamination. Cette dichotomie du milieu souterrain en une zone superficielle, le sol, et en une zone profonde, le sous-sol, se base sur des différences habituellement assez grandes, qui les distinguent quant aux caracté-

ristiques importantes identifiées en 6.1 Ces zones doivent donc être évaluées séparément, d'autant plus que la contamination doit les traverser toutes les deux avant d'atteindre d'éventuels usagers de l'eau souterraine.

L'étude de la zone sol relève de la pédologie, tandis que celle du sous-sol (reste de la zone vadose + zone saturée) relève de l'hydrogéologie. Nous nous en remettons donc à ces disciplines pour identifier les types de matériaux présentant les caractéristiques dangereuses identifiées précédemment.

6.2.1 La pédologie des zones à risque

Les sols offrant peu de protection pour les aquifères sont ceux à forte perméabilité (infiltration rapide) et à faible contenu en matières organiques et en argile, donc les sols sableux ou graveleux. Si l'on utilise les critères d'identification des horizons et couches de sol préconisés par les pédologues, des sols sont potentiellement dangereux si la couche "O" (matière organique à la surface du sol) est mince ou inexistante, c'est-à-dire pauvre en matières organiques. Retenons que les sols légers (sables, limons sableux) sont les plus pauvres en argile et en matières organiques, et constituent de ce fait les étendues les plus susceptibles d'être à l'origine d'une contamination de l'eau souterraine.

6.2.2 L'hydrogéologie des zones à risque

Les matériaux du sous-sol offrant peu de protection pour les aquifères sont encore ceux à forte perméabilité et à faible contenu en matières organiques et en argile.

Premièrement, la proportion de matières organiques est habituellement assez faible dans les matériaux du sous-sol, les tourbes faisant exception. Ainsi, un sous-sol contenant des horizons tourbeux offre une excellente protection contre la contamination par les pesticides. Malheureusement, l'occurrence des tourbes est assez restreinte, de sorte que l'adsorption sur la matière organique est habituellement faible dans le milieu souterrain.

Deuxièmement, la proportion d'argile dans les matériaux souterrains est assez variable et dépend de l'origine du matériau. Les matériaux offrant la meilleure protection sont d'origine lacustre ou marine et contiennent parfois un très fort pourcentage de minéraux argileux. Ce sont les argiles marines et lacustres qui forment le sous-sol d'une bonne part des terres agricoles les plus aptes à adsorber les pesticides. Ces argiles sont habituellement très peu perméables, de sorte que leur effet protecteur est généralement très bon. Elles constituent donc une excellente protection pour les aquifères exploitables qui leurs sont parfois sous-jacents. Dans la même catégorie, on retrouve aussi les tills d'origine glaciaire qui contiennent un bon pourcentage d'argile et qui sont relativement peu perméables.

À l'inverse, les sables et graviers d'origines fluviale et glaciaire sont habituellement propres et pauvres en argile. Ils constituent donc des milieux propices au déplacement des pesticides, d'autant plus qu'ils sont généralement très perméables. Leur vulnérabilité est donc très grande et ce fait est inquiétant, car leurs propriétés hydrauliques en font d'excellents aquifères souvent exploités par les particuliers et les municipalités.

Les affleurements rocheux constituent parfois, lorsqu'ils sont formés de roches perméables, des zones où l'infiltration est très rapide et la protection est nulle. L'usage des pesticides y est cependant plus rare mais ceux situés au milieu des terres cultivées constituent des points privilégiés de contamination des eaux souterraines.

Il apparaît que ce sont les graviers, sables et roches fracturées qui, de par leur grande perméabilité, sont les matériaux les plus enclins à laisser infiltrer l'eau souterraine et ses contaminants. Le milieu souterrain n'est cependant pas un tout uniforme, et sa structure a une influence directe sur le déplacement de l'eau souterraine. C'est pourquoi nous distinguons deux types d'aquifères: premièrement, les aquifères à surface libre, dans lesquels l'eau qui s'infiltré à partir du sol pénètre directement (la structure de ces aquifères offre peu de protection); deuxièmement, les aquifères captifs, qui sont recouverts d'une couche imperméable qui empêche l'eau d'infiltration d'y pénétrer. Ces nappes captives sont donc efficacement protégées, et l'utilisation de pesticides sur un terrain recouvrant une nappe captive ne devrait pas entraîner la contamination de cette dernière. Cependant, les nappes captives peuvent être en contact latéral

avec des nappes libres qui sont vulnérables (zones de recharge). Il faut donc protéger ces zones de recharge.

6.3 Les sources de renseignements

Maintenant que nous avons caractérisé la structure et la composition des sites dangereux, il est possible d'analyser le territoire agricole du Québec afin d'y identifier les zones où le potentiel de contamination demande une attention particulière. Une cartographie de ces sites serait un outil de prévention valable dont le besoin se fait déjà sentir.

Un inventaire préliminaire pourrait être effectué, sans travaux de terrain, par compilation de données de sources diverses actuellement disponibles. Bien sûr, cet inventaire ne serait qu'un portrait grossier de la situation québécoise car les données utilisées n'ont pas été recueillies dans ce but. Nous croyons cependant que sa confection se justifie, compte tenu du rapport utilité/effort impliqué. Ainsi, à peu de frais et en relativement peu de temps, un tableau préliminaire de la situation québécoise serait disponible, et les zones dangereuses identifiées pourraient alors faire l'objet d'une investigation plus poussée si un tel besoin apparaissait.

On a déjà dégagé les propriétés qui caractérisent les zones dangereuses; il nous semble opportun d'énumérer des sources de renseignements utiles pour la préparation de l'inventaire proposé ci-haut:

- La banque de photographies aériennes du ministère québécois de l'Énergie et des Ressources (anciennement Terres et Forêts) peut être utilisée pour identifier les superficies cultivées, donc susceptibles de recevoir des applications de pesticides (zones de culture, etc.).
- Les cartes de territoire agricole du ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ) identifient également les zones cultivées (zones de culture, nature des sols, pratiques agricoles, etc.).
- Les cartes d'utilisation agricole des sols et celles du Service hydraulique du MAPAQ peuvent être consultées pour définir les pratiques agricoles et l'utilisation du sol (nature des sols, perméabilité, drainage, etc.).
- Les cartes topographiques du ministère canadien de l'Énergie, des Mines et des Ressources peuvent être utilisées comme source de renseignements topographiques. Nous recommandons même l'usage des cartes 1:250 000 comme source de renseignements de base pour l'établissement de la cartographie de l'inventaire. Cependant, l'échelle de cartographie de l'inventaire même devrait être adaptée à chaque cas particulier d'étude. De plus, il devrait exister une carte générale de référence de base pour intégrer les données issues de l'inventaire, et dans ce cas l'échelle 1:125 000 nous apparaît appropriée compte tenu de la densité des informations pédologiques et géologiques disponibles.
- Les cartes et rapports géologiques du ministère québécois de l'Énergie et des Ressources (anciennement Richesses naturelles) sont bien sûr une excellente source de renseignements. Il ne faut pas oublier que ce Minis-

tère publie également des cartes géomorphologiques, et des cartes des dépôts quaternaires (dépôts meubles, épaisseur des dépôts, nature du sous-sol, etc.).

- La Direction des eaux souterraines et de consommation du ministère québécois de l'Environnement publie des cartes hydrogéologiques pour certaines régions du Québec. De plus, elle maintient un annuaire des puits et forages effectués par les puisatiers québécois. Il s'agit d'une source de renseignements utile, quoique souvent incomplète et imprécise (niveau de la nappe, perméabilité, pente de l'écoulement souterrain, direction de l'écoulement souterrain, etc.).
- Le Service de la géotechnique (qui n'existe plus) du ministère québécois de l'Énergie et des Ressources a publié des cartes géotechniques et des cartes de risque de glissement de terrain qui incluent une foule de renseignements hydrogéologiques. Ce Service a compilé un inventaire de forages et sondages géophysiques des dépôts superficiels de plusieurs régions du Québec (nature des formations géologiques, épaisseur de la nappe, profondeur de la nappe souterraine, etc.)
- Les cartes pédologiques du ministère québécois de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation sont aussi une source de renseignements utiles. Notons que le gouvernement fédéral publie également de telles cartes (nature des sols, porosité, perméabilité, composition, etc.).

Cette liste n'est pas exhaustive mais présente un éventail assez complet. Nous croyons que de nouvelles sources de données pourraient être découvertes suite à une consultation des responsables de ces divers organismes. Il va de soi aussi que les informations contenues dans les différentes cartes seront utilisées au maximum. C'est à l'usage et en tenant compte de l'ajout de connaissances que se préciseront la nature, l'ampleur et la pertinence des renseignements disponibles de chaque source.

6.4 Application aux quatre pesticides étudiés

6.4.1 Profil d'un pesticide "dangereux"

La conjonction des propriétés physiques, chimiques et biologiques d'une substance avec les caractéristiques environnementales d'une région affecte considérablement son comportement dans un écosystème donné. Il s'ensuit que le type de pesticide considéré joue un rôle déterminant en fonction des différents processus qui contribuent à son transport et à sa transformation dans le milieu souterrain. Les différentes propriétés physico-chimiques propres à chaque pesticide seront donc en partie responsables de leur activité biocide, de leur persistance et de leur mobilité dans l'environnement.

Comme c'était le cas pour l'identification des zones potentielles de contamination, la caractérisation des pesticides "dangereux" passe par l'identification des processus qui sont le plus étroitement reliés à leur destin, soit: l'advection, l'adsorption et la dégradation. Il est alors possible de dégager les propriétés clé qui vont permettre de prédire le comportement des pesticides dans le milieu souterrain.

