

Record Number:

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

Author Role:

Title, Monographic: Étude de la compréhension des phénomènes de 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: 1986

Original Publication Date: Août 1986

Volume Identification:

Extent of Work: x, 311

Packaging Method: pages

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche

Series Volume ID: 178

Location/URL:

ISBN: 2-89146-176-2

Notes: Rapport annuel 1986-1987

Abstract: Rapport rédigé pour Environnement Québec
50.00\$

Call Number: R000178

Keywords: rapport/ ok/ dl

ÉTUDE DE LA COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES
DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES AU QUÉBEC
PAR LES PESTICIDES

Rapport no 178

par

Lucie Wilson

Denis Isabel

P.G.C. Campbell

Jean-Pierre Villeneuve

INRS-Eau, Université du Québec, C.P. 7 500, Sainte-Foy (Québec) G1V 4C7

Août 1986

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
0. Le destin des pesticides dans l'eau souterraine	2
Chapitre 1: Les processus de transport	7
1.1 Le milieu souterrain	8
1.2 Le transport en milieu saturé	18
1.3 Le transport en milieu non saturé	23
Chapitre 2: PROCESSUS PHYSIQUES ET BIOCHIMIQUES	27
2.1 Introduction	28
2.2 Processus physiques	29
2.2.1 Volatilisation	29
2.2.1.1 Principe	29
2.2.1.2 Facteurs qui influencent le processus	30
2.2.2 Adsorption	32
2.2.2.1 Principe	32
2.2.2.2 Composition du sol	32
A. Structure des argiles	33
1. Groupe de la kaolinite	34
2. Groupe de la montmorillonite	34
B. Structure de la matière organique	37
C. Autres constituants	39
2.2.2.3 Mécanismes d'adsorption	40
A. Forces de Van der Waals	41
B. Liaisons hydrogènes	41
C. Protonation	45
D. Échange ionique	45
E. Transfert de charge	47
F. Complexation	48
2.2.2.4 Facteurs qui influencent le processus	50
A. Caractéristiques physico-chimiques du pesticide	50

B. Caractéristiques physiques du sol	52
2.2.2.5 Mobilité	56
2.2.3 Lessivage	59
2.2.3.1 Principe	59
2.2.3.2 Facteurs qui influencent le processus	60
2.2.4 Photodécomposition	62
2.3 Processus biochimiques	64
2.3.1 Dégradation chimique	64
2.3.2 Dégradation biologique	66
2.3.2.1 Principe	66
2.3.2.2 Facteurs qui influencent le processus	68
2.3.3 Dégradations chimiques et biologiques	71
2.3.4 Dégradation par les plantes	72
Chapitre 3: ÉVALUATION DU DEVENIR DES QUATRE PESTICIDES CHOISIS	75
3.1 Introduction	76
3.2 2,4-D	77
3.2.1 Principales caractéristiques du 2,4-D	77
3.2.1.1 Propriétés physico-chimiques	77
3.2.1.2 Formulations	79
3.2.2 Volatilisation	82
3.2.3 Adsorption	83
3.2.4 Mobilité et lessivage	86
3.2.5 Dégradation chimique	87
3.2.6 Dégradation biologique	89
3.2.6.1 Aperçu général	89
3.2.6.2 Facteurs qui influencent le processus	91
3.2.6.3 Mécanismes de dégradation	92
3.2.6.4 Dégradation en milieu anaérobie	97
3.2.7 Dégradation par les plantes	97
1. Dégradation de la chaîne latérale	98
2. Allongement de la chaîne latérale	100
3. Hydroxylation du noyau aromatique	100
4. Conjugaison avec des constituants végétaux	102
5. Clivage du noyau aromatique	104
6. Formation de métabolites non identifiés	104
7. Hydrolyse des esters phénoxyacétiques	104

3.2.8	Photodécomposition	106
3.3	Atrazine	106
3.3.1	Principales caractéristiques de l'atrazine	106
3.3.1.1	Propriétés physico-chimiques	106
3.3.1.2	Formulations	109
3.3.2	Volatilisation	110
3.3.3	Adsorption	110
3.3.4	Mobilité et lessivage	113
3.3.5	Dégradation chimique	114
3.3.6	Dégradation biologique	117
3.3.6.1	Mécanismes de dégradation	117
1.	Hydrolyse	117
2.	Désalkylation	118
3.	Désamination	122
4.	Clivage du noyau aromatique	123
3.3.6.2	Influence de l'adsorption sur la dégradation	124
3.3.6.3	Dégradation en milieu anaérobie	125
3.3.7	Dégradation par les plantes	127
1.	Désalkylation	127
2.	Désamination	128
3.	Clivage du noyau aromatique	129
4.	Conjugaison avec constituants végétaux	130
5.	Hydrolyse	132
3.3.8	Photodécomposition	134
3.4	Chlordane	135
3.4.1	Principales caractéristiques du chlordane	135
3.4.1.1	Composition chimique du chlordane technique	135
3.4.1.2	Nomenclature	139
3.4.1.3	Propriétés physico-chimiques	142
3.4.1.4	Formulations	143
3.4.2	Volatilisation	143
3.4.3	Adsorption	146
3.4.4	Mobilité et lessivage	147
3.4.5	Dégradation chimique et biologique du chlordane	149
3.4.5.1	Aperçu général	149
3.4.5.2	Dégradation de l'heptachlore	151

Mécanisme 1.	154
Mécanisme 2.	155
Mécanisme 3.	156
3.4.5.3 Dégradation du AG-chlordane	157
3.4.5.4 Dégradation du trans-nonachlore	160
3.4.5.5 Dégradation en milieu anaérobique	163
3.4.6 Dégradation par les plantes	165
3.4.6.1 Dégradation du chlordane	165
3.4.6.2 Dégradation de l'heptachlore	166
3.4.7 Photodécomposition	169
3.5 Carbofurane	170
3.5.1 Principales caractéristiques du carbofurane	170
3.5.1.1 Propriétés physico-chimiques	170
3.5.1.2 Formulations	171
3.5.2 Volatilisation	174
3.5.3 Adsorption	174
3.5.4 Mobilité et lessivage	176
3.5.5 Dégradation chimique et biologique	177
3.5.5.1 Mécanismes de dégradation	177
3.5.5.2 Dégradation en milieu anaérobique	183
3.5.6 Dégradation par les plantes	184
3.5.7 Photodécomposition	189
Chapitre 4: LES MODÈLES MATHÉMATIQUES	191
4.1 Les principes de la modélisation mathématique	192
4.2 Les modèles de chaque processus important	196
4.2.1 L'advection	197
4.2.2 La dispersion	203
4.2.3 Adsorption-désorption	213
4.2.4 Dégradation	228
4.3 La résolution des systèmes	231
4.4 Utilisations et limitations des modèles	235
4.5 Quelques modèles analytiques simples	240
Chapitre 5: GUIDE DE PRÉPARATION D'UN INVENTAIRE DES ZONES POTENTIELLES DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES	247

5.1	Les processus importants et les facteurs de contamination associés	251
5.1.1	L'advection	251
5.1.2	L'adsorption	254
5.1.3	Dégradation	255
5.1.4	Caractérisation d'un site dangereux	257
5.2	La structure d'une zone dangereuse	258
5.2.1	La pédologie des zones à risque	258
5.2.2	L'hydrogéologie des zones à risque	259
5.3	Les sources de renseignement	261
5.4	Application aux quatre pesticides étudiés	264
5.4.1	2,4-D	266
5.4.2	Atrazine	268
5.4.3	Chlordane	271
5.4.3	Carbofurane	273
Chapitre 6:	LIGNES DIRECTRICES POUR UN MODÈLE D'INTERVENTION DANS LES CAS DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE PAR LES PESTICIDES	275
6.1	Comment localiser la source et reconnaître l'étendue de la contamination	277
6.2	Comment prévoir l'évolution future de la contamination	279
6.3	Les correctifs possibles	283
	Bibliographie	287

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1:	Propriétés physiques et chimiques du 2,4-D (CNRC no 16076, 1979)	78
Tableau 3.2:	Propriétés physiques et chimiques de l'atrazine (Esser <u>et al.</u> , 1978)	107
Tableau 3.3:	Identification par CPGL des constituants du chlordane technique (Cochrane <u>et al.</u> , 1973)	138
Tableau 3.4:	Composition approximative du chlordane technique (veisicol, 1971)	140
Tableau 3.5:	Nomenclature des composés du chlordane technique et des métabolites apparentés (CNRC n° 14095, 1975)	141
Tableau 3.6	Propriétés physiques du chlordane technique (CNRC n° 14095, 1975)	144
Tableau 3.7:	Analyse des études du chlordane technique et d'AG-chlordane un an après l'application (taux 895.5 kg/km ²) (Ontario, min. de l'Env., 1973)	159
Tableau 3.8:	Propriétés physiques et chimiques du carbofurane (Kuhr et Dorough, 1974)	172
Tableau 4.1:	Coefficients de perméabilité de différents matériaux	199
Tableau 4.2	Porosité de différents matériaux	201
Tableau 4.3		222

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Cycle hydrologique	9
Figure 1.2:	Zones du milieu souterrain	11
Figure 1.3:	Différents types de nappes (Tiré de Davis et De-Wiest (1966) p. 44	13
Figure 1.4:	L'expérience de Darcy (Tiré de Davis et De-Wiest (1966) p. 157	17
Figure 1.5:	Mécanismes de la dispersion (Tiré de Fried et Ombarnous (1971) p. 177	21
Figure 1.6:	Les pores en cul-de-sac	22
Figure 1.7:	Image au temps t d'un milieu saturé sur le trajet d'une contamination provenant d'une source de concentration constante C_0	25
Figure 1.8:	Évolution de la concentration à une distance x d'une source de concentration constante C_0	26
Figure 2.1:	Structure de la kaolinite (Weber, 1972)	35
Figure 2.2:	Structure de la montmorillonite (Weber, 1972)	36
Figure 2.3:	Structure hypothétique d'une molécule d'acide humique (Weber, 1972)	38

Figure 2.4:	Adsorption d'une s-triazine sur la matière organique par liaisons hydrogènes (De Haan, 1976)	43
Figure 2.5:	Adsorption de différentes molécules à la surface de l'argile par le biais de liaisons hydrogènes (Green, 1974)	44
Figure 2.6:	Adsorption d'une s-triazine par protonation (De Haan, 1976)	46
Figure 2.7:	Adsorption par complexation d'une s-triazine sur la matière organique (Hamaker et Thompson, 1972)	49
Figure 3.1:	Principaux sels d'amine du 2,4-D (Dubois, 1979)	80
Figure 3.2:	Principaux esters du 2,4-D (Dubois, 1979)	81
Figure 3.3:	Mécanisme de dégradation du 2,4-D par les espèces <i>Arthrobacter</i> et <i>Pseudomonas</i> (Loos, 1974)	93
Figure 3.4:	Voie possible de dégradation du 2,4-D par les espèces <i>Pseudomonas</i> (Loos, 1975)	94
Figure 3.5:	Mécanisme de dégradation du 2,4-D par <i>Arthrobacter</i> (Loos, 1975)	96
Figure 3.6:	Dégradation de la chaîne latérale du 2,4-D (Loos, 1975)	99

Figure 3.7:	Hydroxylation du noyau aromatique du 2,4-D (Loos, 1975)	101
Figure 3.8:	Conjugués du 2,4-D détectés dans les végétaux (Loos, 1975)	103
Figure 3.9:	Hydrolyse de l'atrazine (Lee Wolfe <u>et al.</u> , 1976)	115
Figure 3.10:	Désalkylation des chaînes latérales de l'atrazine (Esser <u>et al.</u> , 1978)	119
Figure 3.11:	Dégradation biologique de l'atrazine (Khan et Marriage, 1977)	120
Figure 3.12	Conjugaison de l'atrazine (Esser <u>et al.</u> , 1978)	131
Figure 3.13:	Mécanisme de dégradation de l'atrazine dans des plants de maïs (Esser <u>et al.</u> , 1978)	133
Figure 3.14:	Procédé de fabrication du chlordane technique (CNRC n° 14095, 1975)	136a
Figure 3.15:	Mécanismes de dégradation chimique et microbienne de l'heptachlore (CNRC n° 14095, 1975)	152
Figure 3.16:	Mécanismes de dégradation chimique et microbienne de l'heptachlore (Miles, 1973)	153
Figure 3.17:	Structures stéréochimiques des deux isomères du nonachlore (CNRC n° 14095, 1975)	161

Figure 3.18:	Mécanismes et produits de déshydrochloration des isomères du chlordane et du nonachrore) (CNRC n° 14095, 1975)	162
Figure 3.19:	Dégradation des isomères du chlordane dans la luzerne (CNRC n° 14095, 1975)	167
Figure 3.20:	Métabolites du trans-chlordane dans le chou et la carotte (CNRC n° 14095, 1975)	168
Figure 3.21:	Hydrolyse chimique du carbofurane (Still et Herrett, 1974)	178
Figure 3.22:	Position du C ¹⁴ lors du marquage sur le noyau aromatique du carbofurane (Knaak <u>et al.</u> , 1970)	180
Figure 3.23:	Voies de dégradation probables du carbofurane dans le sol (CNRC n° 16741, 1980)	182
Figure 3.24:	Voies de dégradation possibles du carbofurane dans les plantes (CNRC n° 16741, 1980)	185
Figure 3.25:	Métabolites retrouvés dans la luzerne (Knaak <u>et al.</u> , 1970)	188
Figure 4.1:	Coupe verticale d'un problème simple de contamination	242
Figure 4.2:	Solution analytique du modèle d'advection-dispersion	244

INTRODUCTION

INTRODUCTION

0. LE DESTIN DES PESTICIDES DANS L'EAU SOUTERRAINE

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. Ainsi, il n'est pas rare de rencontrer des gens qui véhiculent de fausses représentations du milieu souterrain où l'imagerie populaire aime voir des lacs et des rivières souterraines coulant librement. C'est que le souterrain est toujours entouré de mystères et de craintes. N'est-ce pas l'endroit où l'on situe l'enfer!

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 s'y rattachant sont inconnus de la population.

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 presque toujours de s'accumuler dans l'environnement.

C'est ainsi que l'agriculture a augmenté ses rendements par l'utilisation, entre autres techniques, de l'épandage de pesticides (herbicides, fongicides, insecticides) qui permettent le contrôle des nuisances. Ainsi, 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.

C'est que le mouvement des eaux souterraines est très lent. Ainsi, une eau contaminée aujourd'hui et qui s'infiltre ne refera peut-être pas surface avant plusieurs années de voyage souterrain. Donc, un problème de contami-

nation 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 font que commencer 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 parmi 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; et 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 et de transformation?
- Quels sont les produits finals de ces transformations et leur toxicité?
- A 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 un outil puissant d'analyse des problèmes de contamination de l'eau souterraine seront traité abondamment au chapitre 4.

Auparavant, il importe 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 seront 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.

Chapitre 1

LES PROCESSUS DE TRANSPORT

1. Les processus de transport

Les processus responsables du transport des pesticides dans les eaux souterraines sont principalement l'advection (aussi appelée convection) et la dispersion mécanique. Les concepts s'y rattachant sont l'objet des champs d'étude suivants: mécanique des fluides, hydrogéologie et mécanique des sols.

Ce sont des disciplines assez anciennes et bien développées. Ceci explique le fait que les processus de transport soient bien connus alors qu'il en est tout autrement pour les processus de réaction où plusieurs connaissances fondamentales font défaut actuellement.

La description de ces processus sera traitée en trois parties. Premièrement, une partie où sont présentés les concepts généraux de l'hydrogéologie. Deuxièmement une partie où les processus de transport à l'oeuvre dans la zone saturée sont décrits. Finalement, une troisième partie portant sur le transport dans la zone vadose (zone non saturée).

1.1. Le milieu souterrain

Les eaux souterraines s'intègrent au cycle hydrologique qui englobe presque tous les mouvements de l'eau se produisant sur le globe terrestre. Le cycle hydrologique dans sa partie terrestre et atmosphérique est bien connu de tous. Cependant, la partie souterraine l'est moins bien. La figure 1.1 illustre la place du milieu souterrain dans le cycle hydrolo-

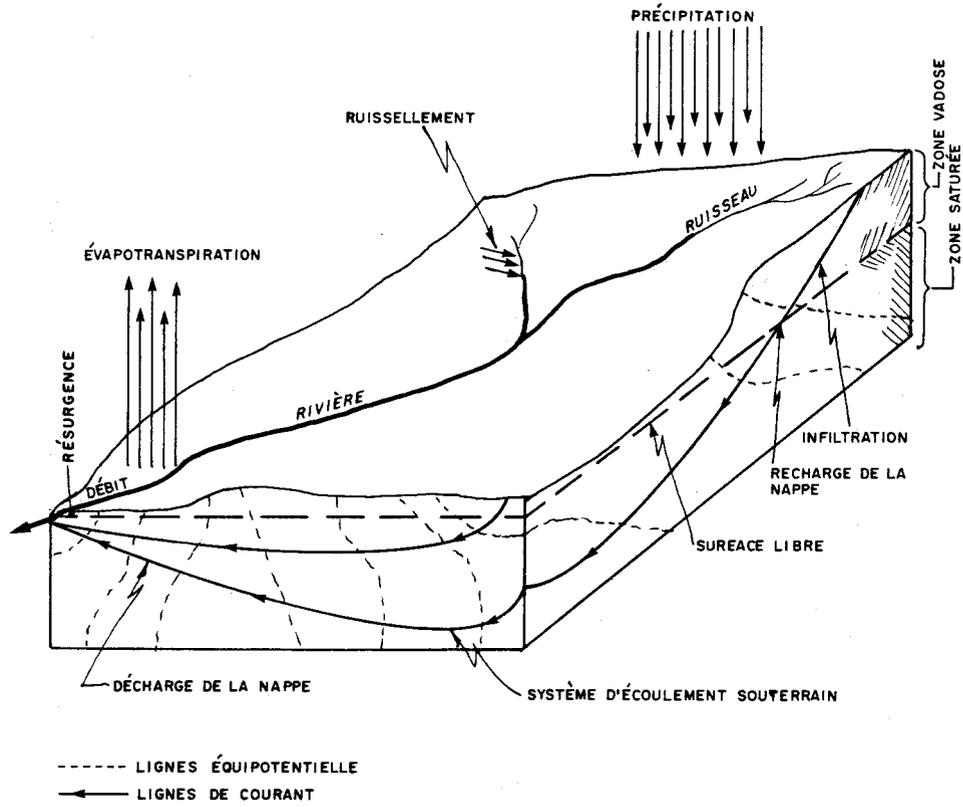


Figure 1.1: Cycle hydrologique

gique. L'eau qui s'y infiltre revient à la surface après un séjour plus ou moins long.

Dans le sous-sol, l'eau est limitée à occuper les interstices présents dans la matrice. Ainsi, dans un matériau granulaire, l'eau souterraine occupera les vides entre les grains (pores), alors que dans une roche, elle occupera les fractures ouvertes. Presque tous les matériaux formant la croûte terrestre renferment des interstices, si bien que l'eau souterraine est omniprésente dans le sous-sol. Toutefois, le volume d'eau que peut contenir un volume de milieu souterrain ne peut excéder la place disponible, soit le volume des interstices.

La porosité, qui est définie comme le quotient du volume des interstices par le volume total de matériau, exprime la mesure de ce volume. Les différents matériaux formant le milieu souterrain ont des porosités très variables, qui vont de plus de 50 % jusqu'à moins de 0.1% pour certains rocs fracturés.

Le milieu souterrain comprend deux zones correspondant aux teneurs en eau présentes (figure 1.2). 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.

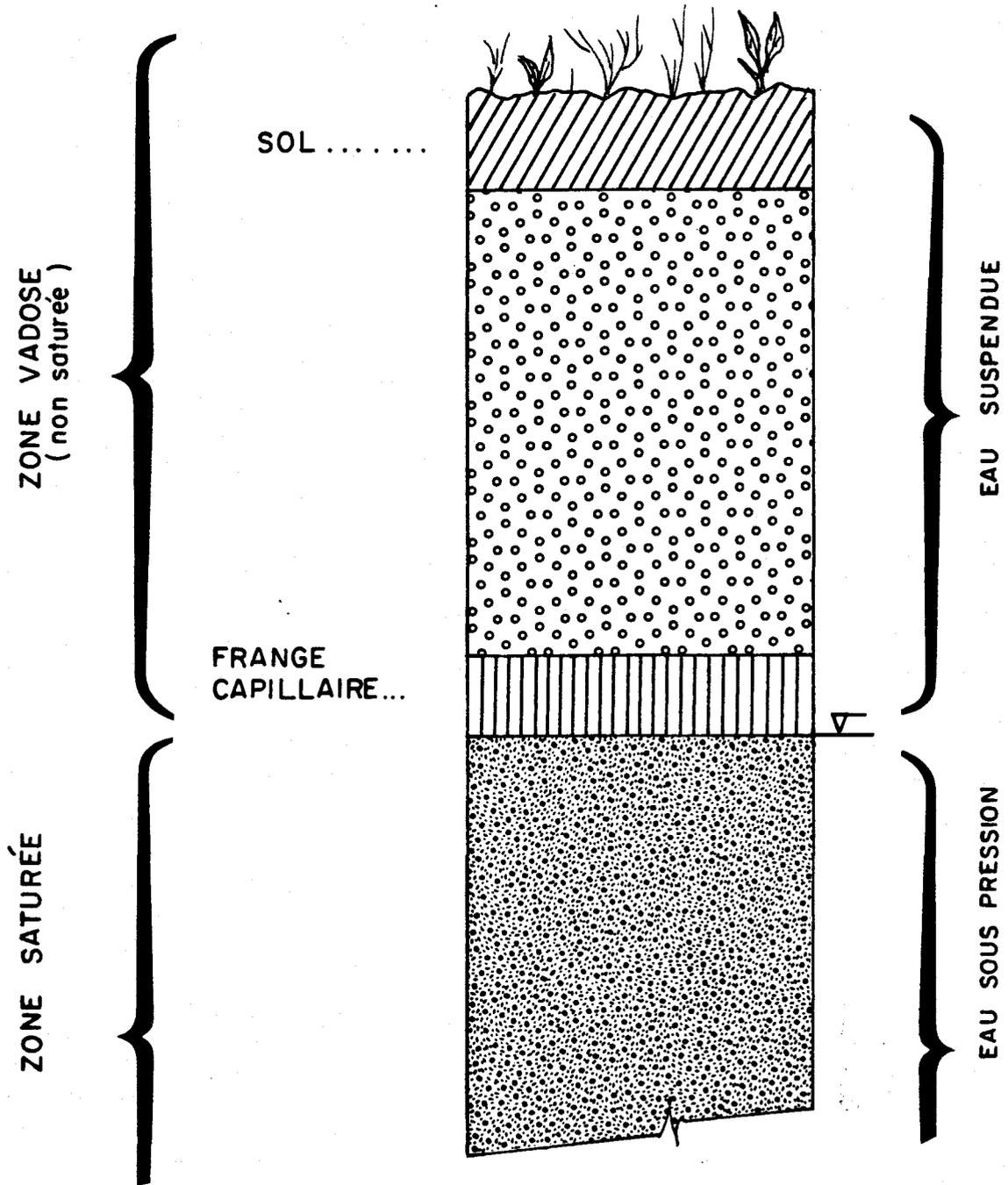


Figure 1.2: Zones du milieu souterrain

La zone vadose comprend trois zones. La première, la zone du sol, s'étend de la surface jusqu'à la base des racines des plantes. Ainsi, l'eau qui, en s'infiltrant, dépasse la limite inférieure de cette zone n'est plus disponible pour les plantes. Ensuite vient une zone intermédiaire, où les pores renferment un mélange d'eau et d'air. Finalement, juste au-dessus de la nappe phréatique se retrouve une zone saturée, appelée frange capillaire, car l'eau qu'elle contient y est retenue par succion capillaire. L'épaisseur de cette frange dépend du diamètre des pores.

La formation saturée est appelée aquifère lorsque l'eau qui l'occupe peut être exploitée. Ces formations sont aussi appelées nappes souterraines ou réservoirs souterrains. Ce ne sont donc pas toutes les formations géologiques qui peuvent être qualifiées d'aquifères. Le matériau d'un aquifère doit être suffisamment poreux et perméable pour fournir un débit exploitable.

Les combinaisons, dans le milieu souterrain, de formations aquifères et de formations moins perméables, engendrent plusieurs types de nappes. Selon leur position, l'une par rapport à l'autre, elles sont définies comme l'indique la figure 1.3. Nous ne retenons que deux types généraux: premièrement, les nappes à surface libre que la contamination s'infiltrant peut atteindre directement; et deuxièmement, les nappes captives qui sont protégées par une couverture imperméable, mais possèdent quand même une zone de recharge vulnérable.

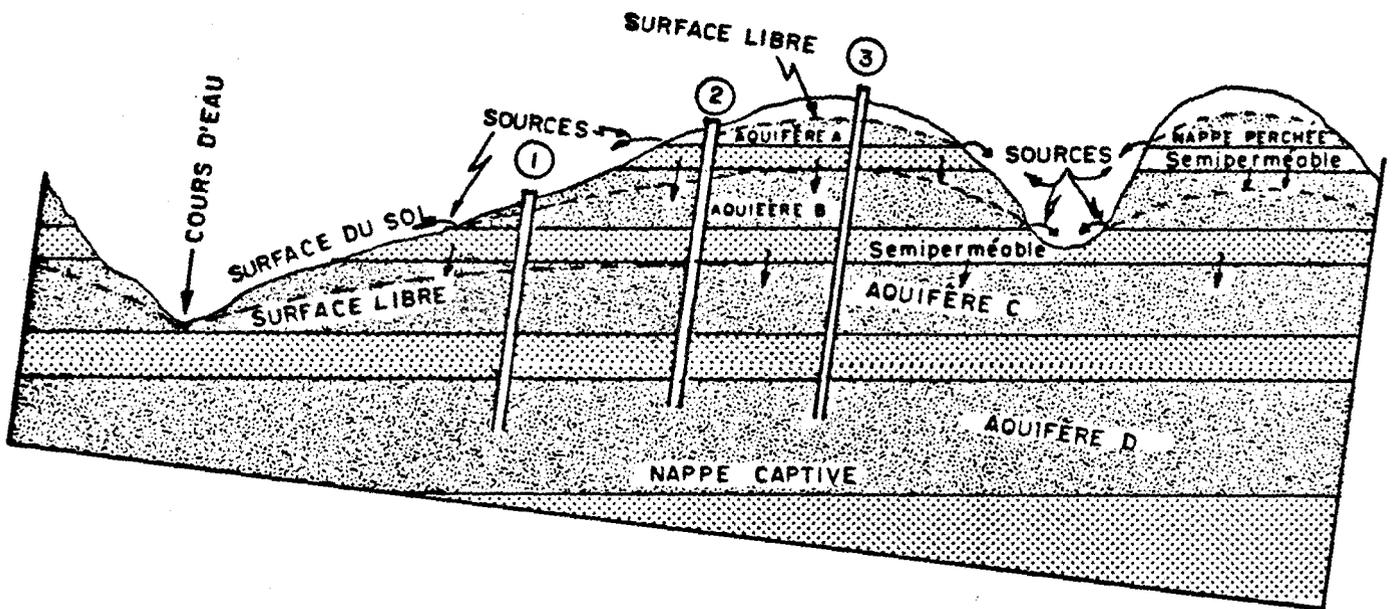


Figure 1.3: Différents types de nappes
(Tiré de Davis et De-Wiest (1966) page 44)

La figure 1.1 permet aussi de démontrer l'aspect "cycle ouvert" de l'eau souterraine. L'on y voit qu'un peu partout, la partie des précipitations qui n'est pas ruisselée, évaporée ou utilisée par la végétation s'infiltré et atteint la nappe où elle voyage pour finalement alimenter le réseau hydrologique maintenant ainsi un débit permanent, dit "débit d'étiage", observable même après plusieurs jours sans précipitations. Cette apparente indépendance envers les conditions météorologiques récentes vient bien sûr du temps de séjour très long des eaux souterraines, qui jouissent ainsi d'un excellent mécanisme régulateur.

Notons que dans nos régions tempérées, la surface de la nappe libre n'est jamais très profonde et suit approximativement la topographie de la surface du sol, si bien que le sens d'écoulement des eaux souterraines est bien souvent parallèle à celui des eaux de surface.

Mais qu'est-ce qui pousse les eaux souterraines à voyager ainsi? Ici entre en jeu la notion de charge hydraulique qui est une mesure de l'énergie mécanique par unité de masse de fluide. Cette notion, qui n'est pas particulière à l'hydrogéologie, se résume dans l'équation de Bernouilli:

$$H = z + \frac{v^2}{2g} + h$$

où: H: charge hydraulique en équivalent hauteur d'eau (m);
z: altitude par rapport au niveau de référence (m);
v: vitesse de l'eau ($m \cdot s^{-1}$);
g: accélération de la gravité ($m \cdot s^{-2}$);

h: pression hydrostatique en équivalent hauteur d'eau (m).

Le premier terme représente l'énergie potentielle de position, le deuxième représente l'énergie cinétique et le troisième représente l'énergie de pression. Comme la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine est très lente, il est convenu de négliger le terme cinétique et l'équation de charge hydraulique devient alors simplement:

$$H = z + h$$

où: H: charge hydraulique en équivalent hauteur d'eau (m);
z: altitude au-dessus du niveau de référence (m);
h: pression hydrostatique en équivalent hauteur d'eau (m).

La charge hydraulique explique le déplacement des eaux souterraines de la façon suivante: lorsque il y a une différence de charge hydraulique (donc une différence d'énergie mécanique) entre deux points et que l'eau est libre de circuler, la première loi de la thermodynamique prédit un déplacement de l'eau du point de plus grande charge. L'énergie perdue dans ce déplacement se dissipe par friction dans les pores. La perméabilité est une mesure de cet effet de friction. Elle a été définie de façon expérimentale par Darcy:

$$Q = - K i A$$

où: Q: débit traversant le milieu poreux ($m^3 \cdot s^{-1}$);
K: constante de proportionalité ($m \cdot s^{-1}$);
i: gradient hydraulique (adimensionnel);

A: aire de la section perpendiculaire au débit (m²).

Un schéma de l'expérience de Darcy se trouve à la figure 1.4. La constante de proportionnalité K est appelée le coefficient de perméabilité ou la conductivité hydraulique. La vitesse de Darcy, obtenue de l'équation précédente, est:

$$v_D = K i$$

où: v_D : vitesse de Darcy (m·s⁻¹);
K: coefficient de perméabilité (m·s⁻¹);
i: gradient hydraulique (adimensionnel).

Elle n'a aucune signification physique mais demeure un concept pratique qui servira de base au modèle de déplacement de fluides en milieu poreux. Le lecteur désireux d'en savoir plus sur l'hydrogéologie peut consulter les manuels suivants:

- DAVIS, S.N. et R.J.M. DE WIEST (1966).
Hydrogeology. John Wiley & Sons, New York, 463 p.
- FREEZE, R.A. et J.A. CHERRY (1979).
Groundwater. Prentice-Hall, 604 p.
- MARSILY, G. de (1981).
Hydrogéologie quantitative. Collections Sciences de la Terre, Masson Éditeur, Paris, 215 p.

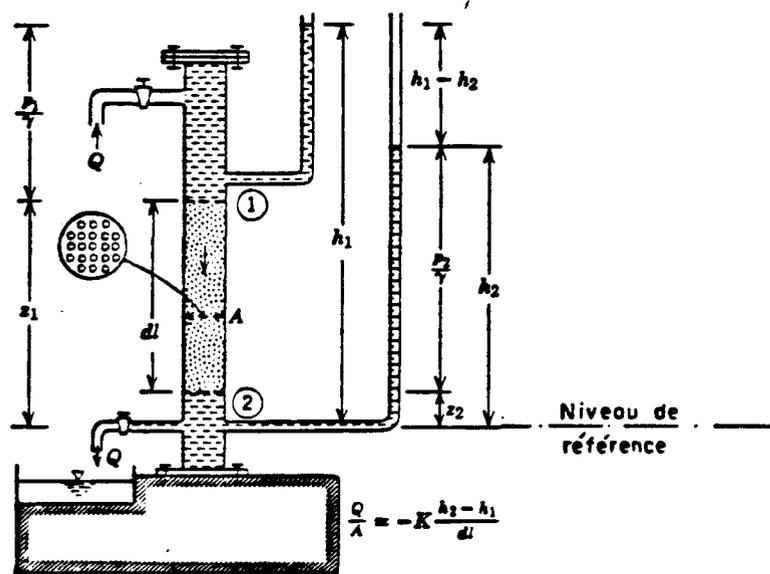


Figure 1.4: L'expérience de Darcy
(Tiré de Davis et De-Wiest (1966) page 157)

1.2 Le transport en milieu saturé

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, et ce sont:

- 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.

Dans les milieux poreux saturés, la présence de solides ralentie la diffusion moléculaire par rapport à ce qu'elle serait en eau libre. Si bien que, comme mécanisme de transport, elle est négligeable par rapport à l'advection sauf pour les cas où la vitesse de l'eau souterraine est très lente. À ce chapitre, il faut remarquer que le déplacement de l'eau dans les pores donne lieu à un autre mécanisme d'étalement, la dispersion mécanique, qui surpasse en magnitude la diffusion moléculaire.

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 (figures 1.7 et 1.8).

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.

Les différences de vitesses microscopiques ici en cause sont dues aux multiples effets des frontières rencontrés par l'eau voyageant dans les pores. Ces effets sont de trois types:

- La vitesse de l'eau est nulle à la limite pore-solide, ce qui crée un gradient de vitesse à l'intérieur de chaque pore similaire à celui observé dans un tube capillaire (figure 1.5 a);
- les différences de dimension entre les pores font que les vitesses varient aussi entre les pores (figure 1.5 b);
- l'eau doit suivre des chemins tortueux entre les pores, de sorte que la direction d'écoulement fluctue autour d'une direction moyenne (figure 1.5 c).

Il y a un autre phénomène microscopique causé par le déplacement de l'eau dans les pores, mais dont l'effet ne peut être incorporé au concept de dispersion mécanique. Il s'agit de l'effet des pores en cul-de-sac où la vitesse de l'eau est nulle et les contaminants entrent et sortent par diffusion seulement (figure 1.6). Ces pores en cul-de-sac ont un effet retardateur sur une partie des contaminants en déplacement.

Il existe cependant un cas où le transport en milieu poreux ne pourra pas 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 à laquelle l'eau voyage dans les fractures et de l'orientation des fractures, il est fréquent de voir ressurgir les contaminants assez rapidement à des endroits imprévisibles et éloignés de la source.

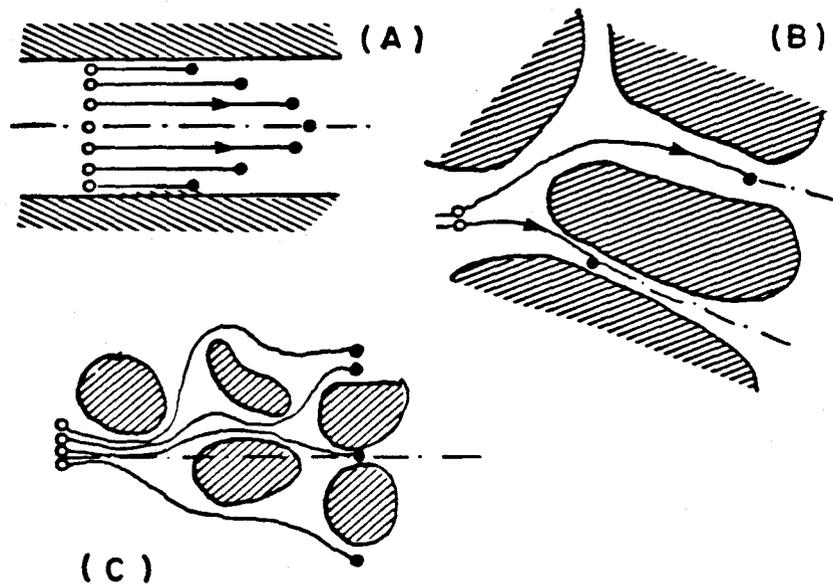


Figure 1.5: Mécanismes de la dispersion
(Tiré de Fried et Ombarnous (1971) page 177)

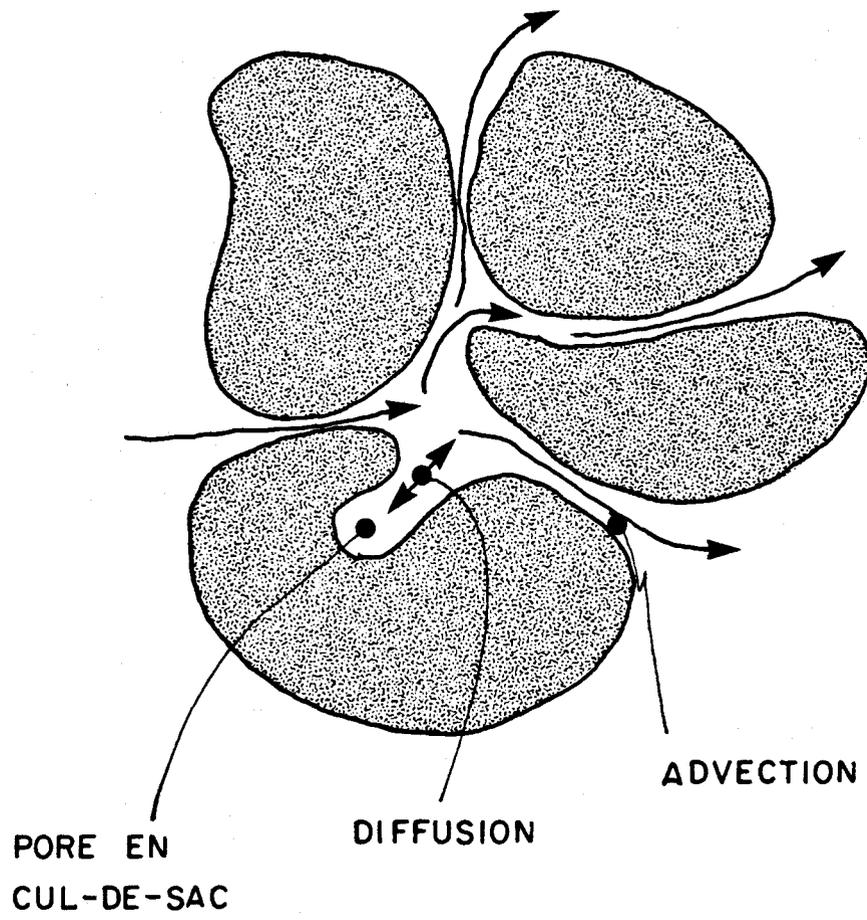


Figure 1.6: Les pores en cul-de-sac

1.3 Le transport en milieu non saturé

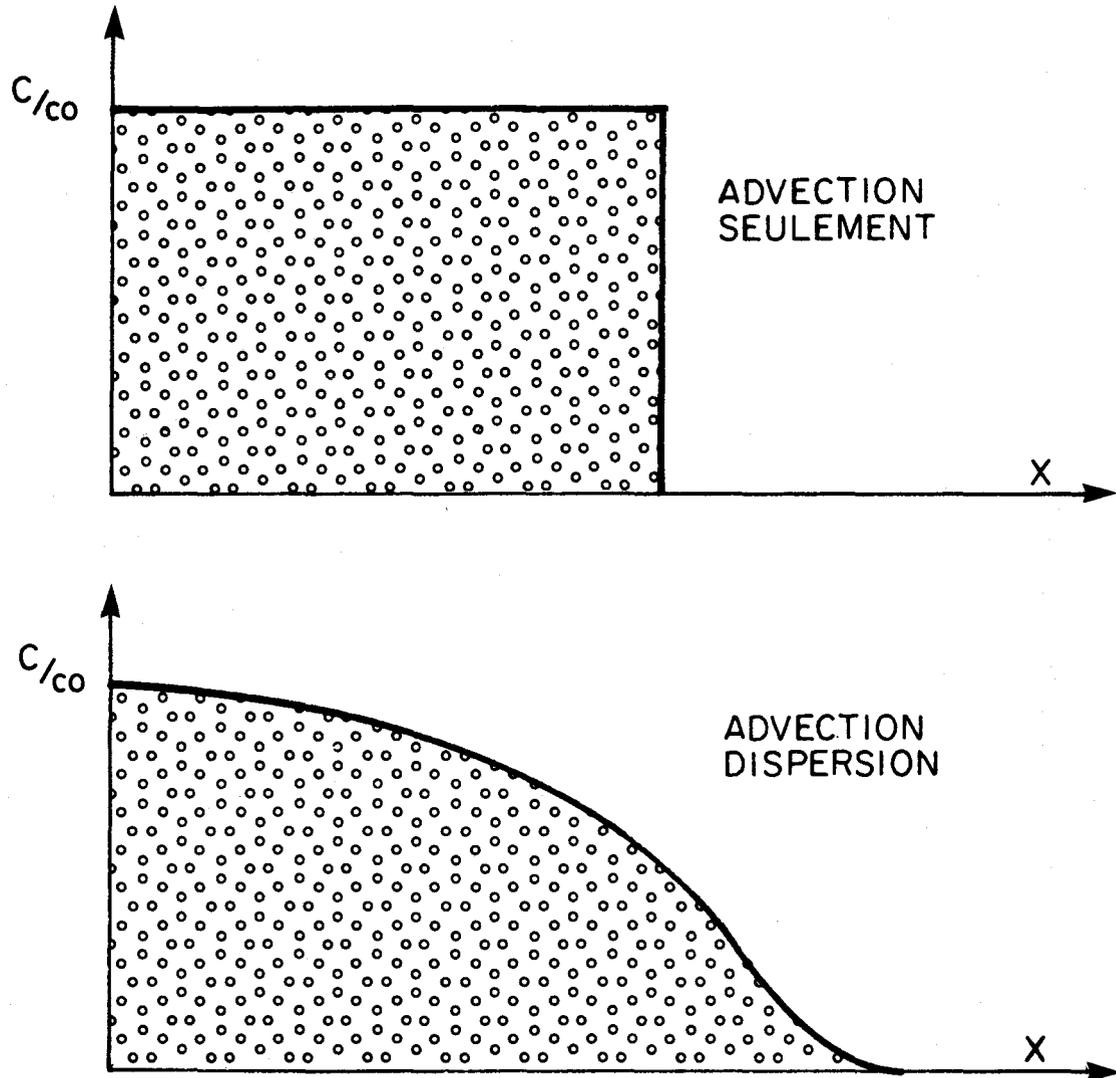
Dans le milieu non saturé, l'addition d'une nouvelle phase, la phase gazeuse, vient compliquer le problème. Il existe peu de connaissances appliquées concernant les mécanismes de transport dans la phase gazeuse du sol. Cependant, il semble que ces phénomènes soient négligeables par rapport aux phénomènes 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.

De plus, ce film d'eau est pratiquement immobile et ne participe donc pas au transport par convection. Il en résulte que cette phase immobile a un effet similaire à celui des pores en cul-de-sac. Les contaminants qui y diffusent y sont retardés avant d'être retournés, aussi par diffusion, dans la phase mobile où la convection est active.

De plus, dans la zone non saturée, la pression hydrostatique est négative car l'eau y est retenue par les tensions capillaires et autres. L'équation de Bernouilli, de même que celle de Darcy y sont toujours valides

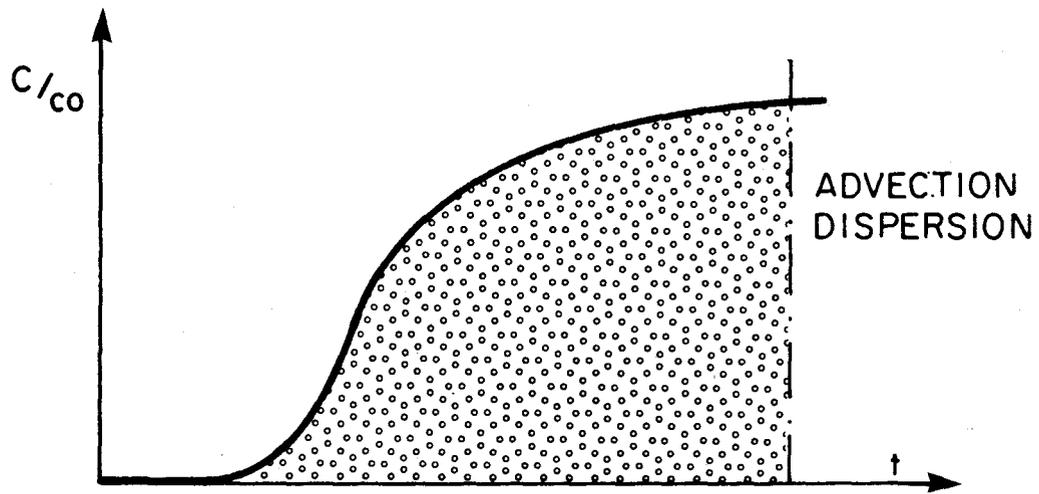
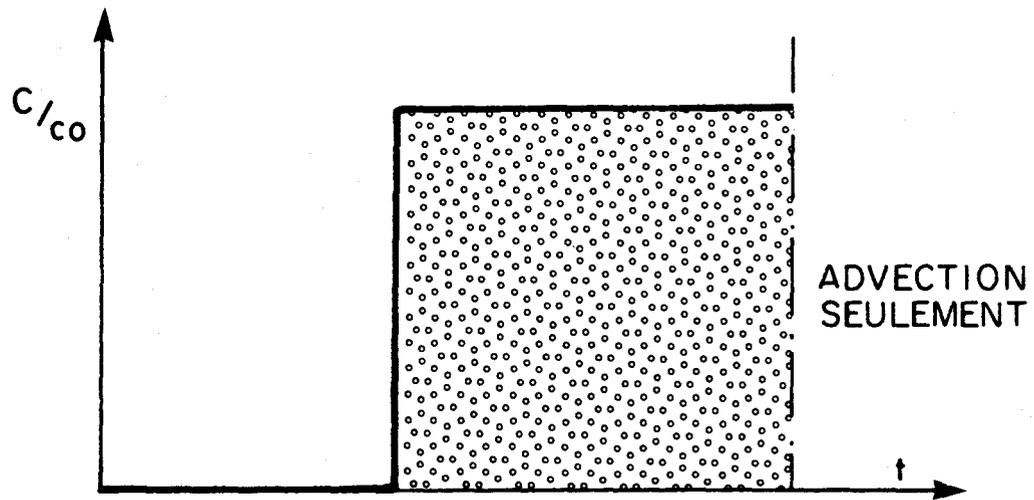
à l'exception que la perméabilité K_y est fonction du degré de saturation θ . k diminue quand θ diminue. Le résultat est que le transport est beaucoup plus lent dans la zone vadose que dans la zone saturée. Cependant, suite à des précipitations importantes, il peut se former, dans la zone non saturée, des horizons saturés qui migrent rapidement vers la nappe. Le caractère aléatoire de ce phénomène rend encore plus difficile l'évaluation du comportement des pesticides dans la zone vadose.



Soit un "plug flow"

Image au temps t d'un milieu saturé sur le trajet d'une contamination provenant d'une source de concentration constante C_0 .

Figure 1.7



Soit un "plug flow"

Evolution de la concentration à une distance x d'une source de concentration constante C_0 .

Figure 1.8:

Chapitre 2

PROCESSUS PHYSIQUES ET BIOCHIMIQUES

2.1 Introduction

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.

Suite à 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. Le destin final des pesticides dans les systèmes souterrains sera donc déterminé par le résultat de ces diverses interactions.

2.2 Processus physiques

2.2.1 VOLATILISATION

2.2.1.1 Principe

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.

La tendance que possède un composé à se volatiliser est reflétée par sa pression de vapeur. Selon les standards de la chimie organique, la majorité des pesticides ont une pression de vapeur faible, c'est-à-dire inférieure à 10^{-3} mm Hg à 20°C. Mais vu les quantités importantes de produit qui sont appliquées, les pertes par volatilisation peuvent devenir significatives. Toutefois, on considère généralement les pesticides dont la pression de vapeur est plus basse que 10^{-6} mm Hg à 20°C comme étant non volatils (Dubois, 1979).

