

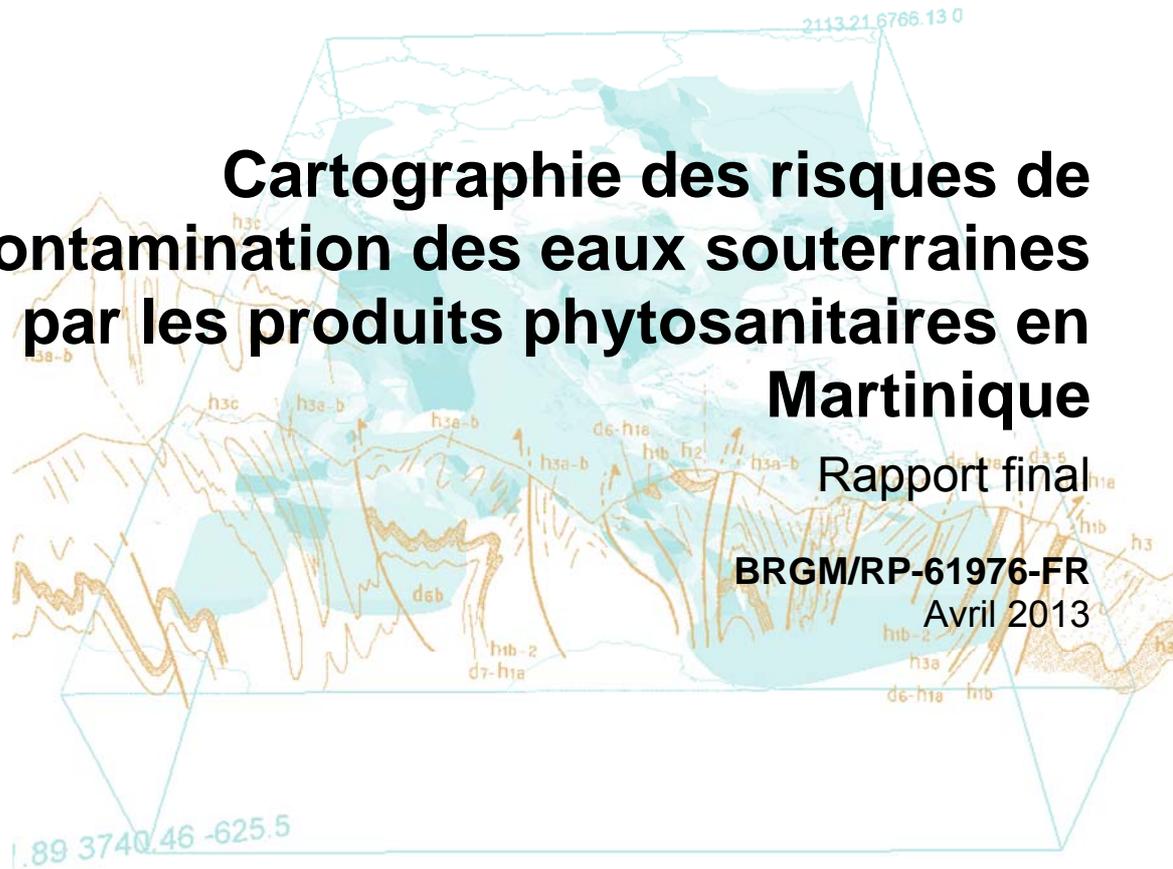


Cartographie des risques de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en Martinique

Rapport final

BRGM/RP-61976-FR

Avril 2013



Cartographie des risques de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en Martinique

Rapport final

BRGM/RP-61976-FR
Avril 2013

Étude réalisée dans le cadre du projet
de Service public du BRGM PSP11MAR20

N. Baran, L. Arnaud

Vérificateur :

Nom : N. Surdyk

Date :

Signature :

Approbateur :

Nom : J.-C. Audru

Date :

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots-clés : 2,4-D, Adsorption, Chlordécone, Dégradation, Diuron, Eaux souterraines, Facteur AFT, Glyphosate, Indice de GUS, Minéralisation, Oxamyl, Pesticides, Propiconazole, Risque, S-métolachlore, Sols tropicaux, Martinique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Baran N., Arnaud L. (2013) – Cartographie du risque de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en Martinique. BRGM/RP-61976-FR, 103 p., 41 ill., 3 ann., CD.

Synthèse

Dans la continuité de l'étude menée en 2006-2008 en partenariat avec la Région Martinique sur les processus de transferts de produits phytosanitaires vers le sous-sol, l'ODE et la DEAL Martinique ont confié au BRGM une étude visant à évaluer le risque de contamination des eaux souterraines par différents produits phytosanitaires, actuellement utilisés en Martinique ou à usage historique.

D'un point de vue méthodologique, des données expérimentales relatives à l'adsorption et la dégradation de 7 molécules (2,4-D, chlordécone, diuron, glyphosate, oxamyl, propiconazole et S-métolachlore) ont été acquises pour 8 sols martiniquais (4 andosols, 2 ferrisols, 1 nitisol et 1 vertisol) et 4 matériaux géologiques de la zone non saturée (une ponce, une nuée ardente, une andésite saine et une lave totalement argilisée).

Dans un second temps, des cartographies du risque de contamination des eaux souterraines ont été élaborées pour chacune des 7 molécules, en intégrant aux données expérimentales, les données existantes de pression anthropique et relatives aux fonctionnements des aquifères. Il s'agissait de s'appuyer sur des indicateurs déjà décrits par ailleurs : l'indice de GUS et le facteur d'atténuation AFT.

Pour l'adsorption, il a été montré que quel que soit l'horizon de sol considéré, l'ordre d'importance de l'adsorption est toujours le même : oxamyl < (2,4-D / SMOC) < diuron < propiconazole < chlordécone < glyphosate. Excepté pour l'oxamyl, la constante d'adsorption des molécules étudiées est contrôlée, de façon plus ou moins marquée, par la teneur en carbone organique.

En ce qui concerne la dégradation des molécules, suivie pendant 106 à 127 jours, les résultats obtenus révèlent des disparités entre les molécules et pour une molécule donnée, entre les sols. Ainsi, à la fin de l'expérimentation, la chlordécone n'a été minéralisée dans aucun des 8 sols testés. Selon les sols et pour les autres molécules, les demi-vies estimées sont de quelques jours à environ 100 jours.

Outre les limites intrinsèques liées à l'étude de la sorption et de la dégradation en laboratoire, les travaux de spatialisation ont nécessité de retenir des hypothèses simplificatrices, à la fois imposées par l'échelle de travail et par l'état actuel des connaissances : quantités appliquées non considérées, un jeu de valeurs unique pour le K_{oc} et la DT_{50} a été affecté à chaque grand type de sol (valeurs moyennes), méconnaissance des voies d'infiltration et de circulation rapides des eaux à travers les sols et la zone non saturée, connaissances hydrogéologiques partielles, ...

En conclusion, les cartes de risque élaborées ne doivent pas être considérées comme des outils prédictifs. En revanche, les résultats montrent que ces méthodes permettent de comparer les potentiels de transfert vers les eaux souterraines de différents produits phytosanitaires, par grands secteurs de l'île.

La connaissance des lames d'eau infiltrées à l'échelle de la Martinique a été un véritable atout puisqu'elle permet le calcul d'un facteur AFT spatialisé, qui s'est montré plus approprié que l'indice de GUS lui-même spatialisé pour caractériser le risque de transfert des molécules étudiées. Ce dernier s'est, en particulier, révélé inadapté pour traiter la chlordécone et l'oxamyl. Par contre, aucune des méthodes testées n'a permis d'appréhender de façon satisfaisante le

risque de contamination lié au glyphosate (des modalités de transfert spécifiques à ce type de molécules pourraient en être la raison : transport particulaire, circulations rapides ?).

D'un point de vue méthodologique, la prise en compte de la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines en complément des indicateurs spatialisés s'est enfin avérée bénéfique en permettant d'intégrer l'épaisseur de la zone non saturée dans certains secteurs et indirectement la perméabilité des formations géologiques (méthode IDPR).

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 1. Contexte et objectifs de l'étude | 9 |
| 1.1. CHOIX DES MOLÉCULES ET DES SOLS | 9 |
| 2. L'étude de la dégradation et de l'adsorption..... | 11 |
| 2.1. OPÉRATIONS DE PRÉLÈVEMENT | 11 |
| 2.2. CARACTÉRISATION DES SOLS..... | 13 |
| 2.3. EXPÉRIMENTATIONS EN LABORATOIRE : MOLÉCULES ETUDIÉES | 13 |
| 2.4. PROCESSUS D'ADSORPTION – DÉSORPTION | 16 |
| 2.5. BIODÉGRADATION | 16 |
| 2.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 17 |
| 2.6.1. Sols de surface (0-30 cm) et sub-surface (30-60 cm) | 18 |
| 2.6.2. Solides de la zone non saturée | 22 |
| 2.7. DÉGRADATION DES MOLÉCULES..... | 23 |
| 2.7.1. Modèles d'ajustement de la cinétique de dégradation | 23 |
| 2.7.2. Les résultats obtenus | 26 |
| 2.7.3. Voies de dégradation pressentie | 33 |
| 3. Évaluation du risque de contamination des eaux souterraines | 37 |
| 3.1. LES DIFFÉRENTES APPROCHES EXISTANTES | 37 |
| 3.1.1. L'indice de GUS..... | 37 |
| 3.1.2. Détermination du facteur de retard RF | 37 |
| 3.1.3. Le facteur d'atténuation AFT | 38 |
| 3.2. DONNÉES DISPONIBLES | 38 |
| 3.2.1. Données expérimentales obtenues dans le cadre de cette étude..... | 38 |
| 3.2.2. Assolement et usages des produits phytosanitaires | 39 |
| 3.2.3. Carte pédologique | 40 |
| 3.2.4. Lamé d'eau infiltrée | 42 |
| 3.2.5. Vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines..... | 42 |
| 3.2.6. Qualité des eaux souterraines..... | 42 |
| 3.3. MÉTHODOLOGIE RETENUE POUR LA CARTOGRAPHIE DU RISQUE DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES | 44 |
| 3.3.1. Calcul d'un indice de GUS spatialisé..... | 44 |
| 3.3.2. Calcul d'un facteur AFT spatialisé | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 4. Analyse des résultats cartographiques | 49 |
| 4.1. ANALYSE COMPARÉE DES INDICES GUS ET AFT SPATIALISÉS ET DES NOTES DE RISQUE ASSOCIÉES..... | 49 |
| 4.2. PRISE EN COMPTE DE LA CARTE DE VULNÉRABILITÉ INTRINSÈQUE DES EAUX SOUTERRAINES | 52 |
| 4.3. CONFRONTATION DES CARTES DE RISQUE À LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES | 53 |
| 4.3.1. 2,4-D | 53 |
| 4.3.2. Chlordécone..... | 55 |
| 4.3.3. Diuron..... | 57 |
| 4.3.4. Glyphosate | 59 |
| 4.3.5. Oxamyl | 61 |
| 4.3.6. Propiconazole | 62 |
| 4.3.7. S-Métolachlore | 64 |
| 4.3.8. Conclusions..... | 66 |
| 4.4. INDICE DE RISQUE À L'ÉCHELLE DES MASSES D'EAU SOUTERRAINE... | 67 |
| 5. Conclusions et perspectives | 69 |
| 5.1. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION ET DE L'ADSORPTION | 69 |
| 5.2. CARTOGRAPHIE DU RISQUE DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES | 70 |
| 5.3. PERSPECTIVES..... | 71 |
| 6. Bibliographie | 73 |

Liste des illustrations

| | |
|--|----|
| Illustration 1 : Liste des sols prélevés pour les expérimentations de laboratoire | 11 |
| Illustration 2 : Localisation des sols (en marron) et des matériaux géologiques (en bleu) prélevés pour les expérimentations de laboratoire sur fond de carte pédologique (IRD) | 12 |
| Illustration 3 : Caractérisation physico-chimiques des sols étudiés en 2012 (pour mémoire, les données en italique correspondent aux 2 sols déjà étudiés en 2008)..... | 13 |
| Illustration 4 : Formules structurales et caractéristiques générales des molécules étudiées (l'astérisque correspond à la position des carbones marqués) | 15 |
| Illustration 5 : Constantes d'adsorption des 7 molécules étudiées sur 8 horizons 0-30 cm et 8 horizons 30-60 cm | 18 |
| Illustration 6 : Constantes d'adsorption du S-métolachlore, propiconazole et diuron vs. teneur en carbone organique pour les 16 horizons de sols étudiés (symbole plein = horizon 0-30 cm ; symbole creux = horizon 30-60 cm)..... | 19 |
| Illustration 7 : Corrélations entre constantes d'adsorption | 20 |

| | |
|--|----|
| Illustration 8 : Constantes d'adsorption K_{oc} obtenues pour les 7 molécules et les 16 horizons de sols étudiés (voir dans le texte les réserves émises sur l'oxamyl) | 21 |
| Illustration 9 : Zoom sur les plus faibles constantes d'adsorption K_{oc} obtenues (voir dans le texte les réserves émises sur l'oxamyl) | 21 |
| Illustration 10 : Constantes de sorption des 7 molécules étudiées sur 4 matériaux géologiques | 22 |
| Illustration 11 : Courbe de Gompertz et paramètres associés | 25 |
| Illustration 12 : Temps de demi-vie et quantité totale minéralisée de l'oxamyl, du glyphosate et du 2,4-D pour les 8 sols 0-30 cm (4 des 8 sols ont été traités en triplicats)..... | 27 |
| Illustration 13 : Paramètres descriptifs de l'ajustement du modèle de Gompertz pour le diuron, le propiconazole et le S-métolachlore pour les 8 horizons 0-30 cm étudiés (4 des 8 sols ont été traités en triplicats) | 28 |
| Illustration 14 : Comparaison des temps de demi-vies calculés en prenant en compte le temps de latence et rapportés à une cinétique d'ordre 1 pour les horizons 0-30 cm (certains sols en triplicats) | 29 |
| Illustration 15 : Comparaison des temps de demi-vie obtenus pour les 6 molécules dans les horizons 0-30 cm (couleur en plein = cinétique d'ordre 1 ; figuré = modèle de Gompertz ; n.d. = non déterminé car dégradation non significative ; 4 sols en triplicats)..... | 29 |
| Illustration 16 : Comparaison des temps de demi-vie obtenus pour les 6 molécules directement ou recalculés suivant une cinétique d'ordre 1 (couleur en plein = cinétique d'ordre 1 ; figuré = donnée recalculée depuis l'ajustement du modèle de Gompertz ; n.d. = non déterminé car dégradation non significative)..... | 30 |
| Illustration 17 : Temps de demi-vie et quantité totale minéralisée de l'oxamyl et du glyphosate pour les 8 sols 30-60 cm (un replicat)..... | 31 |
| Illustration 18 : Paramètres descriptifs de l'ajustement du modèle de Gompertz pour le diuron, le propiconazole, le S-métolachlore et le 2,4-D pour les 8 horizons 30-60 cm étudiés (1 replicat par sol) | 32 |
| Illustration 19 : Comparaison des temps de demi-vie calculés en prenant en compte le temps de latence et rapportés à une cinétique d'ordre 1 pour les horizons 30-60 cm (1 replicat) | 32 |
| Illustration 20: Voies de dégradation biologique du 2,4-D cité dans Merini et al. (2007)..... | 33 |
| Illustration 21 : Voies de dégradation abiotique du diuron, cité dans Giacomazzi et Cochet (2004) | 33 |
| Illustration 22: Voies de dégradation biotique du diuron, cité dans Giacomazzi et Cochet (2004) | 34 |
| Illustration 23 : Voies de dégradation biotique du glyphosate, cité dans Borggaard et Gimsing (2008) | 35 |
| Illustration 24 : Usages historiques et actuels des 7 molécules étudiées | 39 |
| Illustration 25 : Carte d'application potentielle des 7 molécules étudiées sur la période allant de 1970 à 2009 | 41 |
| Illustration 26 : Carte de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines (Allier et al., 2008) | 43 |
| Illustration 27 : Distribution des valeurs de l'indice de GUS selon les couples molécule-sol (hors chlordécone) | 45 |
| Illustration 28 : Classes de valeur retenues pour l'indice de GUS et note associée..... | 45 |
| Illustration 29 : Classes de valeur retenues pour l'index AFT et note associée..... | 46 |
| Illustration 30 : Traitement SIG pour le calcul de l'AFT spatialisé (exemple du S-métolachlore) | 47 |
| Illustration 31 : Distribution des index AFT en fonction des molécules (hors chlordécone) et des lames d'eau infiltrées | 48 |