Dans le contexte de la présente étude, on considère comme "dangereux" tout pesticide susceptible d'être lessivé en quantité appréciable de la couche superficielle du sol vers la nappe. En tenant compte de l'analyse présentée dans les sections 3.1 à 3.5 (voir aussi Wilson et al., 1985; chapitre 2), on peut dégager les caractéristiques d'un pesticide qui vont contrôler son destin dans le sol et le milieu souterrain. Il s'agit en

effet d'évaluer la mobilité du pesticide et sa persistance. Nous verrons en détail quelles sont les propriétés des quatre composés en regard de ces facteurs, mais auparavant, nous présentons quelques considérations générales applicables à l'ensemble des pesticides.

Plusieurs chercheurs ont souligné l'avantage qu'il y aurait à identifier une propriété maîtresse qui contrôlerait le comportement global de tous les pesticides. Une telle propriété n'existe certes pas, mais la solubilité joue cependant un rôle si important qu'elle remplit partiellement les exigences du paramètre général recherché. Premièrement, soulignons le fait que les pesticides doivent être solubilisés pour participer aux processus d'advection, étant donné que le transport de particules est négligeable dans le milieu souterrain. La solubilité d'un composé dans l'eau est donc le premier pré-requis pour qu'une substance devienne potentiellement transportable dans l'eau souterraine. Deuxièmement, les produits peu solubles expriment leur hydrophobicité en s'adsorbant sur la matière organique. La solubilité et le degré d'adsorption sont donc deux facteurs étroitement reliés, surtout dans les sols organiques.

La mobilité d'un pesticide est alors principalement fonction de sa solubilité dans l'eau et de son degré d'adsorption sur la matière particulaire; nombre d'études ont révélé qu'il existait effectivement une relation inverse entre la mobilité et le coefficient d'adsorption K_d (Weidner, 1974; Rao et Davidson, 1982; Jury et al., 1983). Un emploi sécuritaire des pesticides implique l'utilisation de composés peu mobiles. En effet, plus un pesticide est mobile, plus il risque de contaminer les cultures environ-

nantes, et plus il a de chance de se retrouver dans les couches profondes du sol, là où la dégradation est très lente vu l'activité microbienne réduite.

Quant à la persistance d'un pesticide, elle dépendra de la volatilité du produit, de sa susceptibilité à la photooxydation ainsi qu'à l'hydrolyse chimique, et également de sa biodégradabilité. Plus un pesticide est persistant, plus il y a de risques de le retrouver dans les couches profondes du sol et éventuellement dans la nappe.

À partir de ces considérations, on peut alors établir le profil d'un pesticide "dangereux" (Cohen et al., 1984):

- faible volatilité ($H < 10^{-2}$ atm - m³ / mol);
- solubilité modérée dans l'eau (> 30 mg/L);
- molécule neutre ou chargée négativement au pH ambiant;
- faible tendance à s'adsorber sur le sol ($K_{oc} < 300-500$);
- photooxydation lente ($t_{1/2} > 3$ j);
- hydrolyse abiotique lente ($t_{1/2} > 6$ mois);
- biodégradation lente dans la couche superficielle du sol ($t_{1/2} > 2-3$ sem).

Pour chacune de ces propriétés, on a identifié des valeurs "dangereuses", ou des seuils critiques. À titre d'essai, nous présentons également des graphiques subjectifs pour six de ces huit paramètres donnant l'allure générale des variations du danger potentiel de contamination à mesure que le seuil critique est dépassé (figure 6.2).

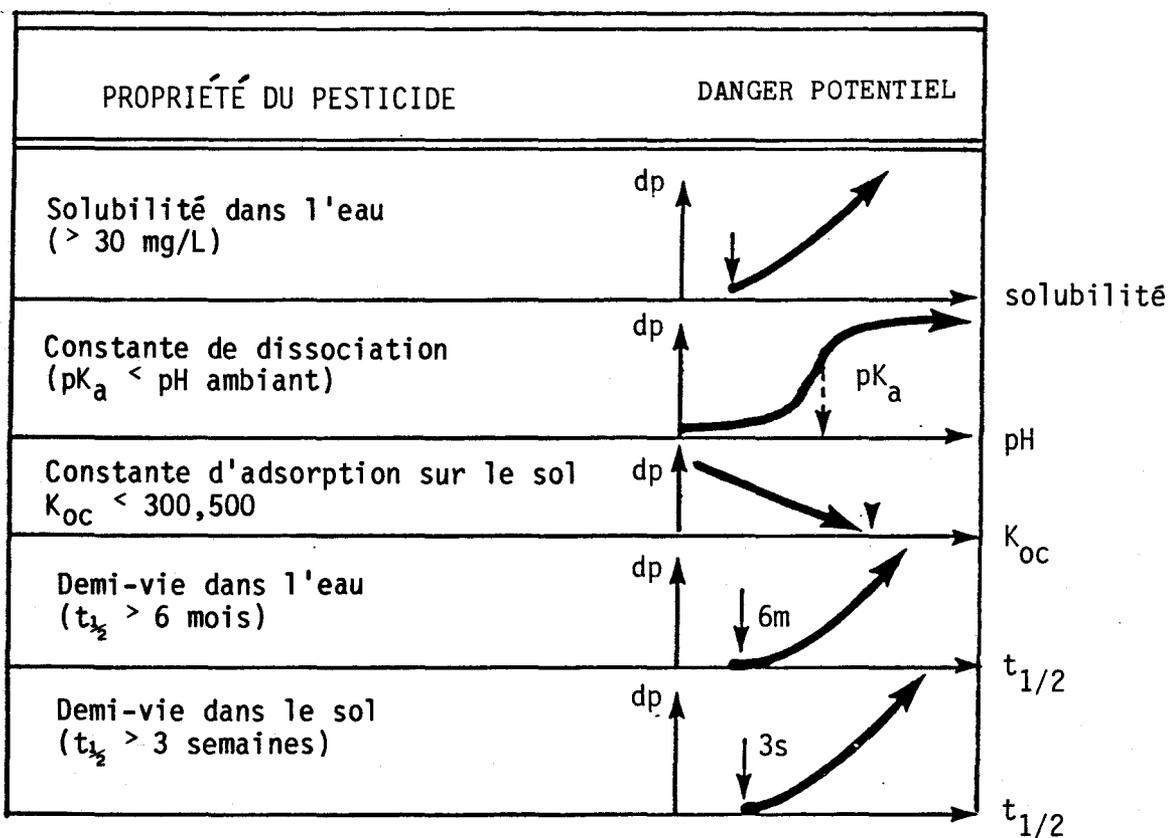


Figure 6.2: Schéma de variation du danger potentiel (d.p.) de contamination des eaux souterraines en fonction des propriétés des pesticides (adapté de Cohen et al., 1984);

Avant d'aborder les quatre cas particuliers, nous ne pouvons passer sous silence l'épandage, surtout lorsque l'on se doute bien que parfois les conditions d'application et les quantités employées sont sujettes à des exagérations provenant d'une insouciance face aux conséquences de l'utilisation des pesticides.

6.4.2 Le 2,4-D

Le 2,4-D étant un composé acide, son groupement carbonyle s'ionise rapidement pour donner l'anion. Également, les sels d'amine et les divers esters de 2,4-D se dissocient ou s'hydrolysent rapidement dans le sol. Par conséquent, quelle que soit la formulation originale du produit, celui-ci sera essentiellement sous forme acide dans la majorité des sols.

Comme le 2,4-D existe principalement sous forme anionique aux pH de 4 à 9 que l'on rencontre normalement dans les sols agricoles, son adsorption sur la matière particulaire généralement chargée négativement ne devrait pas être très importante. Dans le cas des minéraux argileux, le processus sera fortement relié au pH du sol; le degré d'adsorption du composé sera à son maximum dans les sols de faible pH, principalement en raison de l'adsorption favorisée de la forme moléculaire du 2,4-D.

Toutefois, il est généralement admis que l'adsorption du 2,4-D est principalement reliée à la teneur en matières organiques qui existe dans le sol, et qu'il n'y a à peu près pas de corrélation avec la teneur en argile. On observe donc une forte diminution de la disponibilité du 2,4-D avec

l'augmentation de la fraction organique du sol. Il s'ensuit que l'herbicide sera beaucoup plus mobile dans les sols argileux que dans ceux possédant une forte teneur en matières organiques. Il semble, en effet, que le 2,4-D soit adsorbé avec suffisamment de force par la matière organique pour que sa lixiviation ne soit généralement pas très importante.

Peu après son introduction dans le sol, le 2,4-D est rapidement dégradé par voie microbiologique selon de nombreux mécanismes, entraînant ainsi la formation de composés humiques et/ou de CO_2 et de H_2O . Cette dégradation est favorisée par l'humidité et la chaleur, ainsi que par une forte teneur en matières organiques. Ainsi, dans un sol où les conditions sont favorables à l'activité microbienne, le 2,4-D et ses résidus devraient être dégradés assez rapidement et, par conséquent, ils ne devraient généralement pas persister au-delà d'une saison.

Donc, s'il est appliqué sur un sol renfermant une teneur élevée en matières organiques, l'herbicide est fortement adsorbé, et la rapidité avec laquelle il peut être dégradé s'en trouve accrue. Sous de telles conditions, le 2,4-D ne manifeste pas une grande tendance à persister dans le profil de sol, d'où la probabilité très faible qu'il atteigne la nappe. Toutefois, dans un sol pauvre en matières organiques, la situation peut s'avérer passablement différente, et les chances que le 2,4-D parvienne jusqu'à l'aquifère sont plus élevées.

6.4.3 Atrazine

Comme l'atrazine est un composé basique qui se retrouve principalement sous forme protonée dans le milieu souterrain, on peut donc s'attendre à ce que l'herbicide soit fortement adsorbé dans la plupart des sols. Effectivement, il existe une forte corrélation entre le taux d'adsorption de l'atrazine et le contenu en matières organiques dans le sol; cette corrélation tient aussi avec la capacité d'échange cationique des différentes argiles.

Toutefois, une diminution du pH du sol favorise beaucoup plus l'adsorption sur l'argile que celle sur la matière organique. En effet, étant donné la charge généralement négative qui existe à la surface de l'argile, l'adsorption de la forme protonée de l'atrazine est favorisée. Dans le cas de la matière organique, la protonation de certains groupements fonctionnels peut empêcher la fixation de la molécule de pesticide, qui est également chargée positivement.