Dans le milieu souterrain, la volatilisation est principalement une question de migration vers la surface du sol, suivie d'une dissipation dans l'atmosphère. La diffusion joue donc un rôle significatif dans le processus. Toutefois, certains auteurs (Acree et al., 1963; Hartley, 1969) ont suggéré que le mécanisme de co-distillation (distillation à la vapeur) pouvait parfois augmenter le taux de volatilisation. Les pesticides pourraient ainsi être dissipés dans l'atmosphère par co-distillation avec la vapeur d'eau, à mesure que celle-ci s'échappe de la surface du sol. L'évaporation de l'eau aiderait donc le pesticide à se volatiliser, et ceci expliquerait en partie les pertes plus élevées qui sont obtenues, en comparaison de celles qui seraient normalement prédites à partir des pressions de vapeur des deux substances.

Mentionnons cependant que cette hypothèse a soulevé plusieurs controverses (Lichtenstein et Schultz, 1961; Spencer et Clith, 1969) et on affirme généralement que pour les sols les pertes de contaminants causées par ce mécanisme sont insignifiantes.

2.2.1.2 Facteurs qui influencent le processus

Quoique le potentiel d'un composé à se volatiliser soit relié à sa pression de vapeur inhérente, son taux de volatilisation va dépendre de la méthode d'application, des principaux facteurs qui contrôlent son comportement dans le milieu souterrain et de toute une gamme de conditions environnementales.

Le taux selon lequel une substance peut s'échapper de la surface du sol étant contrôlé par la diffusion, les pertes par volatilisation sont donc fortement influencées par les conditions atmosphériques, telles que la température, la teneur en humidité et la vitesse de l'air au voisinage de la surface du sol.

De plus, étant donné que le processus implique la désorption du pesticide à partir du sol, son mouvement ascendant vers la surface, puis sa vaporisation dans l'atmosphère, les différents facteurs qui affectent l'adsorption vont également influencer la volatilisation.

Selon Spencer (1983), les interactions avec le sol diminuent grandement la pression de vapeur des pesticides. L'étendue de cette réduction dépend principalement de la concentration du pesticide, du pourcentage d'eau dans le sol et de son contenu en matières organiques. Ainsi, pour les substances non ioniques ou faiblement polaires, dont le mécanisme d'adsorption s'effectue surtout par le biais des forces de Van der Waals, la teneur en matières organiques dans le sol jouera un rôle important sur le potentiel de volatilité. Également, en raison de l'augmentation du degré d'adsorption qu'elle provoque, une baisse dans le contenu en eau du sol va contribuer à faire décroître la pression de vapeur de ces substances, donc à réduire les pertes par volatilisation.

Soulignons toutefois que dans le contexte des eaux souterraines, la volatilisation ne constitue pas un processus efficace de dissipation si le pesticide a migré au-dessous de la table d'eau. Le potentiel de volatilité

d'une substance n'affecte donc plus sa persistance une fois la zone saturée atteinte, puisque le composé est alors sous forme dissoute et que le processus de volatilisation implique nécessairement la présence d'une phase gazeuse.

2.2.2 ADSORPTION

2.2.2.1 Principe

Le comportement des pesticides dans le milieu souterrain est régi en grande partie par les interactions qui s'établissent entre le composé et la matière particulaire du sol. Les phénomènes d'adsorption et de désorption pouvant 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.

2.2.2.2 Composition du sol

Le sol est habituellement constitué d'un mélange de sable, de silt, de particules argileuses et de matières organiques, qui est recouvert d'un mince film de colloïdes organiques et inorganiques, d'oxydes métalliques et de biomasse microbienne (Dubois,1979).

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, lesquels sont dotés d'une très grande capacité d'adsorption.

A. Structure des argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates qui, comme leur nom l'indique, ont une structure dominée par la présence de plans infinis de tétraèdres SiO_4 . Dans ces plans, tous les atomes d'oxygène de la base des tétraèdres sont partagés avec les tétraèdres adjacents. Souvent, on y note aussi la présence parallèle de plans infinis d'octaèdres XO_6 , où X peut être un atome de magnésium ou d'aluminium. Cette coexistence des plans est due à la dimension presque identique des mailles tétraédriques et octaédriques, ce qui permet la juxtaposition des plans avec partage des entités O ou OH. Ainsi, tout dépendant de l'agencement des couches octaédriques et tétraédriques, et des substitutions possibles entre les atomes Mg et Al, on pourra distinguer plusieurs types de phyllosilicates.

Selon leur structure, les minéraux argileux sont classés en deux groupes principaux.

Kaolinite	T-O	(tétraèdre-octaèdre)
Montmorillonite	T-O-T	(tétraèdre-octaèdre-tétraèdre)

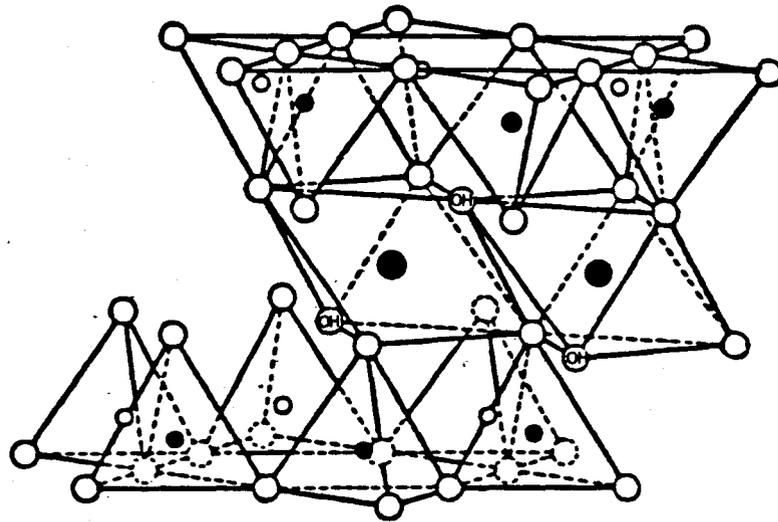
1. Groupe de la kaolinite

Les argiles de ce groupe possèdent une structure formée par la jonction d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique. Les atomes d'oxygène au sommet des tétraèdres remplacent les groupements hydroxyles dans la couche octaédrique. Les couches T-O sont reliées entre elles au moyen de liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les oxygènes et les hydrogènes appartenant à des plans adjacents (figure 2.1).

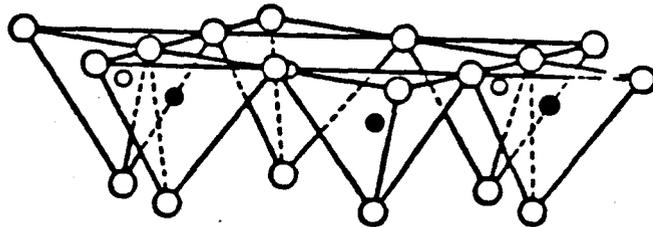
2. Groupe de la montmorillonite

La structure de ce type d'argile est caractérisée par l'existence d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques T-O-T, qui sont reliées entre elles par des forces de Van der Waals. Ces argiles peuvent facilement être séparées par des molécules d'eau, d'où leur propriété de gonfler en adsorbant de l'eau.

Les substitutions isomorphiques sont très courantes dans la structure des argiles. Ainsi, Al peut remplacer Si dans les couches tétraédriques et Fe, Li, Mn et Cr peuvent remplacer Al et Mg dans les couches octaédriques. Ces substitutions débalancent la charge ionique totale du cristal et l'excès des charges négatives est compensé par des cations qui sont retenus à la surface des couches. Ceux-ci sont plus ou moins échangeables, et ils servent aussi à relier les couches entre elles.



CATIONS ÉCHANGEABLES
n H₂O



- = OXYGÈNE
- ⊙ = HYDROXYLE
- = ALUMINIUM , FER , MAGNÉSIIUM
- ET ● = SILICIUM , OCCASIONNELLEMENT ALUMINIUM

Figure 2.1: Structure de la kaolinite
(Weber, 1972)

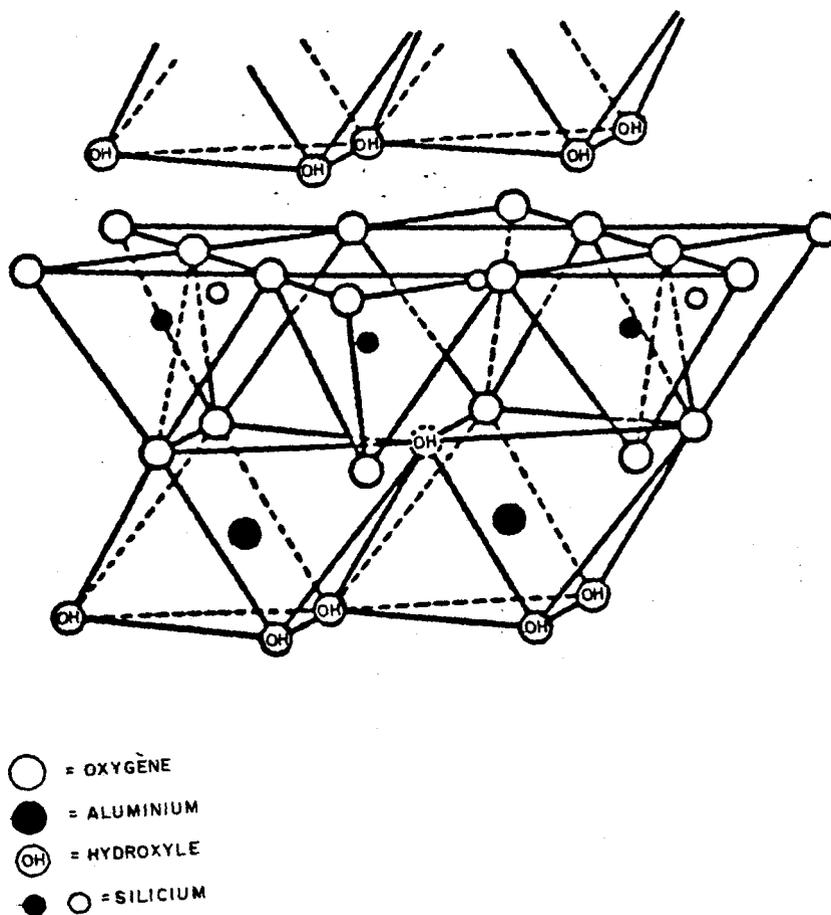


Figure 2.2: Structure de la montmorillonite
(Weber, 1972)

Ainsi, les substitutions isomorphiques particulières aux argiles sont responsables de leurs propriétés d'adsorption, étant donné la possibilité d'échange de cations entre le minéral et le milieu environnant. La tendance d'une argile à adsorber un cation est représentée par sa capacité d'échange cationique (CEC) qui est définie comme étant le nombre total de cations échangeables qu'une argile peut retenir.

Remarquons que dans le cas de la kaolinite, les cations échangeables ne se retrouvent qu'à la surface des minéraux, tandis que dans le groupe de la montmorillonite, les cations entre les couches sont également échangeables.

B. Structure de la matière organique

Les matières organiques contenues dans le sol peuvent être partagées en deux classes distinctes: les substances non humiques et les substances humiques.

Les substances non humiques comprennent une grande variété de composés appartenant à des groupes chimiques bien définis, parmi lesquels on retrouve des hydrates de carbone, des protéines, des acides aminés, des graisses, des cires, etc. Le caractère lipophile de ces substances jouera un rôle particulièrement important dans l'adsorption des composés non ioniques, comme on le verra un peu plus loin.

Les substances humiques, qui constituent la majeure partie de la matière organique contenue dans le sol, peuvent être subdivisées en trois

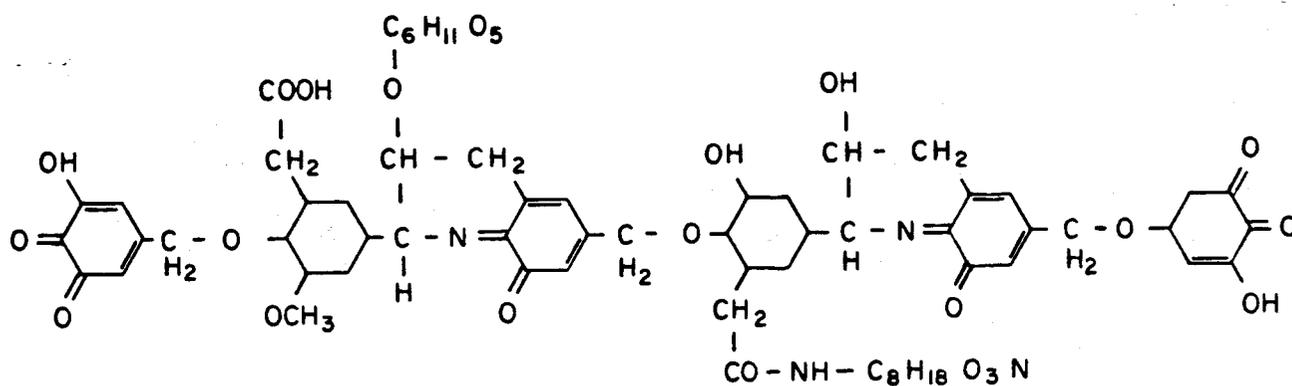


Figure 2.3: Structure hypothétique d'une molécule d'acide humique (Weber, 1972)

catégories. Ainsi, tout dépendant de la solubilité des différentes fractions, on a:

- les acides humiques (solubles dans les bases);
- les acides fulviques (solubles dans les bases et les acides);
- l'humus (insoluble dans les bases et les acides).

Quoique la structure des acides humiques n'ait pas encore été clairement élucidée, ces polymères de composés aromatiques contiennent généralement des groupements fonctionnels des types suivants:

carboxyl	COOH
OH phénolique	ϕ -OH
OH alcoolique	R-OH
carbonyl	C=O
amino	NH-R ou NH ₂
méthoxy	R-OCH ₃

Principalement en raison de la présence des groupes carboxyliques et OH phénoliques, les acides humiques sont fortement responsables de la capacité d'échange cationique de la matière organique.

C. Autres constituants

Parmi les autres constituants du sol qui peuvent aussi jouer un rôle dans l'adsorption, on retrouve les oxydes et les hydroxydes métalliques de silice, de fer et d'aluminium. Habituellement omniprésents dans les sols

étant donné qu'ils proviennent de l'altération des minéraux, certains d'entre eux (comme l'allophane), peuvent présenter une très grande surface d'adsorption.

Comme on peut le constater, le sol est un milieu d'une grande complexité dans lequel plusieurs substances peuvent compétitionner pour des sites d'adsorption. Ainsi, dans certains types de sols, la surface des minéraux d'argile peut être recouverte de matières organiques. L'adsorption de la matière organique sur les argiles peut alors modifier la surface de ces dernières influençant ainsi le degré d'adsorption d'autres composés.

2.2.2.3 Mécanismes 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;
- protonation.

- Adsorption chimique

- échange ionique;

- transfert de charge;
- complexation.

A. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des liaisons faibles qui résultent de la contribution de différents types d'interactions électrostatiques telles que:

Keesom: dipôle - dipôle;

Debye : dipôle - dipôle induit;

London: dipôle induit - dipôle induit.

Ces interactions joueront un rôle important dans le cas de molécules neutres ou non polaires, mais qui contiennent des groupements polarisables. Ainsi, plusieurs pesticides organochlorés auront fortement tendance à s'adsorber sur les sites hydrophobes de la matière organique. Ce mécanisme sera d'autant plus favorisé qu'il y a libération de molécules d'eau à partir de la surface d'adsorption, ce qui contribue à augmenter l'entropie du système.

B. Liaisons hydrogènes

Les liaisons hydrogènes résultent de l'interaction entre une liaison X-H présentant un moment dipolaire et un atome Y pourvu d'un doublet d'élec-

trons libres (O ou N). Elle correspond à un type particulier d'interaction dipôle-dipôle, dans lequel l'atome d'hydrogène sert de pont entre deux atomes électronégatifs.

La présence de certains groupements fonctionnels prend toute son importance lors de l'établissement des liaisons hydrogènes. Ainsi, pour des molécules à caractère basique ou contenant un groupement NH, comme par exemple les s-triazines, des études infrarouges ont démontré l'existence d'un lien hydrogène entre la fonction amino et un atome d'oxygène appartenant à l'un des nombreux groupements fonctionnels de la matière organique. Dans le cas où les conditions du milieu sont telles que le pesticide basique demeure sous forme moléculaire, un tel mécanisme serait prépondérant (figure 2.4).

Des liaisons hydrogènes peuvent également être établies entre divers composés organiques et un atome d'oxygène ou un groupement hydroxyle situé à la surface des couches d'argile, comme on peut le voir à la figure 2.5.

Un type particulièrement important de liaison hydrogène est celui dans lequel on retrouve une association entre le pesticide et une molécule d'eau qui est elle-même reliée par attraction électrostatique, via son atome d'oxygène, avec un cation échangeable de l'argile. L'existence d'un tel mécanisme pour lequel le cation est hydraté a été démontrée chez plusieurs composés organiques renfermant des atomes d'azote ou d'oxygène (Green, 1974).

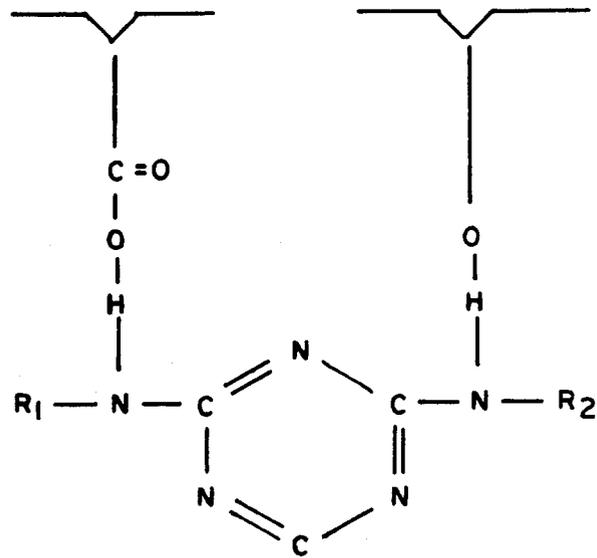


Figure 2.4: Adsorption d'une s-triazine sur la matière organique par liaisons hydrogènes (De Haan, 1976)

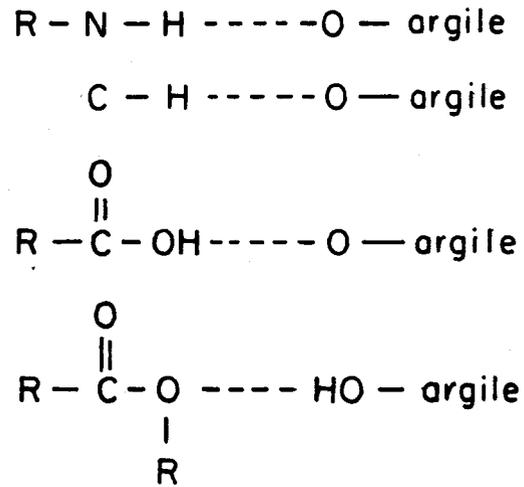
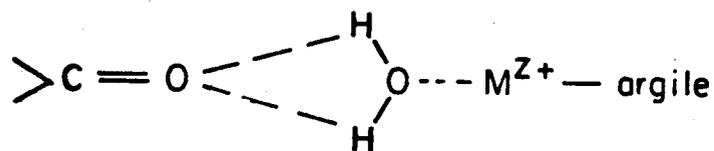


Figure 2.5: Adsorption de différentes molécules à la surface de l'argile par le biais de liaisons hydrogènes (Green, 1974)



C. Protonation

L'adsorption peut également se produire via une attraction coulombienne résultant des charges électriques opposées du site d'adsorption et de la molécule adsorbée.

Ainsi, tout dépendant du pH du milieu, un composé de la famille des s-triazines, par exemple, peut être sujet à une telle association par protonation. Dans ce cas, la molécule est convertie en cation, lequel peut être adsorbé électrostatiquement sur la matière organique ou sur les minéraux argileux (figure 2.6). L'adsorption maximum se produira à un pH environ égal au pKa de la molécule des s-triazine considérée.

D. Échange ionique

Les processus d'adsorption par échange ionique se produisent presque exclusivement à la surface de particules colloïdales, car celles-ci possèdent une charge électrique relativement élevée comparativement à la grandeur de leur surface.

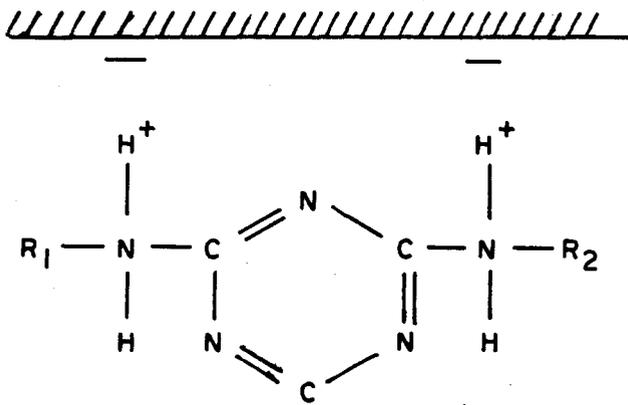


Figure 2.6: Adsorption d'une s-triazine par protonation (De Haan, 1976)

Dans le cas des argiles, cette charge (habituellement négative comme il a été montré précédemment) résulte généralement de la substitution isomorphe à l'intérieur de la particule, et elle est compensée par l'accumulation d'ions de charge opposée à la surface du minéral. Ainsi, l'adsorption par échange ionique se produira lorsqu'un cation retenu à la surface d'une couche d'argile est remplacé par un autre cation du milieu, ou encore par une molécule polaire, à la condition toutefois que sa taille lui permette de s'insérer entre les couches du minéral.

En ce qui a trait à la matière organique, ses propriétés d'échange cationique proviennent de l'ionisation d'un ou de plusieurs de ses groupements fonctionnels à caractère acide, tels que les groupes carboxyliques et OH phénoliques. Un cation associé à la matière organique pourra donc être remplacé par un autre cation, comme dans le cas des minéraux argileux. Soulignons toutefois le fait que la capacité d'échange cationique de l'acide humique est généralement plus élevée que celle de l'argile.

E. Transfert de charge

Les interactions par transfert de charge s'établissent entre une molécule pouvant donner des électrons et une autre servant d'accepteur d'électrons. Ce type de liaison implique donc le recouvrement partiel des orbitales moléculaires respectives, de même qu'un échange partiel des densités électroniques.

De tels complexes donneur-accepteur ont été fréquemment proposés pour expliquer l'adsorption des s-triazines sur la matière organique; il semblerait que dans ce cas, la liaison soit établie à partir d'un groupement aromatique de la molécule d'acide humique (Thompson, 1968; Hayer et al., 1968).

F. Complexation

L'adsorption par échange de ligand entraîne la formation d'un complexe entre une molécule possédant des groupements liants, c'est-à-dire des groupements comprenant des atomes capables de fournir des électrons, et un cation métallique habituellement un métal de transition ayant des orbitales d vides susceptible d'accepter un doublet électronique. La formation d'une telle liaison coordonnée implique qu'un des atomes ait une déficience en électrons (métal), alors que l'autre possède un surplus d'électrons (ligand).

Ce type de mécanisme a été proposé par Hamaker et Thompson (1972) pour expliquer l'adsorption des s-triazines sur des métaux de transition associés aux acides humiques, comme on peut le voir à la figure 2.7.

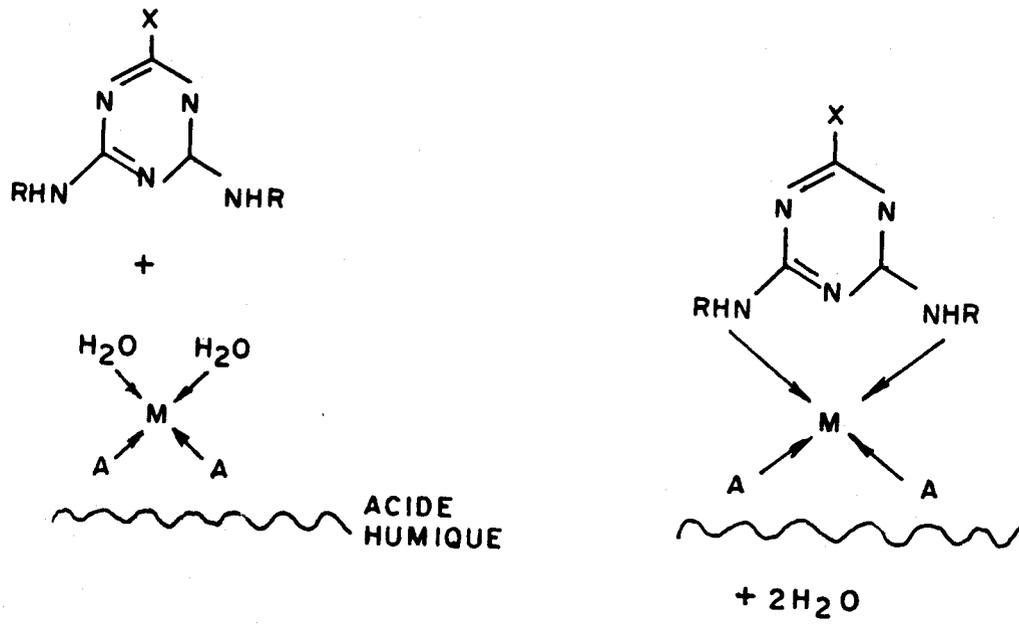


Figure 2.7: Adsorption par complexation d'une s-triazine sur la matière organique (Hamaker et Thompson, 1972)

2.2.2.4 Facteurs qui influencent le processus

A. Caractéristiques physico-chimiques du pesticide

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.

Une autre propriété importante à considérer est la constante de dissociation, 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 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.

Les résultats de plusieurs auteurs (Bailey et White, 1970; Mackay, 1980) indiquent l'existence d'une relation inverse entre le degré d'adsorption d'un pesticide et sa solubilité dans l'eau. Selon Bailey et White

2,4-D: Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

(1970), il semble y avoir une relation entre la solubilité dans l'eau et le degré d'adsorption, mais uniquement à l'intérieur d'une même famille de composés. De l'avis général, il semble donc que l'insolubilité d'un pesticide dans l'eau soit fortement relié à sa tendance à s'adsorber sur la phase solide d'un sol.

Également, la concentration d'un pesticide influence jusqu'à un certain point son degré d'adsorption. Plusieurs études rapportent que la quantité de substance adsorbée augmente si la concentration appliquée augmente. Toutefois, la vitesse d'adsorption va croître de moins en moins vite à mesure que la concentration s'élève. Cette décroissance relative de la quantité de produit adsorbé avec l'augmentation de la concentration est facilement compréhensible étant donné le principe d'équilibre qui gouverne la réaction. Pour de faibles concentrations, il y a très peu de compétition pour les sites d'adsorption, d'où un degré d'adsorption élevé. A mesure que la concentration de pesticide en solution s'élève, la compétition devient de plus en plus forte, et il en résulte une baisse dans le pourcentage total de produit adsorbé.

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:

- poudre;
- poudre mouillante;

- granulé;
- solution;
- émulsion;
- émulsion inversée.

Le comportement d'un pesticide est donc 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).

B. Caractéristiques physiques du sol

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).

En regard des divers mécanismes d'adsorption probables, certains facteurs comme l'acidité superficielle du sol et le pH vont influencer à la fois le degré de dissociation du pesticide et les propriétés du sol. On distingue ici l'acidité du sol du terme pH. L'acidité fait référence à l'activité des ions hydrogène à proximité de la surface colloïdale et elle est généralement plus élevée que l'activité des ions H^+ de la masse totale du sol (pH) (Dubois, 1979).

Le pH du système peut avoir un effet marqué sur l'adsorption des pesticides dans le sol, particulièrement dans le cas des acides faibles comme le 2,4-D et des bases faibles comme l'atrazine. La distinction importante à faire au sujet des acides et des bases faibles est qu'ils peuvent exister sous deux formes tout dépendant du pH: forme moléculaire ou forme ionique; et le degré d'adsorption de ces deux types d'espèces peut s'avérer passablement différent.

Les acides faibles sont sous forme moléculaire si la valeur du pH est basse et l'adsorption des composés sous cette forme est favorisée comparativement à la forme anionique. Pour de faibles valeurs de pH, les bases faibles sont converties en espèces cationiques, lesquelles sont adsorbées beaucoup plus facilement que les espèces neutres. Cependant, il faut être conscient du fait qu'une baisse du pH introduit un effet de compétition entre les espèces cationiques et les ions hydrogène. Il peut donc y avoir une diminution du degré d'adsorption à mesure que les ions H^+ vont remplacer les cations organiques sur les sites d'échange.

Dans le cas de composés relativement neutres comme le chlordane, on devrait s'attendre à ce que l'effet du pH sur le degré d'adsorption soit très peu marqué. En ce qui concerne les substances polaires, lesquelles ne forment pas d'espèces ioniques mais qui sont capables d'interagir par liaisons hydrogènes en raison de la présence de certains groupes fonctionnels hautement réactifs, il est raisonnable de supposer qu'ils auront des degrés d'adsorption différents tout dépendant du pH du milieu.

Notons toutefois que la corrélation entre le pH et l'adsorption pour une série de sols s'avère assez pauvre comparativement à d'autres facteurs comme la teneur en matières organiques. Une des raisons à cette difficulté réside dans le fait que les propriétés d'un sol sont elles-mêmes interreliées, ce qui tend à obscurcir les tendances de cause à effet. Ainsi, il faut réaliser que l'état du sol n'est pas à proprement parler défini par son pH. Le pH détermine l'activité des ions H^+ , mais ne définit pas la quantité totale d'ions H^+ dans le milieu.

Par conséquent, une distinction doit être faite entre l'adsorption d'un cation de la solution de sol et la formation d'une liaison hydrogène impliquant une molécule neutre et un proton à la surface de la matière particulaire. Le résultat final est le même, mais le premier processus requiert la formation d'un cation dans la solution même, ce qui est fonction du pH; alors que le second mécanisme dépend du nombre de protons sur le site d'adsorption, ce qui est régi à la fois par le pH de la solution et par le nombre de sites disponibles sur la surface du sol (Goring et Hamaker, 1972).

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.

La température exerce habituellement une influence indirecte sur l'adsorption par le biais de son effet sur la solubilité. Et règle générale, la température et la solubilité occasionnent une baisse de l'adsorption à mesure que la température croît (Boucher, 1968). Toutefois, ce phénomène n'est pas toujours vérifié puisqu'on observe des cas pour lesquels l'effet de la température sur la solubilité du composé est tel qu'une augmentation du degré d'adsorption se produit à des températures élevées (Bailey et White, 1970).

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 solides et une probabilité d'adsorption plus élevée.

L'effet de la grosseur des particules de sol sur l'adsorption a été étudié par Boucher (1968) avec plusieurs combinaisons différentes de pesticides et de types de sol. Dans chaque cas, il a observé une baisse du degré d'adsorption à mesure que la taille des particules augmentait. Il semble toutefois impossible de différencier les effets dus uniquement à la granulométrie, de ceux imputables à l'augmentation de la capacité d'échange cationique qui accompagne généralement la diminution de la taille des particules.

De la même façon, on peut aussi établir une corrélation entre le degré d'adsorption et la porosité d'un sol, puisque cette propriété dépend indirectement de la granulométrie. La porosité exerce donc une influence indirecte sur l'adsorption par le biais de la granulométrie de laquelle elle est fonction.

2.2.2.5 Mobilité

La mobilité d'un pesticide est principalement fonction de son degré d'adsorption sur la matière particulaire et 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 al., 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 contami-

ner les cultures environnantes, 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.

La mobilité relative de différents pesticides est habituellement étudiée selon une approche chromatographique; soit par l'emploi de colonnes remplies de sol, soit au moyen de plaques recouvertes d'une mince couche de sol. Cette dernière méthode est appelée chromatographie sur couche mince (TLC) et elle possède l'avantage d'une grande rapidité. La mobilité des composés est estimée à partir des valeurs de R_F (relative to fructose), lequel index est basé sur la distance parcourue lors de la migration du produit analysé comparativement à celle obtenue avec un composé de référence (CNRC no 16076, 1979; Jury et al., 1983).

L'indice employé pour estimer la mobilité lors d'études sur des colonnes de sol est le coefficient d'adsorption K_d , qui représente la distribution du pesticide entre la phase solide et la solution (dans le cas de réactions rapides et réversibles).

$$K_d = \frac{\text{masse de pesticide adsorbée sur le sol par unité massique de sol}}{\text{concentration de pesticide en solution}}$$

Le paramètre empirique K_d est sujet à une très grande variabilité puisqu'il dépend à la fois des propriétés du pesticide et des caractéristiques du sol. Dans le but de réduire le domaine de variation de K_d et de

normaliser l'adsorption des pesticides, diverses études ont été effectuées afin de relier le coefficient avec des caractéristiques particulières du sol (Mackay, 1980; Rao et al., 1982; Gupta, 1984).

Supposant que le contenu en matières organiques dans le sol était le facteur le plus représentatif de l'adsorption des pesticides, Hamaker et Thompson (1972) ont proposé l'utilisation d'un autre coefficient de distribution K_{oc} , basé sur le contenu en carbone organique dans le sol. Celui-ci est défini comme suit:

$$K_{oc} = \frac{\text{masse de pesticide adsorbée/masse de C organique}}{\text{concentration de pesticide en solution}}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\% \text{ C organique}} \times 100$$

Toutefois, en raison du fait que les valeurs du coefficient K_{oc} ne sont disponibles que pour un nombre relativement restreint de pesticides, Briggs (1973) a suggéré qu'il était possible de prévoir la distribution d'un pesticide dans le sol au moyen du coefficient de partition octanol-eau K_{ow} , qui est défini de la manière suivante:

$$K_{ow} = \frac{\text{concentration de pesticide dans l'octanol}}{\text{concentration de pesticide dans l'eau}}$$

Ce paramètre, bien connu de par son utilisation intensive dans l'étude des systèmes biologiques, représente une mesure de l'hydrophobicité d'une substance, c'est-à-dire de sa tendance à se concentrer dans les phases lipidiques des organismes. Selon Briggs (1973), il existe une relation linéaire entre les valeurs de K_{oc} et de K_{ow} , indiquant ainsi que cette dernière mesure constitue un bon outil de prédiction pour l'adsorption des pesticides.

Notons toutefois que les études effectuées en laboratoire afin de déterminer la mobilité d'un pesticide peuvent souvent surestimer la profondeur atteinte par le composé dans l'horizon de sol en raison de la lenteur du processus de d'adsorption. D'autre part, ces études n'examinent pas l'éventualité qu'un produit puisse se décomposer dans les couches superficielles actives du sol, tandis qu'un autre produit présentant les mêmes caractéristiques de mobilité peut ne pas subir cette décomposition (Hamaker, 1975).

2.2.3 LESSIVAGE

2.2.3.1 Principe

Le lessivage fait référence à la migration verticale d'un composé entraîné sous forme dissoute par l'eau percolant au travers du sol.

Dans la zone non saturée du sol (vadose), les pesticides s'écoulent principalement selon une direction verticale. Le mouvement latéral se pro-

duit 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, tout dépendant des fluctuations du niveau de la nappe.

2.2.3.2 Facteurs qui influencent le processus

Lorsqu'on examine la migration des pesticides dans le sol, on doit nécessairement tenir compte d'un certain nombre de facteurs qui vont influencer le processus de lessivage. Ainsi, le déplacement des composés sera régi en grande partie par les caractéristiques intrinsèques du sol, tels que la porosité, le pH, le taux d'humidité, la teneur en argile et en matières organiques; de même que par les conditions météorologiques, comme la durée et l'intensité des précipitations.

En ce qui a trait aux conditions climatiques, Caro et al. (1973a) et Hamaker (1975) rapportent que la durée et l'intensité des précipitations ont un effet très important sur l'écoulement de l'eau dans le sol, augmentant ou retardant ainsi la migration des pesticides selon l'étendue de la diffusion ascendante relative au flux descendant. En effet, les précipitations entraînent habituellement une lixiviation descendante des produits chimiques dans le sol, mais par la suite, l'évaporation des couches supérieures provoque un mouvement ascendant de l'eau et des composés. Le flux descendant net est alors inférieur à celui prévu d'après le volume des précipitations. Notons qu'en raison d'un tel facteur, Hamaker (1975) a souligné que "peu de composés, même ceux qui sont très mobiles, sont lixiviés à une profondeur

suffisante pour atteindre les eaux souterraines". Nous savons pertinemment que cette conclusion pêche par optimisme.

Selon Bailey et White (1970), il semble que plus la quantité d'eau tombée est grande et plus sa fréquence est élevée, plus le pesticide pénètre profondément dans le profil de sol. Toutefois, pour une même quantité de précipitation, les auteurs constatent qu'une trop forte intensité de pluie diminue le degré de lessivage.

D'autre part, le lessivage dépendra aussi des caractéristiques physiques du sol. Selon la majorité des études effectuées à ce propos, il semble que les contaminants sont d'autant plus lessivés que le sol est de texture légère (Bailey et White, 1970). Par conséquent, la structure et la texture du sol vont affecter les différents mécanismes de transport des composés organiques. De même, la porosité du terrain (la grosseur des pores et leur distribution) ainsi que le taux d'humidité du sol vont influencer le taux d'entraînement des pesticides.

Les propriétés physico-chimiques des pesticides doivent aussi être prises en considération. D'une part, tous les paramètres qui affectent le taux d'adsorption vont jouer un rôle déterminant dans le processus de lessivage. Également, les produits hautement solubles dans l'eau seront beaucoup plus susceptibles d'être lessivés puisque leur degré d'adsorption sera généralement très faible.

Ainsi, la percolation des pesticides dans le sol suite à l'infiltration des précipitations peut, sous certaines conditions, représenter un danger pour la contamination des aquifères. Les nappes les plus susceptibles d'être atteintes sont généralement celles rencontrées dans les régions où le sol est constitué majoritairement de sable (matériel très perméable) et dans les zones agricoles intensivement irriguées car le niveau de la nappe y est très élevé.

Notons toutefois que le lessivage ne constitue pas en soi un processus qui influence le destin des pesticides dans le milieu souterrain. Ce phénomène reflète plutôt le comportement global des contaminants suite à l'infiltration des précipitations. Il s'agit donc d'un concept qui découle de l'approche heuristique appliquée au comportement des pesticides. Dans ce genre d'approche, on néglige l'analyse des processus individuels pour ne considérer que le résultat final de l'ensemble des processus. Le lessivage ne représente donc que le déplacement des pesticides comme on peut l'observer lorsque le sol est soumis à l'infiltration de l'eau de pluie. L'approche heuristique comporte de bons et de mauvais côtés. Elle est d'abord simple et d'application directe, mais les résultats obtenus sont difficilement extrapolables si le contexte de l'application varie, même de très peu.

2.2.4 PHOTODÉCOMPOSITION

Le rayonnement solaire qui frappe la surface terrestre est composé de longueurs d'onde variant entre 280 et 4 000 mm. Environ 9 % de ce rayonne-

ment est dans l'ultraviolet, 45 % dans le visible et 46 % dans l'infrarouge.

Pour qu'une modification chimique puisse être effectuée par la lumière dans une molécule, il faut que cette lumière soit absorbée par la molécule. L'absorption de lumière visible ou ultraviolette provient en général de transitions électroniques qui se produisent entre les différents niveaux d'énergie de la molécule. Ainsi, une molécule de pesticide qui est capable d'absorber de l'énergie en provenance du soleil pourra subir un certain nombre de réactions photochimiques, entraînant ainsi sa dégradation.

Le rayonnement solaire peut également photolyser indirectement une molécule incapable d'absorber l'énergie nécessaire lui permettant de réagir, grâce au processus d'activation. Ceci se produit lorsque les molécules d'une substance absorbante sont activées et entrent en collision avec une molécule non absorbante, lui transférant alors l'énergie nécessaire à sa photolyse.

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 peut 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.

2.3 Processus biochimiques

2.3.1 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. Comme les expressions acide, base, électrophile et nucléophile seront fréquemment employées par la suite, nous allons les redéfinir afin d'éviter toute confusion possible.

Les acides de Lewis (électrophiles) peuvent se lier à une paire d'électrons, tandis que les bases de Lewis fournissent un doublet électronique lors de la formation d'une liaison. On est donc en présence de phénomènes thermodynamiques et les basicités et acidités relatives sont déterminées à partir de constantes d'équilibre.

Un réactif nucléophile possède un doublet électronique constitué en général d'électrons non liés, ce qui lui permet d'attaquer un autre atome en formant une nouvelle liaison covalente. Les pouvoirs nucléophiles étant déterminés par les vitesses relatives des réactions, il s'agit donc de phénomènes cinétiques. Le pouvoir nucléophile de divers composés résulte de

l'intervention de plusieurs facteurs: la basicité (puisque les nucléophiles sont des bases de Lewis), la polarisabilité de la paire d'électrons concernée et la couche de solvatation entourant le réactif nucléophile. Il s'ensuit que basicité et pouvoir nucléophile ne sont pas synonymes, mais sont étroitement liés.

Le schéma général d'une substitution nucléophile entre un réactif nucléophile (H_2O) et une molécule organique possédant un groupement fonctionnel électrophile met en jeu le remplacement du groupement libérable par le nucléophile.



Si les conditions du milieu favorisent la réaction d'élimination plutôt que la substitution, il y aura perte d'un groupement HX provenant de la molécule électrophile et formation d'une double liaison.



Les réactions d'hydrolyse se produisent habituellement par l'intermédiaire d'acides ou de bases, lesquels jouent le rôle de catalyseurs. Ces réactions seront donc fortement dépendantes du pH du milieu. Quant à la

température, elle peut affecter aussi bien la vitesse de la réaction que la nature des produits formés.

2.3.2 DÉGRADATION BIOLOGIQUE

2.3.2.1 Principe

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.

Les principales réactions biochimiques associées au métabolisme microbien des pesticides comprennent généralement:

- l'alkylation;
- la désalkylation;
- l'oxydation;
- l'hydroxylation;
- l'hydrolyse;
- la déshalogénéation;
- la déshydrogénation;
- le clivage du noyau aromatique.

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 microorga-

nismes peuvent exercer plusieurs processus différents comme la minéralisation, le cométabolisme, la détoxification, l'activation et le désamorçage.

La minéralisation désigne la transformation ultime d'un composé organique en molécules de degré d'oxydation plus élevé, comme CO_2 et H_2O . Cette dégradation complète entraîne donc la formation de produits finals inorganiques. Le cométabolisme représente le métabolisme d'un produit par des microorganismes qui ne peuvent l'utiliser comme source d'énergie pour leur croissance. Toutefois, le produit résultant du cométabolisme réalisé par certaines espèces peut parfois être utilisé pour la croissance d'autres organismes.

La détoxification fait référence à la conversion d'un produit toxique en métabolites inoffensifs, tandis que la conversion d'une molécule non toxique en une autre qui l'est constitue le processus d'activation. Le désamorçage (le changement dans le spectre de toxicité) concerne la transformation d'un produit potentiellement dangereux en un métabolisme inoffensif, avant toutefois que le potentiel de toxicité puisse être atteint.

Étant donné que la population microbiologique du sol est impliquée dans le processus de biodégradation, on peut s'attendre à ce que la dynamique de cette population joue un rôle dans la cinétique de la réaction. L'indication d'une telle influence est le phénomène de "lag period" qui a été mis en évidence pour la première fois par Audus (1949). Cette phase d'induction au cours de laquelle aucune dégradation ne se produit est normalement suivie d'une période de dégradation rapide. Des applications subséquentes du pes-

ticide sont ensuite rapidement dégradées, sans qu'il y ait de période d'induction. Ce phénomène serait apparemment représentatif de deux aspects de la dynamique des populations microbiennes: croissance et adaptation.

Ainsi, un composé chimique peut favoriser la croissance de certains microorganismes qui seront capables de le dégrader, ce qui implique que le composé constitue un bon substrat pour ces organismes. La période d'induction correspondrait ici au caractère exponentiel normalement observé dans la croissance d'une population microbiologique, c'est-à-dire une croissance initiale lente suivie d'une augmentation rapide, jusqu'à l'atteinte d'une population limite.

D'un autre côté, il se peut que les microorganismes déjà présents dans le milieu soient capables d'adapter leur métabolisme de façon à dégrader et à utiliser le composé avec une augmentation croissante de leur efficacité à mesure que le temps passe. La période d'induction correspondrait alors au temps nécessaire pour que les microorganismes parviennent à s'adapter au nouveau substrat (Goring et Hamaker, 1972).

2.3.2.2 Facteurs qui influencent le processus

Une foule de facteurs sont susceptibles d'influencer la persistance d'un pesticide à l'intérieur de l'écosystème souterrain. Une fois appliqué sur le sol, le composé doit d'abord être solubilisé avant d'entrer en contact avec les microorganismes. Cette exigence est contrôlée par la solubilité dans l'eau du pesticide, par le mouvement de l'eau souterraine et par

le degré d'adsorption du produit sur la matière particulaire. Lorsque le contact est établi avec la membrane cellulaire de l'organisme, le pesticide peut alors pénétrer à l'intérieur de la cellule pour participer à diverses réactions enzymatiques qui contribuent à sa dégradation. Mentionnons toutefois que dans le cas de molécules de pesticides qui sont trop volumineuses pour passer à travers la membrane cytoplasmique, les microorganismes peuvent sécréter des enzymes qui vont catalyser le processus d'hydrolyse.

La concentration initiale du pesticide influence fortement son taux de décomposition puisqu'il s'agit d'un facteur qui varie continuellement à mesure que le composé disparaît du milieu. La vitesse de la réaction va donc dépendre de la concentration initiale du produit: plus cette dernière est forte, plus la biodégradation va s'effectuer rapidement.

La nature et la composition des populations microbiennes, de même que les caractéristiques physiques du sol qui vont contribuer à leur activité, constituent des facteurs indissociables dans le processus de dégradation des pesticides; et comme ces paramètres sont fortement corrélés, il devient assez difficile de déterminer leur effet respectif. Par exemple, le contenu en matières organiques dans le sol affecte aussi le pH, le degré d'adsorption, ainsi que les processus de respiration des microorganismes.

La teneur en matières organiques affecte le taux de biodégradation selon deux directions opposées. D'une part, la population microbienne est supportée par la matière organique; donc une grande concentration de matières organiques sera habituellement reliée à un taux de dégradation

élevé. Mais d'un autre côté, la matière organique est principalement responsable de l'adsorption des pesticides, ce qui limite alors leur disponibilité pour les processus de dissipation. On devrait donc s'attendre à ce qu'une teneur optimale en matières organiques soit requise afin de favoriser la biodégradation. Dans certains cas, il semble que l'addition de substances nutritives dans le milieu puisse accroître le taux de dégradation des pesticides. Ainsi, Dickens et Hiltbold (1967) ont observé l'accélération de la dégradation de l'atrazine par l'ajout de glucose.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence le fait que la température et le contenu en eau dans le sol constituent les principaux facteurs qui affectent la biodégradation (Goring et Hamaker, 1972; Weidner, 1974). Ainsi, la disparition s'effectue lentement dans un sol froid, étant donné que des températures élevées favorisent généralement l'activité microbienne. Également, une diminution de la teneur en eau entraîne un ralentissement du processus, principalement en raison du taux d'adsorption plus élevé et de la baisse de l'activité biologique.

La concentration en ions hydrogène influence aussi sur le développement des microorganismes. Pour chaque espèce, il existe des limites de pH au-delà desquelles elle ne peut survivre. En principe, la neutralité est favorable, mais de nombreuses bactéries peuvent se multiplier dans des zones de pH comprises entre 5 et 9.

La surface du sol est normalement aérobie. Cependant, à mesure que la teneur en eau approche de la saturation, la disponibilité de l'oxygène dis-

sous 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.

2.3.3 DÉGRADATIONS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

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 microbologique. Quant à la teneur en matières organiques, elle semble favoriser autant les deux mécanismes.

2.3.4 DÉGRADATION PAR LES PLANTES

Lorsque des végétaux sont mis en présence d'un milieu nutritif renfermant une certaine quantité de pesticides, on observe qu'une absorption des contaminants par les racines se produit assez rapidement.

Des concentrations plus grandes de pesticides, de même qu'un temps d'exposition plus long, entraînent un accroissement de cette absorption. Également, des températures plus élevées et un taux d'humidité relative faible accélèrent la prise par les végétaux.