| | |
|---|----|
| Illustration 32 : Synthèse des notes GUS et AFT calculées pour chaque couple molécule-sol.. | 50 |
| Illustration 33 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le 2,4-D (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 54 |
| Illustration 34 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour la chlordécone (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 56 |
| Illustration 35 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le diuron (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 58 |
| Illustration 36 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le glyphosate (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 60 |
| Illustration 37 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour l'oxamyl (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 61 |
| Illustration 38 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le propiconazole (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 63 |
| Illustration 39 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le S-métolachlore (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification) | 65 |
| Illustration 40 : Proportions des superficies non considérées pour chaque masse d'eau et chaque molécule | 67 |
| Illustration 41 : Indice global de risque par molécule et par masse d'eau | 68 |

Liste des annexes

| | |
|---|----|
| Annexe 1 Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "AFT" | 75 |
| Annexe 2 Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "AFT / Vulnérabilité" | 85 |
| Annexe 3 Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "GUS / Vulnérabilité" | 95 |

1. Contexte et objectifs de l'étude

Le projet s'inscrit dans la continuité de l'étude menée en 2006-2008 en partenariat avec la Région Martinique sur « Les processus de transferts de produits phytosanitaires vers le sous-sol » (rapports BRGM/RP-55955-FR et RP-56658-FR). Elle avait permis de caractériser la dégradation et la sorption dans des conditions expérimentales représentatives de la Martinique d'un nombre limité de sols (andosol et nitisol en différenciant les horizons 0-30 cm et 30-60 cm) et de molécules couramment utilisées à l'époque (glyphosate, oxamyl, diuron, 2.4D).

Cette première étude n'a pas permis de couvrir toutes les situations rencontrées en Martinique où 7 grands de type de sols ont été identifiés et où la palette de molécules utilisées en agriculture est beaucoup plus large que ces 4 molécules.

De plus, l'étude ne concernait que les sols et l'aspect plus hydrogéologique, primordial dans le transfert de l'eau et des solutés vers les eaux souterraines, n'avait pas pu être intégré.

Le présent projet visant à compléter ces points, s'articule autour de 2 phases majeures décomposées de la manière suivante :

- **Phase 1** : Acquisition de données expérimentales complémentaires en laboratoire sur la sorption et la dégradation de molécules sélectionnées ;
- **Phase 2** : Évaluation du risque de contamination des eaux souterraines en intégrant aux données expérimentales les données existantes de pression anthropique et relatives aux fonctionnements des aquifères.

Si dans la phase 1 du projet, l'acquisition de données expérimentales est prévue pour pallier au manque d'informations sur le contexte agro-pédoclimatique de la Martinique, la phase 2 du projet ne comporte pas d'acquisition de données complémentaires. Pour cette dernière, il s'agit de compilation de données existantes appliquées à des méthodes déjà utilisées dans la littérature.

1.1. CHOIX DES MOLÉCULES ET DES SOLS

Le Comité de Pilotage du 6 avril 2011, constitué de l'ODE, du BRGM, du Conseil Général, de la DEAL, du CIRAD, de l'IRD et de la DAAF, a permis d'identifier *a priori* des couples sols/substances jugés pertinents. Après différents échanges, le protocole suivant a été acté par l'ODE et le brgm (9 novembre 2011) :

- 8 types de sol ont été retenus : 4 andosols différents, 2 ferrisols, 1 nitisol et 1 vertisol ;
- étude du glyphosate et du S-métolachlore sur les 8 sols (2 horizons 0-30 cm et 30-60 cm) ;
- étude de la chlordécone sur les 4 andosols et les 2 ferrisols ;
- étude du propiconazole sur andosols, ferrisols et nitisol ;
- étude de 8 combinaisons concernant des solides (matériaux géologiques) issus de la zone non saturée ;

- étude optionnelle du diuron et du 2,4 D.

Ces couples sols/molécules ont été retenus de façon à couvrir la variété des situations pouvant se produire en Martinique. Bien que le nombre de situations soit assez important, il est clair que tous les cas possibles ne sont pas traités. D'un point de vue spatial toutefois ces choix devraient permettre de couvrir une grande partie de la Martinique.

2. L'étude de la dégradation et de l'adsorption

2.1. OPÉRATIONS DE PRÉLÈVEMENT

Le CIRAD a été sollicité afin d'identifier des sols d'intérêt et des parcelles agricoles accessibles. Les informations relatives aux sols à prélever ont été fournies sous la forme d'une note datée du 29 septembre 2011.

L'illustration 1 récapitule la liste des parcelles étudiées. Les dates de prélèvement sont comprises entre le 14 et le 25 octobre 2011. Pour chaque sol, deux horizons ont été prélevés : 0-30 cm et 30-60 cm.

Concernant les solides issus de la zone non saturée (ZNS), 4 types de matériaux géologiques très différents ont été prélevés par le brgm les 25 et 31 janvier 2012 : une ponce, une nuée ardente, une andésite saine et une lave totalement argilisée (altérite).

Après prélèvement, les sols et les solides de la ZNS ont été expédiés au laboratoire du BRGM à Orléans. Pour ces derniers, des opérations de broyage ont été nécessaires.

L'illustration 2 permet de visualiser la localisation de tous les prélèvements réalisés.

Pour chaque horizon, les sols échantillonnés sont issus du mélange de plusieurs prélèvements, répartis sur l'ensemble de la parcelle.

| Type de sol | Commune |
|---|------------------------|
| Andosol peu évolué sur cendres et ponces (Pa, Pb) | Morne Rouge |
| Andosol (T) | Gros Morne |
| Andosol sur cendres et ponces (J) | Le Carbet |
| Andosol sur cendres et ponces (Pa) | Ajoupa Bouillon |
| Ferrisol compact (Gd) | Sainte-Marie |
| Ferrisol à montmorillonite | Le Lamentin |
| Nitisol (Ha-Hb) | Saint-Joseph |
| Vertisol (Vpm) | Sainte-Anne |

Illustration 1 : Liste des sols prélevés pour les expérimentations de laboratoire

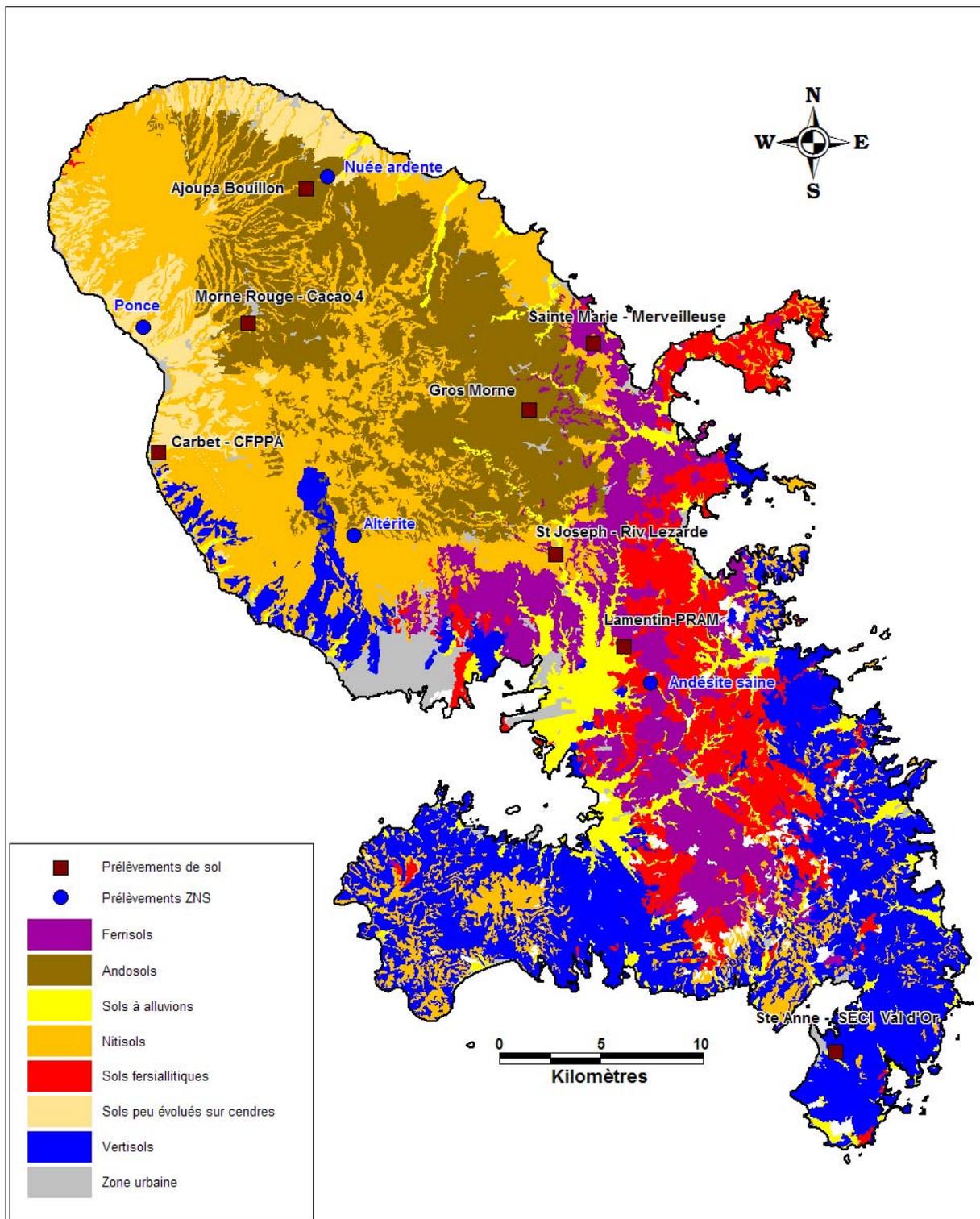


Illustration 2 : Localisation des sols (en marron) et des matériaux géologiques (en bleu) prélevés pour les expérimentations de laboratoire sur fond de carte pédologique (IRD)

2.2. CARACTÉRISATION DES SOLS

Les sols ont été caractérisés d'un point de vue granulométrique (taille de particules) et pour les grandes caractéristiques physico-chimiques. Les résultats sont présentés dans l'illustration 3.

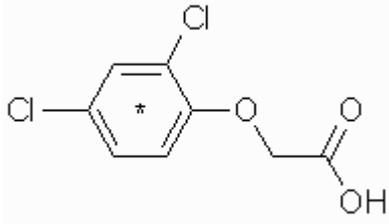
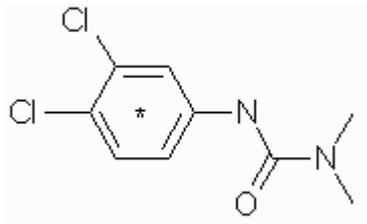
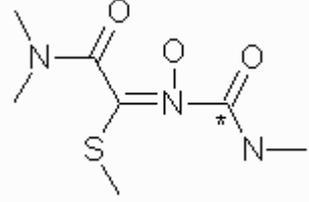
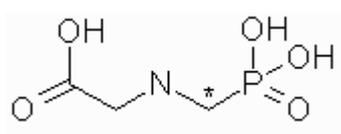
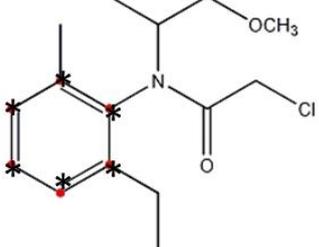
| sols | argile (%) | limons (%) | sables (%) | pH eau | pH KCl | CaCO ₃ (%) | matiere organique (%) | carbone organique (%) | CEC (meq/100g) |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Vertisol (Vpm) / 0-30 cm | 42.8 | 29.4 | 25.5 | 6.8 | 5.3 | <0.1 | 2.3 | 1.32 | 30.6 |
| Vertisol (Vpm) / 30-60 cm | 42.7 | 28.3 | 28 | 7 | 5.6 | <0.1 | 1 | 0.56 | 32.9 |
| Andosol (J) / 0-30 cm | 14.4 | 27.4 | 57.1 | 6.6 | 5.5 | <0.1 | 1.2 | 0.67 | 16.2 |
| Andosol (J) / 30-60 cm | 13.4 | 29.3 | 56.6 | 6.8 | 5.5 | <0.1 | 0.8 | 0.49 | 15.8 |
| Andosol (Pa) / 0-30 cm | 3.7 | 32.7 | 58.8 | 6.5 | 5.7 | <0.1 | 4.7 | 2.74 | 13.3 |
| Andosol (Pa) / 30-60 cm | 2.4 | 30.8 | 64.2 | 6.9 | 6.3 | <0.1 | 2.6 | 1.52 | 9.5 |
| <i>Andosol / 0-30 cm</i> | <i>4.1</i> | <i>32</i> | <i>58.6</i> | <i>6.3</i> | <i>5.5</i> | <i>0.1</i> | <i>5.2</i> | <i>3.02</i> | <i>17.4</i> |
| <i>Andosol / 30-60 cm</i> | <i>4.8</i> | <i>28.2</i> | <i>62.2</i> | <i>6.4</i> | <i>5.6</i> | <i>0.1</i> | <i>4.8</i> | <i>2.76</i> | <i>15.6</i> |
| Andosol (Pa, Pb) / 0-30 cm | 5.4 | 31.4 | 58 | 5.6 | 4.9 | <0.1 | 5.3 | 3.06 | 19 |
| Andosol (Pa, Pb) / 30-60 cm | 4.4 | 32 | 59.9 | 5.8 | 5.3 | <0.1 | 3.6 | 2.12 | 15 |
| Andosol (T) / 0-30 cm | 8.6 | 57.5 | 29.9 | 5.7 | 5.2 | <0.1 | 4.1 | 2.37 | 32.8 |
| Andosol (T) / 30-60 cm | 16.3 | 52.6 | 27.8 | 5.5 | 5.1 | <0.1 | 3 | 1.77 | 33.8 |
| Ferrisol montm. / 0-30 cm | 60.9 | 28.6 | 8.5 | 6 | 5.4 | <0.1 | 2 | 1.15 | 19.5 |
| Ferrisol montm. / 30-60 cm | 62.5 | 29.4 | 7.3 | 5.9 | 5.6 | <0.1 | 0.8 | 0.45 | 19.8 |
| Ferrisol (Gd) / 0-30 cm | 39.3 | 33.3 | 25.3 | 5.9 | 4.7 | <0.1 | 2.1 | 1.23 | 35.8 |
| Ferrisol (Gd) / 30-60 cm | 37.7 | 33.4 | 27.6 | 6.1 | 4.8 | <0.1 | 1.3 | 0.76 | 34.2 |
| Nitisol (Ha-Hb) | 58.3 | 25.3 | 14.3 | 5.6 | 4.8 | <0.1 | 2.2 | 1.27 | 22.6 |
| Nitisol (Ha-Hb) | 59 | 26.1 | 13.3 | 5.6 | 4.8 | <0.1 | 1.7 | 0.98 | 22.2 |
| <i>Nitisol / 0-30 cm</i> | <i>53.9</i> | <i>32.4</i> | <i>10.8</i> | <i>6.3</i> | <i>5.3</i> | <i>0.1</i> | <i>2.9</i> | <i>1.7</i> | <i>20.6</i> |
| <i>Nitisol / 30-60 cm</i> | <i>51</i> | <i>32.1</i> | <i>15.5</i> | <i>6.3</i> | <i>5.3</i> | <i>0.1</i> | <i>1.4</i> | <i>0.84</i> | <i>21.9</i> |