L'atrazine est généralement considérée comme étant peu mobile dans le sol, et ce principalement à cause de sa forte adsorption, autant sur l'argile que sur la matière organique. En raison de sa faible solubilité dans l'eau, l'herbicide n'est pratiquement pas influencé par le mouvement de l'eau de percolation dans le milieu souterrain. L'atrazine ne se déplace donc que lentement dans la majorité des sols.

Le principal mode de dégradation de l'herbicide étant l'hydrolyse chimique, le métabolite retrouvé majoritairement dans la plupart des sols

est le composé non toxique hydroxyatrazine. Cette réaction s'effectue très rapidement et elle est favorisée par plusieurs facteurs comme: un pH faible, un pourcentage d'humidité élevé et une forte teneur en matières organiques (Esser et al., 1978; Wehtje et al., 1983). Par conséquent, l'atrazine ne persiste généralement pas très longtemps dans le sol puisqu'elle est rapidement convertie en hydroxyatrazine. Ce composé peut ensuite être dégradé lentement par voie microbiologique jusqu'à la formation de CO₂. Les métabolites intermédiaires seront toutefois formés en plus petites quantités et pourront persister plus longtemps dans le sol. La minéralisation complète de l'atrazine peut donc se produire, quoique le processus risque d'être fort long.

Ainsi, la forte adsorption de l'herbicide et sa dégradation rapide par hydrolyse imposent de fortes contraintes à sa migration dans le sol. S'il s'avère que l'atrazine parvienne à rejoindre une nappe d'eau souterraine, elle sera principalement sous la forme de son dérivé hydroxy, lequel ne possède pas de propriétés toxiques.

Malgré ce diagnostic optimiste, plusieurs exemples ayant trait à l'atteinte de la qualité de l'eau souterraine par l'atrazine ont été relevés dans la littérature, peut-être en raison de l'utilisation massive de ce produit. Dans la plupart des cas, les régions concernées réunissaient des conditions très propices à l'occurrence de contamination comme: des sols sablonneux (très perméables) possédant de faibles teneurs en argile et en matières organiques, des nappes libres peu profondes, ainsi qu'une irrigation en quantité supérieure aux besoins réels des cultures.

Ainsi, dans une région du Nebraska où les sols sablonneux sont propices à la culture du maïs, on a retrouvé de très faibles concentrations d'atrazine dans l'aquifère, soit approximativement 0,07 pour cent de la quantité totale appliquée durant la saison. Signalons la forte irrigation pratiquée à cet endroit, ainsi que la faible profondeur de la nappe, laquelle n'est située qu'à environ 5 m de la surface. Notons qu'au Québec la profondeur de la nappe est souvent du même ordre de grandeur.

Une étude a été effectuée afin de déterminer le comportement de l'atrazine ayant réussi à atteindre l'aquifère en demeurant sous forme intacte, c'est-à-dire sans avoir subi de réaction de dégradation lors de son parcours dans le sol. Les résultats obtenus montrent qu'à l'intérieur de la nappe, la dissipation de l'herbicide est due principalement à la dilution et à la dispersion; une légère fraction (environ 2,5 pour cent) de la quantité d'atrazine appliquée est transformée durant la même saison par hydrolyse chimique en hydroxyatrazine, entraînant ainsi la détoxification du composé.

L'utilisation de modèles mathématiques a également permis de démontrer que des additions successives d'atrazine, suivies d'une dégradation partielle au sein de l'aquifère, entraînent une lente augmentation de la concentration du pesticide jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Selon les conditions existant dans cette région, et assumant l'arrivée d'une quantité constante d'atrazine dans l'aquifère à chaque année, une telle situation d'équilibre devrait être atteinte environ 30 ans après la première application de l'herbicide. De plus, comme la concentration maximum possible selon ces calculs demeure inférieure au niveau toxique, il appert que la

dégradation de l'atrazine à l'intérieur de l'aquifère se produit à un taux suffisant pour que l'accumulation à long terme soit considérée comme très peu probable (Wehtje et al., 1981).

6.4.4 Chlordane

Tout comme les autres hydrocarbures chlorés, les constituants du chlordane technique sont relativement insolubles dans l'eau. Ils tendent donc à être adsorbés fortement par la matière particulaire et à ne pas migrer facilement dans les horizons de sol.

En comparaison des minéraux argileux, il semble que la matière organique exerce une influence considérable sur l'adsorption du chlordane. Il existe une excellente corrélation entre le taux d'adsorption de l'insecticide et la teneur en matières organiques dans le sol, corrélation qui n'est pas observée dans le cas des argiles. En raison de la non-polarité de la molécule, celle-ci a surtout tendance à s'adsorber sur les sites hydrophobes de la matière organique (Edwards, 1973; Kaufman, 1974).

Les divers constituants du chlordane technique étant fortement adsorbés dans les sols à prédominance organique, on estime qu'il n'y a habituellement pas plus de 15 pour cent de résidus identifiables qui migrent à une profondeur dépassant celle de la couche cultivée (CNRC n° 14095, 1975). L'adsorption de l'insecticide sur les sites hydrophobes de la matière organique contribue donc efficacement à sa rétention dans la zone de sol située au voisinage de la surface. Le déplacement du chlordane dans un tel type de

sol est alors très restreint et il est peu probable que le pesticide en vienne à contaminer la strate inférieure ou l'eau du sol.

Dans un sol dominé par la présence de minéraux argileux, la mobilité de l'insecticide sera limitée par sa très faible solubilité dans l'eau. Cette propriété confère au composé une faible tendance à être lessivé par l'eau de percolation, ce qui l'empêche de migrer appréciablement dans le milieu souterrain.

La dégradation du chlordane technique s'effectue très lentement dans le sol, le cis- et le trans-chlordane constituant les résidus les plus persistants associés à l'utilisation de ce pesticide. Toutefois, en dépit du fait que les isomères cis et trans du chlordane ne semblent pas subir de réactions de dégradation, il n'en est pas de même pour le constituant heptachlore qui, rappelons-le, est responsable de 60 à 80 pour cent de l'activité insecticide du chlordane technique (CNRC n° 14095, 1975). Environ 90 pour cent de la quantité d'heptachlore peuvent être éliminés par volatilisation à partir de la surface du sol. Le restant du composé peut ensuite être dissipé selon trois voies distinctes, la plus importante étant sa conversion rapide par hydrolyse chimique en 1-hydroxychlordène, qui ne possède pas de propriétés insecticides. Cette réaction contribue fortement à la détoxification du chlordane, principalement dans les sols ayant une forte teneur en humidité.

Il semble donc qu'avec les conditions actuelles d'utilisation, le déplacement du chlordane vers des écosystèmes éloignés ou même adjacents soit un phénomène relativement rare. Toutefois, bien que l'insecticide soit

quasi immobile dans le sol, il existe des cas où il est susceptible de contaminer les eaux souterraines. Ainsi, dans un sol contenant une forte teneur en argile de nature expansive (comme la montmorillonite), on a observé que le chlordane peut être transporté à travers les fractures qui se forment dans ce type de sol au cours de la saison sèche. Sous de telles conditions, on a pu trouver la présence de l'insecticide à une profondeur atteignant 20 mètres (Garret et al., 1975). Donc, des conditions particulières défavorables (infiltration rapide, sols sablonneux ou rocheux) pourraient entraîner une contamination de la nappe.

6.4.5 Carbofurane

En raison de la non-ionicité de la molécule de carbofurane, sa tendance à s'adsorber sur les argiles est assez limitée. L'accumulation de l'insecticide s'effectue donc principalement sur la matière organique, selon un mécanisme similaire à celui rencontré dans le cas du chlordane. Ainsi, le facteur le plus fortement impliqué dans l'adsorption du carbofurane est la teneur en matières organiques contenues dans le sol, bien qu'il n'est pas exclu que les argiles puissent jouer un certain rôle dans le processus. Il s'ensuit que l'insecticide sera beaucoup plus mobile dans un sol argileux que dans un sol à forte teneur en matières organiques.

Vu sa grande solubilité dans l'eau, on pourrait normalement s'attendre à ce que le carbofurane soit sujet à un lessivage vers la nappe. Cependant, ce comportement est rarement observé, et l'hypothèse la plus vraisemblable pouvant expliquer ce phénomène suggère que la faible tendance au lessivage

est causée par l'adsorption très rapide du carbofurane-phénol. En effet, l'hydrolyse chimique du carbofurane en son dérivé phénolique représente la principale voie de dégradation de l'insecticide dans le sol, et ce composé est fortement et rapidement adsorbé par la matière organique. Les mécanismes de dégradation biologique du carbofurane sont beaucoup plus lents que l'hydrolyse chimique, quoiqu'ils peuvent également expliquer la disparition d'une certaine quantité de l'insecticide.

Étant donné le fait que le principal résidu associé à l'utilisation du carbofurane soit son dérivé phénolique non toxique, qui est fortement adsorbé par la matière organique, l'insecticide ne constitue pas un très grave danger pour la contamination des nappes souterraines dans un sol de nature organique. Cependant, dans les sols sablonneux ou rocheux où l'infiltration est rapide, il est probable que la nappe puisse être contaminée.

6.5 Résumé

Pour faciliter l'intercomparaison des quatre pesticides étudiés, nous avons regroupé leurs propriétés clé dans le tableau 6.1; le profil déjà établi pour un pesticide "potentiellement dangereux" (section 6.4.1) y figure également.

L'examen de ces résultats permet de classer les quatre pesticides en fonction d'une cote de risque arbitraire (a/b , où a = nombre de paramètres pour lequel le seuil critique est dépassé; b = nombre total de paramètres considérés = 5).