Des analyses de pesticides dans les tissus végétaux ont montré la présence de résidus ainsi que celle de divers métabolites provenant de la décomposition du composé original (Esser et al., 1978). Il semble donc que les plantes possèdent la capacité de dégrader les pesticides. Les principales réactions observées comprennent généralement (comme on l'a vu pour la biodégradation):

- la désalkylation;
- l'hydrolyse;
- l'oxydation;
- l'hydroxylation;

- l'allongement des chaînes latérales;
- le clivage du noyau aromatique;
- la conjugaison avec divers constituants végétaux (glucose, acides aminés, peptides, protéines).

La plupart de ces processus métaboliques sont enzymatiques et peuvent entraîner la disparition de la toxicité. De plus, ces toxiques absorbés ne sont plus disponibles pour une migration vers les eaux souterraines.

Chapitre 3

ÉVALUATION DU DEVENIR DES
QUATRE PESTICIDES CHOISIS

3.1 Introduction

Dans le but d'obtenir une vue d'ensemble du comportement des pesticides dans le milieu souterrain, nous avons suivi le cheminement de quatre produits appartenant à des classes chimiques différentes. En accord avec monsieur Rolland St-Jean du ministère de l'Environnement, 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 des informations pertinentes concernant les propriétés physico-chimiques et le comportement particulier de ces composés dans divers types de sols. La somme de ces connaissances devrait nous permettre d'évaluer le devenir des quatre produits retenus. Les résultats de cette étude pourront être extrapolés à des pesticides chimiquement voisins, ou serviront à tout le moins d'exemples pour guider les recherches nécessaires à la prédiction du comportement d'un nouveau pesticide.

3.2 2,4-D

3.2.1 PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU 2,4-D

3.2.1.1 Propriétés physico-chimiques

Les acides phénoxyacétiques sont des herbicides ayant pour fonction de détruire les mauvaises herbes, les arbres feuillus et les broussailles des terrains. La plupart des graminées, les conifères et certaines légumineuses sont relativement résistants à ces produits.

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

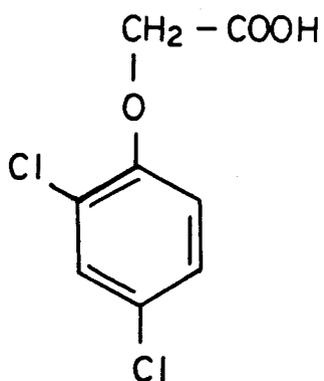


Tableau 3.1: Propriétés physiques et chimiques du 2,4-D (formulation acide)
(CNRC no 16076, 1979)

Masse moléculaire (g/mole)	221.0
Point de fusion (°C)	140-141
Pression de vapeur (mm Hg)	négligeable à 35°C
Solubilité dans l'eau (mg/l)	600 (20°C) 620 (25°C)
pK _a	2.8 (25°C)

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).

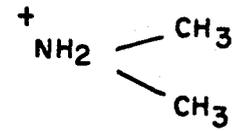
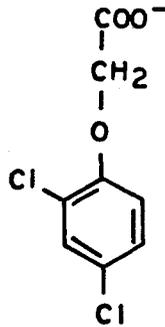
3.2.1.2 Formulations

La majorité des formulations commerciales du 2,4-D renferment l'herbicide sous la forme de sel ou d'ester.

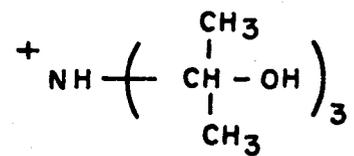
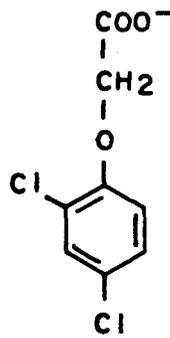
En raison de leur très grande solubilité, les sels d'amine sont particulièrement importants, quoique les sels de cations métalliques (monovalents et divalents) et le sel d'ammonium soient aussi utilisés. Toutefois, les sels de magnésium et de calcium sont considérablement moins solubles que ceux de sodium ou de potassium. Les sels d'amine rencontrés le plus fréquemment sont représentés à la figure 3.1.

Le 2,4-D peut également exister sous forme d'ester. Cette formulation est souvent plus efficace que le sel d'amine en raison de la solubilité plus faible de l'ester, ce qui lui confère une certaine liposolubilité lui permettant de pénétrer plus rapidement à travers les cuticules des plantes. Les esters des acides phénoxydes employés le plus souvent sont illustrés à la figure 3.2

DINÉTHYLAMINE



TRIISOPROPANOLAMINE



TRIÉTHYLAMINE

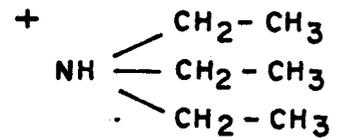
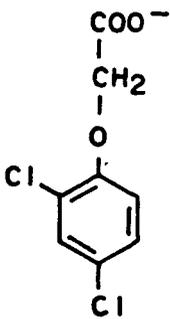
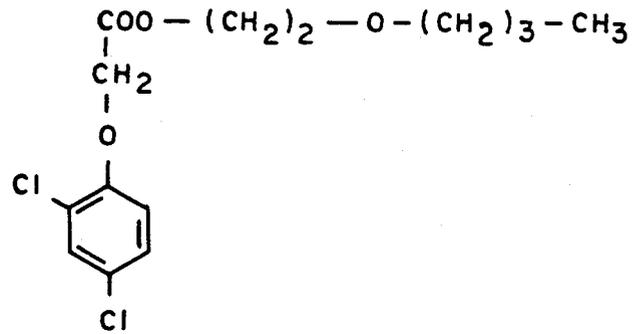
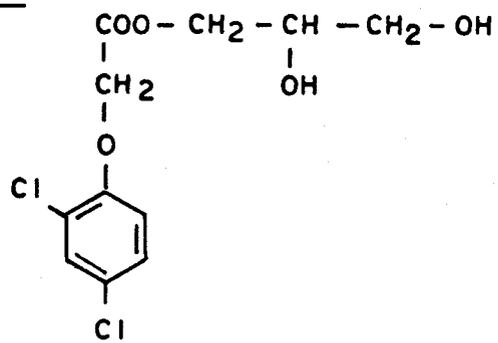


Figure 3.1: Principaux sels d'amine du 2,4-D (Dubois, 1979)

ESTER BUTOXYÉTHANOLIQUE



ESTER PROPYLÈNEGLYCOLIQUE



ESTER ISOOCYLIQUE

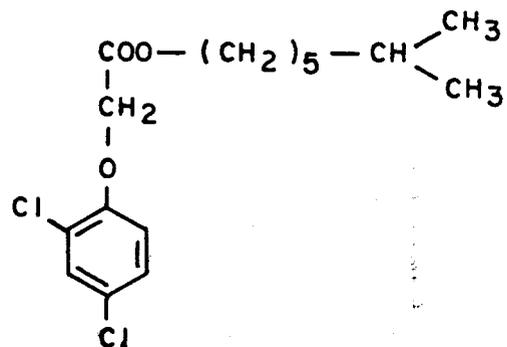


Figure 3.2: Principaux ester du 2,4-D (Dubois, 1979)

3.2.2 VOLATILISATION

La volatilisation des herbicides chlorophénoxydes est principalement reliée au type de formulation utilisée. 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 présentent un risque de volatilité beaucoup plus grand.

Les esters sont d'autant plus volatils que leur poids moléculaire est faible. Le degré de volatilisation augmente donc à mesure que la longueur de la chaîne alkyle diminue. Selon une étude effectuée par l'Association of Official Agricultural Chemists, les esters éthylique, isopropylique et butylique de 2,4-D sont classés comme étant volatils; alors que les esters isooctylique, butoxyéthanolique et butoxypropylèneglycolique sont peu volatils (Hitchcock et al., 1953).

Les problèmes causés par l'entraînement de la vapeur des pesticides peuvent souvent être réduits par l'utilisation d'épaississants et d'agents particulants dans les formulations. Ainsi, Freed et Witt (1969) ont signalé que sur une période de 48 heures, la volatilisation de l'ester isopropylique de 2,4-D était diminuée de moitié par l'addition de chlorobiphényle. Toutefois, les auteurs mentionnent que les différences dans l'ordre de grandeur des pertes par volatilisation entre les formulations esters volatiles et non volatiles sont beaucoup plus grandes que celles que l'on peut espérer obtenir entre les différentes formulations d'un même dérivé. Par

conséquent, l'emploi de sels d'amine constitue le moyen le plus efficace de diminuer les pertes par volatilisation.

3.2.3 ADSORPTION

Qu'ils soient appliqués sous la forme d'acide, de sel ou d'ester, les herbicides phénoxydes seront essentiellement retrouvés sous la forme d'acide 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.

Lorsqu'il est sous forme d'acide, le 2,4-D se dissocie pour donner les espèces suivantes:



L'étendue de cette ionisation est déterminée par la constante de dissociation ou pK_a .

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

où $[RCOOH]$ = concentration de l'herbicide sous forme moléculaire;

$[RCOO^-]$ = concentration de l'herbicide sous forme anionique.

Par conséquent, le pH du milieu va déterminer quel pourcentage de 2,4-D sera sous forme moléculaire et sous forme anionique. Comme les particules du sol sont généralement chargées négativement, l'adsorption du 2,4-D sera d'autant plus importante que le pH du milieu sera faible, car alors le pesticide sera principalement sous forme moléculaire.

Plusieurs auteurs rapportent que l'adsorption du 2,4-D sur les minéraux argileux est principalement fonction du pH (Haque et Sexton, 1968; Grover et Smith, 1974). L'adsorption serait nulle ou même négative aux pH neutres ou basiques, et elle ne commencerait à se produire qu'au moment où le pH du système devient voisin du pK_a de l'acide. Le degré d'adsorption augmente ensuite graduellement avec un abaissement du pH. Comme la plupart des eaux souterraines ont un pH entre 6 et 8 il s'ensuit que la teneur en argile influence beaucoup plus le taux de rétention que ne le fait le pH.

Selon Weber (1972), l'adsorption des chlorophénoxydes sur l'argile se produirait surtout par le biais de mécanismes physiques tels que:

- des liaisons hydrogènes entre le groupe carbonyle du 2,4-D et la surface de l'argile;

- des forces de Van der Waals faibles.

Miller et Faust (1972) vont jusqu'à dire que l'adsorption du 2,4-D ne s'effectue qu'à la surface externe des couches d'argile. Des études par diffraction aux rayons X ont mis en évidence le fait qu'il n'y avait pas de pénétration du 2,4-D dans les espaces entre les couches.

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 nature cristalline 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.

L'absence de relation entre la température et l'adsorption du 2,4-D, telle qu'observé par Harris et Warren (1964,) laisse supposer que les mécanismes d'adsorption se produisent via des réactions d'échange, lesquelles sont relativement insensibles à des changements de température. Leurs résultats montrent effectivement que l'adsorption du 2,4-D, autant sur l'argile que sur la matière organique, est similaire à 0°C comme à 50°C.

3.2.4 MOBILITÉ ET LESSIVAGE

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, tel que mentionné au préalable, l'adsorption du 2,4-D augmente 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).

On estime généralement que l'hydrolyse de la forme ester, de même que la dissociation des sels d'amine en acides correspondants, se produisent suffisamment rapidement pour que, en terme de persistance, on n'ait à considérer que l'acide lui-même. Donc, comme le 2,4-D existe principalement sous forme anionique aux pH de 4 à 9 que l'on rencontre généralement dans les sols agricoles, son adsorption par la matière particulaire chargée négativement ne devrait pas être très importante, particulièrement dans le cas des argiles (Harris et Warren, 1964).

On peut donc s'attendre à ce que la mobilité de l'herbicide soit 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 peu probable que le 2,4-D soit lessivé en quantités significatives (CNRC no 16076, 1979).

3.2.5 DÉGRADATION CHIMIQUE

Commercialement, l'acide dichloro-2,4 phénoxyacétique est généralement disponible sous forme d'acides libres, de sels d'amine et d'esters.

Bien que les herbicides phénoxydes soient principalement dégradés par des processus biologiques, comme on le verra un peu plus loin, certaines transformations peuvent être attribuées à des mécanismes chimiques. L'hydrolyse des esters en acides correspondants, de même que la dissociation des sels d'amine en anions acides, sont deux exemples de telles réactions chimiques. Il ne faut pas non plus oublier la photodécomposition qui n'est cependant active qu'à la surface du sol.

La dégradation chimique de l'ester butylique du 2,4-D a été étudiée dans des conditions naturelles par Smith (1976a), qui a constaté la disparition totale de l'ester en 24 heures. De même, Burcar et al. (1966) ont suivi la persistance de l'ester isooctylique du 2,4-D dans divers sols et signalent la dégradation de l'ester en acide après une période de 72 heures. A la lumière de ces résultats, plusieurs auteurs en ont conclu que l'hydrolyse rapide des esters phénylalcanoïques semble être un phénomène général se produisant dans la majorité des sols (Loos, 1974; Zepp, 1975).

Selon Smith (1976a), la rapidité de l'hydrolyse des esters dans les sols humides tend à prouver qu'il ne s'agit pas d'une hydrolyse biologique réalisée par les microorganismes, mais plutôt d'une réaction chimique catalysée par le sol. Notons toutefois qu'on ne pourrait exclure la possibilité d'une certaine hydrolyse biologique, surtout dans le cas de l'ester isooctylique. L'hydrolyse plus lente de cet ester peut probablement être attribuée à des effets stériques qui gêneraient la réaction initiale au niveau du groupement carbonyle, beaucoup plus que dans le cas des esters moins volumineux.

Sur le terrain, l'hydrolyse des esters de 2,4-D en acide correspondant devrait se produire dans les 2 ou 3 jours, à la température normale et lorsque la quantité d'humidité dans le sol est supérieure au point de flétrissement. On peut donc en conclure que toute forme de 2,4-D, appliquée en tant qu'ester ou en tant que sel d'amine, est transformée chimiquement en l'anion phénoxy correspondant, à une vitesse qui va dépendre principalement du pH du sol.

3.2.6 DÉGRADATION BIOLOGIQUE

3.2.6.1 Aperçu général

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 organique, 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.

Une variété d'organismes hétérotrophes aérobies ont été identifiés comme ayant la capacité de métaboliser le 2,4-D. Parmi ceux-ci, on retrouve notamment des bactéries de type Pseudomonas et Arthrobacter, ainsi que des Actinomycètes (CNRC no 16076, 1979); comme on le verra un peu plus loin, le mécanisme, la vitesse du processus ainsi que les produits de dégradation vont varier en fonction de l'espèce responsable de la décomposition 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 subsé-

quentes de 2,4-D sont ensuite rapidement dégradées, sans période de latence.

On présume que la raison de cette phase de latence qui se produit lors d'une première application du pesticide est due en partie à l'adaptation des microorganismes au stress provoqué par le 2,4-D. Cette période correspondrait donc au temps nécessaire pour que la population microbienne se multiplie et atteigne une taille suffisante pour lui permettre de dégrader le pesticide à une vitesse mesurable. Une fois que cette taille critique est atteinte, des additions subséquentes du substrat sont dégradées rapidement.

L'aptitude des organismes à dégrader le 2,4-D peut résulter de la possession de certains enzymes qui, normalement, sont capables de métaboliser des produits ayant une structure chimique voisine de celle de l'herbicide. Ces enzymes doivent être suffisamment non spécifiques pour décomposer le 2,4-D et ses métabolites, mais un certain mécanisme d'induction leur est probablement requis. D'un autre côté, la capacité des enzymes à dégrader le pesticide peut provenir d'un mécanisme de mutation qui leur permet d'acquérir la non-spécificité nécessaire au processus. Ces deux mécanismes contribuent possiblement à la période de latence qui est observée lors de la biodégradation du 2,4-D (Loos, 1974; CNRC no 16076, 1979).

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 micro-

biennes nées en réponse à un acide phénoxyacétique particulier sont parfois capables de dégrader d'autres acides de la même famille.

De plus, il semblerait que le métabolisme de dégradation n'implique pas nécessairement que le substrat représente la seule source de carbone nécessaire à la croissance microbienne. En effet, il a été démontré que certains pesticides peuvent être cométabolisés par d'autres organismes que ceux qui sont responsables de leur biodégradation (Loos, 1974).

3.2.6.2 Facteurs qui influencent le processus

Tel que mentionné au préalable, les caractéristiques du sol, de même que certains facteurs climatiques, influencent fortement la vitesse à laquelle se produisent les mécanismes d'élimination.

Ainsi, il fut constaté que la persistance du 2,4-D dans le sol était inversement proportionnelle à la température, et qu'une augmentation du taux d'humidité accélèrait sa vitesse de décomposition. Toutefois, la dégradation est inhibée lorsque le niveau d'humidité est supérieur à la capacité du sol, ou si la température dépasse 35°C (Dubois, 1979).

De manière générale, un sol ayant une teneur élevée en matières organiques sera plus susceptible à supporter une forte population microbienne et pourra par conséquent être à l'origine d'une dégradation plus rapide du pesticide.

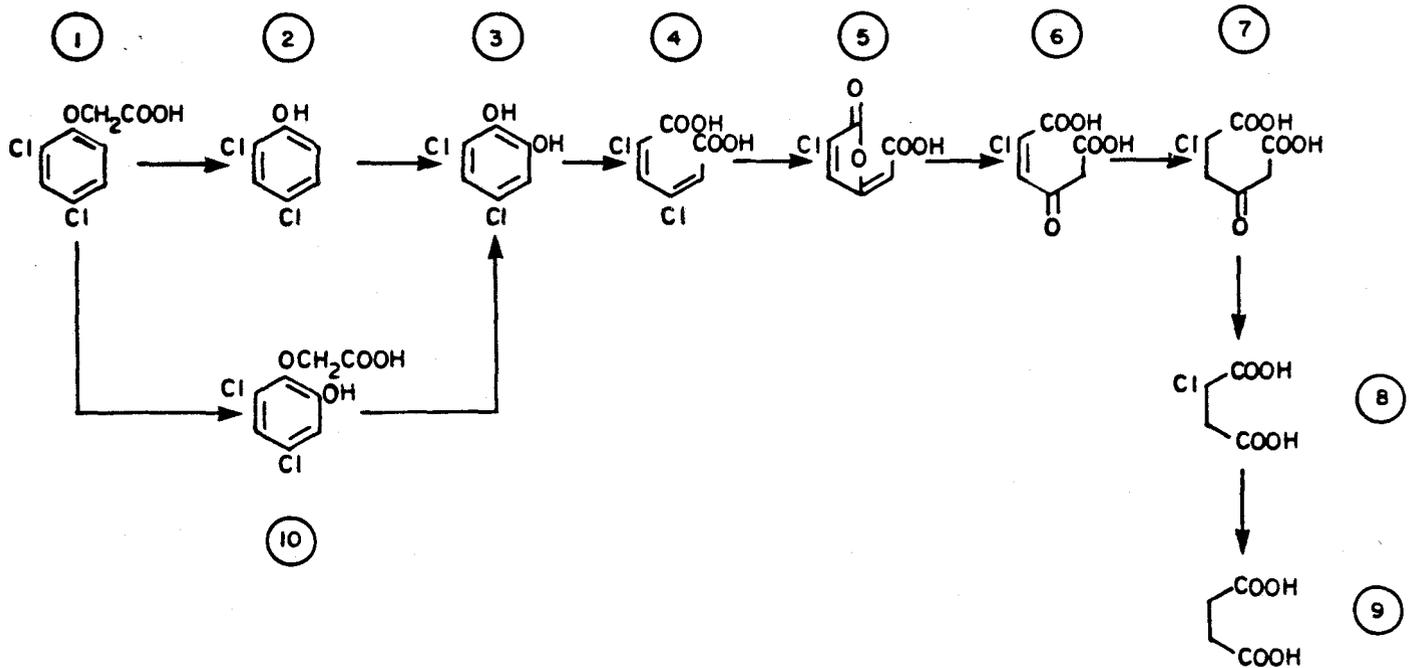
3.2.6.3 Mécanismes de dégradation

La figure 3.3 montre le mécanisme de dégradation du 2,4-D¹ par les espèces Arthrobacter et Pseudomonas.

La voie la plus importante consiste en l'élimination de la chaîne acétique latérale pour donner le phénol correspondant², puis l'hydroxylation en position ortho du phénol pour produire un catéchol³. Ce catéchol est ensuite converti en acide muconique⁴ via un clivage du noyau aromatique entre les deux groupements hydroxyles. La lactonisation subséquente de l'acide muconique implique une déshydrochlorination et le buténolide résultant⁵ est ensuite délactonisé pour produire un acide maleylacétique⁶. Les étapes ultérieures entraînent la formation de divers acides⁷⁻⁸, la dernière étape conduisant présumément à l'acide succinique⁹.

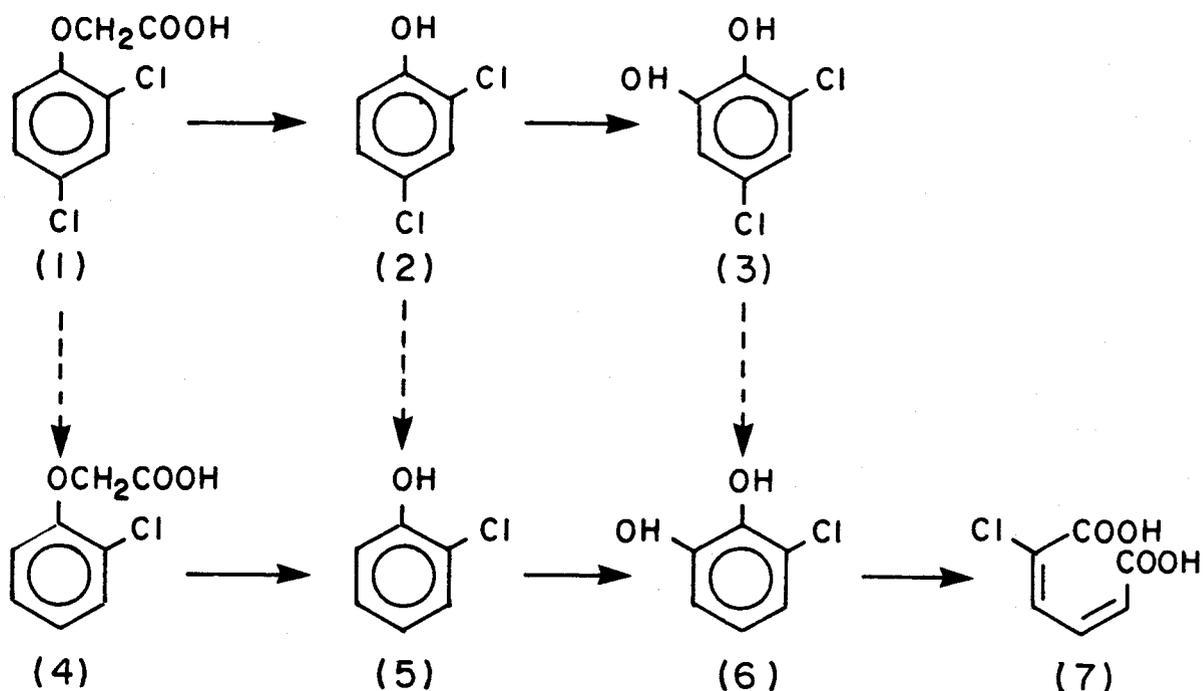
Les organismes Pseudomonas semblent aussi être capables de convertir le 2,4-D en un dérivé hydroxy¹⁰, mais ne peuvent pousser plus loin la réaction de dégradation selon cette voie.

Une autre voie possible pour le métabolisme du 2,4-D a été découverte à partir d'études avec les espèces Pseudomonas. Telle que représentée à la figure 3.4, elle implique l'élimination du chlore à la position 4 du noyau aromatique, et entraîne la formation de chloro-2 phénol⁵ et d'acide chloro-2 muconique⁷. Les intermédiaires supposés sont respectivement:



- 1 2,4-D
- 2 dichloro-2,4 phénol
- 3 dichloro-3,5 catéchol
- 4 acide dichloro-2,4 muconique
- 5 γ-carboxyméthylène α-chlorobuténolide
- 6 acide α-chloromaleylacétique
- 7 acide chloro-4 cêto-4 adipique
- 8 acide chlorosuccinique
- 9 acide succinique
- 10 acide dichloro-2,4 hydroxy-6 phénoxyacétique

Figure 3.3: Mécanisme de dégradation du 2,4-D par les espèces *Arthrobacter* et *Pseudomonas* (Loos, 1974)



- 1 2,4-D
- 2 dichloro-2,4 phénol
- 3 dichloro-3,5 catéchol
- 4 acide chloro-2 phénoxyacétique
- 5 chloro-2 phénol
- 6 chloro-3 catéchol
- 7 acide chloro-2 muconique

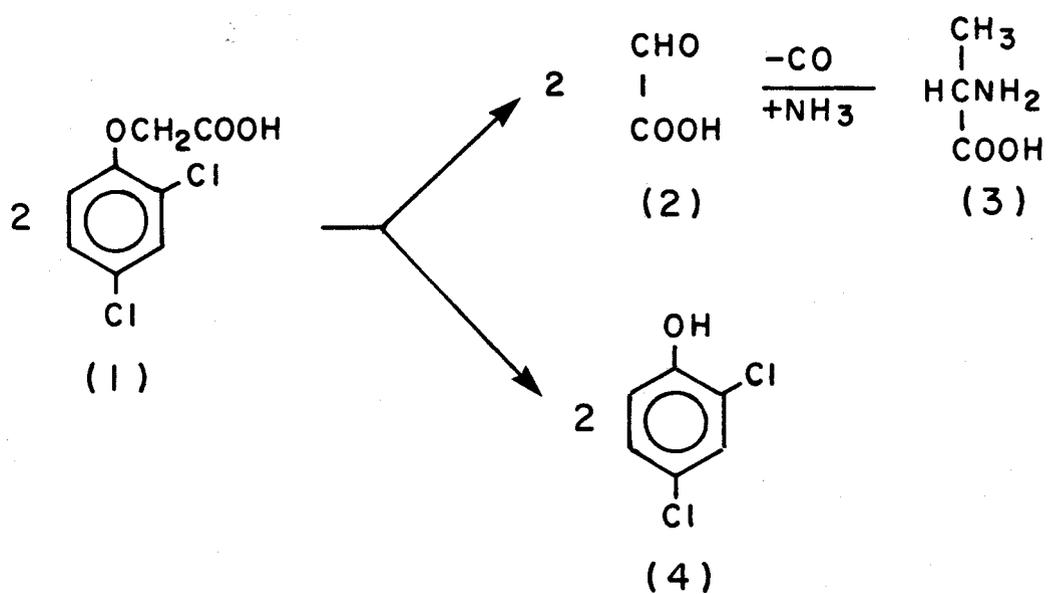
Figure 3.4: Voie possible de dégradation du 2,4-D par les espèces Pseudomonas (Loos, 1975)

Les intermédiaires supposés sont respectivement:

- le dichloro-2,4 phénol²;
- le dichloro-3,5 catéchol³;
- l'acide chloro-2 phénoxyacétique⁴;
- le chloro-3 catéchol⁶.

Selon un troisième mécanisme de biodégradation illustré à la figure 3.5, une espèce d'Arthrobacter peut provoquer l'élimination de la chaîne latérale du 2,4-D sous forme de glyoxylate². Ce dernier subit alors une décarboxylation, suivie d'une incorporation d'ammoniac conduisant à la formation d'aniline³.

Comme on peut le constater, le mécanisme de dégradation biologique du 2,4-D diffère selon le type de microorganisme impliqué dans le processus. Toutefois, comme le soulignent Loos (1974) ainsi que Wilson et Cheng (1978), la plupart des acides phénoxyacétiques sont dégradés complètement ou presque dans la majorité des sols. Par conséquent, dans un sol où les conditions sont favorables à la vie microbienne, la minéralisation complète du 2,4-D constitue un mécanisme très probable. On peut donc s'attendre à ce que la biodégradation de l'herbicide produise des substances humiques, ainsi que du CO₂ et du H₂O.



- 1 2,4-D
- 2 glyoxylate
- 3 aniline
- 4 dichloro-2,4 phénol

Figure 3.5: Mécanisme de dégradation du 2,4-D par Athrobacker (Loos, 1975)

3.2.6.4 Dégradation en milieu anaérobie

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.

La présence d'oxygène semble donc jouer un rôle fort important dans la biodégradation du 2,4-D. Dans un milieu anaérobie, la dissipation de l'herbicide aura d'autant plus de chances de s'effectuer si le sol contient une teneur élevée en matières organiques. En effet, un tel sol supporte généralement une forte population microbienne, d'où des probabilités plus grandes de trouver des microorganismes facultatifs pouvant fonctionner à la fois dans des conditions aérobies et anaérobies (Lavy et al., 1973).

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.

3.2.7 DÉGRADATION PAR LES PLANTES

La capacité des végétaux à décomposer les herbicides phénoxyacétiques est connue depuis 1950, suite aux études de Holley (1950) sur le métabolisme

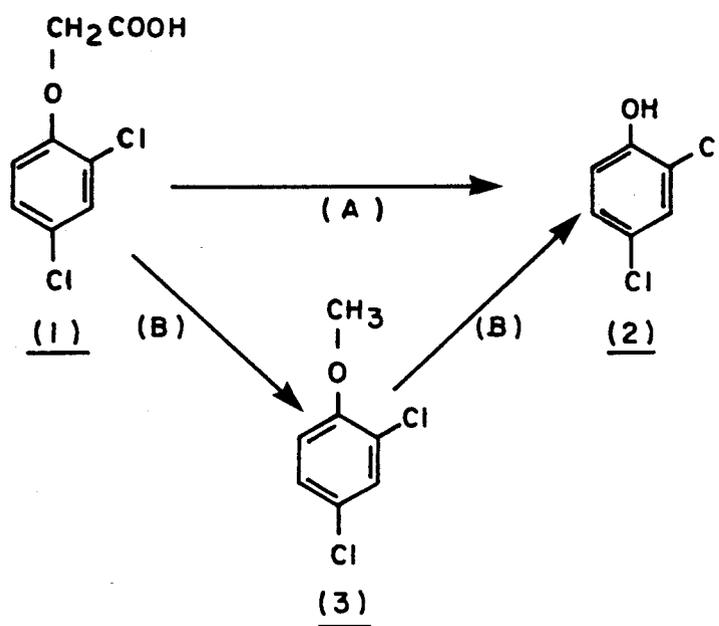
du 2,4-D par des plants de fèves. Parmi les nombreux mécanismes de dégradation possibles, nous nous sommes attardés à décrire ceux qui semblent être les plus vraisemblables.

1. Dégradation de la chaîne latérale

La dégradation de la chaîne latérale du 2,4-D a été signalée chez plusieurs variétés de plantes, bien que les mécanismes proposés soient purement hypothétiques. De l'avis de plusieurs auteurs, deux voies sont possibles, comme on peut le voir à la figure 3.6 (Loos, 1975; CNRC no 16076, 1979).

Dans le premier cas, on suggère une rupture du pont éther, de sorte que la partie acétate soit libérée sous forme d'une unité à deux carbones. La dégradation de la chaîne latérale est alors complète et l'on obtient le chlorophénol correspondant².

Dans le second cas, une décarboxylation progressive des carbones carboxylique et méthylque est proposée. La conversion en chlorophénol n'est complète que si le carbone méthylque est décarboxylé immédiatement après le carbone carboxylique. L'intermédiaire de la réaction est probablement l'anisole correspondant³.



- 1 2,4-D
- 2 dichloro-2,4 phénol
- 3 dichloro-2,4 anisole
- A dégradation complète
- B dégradation partielle

Figure 3.6: Dégradation de la chaîne latérale du 2,4-D (Loos, 1975)

2. Allongement de la chaîne latérale

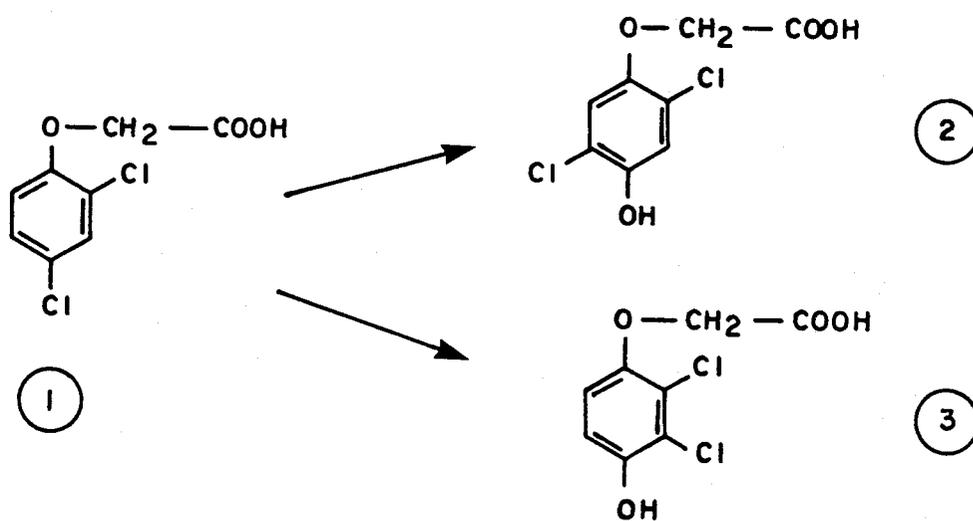
Il semblerait que la chaîne latérale du 2,4-D soit aussi susceptible à un allongement, selon un mécanisme similaire à celui impliqué dans la biosynthèse des acides gras.

Suite à une application du 2,4-D sur les feuilles de jeunes plants de luzerne, Linscott et al. (1970) ont constaté que la chaîne latérale s'allongeait par additions successives de fragments de deux carbones. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de confirmer l'identité de métabolites comme le 2,4-DB (acide 4-(dichloro-2,4 phénoxy) butyrique) et l'acide 6-(dichloro-2,4 phénoxy) caproïque.

Chez d'autres plantes, Hagin et al. (1965) ont observé que la chaîne latérale du 2,4-D s'allongeait d'un carbone, conduisant ainsi à l'acide 3-(dichloro-2,4 phénoxy) propionique.

3. Hydroxylation du noyau aromatique

Le mécanisme d'hydroxylation qui a été le plus souvent observé dans le cas du 2,4-D s'accompagne d'un déplacement de l'atome de chlore, de la position 4 aux positions 3 ou 5. Le mécanisme d'une telle réaction, qui est représenté à la figure 3.7, constitue un exemple de "déplacement NIH" dans lequel l'hydroxylation produit une migration intermoléculaire, c'est-à-dire le passage du groupe déplacé vers une position adjacente sur le noyau aromatique.



- 1 2,4-D
- 2 acide dichloro-2,5 hydroxy-4 phénoxyacétique
- 3 acide dichloro-2,3 hydroxy-4 phénoxyacétique

Figure 3.7: Hydroxylation du noyau aromatique du 2,4-D (Loos, 1975)

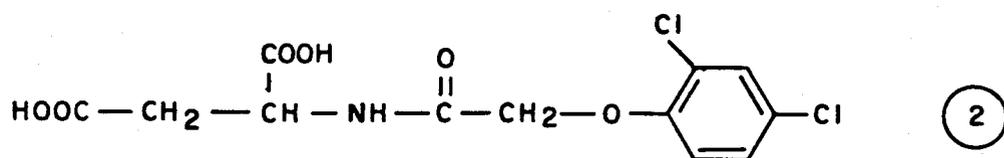
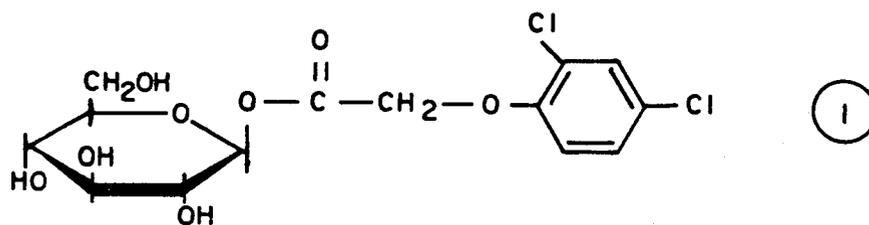
Ainsi, Hamilton et al. (1971), qui ont étudié le métabolisme du 2,4-D chez des cultures de soya à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, ont établi la présence des acides dichloro-2,3 hydroxy-4 et dichloro-2,5 hydroxy-4 phénoxyacétiques.

Dans certains cas, il semblerait que l'hydroxylation provienne de l'élimination du chlore à la position 4 du noyau aromatique, plutôt que de la migration de cet atome à une position adjacente sur le noyau. Ainsi, Fleeker et Steen (1971) ont observé que l'acide chloro-2 hydroxy-4 phénoxyacétique était produit après le traitement de plants de sarrasin avec du 2,4-D.

4. Conjugaison avec des constituants végétaux

La formation de glycosides constitue un des nombreux exemples de conjugaison du 2,4-D avec des constituants comme le glucose (figure 3.8). Plusieurs auteurs ont observé la présence d'esters glycosiques de 2,4-D dans différentes sortes de végétaux (Chkanikov et al., 1972; Feung et al., 1973b).

Les conjugaisons peuvent aussi s'établir sous la forme de liaisons amides avec des acides aminés et des protéines. Après isolation de la fraction soluble dans l'éther de tissus végétaux, Feung et al. (1973 a) ont identifié les conjugués de 2,4-D avec différents acides aminés comme l'acide aspartique (figure 3.8), l'acide glutamique, l'alanine, la valine, le tryptophane, la phénylalanine et la leucine.



- 1 ester B-D glucosique de 2,4-D
- 2 acide dichloro-2,4 phénoxyacétylaspartique

Figure 3.8: Conjugués du 2,4-D détectés dans les végétaux (Loos, 1975)

5. Clivage du noyau aromatique

Un métabolite radioactif provenant de plants de concombres traités au 2,4-D marqué au C^{14} sur le noyau a été identifié au moyen de la chromatographie sur couche mince comme étant un acide monochloroacétique (Loos, 1975). La production de ce composé indique donc un clivage du noyau aromatique du 2,4-D, suivi d'une dégradation ultérieure du produit obtenu.

6. Formation de métabolites non identifiés

En plus des métabolites décrits précédemment, plusieurs études concernant la dégradation du 2,4-D dans les tissus végétaux ont conduit à l'isolation de produits inconnus. Ceux-ci étaient généralement séparés du 2,4-D par chromatographie ou par différence de solubilité. Bien que l'on n'ait pas pu caractériser ces métabolites, leur étude a conduit à la mise au point d'une bonne partie de la méthodologie actuelle (Loos, 1975; CNRC no 16075, 1979).

7. Hydrolyse des esters phénoxyacétiques

Comme on l'a déjà mentionné, les esters de 2,4-D sont rapidement dégradés par voie chimique en acide libre. Toutefois, des études à l'aide d'essais biologiques ont démontré que plusieurs espèces végétales sont capables d'hydrolyser les esters phénoxy en acide correspondant. Cette aptitude semble être un phénomène commun à la majorité des plantes et constitue probablement un facteur important dans le contrôle du 2,4-D formulé en tant

qu'ester. Notons cependant que la vitesse à laquelle la réaction d'hydrolyse se produit va dépendre de la sorte de plante, ainsi que de la nature du groupement alcool de l'ester (Loos, 1975; CNRC no 16076, 1979).

3.2.8 PHOTODÉCOMPOSITION

Le rayonnement solaire qui frappe la surface du sol est composé de longueurs d'onde supérieures à environ 280 nm. Comme les herbicides phénoxy ont une absorption maximum de l'ultraviolet dans l'eau au voisinage de 280-290 nm, ils peuvent absorber ce rayonnement et être dégradés par voie photochimique (CNRS n° 16076, 1979).

Après avoir comparé les effets des rayons solaires et des rayonnements ultraviolets artificiels sur des solutions aqueuses contenant du 2,4-D, Crosby et Tutass (1966) ont proposé deux séries de voies pour expliquer la décomposition photochimique de l'herbicide sous forme dissoute, toutes deux conduisant à des substances humiques polymérisées. Les principaux intermédiaires de la réaction sont le 2,4-D dichlorophénol et le 4-chlorocatéchol; et la présence des grandes quantités de produits humiques laisse supposer la formation transitoire de 1,2,4-trihydrobenzène, lequel serait oxygé par voie aérienne, puis polymérisé.

Il semblerait que la photodécomposition des herbicides phénoxy soit complexe, et dépende dans une mesure plus ou moins grande, du pH de la solution et de la formulation chimique. Notons que la photolyse naturelle des composés phénoxyalcoïques est loin d'être claire, même s'il y a de bonnes

raisons de penser que le mode et les produits de dégradation sont similaires à ceux observés au laboratoire dans des conditions artificielles. On manque de renseignements sur la photolyse de ces herbicides à la surface des sols et des feuilles; de même que sur leur sort au sein de l'atmosphère, que ce soit en phase vapeur ou sous forme particulaire (CNRC n° 16076, 1979).

3.3 Atrazine

3.3.1 PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE L'ATRAZINE

3.3.1.1 Propriétés physico-chimiques

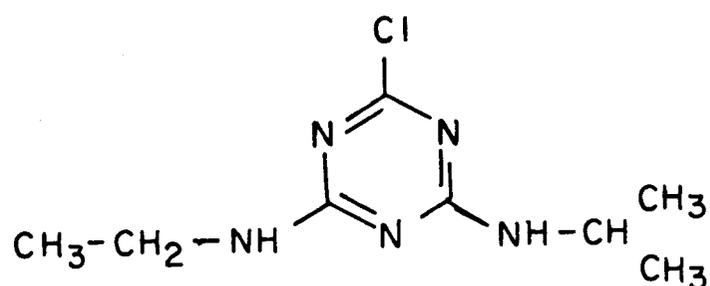
Déjà en 1952, on connaissait les propriétés herbicides des s-triazines. Les premières applications sur des terrains agricoles ont d'abord été effectuées avec des composés comme la simazine, la propazine, la prométone et la prométryne.

De nombreuses tentatives ont été faites afin de relier les propriétés de ces composés avec la nature des divers substituants halogènes et alkyles. De manière générale, les s-triazines utilisées couramment comme herbicides sélectifs sont substituées sur les trois atomes de carbone du cycle; deux des groupements étant habituellement de type amino, tandis que l'autre est un chlore, un méthoxy(-OCH₃), un méthylthio(-SCH₃) ou un azido (-N₃).

Considérons par exemple le cas de l'atrazine, dont la structure chimique est la suivante:

Tableau 3.2: Propriétés physiques et chimiques de l'atrazine
(Esser et al., 1978)

Masse moléculaire (g/mole)	215.5	
Point de fusion (°C)	175-177	
Pression de vapeur (mm Hg)	0.3×10^{-6}	(20°C)
Solubilité dans l'eau (mg/l)	33	(20-25°C)
pK _a	1.68	(21°C)



Cette molécule de s-triazine possède un atome de chlore en position 2, un groupement éthylamino sur le carbone 4, et la position 6 est occupée par le groupe isopropylamino.

La stabilité remarquable des s-triazines peut être expliquée par la configuration électronique du noyau hétérocyclique, lequel ressemble jusqu'à un certain point à celui du benzène. En effet, les deux noyaux aromatiques sont stabilisés par la délocalisation de leurs électrons π , qui sont partagés par les six atomes du cycle. Cependant, en raison de la grande électro-négativité des atomes d'azote des s-triazines, les électrons π sont plutôt localisés au voisinage de ces atomes, que distribués également dans le cycle, comme c'est le cas pour le benzène. Par conséquent, le caractère aromatique des s-triazines sera beaucoup moins prononcé que chez le benzène.

Toutefois, la combinaison de cet effet de délocalisation avec les effets inductifs et mésomères exercés par les substituants aux positions C-2, C-4 et C-6 influencent grandement le comportement chimique et les pro-

priétés physiques de ces composés. La déficience électronique des atomes de carbone les rend susceptibles à des attaques nucléophiles. Celles-ci sont facilitées si des groupements attracteurs d'électrons, comme le chlore, sont attachés aux carbones; alors qu'elles sont défavorisées si la densité électronique du noyau est augmentée par la présence de substituants donneurs d'électrons, tels les groupes amino (Harris et al., 1968).

L'atrazine est une substance cristalline blanche qui possède une très faible solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. 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).

3.3.1.2 Formulations

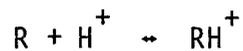
La formulation des s-triazines est conçue en fonction des propriétés physico-chimiques de cette classe d'herbicide et du mode d'application désiré. La solubilité relativement faible de ces composés dans l'eau et dans les solvants organiques habituels ne permet pas la préparation de solutions aqueuses ou d'émulsions concentrées qui comportent de hautes teneurs en ingrédient actif. Par conséquent, la formulation la plus courante est sous forme de poudre mouillante avec de l'eau. Si des applications importantes doivent être effectuées et qu'on veuille éviter le transport de grandes quantités d'eau, il est possible d'utiliser une formulation granulaire (Dubois, 1979).

3.3.2 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).

3.3.3 ADSORPTION

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



$$pK_a = pH + \log \frac{[RH^+]}{[R]}$$

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

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

L'acidité du sol joue un rôle très 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 acide, car alors la molécule est alors sous forme protonée. Certains auteurs ont montré que l'adsorption des s-triazines sur

l'argile et sur la matière organique était fonction du pH, l'adsorption maximum se produisant à une valeur de pH voisine du pK_a du composé. Ils en concluent que le principal facteur gouvernant l'adsorption de cette famille de composés est leur basicité. 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 explication proposée par Frissel (1962) suggère que l'absence de la hausse d'adsorption sur la matière organique est due à la protonation des sites d'échange, tels que les groupements carboxyles et hydroxyles, ce qui empêcherait l'association avec des molécules d'atrazine, lesquelles sont également sous forme protonée. Comme les sites d'échange sur l'argile ne sont pas influencés par de tels changements de pH, étant donné qu'ils résultent de la substitution isomorphique, un accroissement de l'acidité du milieu va au contraire favoriser le phénomène d'adsorption.

Comme on l'a dit précédemment, l'acidité du sol correspond à l'activité des ions H^+ à proximité de la surface colloïdale, tandis que la notion de pH s'applique à la suspension globale de sol. Dans le cas de pesticides à

caractère basique comme l'atrazine, il semble que l'acidité du sol représente la propriété la plus importante pour la détermination de l'étendue de l'adsorption sur les divers constituants. Ainsi, selon Frissel et Bolt (1962), l'adsorption des composés de type acide dépendrait du pH, alors que celle des produits basiques serait plutôt fonction de l'acidité du sol.

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 adsorbée que le contenu en argile et en matières organiques dans le sol est élevé (Bailey et White, 1970).

D'autre part, différentes études ont montré l'existence d'une relation inverse entre le degré d'adsorption et la solubilité dans l'eau de ces composés (Harris et Warren, 1964; Bailey et White, 1970). L'atrazine étant relativement insoluble dans l'eau, on peut s'attendre à ce qu'elle soit fortement adsorbée par la matière particulaire contenue dans le sol.

Le processus d'adsorption se produisant avec un dégagement de chaleur, une augmentation de la température contribue normalement à réduire la tendance à l'adsorption, en raison de l'affaiblissement des forces d'attraction qui existent entre le composé et la surface adsorbante. Ainsi, Bailey et White (1970) ont montré que l'adsorption de l'atrazine sur un sol argileux était plus grande à 0°C qu'à 50°C. Toutefois, sur un sol organique,

d'autres auteurs ont constaté que le processus était identique à 0°C et à 50°C (Marshall et al., 1966).

Ces résultats impliquent donc une différence entre les mécanismes d'adsorption de l'herbicide à la surface des argiles et de la matière organique. Selon Harris et Warren (1964), ces observations montrent que l'énergie de liaison entre l'atrazine et la matière particulaire est plus élevée dans le cas de l'argile que dans celui de la matière organique. L'absence de dépendance face à la température pour l'adsorption sur les sols organiques suggère l'existence de réactions d'échange, étant donné que celles-ci se produisent sans grand changement net d'énergie et sont donc généralement peu dépendantes de la température.

3.3.4 MOBILITÉ ET LESSIVAGE

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 étaient concentrés 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).

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 dans le milieu souterrain. Malgré ce raisonnement, cependant, il existe quelques cas aux États-Unis où l'atrazine a effectivement atteint les eaux souterraines (voir section 5.4.2).