Illustration 3 : Caractérisation physico-chimiques des sols étudiés en 2012 (pour mémoire, les données en italique correspondent aux 2 sols déjà étudiés en 2008)

Pour chacun des différents paramètres, la gamme de valeurs rencontrées est assez importante. Ainsi, la teneur en carbone organique varie de 0.49 à 3.06 % alors que la capacité d'échanges cationiques (CEC) fluctue de 9.5 à 33.8 meq/100 g. Globalement les sols sont légèrement acides à acides.

2.3. EXPÉRIMENTATIONS EN LABORATOIRE : MOLÉCULES ETUDIÉES

L'utilisation de molécules marquées au carbone 14 permet de simplifier la procédure analytique (comptage de la radioactivité) tout en garantissant une précision analytique très importante. En effet, elle permet de se passer des étapes d'extraction et d'analyses de sols qui sont classiquement réalisées, qui sont lourdes, onéreuses et engendrent une incertitude analytique plus importante pouvant dépasser 10%.

| | |
|---|---|
|  | <p>2.4D (<i>marqué uniformément sur le cycle</i>)</p> <p>Herbicide, acide phénoxyalcanoïque</p> <p>Numéro CAS : 94-75-7</p> <p>Formule brute : C₈H₆Cl₂O₃</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 221.04</p> |
|  | <p>Diuron (<i>marqué uniformément sur le cycle</i>)</p> <p>Herbicide, urée substituée</p> <p>Numéro CAS : 330-54-1</p> <p>Formule brute : C₉H₁₀Cl₂N₂O</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 233.09</p> |
|  | <p>Oxamyl (<i>marqué sur le groupement methylaminocarbonyl</i>)</p> <p>Insecticide, carbamate</p> <p>Numéro CAS : 23135-22-0</p> <p>Formule brute : C₇H₁₃N₃O₃S</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 219.26</p> |
|  | <p>Glyphosate (<i>P-methylene -14C</i>)</p> <p>Herbicide, amino-phosphonate</p> <p>Numéro CAS : 1071-83-6</p> <p>Formule brute : C₃H₇NO₅P</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 168.07</p> |
|  | <p>S-métolachlore (<i>marqué uniformément sur le cycle</i>)</p> <p>Herbicide, chloroacétanilide</p> <p>Numéro CAS : 87392-12-9 isomère S ; 178961-20-1 isomère R</p> <p>Formule brute : C₁₅H₂₂ClNO₂</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 283.8</p> |

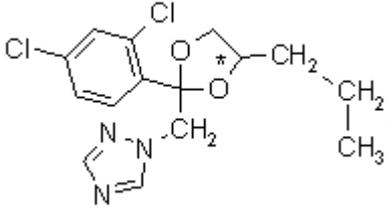
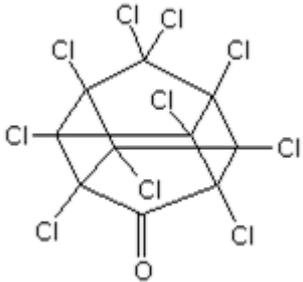
| | |
|--|---|
|  <p>The image shows the chemical structure of Propiconazole. It features a central carbon atom bonded to a chlorine atom, a dioxolane ring, a 1,2,4-triazole ring, and a propyl chain. An asterisk is placed on the carbon atom of the dioxolane ring that is bonded to the central carbon.</p> | <p>Propiconazole (<i>dioxolane-4-¹⁴C</i>)</p> <p>fongicide, conazole</p> <p>Numéro CAS : 60207-90-1</p> <p>Formule brute : C₁₅H₁₇Cl₂N₃O₂</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 342.2</p> |
|  <p>The image shows the chemical structure of Chlordécone, a cyclodecane ring with ten chlorine atoms and one carbonyl group. An asterisk is placed on one of the carbon atoms in the ring.</p> | <p>Chlordécone (<i>marquée uniformément</i>)</p> <p>Insecticide, organochloré</p> <p>Numéro CAS : 143-50-0</p> <p>Formule brute : C₁₀Cl₁₀O</p> <p>masse moléculaire (g mol⁻¹) : 490.64</p> |

Illustration 4 : Formules structurales et caractéristiques générales des molécules étudiées (l'astérisque correspond à la position des carbones marqués)

Les molécules ¹⁴C ont été acquises auprès du fournisseur Izotop (Hongrie) à l'exception du S-métolachlore fourni gracieusement par la firme Syngenta. Les molécules froides (non radioactives) ont été acquises auprès de différents laboratoires (Cluzeau, Riedel-de-Haën, Supelco, Sigma Aldrich).

Compte-tenu de la position du marquage ¹⁴C des différentes molécules, la libération de ¹⁴CO₂ traduit une minéralisation (dégradation totale) pour les molécules de S-métolachlore, diuron, 2,4-D, et chlordécone. Pour le glyphosate, l'oxamyl et le propiconazole, elle traduit une dégradation de la molécule, pouvant être partielle sans aller jusqu'à la minéralisation. Ce biais expérimental est lié à l'offre des fournisseurs au moment de l'étude.

Le CIRAD avait également été sollicité pour définir les conditions expérimentales pour les expérimentations de sorption de dégradation (température, teneurs en eau des sols). Pour les andosols et le nitisol, les conditions expérimentales des manipulations menées en 2008 ont été reproduites (communication orale, M. Jannoyer, 04/11/2011). Concernant les ferrisols et le vertisol, les conditions expérimentales n'ont pu être précisées par le CIRAD. Au regard de la très forte pluviométrie de l'année 2011, il a été recommandé de travailler aux teneurs en eau des sols prélevés (communication orale, M. Jannoyer, 12/01/2012).

En définitive, forts des résultats obtenus lors de l'étude 2006-2008, le protocole de laboratoire mis en œuvre par le brgm a permis de programmer un nombre d'expérimentations plus important que celui prévu initialement, à savoir : 112 combinaisons sols/molécules (glyphosate, chlordécone, propiconazole, 2,4-D, S-métolachlore, diuron et oxamyl sur 8 sols) et 28 combinaisons ZNS/molécules (7 molécules x 4 ZNS).

2.4. PROCESSUS D'ADSORPTION – DÉSORPTION

Les processus d'adsorption sont généralement considérés comme primordiaux dans le devenir des phytosanitaires car ils contribuent à réduire parfois de façon importante la quantité de produits phytosanitaires susceptible d'être lessivée vers les eaux souterraines.

Sur des solides préalablement séchés, broyés et tamisés les processus d'adsorption et de désorption sont étudiés suivant des protocoles normalisés définis à l'échelle internationale, ce qui permet la comparaison des résultats obtenus pour différents sols et molécules (OCDE 106, 2000).

Pour la caractérisation de l'adsorption, une quantité de solide (généralement 5 g) est mise en contact avec une solution dont la concentration en produit phytosanitaire est connue. Après agitation (généralement plusieurs heures), l'échantillon est centrifugé et la concentration du surnageant est déterminée. La différence entre la concentration initiale et la concentration du surnageant correspond à la concentration adsorbée.

Préalablement à cette expérimentation, des cinétiques de sorption sont réalisées de manière à estimer la durée nécessaire pour qu'un équilibre soit atteint entre la concentration dans la phase liquide et la concentration sur la phase solide (autrement dit, il s'agit de déterminer au-delà de quelle durée, la quantité de phytosanitaire adsorbée n'augmente plus de manière significative). Cette durée est souvent de l'ordre de 24 à 48 heures. De la même façon, le ratio entre les phases solide et liquide est optimisé.

Connaissant la durée nécessaire à l'obtention d'un équilibre, des isothermes d'adsorption sont réalisés. Des échantillons de solides sont placés avec des solutions de concentrations variables. La relation entre la concentration sur le solide et la concentration dans le liquide permet de déterminer la constante d'adsorption du produit phytosanitaire étudié.

Cette constante permet, notamment par comparaison avec d'autres molécules, d'estimer l'aptitude ou non du phytosanitaire à être retenu sur le solide.

La désorption est le processus inverse de la sorption. Après adsorption du produit phytosanitaire, le solide est mis en contact avec de l'eau sans phytosanitaire. Il s'agit en fait d'apprécier la faculté du phytosanitaire à être remobilisé par l'eau. Ce processus est, comme l'adsorption, non instantané. La désorption est généralement non totale. Plusieurs extractions successives peuvent être réalisées de manière à caractériser l'évolution de la désorption. Dans le cadre de cette étude, ce processus n'a pas pu être étudié.

L'adsorption est généralement fortement corrélée à la teneur en matière organique des sols, ce qui conduit souvent à considérer qu'au-delà du premier mètre de sol – c'est-à-dire quand la teneur en matière organique est très faible – l'adsorption devient négligeable. Dans les sols pauvres en matière organique, l'adsorption peut être corrélée à la teneur en argiles. Enfin, dans d'autres cas, l'adsorption sur les oxydes et hydroxydes du sol peut être non négligeable.

2.5. BIODÉGRADATION

Dans les sols, la biodégradation est généralement considérée comme un processus majeur susceptible de réduire considérablement la quantité de produit phytosanitaire susceptible de migrer vers les eaux souterraines. Bien qu'elle soit probablement plus réduite que dans les sols, la biodégradation peut, dans certains cas, avoir également lieu dans la zone non saturée plus profonde.

La teneur en eau du sol et la température sont deux paramètres influençant fortement la biodégradation. La mise en œuvre de l'expérimentation en laboratoire se fait donc sous conditions contrôlées de température et d'humidité. L'expérimentation s'appuie sur le guide méthodologique européen (FOCUS, 2006).

De manière schématique, une quantité de sol est humectée ou séchée afin d'atteindre une teneur en eau choisie. Le solide est dopé avec une solution de concentration en phytosanitaire connue. L'échantillon est placé dans un récipient hermétique lui-même placé à l'abri de la lumière et dans un milieu à température constante et contrôlée. À différentes dates, l'échantillon est analysé pour déterminer la concentration sous forme de molécule mère ou sous forme de métabolites.

Lorsqu'il est possible de travailler avec une molécule marquée au carbone 14, le suivi de la dégradation ou de la minéralisation (c'est-à-dire la dégradation totale de la molécule) est possible par le suivi des émissions de CO₂ radioactif, selon la position des carbones marqués dans la structure de la molécule.

Le suivi de la minéralisation totale n'est possible que via l'usage de molécules marquées au carbone 14. Il est toutefois possible de suivre la biodégradation d'un phytosanitaire non marqué au ¹⁴C mais l'expérimentation est plus longue et peut s'avérer moins fiable si le dosage des molécules sur les sols est complexe et délicate. Par exemple, pour le chlordécone, malgré la mise au point d'une technique analytique adapté aux sols martiniquais (Amalric et al., 2006), la précision de la mesure pourrait affecter la qualité des résultats d'autant que la constante de demi-vie est sans doute très longue.

D'autre part, en l'absence de molécules marquées, il est souvent nécessaire de travailler avec des concentrations en phytosanitaires plus importantes qu'avec des molécules marquées. Les "fortes" concentrations utilisées peuvent dans certains cas introduire un biais dans la détermination du t_{1/2} (ou DT₅₀). En effet, dans certains cas, un effet toxique peut être constaté, retardant la mise en action des micro-organismes. La réalisation de ce type d'expérimentation en l'absence de molécule marquée est toutefois envisageable mais doit être considérée au cas par cas afin de bien mesurer le risque d'obtenir des résultats peu précis et peu fiables.

Dans une optique de modélisation, les expérimentations sont généralement menées pour différentes teneurs en eau et températures dans le but d'apprécier et de quantifier l'influence de ces deux facteurs sur la biodégradation. Dans le cas présent, une seule température et une seule teneur en eau ont été testées.

À l'issue de ces expérimentations, il est possible de déterminer la constante de demi-vie de la molécule qui correspond à la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité de phytosanitaire appliquée soit dégradée. Selon le marquage de la molécule, on obtiendra un temps de demi-vie de dégradation ou de minéralisation.