<u>Pesticide</u>	<u>Nombre de paramètres non respectés</u>	<u>Numéro du paramètre respecté</u>
Atrazine	5/5	-
2,4-D	4/5	V
Carbofurane	4/5	IV
Chlordane	3/5	I, III

D'après les résultats dans le tableau 6.1, les paramètres les plus discriminants seraient la solubilité, l'adsorptivité et la biodégradabilité des pesticides; la volatilité et l'hydrolyse chimique (à pH 7) s'avèrent moins utiles, du moins pour les quatre produits étudiés ici. Notons cependant que cette discrimination a été réalisée sans pondération des facteurs.

Par ailleurs, de l'ensemble du chapitre 6, il ressort que le profil d'une zone à risque s'établit ainsi: un site où le sol est de nature sableuse ou graveleuse, pauvre en matières organiques et en argiles, qui est soumis à des épandages de pesticides et qui possède un taux d'infiltration élevé. Le tableau 6.2 résume quelques cas de contamination alors que le tableau 6.3 présente l'évolution de pesticides sur des sites expérimentaux. Ces informations peuvent servir de modèle empirique dans l'évaluation des risques.

Tableau 6.1: Résumé des propriétés clé des quatre pesticides étudiés

PESTICIDE	I SOLUBILITÉ (mg/L)	II VOLATILITÉ (H=atm mol/m ³)	III ADSORPTION (K _{oc} =L/kg)	IV HYDROLYSE pH 7 (t _{1/2} = mois)	V BIO-DÉGRADATION (t _{1/2} = sem)
2,4-D	600	Négligeable	20 ± 14	"stable"	0,4
Atrazine	33	< 10 ⁻⁸	163 ± 80	580	1- 16
Chlordane	< 1	< 10 ⁻³	3980	"stable"	250-350
Carbofurane	700	< 10 ⁻⁸	27 ± 9	1	4- 54

Pesticide "potentiellement dangereux"	> 30	< 10 ⁻²	< 300 - 500	> 6	> 2 - 3
---	------	--------------------	-------------	-----	---------

Tableau 6.2: Cas de contamination

RÉFÉRENCE	PESTICIDES	ENDROIT	OBSERVATIONS
Zaki et al. (1982)	Aldicarb	Long Island	Utilisé extensivement dans la culture de la patate, on a trouvé: <ul style="list-style-type: none"> • 13,5 pour cent des puits $8 < [] < 30 \mu\text{g/L}$; • 32 pour cent des puits $30 < [] < 75 \mu\text{g/L}$; • 16 pour cent des puits $[] > 75 \mu\text{g/L}$.
Spalding et al. (1980)	Atrazine	Nebraska	Utilisé extensivement dans la culture du maïs. Taux d'application moyen de 0,75 kg/ha. Dans l'eau souterraine, on a 3,12 $\mu\text{g/l}$.
Wehtje et al. (1983)	Atrazine	Nebraska	Culture de maïs: 0,05 pour cent se retrouve à 1,5 m dans le sol. Observé dans l'eau souterraine de 0,01 à 8,3 $\mu\text{g/l}$.
Wehtje et al. (1981)	Atrazine	Nebraska	Culture du maïs: 0,07 pour cent se retrouve à 1,5 m après une saison. Concentrations entre 0,2 et 0,8 $\mu\text{g/L}$. Concentration augmente de 0,7 $\mu\text{g/L}$ en aval des champs traités.

Tableau 6.2 (suite) : Cas de contamination (au Québec)

RÉFÉRENCE	PESTICIDES	ENDROIT	OBSERVATIONS
Ministère de l'Environnement du Québec (1984)	Aldicarb	Province de Québec (Québec méridional)	Culture de pommes de terre: 8 puits sur les 48 échantillonés ont des résidus de 2 à 17 µg/L. Les puits contaminés sont peu profonds et à moins de 100 mètres des champs traités.
Ministère de l'Environnement du Québec (1984)	Atrazine	Province de Québec	Culture de maïs: résidus détectés entre 0,01 et 0,15 µg/L dans 5 des 28 puits du réseau d'échantillonnage des eaux souterraines des basses-terres du Saint-Laurent.
Ministère de l'Environnement du Québec (1979)	Carbofurane et Metribuzine	Sainte-Catherine Province de Québec	Culture de pommes de terre: résidus détectés (certaines concentrations supérieures à 10 µg/l) dans des prises d'eau municipales et des puits de faible profondeur.
Ministère de l'Environnement du Québec (1980)	Piclorame	Saint-Jacques (Montcalm) Province de Québec	Épandage sous ligne de transport d'énergie: concentrations de l'ordre de 5 µg/l dans une nappe phréatique composée de sable et gravier.
Ministère de l'Environnement du Québec (1980)	Piclorame	Île Perrôt et Sainte-Dorothée Province de Québec	Résidus détectés dans les eaux souterraines, concentrations de l'ordre de 1 à 10 µg/L.

Tableau 6.3: Expériences de contamination

RÉFÉRENCE	PESTICIDES	ENDROIT	OBSERVATIONS
Burnside <u>et al.</u> (1963)	Monuron Simazine Atrazine	Nebraska: • loam argileux- silteux • loam • loam	Application de 11,2 kg/ha → lessivage important: • après 14 mois à 30-45 cm: 0,2 mg monuron/kg sol; • après 16 mois à 30-45 cm: 0,5 mg simazine/kg sol; • après 16 mois à 30-45 cm: 0,8 mg atrazine/kg sol.
Hall et Hartwig (1978)	Atrazine	Pennsylvanie • loam argileux- silteux; • loam argileux	Application de 4,5 kg/ha. Concentration de 0,19 mg/L dans l'eau collectée dans un lysimètre à 1,2 m.
Leistra et Smelt (1981)	Aldicarb	Pays-Bas: • loam • sable humique	Application de 10 kg/ha. Lessivage de 10 à 16 pour cent de la dose passé à 2 m après 6 mois.
Hammons (1977)	Atrazine	Nebraska: • loam sableux fin	Application de 34 kg/ha. Lessivage de 1 pour cent de la dose passé à 0,9 m après 13 mois.
Wilson et Oloffs (1973)	Chlordane	Colombie- Britannique: • loam argilo- sableux • loam sableux	Application de 5,6 et 11,2 kg/ha. Lessivage de < 2 pour cent de la dose passé 0,15 m après 14 mois.

Tableau 6.3 (suite): Expériences de contamination (suite)

RÉFÉRENCE	PESTICIDES	ENDROIT	OBSERVATIONS
Guenzi <u>et al.</u> (1971)	Dieldrine Endrine Heptachlore Lindane DDD DDT	Colorado: • loam argileux sableux calcaire	Concentration initiale de 25 mg/kg dans le premier 0,1 m du sol. Lessivage de < 0,5 pour cent de la dose passé 0,32 m après 12 mois.
Radosevich et Winterlin (1977)	2,4-D 2,4,5-T ^v	Californie Chaparral	Application de 4,5 kg/ha. Pas de résidu dans le sol après 5 cm de profondeur.

7. LIGNES DIRECTRICES POUR UN MODÈLE D'INTERVENTION DANS LES CAS DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES

Encore une fois, rappelons que la contamination de l'eau souterraine est un phénomène excessivement lent et, qu'une fois que l'eau est contaminée, il faudra souvent un très grand nombre d'années et des coûts énormes pour en restaurer la qualité, même après que la source de pollution ait été éliminée. C'est pourquoi, au chapitre précédent, nous avons développé l'aspect prévention.

Cependant, il n'existe actuellement ni politique ni programme de protection des eaux souterraines contre la contamination par les pesticides, malgré leur usage accru en agriculture. C'est pourquoi le ministère québécois de l'Environnement se trouve confronté à des cas de plus en plus nombreux de contamination. Le caractère inaccoutumé de ces problèmes et leur nombre croissant causent certains tracas puisque bien souvent on se retrouve dépourvu de moyens d'action sûrs et éprouvés. Cette situation est inquiétante car le nombre de cas de contamination rapportés va certainement s'accroître dans les prochaines années.

En conséquence, la présente étude a aussi pour but de faire ressortir les mécanismes contrôlant les phénomènes de contamination et de suggérer un modèle d'intervention. Ce modèle devrait permettre une rationalisation des actions entreprises suite à la découverte d'un cas de contamination des eaux souterraines par les pesticides.

Lorsqu'une contamination est découverte, elle évolue sans doute depuis déjà plusieurs mois, sinon souvent depuis plusieurs années, et toutes les actions correctrices envisageables requièreront un laps de temps au moins aussi long avant que la qualité de l'eau souterraine soit restaurée. La mise en opération des actions correctrices n'exige donc pas un temps de réponse très court, mais on se doit cependant d'aviser le plus tôt possible les usagers du danger potentiel que représente la ressource contaminée. De plus, vu le caractère épisodique de l'épandage des pesticides, il est fort probable qu'au moment de la découverte de la contamination, la campagne d'épandage soit terminée.

7.1 Comment localiser la source et reconnaître l'étendue de la contamination

La première étape d'un modèle d'action rationnel consiste à localiser la source de contamination et à évaluer l'étendue de la zone contaminée. Ces deux informations, une fois connues, aideront à sélectionner les actions les plus appropriées. Ainsi, il sera possible de diminuer ou d'arrêter les épandages nocifs sur la zone (source) identifiée et d'avertir les usagers de l'eau souterraine du danger que la contamination représente.

Pour localiser la source de contamination, il faut tout d'abord évaluer la direction du gradient, c'est-à-dire la direction de l'écoulement de l'eau. La direction d'écoulement des eaux souterraines est approximativement parallèle à celle des eaux de surface. Une estimation plus précise du gradient peut être parfois obtenue à l'aide des niveaux statiques des puits,

à condition qu'il y en ait dans la zone contaminée. Sinon, il sera nécessaire de procéder à des sondages.

Une fois la direction d'écoulement déterminée, il faut observer quels types de sols et de cultures se retrouvent à l'amont du lieu de la découverte de la contamination. La zone source devrait alors être facilement identifiable si elle répond aux critères de la section 6.2. Sinon, il faudra procéder à un échantillonnage à contre-courant et remonter la zone contaminée jusqu'à sa source. Cet échantillonnage peut être effectué dans les puits existants, mais il est préférable d'utiliser des sondages exploratoires qui renseigneront en même temps sur la nature du sous-sol.