3.3.5 DÉGRADATION CHIMIQUE

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. Le schéma d'une telle réaction est représenté à la figure 3.9.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'affecter cette réaction de détoxification. Une augmentation de la température et du taux d'humidité, un pH faible et une forte teneur en matières organiques favorisent généralement la conversion de l'atrazine en son dérivé hydroxy non toxique. Toutefois,

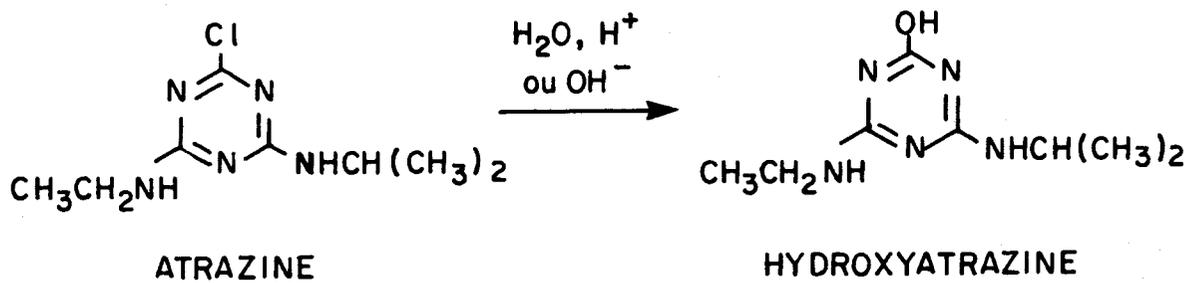


Figure 3.9: Hydrolyse de l'atrazine
(Lee Wolfe et al., 1976)

de l'avis de nombreux auteurs, le pH et le contenu en matières organiques constituent les principaux facteurs influençant l'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).

Toutefois, en dépit du fait que l'atome de chlore soit facilement déplacé par le nucléophile hydroxy lors de l'hydrolyse chimique, il ne faut pas exclure la possibilité d'une composante microbienne. Ainsi, lors de l'incubation de l'atrazine dans un milieuensemencé avec divers microorganismes, l'hydroxyatrazine a été identifiée à titre de métabolite majeur, ce qui laisse supposer que l'hydroxylation peut aussi être de nature microbologique (Esser et al., 1978).

Mise à part l'hydroxylation au niveau du carbone 2 de l'atrazine, les groupements amino situés aux positions 4 et 6 sur le noyau ne subissent pas facilement des réactions chimiques. Quoique la désalkylation des chaînes latérales puisse se produire en laboratoire au moyen de divers agents chimiques, l'intervention des microorganismes sera nécessaire à l'accomplissement de ce processus en milieu souterrain. Également, aucune expérience ne fait mention du clivage du noyau triazine, si l'on exclut les cas où l'on a dû recourir à des conditions drastiques comme le chauffage à très haute température en présence d'acide sulfurique concentré (Esser et al., 1978).

3.3.6 DÉGRADATION BIOLOGIQUE

3.3.6.1 Mécanismes de dégradation

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.

1. Hydrolyse

Quoiqu'il y ait eu plusieurs évidences montrant la participation de mécanismes chimiques lors de la formation de l'hydroxyatrazine, l'hydrolyse peut vraisemblablement s'effectuer aussi par voie biochimique (Harris et al., 1968; Wehtje et al., 1983). Cependant, il semble de plus en plus certain que, comparativement au processus microbien, l'hydrolyse chimique constitue le mécanisme prédominant pour la détoxification de l'atrazine dans le sol.

Toutefois, les deux processus contribuent à détruire les propriétés herbicides de l'atrazine et prédisposent la molécule à des dégradations ultérieures pouvant aller jusqu'à une éventuelle minéralisation par les microorganismes.

2. Désalkylation

L'importance des réactions impliquant la perte des chaînes latérales amino de l'atrazine a été confirmée autant par des études en laboratoire que par des observations en milieu naturel (Esser et al., 1978). Le mécanisme d'une telle réaction est représenté à la figure 3.10.

Une étude assez poussée du mécanisme de dégradation de l'atrazine a été effectuée par Khan et Marriage (1977). Selon ces auteurs, les réactions possiblement impliquées dans la biodégradation de cet herbicide sont celles qui apparaissent à la figure 3.11. Tel que mentionné un peu plus haut, l'atrazine¹ est rapidement hydrolysée en hydroxyatrazine². Celui-ci subit ensuite une désalkylation pouvant conduire à deux composés. Le métabolite majeur est celui ayant perdu la chaîne éthyle, soit le dééthylhydroxyatrazine⁵ (hydroxy-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine); alors que le produit mineur de la réaction est le déisopropylhydroxyatrazine⁶ (hydroxy-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine).

Comme on peut le constater, les chaînes latérales sont dégradées selon un ordre de préférence par les microorganismes, le groupe éthyle réagissant plus rapidement que le groupement ramifié isopropyle. Ceci implique donc que l'empêchement stérique peut limiter la disponibilité de la chaîne latérale isopropyle à l'attaque microbienne.

Les métabolites⁵ et ⁶ ont effectivement été identifiés par chromatographie en phase gazeuse et il semblerait qu'ils puissent tous deux être

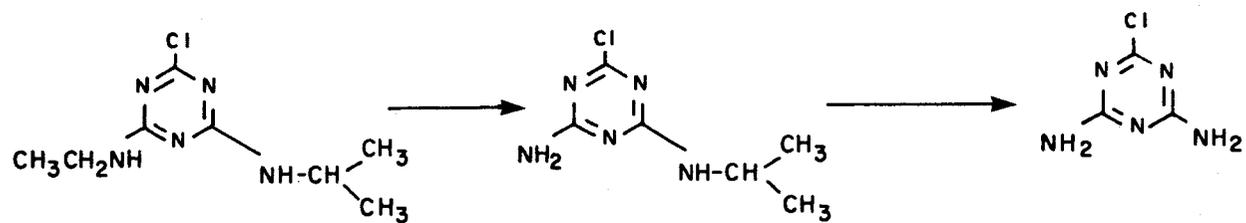
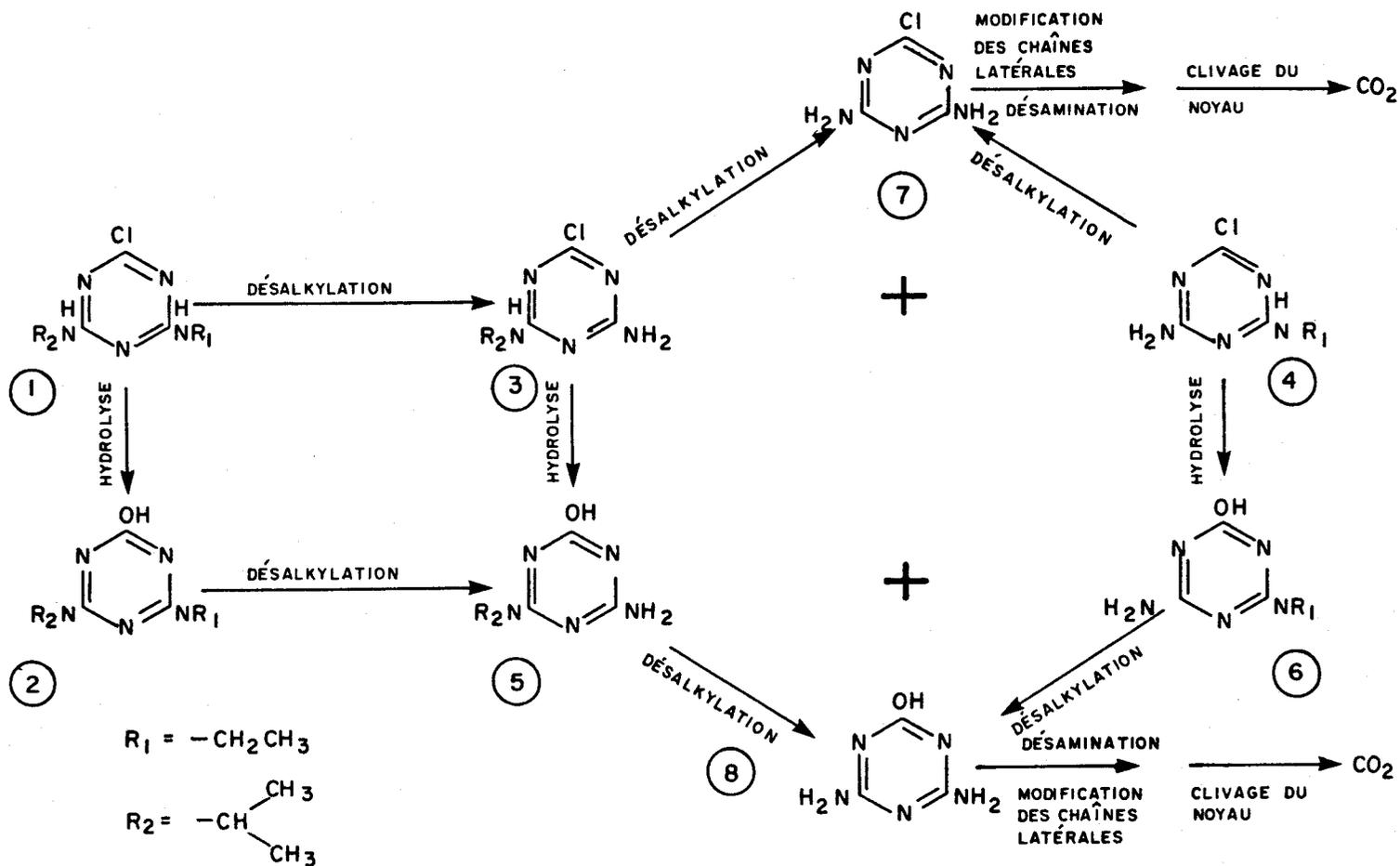


Figure 3.10: Désalkylation des chaînes latérales de l'atrazine (Esser et al., 1978)



- 1 atrazine
- 2 hydroxyatrazine
- 3 dééthylatrazine
- 4 chloro-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine
- 5 déisopropylatrazine
- 6 chloro-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine
- 7 dééthylhydroxyatrazine
- 8 hydroxy-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine
- 9 déisopropylhydroxyatrazine
- 10 hydroxy-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine
- 11 chloro-2 bis-amino-4,6 s-triazine
- 12 hydroxy-2 bis-amino-4,6 s-triazine

Figure 3.11: Dégradation biologique de l'atrazine (Khan et Marriage, 1977)

l'objet d'une seconde désalkylation conduisant à la formation du métabolite⁸, c'est-à-dire l'hydroxy-2 bis-amino-4,6 s-triazine. Comme on le verra plus loin, ce composé subit très rapidement des dégradations subséquentes qui résultent dans la libération de CO₂.

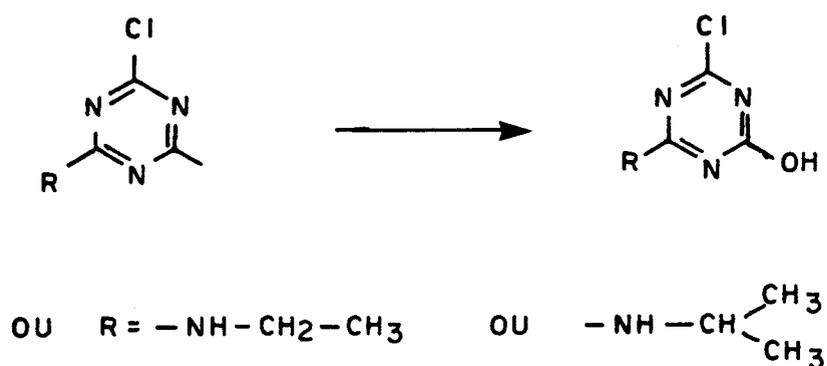
Également, il est possible que l'atrazine soit désalkylée avant de subir une réaction d'hydrolyse. Selon Khan et Marriage (1977), le problème de savoir si l'atrazine est tout d'abord hydrolysée puis désalkylée, ou inversement, n'a pas encore été résolu. Toutefois, les résultats de leur étude indiquent que les deux réactions sont partiellement actives, comme le démontre l'identification des divers métabolites désalkylés contenant soit le groupement chlore, soit le groupement hydroxy.

Ainsi, la désalkylation de l'atrazine conduit majoritairement à la formation de dééthylatrazine³ (chloro-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine) et le produit mineur est le déisopropylatrazine⁴ (chloro-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine). Ces deux produits étant phytotoxiques, il appert que ce processus est fortement responsable de l'activité herbicide de l'atrazine dans le milieu souterrain. Comme précédemment, une désalkylation subséquente entraîne la conversion de ces métabolites en chloro-2 bis-amino-4,6 s-triazine⁷, lequel est minéralisé très rapidement jusqu'au CO₂.

Les auteurs soulignent également le fait que des réactions d'hydrolyse peuvent se produire chez les divers métabolites, comme on peut l'observer à la figure 3.11. Les métabolites ³ et ⁴ peuvent donc perdre leur atome de chlore pour donner respectivement les composés ⁵ et ⁶.

3. Désamination

Plusieurs exemples de désamination des s-triazines par les microorganismes sont connus (Esser et al., 1978; Khan et Marriage, 1977). Dans cette réaction, la fonction amino résultant d'une désalkylation antérieure est remplacée par un groupement hydroxyle, tel qu'illustré ci-dessous.



La plupart des études ayant montré que l'hydroxyatrazine était dégradée beaucoup plus facilement que l'atrazine, les métabolites les plus susceptibles de réagir selon ce mécanisme sont principalement les dérivés hydroxy provenant de la désalkylation de l'hydroxyatrazine (Esser et al., 1978). Ainsi, l'incubation dans le sol de métabolites comme le dééthylhydroxyatrazine⁴ (hydroxy-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine) donne le dérivé hydroxy-2,4 correspondant. De manière similaire, la désamination du métabolite⁸, c'est-à-dire l'hydroxy-2 bis-amino-4,6 s-triazine, entraîne la formation d'ammélide (dihydroxy-2,4 amino-6 s-triazine) et possiblement aussi d'acide cyanurique (trihydroxy-2,4,6 s-triazine). Soulignons que les méta-

bolites dééthylhydroxyatrazine, ammélides et acide cyamonique sont relativement non toxiques (DL 50 > 5000 mg/kg pour le rat, voie orale) et qu'ils sont rapidement excrétés par voie urinaire (Dubois, 1979).

4. Clivage du noyau aromatique

Suite à une période d'incubation d'une durée de 3 mois, il a été montré que le dérivé dihydroxy-2,4 isopropylamino-6 s-triazine était oxydé et libéré sous forme de CO₂ (Esser et al., 1978).

Comme l'ont rapporté plusieurs auteurs, la dihydroxylation constitue généralement un pré-requis pour la fission enzymatique du noyau, d'où la nécessité de l'hydrolyse de l'atrazine pour que le clivage se produise (Skipper et Volk, 1972; Esser et al., 1978). L'hydroxyatrazine ainsi formée peut ensuite perdre sa chaîne latérale éthyle par désalkylation, et subir une désamination conduisant au métabolite identifié précédemment comme étant capable de subir un clivage du noyau hétérocyclique.

La majorité des études réalisées sur ce sujet mentionnent toutefois que la désalkylation et la désamination se produisent beaucoup plus rapidement que le clivage du noyau (Khan et Marriage, 1977; Esser et al., 1978). Également, il semblerait que cette réaction soit grandement favorisée par une hydrolyse préalable. Donc, la dégradation complète du noyau de l'hydroxyatrazine est beaucoup plus probable que celle du noyau atrazine.

En dépit du fait que le mécanisme global de la biodégradation de l'atrazine n'ait pas encore été totalement élucidé, il est vraisemblable de supposer que la minéralisation complète du pesticide dans le sol se produise, quoique le temps nécessaire à l'accomplissement de la réaction soit probablement fort long.

Il ressort donc de toutes ces études que, sous des conditions normales d'utilisation, l'atrazine ne persiste pas très longtemps dans le sol. Il n'en est toutefois pas de même pour ses divers métabolites. En effet, les dérivés hydroxy-2 s-triazines figurent parmi les produits de dégradation les plus importants de ce pesticide, et comme le suggèrent la majorité des auteurs, l'hydrolyse de l'atrazine n'est probablement pas de nature enzymatique (Harris et al., 1968; Esser et al., 1978).

Il semble donc évident que, quoique la dégradation microbienne de l'atrazine se produise dans le sol, la majeure voie de détoxication est la décomposition chimique. De plus, il appert que l'hydrolyse chimique constitue la voie prédominante pouvant conduire à la métabolisation complète du pesticide (Skipper et Volk, 1972).

3.3.6.2 Influence de l'adsorption sur la dégradation

Dans le but d'établir un parallèle entre l'adsorption et l'aptitude du pesticide à être décomposé, plusieurs auteurs ont étudié la dégradation de l'atrazine dans différents types de sols (Harris et al., 1968; Roeth et al., 1969).

Selon Harris (1968), il semble que l'adsorption sur les argiles protège la molécule contre les attaques biologiques, tandis que la matière organique accroît le taux de dégradation. Également, Skipper et Volk (1972) constatent que l'hydrolyse de l'atrazine est catalysée par l'adsorption sur la matière organique, comme le démontre le déclin de la phytotoxicité observé. De hautes teneurs en matières organiques, généralement associées à une forte population microbienne, semblent donc favoriser les processus de dégradation du pesticide.

3.3.6.3 Dégradation en milieu anaérobie

Suite à la découverte de faibles traces d'atrazine dans les eaux souterraines d'une région productrice de maïs au Nébraska, 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 hydroxy à mesure qu'il progressait verticalement dans le sol avec l'eau de percolation. Le processus d'hydrolyse chimique entraîne donc une détoxication du pesticide avant que celui-ci puisse parvenir à l'aquifère.

En dépit du fait que les auteurs aient observé que seulement 0.07% 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 (approximativement 2.5%) 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 détoxication disponible en milieu anaérobie.

D'autres auteurs mentionnent que, dans des conditions anaérobies, la dégradation de l'atrazine et de l'hydroxyatrazine s'effectue très lentement, le composé hydroxy étant toutefois utilisé préférentiellement à l'atrazine (Goswami et Green, 1971). De plus, il appert que ce sont des microorganismes facultatifs qui sont principalement impliqués dans le métabolisme du pesticide, même lorsque le milieu est anaérobie, puisque l'atrazine et l'hydroxyatrazine ne sont pas attaquées par les organismes anaérobies.

Ainsi, la dégradation de l'atrazine dans la zone saturée du sol est considérablement retardée. Toutefois, comme très peu de pesticide est susceptible d'atteindre l'aquifère par le processus de lessivage, la contamination des nappes souterraines ne semble pas constituer un problème majeur.

3.3.7 DÉGRADATION PAR LES PLANTES

De nombreuses investigations réalisées dans le but de comprendre les propriétés herbicides des s-triazines ont prouvé que les plantes pouvaient métaboliser efficacement ces pesticides. L'étude de la croissance de plusieurs types de végétaux dans un milieu nutritif contenant des s-triazines marquées au C^{14} montre que l'absorption des pesticides par les racines se produit très rapidement. Cette tendance à l'absorption s'accroît à mesure que les concentrations de triazines et la durée de l'exposition augmentent. Également, des températures élevées associées à un faible taux d'humidité relative accélèrent la prise par les plantes (Esser et al., 1978).

1. Désalkylation

Il a été établi que l'enlèvement des groupes alkyles de l'atrazine constitue le principal mécanisme de dégradation chez les plantes (Harris et al., 1968; Esser et al., 1978).

La chromatographie en phase gazeuse, de même que la spectroscopie infrarouge, ont permis d'élucider la structure des produits de désalkylation de l'atrazine. Le métabolite majeur de la réaction a été identifié comme étant le dééthylatrazine (chloro-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine). De faibles concentrations de déisopropylatrazine (chloro-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine) ont aussi été décelées. Comme c'était le cas pour la dégradation biologique, le groupement alkyle le plus petit est enlevé préférentiellement à celui qui est plus volumineux.

La réaction de désalkylation n'est cependant pas limitée strictement à l'atrazine, puisqu'il a été démontré que l'hydroxyatrazine pouvait aussi être convertie en dérivés principalement mono-désalkylés (Esser et al., 1978). Dans le cas du dérivé hydroxy, le principal métabolite obtenu résulte du clivage du groupement éthyle: il s'agit donc du dééthylhydroxyatrazine (hydroxy-2 amino-4 isopropylamino-6 s-triazine). Le produit mineur de la réaction est par conséquent le déisopropylhydroxyatrazine (hydroxy-2 éthylamino-4 amino-6 s-triazine).

Alors que les réactions d'hydrolyse de l'atrazine entraînent une détoxification complète du pesticide, la mono-désalkylation va libérer des métabolites qui présentent encore des propriétés herbicides. Cependant, les métabolites di-désalkylés qui possèdent un substituant chlore en position 2 ne manifestent pas de phytotoxicité. Les composés mono-désalkylés pourront donc perdre leur effet toxique à la condition de subir éventuellement une déshalogénéation du carbone 2.

2. Désamination

Le remplacement des groupements amino désalkylés NH_2 par des substituants hydroxy représente une des étapes finales de la dégradation de l'atrazine par les plantes. On peut donc s'attendre à ce que la désamination produise des métabolites comme l'ammélide (dihydroxy-2,4 amino-6 s-triazine) et l'acide cyanurique (trihydroxy-2,4,6 s-triazine)

Le comportement d'un intermédiaire bien connu de la dégradation de l'atrazine, soit le dééthylhydroxyatrazine (hydroxy-2 amino-4 isopropylamino-6 s- triazine), a été suivi durant une période de 6 semaines (Esser et al., 1978). Un taux surprenant de désamination a été observé, sans qu'il y ait clivage du groupe isopropyle. Le métabolite formé majoritairement est le dihydroxy-2,4 isopropylamino-6 s-triazine, quoique quelques traces d'amélide aient été relevées.

3. Clivage du noyau aromatique

Pour obtenir la preuve concluante qu'il se produit effectivement une oxydation finale du noyau de l'atrazine en CO₂, il est nécessaire d'effectuer des expériences à très long terme car le clivage constitue un processus relativement lent, mais qui peut toutefois prendre toute son importance sur une longue période de temps.

La plupart des études réalisées à cet effet montrent que la fission du noyau hétérocyclique de l'atrazine peut se produire chez les végétaux (Harris et al., 1968; Esser et al., 1978). Il semble toutefois que l'étape limitante de la réaction réside dans l'enlèvement de la chaîne isopropyle, processus nécessaire à la dégradation ultime du noyau de l'atrazine.

4. Conjugaison avec des constituants végétaux

Lorsqu'elles sont mises en présence d'un milieu nutritif contenant de l'atrazine, la plupart des plantes manifestent leur aptitude à former des conjugués peptidiques comprenant différents acides aminés. De l'avis de plusieurs auteurs, la formation de tels conjugués constitue le mécanisme prédominant dans le processus de détoxification du pesticide (Harris et al., 1968; Esser et al., 1978).

Ainsi, après 24 heures d'incubation, les 2/3 des résidus de l'atrazine sont sous forme de conjugués peptidiques, alors que la quantité d'hydroxyatrazine présente est très faible. Toutefois, 48 heures après l'absorption, le pourcentage de conjugués diminue à 20%, tandis que la concentration d'hydroxyatrazine a considérablement augmenté. Si on laisse le temps à un équilibre de s'installer, on observe que la moitié de l'atrazine initiale se retrouve sous la forme de conjugués, alors que l'autre moitié est convertie en hydroxyatrazine. Une distribution égale entre les deux types de métabolites est donc atteinte à l'équilibre.

Des analyses spectroscopiques ont permis d'identifier le métabolite primaire de la conjugaison comme étant un conjugué glutathione de l'atrazine, dont la structure est représentée à la figure 3.12. L'hydrolyse de ce composé a montré que les substituants R_1 et R_2 étaient deux acides aminés communs, soit l'acide glutamique et la glycine.

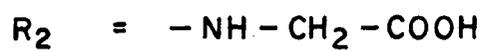
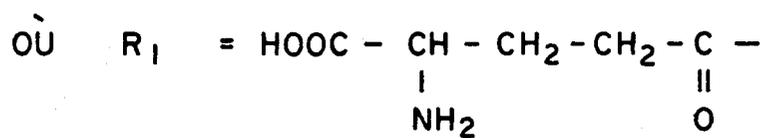
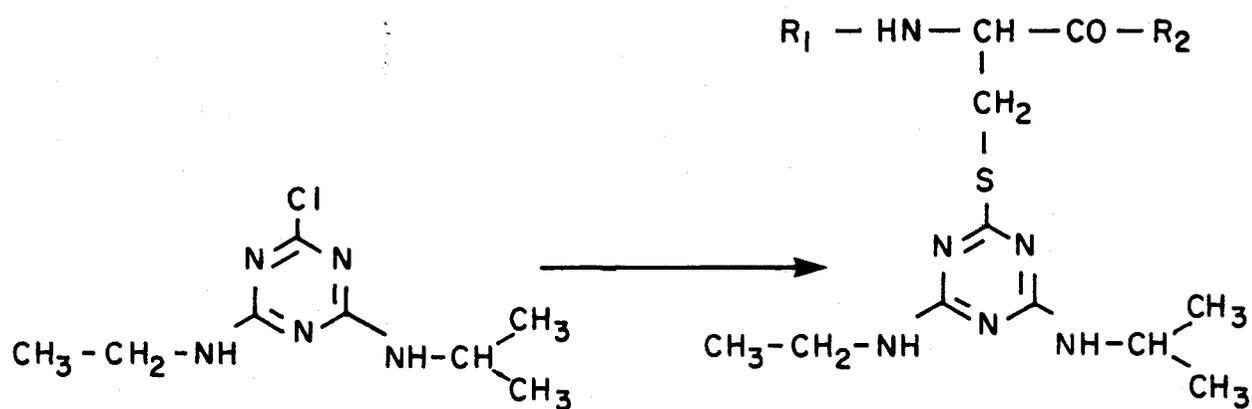


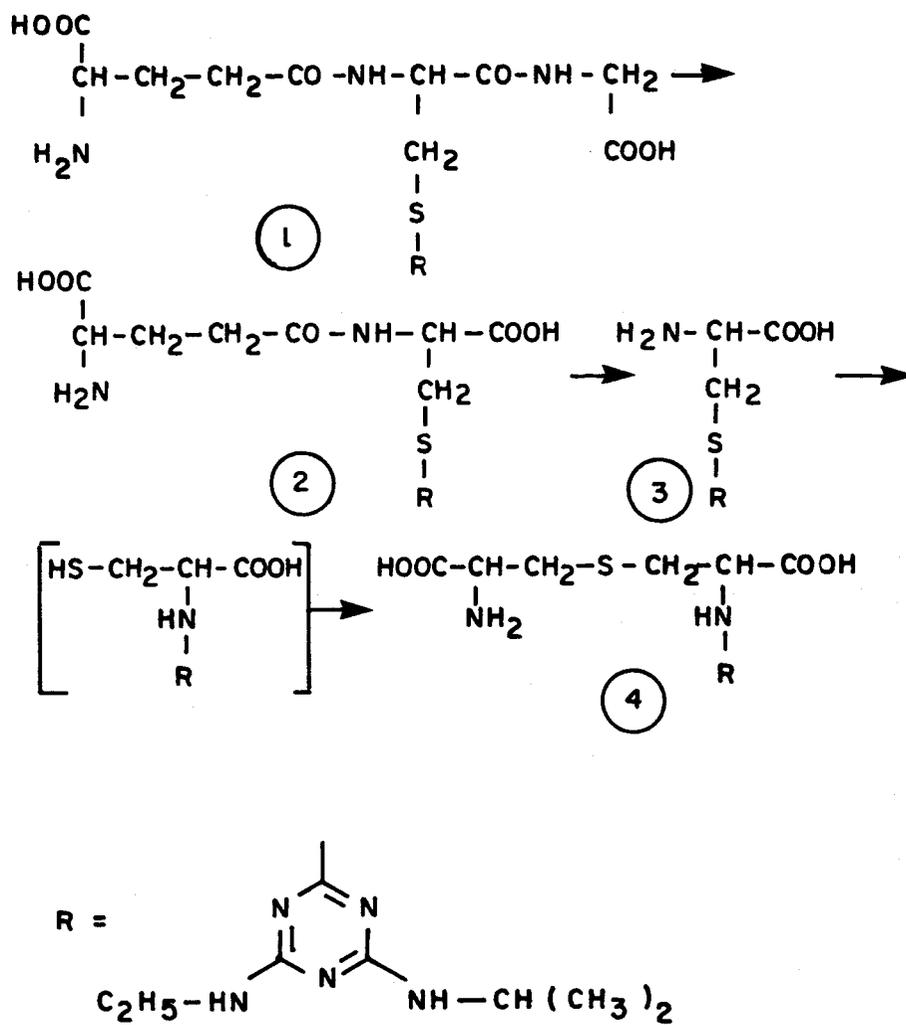
Figure 3.12: Conjugaison de l'atrazine
(Esser et al., 1978)

Une recherche visant à découvrir l'enzyme responsable de la conjugaison de l'atrazine a résulté dans l'identification de la glutathione s-transférase. Certaines études ayant démontré l'incapacité de cet enzyme à utiliser les dérivés hydroxy-2, il paraîtrait que le mécanisme de conjugaison soit applicable à l'atrazine et non à son produit d'hydrolyse, c'est-à-dire l'hydroxyatrazine. De plus, il semble que des substituants intacts aux positions C₄ et C₆ constituent des structures préférentielles pour la conjugaison, puisque la majeure partie de l'activité enzymatique est perdue si une des chaîne latérale de l'atrazine est enlevée par désalkylation (Esser et al., 1978).

Le destin des conjugués peptidiques a été suivi pendant un mois dans des plantes de maïs traités à l'atrazine et le mécanisme de dégradation supposé est celui apparaissant à la figure 3.13

5. Hydrolyse

Contrairement aux autres mécanismes de dégradation dont on a discuté dans les sections précédentes, l'hydrolyse n'est pas un processus réalisé efficacement par les végétaux. En effet, l'analyse chromatographique des résidus du métabolisme de l'atrazine par diverses plantes ne détecte pas la présence d'hydroxyatrazine. Il semble donc que le métabolite primaire hydroxy se forme très lentement après que la plante ait absorbé le pesticide.



- 1 conjugué glutathione
- 2 conjugué glutamylceptéinyl
- 3 conjugué cystéinyl
- 4 conjugué lanthionine

Figure 3.13: Mécanisme de dégradation de l'atrazine dans des plants de maïs (Esser et al., 1978)

3.3.8 PHOTODÉCOMPOSITION

Étant donné que les radiations solaires traversant l'atmosphère ont des longueurs d'onde supérieures à 280 nm et que la plupart des s-triazines absorbent l'énergie dans la région de 220 nm, leur disparition par voie photochimique devrait être à peu près inexistante (Dubois, 1979).

Toutefois, comme la photodécomposition de l'atrazine a été observée sur le terrain, un mécanisme de sensibilisation a été proposé par Jordan et al. (1970) pour expliquer l'action des rayons ultraviolets. Selon les auteurs, le rayonnement solaire peut photolyser indirectement une molécule non absorbante par un processus d'activation. Ainsi, des molécules d'une substance capable d'absorber l'énergie solaire peuvent, par le biais de collisions, transférer à une molécule non absorbante l'énergie nécessaire à sa photolyse.

Quoique ce phénomène ait été observé dans le cas des s-triazines, il n'a pas encore été totalement élucidé. Il semble cependant que cette photolyse par activation puisse entraîner la détoxification d'une certaine fraction de l'atrazine exposée au rayonnement solaire. Ainsi, Comes et Timmons (1965) ont constaté la perte de 65 % de la quantité d'atrazine appliquée durant l'été sur un sol soumis à la lumière solaire pendant 25 jours. Cependant, comme la température du sol durant cette période variait entre 65 et 82° C, la volatilisation de l'herbicide a pu se produire, ce qui rend difficile la détermination de l'étendue de la photodécomposition. Par con-

séquent, l'importance de la détoxification induite par la lumière demeure inconnue.

Comme on peut le constater, les réactions chimiques et biochimiques se produisent sur des sites similaires de l'atrazine. La nature n'a donc recours qu'à un nombre relativement restreint de réactions biochimiques pour accomplir la détoxification du pesticide.

Il ressort de ces diverses études que trois réactions principales gouvernent le comportement métabolique de l'atrazine: l'hydrolyse, la conjugaison et la désalkylation. Ces trois voies de dégradation sont utilisées à des degrés variés par les organismes biologiques, et seules l'hydrolyse et la conjugaison entraînent une perte complète des propriétés herbicides, en temps moyen d'environ 10 mois (Dubois, 1979).

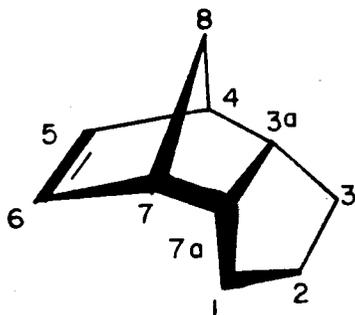
3.4 Chlordane

3.4.1 PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU CHLORDANE

3.4.1.1 Composition chimique du chlordane technique

Le chlordane est surtout utilisé pour détruire les insectes nuisibles du sol comme la tisseuse des racines de maïs et le charençon des racines de fraisier.

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	$C_{10}H_5Cl_9$

La complexité du produit résulte en grande partie du mode de synthèse du chlordane. Le procédé actuel de fabrication du chlordane technique, tel qu'employé par la Velsicol Corporation (Figure 3.14) consiste à chlorer le cyclopentadiène par l'hypochlorite de sodium pour obtenir l'hexachlorocyclopentadiène. Ce dernier est ensuite combiné avec le cyclopentadiène pour former, par réaction de Diels-Alder, le produit d'addition diénique, appelé

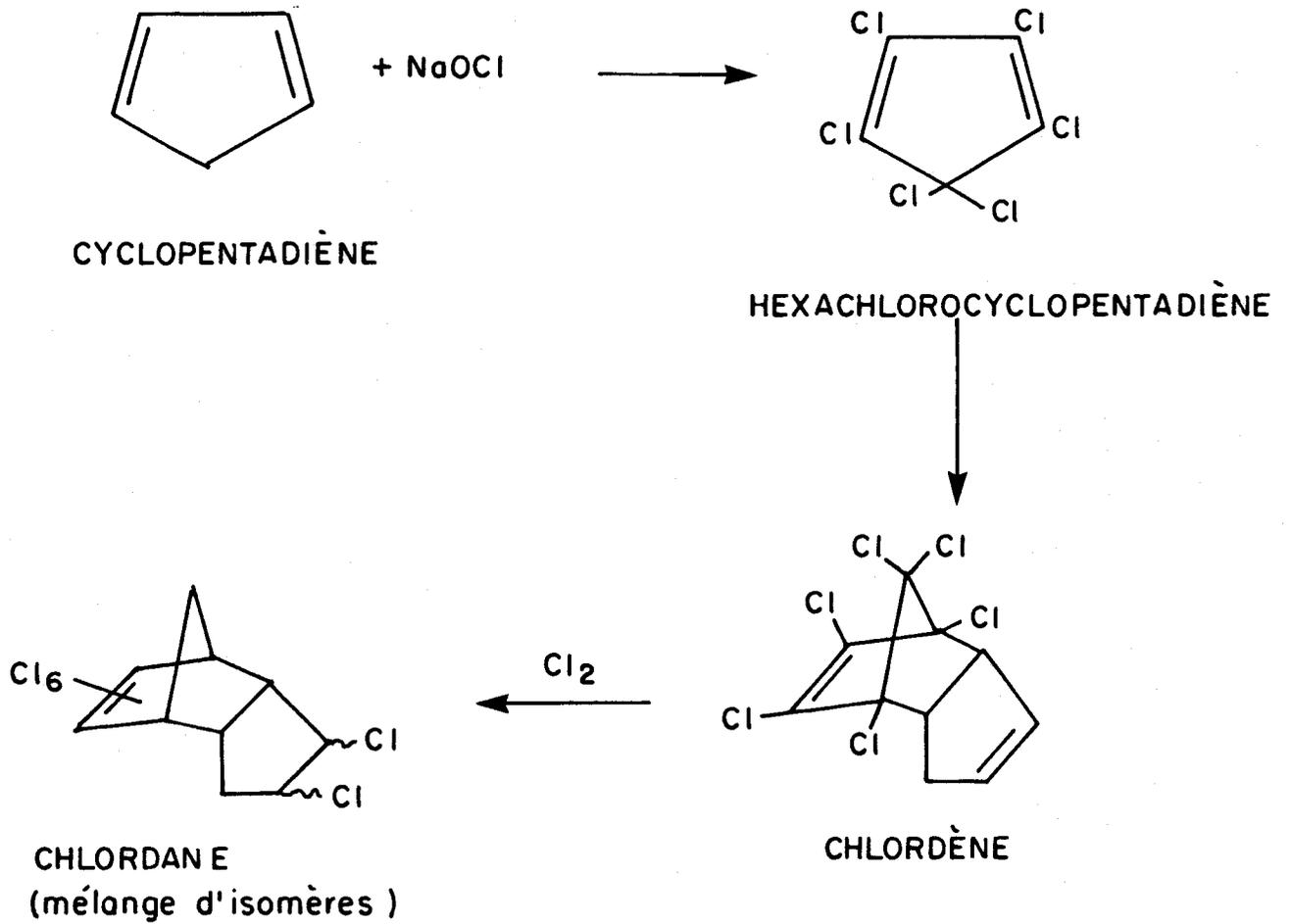
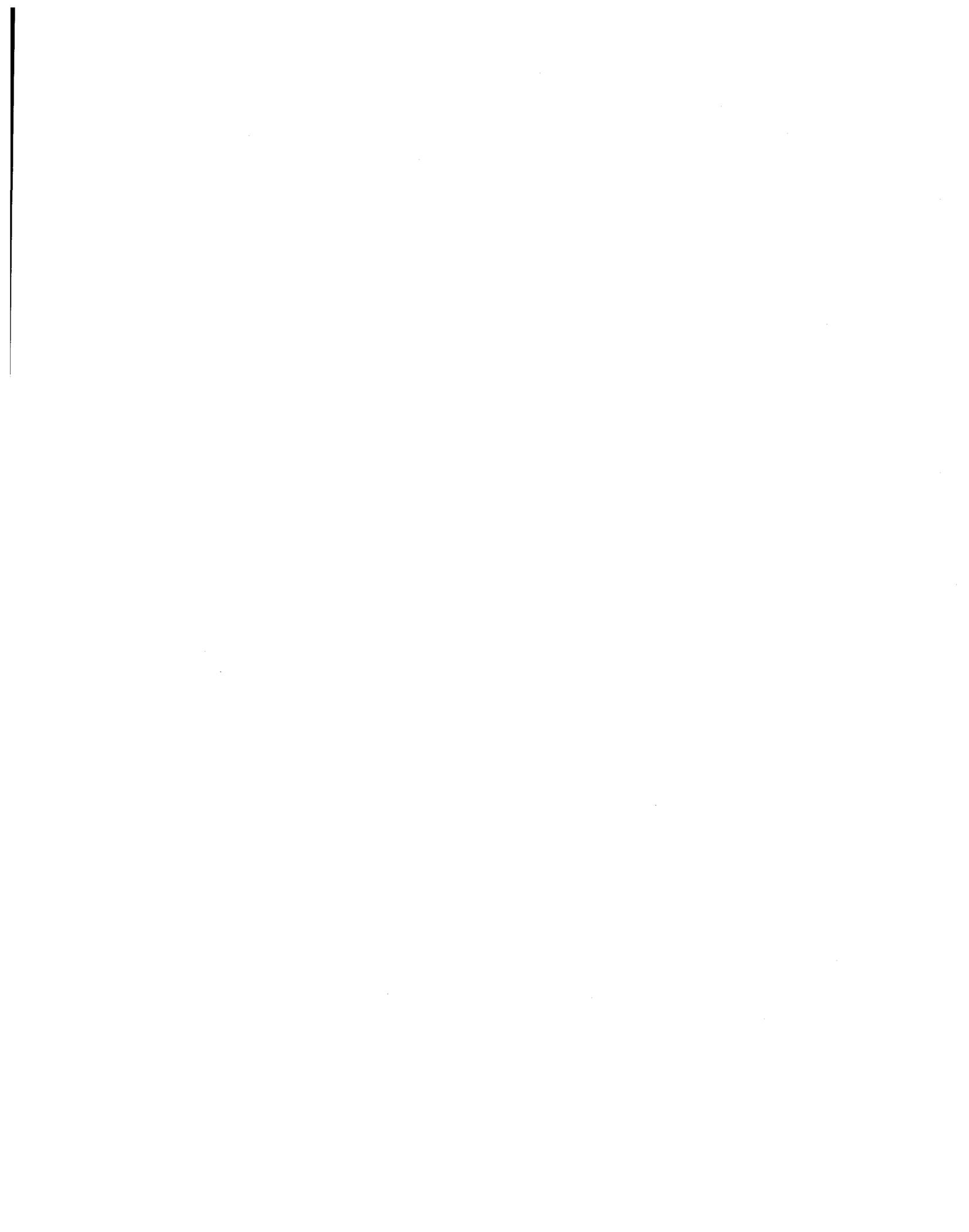


Figure 3.14: Procédé de fabrication du chlordane technique (CNRC n° 14095, 1975)



chlordène, et possédant la formule empirique $C_{10}H_6Cl_6$. Puis, le chlordène est chloré de façon sélective jusqu'à l'obtention d'une teneur en chlore de 64 à 67%. Il en résulte un mélange de produits chlorés dont les principaux correspondent aux isomères du chlordane $C_{10}H_6Cl_8$ (CNRC no 14095, 1975).

Depuis l'avènement de la chromatographie de partage gaz-liquide (CPGL) et la mise au point du détecteur à capture d'électrons (CE), il est maintenant possible d'établir la composition chimique du chlordane technique. Cochrane et al. (1973) ont tenté d'identifier 24 pics (marqués par les lettres A à X) d'un chromatogramme du chlordane technique. Le tableau 3.3 énumère l'identité probable des constituants correspondant aux pics trouvés lors de l'étude chromatographique. En résumé, l'étude par CPGL effectuée par Cochrane et al. (1973) révèle que le chlordane technique contient les composés suivants:

- | | |
|------------------------------|---|
| 5 composés $C_{10}H_6Cl_6$ | <ul style="list-style-type: none">● le chlordène;● 3 isomères du chlordène;● 1 dérivé monochloré du pentachlorodicyclopentadiène. |
| 3 composés $C_{10}H_5-6Cl_7$ | <ul style="list-style-type: none">● l'heptachlore;● 1 isomère de l'heptachlore;● 1 dérivé dichloré du pentachlorodicyclopentadiène. |
| 4 composés $C_{10}H_6Cl_8$ | <ul style="list-style-type: none">● les cis (α)-chlordane;● le trans (γ)-chlordane;● 2 isomères du chlordane. |
| 2 composés $C_{10}H_5Cl_9$ | <ul style="list-style-type: none">● le cis-nonachlore;● le trans-nonachlore. |
| 1 composé $C_{10}H_4Cl_{10}$ | <ul style="list-style-type: none">● le décachlorodicyclopentadiène |

Tableau 3.3: Identification par CPGL des constituants du chlordane technique
(Cochrane et al., 1973)

A	Isomères du dérivé monochloré du tétrachlorochlordène
B	
C	Chlordène
D	Un isomère du chlordène
E	Dérivé monochloré du pentachlorochlordène
F	Heptachlore (pic correspondant à un seul composé)
G	pds. mol. 336
H	-
I	pds. mol. 370 (un dérivé heptachloré)
J	γ -chlordène
K	Mélange de trois composés
L	pds. mol. 406
M	β -chlordène
N	pds. mol. 406
O	Trans (γ)-chlordane
P	Un isomère du chlordane, pds. mol. 406
Q	cis (α)-chlordane
R	Non identifié
S	Trans-nonachlore
T	Isomère du chlordane + époxyheptachlore
U	Comme pic T
V	Composé décachloré
W	Cis-nonachlore
X	Composé (pic) "K"

Un diagramme de référence du chlordane technique a été publié par la Velsicol Chemical Corporation (1971) dans le but de faciliter la comparaison de la composition des différents lots de cet insecticide. Les résultats d'analyse par CPGL ont permis d'établir la composition approximative du chlordane technique, comme on peut le voir au tableau 3.4.

3.4.1.2 Nomenclature

Les publications antérieures et actuelles abondent de noms triviaux et de désignations numériques utilisés pour représenter les produits de l'addition de l'hexachlorocyclopentadiène et du cyclopentadiène, et ses nombreux stéréoisomères chlorés. Afin d'éviter toute confusion, nous emploierons les noms chimiques issus du système de numérotation adopté par Chemical Abstracts. À titre de référence, la nomenclature des divers constituants du chlordane technique et des produits apparentés est compilée dans le tableau 3.5.

Plusieurs auteurs ont étudié la stéréochimie des produits d'addition obtenus par réaction de Diels-Alder entre l'hexachlorocyclopentadiène et le cyclopentadiène. Les résultats de ces divers travaux permettent d'établir les structures suivantes pour le chlordène et les deux isomères du chlordane (CNRC no 14095, 1975).

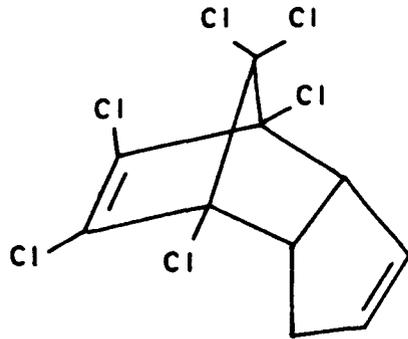
Tableau 3.4: Composition approximative du chlordane technique (Velsicol, 1971)

$C_{10}H_7Cl_5$	produit d'addition diénique (Diels-Alder) du pentachlorocyclopentadiène et du cyclopentadiène	$2 \pm 1\%$
$C_{10}H_6Cl_6$	Isomères du chlordène Chlordène α - chlordène β et γ -chlordène	$1 \pm 1\%$ $7.5 \pm 2\%$ $13 \pm 2\%$
$C_{10}H_5Cl_7$	Heptachlore	$10 \pm 3\%$
$C_{10}H_6Cl_8$	Isomères du chlordane Cis-chlordane Trans-chlordane	$19 \pm 3\%$ $24 \pm 2\%$
$C_{10}H_5Cl_9$	Trans-nonachlore	$7 \pm 3\%$
Autres composés	Hexachlorocyclopentadiène Octachlorocyclopentadiène $C_{10}H_{7-8}Cl_{6-7}$ autres	au plus 1% $1 \pm 1\%$ $8.5 \pm 2\%$ $6 \pm 3\%$

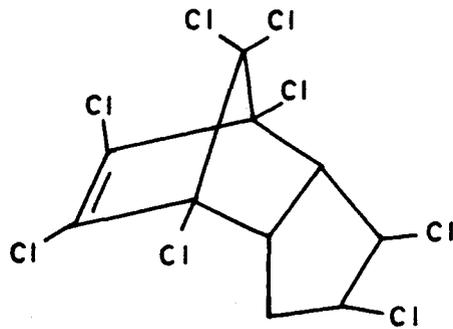
Tableau 3.5: Nomenclature des composés du chlordane technique et des métabolites apparentés
(CNRC no 14095, 1975)

Nom trivial	Nom de CHEMICAL ABSTRACTS
Chlordène	4,5,6,7,8,8-hexachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indène
α-chlordène	Isomère du chlordène dont la structure n'a pas été élucidée. Point de fusion 193-195°C.
β-chlordène	Isomère du chlordène dont la structure n'a pas été élucidée. Point de fusion 145-146°C.
γ-chlordène	Isomère du chlordène dont la structure n'a pas été élucidée. Point de fusion 107-108°C.
Composé C	Dérivé monochloré du produit d'addition du pentachlorocyclopentadiène et du cyclopentadiène. Point de fusion 113-115°C.
Heptachlore	1-exo-4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indène
Epoxyheptachlore	1-exo-4,5,6,7,8,8-heptachloro-exo-2,3-époxy-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indane
Isomère de l'époxyheptachlore	1-exo-4,5,6,7,8,8-heptachloro-endo-2,3-époxy-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indane
Oxychlordane	1-exo-2-endo-4,5,6,7,8,8-octachloro-exo-2,3-époxy-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indane
1-hydroxychlordène	4,5,6,7,8,8-hexachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indèn-exo-1-ol
1-hydroxy-2,3,époxy-chlordène	4,5,6,7,8,8-hexachloro-exo-2,3-époxy-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indan-exo-1-ol
γ-chlordane	1-exo-2-endo-4,5,6,7,8,8-octachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indane
α-chlordane	Isomère 1-exo-2-exo du γ-chlordane
Nonachlore	1-exo-2-endo-3-exo-4,5,6,7,8,8-nonachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-indane
β-nonachlore	Isomère 1-exo-2-exo-3-exo du nonachlore
Composé K	Isomère du chlordane dont la structure n'a pas été élucidée. Point de fusion 119-121°C. Obtenu par chloration du α-chlordane.