2.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption (25°C) sont déterminées sur six points avec des teneurs initiales dans le liquide de 0.01 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.25 ; 0.5 et 1 mg/L. Le rapport liquide solide choisi est de 2 à savoir 5 g de sol et 10 g de solution. Les solutions de produits phytosanitaires sont préparées dans du CaCl₂ 0.01M pour favoriser la floculation du complexe argilo-humique. Les tests préalables ont permis de montrer qu'un temps de contact de 24 h est adapté.

2.6.1. Sols de surface (0-30 cm) et sub-surface (30-60 cm)

L'examen des constantes de sorption montre une forte diversité des résultats entre les molécules et entre les sols (Illustration 5). Toutefois, un schéma général peut être décrit pour l'ensemble des sols.

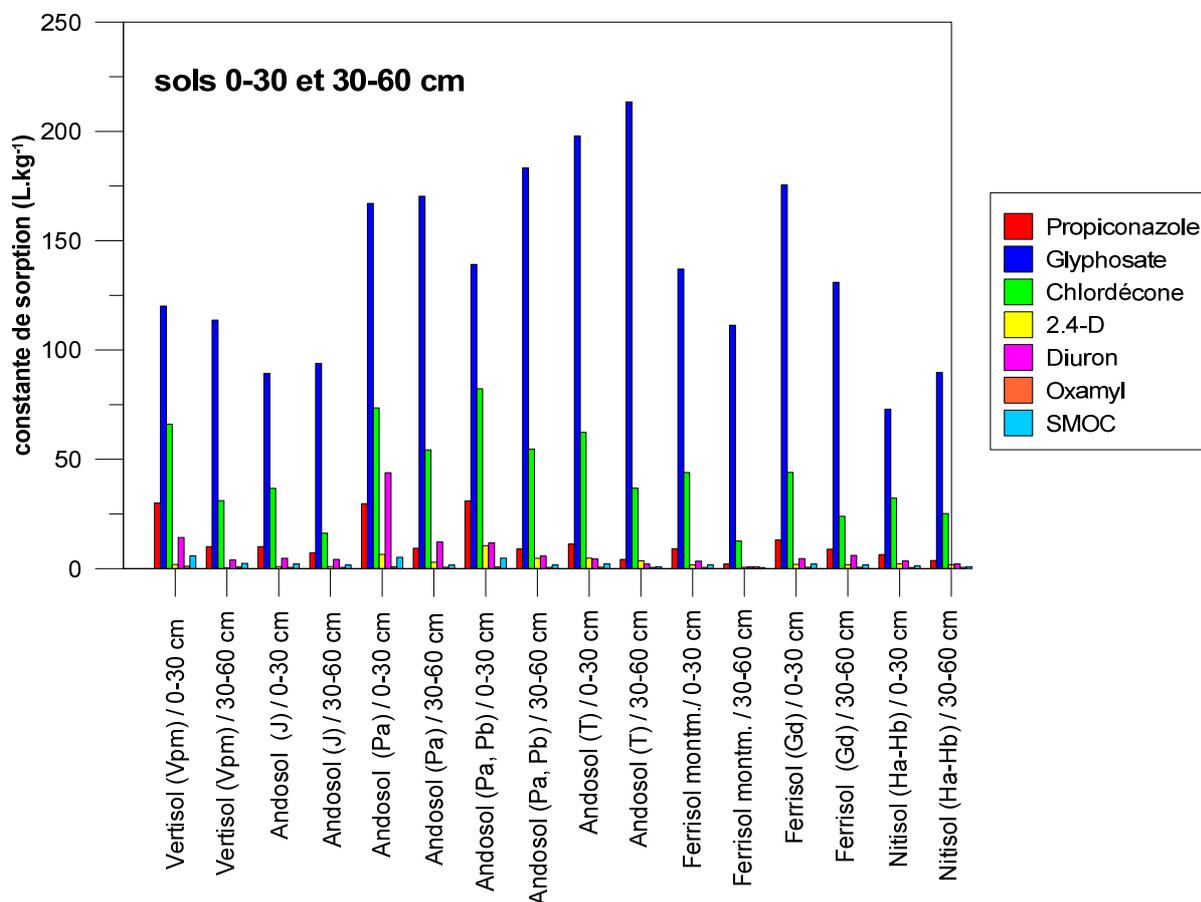


Illustration 5 : Constantes d'adsorption des 7 molécules étudiées sur 8 horizons 0-30 cm et 8 horizons 30-60 cm

En effet, quel que soit l'horizon de sol considéré, l'ordre d'importance de la sorption est toujours le même : **oxamyl < (2,4-D / S-métolachlore) < diuron < propiconazole < chlordécone < glyphosate**. Dans le détail, pour 9 horizons de sols, la constante d'adsorption du 2,4-D est inférieure à celle du S-métolachlore alors que c'est l'inverse pour 7 horizons de sols.

D'un point de vue statistique, la comparaison des constantes de sorption (test non paramétrique de Kruskal-Wallis suivi d'une comparaison multiple par paire) montre que les constantes de sorption du S-métolachlore et du 2,4-D ont la même variance alors que les différences sont significatives entre toutes les autres molécules.

En revanche, pour un sol donné, l'ordre d'adsorption peut différer d'une molécule à une autre. Pour les 2 horizons d'un même sol, l'adsorption est généralement plus importante dans l'horizon de surface (0-30 cm) que dans l'horizon plus profond (30-60 cm). Toutefois cette règle n'est pas absolue puisque, par exemple, pour 5 sols sur 8, la constante d'adsorption du glyphosate est plus importante pour l'horizon 30-60 cm.

Compte-tenu du nombre d'échantillons étudiés, la recherche des facteurs clés gouvernant l'adsorption est entreprise. Pour cela, un test statistique de corrélation (test de Pearson) est réalisé en prenant en compte les constantes de sorption, la teneur en carbone organique, les teneurs en argiles, sables et limons, le pH_{eau} , le pH_{KCl} , et la capacité d'échanges cationiques.

Il apparaît ainsi que les **constantes de sorption du S-métolachlore, du propiconazole et du diuron sont significativement corrélées à la teneur en carbone organique** du sol et qu'il s'agit du seul facteur corrélé à cette constante. Toutefois, bien que statistiquement significative, la corrélation est limitée (r compris entre 0.53 et 0.62 - Illustration 6). Il est donc possible qu'un autre facteur puisse impacter l'adsorption sans qu'il soit ici possible de le mettre en évidence.

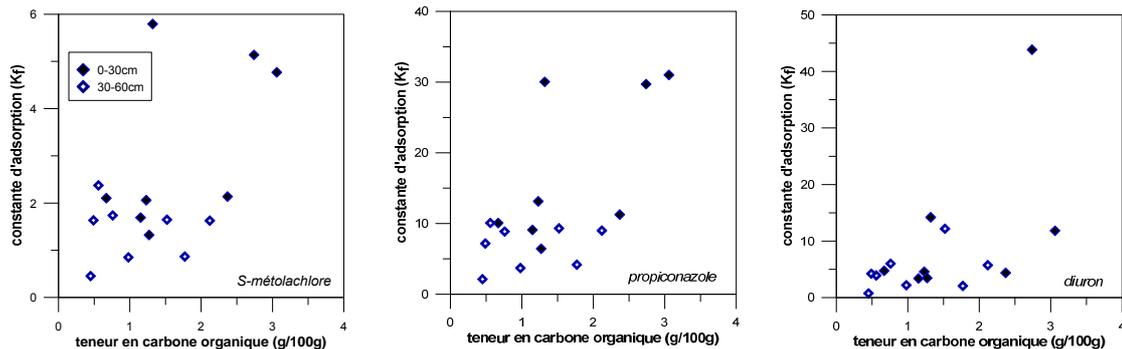


Illustration 6 : Constantes d'adsorption du S-métolachlore, propiconazole et diuron vs. teneur en carbone organique pour les 16 horizons de sols étudiés (symbole plein = horizon 0-30 cm ; symbole creux = horizon 30-60 cm)

En ce qui concerne **la chlordécone et le 2,4-D**, la constante d'adsorption est fortement corrélée à la teneur en carbone organique (r compris entre 0.88 et 0.94) et dans une moindre mesure mais toujours statistiquement de façon significative, est inversement corrélée à la teneur en argile (r compris entre -0.55 et -0.59).

La constante de sorption du glyphosate est positivement corrélée aux teneurs en carbone organique et limon et anti-corrélée à la teneur en argile. Enfin, **la constante d'adsorption de l'oxamyl** n'est corrélée à aucun des facteurs testés ici. Rappelons que l'adsorption de l'oxamyl est très limitée.

Il convient de rappeler que la détermination des granulométries pour les sols tropicaux peut être délicate. Notamment dans le cas des andosols, la détermination de la teneur en argile est sujette à caution. Par conséquent, la recherche de corrélation entre la constante d'adsorption et les différentes fractions granulométriques est à considérer avec prudence.

Dans la mesure où les facteurs clés de l'adsorption sont similaires pour certaines molécules, de façon attendue, la comparaison statistique des constantes d'adsorption montre que propiconazole, diuron et S-métolachlore sont fortement corrélés même si les valeurs absolues de ces constantes peuvent être très différentes (Illustration 7). De la même façon, les constantes d'adsorption de la chlordécone et du 2,4-D sont fortement corrélées. La constante d'adsorption du glyphosate n'est pas corrélée de façon significative à une autre constante. Il est donc possible de discriminer ces trois groupes en considérant que l'adsorption est tributaire de facteurs (ou d'une combinaison de facteurs) différents. L'oxamyl constitue un 4^{ème} groupe pour lequel, du fait d'une adsorption limitée, aucun facteur clé n'a pu être identifié.

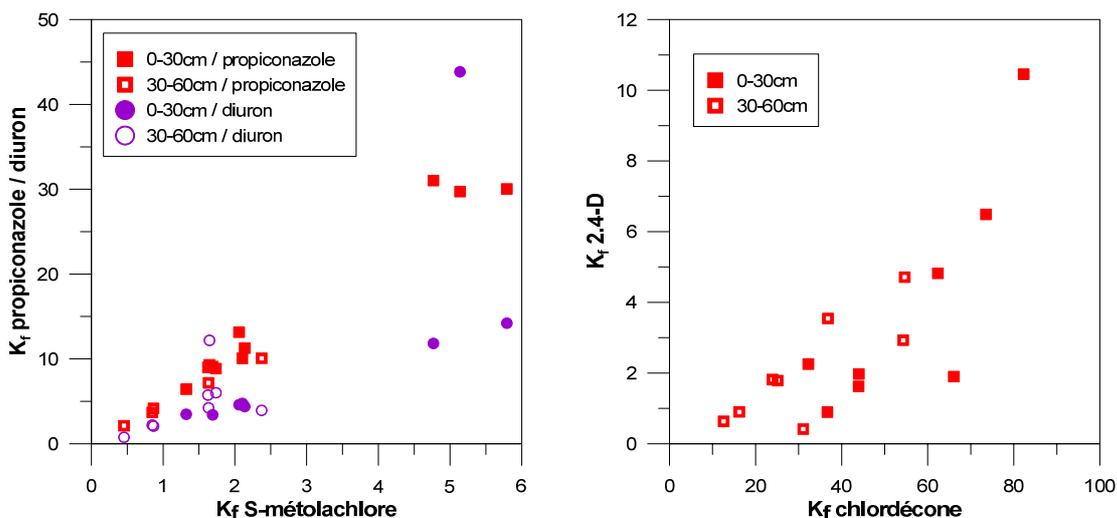


Illustration 7 : Corrélations entre constantes d'adsorption

Si une règle générale se dessine dans l'importance des constantes d'adsorption des différentes molécules, quel que soit le sol, il est plus difficile de trouver un schéma général permettant de comparer les sols entre eux. En effet, pour une molécule donnée, l'importance de l'adsorption (classement du sol présentant le plus d'adsorption vers le sol présentant le moins d'adsorption) est variable.

Cela s'explique probablement par le fait que les facteurs majeurs gouvernant l'adsorption sont différents selon les molécules (comme décrit précédemment). Un classement unique ne peut donc être proposé. On notera toutefois que, globalement pour les horizons 0-30 cm, le nitisol correspond à la constante d'adsorption la plus faible, quelle que soit la molécule.

À l'exception de l'oxamyl, l'adsorption des 6 autres molécules est contrôlée fortement ou modérément par la teneur en carbone organique. Il est donc possible de normaliser la constante d'adsorption spécifique au sol testé à l'aide de cette fraction en carbone organique (Illustration 8 et Illustration 9). Le K_{oc} de l'oxamyl calculé est donné à titre indicatif mais doit être considéré avec prudence.

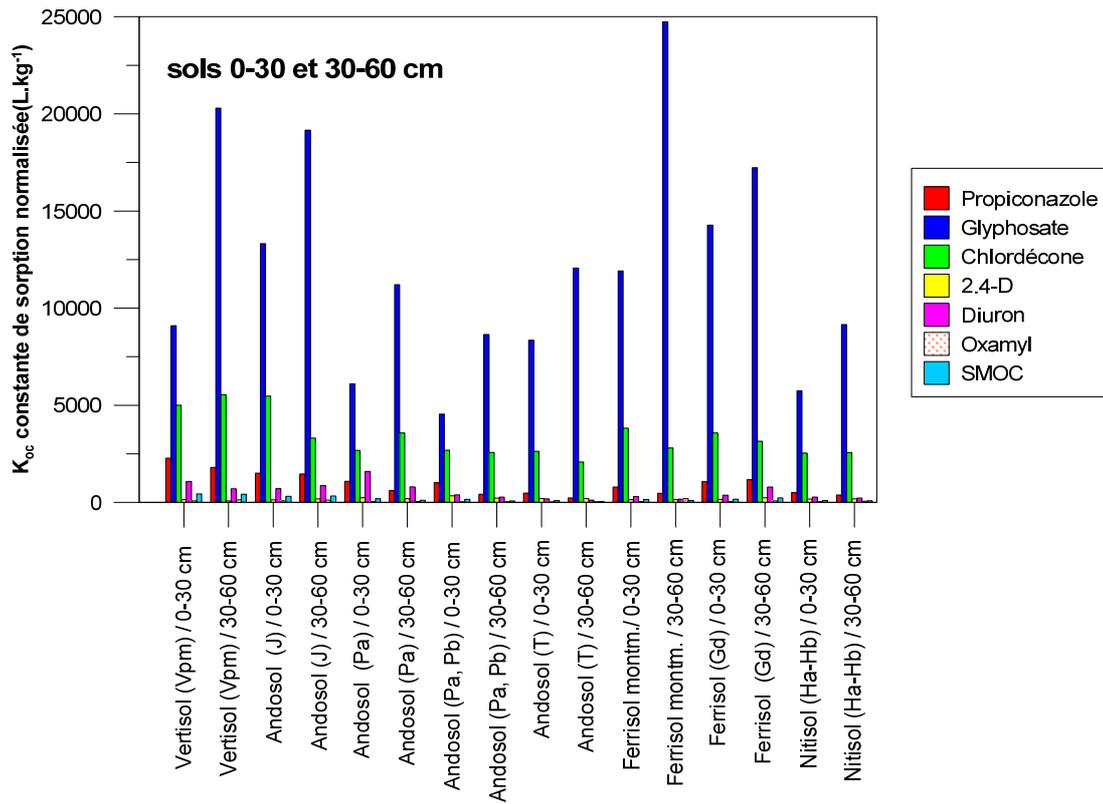


Illustration 8 : Constantes d'adsorption K_{oc} obtenues pour les 7 molécules et les 16 horizons de sols étudiés (voir dans le texte les réserves émises sur l'oxamyl)