Pour reconnaître l'étendue des dégâts, il faut encore procéder par échantillonnage, et la connaissance de la direction d'écoulement constitue alors un outil précieux. En première analyse, il est préférable d'échantillonner selon deux directions perpendiculaires. Une ligne de points d'échantillonnage transversale à angle droit avec la direction d'écoulement permettra de déterminer la largeur de la zone contaminée; une seconde ligne de points d'échantillonnage, longitudinale celle-là, permettra de déterminer la longueur de la zone. Ici encore, une méthode économique consiste à échantillonner l'eau des puits déjà existants. Cependant, les puits existants ne nous renseignent pas sur la stratigraphie; on ne sait pas quel niveau ils exploitent et ils ne permettent pas de déterminer les variations verticales de la concentration. On doit leur préférer les sondages exploratoires. Notons que pour connaître l'emplacement de ces puits déjà existants, on peut consulter l'annuaire des puits et forages de la Direction des eaux souter-

raines et de consommation du ministère de l'Environnement du Québec; on peut aussi tout simplement visiter les propriétaires avoisinants qui, à la campagne, possèdent habituellement un ou plusieurs puits. Notons cependant que ces puits peuvent être contaminés par des vices de construction.

7.2 Comment prévoir l'évolution future de la contamination

C'est à l'étape de la prévision de l'évolution future de la contamination que la différence de comportement des pesticides entre les milieux sol et sous-sol entraîne les conséquences les plus importantes. La facilité et la sûreté des prédictions y sont en effet très contrastantes.

Plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer la persistance d'un pesticide et de ses produits de dégradation dans de nombreux types de sols et dans des conditions environnementales très diverses. Il s'avère que le comportement des pesticides dans le sol est sujet à plusieurs facteurs comme: la formulation du pesticide, le taux et la méthode d'application, les conditions météorologiques au moment de l'application, le type de sol (teneur en argile et en matières organiques), le pH, la teneur en eau et la nature des populations microbiennes. De plus, les mécanismes en vertu desquels ces facteurs influent sur le déplacement et l'élimination d'un composé sont complexes et interdépendants, et bien que certains de ces paramètres exercent une plus grande influence que d'autres sur l'évolution d'un composé, peu d'éléments suffisamment dominants pour permettre une modélisation conceptuelle simple ont été identifiés.

Il y a trop de variables qui entrent en ligne de compte dans la zone du sol pour qu'on puisse effectuer une modélisation conceptuelle quantitative complète permettant d'évaluer la concentration de résidus qu'on peut espérer y retrouver.

À défaut de modèles conceptuels parfaitement adéquats, on peut dans certains cas se satisfaire d'une approche holistique. Ainsi, dans la plupart des études portant sur le déplacement des pesticides dans le sol, l'accent a été mis sur le sort ultime du contaminant plutôt que sur son comportement et son évolution. Cette approche a conduit à l'utilisation de modèles empiriques du type "black box". Ces modèles sont très simples de conception mais doivent être recalibrés pour chaque utilisation particulière; leur transférabilité d'une région à une autre est non seulement problématique, mais elle conduit aussi à des résultats douteux. C'est pourquoi il existe des écarts considérables dans les diverses données publiées en rapport avec la stabilité d'un pesticide dans le sol.

Considérant ainsi l'impossibilité d'effectuer des prédictions quantitatives fiables, la meilleure solution consiste souvent à effectuer des mesures sur le terrain. C'est bien sûr une procédure lente et dispendieuse mais c'est la plus valable, à notre avis, en attendant le développement d'un modèle adéquat du comportement des pesticides dans les sols québécois.

Dans la zone sous-sol, la stabilité des conditions simplifie grandement la tâche de la prédiction. L'emploi d'un des modèles cités au chapitre 5 (voir aussi le chapitre 4 dans Wilson et al., 1985), particulièrement les

modèles analytiques simples, permet une prédiction quantitative de l'évolution de la contamination, dont l'exactitude dépend de la qualité des données utilisées, lesquelles sont souvent entachées d'une incertitude de 10 à 20 pour cent ou plus. Notons qu'à ce sujet, la concentration des pesticides ayant traversé le sol et rejoint la nappe constitue une des données nécessaires à ce calcul, et qu'elle nous fait souvent défaut.

Les renseignements nécessaires à l'utilisation de tels modèles sont de deux types: les données concernant le milieu, et celles concernant le pesticide. D'une part, les données concernant le milieu récepteur d'une contamination par les pesticides peuvent être obtenues à partir des sources déjà citées à la section 6.3. De plus, lorsqu'un puits se révèle contaminé, les informations les plus pertinentes (stratigraphie, niveau piézométrique) sont certes celles provenant de ce puits. Il faut donc rechercher prioritairement ces informations. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit d'un puits de fort débit alimentant un réseau d'aqueduc municipal. La municipalité a probablement un rapport sur la stratigraphie, la qualité de l'eau et les essais de pompage qui peut renseigner sur la porosité et la perméabilité de l'aquifère. Sinon, il peut être indiqué de procéder à un forage d'exploration.

En plus des renseignements fournis par les diverses sources déjà citées, il est très indiqué de procéder à une investigation sur le terrain afin d'identifier directement les sols et les cultures et d'enquêter sur l'utilisation du pesticide découvert dans l'eau souterraine. Il s'agit d'une démarche avantageuse et peu coûteuse en temps et énergie car on peut

se limiter à l'examen de la zone restreinte entourant l'endroit où la contamination s'est révélée.

D'autre part, la plupart des données concernant les propriétés physico-chimiques des pesticides 2,4-D, chlordane et carbofurane ont été tirées de publications du CNRC (CNRC n° 14095, 1975; CNRC n° 16076, 1979; CNRC n° 16741, 1980). Dans le cas de l'atrazine, ces renseignements ont été obtenus à partir du livre de Esser et al. (1978) qui traite des s-triazines. Également, le rapport effectué par Hydro-Québec sur les herbicides (Dubois, 1979) a été d'une grande utilité.

À des fins de modélisation et de prédiction, notons que Kenaga et Goring (1980) ont compilé différentes données sur environ 170 produits organiques susceptibles d'être retrouvés dans l'environnement. Ils ont aussi établi plusieurs relations entre divers paramètres, et notamment entre la solubilité d'un pesticide dans l'eau, son coefficient de distribution avec la matière organique " K_{OC} " et son coefficient de partage octanol-eau " K_{OW} ".

Le gestionnaire aux prises avec un cas de contamination de l'eau souterraine impliquant un pesticide d'usage courant peut donc se référer à ces mêmes ouvrages, ou encore s'informer auprès du fabricant pour obtenir les données pertinentes à l'analyse du problème.

7.3 Les correctifs possibles

Dans la plupart des cas de contamination de l'eau souterraine, il s'est avéré relativement facile de localiser la source de pollution. Toutefois, l'élimination des contaminants dans l'aquifère est un processus long, coûteux et souvent impraticable au niveau économique. Il faut souvent plusieurs années afin de ramener l'aquifère à son état initial et les méthodes permettant d'accélérer la récupération sont coûteuses.

Il faut donc trouver un compromis entre les correctifs mis en oeuvre et leurs coûts associés, et les frais que la contamination, dans son état présent et futur, entraîne pour les usagers de l'eau souterraine. Ce n'est que par l'utilisation de modèles de prédiction que les gestionnaires pourront quantifier les coûts futurs et la vitesse de récupération de la qualité de la nappe.

La revue de littérature nous a permis d'identifier quatre types de mesures correctrices:

- éliminer la source de contamination;
- nettoyer l'aquifère ou confiner la source de contamination;
- traiter l'eau contaminée;
- trouver une source d'eau alternative.

L'approche utilisée la plus couramment lorsqu'on est confronté à un cas de contamination de l'eau souterraine consiste à éliminer la source de pollution le plus rapidement possible, quoique ce ne soit pas toujours possible.

Toutefois, même si la source de pollution est éliminée, le problème de contamination n'en est pas résolu pour autant, étant donné le déplacement généralement lent de l'eau souterraine. La zone contaminée peut donc continuer à s'étendre pendant plusieurs années et parcourir de grandes distances avant de voir ses effets toxiques diminuer.

Il est donc utile d'employer un modèle pour estimer le temps requis pour une récupération acceptable de la qualité, d'autant plus que pendant cette période de récupération, il faut habituellement remplacer, à grands frais, la source d'eau contaminée.

Une autre solution au problème de contamination réside dans l'emprisonnement ou dans l'élimination du polluant. Lorsque la source ne peut être éliminée, le nettoyage de l'aquifère devient en fait une méthode de confinement. Il s'agit habituellement de créer, à l'aide de puits situés en aval de la source, une barrière freinant le déplacement de la contamination. Ces puits-barrières sont utilisés pour pomper hors de l'aquifère les eaux souterraines, qui peuvent ensuite être traitées ou diluées avec les eaux de surface. Il s'agit d'un correctif extrêmement coûteux, surtout dans le cas d'une source diffuse où la barrière devra être assez longue.

Cette technique peut aussi être utilisée comme moyen pour hâter le nettoyage de l'aquifère après que la source de contamination ait été enlevée. Une autre mesure envisageable consiste à traiter l'eau contaminée. Il peut s'agir d'une mesure permanente lorsque la source de contamination ne peut être éliminée, ou ce peut être une mesure temporaire en attendant une récupération acceptable de la qualité de l'eau souterraine. Parmi les traitements possibles, citons la dilution, la filtration sur du charbon actif et l'oxydation.

Dans le cas de pollution diffuse agricole, où l'on risque de retrouver un nombre considérable de puits individuels dans la zone contaminée, l'emploi de petites unités de filtration au charbon actif en attendant la récupération de l'aquifère a été utilisé avec succès dans l'état de New York, comme le rapportent Zaki et al. (1982). Cependant, il faut se méfier, dans le cas du charbon actif, de la contamination du filtre par les bactéries.