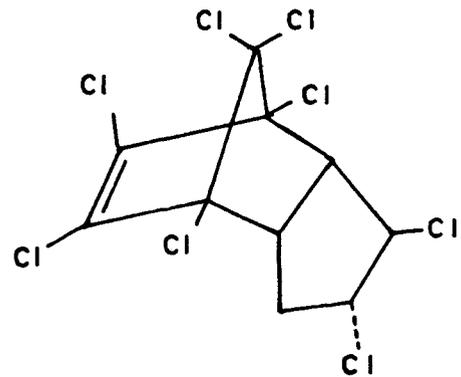
CHLORDÈNE



CIS -CHLORDANE



TRANS - CHLORDANE



3.4.1.3 Propriétés physico-chimiques

Le chlordane technique est un liquide visqueux de couleur ambre qui présente une très faible solubilité dans l'eau et une grande solubilité dans

les lipides. Les propriétés physiques et chimiques du mélange vont toutefois dépendre de la présence des divers constituants, comme on peut le voir au tableau 3.6.

3.4.1.4 Formulations

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.

En dépit du fait que le chlordane technique soit sous forme liquide, des formulations sèches peuvent être produites par l'imprégnation d'une solution de l'insecticide sur une matrice solide adéquate. La formulation sèche la plus souvent employée est celle de type granulaire, contenant 25% d'ingrédient actif, et qui est utilisée de façon considérable pour détruire la tisseuse des racines de maïs. Le chlordane technique peut également être formulé en tant qu'aérosol pressurisé, poussières et poudre mouillable.

3.4.2 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 libéré

Tableau 3.6: Propriétés physiques et chimiques du chlordane technique (CNRC no 14095, 1975)

Masse moléculaire (g/mole)		409.8
Point de fusion (°C)	Cis-chlordane	106.5 - 108
	Trans-chlordane	104.6 - 106
	Chlordène	210 - 211
	Heptachlore	95 - 96
	Trans-nonachlore	128 - 130
Pression de vapeur (mm Hg)		10 ⁻⁵ (20-25°C)
Solubilité dans l'eau (µg/l)	Cis-chlordane	9
	Trans-chlordane	9 (25°C)
	Heptachlore	56

dans l'air, bien que le degré de volatilisation dépende du type de sol, de sa teneur en humidité et des conditions atmosphériques.

Il a également été suggéré que le chlordane pouvait être perdu dans l'atmosphère par codistillation avec la vapeur d'eau au fur et à mesure que celle-ci s'échappe de la surface du sol (Edwards, 1973). Toutefois, cette théorie a été largement critiquée, et selon plusieurs auteurs, les pertes d'insecticide se produisant de cette façon sont très minimes (Walker, 1971; Brooks, 1974).

La pulvérisation intentionnelle de chlordane technique dans l'atmosphère aux fins de détruire les insectes n'est pas pratiquée au Canada. Il peut toutefois y avoir, par inadvertance, contamination atmosphérique. L'entraînement par le vent du chlordane appliqué à l'état de poussières ou sous forme d'aérosol est bien connu et a fait l'objet de plusieurs études (Gunther, 1969; Walker, 1971). L'introduction volontaire de chlordane dans l'atmosphère suite à l'application de granules peut aussi représenter une source de contamination.

Également, l'érosion éolienne pourrait bien constituer un plus grand danger en ce qui concerne le transport atmosphérique du chlordane. Cohen et Pinkerton (1966) ont signalé que le chlordane était transporté de cette manière sur de longues distances, pour être ensuite déposé dans des endroits non souhaitables.

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).

3.4.3 ADSORPTION

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). Il semble donc exister 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, la molécule manifeste 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).

Plusieurs publications font référence au processus de "squeezing-out" dans le but d'expliquer la forte tendance des molécules non ioniques à s'adsorber sur les sites lipophiles de la matière organique (Weber, 1972; Khan, 1980). Ainsi, il y aurait expulsion des molécules de chlordane du solvant hautement polaire qu'est l'eau, et accumulation subséquente du soluté sur toute surface hydrophobe pour laquelle la compétition avec les molécules d'eau est négligeable.

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.

3.4.4 MOBILITÉ ET LESSIVAGE

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). Ainsi, le fait que le degré d'adsorption du chlordane soit fortement relié à la teneur en matières organiques dans le sol limite considérablement sa mobilité dans le milieu souterrain.

Les travaux de Wilson et Oloffs (1973) ont fait état du lessivage extrêmement faible du chlordane dans les sols. Après 14 mois pendant lesquels il était tombé environ 183 cm de pluie, ils ont observé que la péné-

tration 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%.

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. Aucune trace du pesticide n'a été détectée dans 2.5 litres d'eau éluée, après son passage par percolation pendant une période de 80 jours à travers des colonnes de sol non traité de 40 cm de hauteur qui avaient été recouvertes de 2 cm de sol traité. Cependant, on a constaté que de très petites quantités de chlordane avaient été transportées de la couche supérieure traitée vers le sol non traité situé immédiatement en-dessous (Wilson et Oloffs, 1973).

Plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer ce transport inattendu du pesticide vers la zone de sol non traité. Comme l'ont démontré Wershaw et al. (1969) et Ballard (1971) au sujet du DDT, la quantité de chlordane lessivé dépend considérablement de la teneur en matières organiques dans le sol, ce qui laisse supposer une solubilisation accrue du chlordane avec l'acide humique. Le faible déplacement du composé dans le sol pourrait donc être causé par la présence d'acide humique, lequel agirait comme surfactant en diminuant la tension de surface de l'eau, aidant ainsi à la solubilisation du chlordane.

Ainsi, en raison de la faible solubilité du chlordane dans l'eau et de sa résistance au processus de lessivage, il apparaît fort peu probable que le pesticide puisse constituer un grave danger pour la contamination des nappes souterraines. Le déplacement dans le sol des isomères cis et trans du chlordane étant tellement restreint qu'on peut s'attendre à ce qu'ils ne parviennent pas à contaminer sérieusement la strate inférieure du sol. Toutefois, dans les régions où les sols possèdent une très grande perméabilité et où la table d'eau de l'aquifère est peu profonde, un certain danger peut vraisemblablement exister.

3.4.5 DÉGRADATION CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DU CHLORDANE

3.4.5.1 Aperçu général

Le nombre de publications traitant de la dégradation du chlordane dans le sol est très restreint. Il semble que la connaissance du mécanisme de dégradation des isomères cis et trans du chlordane pur soit très limitée, et dans le cas du chlordane technique, elle est presque nulle.

Toutefois, il appert que 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 cependant 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).

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 microbologique. La plupart des études réalisées jusqu'à maintenant soulignent le fait que la vitesse globale d'élimination de l'insecticide est très faible et que les cis et le trans-chlordane sont les deux résidus les plus persistants associés à l'application du produit technique. Toutefois, sous des conditions environnementales appropriées, les autres constituants du chlordane sont susceptibles de subir des réactions chimiques et biologiques.

Ainsi, Stewart et Chisholm (1971) ont suivi la dégradation du chlordane technique pendant une période de 15 ans faisant suite à la dernière application du produit. Les résultats d'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèlent qu'après ce délai, les isomères cis et trans du chlordane forment la majeure partie des résidus. Le constituant le plus volatil (l'heptachlore) est complètement disparu, et le métabolite époxyheptachlore n'a été décelé qu'en très faibles quantités.

Étant donné que le chlordane technique est un mélange complexe de plusieurs composés, il y a lieu de tenir compte non seulement de la dégradation du cis et du trans-chlordane, mais aussi de celle des autres constituants. Les isomères cis et trans étant les résidus les plus persistants,

il s'agit donc d'évaluer le destin des deux autres constituants insecticides du mélange, soit l'heptachlore et le nonachlore.

Avant d'aborder cette discussion, il nous semble important de souligner le fait que l'analyse quantitative des résidus finals du chlordane s'avère très difficile en raison des nombreux pics observés sur les chromatogrammes de partage gaz-liquide et de la non disponibilité des échantillons de référence de certains des constituants; car ceux pour lesquels on peut obtenir un tel échantillon ne représentent que 50% (poids/poids) du chlordane technique (CNRC no 14095, 1975). Outre ces difficultés d'analyse, les méthodes d'échantillonnage des sols et des cultures sont souvent loin d'être adéquates. En conséquence, toute discussion portant sur les résidus du chlordane dans l'environnement devrait tenir compte des erreurs d'échantillonnage et des difficultés au niveau de l'analyse quantitative de ces résidus.

3.4.5.2 Dégradation de l'heptachlore

L'heptachlore constitue approximativement 10% du chlordane technique et est responsable de la majeure partie (de 60 à 80%) de son activité insecticide. Ce composé est modérément persistant dans le sol, puisqu'une importante portion (environ 90%) 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, comme l'illustrent les figures 3.15 et 3.16 (Brooks, 1972; Harris, 1973).

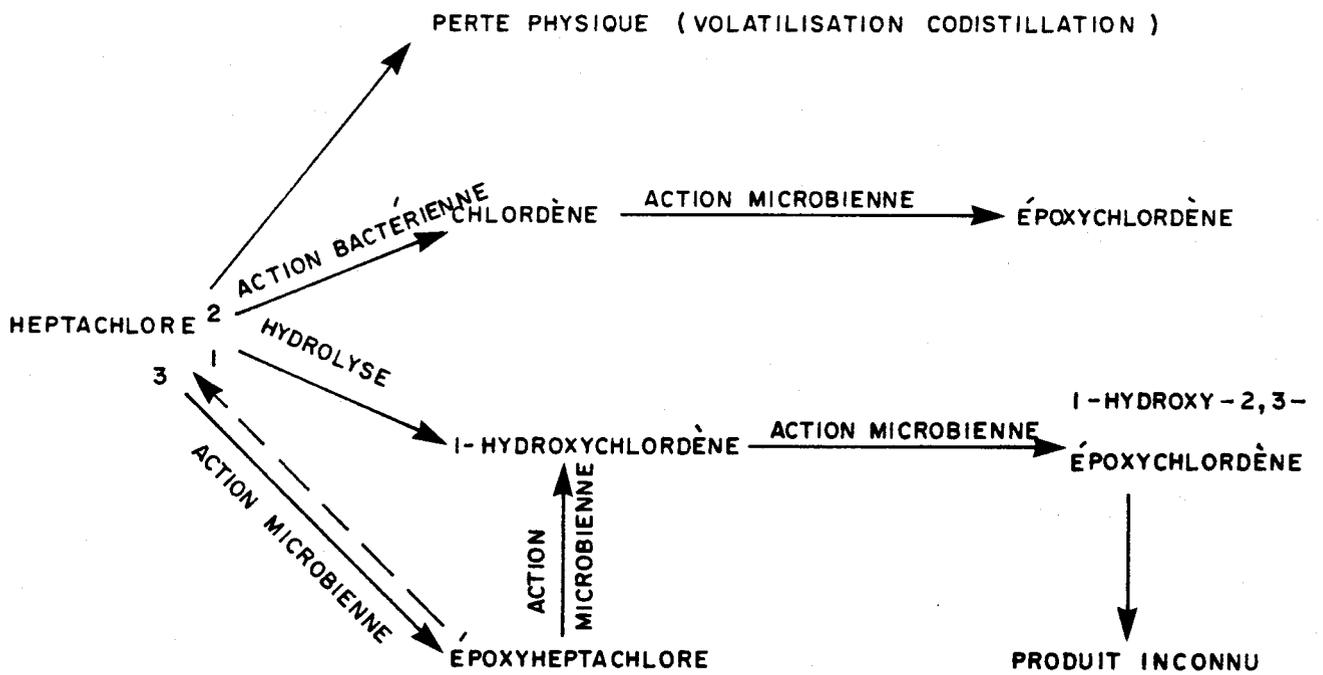


Figure 3.15: Mécanismes de dégradation chimique et microbienne de l'heptachlore (CNRC n° 14095, 1975)

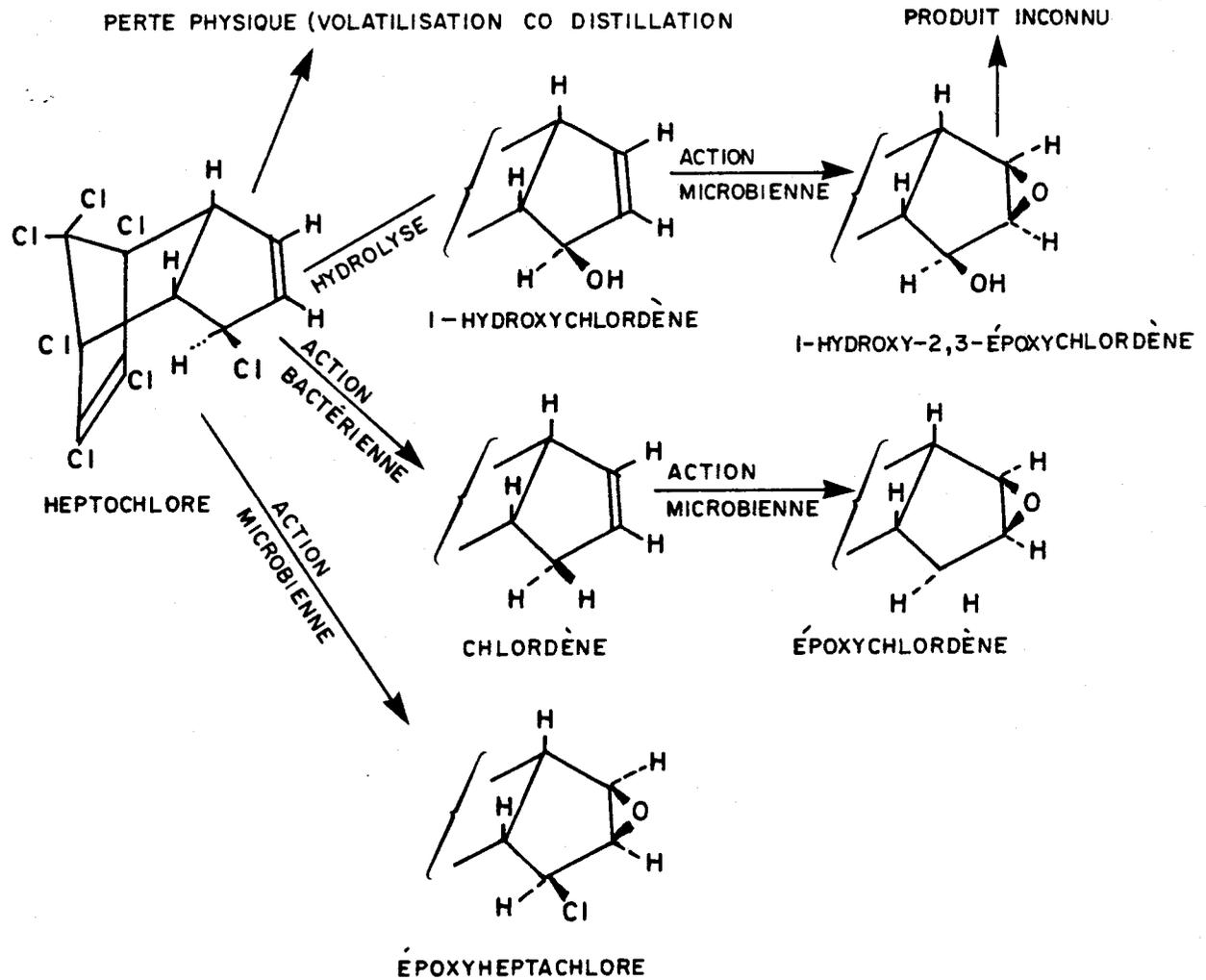


Figure 3.16: Mécanismes de dégradation chimique et microbienne de l'heptachlore (Miles, 1973)

Ces trois mécanismes de dégradation peuvent être décrits sommairement comme suit:

1. Hydrolyse chimique en 1-hydroxychlorodène, puis époxydation microbienne en 1-hydroxy-2,3 époxychlorodène.
2. Déchloration bactérienne en chlorodène, suivie d'une époxydation microbienne conduisant à la formation d'époxychlorodène.
3. Conversion en époxiheptachlore par les microorganismes du sol, lequel peut ensuite être transformé en 1-hydroxychlorodène.

Mécanisme 1.

La voie majeure de dégradation de l'heptachlore dans le sol est vraisemblablement sa conversion par hydrolyse en 1-hydroxychlorodène. En effet, l'atome de chlore allylique situé à la position C₁ de la molécule peut être remplacé très rapidement par un autre groupement, comme un hydroxyle. 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-hydroxychlorodène, 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 détoxification dans les régions soumises à de fortes précipitations.

À son tour, une certaine partie du 1-hydroxychlordène peut être dégradée par les microorganismes en 1-hydroxy-2,3-époxychlordène, via une réaction d'époxydation aux positions 2-3 de la molécule.

Certains auteurs ont avancé l'hypothèse qu'il pouvait y avoir formation d'un autre métabolite, que l'on croit être le 1-céto-2,3-époxychlordène, et qui proviendrait de l'oxydation subséquente du 1-hydroxy-2,3-époxychlordène (Miles et al., 1969; Korte, 1971). Mentionnons toutefois que ce processus n'a pas encore été formellement démontré et qu'il entre en contradiction avec l'interprétation d'autres chercheurs (Carter et al., 1971).

Mécanisme 2.

La déchloration bactérienne de l'heptachlore en chlordène représente une voie mineure du processus de dégradation. Comparativement à l'heptachlore, le chlordène est de 50 à 100 fois moins toxique, principalement à cause de l'absence de l'atome de chlore allylique.

Tel qu'illustré à la figure 3.15, le chlordène peut également être converti par action microbienne en époxychlordène. Malgré le fait que cette époxydation sur la liaison 2-3 non encombrée du chlordène s'effectue assez aisément, la plupart des auteurs mentionnent que les quantités d'époxychlor-

dène ainsi produites sont relativement faibles (Miles et al., 1969; CNRC no 14095, 1975).

Mécanisme 3.

Des nombreux produits de dégradation connus, l'époxyheptachlore mérite une analyse approfondie car c'est un composé très persistant qui présente une toxicité plus élevée que celle de l'heptachlore. Mais fort heureusement, 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. De plus, l'époxyheptachlore est susceptible d'être métabolisé en 1- hydroxychlordène, entraînant ainsi la détoxification du composé.

Ceci explique en partie pourquoi on ne décèle à peu près aucune trace du dérivé époxyde dans la plupart des sols ayant été traités au chlordane technique; de fait, l'époxyheptachlore représente généralement une fraction n'excédant pas 1% des résidus insecticides retrouvés dans le sol. D'autre part, certains auteurs sont d'avis que la plus grande partie d'époxyheptachlore retrouvée aujourd'hui dans l'environnement provient de l'utilisation de l'insecticide heptachlore, plutôt que de celle du chlordane technique (Carter et Stringer, 1970; Dorough, 1973).

3.4.5.3 Dégradation du AG-chlordane

Un produit expérimental appelé HCS-3260 ou AG-chlordane a été développé par la Velsicol Chemical Corporation en 1970, afin d'évaluer la persistance et le mouvement des isomères du chlordane dans le sol.

Ce produit de très haute pureté est constitué de plus de 95% des isomères cis et trans du chlordane, dans un rapport approximativement 3:1; et la teneur en heptachlore ne dépasse pas 1%. Une analyse de la composition du AG-chlordane a été réalisée par l'Institut de recherche d'Agriculture Canada (1973) et les résultats obtenus sont les suivants:

cis-chlordane	68%
trans-chlordane	29.7%
heptachlore	1%
nonachlore	0.6%

Étant donné sa faible teneur en heptachlore, on peut s'attendre à ce que l'AG-chlordane soit légèrement moins efficace que le chlordane technique étant donné que le produit heptachlore est responsable de la majeure partie de l'activité insecticide du chlordane technique. L'emploi d'AG-chlordane va donc réduire au minimum la quantité de résidus d'heptachlore et d'époxy-heptachlore dans le sol, mais les concentrations élevées des isomères cis et trans-chlordane vont contribuer à accroître la persistance globale de l'insecticide.

On obtiendra donc les mêmes résidus finals que dans le cas du chlordane technique, sauf que les teneurs des isomères cis et trans seront beaucoup plus grandes puisqu'il s'agit d'un produit de très haute pureté contenant plus de 95% de chlordane. Dorough et al. (1972) rapportent qu'après une période d'un an faisant suite à l'application de HCS-3260, on a, comparativement au chlordane technique, 5 fois plus de résidus de cis-chlordane et 2 fois plus de résidus de trans-chlordane. En ce qui a trait au chlordane technique, on obtient approximativement la même quantité de résidus de cis et de trans-chlordane, comme on peut le voir au tableau 3.7.

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.

Tableau 3.7: Analyse des résidus du chlordane technique et d'AG-chlordane un an après l'application (taux 895.5 kg/km²) (Ontario, min. de l'Env., 1973)

TENEUR APPROXIMATIVE EN RÉSIDUS (mg/kg)

	Cis-chlordane	Trans-chlordane	Heptachlore	Nonachlore	Époxyheptachlore
Chlordane technique	0.83	0.93	0.75	0.22	0.08
AG-chlordane	5.54	2.38	0.08	0.05	< 0.01

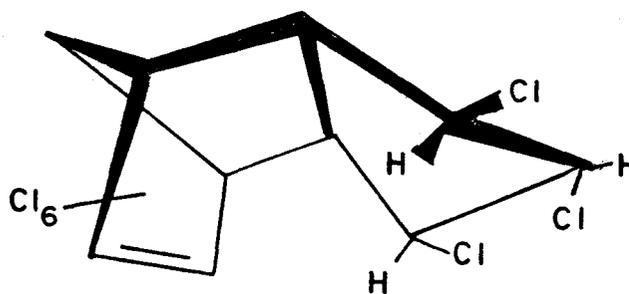
3.4.5.4 Dégradation du trans-nonachlore

Une revue de la littérature disponible ne nous a pas permis d'obtenir beaucoup de renseignements sur les processus de dégradation du trans-nonachlore. Étant donné les connaissances très restreintes que l'on possède sur les mécanismes de dissipation du chlordane technique ou des isomères cis et trans du chlordane, il n'est pas surprenant de constater que très peu de publications font état de la dégradation du nonachlore dans l'environnement.

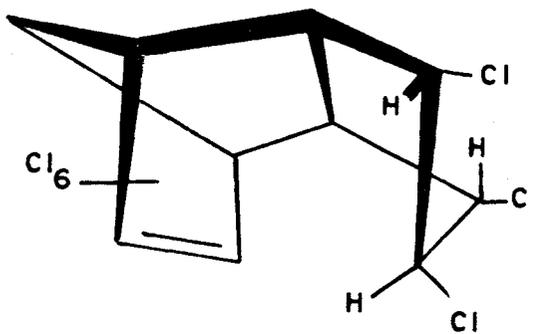
En dépit du fait que ce composé ne représente que 7% de la composition chimique du chlordane technique, Harris (1973) mentionne qu'il est aussi persistant dans le sol que les isomères cis et trans-chlordane. Brooks (1972) souligne toutefois le fait que le nonachlore est susceptible d'être dégradé de manière extensive, à la fois par les plantes et par les microorganismes du sol.

En se basant sur les résultats d'analyses par spectroscopie infrarouge par résonance magnétique nucléaire (RMN), de même que par spectrométrie de masse, Cochrane et al. (1970) ont pu attribuer la géométrie trans à l'isomère du nonachlore. Les structures stéréochimiques des deux isomères de ce composé sont illustrées à la figure 3.17.

Dans le but d'établir un parallèle entre la chimie du trans-nonachlore et celle du trans-chlordane, Cochrane (1970) a étudié le mécanisme de déshydrochloration de ces deux composés (Figure 3.18). L'auteur a constaté qu'en



TRANS - NONACHLORE



CIS-NONACHLORE

Figure 3.17: Structures stéréochimiques des deux isomères du nonachlore (CNRC n° 14095, 1975)

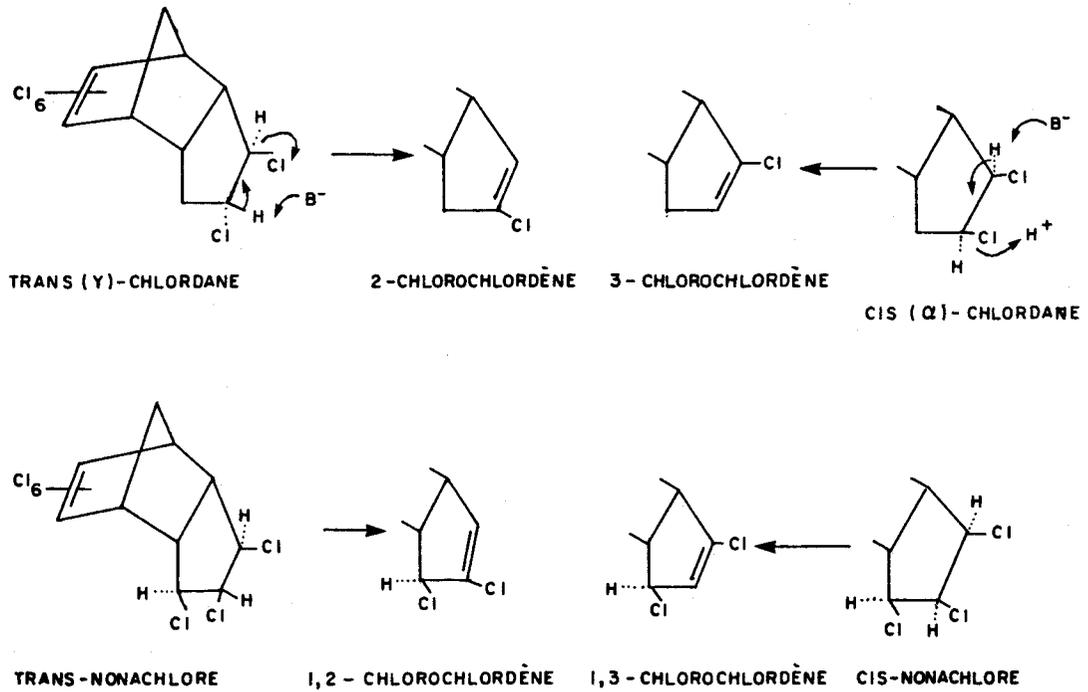


Figure 3.18: Mécanismes et produits de déshydrochloration des isomères du chlordane et du nonachlore) (CNRC, n° 14095, 1975)

milieu basique, le trans-nonachlore se déshydrochlorait doucement pour ne donner qu'un seul produit, soit le 1,2-chlorochlordène, qui est obtenu par un mécanisme de cis-élimination. Comparativement aux deux isomères du chlordane, le trans-nonachlore possédait un temps de réaction intermédiaire. La vitesse de déshydrochloration du cis-nonachlore est beaucoup plus élevée que celle de son homologue trans, fait qui peut être attribué à l'encombrement stérique moins important. Dans le cas du cis-nonachlore, le produit résultant est le 1,3-chlorochlordène, qui est obtenu aisément par un mécanisme de trans-élimination. On peut donc expliquer la différence prononcée au niveau de la réactivité des isomères du nonachlore si l'on tient compte de la configuration stéréochimique des composés cis et trans.

3.4.5.5 Dégradation en milieu anaérobie

Exception faite du cas du DDT, très peu d'information est disponible au sujet de la persistance des insecticides chlorés dans des conditions anaérobies. 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.

Le fait que le DDT soit dissipé plus vite en milieu anaérobie a été rapporté par plusieurs auteurs (Fries, 1972; Goring et Hamaker, 1972). À ce sujet, Guenzi et Beard (1968) mentionnent que le taux de dégradation anaérobie du DDT est grandement accéléré par l'addition de luzerne dans le milieu. Il semble que le fait de traiter les sols avec des substances

nutritives microbiologiques augmente le taux de dégradation de la plupart des pesticides chlorés.

Une expérience intéressante a été réalisée par Guenzi et al. (1971) dans le but de comparer 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 (1968). 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.

3.4.6 DÉGRADATION PAR LES PLANTES

3.4.6.1 Dégradation du chlordane

Le passage du chlordane dans les plantes à partir du sol a fait l'objet d'études exhaustives (Brooks, 1972; CNRC no 14095, 1975). Plusieurs d'entre elles démontrent le fait que le chlordane et certains de ses métabolites sont susceptibles d'être absorbés par les végétaux. Le taux de translocation est toutefois fonction de la concentration des résidus dans le sol, du type de sol et des conditions climatiques. Parmi les caractéristiques physiques du milieu, le contenu en matières organiques semble jouer un rôle prépondérant. En effet, plus la teneur en matières organiques est élevée, plus les résidus sont adsorbés, diminuant ainsi l'étendue de l'absorption par les plantes.

Cependant, en dépit du fait que les végétaux puissent absorber le chlordane ou ses résidus, la majorité d'entre eux semblent être incapables de les métaboliser. Différents auteurs mentionnent que les chromatogrammes des résidus provenant de plantes à racines ressemblent fortement à ceux du chlordane technique, traduisant ainsi l'absence de toute trace de métabolites dans ces végétaux (Brooks, 1972; CNRC no 14095, 1975).

Une découverte a toutefois été réalisée dans le cas de la luzerne traitée avec du AG-chlordane. Wilson et Oloffs (1973) ont constaté que, outre le cis et le trans-chlordane, les feuilles de la plante contenaient cette fois de l'oxychlordane, et ce composé représentait à lui seul 17 % de

tous les résidus contenus dans les tissus de la luzerne. Comme les auteurs n'ont pu déceler aucune trace d'oxychlordanes dans le sol, il s'agit donc de la toute première fois que l'on signale la formation de ce produit par métabolisme végétal. De l'avis de ces auteurs, les isomères cis et trans seraient métabolisés en oxychlordanes par la voie du produit intermédiaire déshydrogéné, le 1,2-dichlorochlordène. Le mécanisme d'une telle réaction de dégradation est illustré à la figure 3.19. Notons que l'oxychlordanes est un produit qui présente une toxicité beaucoup plus élevée que celle du chlordanes et qu'il a une forte tendance à s'accumuler dans les matières grasses des mammifères (CNRC, n° 14095, 1975).

Un autre cas de métabolisme végétal a été découvert par Kaul et al. (1972) suite à des études portant sur la conversion par le chou et la carotte du trans-chlordanes marqué au C^{14} . Les résultats obtenus révèlent la formation de trois nouveaux produits (figure 3.20). Deux des métabolites ont été isolés, et on a donné à celui représentant 35% de la totalité, la structure du chlorohydroxychlordanes. D'après le spectre de masse, l'autre métabolite qui avait été isolé (15% de la totalité) possédait un poids moléculaire de 404, ce qui correspond à la formule $C_{10}H_7Cl_7O_2$, et on a supposé qu'il s'agissait du dihydroxy- β -dihydroheptachlore. Le troisième métabolite, produit en quantités minimes, n'a pas été identifié.

3.4.6.2 Dégradation de l'heptachlore

La transformation métabolique de l'heptachlore en époxyheptachlore est assez bien connue, et plusieurs études ont fait mention de la présence de ce

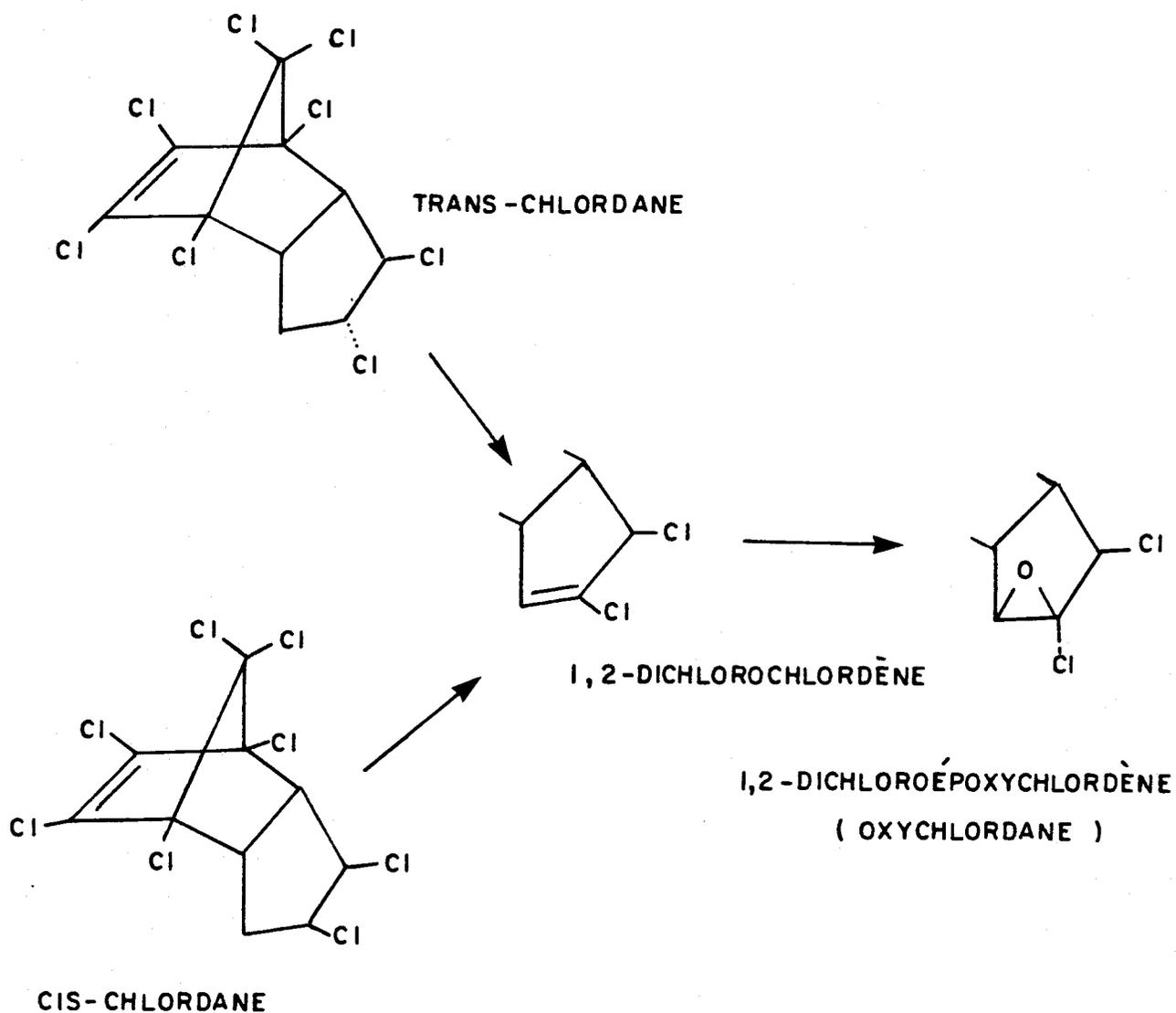


Figure 3.19: Dégradation des isomères du chlordane dans la luzerne (CNRC n° 14095, 1975)

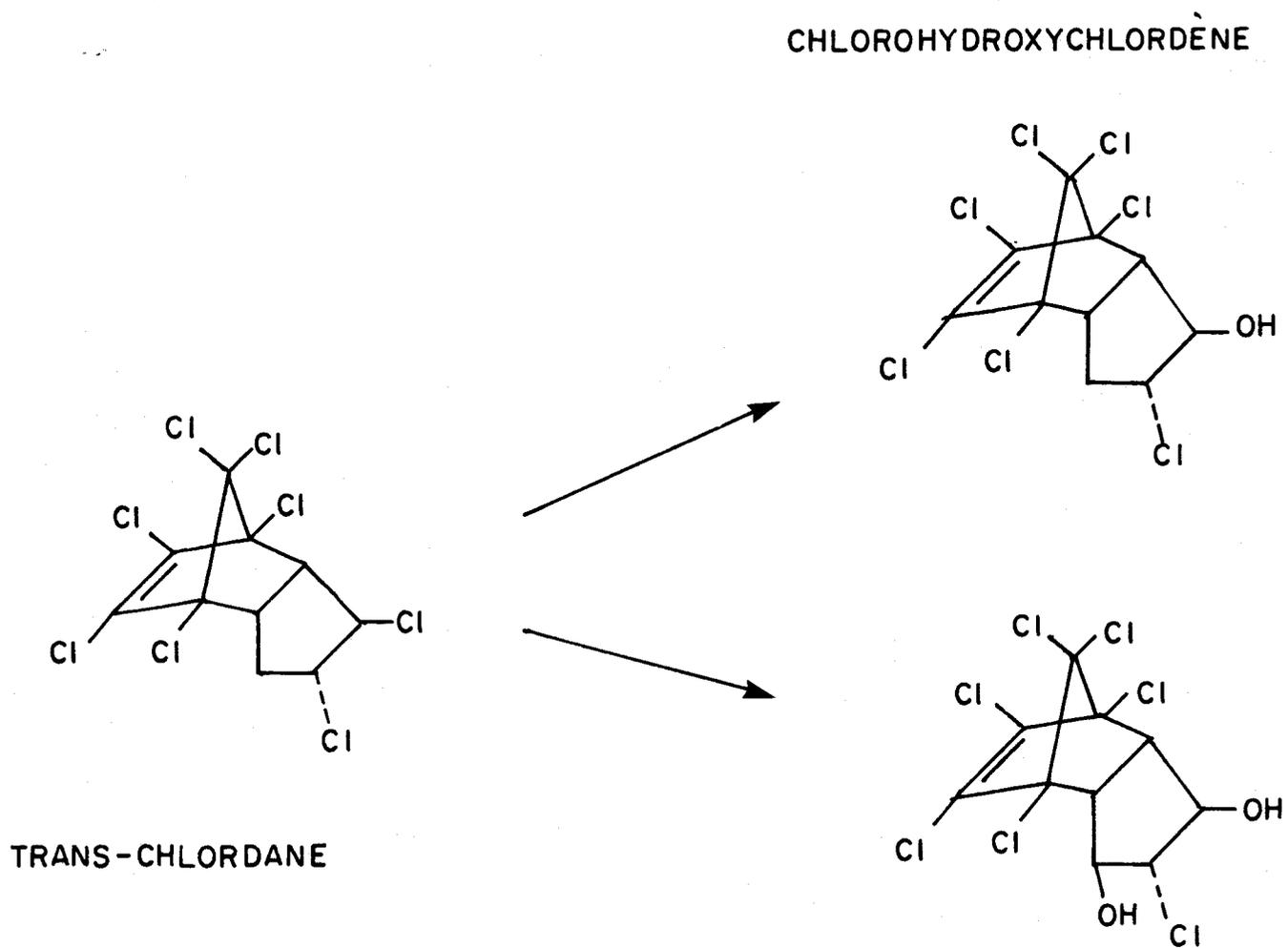


Figure 3.20: Métabolites du trans-chlordane dans le chou et la carotte (CNRC n° 14095, 1975)

composé dans une grande variété de plantes (Brooks, 1972; CNRC no 14095, 1975).

Quoique la conversion de l'heptachlore en son dérivé époxyde constitue une voie mineure de dégradation, elle semble pouvoir se réaliser à la fois dans le sol et dans les végétaux. Lorsque ce sont les microorganismes du sol qui effectuent la dégradation, l'époxyheptachlore peut subir une translocation vers les différentes parties des plantes, à un taux qui va toutefois dépendre de la teneur en matières organiques dans le sol. Dans le cas d'un métabolisme végétal, les résultats montrent que l'heptachlore est absorbé par les racines pour être ensuite époxydé dans la plante.

3.4.7 PHOTODÉCOMPOSITION

C'est en 1961 que Mitchell (1961) a pour la première fois signalé l'effet des rayons ultraviolets sur le cis et trans-chlordane. Toutefois, les produits obtenus n'ont été ni isolés, ni identifiés. Plus tard, Fischler et Korte (1969) ont décrit la transformation par photo-isomérisation du cis-chlordane en un composé demi-formé, le photo-cis-chlordane. Selon Vallner et al. (1969), à l'état solide dans l'air, le cis-chlordane subit par irradiation un réarrangement pour donner le photo-cis-chlordane, avec un rendement de 65 à 69 %. Toutefois, quoique cette conversion puisse se produire lors du transport atmosphérique du chlordane, aucune trace de photo-cis-chlordane n'a été décelée dans les endroits éloignés des sites d'application (CNRC n° 14095, 1975).

En dépit du fait que la stéréochimie du trans-chlordane rende beaucoup plus difficile la réaction photochimique, Ivie et al., (1972) ont obtenu le photo-cis-chlordane par irradiation prolongée dans l'air du trans-chlordane. Ainsi, l'exposition au rayonnement solaire pendant quatre heures du cis et du trans-chlordane sur des feuilles de haricots a donné respectivement 70-80 % de photo-cis-chlordane et 15-20 % de photo-trans-chlordane.

3.5 Carbofurane

3.5.1 PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU CARBOFURANE

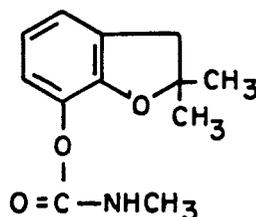
3.5.1.1 Propriétés physico-chimiques

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 est principalement utilisé comme insecticide de contact à large spectre, destiné à la lutte contre les nuisibles du sol et les nuisibles foliaires. Il peut également éliminer les nématodes, c'est-à-dire les vers qui attaquent les parties souterraines des plantes. Actuellement, le taux d'application le plus élevé concerne la lutte contre les mille-

pattes chez la pomme de terre. Il est aussi largement utilisé afin de détruire la chrysolème des racines du maïs.

Selon les règles de la nomenclature adoptées par Chemical Abstracts, le nom chimique de l'insecticide est le dihydro-2,3 diméthyl-2,2 benzofuranyl-7 N-méthylcarbamate, dont la structure chimique est la suivante:



Le carbofurane se présente sous la forme de cristaux blancs, possédant une légère odeur de phénol. L'insecticide se dissout rapidement dans la plupart des solvants organiques et possède une assez grande solubilité dans l'eau.

3.5.1.2 Formulations

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 3.8: Propriétés physiques et chimiques du carbofuran
(Kuhr et Dorough, 1974)

Poids moléculaire (g/mole)	221	
Point de fusion (°C)	153-154	
Pression de vapeur (mm Hg)	3.4×10^{-6}	(25°C)
Solubilité dans l'eau (mg/l)	700	(25°C)

Les formes granulaires sont généralement employées comme traitement de sol et peuvent être appliquées selon quatre modes principaux: incorporées dans les semis, en sillons, en bandes ou à la volée. Lorsque le carbofurane est appliqué en sillons ou en bandes, il se concentre dans une région relativement petite et il est libéré lentement dans le sol, permettant ainsi une lutte prolongée contre les insectes. Tout dépendant du prédateur à éliminer, la profondeur d'incorporation peut varier entre 2 et 10 cm, soit dans la couche supérieure du sol. Contrairement aux deux méthodes précédentes, des applications à la volée permettent de traiter une région beaucoup plus grande. Cependant, afin d'obtenir un traitement aussi uniforme que possible, il est nécessaire d'incorporer les granules à une profondeur d'au moins 15 cm. Les traitements des semis ne couvrent généralement qu'une surface minimale; vu la très faible profondeur d'incorporation, ils entraînent des concentrations très élevées de carbofurane dans le sol.

Lorsqu'il est formulé en tant que suspension (dans l'huile) ou poudre mouillable, l'insecticide est appliqué par pulvérisation sur le feuillage. En raison de la dispersion rapide qui en découle, le produit va couvrir une superficie beaucoup plus importante. Notons toutefois que dans la majorité des cas, l'insecticide est appliqué surtout comme traitement de sol, et on ne note que très peu de traitements foliaires.

3.5.2 VOLATILISATION

Étant donné la faible tension de vapeur du carbofurane à 25°C (3.4×10^{-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.

Cependant, comme le processus de volatilisation implique la désorption du pesticide à partir du sol, il est fortement influencé par la teneur en humidité dans le milieu souterrain. Comme on l'a expliqué au préalable, une baisse dans le contenu en eau du sol provoque une augmentation du degré d'adsorption, réduisant alors les possibilités de pertes par volatilisation. On devrait donc s'attendre à ce qu'une certaine fraction de l'insecticide puisse être dissipée dans l'atmosphère à partir de la surface d'un sol humide. Toutefois, des études effectuées par l'EPA (1975a) concernant les effets de la teneur en humidité d'un sol sur la volatilisation ont démontré que ce processus ne rend généralement pas compte des pertes importantes de carbofurane à partir du sol.

3.5.3 ADSORPTION

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; selon Kunze (1966), ce composé ne sera probablement pas retenu très fortement à la surface des argiles.

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 fortement 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.

En raison des difficultés rencontrées pour isoler le principal produit de dégradation du carbofurane dans les sols, soit le carbofurane-phénol, certains auteurs ont étudié son mécanisme d'adsorption (Getzin, 1973; Kuhr et Dorough, 1974). Selon les résultats obtenus par Getzin (1973), il semblerait que le carbofurane-phénol soit fortement adsorbé par la matière organique. Étant donné la rapidité avec laquelle ce processus s'effectue, l'auteur propose que le dérivé phénol soit retenu chimiquement à la surface de la matière organique, et non pas au moyen de forces de Van der Waals, de liaisons hydrogènes, ou encore par un mécanisme d'échange cationique.

3.5.4 MOBILITÉ ET LESSIVAGE

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. D'après la solubilité dans l'eau relativement élevée du carbofurane et son coefficient d'adsorption assez faible (17), on peut s'attendre à ce qu'il soit très mobile dans les sols. Cependant, des études de lessivage ont révélé que le carbofurane ne présentait pas de mobilité importante. Il a été constaté que la mobilité des pesticides non ioniques tel 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).

Au moyen de la chromatographie sur couche mince, Brandau (1975) a étudié le mouvement du carbofurane ainsi 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.

Comme on le verra dans la prochaine section, 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.

3.5.5 DÉGRADATION CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE

3.5.5.1 Mécanismes de dégradation

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). La figure 3.21 illustre le mécanisme de cette réaction d'hydrolyse à catalyse basique.

Ainsi, l'hydrolyse chimique rapide est la principale voie de dégradation du carbofurane dans les sols alcalins. Toutefois, 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. Par conséquent, afin d'expli-

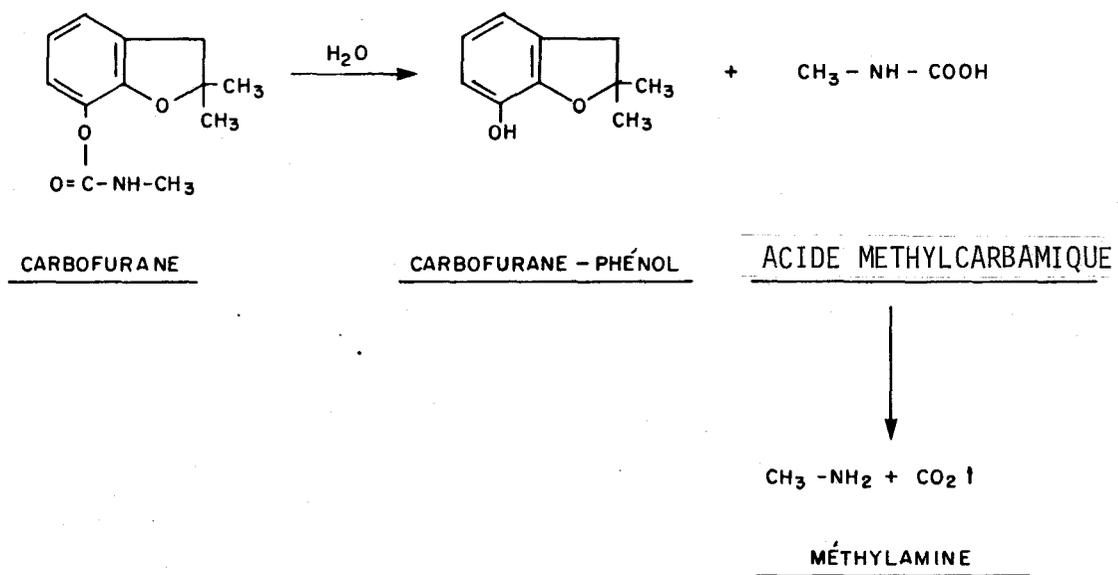


Figure 3.21: Hydrolyse chimique du carbofurane (Still et Herrett, 1974)

quer 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 les processus chimiques et biologiques peuvent expliquer la lente disparition du carbofurane dans les sols acides et neutres (Getzin, 1973; CNRC no 16741, 1980). Cependant, comme on le verra un peu plus loin, 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.