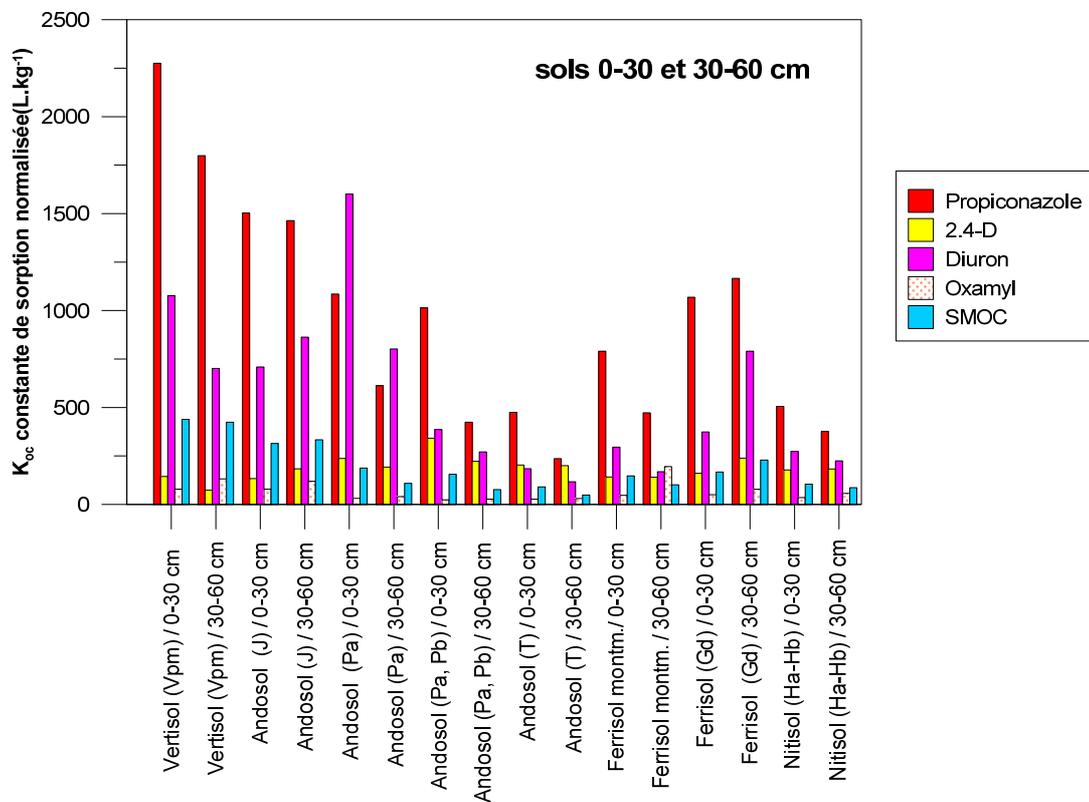


Illustration 9 : Zoom sur les plus faibles constantes d'adsorption K_{oc} obtenues (voir dans le texte les réserves émises sur l'oxamyl)

Le glyphosate et la chlordécone sont très fortement adsorbées, rendant un transfert sous forme dissoute peu probable. En revanche, d'autres modalités de transfert pourraient exister sans qu'on puisse, aujourd'hui, les décrire. Pour les autres molécules, il apparaît que la valeur du K_{oc} n'est pas unique mais est sol-dépendante. Malgré la gamme de valeurs existant pour chaque molécule, les situations sont contrastées entre les molécules. L'utilisation, dans un objectif de spatialisation des données, d'une valeur moyenne ou médiane devrait permettre de décrire ces contrastes.

2.6.2. Solides de la zone non saturée

Les données sur les matériaux géologiques disponibles dans la littérature sont extrêmement limitées. Toutefois, compte-tenu de l'importance de l'épaisseur de la zone non saturée, il est important de caractériser d'éventuelles interactions pouvant impacter le transfert des substances.

Deux difficultés peuvent être mentionnées, pouvant expliquer pour partie l'absence de données sur ces matériaux. La première concerne la difficulté de collecte des matériaux. Dans le cas présent, les matériaux ont été collectés à la faveur de fronts de taille (carrières en exploitation pour l'andésite et la ponce, carrières abandonnées pour la nuée ardente et l'altérite). La deuxième difficulté concerne la mise en œuvre des expérimentations. En effet, selon le protocole standardisé il convient de mettre en suspension le sol étudié pendant plusieurs heures. Pour les matériaux géologiques indurés, cela est évidemment problématique. Le choix a donc été fait de les broyer pour obtenir une fraction inférieure à 2mm. L'avantage de cette approche est de pouvoir avoir un échantillon homogène et la mise en agitation. L'inconvénient est de modifier profondément la surface spécifique du matériau, ce qui peut potentiellement impacter l'adsorption. Ce dernier point est particulièrement vrai pour l'andésite saine où l'eau ne circule qu'à la faveur des fissures pouvant être oxydées et/ou tapissées de dépôts argileux.

Les résultats obtenus (Illustration 10) montrent que pour les 4 matériaux géologiques, la constante de sorption est faible pour 6 des 7 molécules étudiées. En effet, le glyphosate se distingue avec une adsorption importante notamment sur l'altérite (lave totalement argilisée), cette constante d'adsorption étant d'ailleurs supérieure à celle obtenue pour les différents sols. La CEC importante (11.8 meq/100 g) et la teneur en argile (17.4 g/100 g) de l'altérite pourraient expliquer cette forte adsorption.

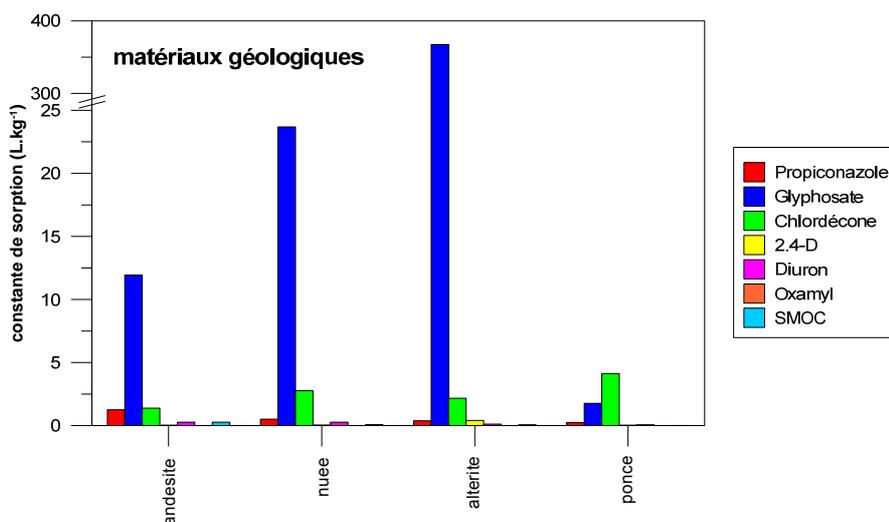


Illustration 10 : Constantes de sorption des 7 molécules étudiées sur 4 matériaux géologiques

À cette exception près (glyphosate – altérite), pour toutes les molécules, l'adsorption déterminée pour les matériaux géologiques est toujours inférieure à celles qui a été déterminée pour les 8 sols (horizons 0-30 et 30-60 cm).

Comme pour les sols, **pour un matériau géologique donné, l'adsorption décroît dans le sens :**

glyphosate > chlordécone > propiconazole

Pour les autres molécules, l'ordre d'importance de la constante de sorption est dépendant du matériau géologique.

2.7. DÉGRADATION DES MOLÉCULES

L'objectif de l'expérimentation est de suivre la dégradation partielle ou totale, c'est-à-dire la minéralisation des molécules étudiées à savoir la disparition suite à leur passage d'une forme organique à une forme inorganique. Dans le cas présent, c'est le suivi de l'émission de CO₂ qui permet de caractériser la dégradation ou la minéralisation. Le CO₂ produit est piégé dans la soude et l'utilisation des molécules marquées au ¹⁴C permet de suivre aisément cette production puisqu'il s'agit d'en mesurer l'activité ¹⁴C à pas de temps fixés.

Compte-tenu du nombre de couples molécules-sols, les expérimentations ont été réparties en 2 séries :

- la série 1, d'une durée de 127 jours, porte sur le 2.4-D, l'oxamyl, le glyphosate, le S-métolachlore pour les 16 horizons de sols (2 horizons x 8 sols différents) ;
- la série 2, d'une durée de 106 jours, porte sur la chlordécone et le diuron pour les 16 horizons de sols et pour les 7 molécules sur les 4 solides de la zone non saturée ;

Compte-tenu de la difficulté technique à préparer les échantillons et devant le risque non nul d'avoir engendré une contamination microbienne lors du broyage des échantillons (matériaux très durs n'ayant pas pu être traités manuellement), il a été décidé de ne pas présenter les résultats obtenus pour les solides de la zone non saturée.

2.7.1. Modèles d'ajustement de la cinétique de dégradation

La demi-vie de disparition ou de dégradation DT₅₀ correspond à la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité de pesticide appliquée ait disparue. Toutefois selon la technique de mesure retenue (suivi de la quantité de CO₂ émise traduisant la minéralisation ou mesure de la concentration du pesticide sur le solide), l'estimation peut être très différente. En effet, si le pesticide est dégradé en métabolites stables, le suivi de la concentration sur le sol donnera une DT₅₀ courte alors que le suivi de la minéralisation donnera une DT₅₀ plus longue. Il est donc important de garder à l'esprit comment la demi-vie est déterminée. En toute rigueur, le terme de demi-vie de minéralisation devrait être utilisé dans des expérimentations telles qu'elles ont été menées ici pour la plupart des molécules (marquées sur le cycle par exemple).

La durée ou le temps nécessaire à la production d'une quantité de ¹⁴CO₂ correspondant à la moitié de la quantité de ¹⁴C initialement apportée par le pesticide est appelée durée de demi-vie de minéralisation DT₅₀. En réalité, comme discuté précédemment, les processus de sorption et de dégradation entrent en compétition et il est très rare d'obtenir 100% de minéralisation même si l'expérimentation est menée sur une très longue période. L'estimation de la demi-vie ne

s'effectue alors pas par rapport à la quantité totale appliquée mais par rapport à la quantité maximale minéralisée c'est-à-dire la valeur palier qui est atteinte.

Quand une réaction suit une cinétique de premier ordre, sa vitesse est proportionnelle à la concentration du pesticide réagissant. La cinétique de disparition est décrite de la manière suivante d'un point de vue théorique :

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

Avec C_0 : concentration initiale à t (temps en jours) = 0

k : constante de disparition (j^{-1})

Pour chacun des cas étudiés ici, les données mesurées pour les triplicats ont été utilisées et ajustées à la loi correspondant à la formation d'un produit suivant une cinétique d'ordre 1. En effet, le suivi des émissions de CO₂ est assimilé à la formation d'un composé. La biodégradation est également théoriquement décrite par cette loi. C'est pourquoi seuls les résultats dans les sols non stériles (dans lesquels la dégradation est liée à l'action des micro-organismes) ont été modélisés.

La relation est la suivante : $M_t = M_0(1 - \exp^{-kt})$

Avec M_t = dégradation au temps t (%)

M_0 = pourcentage de dégradation quand le temps approche l'infini

k = constante de dégradation d'ordre 1 (j^{-1})

t = temps (j)

Après détermination de k , la demi-vie ($t_{1/2}$ ou DT_{50}) a été estimée suivant la relation $t_{1/2} = \ln 2/k$.

Bien que la dégradation des pesticides soit très souvent décrite à l'aide d'une cinétique d'ordre 1, ce modèle n'apparaît pas toujours le plus adapté. Si la formation du composé implique la mise en jeu de 2 voies de cinétique d'ordre 1, la relation devient :

$$M_t = M_{0_1} \times (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + M_{0_2} \times (1 - e^{-k_2 \cdot t})$$

Avec M_{0_1} et M_{0_2} décrivent la proportion de dégradation/minéralisation allouée à chacune des voies de production à cinétique d'ordre 1.

k_1 et k_2 sont les constantes respectives des voies de dégradation/minéralisation d'ordre 1.

Bien que moins fréquemment usité que la cinétique d'ordre 1, ce modèle a déjà été utilisé pour décrire la minéralisation de la métribuzine (Henriksen et al., 2004) ou du glyphosate (Stenrod et al., 2006 ; Zablotowicz et al., 2009). La première cinétique d'ordre 1 est généralement interprétée comme la minéralisation de la molécule en solution facilement accessible aux microorganismes. La deuxième cinétique est interprétée quant à elle, soit comme la minéralisation de la molécule qui se désorbe lentement, soit comme la minéralisation directe de la molécule adsorbée plus difficilement accessible (Schnürer et al., 2006 ; Zablotowicz et al., 2009).

Enfin, dans certains cas, la courbe cumulée de $^{14}\text{CO}_2$ peut être ajustée suivant le modèle de Gompertz :

$$Y = a \exp\{-\exp[-k(t - t_i)]\}$$

Avec a = plateau ou pourcentage maximum de minéralisation/dégradation

t_i = abscisse du point d'inflexion de la courbe

k = la constance de dégradation ou de minéralisation

t = le temps.

Rodriguez-Cruz et al. (2006) travaillant sur des sols de surface (0-15 cm) et des horizons plus profonds (50-60 cm) ont étudié la minéralisation de l'isoproturon, la bentazone et le mecoprop-p. Les ajustements réalisés à l'aide du modèle de Gompertz révèlent des temps de latence plus ou moins longs selon les sols et les molécules.