Finalement, une autre mesure, qui peut être permanente ou temporaire, consiste à remplacer la source d'eau potable. On peut déplacer le puits hors de la zone contaminée où encore importer de l'eau d'une région voisine à l'aide d'un aqueduc. Soulignons cependant que le coût de construction d'un réseau de distribution d'eau potable dans une zone agricole peut être passablement élevé.

7.4 Démarche à suivre dans le cas d'une pollution des eaux souterraines

Lorsqu'une pollution est signalée, il existe un ensemble d'actions et de décisions à prendre dans un ordre logique. Il semble donc intéressant de présenter un schéma général d'actions et de décisions pouvant s'appliquer à la pollution des eaux souterraines par les pesticides en contexte québécois.

Ainsi, on donne à la figure 7.1, le schéma d'action préconisé par le département des Ressources naturelles de l'État du Michigan. Ce schéma peut être considéré comme un cheminement typique; il pourrait facilement être repris, adapté au Québec et appliqué au cas général de la pollution souterraine.

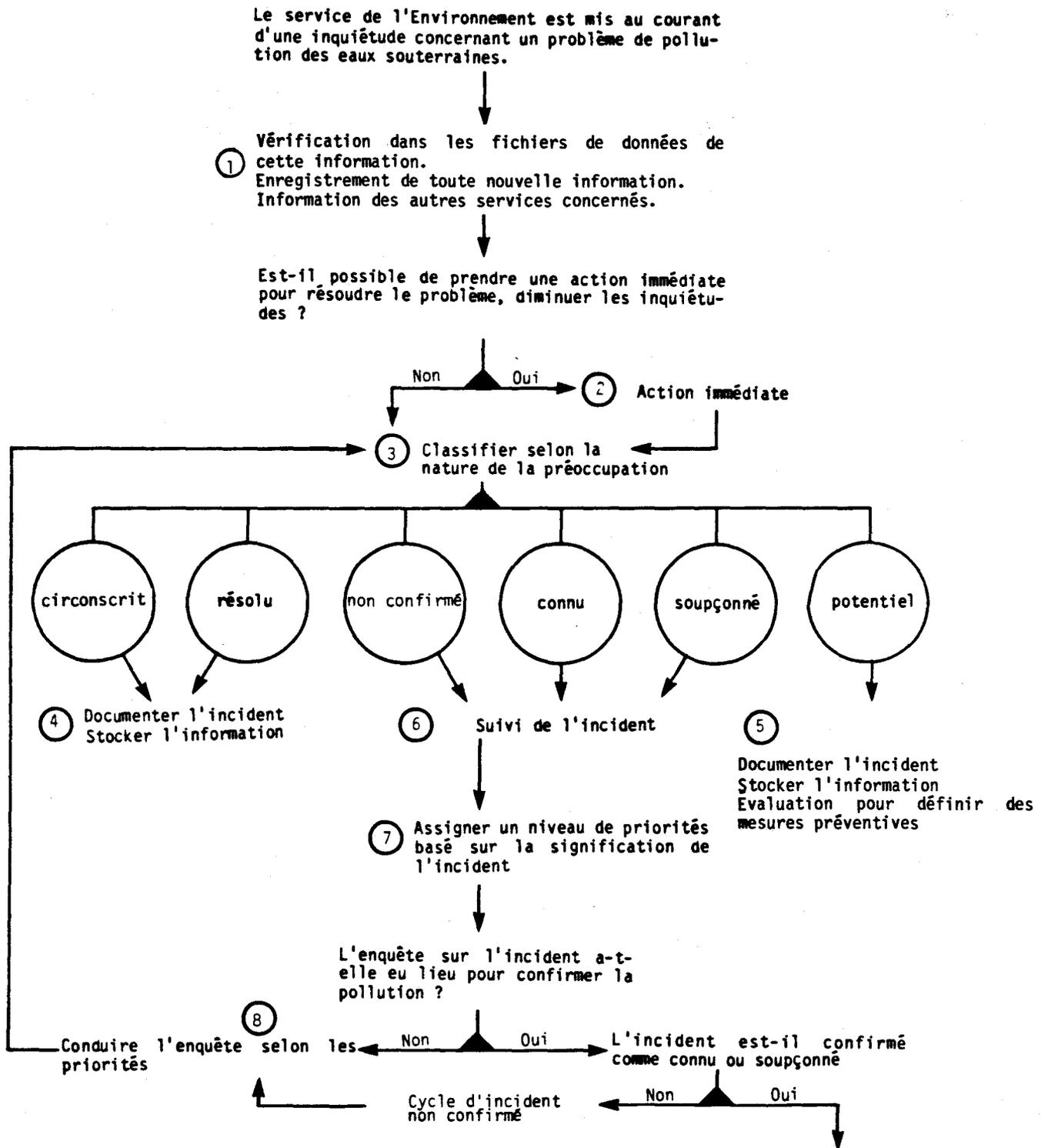


Figure 7.1 : Schéma d'action pour réagir à la connaissance d'un cas de pollution des eaux souterraines (adaptée de Michigan Dept. Nat. Resources, 1982).

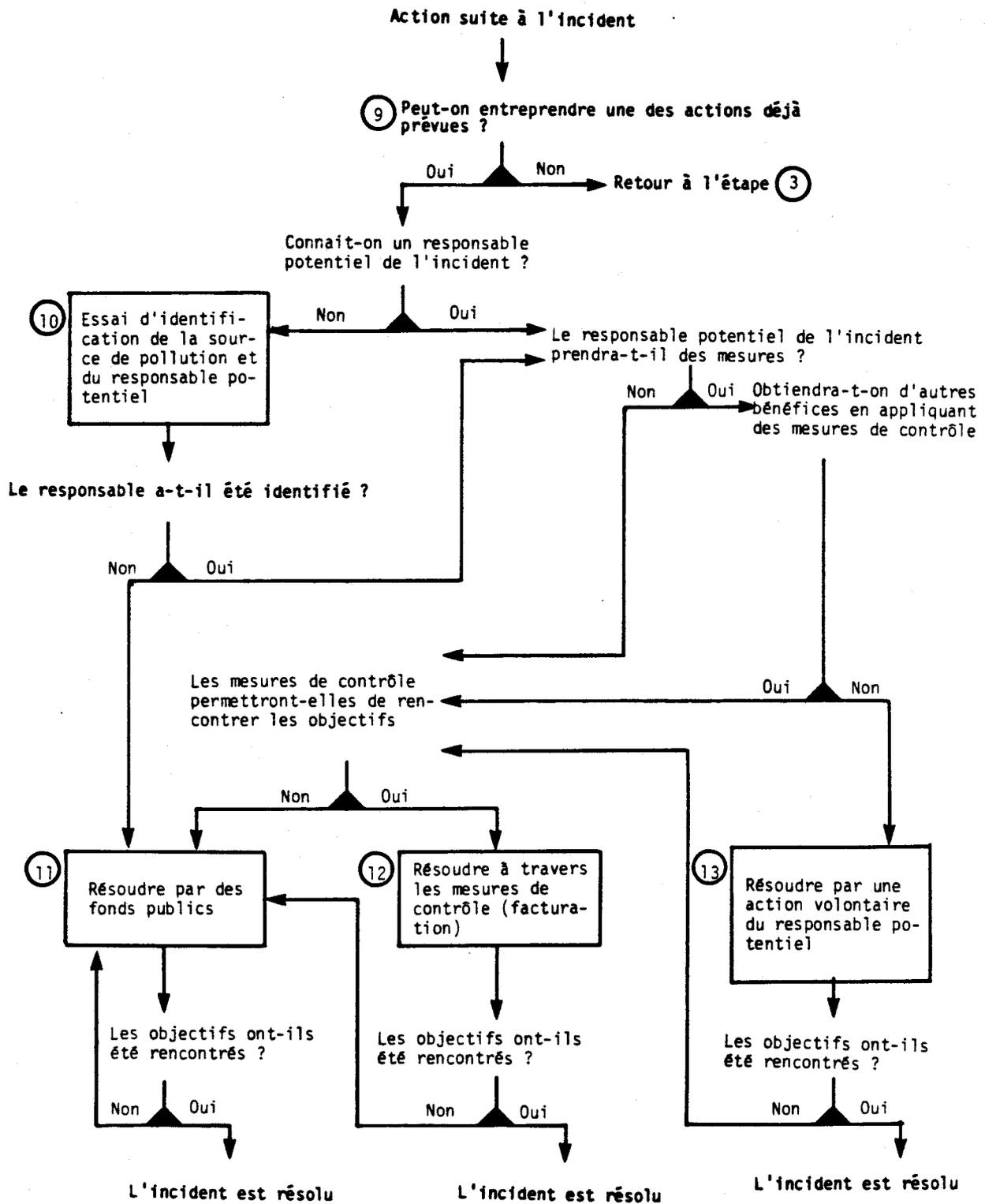


Figure 7.1 (suite) : Schéma d'action pour réagir à la connaissance d'un cas de pollution des eaux souterraines.

8. ÉPILOGUE

L'établissement d'une problématique se base d'abord et avant tout sur la recherche et l'inventaire de ce qui a déjà été fait sur le sujet. Elle se déduit des connaissances acquises et se prolonge dans ce qui reste à connaître. La revue de littérature effectuée dans le cadre du présent travail, bien qu'elle ait permis de répondre à de nombreuses questions, en a cependant laissé plusieurs sans réponse. Cette revue a aussi soulevé des interrogations et montré le grand besoin de réflexions et de recherches supplémentaires. Nous croyons opportun, à la fin de cet effort de synthèse, de soulever les principaux aspects qui, selon nous, devraient faire l'objet d'une attention spéciale à court et moyen terme (un an, cinq ans). Ces aspects concernent les données, les propriétés des pesticides et des sols, ainsi que les modélisations.