Afin d'explicitier le mécanisme d'hydrolyse de l'insecticide, plusieurs auteurs ont suivi le destin du carbofurane marqué au C^{14} (Goring et Hamaker, 1972; Getzin, 1973). La quasi totalité du C^{14} provenant de la dégradation de la molécule dont le groupement carbonyle est radioactif a été libérée sous forme de CO_2 . L'expérience se déroulant de manière similaire dans des sols stériles et non stériles, les auteurs en concluent que la formation de gaz carbonique n'est pas due à un processus microbologique, mais résulte probablement de la décomposition spontanée de l'acide carbamique instable en méthylamine et en CO_2 . Ceci indique donc que le clivage du composé au niveau de la liaison ester constitue le site d'attaque le plus probable dans le processus d'hydrolyse.

La dégradation du carbofurane marqué à la position 7a sur le noyau aromatique (figure 3.22) entraîne une accumulation de résidus non extractables qui sont fortement reliés aux constituants du sol, ainsi qu'une émission graduelle de $^{14}CO_2$. Le carbofurane est donc fort probablement hydrolysé en carbofurane-phénol, lequel est adsorbé presque immédiatement par la

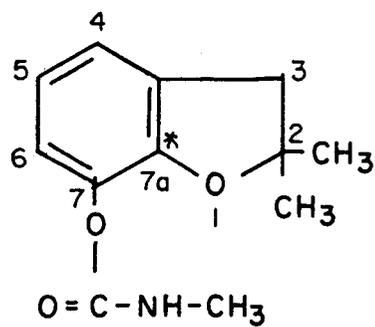


Figure 3.22: Position du C¹⁴ lors du marquage sur le noyau aromatique du carbofurane (Knaak et al., 1970)

matière particulaire pour être ensuite lentement métabolisé par les microorganismes. Tel que mentionné précédemment, la rapidité de cette adsorption, de même que les difficultés rencontrées pour isoler le carbofurane-phénol, suggèrent l'intervention de processus chimiques plutôt que de processus impliquant des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogènes, ou encore des mécanismes d'échange cationique.

Le carbofurane et ses produits de dégradation étant très sensibles à l'hydrolyse à catalyse basique, le pH du sol constitue vraisemblablement l'un des facteurs les plus importants de la persistance de tels composés dans la nature. Plusieurs études ont porté sur le rôle du pH dans la persistance du carbofurane; les écarts rencontrés dans les vitesses de disparition de l'insecticide appliqué sur différents types de sols laissent supposer que l'hydrolyse chimique constitue la voie prédominante de dégradation du composé (Getzin, 1973; Kuhr et Donough, 1974).

Les caractéristiques environnementales jouent un rôle déterminant dans l'évolution des 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.

Les autres voies qui peuvent contribuer à la dégradation du carbofurane dans le sol sont indiquées à la figure 3.23. Ainsi, même si l'hydrolyse chimique constitue généralement une voie de dissipation importante, il y a

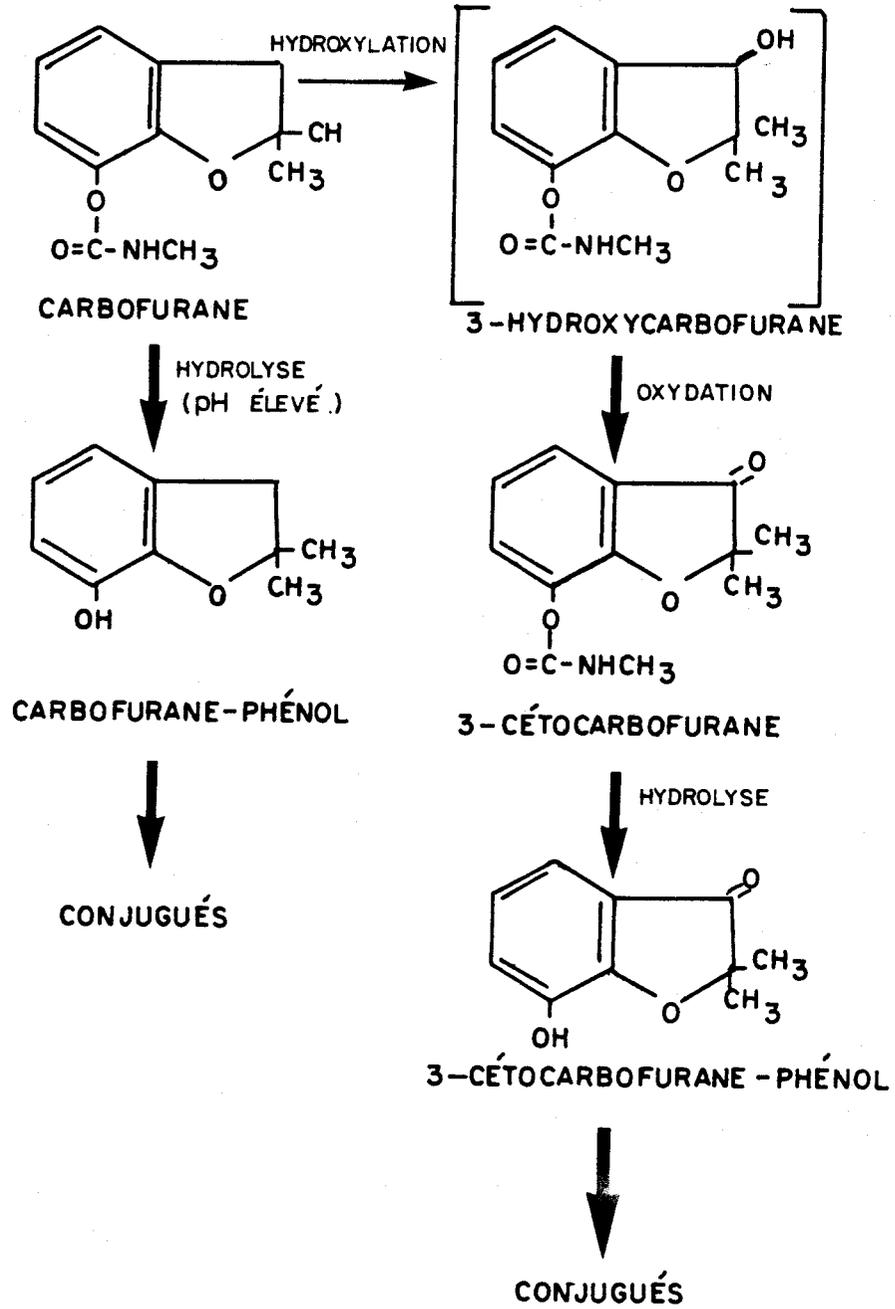


Figure 3.23: Voies de dégradation probables du carbofurane dans le sol (CNRC n° 16741, 1980)

lieu d'examiner de façon plus détaillée le rôle des microorganismes dans la disparition du carbofurane à partir de sols acides.

De l'avis de la majorité des auteurs, le 3-hydroxycarbofurane est rarement décelé dans les sols, contrairement aux résultats qui ont été observés chez les plantes. S'il s'avère qu'on puisse retrouver ce métabolite, ce ne sera probablement qu'à l'état de traces (Laveglia et Dahm, 1977; CNRC no 16741, 1980). En effet, il semble qu'il soit rapidement oxydé pour donner le dérivé cétone correspondant, lequel peut ensuite être hydrolysé en 3-cétocarbofurane phénol. Ces deux métabolites sont donc communément rencontrés dans les sols traités au carbofurane, quoiqu'ils soient également susceptibles de subir des réactions de conjugaison à l'intérieur des plantes.

3.5.5.2 Dégradation en milieu anaérobie

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% du carbofurane appliqué initialement est décomposé dans les sols submergés, alors qu'on ne note qu'une perte de 26% 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).

3.5.6 DÉGRADATION PAR LES PLANTES

On possède une assez bonne connaissance des principales voies de dégradation du carbofurane permettant d'expliquer l'existence des résidus végétaux observés. Ces différentes voies sont illustrées à la figure 3.24.

Le principal produit de dégradation dans la plupart des plantes est, semble-t-il, le 3-hydroxycarbofurane, qui provient de l'hydroxylation du carbofurane et dont la plus grande partie est fixée aux matières végétales sous forme de conjugués glycosidiques. Le fait que le 3-hydroxycarbofurane constitue le produit majeur de dégradation rencontré chez les plantes et qu'on le décèle très rarement dans les sols laisse supposer que la conversion du composé initial en son dérivé 3-hydroxy se produit après la pénétration du carbofurane dans la plante.

La présence de glycosides de carbofurane-phénol dans les tissus végétaux a également été signalée. Mentionnons toutefois qu'on ignore si le dérivé phénolique se forme dans le sol et est ensuite absorbé par la plante, ou s'il se forme à l'intérieur des plantes elles-mêmes.

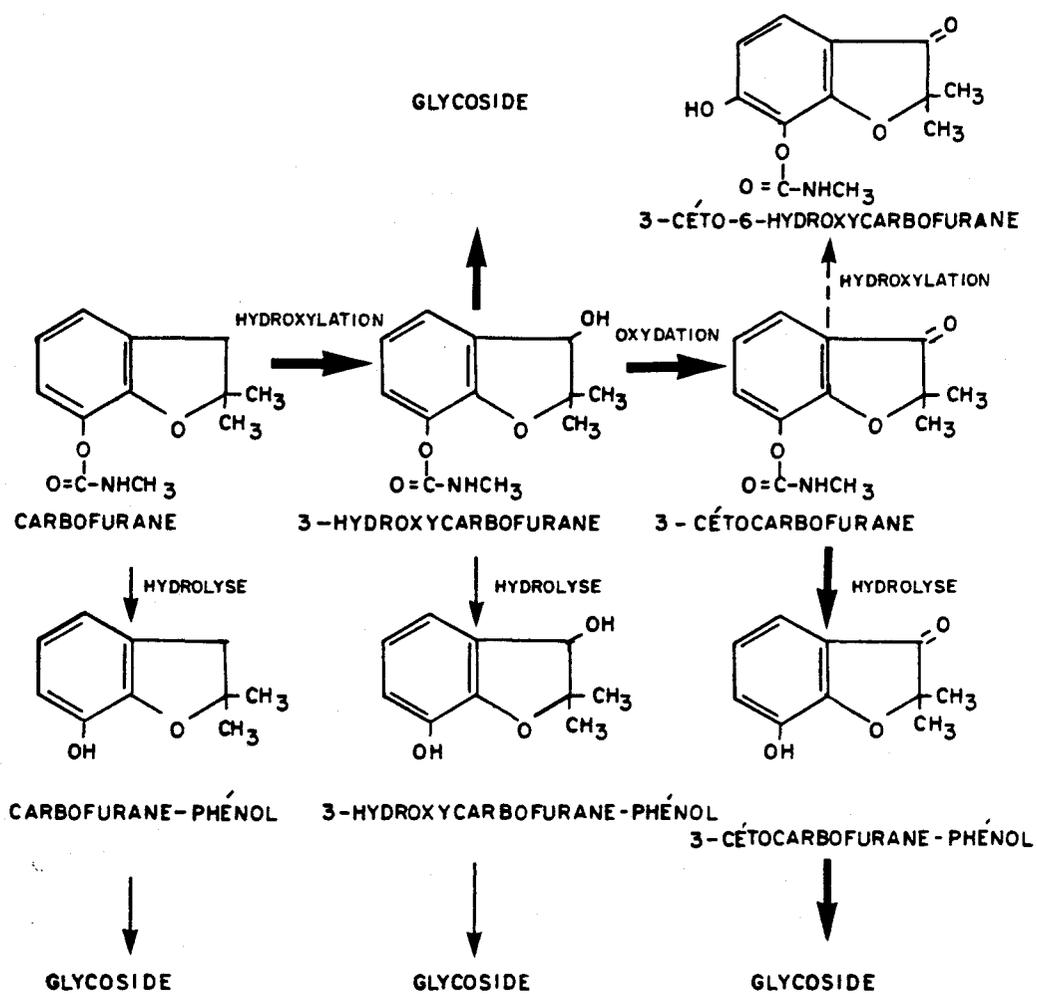


Figure 3.24: Voies de dégradation possibles du carbofurane dans les plantes (CNRC, n° 16741, 1980)

Étant donné que le 3-cétocarbofurane provenant de l'oxydation du métabolite 3-hydroxy non conjugué n'est habituellement détecté qu'à l'état de traces, il semble qu'il soit rapidement hydrolysé dans les plantes en un composé qui ne possède pas de propriétés insecticides, soit le 3-cétocarbofurane-phénol. En effet, plusieurs auteurs ont souligné le fait que le composé toxique 3-cétocarbofurane était hydrolytiquement instable, d'où sa forte tendance à être transformé en dérivé phénolique, lequel peut ensuite être conjugué, notamment avec le glucose (Metcalf et al., 1968; Cook et al., 1969).

Il est également possible que le 3-cétocarbofurane subisse une réaction d'hydroxylation en position 6, conduisant ainsi à la formation du 3-céto-6-hydroxycarbofurane. Toutefois, ce produit n'est généralement retrouvé qu'en très petites quantités dans les tissus végétaux et sa toxicité s'avère moins importante.

La formation des glycosides des différents métabolites du carbofurane constitue un des nombreux exemples de conjugaison avec les constituants végétaux. Plusieurs autres types de conjugaison sont également possibles, comme les sulfates, les glucorinides et les dérivés d'acides aminés (principalement l'alanine et l'acide aspartique).

Une expérience a été réalisée par Kuhr et Dorrough (1974) afin d'identifier les principaux métabolites provenant de la dégradation par des plants de fèves de carbofurane marqué au C^{14} , soit sur le groupe carbonyle, soit sur le carbone 7a du noyau aromatique. Les analyses montrent que, durant

les 3 premiers jours, il se produit une perte initiale d'environ 35% de la radioactivité totale appliquée, soit 30% en provenance du carbonyle et seulement 5% à partir du noyau aromatique. Ces résultats suggèrent qu'il se produit une hydrolyse initiale du carbamate en carbofurane-phénol, ainsi qu'une émission de CO₂ originant de la décomposition de l'acide méthylcarbamique instable.

Le principal métabolite retrouvé dans la plante 28 jours après l'application de l'insecticide est le 3-hydroxycarbofurane, qui représente 60% des résidus totaux radioactifs. Le 3-cétocarbofurane ne constitue que 6% des résidus et il existe surtout à l'état de conjugués. Également, 6% des résidus sont constitués de conjugués des métabolites carbofurane-phénol, 3-hydroxycarbofurane-phénol et 3-cétocarbofurane-phénol.

Une expérience similaire a été effectuée par Knaak et al. (1970) dans le cas de plants de luzerne traités au carbofurane radioactif. L'analyse des tissus végétaux 30 jours après l'application de l'insecticide révèle que les résidus sont constitués principalement des glycosides suivants:

3-hydroxycarbofurane	(37.3%)
3-hydroxycarbofurane-phénol	(18.5%)
3-cétocarbofurane-phénol	(20.0%)

Le processus de dégradation du carbofurane dans la luzerne, de même que les pourcentages des divers métabolites observés sont représentés à la figure 3.25.

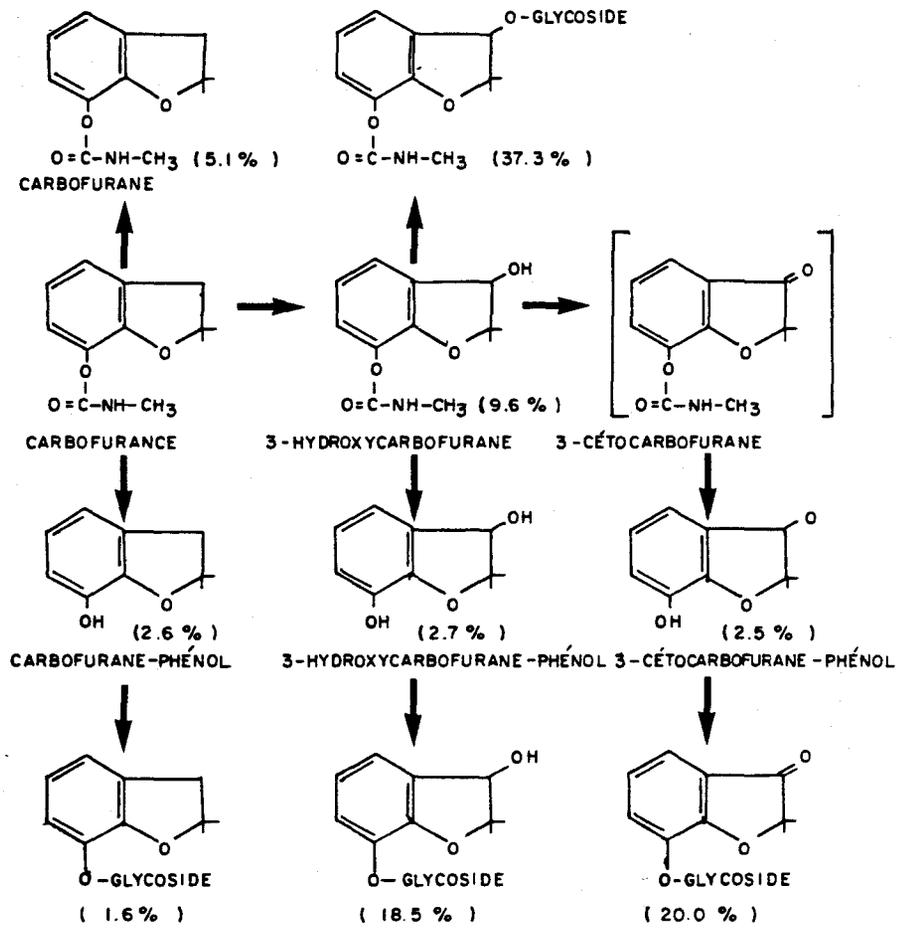


Figure 3.25: Métabolites retrouvés dans la luzerne (Knaak et al., 1970)

Les résultats de ces diverses études démontrent la difficulté d'effectuer une généralisation en égard aux concentrations de résidus ou à la stabilité du carbofurane chez les plantes en raison des différences existant au niveau de la nature des cultures, du type de sol, des conditions climatiques, de la quantité et de la méthode d'application de l'insecticide, et de la durée entre la dernière application et la récolte (CNRC no 16741, 1980).

Dans l'ensemble, les dosages des résidus de carbofurane dans les végétaux permettent d'identifier les principaux métabolites comme étant le 3-hydroxycarbofurane et le 3-cétocarbofurane, ainsi que leurs dérivés phénoliques respectifs. Ces composés peuvent exister autant à l'état libre que sous forme de conjugués glycosidiques.

3.5.7 LA PHOTODÉCOMPOSITION

La décomposition photochimique constitue une autre voie de dégradation susceptible d'expliquer la diminution de l'accumulation du carbofurane dans les sols. Palmere et al. (1977) ont montré que du carbofurane adsorbé sur du laom limoneux et exposé à une intensité lumineuse de 2 400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 26° C avait une période 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. La photodégradation du carbofurane implique d'abord la coupure du groupement carbamate avec formation de carbofurane-phénol, de méthylamine et de CO_2 (CNRC no 16741, 1980).

Il est difficile d'estimer dans quelle mesure la photodégradation diminue l'accumulation de résidus de carbofurane dans les sols en conditions naturelles. Toutefois, il existe 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 explique pourquoi la photodécomposition ne peut rendre compte des pertes importantes de pesticides dans le sol. De plus, lorsque les granules d'insecticide sont enfouies dans le sol, la photodécomposition ne constitue pas un mécanisme de dispersion efficace (CNRC n° 16741, 1980).

Chapitre 4

TITRE

LES MODÈLES MATHÉMATIQUES

4. LES MODÈLES DE CONTAMINATION DE L'EAU SOUTERRAINE

Il a déjà été mentionné que pour obtenir des prédictions quantitatives fiables du comportement des contaminants dans l'eau souterraine, il faut compter sur une compréhension assez détaillée et précise des processus importants comme l'advection, la dispersion mécanique et les réactions chimiques, physiques et biologiques. L'état actuel des connaissances permet de concevoir assez précisément l'action de chacun de ces processus pris séparément, mais la complexité de leur interactions dans le milieu souterrain est telle que la prédiction de l'évolution globale du système est une tâche quasi insurmontable. Cependant, l'analyse des problèmes de pollution des eaux souterraines peut être grandement facilitée par l'application de modèles mathématiques numériques, où le complexe système des équations de processus et de leurs interactions est résolu par ordinateur (Konikow, 1981).

4.1 Les principes de la modélisation mathématique

Le terme modèle, au sens large, désigne un outil cognitif permettant de comprendre le fonctionnement d'un système réel. Il s'agit donc d'une représentation abstraite de la réalité qui sert principalement à la prédiction des événements. A titre d'exemple, citons les lois de la physique (Newton, Ohm, etc.) qui sont des modèles bien connus représentant des phénomènes physiques réels.

La notion de modèle est donc très générale. Cependant, les hydrogéologues et les scientifiques de plusieurs autres disciplines utilisent surtout un type particulier de modélisation. Il s'agit de la modélisation mathématique, où les phénomènes à l'étude sont décrits à l'aide de relations mathématiques précises qui permettent le calcul des prédictions quantitatives.

Ces modèles mathématiques sont de plusieurs types. Il y a tout d'abord les modèles déterministes qui utilisent des équations mathématiques décrivant les relations causales (ou processus déterministes) ayant cours dans le milieu souterrain. Ce type de modèle mathématique permet des prédictions quantitatives dont la précision dépend de la pertinence des équations et de la précision des données. Il y a ensuite les modèles stochastiques qui permettent, toujours à l'aide de relations mathématiques, de prédire la probabilité de réalisation d'un événement donné.

Il y a finalement les modèles d'appréciation ("ranking models" de Bonazountos, 1983) basés sur des questionnaires distribués à plusieurs spécialistes et dont les réponses sont pondérées arbitrairement. Ce type de modèle est cependant très subjectif et les résultats peuvent facilement être contestés car ils ne sont pas basés sur des concepts clairs et reconnus. Ce ne sont pas vraiment des modèles mathématiques.

Ce sont les modèles déterministes qui sont les plus utilisés en hydrogéologie. Il y en a deux types: les modèles empiriques ("black box" modèles de Fried, 1981) qui ne servent qu'à relier, à l'aide d'équations mathé-

matiques générales choisies arbitrairement, les entrées et sorties du système hydrogéologique étudié. Le modèle de Jury (1982) en est un bon exemple. Ils utilisent une fonction de transfert dont la forme et les paramètres sont déterminés par calibration (un processus similaire à la déconvolution). Ces modèles ont un caractère plutôt descriptif (interpolation) que prédictif (extrapolation). 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. Les modèles conceptuels sont donc particulièrement destinés à produire des prédictions quantitatives. C'est pourquoi, selon Baughman et Burns (1980), ils sont préférés aux modèles empiriques, car la prédiction doit inévitablement dépasser le cadre des observations (extrapolation). De plus, de par leur conception, ces modèles se veulent une synthèse des connaissances de cause qui les ont développés; leur usage dans l'étude du nombre croissant de problèmes de pollution de l'eau souterraine évitera un recours de plus en plus fréquent aux services d'experts, qui selon Baughman et Lassiter (1978) seront débordés.

Le développement des modèles conceptuels se fait selon les principes de l'analyse de systèmes, ce qui constitue une approche réductionniste. Ainsi, le système hydrogéologique est décomposé, et chacun des processus élémentaires différents qu'on y observe reçoit une attention particulière. Il en découle un ensemble de modèles mathématiques simples (composantes) représentant chacun des processus, et la combinaison de ces composantes en respectant la structure du système réel permet de simuler les interactions et le

comportement du système hydrogéologique. La simulation se fait via la résolution du système d'équations obtenu.

Il existe cependant une particularité aux modèles de pollution des eaux souterraines. Comme c'est le mouvement de l'eau souterraine qui est le principal moteur du transport des polluants et que ce processus a déjà reçu une grande attention des modélisateurs, il est logique d'utiliser un modèle hydrogéologique déjà existant pour obtenir le champ des vitesses, et d'utiliser ces résultats comme données d'entrée pour le modèle de transport des polluants (Konikow, 1981; Barovic et Boochs, 1981). La modélisation se fait donc en deux étapes, la première étant indépendante de la seconde, puisqu'il est convenu et admis que l'on peut négliger les effets des substances transportées alors qu'elles sont en concentrations faibles sur les propriétés hydrodynamique de l'écoulement de l'eau souterraine. C'est le cas avec les pesticides retrouvés dans l'eau souterraine.

De plus, comme il a été énoncé au premier chapitre, le milieu souterrain se divise principalement en deux zones hydrauliques: la zone vadose et la zone saturée. Les processus de transport sont l'objet d'hypothèses différentes dans chacune de ces zones et il est courant de les aborder séparément (Bonazountas, 1983).

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 tous les cas, la solution exige un calcul numérique, ce qui est facilité par l'utilisation d'un ordinateur.

4.2 Les modèles de chaque processus important

Il importe de faire un choix judicieux de modèle en fonction des processus les plus importants et négliger ceux qui le sont moins. Dans la littérature, il apparaît que l'advection et la dispersion sont les deux processus les plus souvent modélisés. Il existe aussi quelques modèles prenant en compte l'adsorption; en se basant sur les résultats publiés, il semble que ces trois seuls processus ne représentent pas suffisamment l'ensemble du système (Bobba et Bukara, 1980). Roberts et Valocchi (1981) et Mc Carty, Reinhard et Rittmann (1981) identifient quatre processus déterminants pour modéliser le destin des composés organiques dans l'eau souterraine, soit l'advection, la dispersion, l'adsorption et la dégradation.

Les paragraphes qui suivent sont donc dédiés aux modèles existants de chacun de ces processus. Nous verrons qu'ils sont nombreux, et qu'en plus du choix des processus à inclure dans un modèle, il y a aussi un choix à faire parmi les différentes formulations disponibles pour les représenter.

4.2.1 L'ADVECTION

Pour modéliser le processus d'advection dans le milieu souterrain, il est nécessaire d'utiliser un artifice conceptuel qui consiste à représenter le milieu réel hétérogène par un milieu continu macroscopiquement homogène. Cette simplification permet l'emploi de puissantes techniques mathématiques, développées pour solutionner les problèmes de mécanique des milieux continus. Il importe cependant de se souvenir que les solutions obtenues ne peuvent pas toujours s'appliquer directement au milieu réel et doivent être interprétées judicieusement.

Il a déjà été dit que la vitesse des polluants transportés par advection est égale à la vitesse de l'eau qui les transporte. Il faut donc connaître la vitesse des eaux souterraines pour modéliser le processus d'advection. C'est ici qu'apparaît l'avantage d'utiliser l'un des nombreux modèles hydrogéologiques déjà existants, qui permettent d'obtenir le champ des vitesses.

Voyons d'abord comment fonctionnent ces modèles hydrogéologiques. Nous ne nous intéressons d'abord qu'aux modèles de la zone saturée. Nous avons déjà parlé de l'équation de Darcy, de la vitesse de Darcy et du concept de charge hydraulique. Lorsqu'on prend en compte le concept de conservation des masses, on en arrive à dériver l'équation de Laplace qui exprime le déplacement de l'eau souterraine dans un petit volume de milieu poreux:

$$\frac{\partial^2 K_i H}{\partial x_i^2} = 0$$

où: K_i : coefficient de perméabilité dans la direction x_i ($m \cdot s^{-1}$);
 H : charge hydraulique (m);
 x_i : coordonnées $\langle x_1, x_2, x_3 \rangle$ (m).

C'est en résolvant cette équation pour des domaines ayant des conditions limites correspondant à la géométrie du site étudié que le mouvement des eaux souterraines est étudié. La solution de l'équation de Laplace nous donne la valeur de H en tous points. En se rappelant l'équation de Darcy:

$$v_D = - k i$$

où: v_D : vitesse de Darcy ($m \cdot s^{-1}$);
 k : coefficient de perméabilité ($m \cdot s^{-1}$);
 i : gradient hydraulique (adimensionnel).

l'on voit que c'est en dérivant la solution de l'équation de Laplace, pour obtenir "i", et en multipliant ce résultat par le coefficient de perméabilité "k" que l'on obtient le champ des vitesses de Darcy. Le tableau 4.1 donne une liste des perméabilités rencontrées.

Cette vitesse de Darcy est un concept macroscopique. Au niveau microscopique, le milieu poreux n'est pas un milieu continu homogène et l'eau n'occupe que les pores. La vitesse réelle moyenne de l'eau doit donc y être plus grande. Cette vitesse réelle moyenne est obtenue en divisant la vitesse de Darcy par la porosité du milieu:

Tableau 4.1: Coefficients de perméabilité de différents matériaux

	K(m/s)
Matériaux Meubles	
Gravier	10^{-3} - 1
Sable propre	10^{-6} - 10^{-2}
Sable silteux	10^{-7} - 10^{-3}
Silt, Loess	10^{-9} - 10^{-5}
Till glaciaire	10^{-12} - 10^{-6}
Argile marine	10^{-12} - 10^{-9}
Roches	
Shale	10^{-13} - 10^{-9}
Ignées et métamorphiques saines	10^{-14} - 10^{-10}
Grès	10^{-10} - 10^{-6}
Calcaire et Dolomie	10^{-9} - 10^{-6}
Ignées et métamorphiques fracturées	10^{-8} - 10^{-4}
Basalt perméable	10^{-7} - 10^{-2}
Calcaire karstique	10^{-6} - 10^{-2}

Traduit de Freeze et Cherry, 1979, page 29.

$$v = \frac{v_D}{n}$$

où: v : vitesse réelle moyenne ($m \cdot s^{-1}$);
 v_D : vitesse de Darcy ($m \cdot s^{-1}$);
 n : porosité (adimensionnel).

Pour la calculer, il faut donc connaître la porosité. Cette donnée est parfois disponible et on peut en obtenir une bonne approximation si on connaît la nature du matériau composant le milieu souterrain. Le tableau 4.2 donne une liste des porosités usuellement observées pour différents matériaux.

De la même façon que dans l'équation de Laplace, c'est le principe de conservation de la masse qui permet de dériver l'équation d'advection. Soit un volume infinitésimal du milieu poreux saturé " ΔV ", traversé par un courant d'eau de vitesse et de direction " v " transportant par advection un contaminant de concentration " C ". Ce transport est décrit par:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - v \cdot C$$

où: C : concentration ($Kg \cdot m^{-3}$);
 t : temps (s);
 v : vitesse réelle moyenne ($m \cdot s^{-1}$).

Notons que ce modèle de l'advection représente parfaitement ce processus et que la seule cause d'inadéquation peut être l'emploi d'un champ de vitesse " v " erroné. C'est que le calcul de la vitesse " v " nécessite, comme

Tableau 4.2: Porosités de différents matériaux

	n(%)
Matériaux Meubles	
Gravier	25 - 40
Sable	25 - 50
Silt	35 - 50
Argile	40 - 70
Roches	
Basalt fracturé	5 - 50
Calcaire karstique	5 - 50
Grès	5 - 30
Calcaire, Dolomie	0 - 20
Shale	0 - 10
Roche cristalline fracturée	0 - 10
Roche cristalline dense	0 - 5

Traduit de Freeze et Cherry, 1979, page 37.

nous l'avons vu, la connaissance de la porosité et que cette donnée est souvent estimée de façon peu précise. De plus, le champ de vitesses de Darcy produit par le modèle hydrogéologique peut aussi être erroné, car son calcul nécessite la connaissance du coefficient de perméabilité "k" du matériau et cette donnée est difficile à estimer. C'est pourquoi il est parfois préférable, dans les cas douteux, de s'en remettre à des mesures directes de la vitesse grâce à des expériences in situ à l'aide de traceurs (Hoehn et Roberts, 1982). Cette méthode est cependant dispendieuse et ne se justifie que dans les cas les plus graves. Autrement, il est préférable d'utiliser des estimations conservatrices de "n" et "k" en se donnant une marge de sécurité appréciable.

En résumé, 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.

Finalement, abordons brièvement le cas de la zone vadose. 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 déjà présentée, 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), 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 assez difficile toute tentative de modélisation conceptuelle. On en est donc souvent réduit à utiliser des modèles empiriques produits et calibrés à la pièce pour chaque pesticide et chaque type de sol (Faust et al., 1981; Enfield et al., 1982).

4.2.2 LA DISPERSION

Nous avons vu qu'à l'échelle microscopique, la dispersion est causée par des différences de vitesse dans l'eau des pores. Si l'on pouvait définir exactement le champ des vitesses dans chaque pore, il serait possible de simuler le transport de tout soluté en ne tenant compte que des processus d'advection et de diffusion (Pickens et Grisak, 1981). Comme il est impossible de décrire les milieux poreux avec une telle précision, nous devons nous contenter de connaître la vitesse moyenne de l'eau dans un volume élémentaire, alors, comme nous l'avons fait avec l'advection, nous utilisons un milieu continu homogène équivalent (Fried, 1981) et nous inventons un processus que nous appelons la dispersion. La dispersion est donc autant un modèle qu'un processus.

Nous avons également vu que la dispersion 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 perpendicuaire à la section (m).

C'est cette même équation qui fut utilisée comme premier modèle de la dispersion hydrodynamique en milieu poreux (Scheideger, 1954; Bear et Bachmat, 1967; Bear, 1972; Fried, 1972, 1975) en remplaçant le coefficient de diffusion par un coefficient de dispersion "D". Si, comme nous l'avons fait avec l'advection, nous appliquons la loi de conservation de la masse à un volume infinitésimal où les processus d'advection et de dispersion ont cours, nous pouvons pour un milieu homogène unidimensionnel dériver l'équation suivante:

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

où: C: concentration ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$);
t: temps (s);
D: coefficient de dispersion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);
x: coordonnée (m);
v: vitesse réelle moyenne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Il s'agit de l'équation d'advection-dispersion qui est à la base de la quasi totalité des modèles actuels de transport de solutés dans l'eau souterraine. Cette équation a bien sûr reçu une interprétation théorique plus poussée. En effet, en posant quelques hypothèses restrictives sur les caractéristiques statistiques du champ des vitesses (i.e. distribution gaussienne, indépendante), il est possible de démontrer le bien fondé de l'équation d'advection-dispersion fickienne (Fried et Combarous, 1971; Scheidegger, 1969). De plus, de cette façon, il a été démontré, et le fait a été vérifié par l'expérience, que le coefficient de dispersion hydrodynamique "D" est proportionnel à la vitesse "v" (Scheidegger, 1961; Elrick, 1972; Klotz et Moser, 1974; Bear, 1979; Roberts et Valocchi, 1981; Konikow, 1981; Hoehn et Roberts, 1982; Leland et Hillel, 1982). Nous obtenons ainsi une nouvelle constante:

$$D = \alpha v$$

où: D: coefficient de dispersion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);
 α : dispersivité (m);
v: vitesse réelle moyenne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Cette constante " α " est appelée dispersivité et est une propriété caractéristique de chaque matériau. Remarquons que " α " et "D" sont des tenseurs ayant deux directions principales. En effet, il a été observé que la dis-

persion est un phénomène anisotropique, même dans un milieu isotropique. La dispersivité se décompose en dispersivité longitudinale " α_L " et en dispersivité transversale " α_T ", la première étant habituellement plus grande que l'autre.

L'utilisation du modèle classique d'advection-dispersion nécessite donc la connaissance des propriétés suivantes du milieu: la porosité efficace et la perméabilité (pour le calcul de v), de même que la dispersivité. Cette dernière 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. Il s'agit d'une calibration et l'on en 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)). Selon Freeze et Cherry (1979), les valeurs de dispersivité longitudinale usuellement mesurées en laboratoire vont de 0,1 mm à 10 mm, alors que les dispersivités transversales sont plus faibles, d'un facteur de 5 à 20.

Il apparaît alors un problème: les valeurs de dispersivités mesurées sur le terrain sont plus grandes que celles mesurées en laboratoire d'un ou de plusieurs ordres de grandeur. Ce phénomène, observé à plusieurs reprises (Gelhar et Collins, 1971; Fried, 1972, 1975; Bredehoeft et Pinder, 1973; Konikow et Bredehoeft, 1974; Brereton et Wilkinson, 1976; Oakes et Edworthy, 1977; Peaudecerf et Sauty, 1978; Sudicky et Cherry, 1979; Gelhar, Gutjahr et Naff, 1979; Anderson, 1979; Klotz, 1981; Pickens et Grisak, 1981; Leland et

Hillel, 1982; Hoehn et Roberts, 1982; Tang, Schwartz et Smith, 1982) a reçu le nom d'effet d'échelle ("scale effect"). Citons comme exemple les dispersivités longitudinales de 12 m à 61 m mesurées sur le terrain (Pickens et Grisak, 1981) en comparaison aux dispersivités de laboratoire citées plus tôt. De plus, dans les études de terrain, la dispersivité s'est également avérée dépendante de la distance parcourue (Hoehn et Roberts, 1982). Ce dernier phénomène est aussi assimilé à l'effet d'échelle.

La littérature reliée à l'effet d'échelle est nombreuse et variée. Il s'agit d'un problème intéressant tant du point de vue théorique que pratique. Des chercheurs préoccupés par l'aspect théorique du problème ont démontré que l'effet d'échelle est causé, bien entendu, par l'inadéquation du modèle fickien de la dispersion. Nous avons déjà dit que le modèle fickien avait reçu une validation théorique basée sur des hypothèses assez restrictives du champ des vitesses. Il semble que ces hypothèses soient trop restrictives. Ainsi, il a été démontré par Dieulin, Matheron et De Marsily (1981) que lorsqu'on suppose une distribution gaussienne des vitesses et une corrélation spatiale de ces vitesses (i.e. pas d'indépendance), le comportement n'est plus fickien, mais le devient après un laps de temps dépendant de la distance où il n'y a plus de corrélation des vitesses. Le modèle fickien n'est donc valide qu'asymptotiquement.

Une autre approche du même type (Schwartz) (1977) est basée sur la supposition que la perméabilité n'est pas homogène et que l'aquifère est en fait composé de zones plus ou moins perméables accolées. Il en résulte un champ de vitesses macroscopiques (de Darcy) hétérogène. À l'aide de simula-

tions de Monte-Carlo d'un tel type de domaine composé, il a été démontré que la dispersion macroscopique ainsi produite est de beaucoup supérieure à la dispersion microscopique et qu'elle n'est pas fickienne, mais le devient asymptotiquement. L'amplitude de cette dispersion dépend alors du contraste de perméabilité entre les éléments de l'aquifère, de la densité des zones hétérogènes et de leur mode de distribution. Il s'agit donc d'une autre explication de l'effet d'échelle.

Une troisième approche, présentée par Gelhar et al. (1979), consiste à représenter l'aquifère par une succession de strates horizontales de perméabilités différentes. Un tel agencement produit, lorsque l'aquifère est échantillonné sur toute son épaisseur, un effet de dispersion macroscopique. Ici aussi, il a été démontré que ce type de dispersion n'est pas fickien mais le devient asymptotiquement, sauf dans quelques cas (Matheron et De Marsily, 1980). Cependant, à l'échelle d'une seule strate, le régime de dispersion fickienne est atteint beaucoup plus tôt (Pickens et Grisak, 1981) car on a affaire à des hétérogénéités de plus faible échelle.

Il ressort de tout ceci que 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 selon Schwartz (1977).

Pour le modélisateur, il importe d'utiliser une dispersivité telle que, compte tenu de la précision avec laquelle il peut représenter les hétérogé-

néités 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). Il apparaît donc que la valeur asymptotique de la dispersivité dépend étroitement du degré de résolution obtenu dans la connaissance des détails morphologiques de l'aquifère et dans l'échantillonnage de l'eau souterraine (Pickens et Grisak, 1981). Notons cependant qu'à un moment donné quelconque, la distribution du polluant peut toujours être ajustée au modèle avec un coefficient de dispersion unique (Dieulin, De Marsily et Beaudoin, 1981). Ce coefficient n'est valide qu'à ce moment précis. Ainsi, lorsqu'on veut simuler une dispersion en utilisant dès le début le coefficient de dispersion asymptotique (toujours assez large), on observe souvent que le modèle d'advection-dispersion fickien prédit une migration amont (à contre courant) du polluant. Cette aberration est bien sûr causée par l'inadéquation du modèle fickien (Matheron et De Marsily, 1980).

Selon Schwartz (1977), l'inadéquation du modèle de dispersion fickien rend son usage inacceptable et il doit être remplacé par un concept plus rigoureux qui reste à définir. D'un point de vue différent, Konikow (1981) le qualifie d'approximation pratique. La grande popularité des modèles d'advection-dispersion et les nombreuses utilisations rapportées montrent bien l'utilité de ce concept, et nous croyons qu'il est toujours indiqué de l'utiliser pour profiter de ses avantages de simplicité quitte à être vigilant concernant les possibles interprétations abusives occasionnées par l'effet d'échelle.

De toute façon, l'effet d'échelle n'est facilement observable que lorsque la source de contaminants est ponctuelle ou concentrée. Ainsi il n'existe pas, à notre connaissance, d'études de l'effet d'échelle appliquées aux cas de contamination diffuse. Matheron et De Marsily (1980) avertissent que les sources distribuées seront très difficiles à simuler si l'on veut tenir compte de l'effet d'échelle. Cependant, même dans le cas de pollution diffuse, l'effet d'échelle est troublant car il indique l'inadéquation du modèle fickien. Nous y reviendrons un peu plus loin.

Dans le but de corriger les inadéquations du modèle d'advection-dispersion fickien, deux approches différentes sont utilisées. Une première consiste à utiliser une simulation stochastique et la seconde, à utiliser l'équation d'advection-dispersion avec un coefficient de dispersion variable. Les modèles stochastiques, comme celui de Smith et Schwartz (1980), qui utilisent une technique de Monte-Carlo nécessitent de longs calculs répétitifs; celui de Tang, Schwartz et Smith (1981), qui utilise, en une dimension, une solution analytique d'une équation différentielle stochastique ou, en plusieurs dimensions, une solution numérique sont plus difficiles d'application et leur emploi ne se justifie, selon nous, que dans la modélisation du stage initial de l'étalement d'une pollution de source ponctuelle. Une solution de rechange consiste à utiliser un coefficient de dispersion variable avec le temps ou avec la distance moyenne parcourue. Dickens et Grisak (1981) présentent de façon détaillée un tel modèle. Ils soulignent que la plupart des modèles d'advection-dispersion classiques peuvent être facilement modifiés pour utiliser un coefficient de dispersion variable. Notons que la fonction de variation du coefficient peut être obtenue à par-

tir d'une expérience de traqueur in situ ou empiriquement. Pour ce faire on utilise les relations suivantes:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{d\sigma^2}{dx} \quad \text{ou} \quad D = \frac{1}{2} \frac{d\sigma^2}{dt}$$

où: α : dispersivité (m);
 σ^2 : variance de la distribution spatiale de la concentration du traqueur (m²);
 x : coordonnée (m);
 D : coefficient de dispersion (m²·s⁻¹);
 t : temps (s).

Cependant, le modèle avec coefficient de dispersion variable n'est qu'une approximation et n'a pas reçu de justification théorique. Il doit être considéré comme un outil de dépannage pour les cas où l'effet d'échelle pose un problème dans la prédiction du transport et de l'étalement initial d'une source de pollution ponctuelle. Ce type de problème a peu de chance d'être rencontré dans les cas de pollution par les pesticides, qui sont généralement des pollutions diffuses, sauf si l'on est en présence d'un déversement concentré accidentel.

Dans la zone vadose, le phénomène de dispersion est également observé, excepté que la grande difficulté à y modéliser l'advection (paragraphe 4.2.1) se traduit par une non moins grande difficulté à y 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. De Smedt (1981) propose un modèle d'advec-

tion-dispersion en milieu non saturé, où l'effet de la phase immobile se traduit par un coefficient de dispersion apparent lorsque la profondeur de percolation est suffisante. Nous ne croyons pas que l'état actuel des connaissances et la complexité du problème permettent de modéliser efficacement le destin des pesticides dans la zone vadose, et à l'heure actuelle, il est préférable de s'en tenir à des mesures de terrain ou à des estimations grossières basées sur les quantités appliquées, la nature des sols (teneur en argile et matières organiques) et les taux d'infiltration. De telles estimations conservatrices peuvent alors servir d'entrées dans les modèles de la zone saturée. On voit bien qu'il est superflu de tenir compte de la dispersion dans la zone vadose.

De plus, le phénomène de dispersion mécanique dans la zone saturée n'est facilement observable que dans les cas de pollution de source ponctuelle. Dans les cas de pollution de source diffuse, il peut sembler superflu de tenir compte de ce processus. Il n'empêche qu'il y est autant actif même s'il y est moins évident. Nous verrons plus loin que parfois, dans une première approximation, il est avantageux de négliger la dispersion lors des calculs de prédiction du mouvement de la contamination. Quant au problème de l'effet d'échelle, nous avons déjà mentionné que sa relation avec les problèmes de contamination diffuse ne faisait l'objet d'aucune des publications revues. Cependant, vu les explications connues de ce phénomène, nous croyons qu'il est indiqué d'utiliser les valeurs asymptotiques de dispersivité macroscopique en tout temps car un champ de pollution diffuse est constamment soumis aux effets des hétérogénéités macroscopiques de grande échelle vu les dimensions initiales déjà très grandes de la zone contaminée.

Donc, l'équation d'advection-dispersion fickienne est, toujours selon nous, valable en tout temps pour simuler le déplacement des contaminations diffuses, pourvu qu'on utilise la dispersivité asymptotique de plus large échelle.

4.2.3 ADSORPTION-DÉSORPTION

Le processus d'adsorption-désorption, en tant qu'élément des pesticides dans l'eau souterraine, a également été l'objet d'un effort de modélisation. Cependant, le manque de connaissances précises concernant les mécanismes d'adsorption-désorption spécifiques à chaque pesticide rend difficile le développement d'un modèle conceptuel précis et universel (Cameron et Klute, 1977). Il faut donc se limiter à des modèles assez généraux. 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 de l'écoulement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$);
x: coordonnée (m);
D: coefficient de dispersion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);
q: terme de perte/gain ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

L'adsorption correspond donc à une perte (q négatif) et la désorption à un gain (q positif).

Les vitesses de circulation de l'eau souterraine sont d'ordinaire si lentes qu'il est raisonnable de postuler, comme plusieurs modélisateurs (Cleary et Adrian, 1973; Hornsby et Davidson, 1973; Bear, 1979; Freeze et Cherry, 1979; Bobba et Bukata, 1980; Baughman et Burns, 1980; Roberts et Valocchi, 1981; Mc Carty, Reinhard et Rittman, 1981; Enfield et al., 1982; Schwarzenbach et al., 1983), que les réactions d'adsorption-désorption peuvent être adéquatement modélisées à l'aide d'équations d'équilibre instantané réversible.

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 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

(Cameron et Klute, 1977; Baughman et Burns, 1980; Enfield et al., 1982)

Ainsi, le terme de gain/perte ajouté à l'équation d'advection-dispersion devient:

$$q = - \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t}$$

où: q: terme de perte/gain ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$);
ρ: densité du sol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);
n: porosité (adimensionnel);
S: concentration adsorbée ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$);
t: temps (s).

L'équation complète est donc:

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

où: C: concentration ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);
t: temps (s);
v: vitesse moyenne réelle ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$);
x: coordonnée (m);
D: coefficient de dispersion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$);
ρ: densité du sol ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);
n: porosité (adimensionnel);
S: concentration adsorbée ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Si:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

où: S: concentration adsorbée ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 t: temps (s);
 c: concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

on a donc:

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

soit:

$$1 + \frac{\rho}{n} k_D \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où: C : concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
 t : temps (s);
 v : vitesse réelle moyenne ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);
 x : coordonnée (m);
 D : coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
 ρ : densité du sol ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
 n : porosité (adimensionnel);
 k_D : coefficient de distribution ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$).