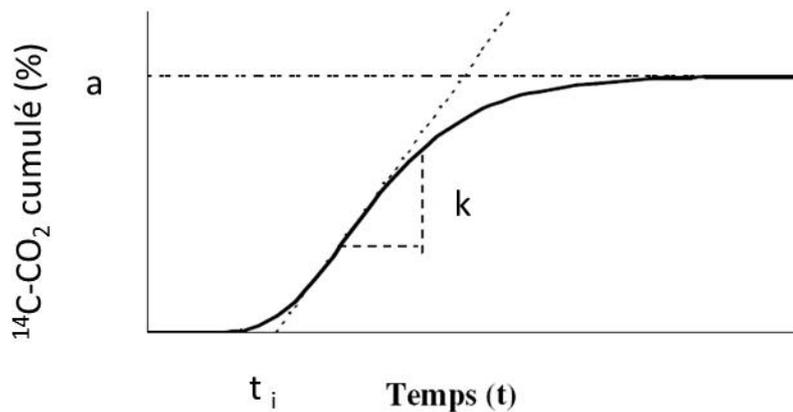


Illustration 11 : Courbe de Gompertz et paramètres associés

Bouseba et al. (2009) ont utilisé le modèle de Gompertz modifié pour décrire la minéralisation du 2.4D dans 3 sols algériens (0-15 cm). El Sebaï et al. (2010) travaillant sur des sols français de vignoble ayant subi des applications régulières de diuron, ont également utilisé ce même modèle pour décrire la minéralisation du diuron. De la même façon, Zablotowicz et al., (2007) travaillant sur la minéralisation de l'atrazine dans des sols exposés chaque année ou de manière rotationnelle ont utilisé le modèle de Gompertz.

Il convient de rappeler que le groupe de travail européen FOCUS, dans son document guide pour l'établissement de cinétiques de dégradation décrit également plusieurs modèles de dégradation allant de la cinétique d'ordre 1 aux modèles décrivant un temps de latence (lag-phase). Lorsque les données expérimentales sont décrites par ces derniers modèles, il est proposé de réaliser une nouvelle estimation du temps de demi-vie pouvant être réintroduite dans les modèles d'ordre 1 (Focus, 2006).

2.7.2. Les résultats obtenus

Pour les sols bruts et toutes les molécules, le premier modèle d'ajustement de la minéralisation (courbe cumulée du $^{14}\text{CO}_2$) testé correspond à la cinétique d'ordre 1. Lorsque le résultat ne paraissait pas suffisant, le modèle de Gompertz a été testé.

Au final, les deux modèles sont utilisés pour décrire la dégradation des molécules :

- les dégradations de l'oxamyl et du glyphosate suivent une cinétique d'ordre 1 quel que soit le sol et l'horizon ;
- les dégradations du propiconazole, du S-métolachlore et du diuron suivent le modèle de Gompertz ;
- la dégradation du 2,4-D suit une cinétique d'ordre 1 pour les 8 horizons de surface et le modèle de Gompertz pour les horizons 30-60 cm.

Après 106 jours d'expérimentation, la quantité de $^{14}\text{CO}_2$ émise pour les sols traités avec la chlordécone est de l'ordre de 1%. Il n'y a donc pas de minéralisation significative. **Aucun modèle ne peut donc être ajusté pour la chlordécone.**

Les sols sur 0-30 cm

Pour l'oxamyl, le glyphosate et le 2,4-D qui suivent une cinétique d'ordre 1 pour les sols de surface 0-30 cm, un temps de demi-vie (DT_{50}) peut donc être calculé ainsi que la quantité totale minéralisable (plateau). L'illustration 12 montre que les situations sont différentes. Ainsi, l'oxamyl montre une minéralisation importante (80 à 99% de la quantité appliquée). Le 2,4-D présente des valeurs allant de 34 à 58 % alors que le glyphosate présente une fourchette très large (1.9 à 58.5 %). Ces valeurs sont à rapprocher de la constante de sorption de chaque couple sol/molécule. Ainsi, la très faible adsorption de l'oxamyl quel que soit le sol le rend susceptible d'être dégradé. Pour le glyphosate, les constantes de sorption dans les horizons 0-30 cm fluctuent de 73 (Rivière Lézarde) à 198 L.kg^{-1} (Gros Morne). Si on admet que l'adsorption des molécules les rend moins sujettes à la dégradation, la plus forte quantité minéralisée pour Rivière Lézarde et la plus faible valeur minéralisée pour Gros Morne sont cohérentes.

Les demi-vies présentent également une forte disparité entre ces 3 molécules mais aussi, pour une molécule donnée, d'un sol à un autre. Cette variabilité peut être liée à l'historique des pratiques sur les parcelles échantillonnées. En effet, il est connu que des traitements répétés avec la même molécule ou une molécule de la même famille peuvent conduire à une adaptation microbienne. Cette adaptation peut se traduire par une dégradation accélérée. Dans notre étude, il n'est pas possible d'obtenir des informations détaillées sur les pratiques anciennes. En conséquence, cette piste ne peut pas être explorée pour tenter d'expliquer les différences.

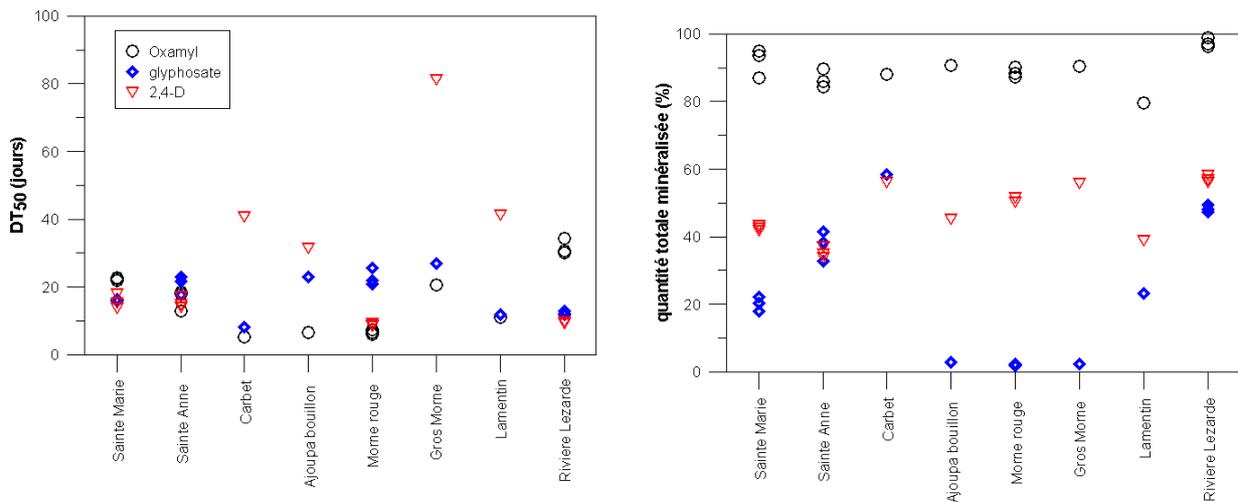


Illustration 12 : Temps de demi-vie et quantité totale minéralisée de l'oxamyl, du glyphosate et du 2,4-D pour les 8 sols 0-30 cm (4 des 8 sols ont été traités en triplicats)

Pour les molécules présentant un meilleur ajustement suivant le modèle de Gompertz, les 3 paramètres nécessaires pour décrire ce modèle sont présentés dans l'illustration 13. Bien que la valeur de la constante d'adsorption du diuron est comprise entre celles du S-métolachlore et du propiconazole, la quantité totale minéralisée de diuron est très inférieure à celle des 2 autres molécules. Bazot et al. (2007) précisent que la minéralisation du diuron n'a jamais été démontrée. Deux voies de dégradation biotique ont été mises en évidence : la N-déméthylation ou la transformation en aniline. Le 3,4-Dichloroniline (3,4-DCA) est le métabolite principal. Ces auteurs ont montré que dans la mesure où les micro-organismes capables de transformer le diuron en 3,4-DCA et ceux capables de dégrader le 3,4-DCA sont différents, la présence et la compétition entre les 2 souches peut être un facteur limitant, au moins temporairement, la minéralisation du diuron. De la même façon, Sorensen et al. (2008) rappellent que la biodégradation est la principale voie de dissipation du diuron dans les sols et les eaux. La dégradation s'effectue soit par N déméthylation pour former le DCPMU ou par hydrolyse pour former le 3,4-DCA. Les auteurs démontrent également que l'association de plusieurs souches favorise la minéralisation par rapport à une espèce seule.

Ainsi, la nécessité de disposer de deux souches de micro-organismes différents, qui peuvent potentiellement entrer en compétition, pourrait expliquer le faible taux de minéralisation du diuron (pas de minéralisation significative pour Le Lamentin).

Les temps d'inflexion (temps de latence) sont beaucoup plus variables pour le S-métolachlore que pour les 2 autres substances.

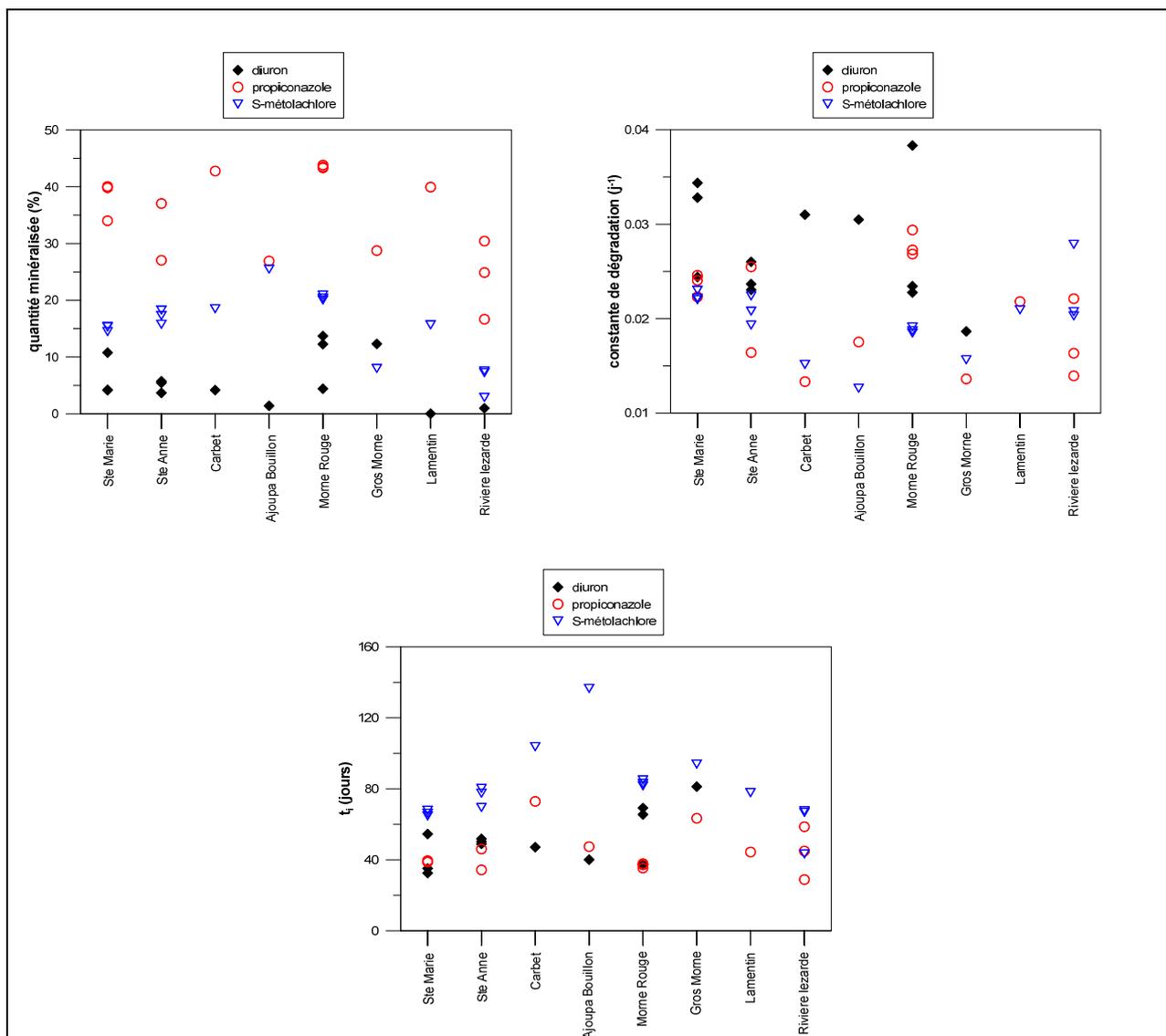


Illustration 13 : Paramètres descriptifs de l'ajustement du modèle de Gompertz pour le diuron, le propiconazole et le S-métolachlore pour les 8 horizons 0-30 cm étudiés (4 des 8 sols ont été traités en triplicats)

Comme indiqué dans le document guide européen utilisé pour l'étude des cinétiques de dégradation, le temps de demi-vie des substances se dégradant suivant un modèle avec un temps de latence peut être recalculé pour correspondre à une cinétique d'ordre 1. Pour le diuron, le propiconazole et le S-métolachlore, les temps de demi-vie sont donc recalculés. La comparaison entre les résultats obtenus pour les 2 modèles est présentée en Illustration 14. Le temps de demi-vie recalculé pour être utilisé de façon comparable à une cinétique d'ordre 1 est inférieur à celui obtenu à partir de l'ajustement de Gompertz. Cela tend également à lisser les différences entre les molécules et pour une molécule donnée, entre les sols.

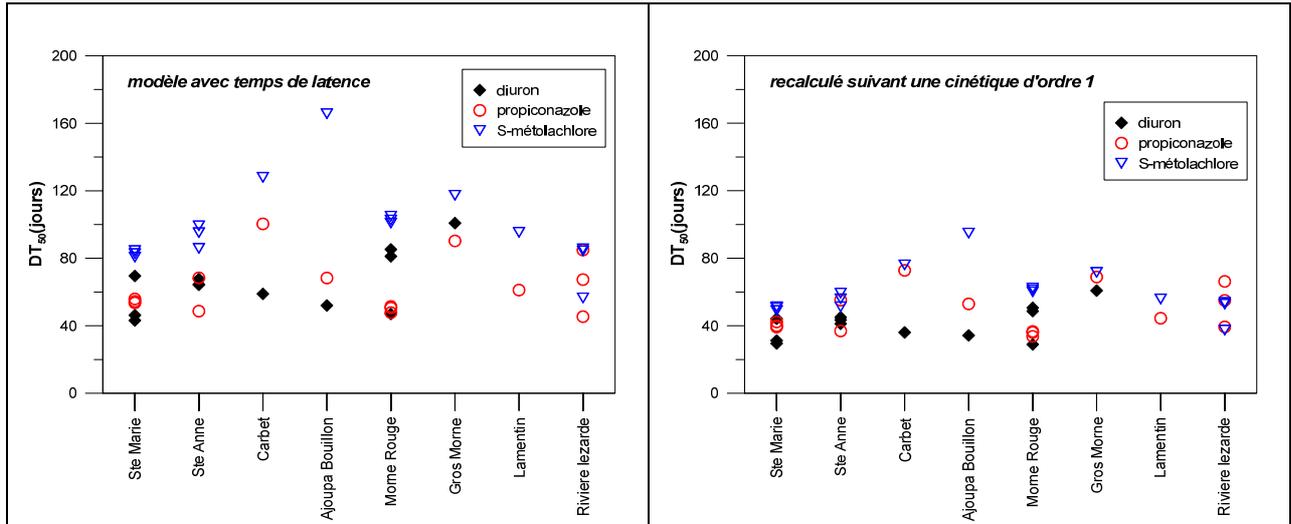


Illustration 14 : Comparaison des temps de demi-vies calculés en prenant en compte le temps de latence et rapportées à une cinétique d'ordre 1 pour les horizons 0-30 cm (certains sols en triplicats)

Bien que les dégradations des molécules suivent un modèle cinétique différent, il est proposé de comparer les demi-vies obtenues pour les 6 molécules pour lesquelles le calcul a été possible (pas de minéralisation de la chlordécone sur la période d'étude). L'illustration 15 présente les données brutes telles qu'obtenues avec le meilleur ajustement alors que dans l'illustration 16, pour les 3 molécules suivant un modèle de Gompertz, le temps de demi-vie a été recalculé pour être comparable à une cinétique d'ordre 1.