8.1 Données

Données hydrogéologiques

Pour pouvoir évaluer la circulation de l'eau et caler des modèles de circulation des eaux souterraines, il faut connaître les caractéristiques hydrogéologiques du domaine étudié. On a constaté que la pauvre qualité et la nature dispersée des données hydrogéologiques actuelles sont un handicap majeur pour l'application des modèles. De plus, on en est venu à la conclusion qu'il serait même difficile de réaliser un inventaire précis et exhaustif sur la disponibilité, la nature et l'évolution de la ressource des eaux souterraines au Québec.

Données sur la qualité de l'eau

Il semble aussi, en ce qui a trait aux données sur la qualité de l'eau souterraine en relation avec la pollution par les pesticides, que les efforts n'ont été faits que lorsqu'il y avait un problème. Cette approche cas par cas ne peut donner qu'une idée partielle de la situation globale et ne permet pas d'entreprendre d'étude préventive et de caler des modèles. Un des buts du présent rapport est justement de soulever le problème et d'indiquer des actions qui pourraient permettre d'y remédier.

Données sur l'épandage

Les données existantes sont globales et consistent en des bilans par région. Dans les études, il est nécessaire de connaître, d'une façon beaucoup plus précise, les quantités épandues et les pratiques d'épandage.

Recommandations

- 1° Définir, à partir des connaissances actuelles et des modélisations conceptuelles des processus, les données nécessaires aux études sur l'évolution, le cheminement et le destin des pesticides.
- 2° Définir des plans d'échantillonnage (nombre de sites, fréquence temporelle, distribution spatiale) tenant compte des problèmes de calibration des modélisations de processus.
- 3° Poursuivre et élaborer davantage le plan d'échantillonnage de base pour l'ensemble du Québec, afin d'améliorer les inventaires et la connaissance de la ressource en quantité et en qualité.

8.2 Propriétés des pesticides et des sols

Tout au long de cette étude, il a été difficile, voire impossible, d'établir un lien quantitatif précis entre les propriétés des sols et celles des pesticides pour définir quantitativement et précisément un site potentiellement dangereux.

On a noté un contraste important entre, d'une part, les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire ou encore lors d'études sur le terrain avec de petites superficies et, d'autre part, les observations en régions agricoles. En effet, des pesticides appliqués selon les pratiques recommandées par le fabricant, et sur les sols suggérés, ont néanmoins été retrouvés dans la nappe alors qu'ils n'auraient pas dû l'atteindre. Il existerait au moins deux explications possibles:

- d'un point de vue hydraulique: l'hétérogénéité hydrogéologique des surfaces et l'existence de cheminements hydrauliques privilégiés vers la nappe (court-circuit);
- d'un point de vue chimique: la lenteur des processus d'adsorption sur le terrain; l'équilibre d'adsorption n'étant pas atteint, les produits sont moins adsorbés et donc plus mobiles que prévu.

Recommandations

- 1° Choisir des sites types, où des études élaborées seront conduites en vue d'identifier et de quantifier les principaux facteurs qui régissent le transport des pesticides dans les sols pour des conditions de terrain et de climat typiques au Québec.
- 2° Réévaluer les méthodes d'accréditation des pesticides et les situer dans un contexte réel d'utilisation, plus que sur des essais de laboratoire.
- 3° Effectuer sur le terrain des études pour vérifier les procédures d'utilisation préconisées par les fabricants de pesticides.
- 4° Expérimenter des pratiques d'épandage pour en trouver qui soient conformes au danger potentiel d'utilisation.
- 5° Sensibiliser les utilisateurs au danger et aux pratiques d'épandage.

8.3 Modélisation

Comme on a pu le constater, beaucoup d'études ont été réalisées sur la modélisation de l'écoulement de l'eau dans la zone saturée et dans la zone non saturée. Les modélisations dans la zone vadose sont très difficiles et n'ont pas encore la précision désirée.

Dans la zone saturée, il est encore très difficile d'évaluer et de mesurer la dispersion; on a aussi encore de la difficulté à modéliser l'hétérogénéité des milieux. Dans la zone vadose, on a de la difficulté à modéliser l'advection, ce qui implique une plus grande difficulté pour la dispersion.

Pour l'adsorption-désorption, on utilise encore des modèles très simples. Pour la dégradation, qui englobe plusieurs processus, on utilise, là aussi, des modèles très simples dont en plus, les paramètres et les coefficients sont difficiles à évaluer.

Recommandations

- 1° Poursuivre le développement de modèles dans la zone vadose.
- 2° Instrumenter des sites pour mieux comprendre les mécanismes de transport des pesticides dans la zone vadose.
- 3° S'attaquer résolument à la modélisation des phénomènes d'adsorption et de dégradation.
- 4° Effectuer des applications de ces modélisations à des cas types au Québec.

8.4 Conclusion

Si l'on se situe d'une façon encore plus particulière dans la problématique au Québec de la contamination des eaux souterraines par les pesticides, on se doit de recommander:

- 1° des études sur la transposition au contexte québécois des normes caractérisant le danger potentiel de contamination par un pesticide donné;
- 2° des études sur le danger potentiel de pollution par les pesticides en fonction des propriétés des sols;
- 3° l'exploitation des études de cas de contamination déjà réalisées au Québec, pour augmenter la compréhension des phénomènes et des processus;
- 4° l'application au Québec des modélisations existantes sur des cas types;
- 5° des études sur l'impact du climat froid du Québec (météorologie, gel de sol, etc.) sur le destin des pesticides;
- 6° des études de l'effet des pratiques agricoles sur le destin des pesticides;
- 7° l'établissement de cartes de vulnérabilité des sols.

RÉFÉRENCES

- ARMSTRONG, D.E., CHESTERS, G. et R.F. HARRIS (1967).
"Atrazine hydrolysis in soil", dans Soil Sci. Soc. Am. Proc.,
31: 61-66.
- BAILEY, G.W. et J.L. WHITE (1970).
"Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil", dans Residue Review, 32: 29-92.
- BAROVIC, G. et P.W. BOOCHS (1981).
"Two- and three-dimensional mathematical models of contaminant movement in groundwater", dans Quality of groundwater, Studies in Environmental science, 17: 849-855.
- BAUGHMAN, G.L. et L.A. BURNS (1980).
Transport and transformation of chemicals: a perspective, dans The handbook of environmental chemistry, O. Hutzinger [Ed.], Springer-Verlag, Berlin, vol. 2, Part A, p. 1-17.
- BEST, J.A. et J.B. WEBER (1974).
"Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach", dans Weed Sci., 22: 364-373.
- BONAZOUNTAS, M. (1983).
Soil and groundwater fate modeling, dans Fate of chemicals in the environment, ACS Symposium Series no 225: 41-65.
- BRANDAU, E.G. (1975).
Mobility of FMC33297 in soil, FMC Corporation, M-3703.
- BROOKS, G.T. (1972).
Chlorinated insecticides, volume 2: Biological & environmental aspects, CRC Press, Cleveland, p. 63-89.
- BROOKS, G.T. (1974).
Chlorinated insecticides, volume 1: Technology & application, CRC Press, Cleveland, p. 85-158.
- BURNSIDE, O.C., FENSTER, C.R. et G.A. WICKS (1963).
"Dissipation and leaching of monuron, simazine and atrazine in Nebraska soils", dans Weeds, 11: 209-213.
- CNRC (1975).
Chlordane: ses effets sur les écosystèmes canadiens et sa chimie, Sous-comité des pesticides et substances apparentées, rapport CNRC n° 14095, 192 p.
- CNRC (1979).
Herbicides phénoxy - analyse de leurs effets sur l'état de l'environnement accompagnée de critères scientifiques à l'égard de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD), Sous-comité des pesticides et substances apparentées, rapport CNRC n° 16076, 452 p.

- CNRC (1980).
Carbofurane: critères pour interpréter les effets de son utilisation sur l'état de l'environnement, Sous-comité des pesticides et substances apparentes, rapport CNRC n° 16741, 184 p.
- COHEN, S.Z., CREEGER, S.M., CARSEL, R.F. et C.G. ENFIELD (1984).
Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses, ACS Symposium Series, n° 259: 297-325.
- DE SMEDT, F. (1981).
Solute transfer through unsaturated media, dans Quality of groundwater, Studies in Environmental science, 17: 1011-1016.
- DUBOIS, D. (1979).
Les herbicides et l'environnement, Hydro-Québec, Direction de l'environnement, Ecologie biophysique, 225 p.
- EDWARDS, C.A. (1966).
"Insecticide residues in soils", dans Residue Rev., 13: 83-133.
- EDWARDS, C.A. (1973).
Persistent pesticides in the environment, CRC Press, 2° édition, Cleveland.
- ENFIELD, C.G., CARSEL, R.F., COHEN, S.Z., TO PHAN et D.M. WALTERS (1982).
"Approximating pollutant transport to groundwater", dans Groundwater, 20: 711-722.
- ENVIRONNEMENT QUÉBEC (1954) (1980) (1979).
- ESSER, H.O., DUPUIS, G., EBERT, E., VOGEL, C. et G.J. MARCO (1978).
Chemistry, degradation & mode of action, dans S-Triazines, chap. 2. P.C. Kenney & D.D. Kaufman [Ed.], 2° édition, p. 129-189.
- FAUST, C.R., SILKA, L.R. et J.W. MERCER (1981).
"Computer modeling and groundwater protection", dans Groundwater, 19: 362-365.
- FRIED, J.J. (1981).
"Groundwater pollution mathematical modelling: improvement on stagnation ?", dans Sci. Tot. Environ., 21: 283-298.
- FRIED, J.J. et M.A. COMBARNOUS (1971).
"Dispersion in porous media", dans Advances in Hydroscience, 7: 169-282.
- GARRETT, D., MAXEY, F.P. et H. KATZ (1975).
The impact of intensive application of pesticides and fertilizers on underground water recharge areas which may contribute to drinking water supplies, USEPA, Preliminary report, Washington, D.C., NTIS PB-251-181, 107 p.