Le résultat est que le front de pollution d'un polluant adsorbé simulé par ce modèle est retardé par rapport à la simulation d'un polluant conservatif. Ce résultat correspond avec ce qui est observé sur le terrain. En fait, dans le modèle tout se produit exactement comme si la vitesse de convection est diminuée d'un facteur "R" appelé facteur de retardement. Ce facteur est égal à:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{n} \cdot k_D}$$

où: R : facteur de retardement ou rétention (adimensionnel);
ρ : densité du sol (kg·m⁻³);
n : porosité (adimensionnel);
k_D: coefficient de distribution (m³·k⁻¹).

Ce modèle est donc très simple d'application car il suffit d'utiliser un modèle d'advection-dispersion classique auquel on applique le facteur de retardement.

Cependant, l'hypothèse d'équilibre instantané et de réversibilité est mise en doute par quelques chercheurs (Davidson et al., 1977; Rao et al., 1979). En effet, le modèle d'adsorption-désorption à l'équilibre prédit des courbes de concentration symétriques, alors que les courbes observées sont souvent asymétriques avec un effet de queue. Cet effet, souvent attribué aux pores en cul-de-sac, peut aussi être causé par une adsorption incomplètement réversible ou lente. Des modèles cinétiques de l'adsorption-désorption ont donc été proposés.

Le modèle le plus simple et le plus utilisé est une équation de cinétique du premier ordre. De façon générale, elle prend la forme:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1 \frac{n}{\rho} C - K_2 S$$

S : concentration de la phase adsorbée (kg•kg⁻¹);
n : porosité (adimensionnel);
ρ : densité du sol (kg•m⁻³);
C : concentration dans la phase liquide (kg•m⁻³);
K₁: coefficient d'adsorption (s⁻¹);
K₂: coefficient de désorption (s⁻¹).

Ce modèle, couplé aux modèles d'advection-dispersion, permet de simuler des courbes de concentration asymétriques. Cependant, nous verrons que la détermination de K₁ et K₂ est problématique. Il existe aussi d'autres modèles cinétiques d'adsorption, mais il y a peu à gagner actuellement à utiliser un modèle plus compliqué, comme le modèle de couche diffusive de Leistra et Dekkers (1977), car la multiplication des paramètres de plus en plus difficiles à estimer ne rend pas ces modèles plus fiables que les modèles simples déjà décrits.

Cependant, comme il a été souvent observé que l'adsorption semble se faire sur deux classes de sites (Karickhoff, 1979), une lente et une rapide, quelques trucs simples permettent d'ajuster les modèles simples avec cette caractéristique du processus. Il est possible, comme Leistra et Dekkers (1977) ont fait, utiliser deux équations cinétiques en parallèle:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_R}{\partial t} + \frac{\partial S_L}{\partial t}$$

S : concentration de la phase adsorbée totale ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
S_R: concentration de la phase adsorbée rapidement ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
S_L: concentration de la phase adsorbée lentement ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
t : temps (s).

Il est aussi possible, comme Cameron et Klute (1977) ont fait, d'utiliser simultanément le modèle d'équilibre et le modèle cinétique du premier ordre pour obtenir:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1 \frac{n}{\sigma} C - K_2 S + K_D \frac{n}{\sigma} \frac{\partial C}{\partial t}$$

S : concentration de la phase adsorbée ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
K₁: coefficient d'adsorption (s^{-1});
K₂: coefficient de désorption (s^{-1});
n : porosité (adimensionnel);
σ : densité (kg/m^3);
C : concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
K_D: coefficient de partition ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$);
t : temps.

Rao et al. (1979) ont utilisé une approche de modélisation similaire, quoique plus complexe. De notre avis, il faut cependant, compte tenu de l'état actuel des connaissances et des problèmes rencontrés dans l'utilisation pratique des modèles, se limiter aux modèles les plus simples possible.

En ce qui concerne les modèles d'adsorption-désorption, cette constatation est d'autant plus vraie que le coefficient de partition du modèle d'équilibre simple est facilement estimable, alors que les coefficients des modèles cinétiques ne peuvent être obtenus que par calibration du modèle.

Bien sûr, le coefficient de partition peut aussi être estimé par calibration, cependant la simplicité de ce concept permet de le mesurer rapidement. Il suffit de laisser un échantillon en contact avec une solution contaminée et d'y mesurer, après équilibre, la répartition entre contaminants libre et adsorbé; ou encore de faire circuler le contaminant dans une colonne de sol et de mesurer son retard par rapport à un traqueur conservatif. L'on connaît la relation entre le facteur de retardement (rétention) et le " K_D ". Cette dernière méthode s'apparente à une chromatographie. Il faut cependant être circonspect lors de la transition du laboratoire au terrain.

En l'absence de mesures, il est toujours possible d'évaluer " K_D ". Premièrement, mentionnons que les composés hydrophobes (peu solubles), comme le sont plusieurs pesticides, ont plus tendance à s'adsorber et ont par conséquent un " K_D " assez élevé (Mackay, 1980; Roberts et Valocchi, 1981). De plus, il est observé que ces mêmes composés hydrophobes sont adsorbés principalement sur la matière organique et que par conséquent, leur " K_D " est directement proportionnel à la fraction de matière organique " F_{mo} " contenue dans le sol (Karickhoff et al., 1979; Baughman et Burns, 1980; McCarty, Reinhard et Rittmann, 1981).

$$K_D = K_{mo} \cdot F_{mo}$$

K_D : coefficient de partition eau-sol ($m^3 \cdot kg^{-1}$);
 K_{mo} : coefficient de partition eau-matière organique ($m^3 \cdot kg^{-1}$);
 F_{mo} : fraction de matière organique dans le sol (adimensionnel).

D'un autre côté, Karickhoff et al. (1979) ont évalué le " K_{mo} " de plusieurs composés et ont trouvé une très forte corrélation entre le coefficient de partition eau-matière organique et le coefficient de partition eau-octanol " K_{ow} ".

$$K_{mo} = 0,63 \cdot K_{ow} \quad r^2 = 0,96$$

où: K_{mo} : coefficient de partition eau-matières organiques ($m^3 \cdot kg^{-1}$);
 K_{ow} : coefficient de partition eau-octanol ($m^3 \cdot kg^{-1}$).

Il s'agit donc d'une relation très utile car les " K_{ow} " sont disponibles dans la littérature, chez les fabricants ou peuvent être mesurés rapidement en laboratoire. Nous incluons, au tableau 4.3, une série de valeur de K_{ow} pour des pesticides d'usage courant. McCarty, Reinhard et Rittman (1981) posent toutefois deux contraintes à l'utilisation de ces relations. Selon eux, elles procurent de bonnes prédictions si la concentration du contaminant n'excède pas la demie de sa solubilité, et si la fraction de matière organique " F_{mo} " excède un seuil limite de 0.1 %. Si la fraction de matière organique est plus faible, il semble que l'adsorption se fasse alors principalement sur les composés minéraux et l'on ne connaît pas de relation précise permettant de la prédire. Il faut donc s'en remettre à la calibration sur le terrain.

Notons cependant que l'évaluation de " K_{mo} ", à l'aide des relations avec " K_{ow} " qui se fait sans mesure de terrain, doit être multipliée par " F_{mo} " pour obtenir " K_D ". Donc, l'utilisation du modèle d'équilibre requiert tou-

Tableau 4.3

PRODUITS CHIMIQUES	SOLUBILITÉ DANS L'EAU (PPM)	K_{mo} COEFFICIENT D'ADSORPTION	K_{ow} COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL-EAU
A. Insecticides hydrocarbures halogénés			
Aldrine	0.013	410	
Chlordane	0.056		
DDD	0.005		1 047 000
DDE	0.010		583 000
DDT	0.0017	238 000	960 000
Dieldrine	0.022		
Endrine	0.024		218 000
Heptachlore	0.030		
Lindane	0.150	911	
Méthoxychlore	0.003	80 000	47 500
Toxaphène	0.40		
Kepone	3		
Mirex	0.6		
B. Benzènes substitués et Halobenzènes			
Bromobenzène	446		900
Chlorobenzène	448		690
p-Dichlorobenzène	79		2 450
Hexachlorobenzène	0.035	3 914	168 000
Pentachlorobenzène	0.135		154 000
Tétrachloro-1,2,4,5 benzène	6		47 000
Trichloro-1,2,4,benzène	30		15 000
Aniline	36 600		7
Chloroneb	8	1 159	
Chlorthiamide	950	107	
Dichlobénil	18	235	
Diéthylaniline	670		9
Méthazole	1.5	2 620	
Nitrobenzène	1 780		62
Norfluorazone	28	1 914	

Oxadiazone	0.7	3 241	
Anhydride phtalique	6 200		0.24
Bifenox	0.35		
Captane	< 0.5		224
C. <u>Biphényles halogénés et oxydes de diphényle</u>			
Chloro-4 byphényle	1.65		79 400
Dichloro-4,4' biphényle	0.062		380 000
Trichloro-2,4',4' et -2,2',5 biphényle (Aroclor 1016,1242)	0.085		380 200
Tétrachloro-2,2',4,4' et -2,2',5,5' byphényle (Aroclor 1248)	0.017		1 288 000
Pentachloro-2,2',4,5' byphényle (Aroclor 1254)	0.01	42 500	2 017 000
Hexachloro-2,2',4,4',5,5' byphényle	0.001	1 200 000	3 700 000
Oxyde de diphényle	21		15 800c
Oxyde de chloro-4 byphényle	3		12 000
Oxyde chloro-4 diphényle x-sec-butyl	0.14		16 000
Oxyde de x-hexyl x'-chloro diphényle	0.076		4 500
Oxyde de x-dodécyl x'-chloro diphényle	0.052		1 780
D. <u>Hydrocarbures aromatiques</u>			
Anthracène	0.073	26 000	22 000
Benzène	1 780	83	
Biphenyle	7.5		7 540
Méthyl-9-anthracène	0.261	65 000	117 000
Méthyl-2	25.4	8 500	13 000
Naphthalène	31.7	1 300	2 040
Phénanthrène	1.29	23 000	32 900
Pyrène	0.0135	84 000	150 000
Tétracène	0.0005	650 000	800 000
E. <u>Fumigants</u>			
Cis-dichloro-1,3 propène	2 700	23	
Trans-dichloro-1,3-propène	2 800	26	
DBCP	1 230	129	
Dibromure d'éthylène	3 370	44	
Isothiocyanate de méthyle	7 600	6	
Tétrachlorure de carbone	800		436c
Tetrachloroethylene	200		758c

F. Insecticides contenant du phosphore

Crotoxyphos	1 000	170	
Disulfoton	25	1 780	
Malathion	145		780
Phorate	50	3 200	
Trichlorfon	154 000		3
Terbufos	12		
Diméthoate	25 000		0.51
Dichlorvos	10 000		25
Acéphate	650 000		
Diamidaphos	50 000	32	
Crufomate	200		2 780c
Carbophénothion	0.34	45 400	
Chlorpyrifos	0.3	13 600	97 700
Chlorpyrifos-méthyl	4.0	3 300	14 750
Ethion	2	15 400	
Leptophos	2.4	9 300	2 020 000
Parathion-méthyl	57	9 800	82
Parathion	24	4 800	6 400
Ronnel	6.0		46 400
Diazinon	40		
Fénitrothion	30		2 400
Phosmet	25		677
Thionazine	903		
Phosalone	10		20 100
Dichlofenthion	0.245		137 000
Dialifor	0.18		49 300

G. Carbamates, Thiocarbamates et Oximes carbamiques

Carbaryl	40	230	230
Carbofurane	415		40
Propoxur	2 000		33c
Mexacarbate	120		1 370
Formétanate	< 1 000		
Métalkamate	< 50		
Chlorprophame	88	590	
Prophame	250	51	
Cycloate	85	345	
Diallate	14	1 900	
EPTC	365	240	
Pébulate	60	630	
Triallate	4	2 220	
Aldicarbe	7 800		
Méthomyl	10 000	160	2

H. Acides carboxyliques et Esters

Chlorambène	700	21	
Chlorambène-ester méthylique	120	507	
Acide chloro-6 picolimique	3 400	9	0.02
Acide 2,4-D	90	20c	37c
Dalapon	502 000		6
Dicamba	4 500	0.4c	
Acide dichloro-3,6 picolinique	1 000	2	
Piclorame	430	17	2
Silvex (fenoprop)	140	2 600	
2,4,5-T	238	53	4f
Triclopyr (triethylamine salt)	2 100 000		3f
Triclopyr (butoxyethyl ester)	23		12 300
Triclopyr	430	27	3f
Endothall	100 000		
Di-2-ethylhexyl phthalate	0.6		9 500

I. Dinitroanilines

Bénéfine	< 1	10 700	
Butraline	1	8 200	
Dinitramine	1.1	4 000	
Fluchloraline	< 1	3 600	
Isopropaline	0.11	75 250	
Nitraline	0.6	960	
Profluralin	0.1	8 600	
Trifluralin	0.6	13 700	220 000

J. Urée et Uracils

Chlorbromuron	50	460	
Chloroxuron	2.7	3 200	
Diflubenzuron	0.2	6 790	
Diuron	42	400	94
Fénuron	3 850	27	10
Fluométuron	90	175	22
Linuron	75	820	154
Metobromuron	330	60	
Monolinuron	580	200	40
Monuron	230	100	29
Neburon	4.8	2 300	
Tebuthiuron	2 300	620	
Urée	1 000 000	14	0.001
Bromacile	8.5	72	

Isocile	2 150	130	
Terbacile	710	51	

K. Triazines symétriques

Ametryne	185	392	
Atrazine	33	149	476
Cyanazine	171	200	150
Dipropétryne	16	1 170	
sec-Buméton	620	350	
Ipazine	40	1 660	2 900
Prométon	750	350	
Prométryne	48	810	
Propazine	8.6	160	785
Simazine	3.5	135	155
Terbutryne	25	700	
Triétazine	20	600	2 200

L. Hétérocyles azotés divers

Méthoxy-2 trichloro-3,5,6 pyridine	20.9	920	18 500g
Nitrapyrine	40	420	2 590
Pyroxychlore	11.3	3 000	
Trichloro-3,5,6 pyridonol-2	220	130	1 620
Métribuzine	1 220	95	
Pyrazone	400	120	
Thiabendazole	< 50	1 720	
Paraquat	1 000 000	15 473h	

M. Divers

Dinosèbe	50	124	4 900c
Pentachlorophéno1	14	900	102 000 c.h
Phéno1	82 000	27	
Glyphosate	12 000	2 640h	
DSMA	254 000	770h	
Alachlore	242	190	830
Napropamide	73	680	
Propachlore	580	265	560

Pronamide	15	200	
Asulam	5 000	300	
Bentazon	500	0	220

Tiré de Kenaga et Goring (1980)

jours un minimum de connaissances sur la nature du matériau qui forme l'aquifère.

Finalement, 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.

4.2.4 DÉGRADATION

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. Hydrolyse
2. Autres processus abiotiques de dégradation
3. 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 rend

impossible le développement d'un modèle conceptuel 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.

Comme dans le cas de l'adsorption-désorption, ces modèles sont utilisés conjointement avec l'équation d'advection-dispersion par l'ajout d'un terme de perte/gain permettant de respecter le bilan de masse (Rubin, 1983). Le fait que la dégradation soit un processus qui influence directement le bilan de masse rend les modèles très sensibles aux paramètres de dégradation. Il faut donc mettre beaucoup de soin à choisir le modèle de dégradation approprié et à en estimer la valeur des paramètres (Enfield et al., 1982).

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

$$q = - K_b C$$

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 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Remarquons que ce modèle est identique au modèle d'adsorption-désorption cinétique quand la constante de désorption est très petite par rapport à la constante d'adsorption ($K_2 \gg K_1$).

Les modèles plus complexes de dégradation sont surtout des modèles de biodégradation, car plusieurs chercheurs observent qu'il s'agit du principal

mécanisme de dégradation des produits organiques dans l'eau souterraine (Rittman et al., 1980; Baughmann et Burns, 1980; McCarty et al., 1981). Les modèles de biodégradation les plus courants sont ceux utilisant l'équation de Monod qui décrit la croissance d'une population bactérienne utilisant un substrat. Ainsi, à l'université Stanford, l'équipe du Dr. Perry L. Mc Carty travaille activement à l'application d'un modèle de biofilm pour décrire la biodégradation des composés organiques contenus en traces dans l'eau souterraine (Rittman et al., 1980; McCarty et al., 1981). Le modèle de biofilm considère que les microorganismes forment des colonies minces à la surface des pores. La croissance du film obéit à la loi de Monod et le transport du contaminant à travers le biofilm est assuré par un modèle unidimensionnel de diffusion fickienne. Il en résulte un modèle assez complexe, d'application cependant limitée car il ne peut considérer que les cas où le contaminant est le facteur limitant la croissance du biofilm. Comme dans le cas des pesticides et dans bien d'autres cas, les concentrations sont en deçà de la limite inférieure nécessaire à l'apparition et au maintien d'un biofilm actif, il est permis de croire que la biodégradation des pesticides se fait plutôt par un mécanisme de cométabolisme où le contaminant n'est pas le facteur limitant. Voilà qui complique grandement la tâche du modélisateur. Il reste beaucoup de travail à faire dans ce champ de modélisation et il faut se contenter actuellement des modèles simples comme le coefficient de dégradation unique. Bien sûr, il est impossible d'estimer, a priori, la valeur de ce coefficient, et ce modèle doit être calibré avec les données de terrain.

4.3 LA RÉOLUTION DES SYSTÈMES

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

Au paragraphe 1.2.1, nous avons vu que le milieu souterrain est composé de deux zones (la zone vadose et la zone saturée) où les processus et les propriétés sont passablement différents. Cette division a un écho direct sur les techniques de modélisation, car la procédure habituelle (Bonazountas, 1983) consiste à utiliser des modèles différents pour modéliser chaque zone. Les processus de la zone vadose sont relativement indépendants de ceux de la zone saturée et ceci permet de modéliser la zone vadose de façon indépendante. Les résultats (outputs) de cette modélisation sont ensuite appliqués comme condition limite supérieure (input) du modèle de la zone saturée. Ce type de modèle, quoiqu'imparfait, constitue une simplification utile du système.

Aux paragraphes 4.2.1 et 4.2.2 nous avons vu que les modèles d'advection et de dispersion sont basés sur la modélisation du déplacement des eaux souterraines. Comme les modèles hydrogéologiques sont nombreux et bien développés, nous avons déjà dit qu'il est avantageux de les utiliser. Les

modèles de contamination de l'eau souterraine contiennent donc un modèle hydrogéologique qui fournit le champ des vitesses utilisées dans les modèles de transport décrits en 4.2.1 et 4.2.2.

En résumé, 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 des modèles et leur utilisation.

Ces modèles, que jusqu'à présent nous n'avons vu que sous forme d'équations différentielles, doivent donc être résolus mathématiquement afin d'obtenir la distribution des concentrations dans le domaine étudié. Donc, une fois choisis les processus et leur représentation mathématique, le modélisateur doit déterminer le domaine d'application, c'est-à-dire qu'il doit fixer un cadre de référence borné où s'appliquera le système d'équations différentielles du modèle. La portion d'aquifère modélisée est donc représentée par un volume continu imaginaire à l'intérieur duquel les concentrations, vitesses et autres variables d'état sont gouvernées par le système d'équations différentielles. La résolution d'un tel système requiert la connaissance des conditions limites et utilise les techniques de l'analyse mathématique (calcul différentiel et intégral).

La résolution de ce type de problème peut être très complexe, voire même impossible. Cependant, par l'emploi de représentations géométriques simplifiées et de conditions limites également simplifiées, la complexité du problème peut être diminuée et des solutions approximatives sont alors pos-

sibles. La première façon de simplifier le problème consiste à réduire le nombre de dimensions en utilisant les symétries. Ainsi, certains domaines souterrains peuvent être représentés par des domaines bidimensionnels ou unidimensionnels si on néglige les variations dans les autres directions. Beaucoup de problèmes réels se prêtent bien à ce genre de simplification et les cas les plus courants sont:

- Un modèle unidimensionnel parallèle à l'écoulement de l'eau souterraine;
- un modèle bidimensionnel vertical parallèle à l'écoulement de l'eau souterraine;
- un modèle bidimensionnel horizontal pour représenter l'étendue géographique de la contamination.

Le choix des conditions limites peut aussi permettre de simplifier le problème. On se restreint usuellement à l'utilisation de limites rectilignes régulières où les conditions sont des états constants ou des flux normaux constants.

Le problème simplifié obtenu doit ensuite être résolu. C'est-à-dire qu'à l'aide de techniques mathématiques, on parvient à dériver une fonction représentant la distribution de la variable modélisée (vitesse, concentration, etc.) dans le domaine choisi. Cette fonction, la solution, nous permet de calculer en tous points du domaine la valeur de la variable modélisée. Il est possible, pour les modèles assez simples appliqués à des domaines unidimensionnels, d'obtenir la solution analytique, c'est-à-dire une formulation explicite de la fonction solution. Il s'agit de modèles

analytiques. Pour les problèmes plus complexes, il faut faire usage des méthodes numériques approximatives.

Il y a dans la littérature plusieurs exemples de modèles analytiques. Le lecteur peut, par exemple, consulter les travaux de Morino (1964), Cameron et Klute (1977), Hoeks (1981), Leland et Hillel (1982) et Valocchi et Roberts (1983); cette liste est loin d'être exhaustive. Au paragraphe 4.5 nous présentons quelques-uns de ces modèles analytiques simples.

Outre leur simplicité, ils ont l'avantage que, une fois la solution obtenue, il n'est plus nécessaire d'effectuer le travail mathématique de dérivation et la solution peut être réutilisée à volonté pour différents problèmes semblables, pour peu que l'on utilise les valeurs des paramètres appropriées à chaque cas. Nous reviendrons un peu plus loin sur les avantages des modèles analytiques.

Le principal désavantage des modèles analytiques est la difficulté, voire l'impossibilité d'obtenir une solution mathématique directe lorsqu'on a des problèmes à géométrie complexe. Cependant, ces problèmes peuvent contourner l'utilisation de méthode numérique de solution. 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 maintenant de loin la plus utilisée à cause de sa souplesse et de sa puissance. Le lecteur intéressé à connaître le détail de l'application de la méthode des éléments finis peut consulter les ouvrages suivants:

- Zienkiewicz, O.C.
The finite element method in engineering science. McGraw-Hill, London, 1971.
- Connor, J.J. et Brebbia, C.A.
Finite element techniques for fluid flow. Newnes-Butterworths, London, 1976.
- Touzot, H. et Dhatt, G.
Une présentation de la méthode des éléments finis. Presses de l'université Laval, 1981.

Cette méthode permet de représenter assez fidèlement des domaines à géométrie très variables, incluant même des frontières courbées et des conditions limites complexes. Cependant, son emploi requiert l'utilisation d'un ordinateur et les calculs sont d'autant plus volumineux que la complexité du problème augmente. La littérature revue, contient des exemples de modèles de contamination par éléments finis: Grisak et Pickens (1980), Pickens et Grisak (1981), Jennings et al. (1982), Huyakorn et al. (1983), Pickens et Gillham (1980), Segol (1977), Thompson et al. (1984), Cabrera et Marino (1976), Gorelick et al. (1984), Frind (1982), Rubin et James (1973), Gupta et al. (1984). L'utilisation de tels modèles demande une somme considérable d'efforts et beaucoup de mesures prises sur le terrain et ne peut, par conséquent, se justifier que si le problème de pollution en cause a des incidences importantes.

4.4 UTILISATIONS ET LIMITATIONS DES MODÈLES

Voyons maintenant quelle peut être l'utilité des modèles. Nous en avons déjà discuté brièvement au début de ce chapitre en mentionnant qu'ils

servent à la prédiction de l'évolution des contaminants dans l'eau souterraine. Ces prédictions quantitatives sont bien sûr d'une grande utilité pour les gestionnaires de la ressource (Baughman et Burns, 1980; Fried, 1981; Roberts et Valocchi, 1981; Konikow, 1981; Bonazountas, 1983; Pinder, 1984; Barcelona et Naymik, 1984). Elles permettent de répondre aux nombreuses interrogations relatives à l'étendue de la contamination, à la concentration des polluants, à la vitesse de leur déplacement, aux effets prévisibles des mesures correctrices envisagées et à la rationalisation des campagnes d'échantillonnage prévues.

Ces prédictions ont de plus l'avantage d'être quantitatives et il est toujours possible d'en évaluer l'incertitude. C'est de ce genre de réponses claires que peut émerger une rationalisation de la gestion de la ressource eau souterraine. Les modèles doivent donc être utilisés routinièrement dans l'analyse des problèmes de pollution des eaux souterraines par les herbicides.

La modélisation de la contamination des eaux souterraines est un champ de recherche en plein essor et le nombre de modèles disponibles croît vertigineusement. Le gestionnaire intéressé à utiliser un modèle doit donc faire un choix. Les facteurs guidant ce choix sont:

- Les processus importants et leur modélisation;
- les méthodes de solution des systèmes d'équation
- la disponibilité des données;
- la gravité de la contamination.

Le modèle choisi doit donc tenir compte des processus jugés importants dans le problème en cause. Un processus est important s'il a une influence sensible sur la réponse attendue du modèle. Il est évidemment inutile d'utiliser un modèle dont une partie (un processus) ne contribue en rien à la décision (l'usage) qui en découle. Sans compter qu'un modèle inutilement complexe requiert un effort accru dans les calculs et la prise de données. C'est pourquoi il est toujours préférable d'utiliser le modèle le plus simple possible (Brereton et Wilkinson, 1977; Barovic et Boochs, 1981).

De plus, nous avons vu que la plupart des modèles de processus sont basés sur des simplifications conceptuelles et qu'ils utilisent des paramètres parfois difficiles à estimer. C'est pourquoi il est souvent noté que les modèles simples procurent des prédictions aussi valables que les modèles complexes (Borazountas, 1983; Enfield et al., 1981).

La résolution du problème par ordinateur ne pose généralement pas de problème puisque c'est la machine qui travaille et que les ordinateurs sont maintenant disponibles partout. L'utilisateur doit servir d'interprète entre la réalité et le modèle et il doit fournir, sous une forme adéquate, les informations qui sont nécessaires à la mise en oeuvre du modèle.

Parfois, la rareté des informations disponibles empêche l'emploi d'un modèle complexe (Fried, 1981). N'oublions pas que le milieu souterrain livre difficilement ses secrets. Cependant, lorsque les conséquences d'une contamination s'annoncent graves, il est alors indiqué d'utiliser une modélisation complexe supportée par une campagne d'échantillonnage extensive.

Dans le cas des contaminations de source diffuse, comme les pesticides, il y a un processus, la dispersion, qui peut être avantageusement négligé. Premièrement, si la distribution des concentrations n'est pas requise, la dispersion peut être négligée (Enfield et al., 1982). Deuxièmement, lorsque le transport se fait sur de longues distances, les effets de la dispersion deviennent négligeables par rapport à ceux de la convection (Brereton et Wilkinson, 1977; Fried, 1981). Finalement, dans les contaminations de source diffuse, la dimension initiale de la zone contaminée rend inutile la prise en compte des effets marginaux de la dispersion. Conséquemment, nous croyons que, dans une première analyse, la détermination du coefficient de dispersion utilisé pour modéliser une contamination diffuse peut être négligée en choisissant une valeur approximative large (asymptotique) qui soit satisfaisante et assure une marge de sécurité.

Pour plus de sécurité, l'utilisation d'un modèle doit toujours être accompagnée d'une analyse de sensibilité, c'est-à-dire que l'on doit vérifier l'effet des variations dans les valeurs des paramètres sur la prédiction du modèle. L'analyse de sensibilité sert à évaluer la précision des prédictions, à tester la robustesse du modèle et à indiquer quel est le paramètre dont l'incertitude limite la précision du modèle (Brereton et Wilkinson, 1976; Baughman et Burns, 1980; Konikow, 1981).

Malheureusement, la mesure indépendante de chaque paramètre d'un modèle n'est pas toujours possible. Un terrain peu connu ou un modèle trop empirique font que les paramètres doivent être évalués par calibration. Il s'agit de déterminer, par essais et erreurs, les valeurs des paramètres qui

permettent la meilleure reproduction des comportements connus et mesurés du système souterrain (Konikow, 1981). Bien sûr, la calibration ne valide pas le modèle car les estimations des paramètres ainsi obtenues incluent par compensation toutes les inadéquations du modèle (processus négligés, modèles empiriques et simplifications) (Cameron et Klute, 1977). La calibration constitue cependant une méthode adéquate pour évaluer les paramètres inconnus.

Cependant, pour la calibration, l'emploi des méthodes de programmation non linéaire peut apporter plus d'objectivité et de précision (Konikow, 1981), sans toutefois compenser l'effet des inadéquations des modèles. C'est pourquoi il est courant de calibrer le modèle hydrogéologique de façon indépendante avant de calibrer le modèle de contamination, car le premier comporte moins de paramètres et d'empirisme (Konikow, 1981).

Nous venons de dire que la calibration ne valide pas le modèle. En fait, il n'existe pas actuellement de méthode sûre pour vérifier l'adéquation d'un modèle. La confiance en un modèle ne vient qu'après de nombreuses utilisations fructueuses. Il existe toutefois une technique de vérification parfois utilisée qui consiste à calibrer le modèle sur une série de données, puis à prédire le comportement du système pour des conditions connues indépendantes. La qualité de cette prédiction à posteriori est sensée être un indice des performances futures du modèle, mais n'en constitue aucunement une preuve. Cette méthode aurait tendance à surestimer l'adéquation des modèles (Lassiter et al., 1978).

Dans le contexte québécois de la contamination des eaux souterraines par les pesticides, il semble que la rareté des informations hydrogéologiques et la nature diffuse de cette contamination privilégient l'utilisation de modèles simples résolus analytiquement. De tels modèles peuvent être utilisés rapidement et facilement, leurs paramètres sont peu nombreux et leurs effets respectifs sont facilement identifiables; et la qualité usuellement médiocre des données hydrogéologiques rend leurs prédictions au moins aussi valables que celles des modèles plus complexes.

4.5 QUELQUES MODÈLES ANALYTIQUES SIMPLES

Comme ce sont les modèles analytiques simples qui sont les plus pratiques à utiliser pour analyser rapidement un problème de contamination de l'eau souterraine, nous avons réuni ici quelques solutions analytiques qui forment un outillage de base. Nous nous restreignons aux modèles unidimensionnels dans un champ de vitesse constant.

L'utilisateur doit donc premièrement évaluer la vitesse de l'eau souterraine. Pour ce faire, il utilise l'équation de Darcy et quelques données de terrain. Les modèles unidimensionnels s'appliquent de façon parallèle à l'écoulement souterrain et il faut donc connaître le sens de cet écoulement, qui habituellement est du même sens que l'écoulement de surface. Il faut ensuite connaître le gradient hydraulique, soit la pente de la surface libre de la nappe. Finalement, il faut estimer la perméabilité et la porosité de l'aquifère. Ces caractéristiques peuvent être obtenues de résultats de

forages ou peuvent être estimées grossièrement à partir des tableaux [4.2] et [4.3].

Le gradient se calcule par:

$$i = \frac{h_2 - h_1}{L}$$

- i : gradient hydraulique (adimensionnel);
- h_1 : charge amont: figure 4.1 (en mètres);
- h_2 : charge aval: figure 4.1 (en mètres);
- L : distance entre les points de mesure de la charge: figure 4.1 (en mètres).

Et la vitesse par:

$$v = \frac{k \cdot i}{n}$$

- v: vitesse réelle moyenne ($m \cdot s^{-1}$);
- k: perméabilité ($m \cdot s^{-1}$);
- i: gradient hydraulique (adimensionnel);
- n: porosité (adimensionnel).

Le premier 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:

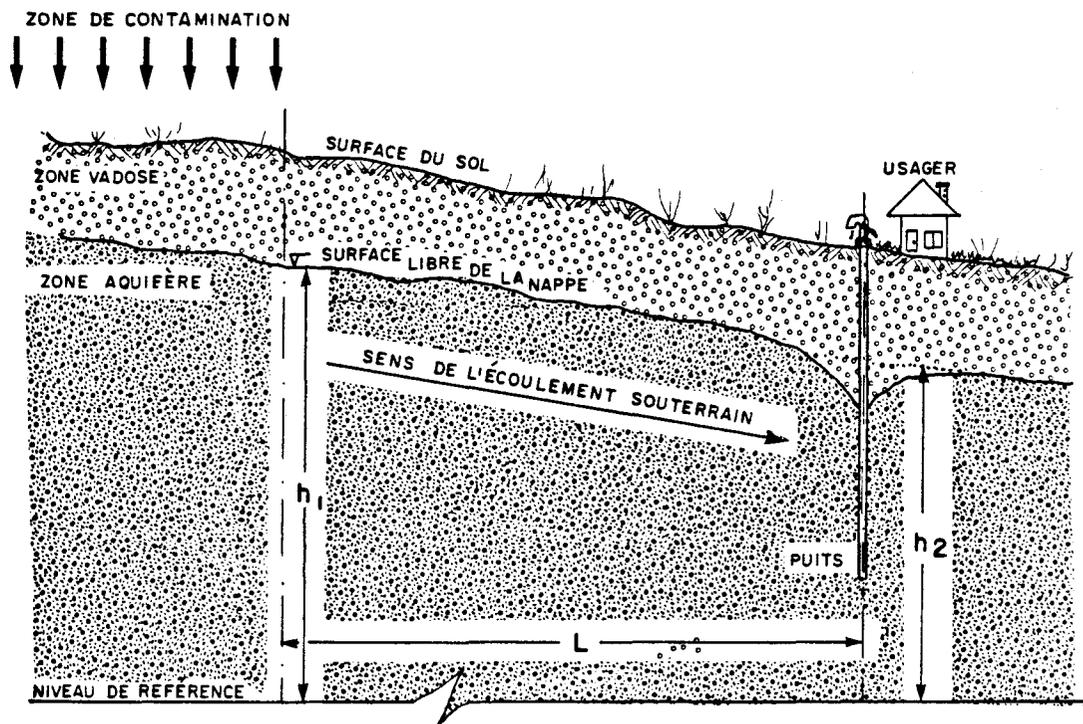


Figure 4.1: Coupe verticale d'un problème simple de contamination

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

C : concentration (kg · m⁻³);
 C₀ : concentration de la source (kg · m⁻³);
 erfc: fonction d'erreur complémentaire;
 L : distance de la source (m);
 V : vitesse réelle moyenne de l'eau souterrain (m · s⁻¹);
 t : temps écoulé depuis le début de la contamination (s);
 D : coefficient de dispersion (m² · s⁻¹);
 exp : fonction exponentielle.

La figure 4.2 illustre le genre de résultats obtenus avec ce modèle.

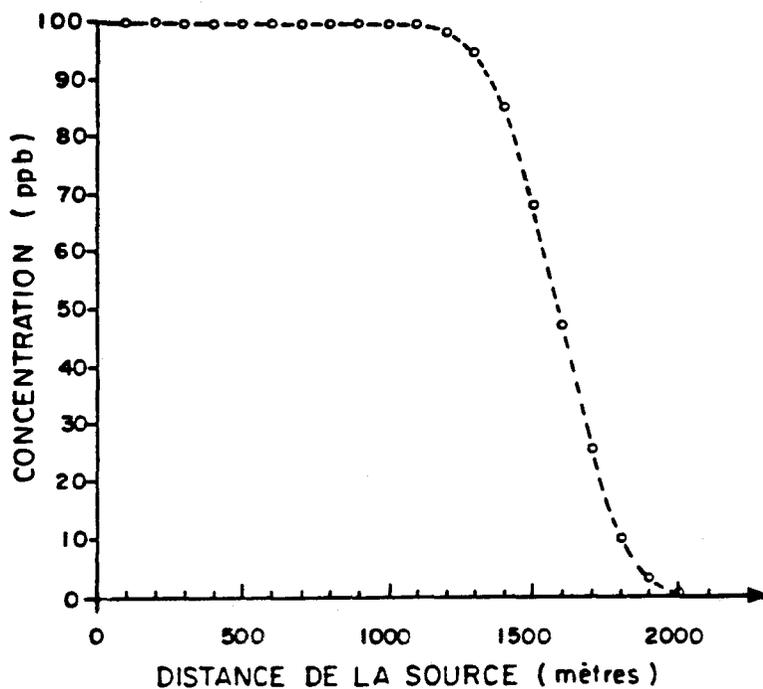
Pour tenir compte de l'adsorption-désorption, il suffit d'utiliser le modèle d'équilibre qui, comme nous l'avons déjà fait remarquer, se résume à l'utilisation d'une vitesse "V" réduite d'un coefficient de rétention:

$$v' = vR$$

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

v': vitesse fictive (m · s⁻¹);
 v : vitesse réelle moyenne (m · s⁻¹);
 R : coefficient de retardement (adimensionnel);
 ρ : densité (kg · m⁻³);
 n : porosité (adimensionnel);
 K_D: coefficient de distribution (m³ · kg⁻¹).

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



DONNÉES DE LA SIMULATION

$C_0 = 100 \text{ ppb}$
 $v = 0,00005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 $D = 0,0005 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 $t = 1 \text{ an} = 31530000 \text{ s}$

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 4.2: Solution analytique du modèle d'advection-dispersion.

Plusieurs solutions analytiques du même type, avec des sources de concentration constante ou variant exponentiellement. Voici, par exemple, la solution du problème avec une source de concentration constante C_0 soumise aux processus d'advection-dispersion et de dégradation du premier ordre.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \exp \frac{L (v - \mu)}{2 D} \cdot \operatorname{erfc} \frac{L - \mu t}{2 \sqrt{Dt}} + \exp \frac{L (v + \mu)}{2 D} \cdot \operatorname{erfc} \frac{L + \mu t}{2 \sqrt{Dt}}$$

avec:

$$\mu = (v^2 + 4 D \lambda)^{\frac{1}{2}}$$

C : concentration du contaminant ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
 C_0 : concentration de la source ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
 \exp : fonction exponentielle;
 L : distance de la source (m);
 v : vitesse réelle moyenne ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);
 μ : paramètre ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$);
 D : coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
 erfc : fonction d'erreur complémentaire;
 λ : coefficient de dégradation (s^{-1}).

Ces modèles analytiques unidimensionnels sont utiles 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. Donc, les modèles analytiques simples, comme ceux présentés

ici, sont bien suffisants, attendu la grande incertitude entourant les prévisions des apports de contaminants à la nappe souterraine.

Chapitre 5

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, très peu d'efforts 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 du fait que la littérature faisant état de la contamination des eaux souterraines soit 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 détectable à cause de l'altération visible des propriétés organoleptiques de l'eau, comme le goût, l'odeur ou la couleur, à cause d'effets sur les plantes ou à cause de la présence de nitrates en forte concentration. La contamination insidieuse de l'eau sou-

terreine 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 de remédier au 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'instauration d'un contrôle des sources potentielles de contamination. Ce contrôle est préférable aux tentatives de nettoyage des aquifères après que la pollution organique 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.

Dans les premiers chapitres de ce rapport, nous avons passé en revue les divers processus influençant le comportement des pesticides, et nous avons vu que le milieu souterrain présentait une diversité de propriétés qui sont généralement ignorées de la part des usagers des surfaces agricoles. Cet obscurantisme voile bien souvent les relations de cause à effet qui existent entre l'utilisation d'un pesticide et ses répercussions sur l'environnement souterrain.

Il appartient donc aux autorités gouvernementales de pallier à cette ignorance. La présente étude nous ayant permis d'identifier les principaux facteurs qui contrôlent l'occurrence de la pollution, nous sommes donc en mesure de rechercher les propriétés correspondantes qui rendent un milieu plus propice à de telles contaminations. C'est la raison pour laquelle il est proposé de préparer un inventaire des zones potentielles de contamination des eaux souterraines par les pesticides au Québec. Subséquemment, les zones identifiées pourront faire l'objet de recommandations spéciales quant à l'usage des pesticides.

5.1 Les processus importants et les facteurs de contamination associés

Pour dresser une carte des zones potentielles de contamination, les informations rassemblées dans les quatre premiers chapitres 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. 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 d'abord 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.

5.1.1 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. Cette influence peut sembler directe si l'on observe l'équation du calcul de la vitesse réelle

moyenne au chapitre 4; cependant, le lien étroit qui existe entre la perméabilité et la porosité complique la relation. Ainsi, 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 un effet qui semble antagoniste. Mais c'est la perméabilité qui, à cause de son spectre de variation beaucoup plus étendu que celui 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.

Pour illustrer l'importante relation de ces deux caractéristiques, imaginons un aquifère où le gradient hydraulique est de 0,0001. Si la perméabilité est de $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (sable), la vitesse réelle moyenne sera de $21,6 \text{ mm}\cdot\text{j}^{-1}$ pour une porosité de 40 % et de $43,2 \text{ mm}\cdot\text{j}^{-1}$ pour une porosité de 20 %. Cependant, si la perméabilité est de $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (aussi rencontré dans un sable), la vitesse réelle moyenne sera de $0,216 \text{ mm}\cdot\text{j}^{-1}$ pour une porosité de 40 % et de $0,432 \text{ mm}\cdot\text{j}^{-1}$ pour une porosité de 20 %.

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.

5.1.2 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 moindre degré, la teneur en eau.

La teneur en matières organiques a une grande influence sur l'adsorption. Nous avons vu aux chapitres 2 et 3 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 de 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. 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.

5.1.3 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, 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 le 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

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

5.1.4 CARACTÉRISATION D'UN SITE POTENTIELLEMENT 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:

- gradient hydraulique accentué;
- forte perméabilité;
- faible teneur en matières organiques;
- faible teneur en argile;
- faible teneur en eau;
- faible profondeur de la nappe.

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.

5.2 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 une zone profonde, le sous-sol, se base sur des différences habituellement assez grandes, qui les distinguent quant aux caractéristiques importantes identifiées en 5.1. 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.

5.2.1 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 utilisés par les pédologues, des sols sont potentiellement dangereux si la couche "0"

(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.

5.2.2 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 du souterrain 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.

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 alarmant, 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.

Si l'on se rapporte au tableau 4.2, il apparaît que ce sont les graviers, sables et roches fracturées qui sont les matériaux les plus enclins à laisser filtrer 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); et 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.

5.3 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 tel inventaire 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 collectées 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 utile d'énumérer des sources de renseignements utiles pour la préparation d'inventaire tel que proposé ci-haut:

- La banque de photographies aériennes du ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec (anciennement Terres et Forêts) peut être utilisée pour identifier quelles sont les superficies cultivées, et donc susceptibles de recevoir des applications de pesticides.
- Les cartes de territoire agricole du MAPAQ identifient également les zones cultivées.
- 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 base pour la présentation cartographique de l'inventaire. Cette échelle 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 ministère publie également des cartes géomorphologiques, et des cartes des dépôts quaternaires.

- Le service des eaux souterraines du ministère de l'Environnement publie des cartes hydrogéologiques pour certaines régions du Québec. De plus, ce service 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.
- Le service de 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.
- 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.

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.

5.4 Application aux quatre pesticides étudiés

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 clés qui vont permettre de prédire le comportement des pesticides dans le milieu souterrain. Nous verrons en détail quelles sont les propriétés des quatre composés étudiés en regard de ces processus, 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, d'adsorption et de dégradation. La solubilité d'un composé dans l'eau est donc le premier prérequis 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.

Finalement, c'est dans l'eau que se produisent les réactions d'hydrolyse et, c'est sous forme soluble que les produits sont ingérés par les microorganismes du sol susceptibles de les biodégrader.

La solubilité est donc vraiment le facteur dominant. Toutes les autres propriétés se résument à des différences de structure chimique qui peuvent déterminer jusqu'à un certain point la nature et la force des interactions qui vont s'établir entre la molécule et les principaux constituants du sol, de même que leur facilité à être dégradés par les microorganismes. À ce dernier chapitre remarquons que les produits contenant des atomes d'oxygène démontrent une plus grande facilité à être dégradés.

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 sujets à des exa-

gérations provenant d'une insouciance face aux conséquences de l'utilisation des pesticides.

5.4.1 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, quelque soit la formulation originale du produit, celui-ci sera essentiellement sous la forme d'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 taux 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 dissipé 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.

5.4.2 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 d'irrigation en quantité supérieure aux besoins réels des cultures.

Ainsi, dans une région du Nébraska 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 % 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 %) de la quantité d'atrazine appliquée durant la saison est transformée par hydrolyse chimique en hydroxyatrazine, entraînant ainsi la détoxication 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).

5.4.3 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 % 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 donc 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 % de l'activité insecticide du chlordane technique (CNRC n° 14095, 1975).

Environ 90 % de la quantité d'heptachlore peut être éliminée 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 donc for-

tement 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 70 pieds (Garret et al., 1975). Donc, des conditions particulières défavorables (infiltration rapide, sols sablonneux ou rocheux) peuvent entraîner une contamination de la nappe.

5.4.4 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.

Chapitre 6

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

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

Cependant, il n'existe pas actuellement de politique ni de programme de protection des eaux souterraines contre la contamination par les pesticides, malgré l'usage accru de ces derniers en agriculture. C'est la raison pour laquelle 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 cause certains tracas puisque bien souvent on se retrouve dépourvus de moyens d'action sûrs et éprouvés. Cette situation est alarmante car le nombre de cas de contamination rapportés va certainement accroître dans les prochaines années.

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

Lorsqu'une contamination est découverte elle évolue sans doute depuis 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. Les actions correctrices ne sont pas urgentes 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.

6.1 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 5.2. 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 nous 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; alors qu'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 du service des eaux souterraines du ministère de l'Environnement du Québec, ; ou on peut tout simplement visiter les propriétaires avoisinants qui, en campagne,

possèdent habituellement un ou plusieurs puits. Notons cependant que ces puits peuvent être contaminés par des vices de construction.

6.2 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.

Comme nous l'avons vue aux chapitres 2 et 3, 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.

En résumé, 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 valable permettant d'évaluer la concentration de résidus qu'on peut espérer y retrouver.

À défaut de modèles conceptuels adéquats, on peut délaissier l'approche analytique pour adopter une approche holistique. Ainsi, dans la plupart des études portant sur le déplacement des pesticides dans le sol, l'accent a plutôt été mis sur le sort ultime du contaminant que sur son comportement durant des périodes de temps intermédiaires. Cette approche conduit à l'utilisation de modèles empiriques du type "black box". Ces modèles sont très simples de conception, mais ils doivent être recalibrés pour chaque utilisation particulière et leur transférabilité d'une région à une autre est extrêmement douteuse. C'est pourquoi il existe des écarts considérables dans les diverses données publiées en rapport avec la stabilité d'un pesticide dans le sol.

Ainsi, étant donné 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 nombreux modèles cités au chapitre 4, 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 ou 20 % 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: données concernant le milieu; données 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 5.3. 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 nous 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 l'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_{mo} " et son coefficient de partage octanol-eau " K_{ow} ".

Le gestionnaire au prise 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.

6.3 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 enlevée, 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 accomplir 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'enlèvement du polluant. Lorsque la source ne peut être enlevée, 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 barrière 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 rapporte l'article de Zaki et al. (1982).

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.

BIBLIOGRAPHIE

- ACREE, F., BEROZA, M. et M.C. BOWMAN (1963).
TITRE
J. Agr. Food Chem., 11: 278-280.
- ALEXANDER, M. (1980).
Degradation of toxic chemicals in water and soil. In: Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals. Ed. R. Haque, Ann Arbor Science, Michigan.
- ALEXANDER, M. (1965).
Persistence and biological reactions of pesticides in soils. Proc. Soil. Sci. Soc. Amer., vol. 29, n° 1.
- AMBROSE, R.B., HILL, S.I. et L.A. MULKEY (1983).
User's manual for the chemical transport and fate model (TOXIWASP), version 1. NTIS-PB83-201962.
- ANDERSON, M.P. (1979).
Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow system. In: Critical review in environmental control, vol. 9, n° 2.
- ARMSTRONG, D.E., CHESTERS, G. et R.F. HARRIS (1967).
Atrazine hydrolysis in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31: 61-66.
- ANTOINE, S. et A. DURET (1974).
La pollution par les composés organochlorés. Monographies scientifiques sur les polluants chimiques. La documentation française, Paris.
- ARCHER, T.E., STOKES, J.D. et R.S. BRINGHURST (1977).
Fate of carbofuran and its metabolites on strawberries in the environment. J. Agric. Food Chem., vol. 25, n° 3, p. 538-541.
- ARMSTRONG, D.E., CHESTERS, G. et R.F. HARRIS (1967).
Atrazine hydrolysis in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 31.
- ARMSTRONG, F.A.J. et A. LUTZ (1977).
Lake Superior, 1974: PCB, chlorinated insecticides, heavy metals & radioactivity in offshore fish. Ministère de l'Environnement - Service des pêches et des sciences de la mer, rapport technique n° 693.
- ASHWORTH, R.J. et T.J. SHEETS (1972).
Metabolism of carbofuran in tobacco. J. Agric. Food Chem., vol. 20, n° 2, p. 407-412.
- AUDUS, L.J. (1949).
TITRE

Plant and soil, 2, 31.