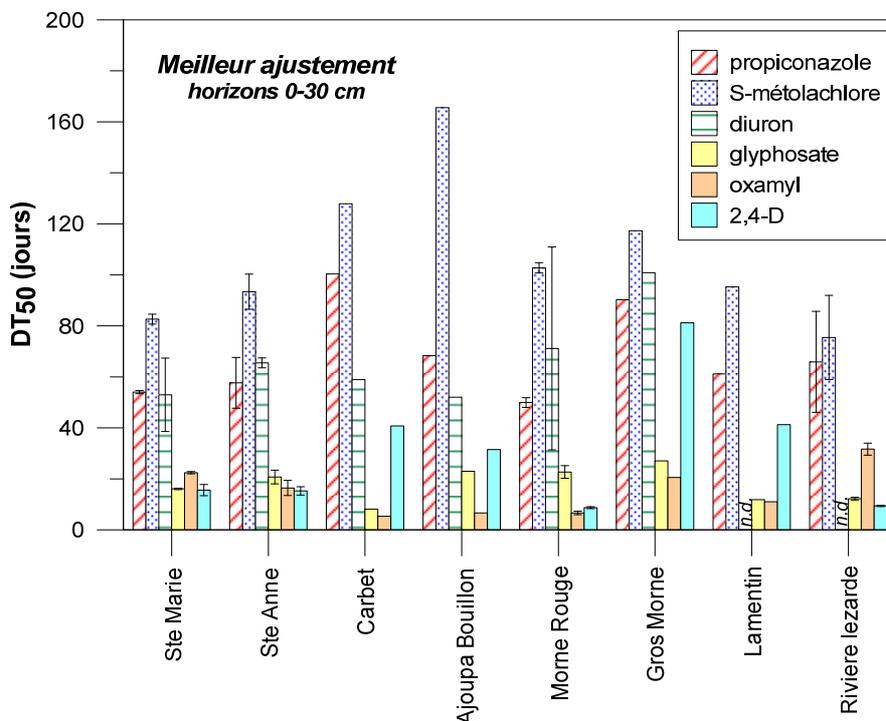


Illustration 15 : Comparaison des temps de demi-vie obtenus pour les 6 molécules dans les horizons 0-30 cm (couleur en plein = cinétique d'ordre 1 ; figuré = modèle de Gompertz ; n.d. = non déterminé car dégradation non significative ; 4 sols en triplicats)

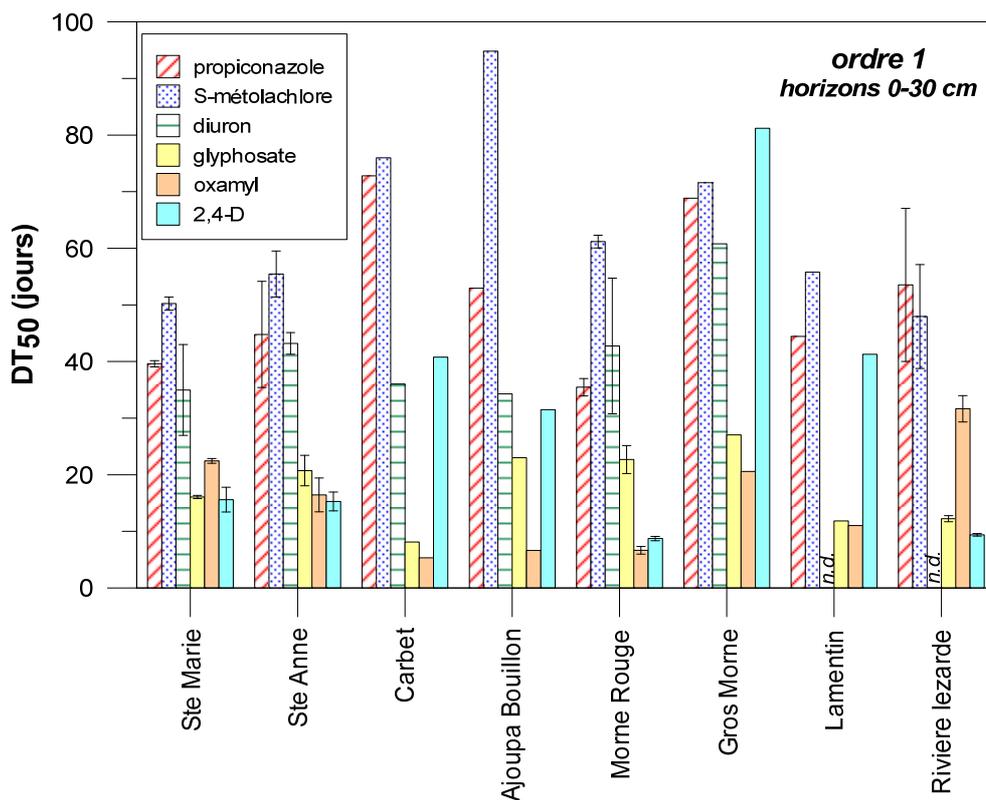


Illustration 16 : Comparaison des temps de demi-vie obtenus pour les 6 molécules directement ou recalculés suivant une cinétique d'ordre 1 (couleur en plein = cinétique d'ordre 1 ; figuré = donnée recalculée depuis l'ajustement du modèle de Gompertz ; n.d. = non déterminé car dégradation non significative)

Quel que soit le mode de détermination de la DT_{50} , il apparaît difficile de tirer une règle générale puisque les temps de demi-vie les plus courts ne sont pas toujours observés dans le même sol et pour une molécule donnée, la gamme des valeurs observées peut être très large. Ces disparités ne sont pas nécessairement étonnantes. Si un sol a reçu régulièrement des applications de la molécule étudiée (ou de la même famille), une adaptation microbienne a pu se produire et concourir ainsi à réduire le temps de demi-vie. Or, dans le cas présent, il n'a pas été possible d'obtenir des informations détaillées sur les pratiques ayant eu cours sur les différentes parcelles échantillonnées.

Toutefois, on peut noter que globalement le propiconazole, le S-métolachlore, le diuron et le 2,4-D dans certains sols ont des demi-vies plus importantes que les 2 autres molécules. Rappelons que le 2,4-D, le diuron et le S-métolachlore sont marqués ^{14}C sur leur cycle. La libération de $^{14}CO_2$ signifie que la molécule a été minéralisée alors que pour le glyphosate et l'oxamyl, cela correspond potentiellement à une dégradation partielle de la molécule. La transformation de la molécule mère en métabolite n'est pas caractérisée ; le temps de demi-vie de dégradation de la molécule mère peut donc être plus court.

Les sols sur 30-60 cm

Pour les horizons 30-60 cm, seules les dégradations de l'oxamyl et du glyphosate suivent une cinétique d'ordre 1 (Illustration 17). Les temps de demi-vies et les quantités dégradées de l'oxamyl et du glyphosate sont variables selon les sols et pour un sol donné, suivant la

molécule. À nouveau, la faible adsorption de l'oxamyl est à rapprocher de l'importante quantité dégradée qui peut atteindre 100 %.

Globalement, pour un sol donné, la demi-vie est équivalente ou plus importante dans l'horizon 30-60 cm que dans l'horizon 0-30 cm. Cela est probablement lié, en partie, à la diminution de la population bactérienne avec le sol.

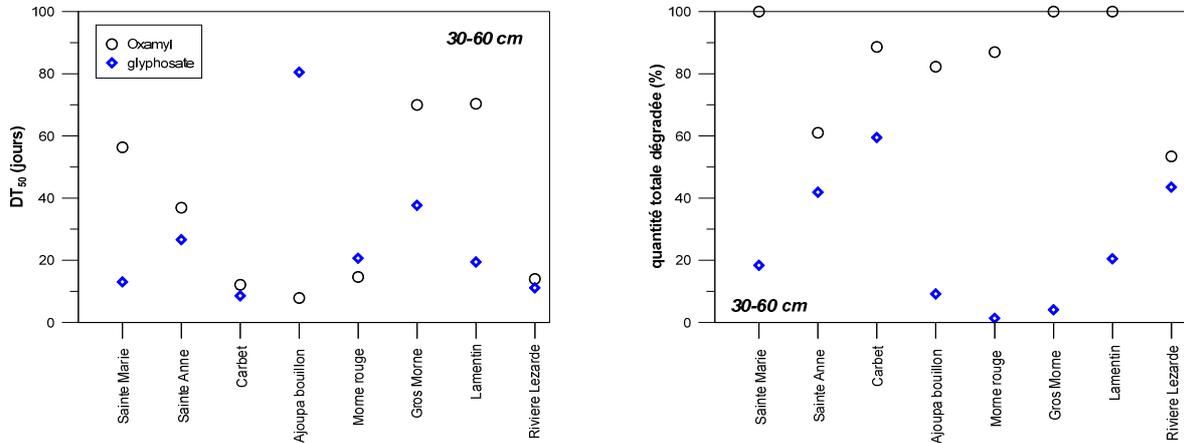


Illustration 17 : Temps de demi-vie et quantité totale minéralisée de l'oxamyl et du glyphosate pour les 8 sols 30-60 cm (un replicat)

Comme pour les horizons de surface, le propiconazole, le S-métolachlore et le diuron ont une dégradation qui peut être décrite par le modèle de Gompertz (Illustration 18). À ces molécules s'ajoute le 2,4-D pour les horizons 30-60 cm. Comme indiqué précédemment, la DT₅₀ suivant une cinétique d'ordre 1 peut être recalculée (Illustration 19)

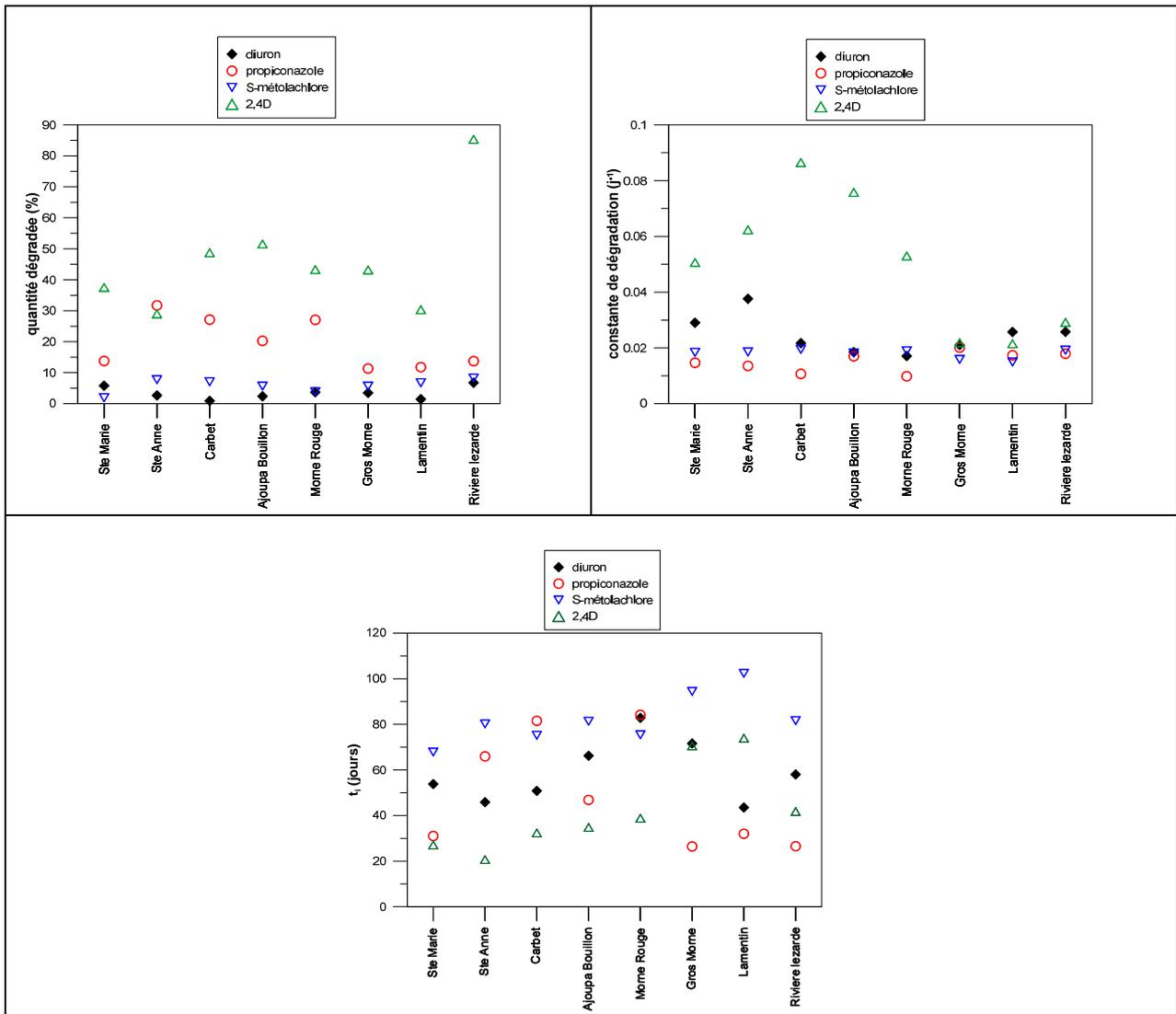


Illustration 18 : Paramètres descriptifs de l'ajustement du modèle de Gompertz pour le diuron, le propiconazole, le S-métolachlore et le 2,4-D pour les 8 horizons 30-60 cm étudiés (1 replicat par sol)

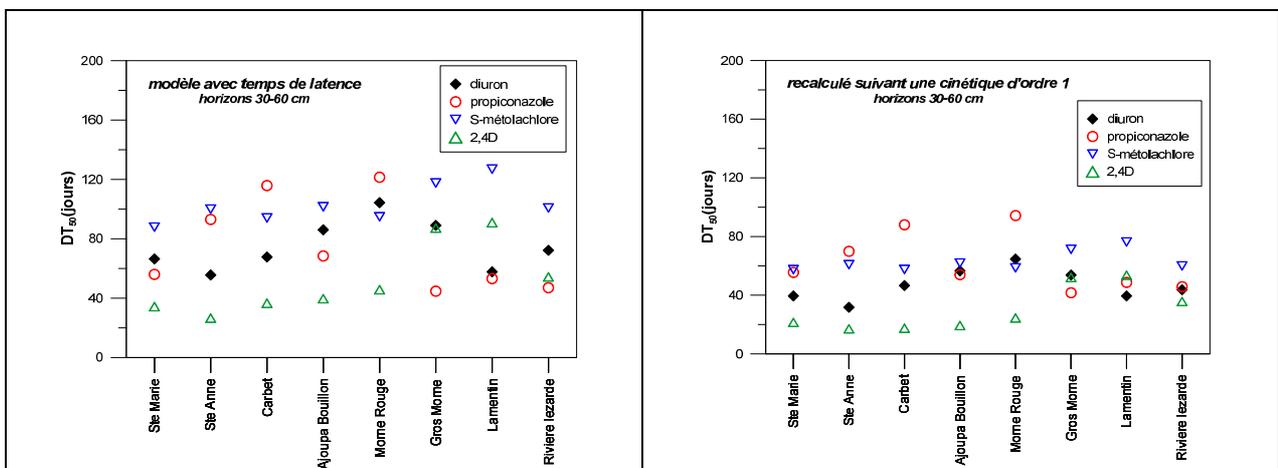


Illustration 19 : Comparaison des temps de demi-vie calculés en prenant en compte le temps de latence et rapportés à une cinétique d'ordre 1 pour les horizons 30-60 cm (1 replicat)

2.7.3. Voies de dégradation pressentie

Dans la littérature, pour certaines molécules des voies de dégradation potentielle sont décrites. Un bref état de l'art est ici présenté.