- GETZIN, L.W. (1973).
"Persistence and degradation of carbofuran in soil", dans Environ. Entomol., 2: 461-467.
- GORING, C.A.I. et J.W. HAMAKER (1972).
Organic chemicals in the soil environment. Volume 1, Marcel Dekker Inc., New York.
- GREEN, R.E. (1974).
Pesticides-clay-water interactions, dans Pesticides in soil and water, W.D. Guenzi [Ed.], Soil Science Society of America, Wisconsin.
- GROVER, R. et A.E. SMITH (1974).
"Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and decamba", dans Can. J. Soil Sci., 54: 179-186.
- GUENZI, W.D., BEARD, W.E. et F.G. VIETS (1971).
"Influence of soil treatment on persistence of six chlorinated hydrocarbon insecticides in the field", dans Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35: 910-913.
- HALL, J.K. et N.L. HARTWIG (1978).
"Atrazine mobility in two soils under conventional tillage", dans J. Environ. Qual., 7: 63-68.
- HAMMONS, R.H. (1977).
Atrazine persistence in a Valentine loamy fine sand profile, M.S. Thesis, Univ. of Nebraska, NTIS PB-291-492, 48 p.
- HAQUE, R. et R. SEXTON (1968).
"Kinetic and equilibrium study of the adsorption of 2,4-D on some surfaces", dans J. Colloid Interface Sci., 27: 818-827.
- HARRIS, C.I. (1967).
"Fate of 2-chloro-s-triazine herbicides in soil", dans J. Agr. Food Chem., 15: 157-162.
- HARRIS, C.I., KAUFMAN, D.D., SHEETS, T.J., NASH, R.G. et P.C. KEARNEY (1968).
"Behavior and fate of s-triazines in soils", dans Adv. Pest. Control Res., 8: 1-55.
- HARRIS, C.I. et G.F. WARREN (1964).
"Adsorption and desorption of herbicides by soil", dans Weeds, 12: 120-124.
- HARRIS, C.R. (1973).
Behaviour and persistence of heptachlor, technical chlordane and AG-chlordane (HCS-3260) in soils, dans Review of the status of chlordane and heptachlor with regard to their use in the Province of Ontario, Pesticides advisory committee, p. IV-9 à IV-18.

- HILL, D.W. et P.L. McCARTY (1967).
"Anaerobic degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides",
dans J. Water Pollut. Contr. Fed., 39: 1259-1277.
- HILTBOLD, A.E. et G.A. BUCHANAN (1977).
"Influence of soil pH on persistence of atrazine in the field", dans
Weed Sci., 25: 515-520.
- HOEKS, J. (1981).
"Analytical solutions for transport of conservative and nonconservative
contaminants in groundwater systems", dans Water Air Soil Pollut.,
16: 339-350.
- JURY, W.A., SPENCER, W.F. et W.J. FARMER (1983).
Hazard assesement of chemicals, Current developments, volume 2.
Academic Press, New York, p. 1-41.
- KARICKHOFF, S.W. (1979).
Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments, dans
Contaminants & sediments, vol. II: Transport, fate & case studies.
Ann Arbor Science Publ. Inc., p. 193-205.
- KAUFMAN, D.D. (1974).
Degradation of pesticides by soil microorganisms, dans Pesticides in
soil and water, W.G. Guenzi [Ed.], Soil Science Society of America,
Wisconsin, p. 133-243.
- KENAGA, E.E. et C.A.I. GORING (1980).
Relationships between water solubility soil sorption, octanol-water
partitioning, and concentration of chemicals in biota, dans J.G.
Eaton, P.R. Parrish et A.C. Henricks [Eds.], Aquatic toxicology, ASTM
Special Publ. n° 707, American Society for Testing and Materials,
Philadelphia, p. 78-115.
- KONIKOW, L.F. (1981).
Role of numerical simulation in analysis of groundwater quality
problems, dans Quality of groundwater. Studies in Environmental
science, 17: 823-836.
- KUHR, R.J. et H.W. DOROUGH (1974).
Carbamate insecticides: chemistry, biochemistry & toxicology, CRC
Press, Boca Raton, Florida.
- LASSITER, R.R., BAUGHMAN, G.L. et L.A. BURNS (1978).
Fate of toxic organic substances in the aquatic environment, dans
State-of-the-Art in Ecological modelling, 7: 219-246.
- LEISTRA, M. et J.H. SMELT (1981).
Computer simulation of leaching of aldicarb residues from arable soils
in winter, dans Quality of groundwater. Studies in Environmental
science, 17: 941-952.

- LUCKNER, L. et C. NITSCHÉ (1981).
Mathematical conceptual modelling and simulation of migration process in soil water zones, dans Quality of groundwater. Studies in Environmental science, 17: 963-971.
- MICHIGAN DEPARTMENT NATURAL RESOURCES (1982).
Groundwater management strategy for Michigan: draft response and incident tracking procedures, Michigan Dept. Nat. Resour., Water Quality Division, Lansing, Michigan. Rapport No MI-DNR-GW-82-05, NTIS PB-83-116-087, 18 p.
- MILES, J.R.H. (1973).
Chemical and microbial degradation of heptachlor and heptachlor epoxide, dans Review of the status of chlordane and heptachlor with regard to their use in the province of Ontario, Pesticides advisory committee, Ontario Ministry of Environment, p. IV-1 - IV-6.
- MILLER, R.W. et D.S. FAUST (1972).
Sorption from aqueous solutions by organic clays: 2,4-D by benton 24, dans Fate of organic pesticides in the aquatic environment, Advances in chemistry series No 111, American chemical society, Washington, D.C., p. 121-133.
- OGATA, A. (1970).
Theory of dispersion in a granular medium, U.S. Geological Survey, Professional Paper, 411-I, 96 p.
- PALMERE, R.M., PERSICKETTI, M., et C.L. FITZGERALD (1977).
Photodecomposition of carbuforan, FMC Corporation, report P-0157.
- PICKENS, J.F. et R.W. GILLHAM (1980).
"Finite element analysis of solute transport under hysteretic unsaturated flow conditions", dans Water Resour. Res., 16: 1071-1078.
- PICKENS, J.F. et G.E. GRISAK (1981).
"Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer", dans Water Resour. Res., 17: 1191-1211.
- RADOSEVICH, S.R. et W.L. WINTERLIN (1977).
"Persistence of 2,4-D and 2,4,5-T in chaparral vegetation and soil", dans Weed Sci., 25: 423-425.
- RAO, P.S.C. et J.M. DAVIDSON (1982) (éditeurs)
Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review, Soil Science Dept., Florida University, rapport n° EPA-600/3-83-060, NTIS PB82-256884, 341 p.
- RUBIN, J. (1983).
"Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions", dans Water Resour. Res. 19: 1231-1252.

- SAUTY, J.P. (1978).
"Identification des paramètres du transport hydrodispersif dans les aquifères par interprétation de traçages en écoulement cylindrique convergent ou divergent", dans J. Hydrol., 39: 69-103.
- SCHWARTZ (1977).
"Macroscopic dispersion in porous media: The controlling factors", dans Water Resour. Res., 13: 743-752.
- SEGOL, G. (1977).
A three-dimensional Galerkin-finite element model for the analysis of contaminant transport in saturated-unsaturated porous media, dans Finite elements in water resources, Pentech Press, London, p. 2.123-2.144.
- SINGH, R.N. et S.N. RAI (1981).
Steady state model of advection and diffusion of contaminants in an inhomogeneous aquifer, dans Quality of groundwater, Studies in Environmental science, 17: 1007-1010.
- SKIPPER, H.K., GILMOUR, C.M. et W.R. FURTICK (1967).
"Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils", dans Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31: 653-656.
- SKIPPER, H.D., VOLK, V.V., MORTLAND, M.M. et K.V. RAMAN (1978).
"Hydrolysis of atrazine on soil colloids", dans Weed Sci., 26: 46-51.
- SPALDING, R.F., JUNK, G.A. et J.J. RICHARD (1980).
"Pesticides in groundwater beneath irrigated farmland in Nebraska, August 1978", dans Pesticides Monitoring J., 14: 70-73.
- STUMM, W. (1982).
"Surface chemical theory as an aid to predict the distribution and fate of trace constituents and pollutants in the aquatic environment", dans Water Sci. Technol., 14: 481-491.
- VENKATESWARLU, K., SIDDARAME-GOWDA, T.K. et N. SETHUNATHAN (1977).
"Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils", dans J. Agric. Food Chem., 25: 533-536.
- WEBER, J.B. (1972).
Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems, dans Fate of organic pesticides in the aquatic environment, Advances in chemistry series n° 111, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 55-113.
- WEHTJE, G., LEAVITT, J.R.C., SPALDING, R.F., MIELKE, L.N. et J.S. SCHEPERS (1981).
"Atrazine contamination of groundwater in the Platte valley of Nebraska from non-point sources", dans Sci. Tot. Environ., 21: 47-61.

WEHTJE, G.R., SPALDING, R.F., BURNSIDE, D.C., LOWRY, S.R. et J.R.C. LEAVITT (1983).

"Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions", dans Weed Sci., 31: 610-618.

WEIDNER, C.W. (1974).

Degradation in groundwater and mobility of herbicides, M.S. Thesis, Univ. of Nebraska, NTIS PB-239-242, 69 p.

WILSON, D.M. et P.C. OLOFFS (1973).

"Persistence and movement of α - and γ -chlordane in soils following treatment with high-purity chlordane (Velsicol HCS-3260)", dans Can. J. Soil. Sci., 53: 465-472.

WILSON, L., ISABEL, D., VILLENEUVE, J.P. et P.G.C. CAMPBELL (1985).

Étude de la compréhension des phénomènes de contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides. INRS-Eau, rapport scientifique, 310 p. (pour le ministère de l'Environnement du Québec).

ZAKI, M.H., MORAN, D. et D. HARRIS (1982).

"Pesticides in groundwater: the aldicarb story in Suffolk county, N.Y.", dans Am. J. Public Health, 72: 1391-1395.