BAILEY, G.W. et J.L. WHITE (1970).

Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Residue Review, vol. 32.

BAILEY, G.W. et J.L. WHITE (1965).

Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide biocactivity. J. Agr. Food Chem., vol. 12.

BALEK, J. (1983).

State-of-the-art of mathematical modelling of agricultural impact on groundwater pollution. Environmental geology, vol. 5, n° 1, pp. 27-32.

BARCELONA, M.J. et T.G. NAYMIK (1984).

Dynamics of a fertilizer contaminant plume in groundwater. Env. Sci. & Tech., vol. 18, n° 4, p. 257-261.

BARNETT, A.P., HAUSER, E.W., WHITE, A.W. et J.H. HOLLADAY (1967).

Loss of 2,4-D in washoff from cultivated fallow land. Weeds, vol. 15.

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.

BASAK, P. et V.V.N. MURTY (1978).

Pollution of groundwater through nonlinear diffusion. Journal of hydrology, vol. 38, p. 243-247.

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, 2, Part A, p. 1-17.

BAUGHMAN, G.L. et R.R. LASSITER (1978).

Prediction of environmental pollutant concentration. Estimating the hazard of chemical substances to aquatic life. ASTM STP 657, Ed.: J. Carims - K.L. Dickson - A.W. Maki.

BAVEYE, P. et G. SPOSITO (1984).

The operational significance of the continuum hypothesis in the theory of water movement through soils and aquifers. Water Resources Research, vol. 20, n° 5, p. 521-530.

BEST, J.A. et J.B. WEBER (1974).

Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach. Weed Sci., 22: 364-373.

- BOBBA, A.G. et R.P. BUKATA (1980).
Parametrization of contaminant transport through an anisotropic unconfined aquifer. *Nordic hydrology*, vol. 11, p. 187-208.
- BONAZOUNTAS, M. (1983).
Soil and groundwater fate modeling. In: *Fate of chemicals in the environment*, American Chemical Society Symposium, series 225, p. 41-65.
- BOUCHER, F.R. (????).
The adsorption of chlorinated hydrocarbon pesticides on an unconsolidated aquifer substrate. Thèse de doctorat, University Microfilms Inc., Ann Arbor.
- BRANDAU, E.G. (1975).
Mobility of FMC33297 in soil. FMC Corporation, M-3703.
- BREDEHOEFT, J.D. et G.F. PINDER (1973).
Mass transport in flowing groundwater. *Water Resources Research*, vol. 9, n° 1.
- BRETERON, N.R. et W.B. WILKINSON (1976).
Flow mechanisms governing the movement of a pollutant in a groundwater system. Water research center conference, Medmengh, United Kingdom, (proceedings).
- BRESLER, E. (1973).
Simultaneous transport of solutes and water under transient unsaturated flow conditions. *Water Resources Research*, vol. 9, n° 4.
- BRESLER, E. et G. DAGAN (1979).
Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: II Applications. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 43.
- BRETERON, N.R. et W.B. WILKINSON (1977).
Flow mechanisms governing the movement of a pollutant in a groundwater system. In: *Groundwater quality: measurement, prediction and protection*. Water Res. Cent.
- BRIGGS, G.G. (1973).
TITRE
Proc. 7th Br. Insectic. Fungic. Conf., vol. 11, p. 475-478.
- BROOKS, G.T. (1972).
Chlorinated insecticides, volume 2: Biological & environmental aspects. CRC Press, Cleveland.
- BROOKS, G.T. (1974).
Chlorinated insecticides, volume 1: Technology & application. CRC Press, Cleveland.

- BULLARD, T.M. (1971).
Role of humic carrier substances in DDT movement through forest soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35: 146-147 (1971).
- BURCAR, P.J., WERSHAW, R.L., BOLDBERG, M.C. et L. KHAN (1966).
Gas chromatographic study of the behavior of the iso-octyl ester of 2,4-D under field conditions in North Park, Colorado. Anal. Instrum., 4: 215-225.
- BURNSIDE, O.C., FENSTER, C.R. et G.A. WICKS (1963).
Dissipation and leaching of monuron, simazine and atrazine in Nebraska soils. Weeds, 11: 209-213.
- CABRERA, G. et M.A. MARINO (1976).
A finite element model of contaminant movement in groundwater. Water Res. Bull., vol. 12, n° 2, p. 317-335.
- CALVET, R. et P. JAMET (1979).
Données générales sur le transport des pesticides dans les sols. Travaux de la Société de pharmacie de Montpellier, vol. 39, fasc. 4, p. 275-288.
- CAMERON, D.R. et A. KLUTE (1977).
Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. Water Resources Research, vol. 13, n° 1.
- CARO, J.H., TAYLOR, A.W. et H.P. FREEMAN (1976).
Comparative behavior of dieldrin and carbofuran in the field. Archives of Environmental contamination and toxicology, vol. 3, p. 437-447.
- CARO, J.H., FREEMAN, H.P., GLOTFELTY, D.E. ET AL. (1973).
Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the field. J. Agr. Food Chem. vol. 21, p. 1010-1015.
- CARO, J.H., FREEMAN, H.P., GLOTFLETY, D.E., TURNER, N.C. et W.M. EDWARDS (1973a)
Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the field. J. Agric. Food Chem., 12:1010-1015.
- CARTER, F.L. et STRINGER, C.A. (1970).
Residues and degradation products of technical heptachlor in various soil types. Journal of Economic Entomology, vol. 63, n° 2, p. 625-628.
- CARTER, F.L., STRINGER, C.A. et D. HEINZELMAN (1971).
1-Hydroxy-2,3-époxychlordeane in Oregon soil previously heated with technical heptachlor. Bull. of Environmental contamination & toxicology, vol. 6, n° 3, p. 249-253.
- CHACKO, V.T. et W.M.D. GUMMER (1981).
Concentrations et distribution du 2,4-D dans la rivière Rouge. Environnement Canada, étude n° 115, Collection des rapports techniques.

- CHKANIKOV, D.I., MAKEEV, A.M., PAVLOVA, N.N. et V.P. DUBOVOI (1972).
N-(2,4-dichlorophenoxyacetyl)-L-glutamic acid: a new metabolite of
2,4-D. *Sov. Plant Physicol.*, 19: 364-369.
- CITATIONS FROM THE NTIS DATA BASE, (1982).
Ecology of insecticide water pollution. (U.S.) National technical
information service, Springfield, VA, PB82-810367.
- 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 apparentes, CNRC n° 16076.
- CNRC (1980).
Carbofurane: critères pour interpréter les effets de son utilisation
sur l'état de l'environnement. Sous-comité des pesticides et
substances apparentes, CNRC n° 16741.
- COCHRANE, W.P., SKINNER, S. et R. GREENHALGH (1973).
TITRE
Résultats non publiés. W.P. Cochrane, Services, Min. de l'Agriculture
du Canada, Ottawa, K1A 0C5.
- COCHRANE, W.P., FORBES, M. et A.S.Y. CHAU (1970).
Cyclodiene chemistry. IV. Assignments of configuration of two
nonachlors via synthesis and derivatization. *J. Assoc. Off. Anal.
Chem.*, 53(4): 769-774.
- COHEN, J.M. et C. PINDERTON (1966).
Widespread translocation of pesticides by air transport and rain-out.
Adv. Chem. Soc., 60: 163-176.
- COLE, L.K., METCALF, R.L. et J.R. SANBORN (1976).
Environmental fate of insecticides in terrestrial model ecosystems.
Intern. J. Environmental studies, vol. 10, p. 7-14.
- COMES, R.D. et F.L. TIMMONS (1965).
Effect of sunlight on the phytotoxicity of some phenylurea and triazine
herbicides on a soil surface. *Weeds*, 13(81).
- CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA, (1975)
Chlordane: ses effets sur les écosystèmes canadiens et sa chimie.
Sous-comité des pesticides et substances apparentées, rapport n° 2 du
sous-comité, CNRC, n° 14095.
- COOK, R.F., STANOVICK, R.P. et C.C. CASSIL (1970).
Determination of carbofuran and its carbamate metabolite residues in
corn using a nitrogen-specific gaz chromatographic detector. *J. Agric.
Food Chem.*, vol. 17, n° 2, p. 277-282.

- COUNCIL FOR AGRICULTURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, (1975).
The phenoxy herbicides. Department of agronomy, Iowa State University,
report n° 39, p. 1-21.
- CROSBY, D.G. et H.O. TUTASS (1966).
Photodecomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. J. Agric. Food
Chem., 14: 596-599.
- DAGAN, G. et E. BRESLER (1979).
Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale:
I Theory. Soil Sci. Am. J., vol. 43.
- DAVIDSON, J.M. ET AL. (1980).
Adsorption, movement and biological degradation of large concentrations
of selected pesticides in soils. University of florida, report n° EPA-
600/2-80-124, NTIS PB81-111056.
- DE HAAN, F.A.M. (1976).
Interaction-mechanisms in soil as related to soil pollution and ground-
water quality. In: Groundwater pollution proc. of technical meeting.
Committee for hydrological research, n° 21.
- DE SMEDT, F. (1981).
Solute transfer through unsaturated media. Dans: Quality of ground-
water. Studies in Environmental science, 17: 1011-1016.
- DICKENS, R. et A.E.HILTBOLD (1967).
TITRE
Weeds, 15, 299.
- DIEULIN, A., DE MARSILY, G. et B. BEAUDOIN (1981).
Sur le transfert d'éléments en solution dans un aquifère alluvionnaire
structuré. Sur l'existence d'un effet de parcours dans le transfert
d'éléments en solution en milieu poreux. Comptes rendus des séances de
l'Académie des sciences, 17 nov. 1980 - 12 janv. 1981.
- DIEULIN, A., MATHERON, G. et G. DE MARSILY (1981).
Growth of the dispersion coefficient with the mean travelled distance
in porous media. The Science of the total environment, vol. 21,
p. 319-328.
- DOROUGH, H.W. et B.C. PASS (1972).
Residues in corn and soils treated with technical chlordane and high-
purity chlordane (HCS-3260). Journal of economic entomology, vol. 65,
n° 4, p. 976-979.
- DOROUGH, H.W., RANDOLPH, N.M. et G.L. TEETES (1973)
Residues in soybeans grown in soils treated with heptachlor or
chlordane or sprayed with chlordane. In: Review of the status of
chlordane and heptachlor with regard to their use in the province of
Ontario, Pesticides advisory committee, Ontario Ministry of the
Environment, p. V3 - V6.

- DOROUGH, H.W., SKENTNY, R.F. et B.C. PASS (1972).
Residues in alfalfa and soils following treatment with technical chlordane and high purity chlordane (HCS-3260) for alfalfa weevil control. J. Agr. Food Chem., vol. 20, n° 1, p. 42-47.
- DUBOIS, D. (1979).
Les herbicides et l'environnement. Hydro-Québec, Direction de l'environnement, Ecologie biophysique, 225 p.
- DUNLAP, W.J. et D.C. SHEW (1981).
Organic pollution of groundwater: its prevalence, implication and control. Studies in Environmental science, vol. 17.
- EADIE, B.J. (1981).
An equilibrium model for the partitioning of synthetic organic compounds: formulation and calibration. NTIS-PB82-116682.
- EDWARDS, C.A. (1966).
Insecticide residues in soils. Residue Rev., n° 13, p. 83-133.
- EDWARDS, C.A. (1973).
Persistent pesticides in the environment. CRC Press, 2° édition.
- EDWARDS, C.A. (1973).
Persistent pesticides in the environment, 2° édition. CRC Press, Cleveland.
- ENFIELD, C.G., CARSEL, R.F., COHEN, S.Z., T. PHAN et D.M. WALTERS (1982).
Approximating pollutant transport to groundwater. Groundwater, 20: 711-722.
- ENFIELD, G.G., CARSEL, R.F. et T. PHAN (1981).
Comparison of a one-dimensional, steady-state hydraulic model with a two-dimensional, transient hydraulic model for Aldicarb transport through soil. Studies in Environmental Science, vol. 17, 1981.
- ESSER, H.O., DUPUIS, G., EBERT, E., VOGEL, C. et G.J. MARCO (1978).
Chemistry, dégradation & mode of action. In: S-Thiazines, chap. 2. Ed. P.C. Kenney & D.D. Kaufman, 2° édition.
- FAHEY, J.E., WILSON, M.C. et E.J. ARMBRUST (1970).
Residue of supracide and carbofuran in green and dehydrated alfalfa. J. Econ. Entomol., vol. 63, n° 2, p. 589-591.
- FAUST, C.R. et J.W. MERCER (1980).
Groundwater modeling: numerical models. Groundwater, vol. 18, n° 4.
- FAUST, C.R. et J.W. MERCER (1980).
Groundwater modeling: recent developments. Groundwater, 18: 362-365.

- FAUST, C.R., SILKA, L.R. et J.W. MERCER (1981).
Computer modeling and groundwater protection. Groundwater, vol. 19,
n° 4.
- FEUNG, C.S., HAMILTON, R.H. et R.O. MUMMA (1973b).
Metabolism of 2,4-D. V. Identification of metabolites in soybean
collus tissue culture. J. Agric. Food Chem., 21: 637-640.
- FEUNG, C.S., HAMILTON, R.H. et R.O. MUMMA (1973a).
Metabolism of 2,4-D. IV. Mass spectra and chromatographic properties
of aminoacid conjugates. J. Agric. Food Chem., 21: 632-637.
- FISCHLER, H.H. et F. KORTE (1964).
Tetrahedron Lett., 32: 2793-2796.
- FLEEKER, J.R. et R. STEEN (1971).
Hydroxylation of 2,4-D in several weed species. Weed Sci., 19: 507-
510.
- FREED, V.H. et J.M. WITT (1969).
Physicochemical principles in formulating pesticides relating to
biological activity. Adv. Chem. Ser. 86: 70-80.
- FRIED, J.J. et M.A. COMBARNOUS (1971).
Dispersion in porous media. Advances in Hydroscience, 7: 169-282.
- FRIED, J.J. (1981).
Groundwater pollution mathematical modelling: improvement on stagna-
tion? Sci. Tot. Env., 21: 283-298.
- FRIED, J.J. (1975).
Groundwater pollution. Elsevier scientific publishing company, Amster-
dam.
- FRIES, G.F. (1972).
Degradation of chlorinated hydrocarbons under anaerobic conditions.
In: Fate of organic pesticides in the aquatic environment. Advances
In chemistry, series III, American chemical society.
- FRIND, E.O. (1982).
The principal direction technique: a new approach to groundwater
contaminant transport modeling. In: Finite element in water
resources.
- FRISSEL, M.J. et G.H. BOLT (1962).
TITRE
Soil Sci., 94: 284.
- 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.
- GELHAR, L.W., GUTJAHR, A.L. et R.L. NAFF (1979).
Stochastic analysis of macrodispersion in a stratified aquifer. Water Resources Research, vol. 15, n° 6, p. 1387-1397.
- GELHAR, L.W. et M.A. COLLINS (1971).
General analysis of longitudinal dispersion in nonuniform flow. Water Resources Research, vol. 7, n° 6, p. 1511-1521.
- GETZIN, L.W. (1973).
Persistence and degradation of carbofuran in soil. Environ. Entomol., vol. 2.
- GILLET, J.W., HILL IV, J., JARVINEN, A.W. et W.P. SCHOOR (1974).
A conceptual model for the movement of pesticides through the environment. EPA-660/3-74-024.
- GILLHAM, R.W., SUDICKY, E.A., CHERRY, J.A. et E.O. FRIND (1984).
An advection-diffusion concept for solute transport in heterogeneous unconsolidated geological deposits. Water Res. Research, vol. 20, n° 3.
- GORELICK, S.M., VOSS, C.I., GILL, P.E., MURRAY, W., SAUNDERS, M.A. et M.H. WRIGHT (1984).
Aquifer reclamation design: the use of contaminant transport simulation combined with nonlinear programming. Water Resources Research, vol. 20, n° 4, p. 415-427.
- GORING, C.A.I. et J.W. HAMAKER (1972).
Organic chemicals in the soil environment. Volume 1, Marcel Dekker Inc., New York.
- GOSWAMI, K.P. et R.E. GREEN (1971).
Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxy-analog in submerged soils. Environmental Science & Technology, vol. 5, n° 5, p. 426-429.
- GREEN, R.E. (1974).
Pesticides-clay-water interactions. In: Pesticides in soil and water, Éd. par W.D. Guenzi, Soil Science Society of America, Wisconsin.
- GRISAK, G.E. et J.F. PICKENS (1980).
Solute transport through fractured media. 1. The effect of matrix diffusion. Water Resources Research, vol. 16, n° 4, p. 719-730.
- GROVER, R. et A.E. SMITH (1974).
Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and decamba. Can. J. Soil Sci., 54: 179-186.

- GROVER, R. (1977).
Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns. Weed Science, vol. 25, n° 2.
- GUENZI, W.D. et W.E. BEARD (1968).
TITRE
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 32: 522.
- 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. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 35, p. 910-913.
- GUNTHER, F.A. (1969).
Insecticide residues in citrus fruits and products. Residue Rev., 28: 1-119.
- GUPTA, S.K., COLE, C.R. et G.F. PINDER (1984).
A finite-element three-dimensional groundwater (FE3DGW) model for a multiaquifer system. Water Resources Research, vol. 20, n° 5, p. 553-563.
- GUREGHIAN, A.B., WARD, D.S. et R.W. CLEARY (1979).
Simultaneous transport of water and reacting solutes through multi-layered soils under transient unsaturated flow conditions. J. Hyd., vol. 41, p. 253-278.
- HAGIN, R.D. et D.L. LINSOTT (1965).
Determination of 4-(2,4-dichlorophenoxy) butyric acid (2,4-DB) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in forage plants. J. Agric. Food Chem., 13: 123-125.
- HALL, J.K. et N.L. HARTWIG (1978).
Atrazine mobility in two soils under conventional tillage. J. Environ. Qual., 7: 63-68.
- HALL, J.K. et N.L. HARTWIG (1978).
Atrazine mobility in two soils under conventional tillage. J. Environ. Qual., vol. 7, n°1.
- HAMAKER, J.M. (1975).
The interpretation of soil leaching experiments. In: Environmental dynamics of pesticides, Ed. R. Haque et V.H. Freed, Plenum Press, New York, p. 115-131.
- HAMAKER, J.W. et J.M. THOMPSON (1972).
TITRE
In: Organic chemicals in the soil environment, ED. C.A.I. GORING et J.W. HAMAKER, Dekker, New York, p. 49-144.

- HAMILTON, R.H., HURTER, J., HALL, J.K. et C.D. ERCEGOVICH (1971).
Metabolism of phenoxyacetic acids: metabolism of 2,4-D and 2,4,5-T by
bean plants. J. Agric. Food Chem., 19: 480-483.
- HAMMONS, R.H. (1977).
Atrazine persistence in a Valentine loamy fine sand profile. Thesis,
Nebraska University, NTIS PB-291-492.
- HANCE, R.J. et C.E. MC KONE (1971).
Effect of concentration on the decomposition rates in soil of atrazine,
linuron and picloram. Pestic. Sci., vol. 12.
- HAQUE, R. et R. SEXTON (1968).
Kinetic and equilibrium study of the adsorption of 2,4-D on some
surfaces. J. Colloid Interface Sci., 27: 818-827.
- HARRIS, C.R. (1972).
Factors influencing the biological activity of the technical chlordane
and some related components in soil. Journal of economic entomology,
vol. 65, n° 2, p. 341-346.
- HARRIS, C.R. et W.W. SANS (1972).
Persistence of Velsicol HCS-3260 (AG-chlordane) in mineral and organic
soil. Proc. Entomol. Soc. Ontario, vol. 106.
- 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.
- HARRIS, C.R. et S.S. SANS (1972).
Behavior of heptachlor epoxide in soils. Journal of economic
entomology, vol. 65, n° 2, p. 336-340.
- HARRIS, C.I. (1967).
TITRE
J. Agr. Food Chem., 15: 157.
- HARRIS, C.I. et G.F. WARREN (1964).
Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds, 12: 120-124.
- HARRIS, C.I. (1967).
Fate of 2-chloro-s-triazine herbicides in soil. J. Agr. Food Chem.,
15: 1-55.
- 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. Adv. Pest. Control, Res.,
vol. 8, n° 1.

HARTLEY, G.S. (1969).

TITRE.

Adv. Dhem. Ser. 86: 115-134.

HAYES, M.H.B., STACEY, M. et J.M. THOMPSON (1968).

TITRE

In: Isotopes and radiation in soil organic matter studies. International atomic energy agency, Vienna p. 75-90.

HELLER, J.P. (1972).

Observations of mixing and diffusion in porous media. Proc. of the 2nd Intern. Symp. on fundamentals of transport phenomena in porous media; Int. Ass. for Hydraul. Res.

HICHTENSTEIN, E.P., SCHULTZ, K.R., FUBREMANN, T.W. et T.T. LIANG (1970).

Degradation of aldrin and heptachlor in field soils during a ten-year period translocation into crops. J. Agr. Food Chem., vol. 18, n° 1, p. 100-106.

HILEMAN, B. (1984).

Water quality uncertainties. Environ. Sci. Technol., vol. 18, n° 4, p. 124A-126A.

HILL, D.W. et P.L. MCCARTY (1967).

Anaerobic degradation of selected chlorinated hydrocarbon pesticides. 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. Weed Sci., 25: 519-520.

HITCHOCK, A.E., ZIMMERMAN, P.W. et H. KIRKPATRICK (1953).

A simple, rapid biological method for determining the relative volatility of esters of 2,4-D and 2,4,5-T. Contrib. Boyce Thompson Inst. 17: 243-263.

HOEHN, E. et P.V. ROBERTS (1982).

Advection-dispersion interpretation of tracer observations in an aquifer. Groundwater, vol. 20, n° 4.

HOEKS, J. (1981).

Analytical solutions for transport of conservative and nonconservative contaminants in groundwater systems. Water, Air Soil Pollu., 16: 339-350.

HOLLEY, R.W. (1952).

Studies of the fate of radioactive 2,4-D in bean plants. II: A water-soluble transformation product of 2,4-D. Arch. Biochim. Biophys., 35: 171-175.

- HORNSBY, A.G. et J.M. DAVIDSON (????).
Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: experimental and predicted evaluation. Proc. Soil Sci. Soc. Am., vol. 37, n° 6.
- HUYAKORN, P.S., LESTER, B.H. et J.W. MERCER (1983).
An efficient finite element technique for modeling transport in fractured porous media. 1. Single species transport. Water Resources Research, vol. 19, n° 3, p. 841-854.
- IVIE, G.W., KNOX¹ J.R., KHALIFA, S., YAMAMOTO, I. et J.E. CASSIDA (1972).
Novel photoproducts of heptachlor epoxide, trans-chlordane and trans-nonachlor. Bull. Environr. Contam. Toxicol., 7(6): 376-382.
- JAMES, R.V. et J. RUBIN (1972).
Accounting for apparatus-induced dispersion in analyses of miscible displacement experiments. Water Resources Research, vol. 8, n° 3, p. 717-721, june.
- JENKINS, D., KLEIN, S.A., YANG, M.S., WAGENET, R.J. et J.W. BIGGAR (1978).
The accumulation, translocation and degradation of biocides at land wastewater disposal sites: the fate of malathion, carbaryl, diazinon and 2,4-D butoxyethyl ester. Water Res., vol. 12.
- JENNINGS, A.A., KIRKNER, D.J. et T.L. THEIS (1982).
Multicomponent equilibrium chemistry in groundwater quality models. Water Resources Research, vol. 18, n° 4, p. 1089-1096.
- JORDAN, L.S., FARMER, W.J., GODIN, J.R. et B.E. DAY (1970).
Nonbiological detoxication of the s-triazine herbicides. Res. Rev. 32: 267-286.
- 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.
- JURY, W. (1982).
Simulation of solute transport using a transfer function model. Water Res. Research, vol. 18, n° 2, p. 363-368.
- 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., Ann Arbor, Michigan, p. 193-205.
- KAUFMAN, D.D. (1974).
Degradation of pesticides by soil microorganisms. In: Pesticides in soil and water, W.G. Guenzi [Ed.], Soil Science Society of America, Wisconsin, p. 133-243.

- KAUFMAN, W.J. (????).
Chemical pollution of groundwaters. Water technology / Quality journal, Am. Water Well Ass.
- KAUFMAN, D.D. (1967).
Degradation of carbonate herbicides in soil. J. Agr. Food Chem., vol. 15, p. 582-591.
- KAUL, R., BIENICK, D. et W. KLEIN (1972).
TITRE
Chemosphere 1(4): 139-142.
- KEARNEY, P.C. (1970).
Summary and conclusions. Res. Rev., vol. 32.
- KERDIJK, H.N. (1981).
Groundwater pollution by heavy metals and pesticides from a dredge spoil dump. In: Quality of groundwater, Proc. of an Int. Symp., Studies in Environmental Science, vol. 17.
- KHAN, S.U. (1980).
Role of humic substances in predicting fate and transport of pollutants in the environment. In: Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals, Ed. R. Haque, Ann Arbor Science, Michigan.
- KHAN, S.U. et P.B. MARRIAGE (1977).
Residues of atrazine and its metabolites in an orchard soil and their uptake by oat plants. J. Agric. Food Chem., vol. 25, n° 6, p. 1408-1414.
- KILNER, S.M. (1984).
Groundwater plan sidesteps contamination woes. Water/Engineering & management, p. 27-53.
- KLOTZ, D. (1981).
Hydrodynamic dispersion of solute in porous media. In: Quality of groundwater. Studies in environmental science, vol. 17.
- KNAAK, J.B., MUNGER, D.M. et J.F. MC CARTHY (1970).
Metabolism of carbofuran in alfalfa and bean plants. J. Agric. Food Chem., vol. 18, n°5, p. 827-831.
- KONIKOW, L.F. (1981).
Role of numerical simulation in analysis of groundwater quality problems. In: Quality of groundwater. Studies in Environmental science, 17: 823-260.
- KORTE, F. (1971).
Metabolism of trans-chlordane in white cabbage and carrots. Journal of the AOAC, vol. 54, n° 6, p. 1319-1322.

- KORTE, N.E. et P.M. KEARL (1984).
Cross-discipline harmony monitoring efforts. Water/engineering & management, p. 32-34.
- KRIZEK, R.J., KARADI, G.M. et E. SOCIAS (1972).
Dispersion of a contaminant in fissured rock. Symp. on percolation through fissured rock, Stuttgart.
- KUHR, R.J. et H.W. DOROUGH (1974).
Carbamate insecticides: chemistry, biochemistry & toxicology. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- KUNZE, G.W. (1966).
Pesticides and clay minerals. In: Pesticides and their effects on soils and water, ASA Special Publication, n° 8, Soil Sci. Soc. Am. Inc.
- LAKSHMAN, B.T. (1981).
Is it feasible to clean the aquifer once it is contaminated by landfill leachate ? In: Quality of groundwater, Studies in environmental science, vol. 17.
- 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.
- LAVEGLIA, J. et P.A. DAHM (1977).
Degradation of organophosphorus and carbamate insecticides in the soil and by soil microorganisms. Ann. Rev. Entomol., vol. 22., p. 483-513.
- LAVY, T.L. (1974).
Mobility and deactivation of herbicides in soil-water systems. Project completion report for project A-024-NEB, Nebraska water resources research institute.
- LAVY, T.L. (1980).
Diffusion of three chloro s-triazines in soil. Weed Sci., vol. 18, p. 53-56.
- LAVY, T.L., ROETH, F.W. et C.R. FENSTER (1973).
Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. J. Environ. Qual., vol. 2, n° 1.
- LEISTRA, M. et W.A. DEKKERS (1977).
Some models for the adsorption kinetics of pesticides in soil. J. Environ. Sci. Health, vol. B12, n° 2, p. 85-103.
- 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.

- LELAND, D.F. et D. HILLEL (1982).
A field study of solute dispersion in a shallow, unconfined aquifer. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 46, n° 5, p. 905-912.
- LICHTENSTEIN, E.P. et K.R. SCHULTZ (1961).
Effect of soil cultivations, soil surface and water on the persistence of insecticidal residues in soils. J. Econ. Ent., 54: 517-522.
- LINSCOTT, D.L. et R.D. HAGIN (1970).
Additions to the aliphatic moiety of chlorophenoxy compounds. Weed Sci., 18: 197-198.
- LOOS, M.A. (1974).
Phenoxyalkanoic acids, chap. 1. Chemistry, degradation and mode of action. Ed. P.C. Kearney & D.D. Kaufman, 2° édition.
- LUCKNER, L. et C. NITSCHKE (1981).
Mathematical conceptual modelling and simulation of migration processes in soil water zones. In: Quality of groundwater, Studies in Environmental science, 17: 963-971.
- MACKAY, D. (1980).
Solubility, partition coefficients, volatility and evaporation rates. In: The handbook of environmental chemistry, vol. 2, Part. A.
- MACKAY, D.M., CHERRY, J.A., FREYBERG, D.L., HOPKINS, G.D., MC CARTY, P.L., REINHARD, M. et P.V. ROBERTS (1983).
Implementation of a field experiment on groundwater transport of organic solutes. Proc. of the ASCE specialty conf.
- MALAKHOV, S.G. et D.W. DUTTWEILER (1978).
Symposium on environmental transport and transformation of pesticides. EPA-600/9-78-003.
- MANSELL, R.S. et L.C. HAMMOND (1971).
Movement and adsorption of pesticides in sterilized soil columns. Water resources research center, publication n° 16.
- MARION, M.A. (1974).
Distribution of contaminants in porous media flow. Water Res. Rech. vol. 10, n° 5, p. 1013-1018.
- MARRIAGE, P.B., SAIDAK, W.J. et F.G. VON-STRYK (1975).
Residues of atrazine, simazine, linuron and diuron after repeated annual applications in a peach orchard. Weed Research, vol. 15, p. 373-379.
- MATHERON, G. et G. DE MARSILY (1980).
Is transport in porous media always diffusive ? A counter example. Water Resources Research, vol. 16, n°5, p. 901-917.

- MC CARTHY, P.L., REINHARD, M. et B.E. RITTMANN (1981).
Trace organics in groundwater. *Env. Sci. and Technology*, vol. 15,
n° 1.
- MC CORMICK, L.L. et A.E. HILTBOLD (1965).
Microbiological decomposition of atrazine and diuron in soil. *Weed
Sci.*, vol. 14.
- MC GLAMERY, M.O. et F.W. SLIFE (1966).
The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH,
temperature and concentration. *Weed Sci.*, vol. 14, p. 237-239.
- MELNIKOV, N.N. (1971).
Chemistry of pesticides. *Residue reviews*, vol. 36, Springer-Verlag,
New York.
- MERCADO, A. (1972).
The spreading pattern of injected water in a permeability stratified
aquifer. *Int. Ass. Sci. Hydrol.*, publ. n° 72.
- MERCER, J.W. et C.R. FAUST (1980).
Groundwater modeling: applications. *Groundwater*, vol. 18, n° 5.
- MERCER, J.W. & C.R. FAUST (1980).
Groundwater modeling: an overview. *Groundwater*, vol. 18, n° 2.
- MERCER, J.W. et C.R. FAUST (1980).
Groundwater modeling: mathematical models. *Groundwater*, vol. 18,
n° 3.
- MERCER, J.W., SILKA, L.R. et C.R. FAUST (1983).
Modeling groundwater flow at Love Canal, New York. *ASCE, J. Env. Eng.*,
vol. 109, n° 4.
- METCALF, R.L., FUKUTO, T.R., COLLINS, C., BORCK, K., ABD EL-AZIZ, S., MUNOZ,
R. et C.C. CASSIL (1968).
Metabolism of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuranyl-7-N-methylcarbamate
(Furadan) in plants, insects and mammals. *J. Agr. Food Chem.*, vol. 16,
n° 2, p. 300-311.
- METRY, A.A. et R.F. WESTON (1977).
The fate of pollutants in subsurface environments. *The Journal of
environmental sciences*, March/April, p. 27-31.
- MILES, J.R.W. (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 à IV-6.

- MILES, J.R.W., TU, C.M. et C.R. HARRIS (1971).
Degradation of heptachlor epoxide and heptachlor by a mixed culture of soil microorganisms. *Journal of economic entomology*, vol. 64, n° 4, p. 839-841.
- MILES, J.R.W., TU, C.M. et C.R. HARRIS (1969).
Metabolism of heptachlor and its degradation products by soil microorganisms. *Journal of economic entomology*, vol. 62, n° 6, p. 1334-1337.
- MILES, D.L. et J.M. COOK (1981).
Chemical aspects of the collection and evaluation of data on the quality of groundwater. In: *Quality of groundwater, studies in environmental science*, vol. 17.
- 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 III*, American chemical society, Washington, D.C., p. 121-133.
- MILLER, C. (1978).
Exposure assessment modeling: A state-of-the-art review. *Environmental Research lab.*, Athens, Georgia, EPA-600/3-78-065, NTIS PB286934.
- MITCHELL, L.C. (1961).
The effect of ultraviolet light on 141 pesticide chemicals by paper chromatography. *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 44: 643-712.
- MOREALE, A. et R. VAN-BLADEL (1982).
Mobilité et dispersion verticale de quelques pesticides en colonne de sol non perturbé. *Med. Fac. Landbouww, Rijksuniv. Gent*. vol. 47, n° 1.
- VALOCCHI, A.J. et P.V. ROBERTS (1983).
Attenuation of groundwater contaminant pulses. *ASCE J. Hyd. Div.*, vol. 109, n° 12.
- NARASIMHAN, T.N. et P.A. WITHERSPOON (1982).
Overview of the finite element method in groundwater hydrology. In: *Finite element in water resources*.
- OBIEN, S.R. et R.E. GREEN (1969).
Degradation of atrazine in four hawaiian soils. *Weed Sci.*, vol. 17, n° 4.
- OLOFFS, P.C. et D.M. WILSON (1973).
Soil and crop residues of high purity chlordane in British Columbia. In: *Review of the status of chlordane and heptachlor with regard to their use in the province of Ontario*. Pesticides advisory committee, Ontario ministry of the Environment, p. IV1 - IV5.

- OU, L., ROTHWELL, D.F., WHEELER, W.B. et J.M. DAVIDSON (1978).
The effect of high 2,4-D concentrations on degradation and carbon dioxide evolution in soils. J. Environ. Qual., vol. 7, n° 2, p. 241-246.
- PALMERE, R.M., PERSICKETTI, M. et C.L. FITZGERALD (1977).
Photodecomposition of carbofuran. FMC Corporation, report P-0157.
- PARIS, D.F., WOLFE, N.L. et W.C. STEEN (1984).
Microbial transformation of esters of chlorinated carboxylic acids.
In: Applied & environmental microbiology, vol. 47, n° 1, p. 7-11.
- PESTICIDES ADVISORY COMMITTEE, (1973).
Review of the states of chlordane and heptachlor with regard to their use in the Province of Ontario. Ontario Ministry of the Environment, National research council.
- PICKENS, J.F. et G.E. GRISAK (1981).
Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeologic systems. Water Resour. Res., 17: 1701-1711.
- PICKENS, J.F. et R.W. GILLHAM (1980).
Finite element analysis of solute transport under hysteretic unsaturated flow conditions. Water Resour. Res. 16: 1071-1078.
- PICKENS, J.F. et G.E. GRISAK (1981).
Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. Water Resources Research, vol. 17, n° 4, p. 1191-1211.
- PINDER, G.F. (1984).
Groundwater contaminant transport modeling. Env. Sci. & Tech., vol. 18, n° 4, p. 108A-114A.
- PINDER, G.F. (1984).
Groundwater contaminant transport modeling. Environ. Sci. Technol., vol. 18, n° 4, p. 108A-114A.
- POLEN, P.B. (1972).
Composition of chlordane, heptachlor and AG-chlordane, and the history of their development. Comments by Velsicol Chemical Corporation to Ontario pesticide advisory committee meeting, Toronto.
- POSTHUMA, A.R., KRAUS, J.G. et J.A. RUTHERFORD (1983).
The successful cleanup of contaminated groundwater at Woodland Park, Michigan.
- PREE, D.J. et J.L. SAUNDERS (1974).
Metabolism of carbofuran in mugho pine. J. Agr. Food Chem., vol. 22, n° 4, p. 620-625.

- RADOSEVICH, S.R. et W.L. WINTERLIN (1977).
Persistence of 2,4-D and 2,4,5-T in chaparral vegetation and soil. *Weed Sci.* 25: 423-425.
- RAO, P.S.C., DAVIDSON, J.M., JESSUP, R.E. et H.M. SELIM (1979).
Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 22-28.
- RAO, P.S.C. et I.M. DAVIDSON (1982) [éditeurs].
Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review. *Soil Sci. Dept., Florida University, May, rapport n° EPA-600/3-83-060, NTIS PB82-256884, 341 p.*
- RESSE, C.D., DODSON, I.W., ULRICH, V., BECKER, D.L. et C.J. KEMPTER (1972).
Pesticides in the aquatic environment. EPA, Office of water programs.
- RIBSTEIN, A. (1984).
Étude du couplage de modèles géochimiques avec des modèles de transferts de solutions dans les milieux souterrains. Centre d'informatique géologique, Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- RITTMANN, B.E., MC CARTY, P.L. et P.V. ROBERTS (1980).
Trace-organics biodegradation in aquifer recharge. *Groundwater*, vol. 18, n° 13, p. 236-243.
- ROBBINS, C.W., WAGENET, R.J. et J.J. JURINAK (1980).
Description of equilibrium chemistry during soil-water transport. *Proc. of the hydrological transport modeling, Symp. Am. Soc. Agric. Eng.*
- ROBERTS, P.V. et A.J. VALOCCHI (1981).
Principles of organic contaminant behavior during artificial recharge. *The science of the total environment*, vol. 21, p. 161-172.
- ROETH, F.W., LAVY, T.L. ET O.C. BURNSIDE (1969).
Atrazine degradation in two soil profiles. *Weed Sci.*, vol. 17.
- ROETH, F.W., LAVY, T.L. et O.C. BURNSIDE (1969).
Atrazine degradation in two soil profiles. *Weed Sci.*, vol. 17, p. 202-205.
- ROTT, U. (1981).
Protection and improvement of groundwater quality by oxidation processes in the aquifer. In: *Quality of groundwater, Studies in environmental science*, vol. 17.
- RUBIN, J. et R.V. JAMES (1973).
Dispersion-affected transport of reacting solutes in saturated porous media: Galerkin method applied to equilibrium-controlled exchange in unidirectional steady water flow. *Water Resources Research*, vol. 9, n° 5.

- RUBIN, J. (1983).
Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Res. Res.* 19: 1231-1252.
- SAHAI, R., CHAUHAN, M. et S.S.S. KUSHWAHA (1984).
Verification of a theoretical model for pesticidal pollution. *Sci. Total Env.*, vol. 35, p. 13-21.
- SAUTY, J.P. (1978).
Identification des paramètres du transport hydrodispersif dans les aquifères par interprétation de traçages en écoulement cylindrique convergent ou divergent. *J. Hydrol.*, 39: 69-103.
- SCHNEIDER, A.D., WIESE, A.F. et O.R. JONES (1977).
Movement of three herbicides in a fine sand aquifer. *Agronomy Journal*, vol. 69, n° 3.
- SCHWARTZ, F.W. (1977).
Macroscopic dispersion in porous media: The controlling factors. *Water Resources Research*, vol. 13, n° 4.
- SCHWARZENBACH, R.P., GIGER, W., HOEHN, E. et J.K. SCHNEIDER (1983).
Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. Field studies. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 8, p. 472-479.
- 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.
- SHAROM, M.S., MILES, J.R.W., HARRIS, C.R. et F.L. MC EWEN (1980).
Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. *Water Research*, vol. 14, Pergamon Press Ltd.
- SHEAR, H. (1981).
Contaminants programs in the North American Great Lakes Basin. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, vol 21, Stuttgart, p. 1741-1748.
- SHEETS, T.J., JACKSON, M.D. et L.D. PHELPS (????).
A water monitoring system for pesticides in North Carolina. *Water resources research institute of the University of North-Carolina*, report n° 19.
- 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.D., VOLK, V.V., MORTLAND, M.M. et K.V. RAMAN (1978).
Hydrolysis of atrazine on soil colloids. *Weed Sci.*, 26: 46-51.
- SKIPPER, H.D., GILMOUR, C.M. et W.R. FURTICK (1967).
TITRE
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31: 653.
- SKIPPER, H.K., GILMOUR, C.M. et W.R. FURTICK (1967).
Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. *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. *Weed Sci.*, 26: 46-51.
- SKIPPER, H.D. et V.V. VOLK (1972).
Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils.
Weed Science, vol. 20, n° 4.
- SMITH, A.E. (1976a).
The hydrolysis of herbicidal phenoxyalkanoic esters to phenoxyalkanoic acids in Saskatchewan soils. *Weed Res.*, 16: 19-22
- SMITH, J.H., MABEY, W.R., BOHONOS, N., HOLT, B.R., LEE, S.S., CHOU, T.W., BOMBERGER, D.C. et T. MILL (1977).
Environmental parthways of selected chemicals in freshwater systems.
Part 1: Background and experimental procedures, EPA-600/7-77-113, NTIS PB-274548.
- SPALDING, R.F., JUNK, G.A. et J.J. RICHARD (1980).
Pesticides in groundwater beneath irrigated farmland in Nebraska, August 1978. *Pesticides Monitoring J.* 14: 70-73.
- SPENCER, W.F. et M.A. CLIATH (1969).
Vapor density of dieldrin. *Environ. Sci. Technol.*, 3(7): 670-674.
- STEWART, D.K.R. et CHISHOLM, D. (1971).
Long-term persistence of BHC, DDT and chlordanes in a sandy loam soil.
Can. J. Soil Sci., vol. 51, p. 379-383.
- STILL, G.G. et R.A. HERRETT (1974).
Methylcarbamates, carbanilates and acylanilides. *Chemistry, degradation & mode of action*, chap. 12, Ed. P.C. Kearny & D.D. Kaufman, 2° édition.
- ST-JEAN, R. et J. PARÉ (1980).
Pesticides employés en agriculture au Québec en 1978. Ministère de l'Environnement du Québec.
- SUN, N.Z. et W.W.G. YEH (1983).
A proposed upstream weight numerical method for simulating pollutant transport in groundwater. *Water Resource Research*, vol. 19, n° 6, p. 1489-1500.

- SWANSON, R.A. et G.R. DUTT (1973).
Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 37, p. 872-876.
- TALBERT, R.E. et O.H. FLETCHALL (1965).
The adsorption of some s-triazines in soils. Weed Sci., vol. 13.
- TANG, D.H., SCHWARTZ, F.W. et L. SMITH (1982).
Stochastic modeling of mass transport in a random velocity field. Water Res. Research, vol. 18, n° 2, p. 231-244.
- THOMPSON, J.M., (1968).
TITRE
Ph.D Thesis, Univ. of Birmingham, Birmingham, England.
- THOMSON, N.R., SYKES, J.F. et W.C. LENNOX (1984).
A Lagrangian porous media mass transport model. Water Res. Research, vol. 20, n° 3.
- TURNER, B.C. et J.H. CARO (1973).
Uptake and distribution of carbofuran and its metabolites in field-grown corn plants. J. Environ. Quality, vol. 2, n° 2, p. 245-247.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (1975a).
Part IV: Environmental chemistry. Fed. Reg., 40: 26879-26896.
- VALOCCHI, A.J., STREET, R.L. et P.V. ROBERTS (1981).
Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation. WRR, vol. 17, n° 5, p. 1517-1527.
- VELSICOL CHEMICAL CORP. TECHNICAL BULLETIN (1971).
Standard for technical chlordane. Velsicol Chemical Corp., 341, East Ohio Ave., Chicago, Illinois 60611, U.S.A., August.
- VENKATESWARLU, K., SIDDARAME-GOWDA, T.K. et N. SETHUNATHAN (1977).
Persistence and biodegradation of carbofuran in flooded soils. J. Agric. Food Chem., 25: 533-536.
- VIERHUFF, H. (1981).
Classification of groundwater resources for regional planning with regard to their vulnerability to pollution. In: Quality of groundwater, Studies in environmental science, vol. 17.
- VOLLNER, L, KLEIN, W. et F. KORTE (1969).
Tetrahedron Lett., 34: 2967-2970.
- WALKER, P.T. (1971).
The use of granular pesticides from the point of view of residues. Residue Rev., 41: 65-131.

- WATSON, J.R. (1977).
Seasonal variation in the biodegradation of 2,4-D in river water.
Water research, vol. 11, p. 153-157.
- WATSON, I. (1984).
Contamination analysis - flow nets and the mass transport equation.
Groundwater, vol. 22, n° 1.
- 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.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.
Weed Sci. 31: 610-618.
- 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. Science Tot. Environ., 21: 47-61.
- WEIDNER, C.W. (1974).
Degradation in groundwater and mobility of herbicides. M.S. Thesis,
Univ. of Nebraska, NTIS PB-239-242, 69 p.
- WERSHAW, R.L., BURCAR, P.J. et M.C. GOLDBERT (1969).
Interaction of pesticides with natural organic material. Environ. Sci.
Technol., 3: 271-273.
- WERSHAW, R.L. et M.C. GOLDBERG (1972).
Interaction of organic pesticides with natural organic polyelectro-
lytes. In: Fate of organic pesticides in the aquatic environment.
Advances in chemistry series III, American chemical society.
- WILLIAMS, I.H., PEPIN, H.S. et M.J. BROWN (1976).
Degradation of carbofuran by soil microorganisms. Bulletin of environ-
mental contamination and toxicology, vol. 15, n° 2, p. 244-249.
- WILSON, D.M. et P.C. OLOFFS (1973).
Residues in alfalfa following soil treatment with high purity chlordane
(Velsicol HCS-3260). Bulletin of Environmental contamination & toxic-
ology, vol. 9, n° 6, p. 337-344.
- 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). Can. J.
Soil. Sci., 53: 465-472.

- WILSON, R.G. et H.H. CHENG (1978).
Fate of 2,4-D in a Naff silt loam soil. J. Environ. Qual., vol. 7,
n° 2.
- WOLFE, N.L., ZEPP, R.G., BAUGHMAN, G.L., FINCHER, R.C. et J.A. GORDON
(1976).
Chemical and photochemical transformation of selected pesticides in
aquatic systems. Environmental Research Laboratory, Office Research &
Development, USEPA, Athens, Georgia, EPA-600/3-76-067.
- WON, H.T. et R.J. NORSTROM (1980).
Analytical reference materials: organochlorine residues in CWS-79-1, a
herring gull egg pool from Lake Erié. Service canadien de la faune,
division de la toxicologie de la faune, Ottawa.
- WOODRUFF, D.A., GABOURY, D.R., HUGHTO, R.J. et G.K. YOUNG (1981).
Calibration of pesticide behavior on a Georgia agricultural watershed
using HSP-F.
- WORKING GROUP OF PESTICIDES, (1970).
Ground disposal of pesticides: The problem criteria for guidelins.
NTIS, PB-197 144.
- YOUNG, C.P. (1983).
Data acquisition and evaluation of groundwater pollution by nitrates
pesticides, and disease-producing bacteria. Environ. Geol., vol. 5,
n° 1.
- ZAKI, M.H., MORAN, D. et D. HARRIS (1982).
Pesticides in groundwater: the aldicarb story in Suffolk county, N.Y.
Am. J. Public Health, 72: 1391-1395.
- ZOETEMAN, B.C.J., DE-GREEF, E. et F.J.J. BRINKMANN (1981).
Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil
pollution incidents in the Netherlands. The science of the total
environment, vol. 21, p. 187-202.