Cas du 2,4-D

S'appuyant sur les travaux de Young et Oh (2006), Merini et al. (2007) propose le schéma suivant de dégradation biologique du 2,4-D (Illustration 20). Ces auteurs ont montré que après seulement 8 heures, une dégradation abiotique se produit mais qu'elle reste limitée, la dégradation biotique étant prédominante. Le métabolite 2,4-DCP est détecté dans les échantillons stériles et non stériles mais seulement jusque 7 jours suggérant sa dégradation en d'autres métabolites par ces mêmes auteurs.

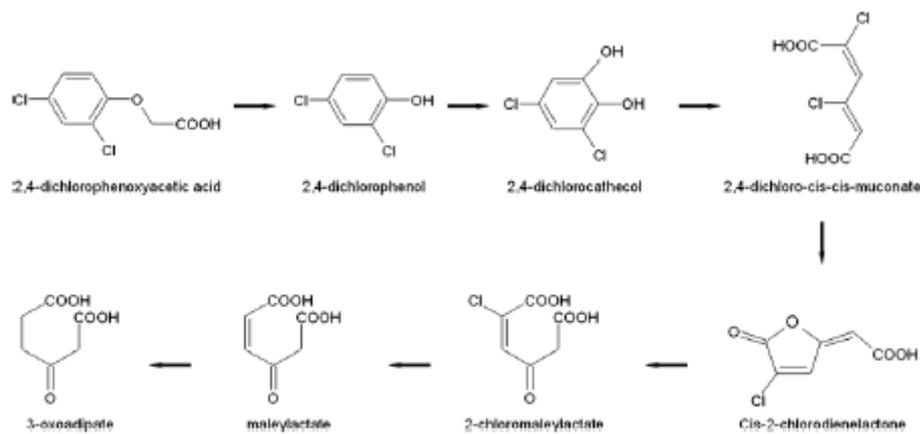


Illustration 20: Voies de dégradation biologique du 2,4-D cité dans Merini et al. (2007)

Cas du diuron

Pour le diuron, les voies de dégradation abiotique (Illustration 21) et biotique (Illustration 22) sont décrites par Giacomazzi et Cochet (2004).

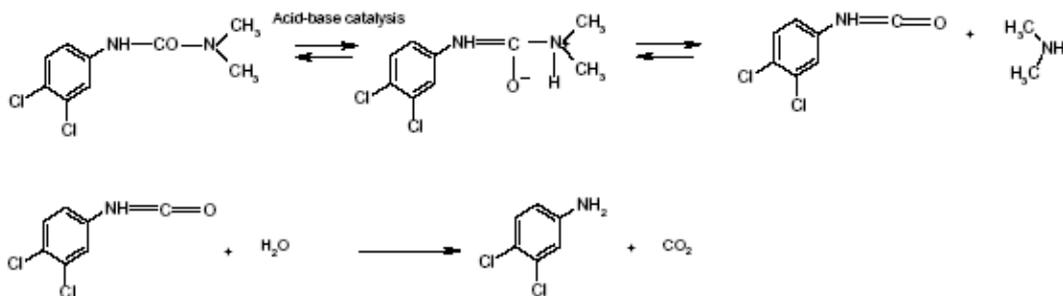


Illustration 21 : Voies de dégradation abiotique du diuron, cité dans Giacomazzi et Cochet (2004)

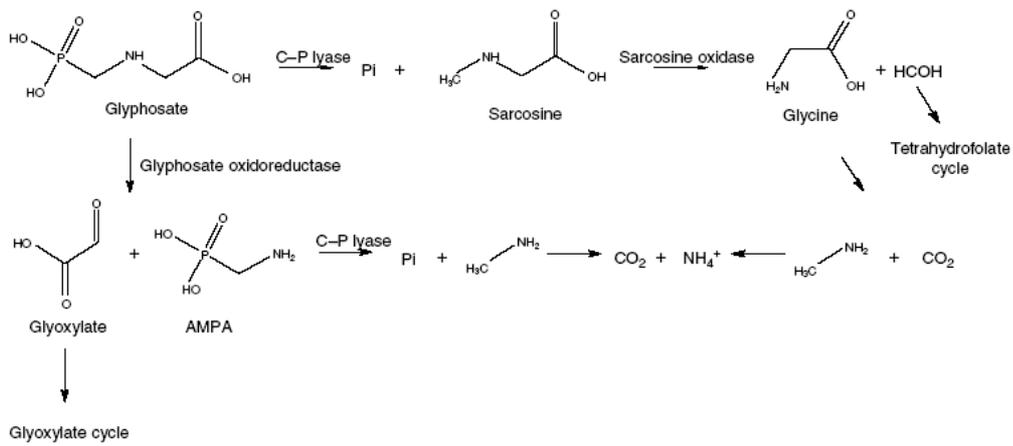


Illustration 23 : Voies de dégradation biotique du glyphosate, cité dans Borggaard et Gimsing (2008)

Cas de la chlordécone, de l'oxamyl, du propiconazole et du S-métolachlore

Dans la littérature scientifique, aucun schéma présentant les voies de dégradation biotique de ces substances n'a pu être trouvé.

3. Évaluation du risque de contamination des eaux souterraines

3.1. LES DIFFÉRENTES APPROCHES EXISTANTES

3.1.1. L'indice de GUS

Gustafson (1989) a défini un indicateur empirique visant à caractériser le risque de transfert vers les eaux souterraines qui prend uniquement en compte les propriétés de la substance active (temps de demi-vie et constante de sorption) sans intégrer de variables liées à l'usage et au milieu :

L'indice est estimé de la façon suivante : $GUS = [\log(DT_{50})] \times [4 - \log(K_{oc})]$

Avec GUS : Groundwater Ubiquity Score

DT_{50} : temps de demi-vie (j)

K_{oc} : coefficient d'adsorption ($L \cdot kg^{-1}$)

L'indice repose sur l'hypothèse que plus un produit est facilement adsorbé par les particules de sol et moins il est persistant, moins le risque est grand de le voir être entraîné en profondeur. Des valeurs seuils (1,8 et 2,8) permettent de définir trois classes de risque : si $GUS > 2,8$ les substances actives sont considérées comme lessivables et susceptibles d'atteindre les eaux souterraines (pesticides généralement retrouvés dans les eaux souterraines) ; si $GUS < 1,8$ les substances actives sont considérées comme non lessivables (pesticides généralement absents dans les eaux souterraines) ; dans l'intervalle $[1,8-2,8]$ il est difficile de conclure sur la capacité de la substance active à être lessivée. Pour définir ces classes, l'auteur a considéré la présence ou non des pesticides dans les eaux souterraines d'Amérique du Nord.

Cet indice est fréquemment utilisé car il nécessite d'informer uniquement deux paramètres. Il convient de noter que si la nomenclature a été simplifiée, dans l'équation, le temps de demi-vie attendu correspond à une demi-vie de dissipation.

3.1.2. Détermination du facteur de retard RF

Le facteur de retard (sans unité) traduit l'influence de l'adsorption sur le temps de transfert de la molécule. Cet indice s'applique aux molécules non volatiles ; il est décrit par l'équation suivante :

$$RF = 1 + (\rho_d f_{oc} K_{oc}) / (\theta_{FC})$$

Avec θ_{FC} = teneur en eau volumique à la capacité au champ ($cm^3 \cdot cm^{-3}$)

K_{oc} = constante de sorption ($cm^3 \cdot g^{-1}$ équivalent à $L \cdot kg^{-1}$)

f_{oc} = teneur en carbone organique (%)

ρ_d = densité apparente du sol ($g \cdot cm^{-3}$)

3.1.3. Le facteur d'atténuation AFT

Afin de prendre en compte le temps de transfert de la substance dans le sol, Rao et al., (1985) ont défini un indice dit facteur d'atténuation (AF - sans unité), qui outre les paramètres de sorption et de dégradation, prend en compte l'épaisseur de sol considéré et les flux d'eau :

- $AF = \exp[-(0.693d \theta_{FC}RF) / (qDT_{50})]$
-
- Avec d = profondeur de référence (cm)
- θ_{FC} = teneur en eau volumique à la capacité au champ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)
- RF : facteur de retard (sans unité)
- DT_{50} = temps de demi-vie (j)
- q = flux d'eau (mm/j)

Cet indice permet de décrire la diminution (c'est-à-dire l'atténuation) de la quantité de pesticides au cours de son transfert. Plus la valeur de cet indice (comprise entre 0 et 1) est grande, plus le potentiel de transfert est important. La comparaison des facteurs d'atténuation de plusieurs molécules pour un sol donné ou d'une molécule pour plusieurs sols, permet de comparer le risque de lessivage.

La demi-vie et la sorption d'une molécule vont être variables en fonction de la profondeur du sol et entre le sol et le solide de la zone non saturée comme l'ont montré nos expérimentations de laboratoire.

Par conséquent, pour décrire le facteur d'atténuation jusqu'à la nappe, il conviendrait de segmenter le profil pour calculer différents AF. Compte-tenu des incertitudes liées à l'épaisseur de la zone non saturée, à la nature des matériaux la constituant et au calcul de la DT_{50} , dans le cas présent, seul l'horizon 0-30 cm est retenu pour effectuer le calcul. Si cette approche ne permettra pas d'appréhender le transfert jusque la nappe, il permet en revanche de comparer les situations entre elles.

De plus, les résultats obtenus sur les matériaux de la zone non saturée montrent que seul le couple glyphosate – altérite serait discriminant par rapport au transfert dans les sols.

Enfin, en raison des très faibles valeurs d'AF, comme suggéré par Li et al. (1988), l'index AFT est utilisé : $AFT = \ln(AF) / (-0.693)$.

3.2. DONNÉES DISPONIBLES

3.2.1. Données expérimentales obtenues dans le cadre de cette étude

Si les expérimentations menées en laboratoire dans le cadre de cette étude ont été réalisées dans des conditions pédo-climatiques spécifiques de la Martinique et donc *a priori*, plus pertinentes que les données disponibles dans la littérature, la demi-vie déterminée correspond, selon les molécules (en fonction de la position du marquage ^{14}C), à une demi-vie de dégradation ou de minéralisation. La demi-vie de dissipation, de dégradation (perte d'un groupement chimique sans que la molécule ne soit complètement minéralisée) ou de minéralisation peuvent être très différentes. De plus, la détermination de cette demi-vie sous-

tend que le processus suit une cinétique d'ordre 1 ; ce qui n'a pas été le cas pour tous nos couples sols/molécules.

De la même façon, l'utilisation du K_{oc} (constante de sorption normalisée à la teneur en carbone organique) implique que la sorption est essentiellement à exclusivement gouvernée par la matière organique. Pour nos conditions expérimentales, il est apparu que cela n'est pas correct pour l'oxamyl. Il convient cependant de rappeler que l'adsorption de cette molécule est très limitée.

Pour le nitisol, aucune minéralisation du diuron n'a été observée sur la période d'étude (106 jours). Dans ce cas précis, la DT_{50} a arbitrairement été fixée à 150 jours (durée supérieure à celle d'expérimentation) afin de tout de même approcher les potentiels de lessivage et de transfert de la molécule appliquée au droit d'un nitisol.

Pour la chlordécone, quel que soit le sol, aucune minéralisation n'a été observée en laboratoire. Sur la base des données disponibles dans la littérature et de la durée de l'expérimentation en laboratoire, différentes DT_{50} ont été testées (Cf. § 4.3).

3.2.2. Assolement et usages des produits phytosanitaires

Pour chacune des 7 molécules étudiées, l'historique de la sole agricole a été exploité avec traitement des données cartographiques pour les années 1970, 1980, 1992, 2001, 2006 et 2009 (CNASEA).

L'illustration 24 récapitule les usages retenus par molécule après consultation du CIRAD. Seuls les usages agricoles sont considérés. Les pressions n'ont pas pu être hiérarchisées, ni en fonction des cultures ni en fonction des saisons. En effet, il n'existe pas de données précises sur les quantités appliquées. De plus, le pas de temps entre les cartes disponibles ne permet pas de savoir si la culture a été implantée de façon durable entre 2 dates consécutives. De la même façon, il apparaît que pour la plupart des molécules les applications peuvent avoir lieu à différents moments de l'année pour une culture donnée ou parce que différentes cultures sont concernées. Ainsi, pour la pression, on distinguera les secteurs ayant pu avoir une application de secteurs sans application sans possibilité de nuancer plus les informations.

| Molécules | Cultures |
|----------------|--|
| 2,4-D | Canne à sucre |
| Chlordécone | Banane |
| Diuron | Ananas, Banane, Canne à sucre |
| Glyphosate | Tout le territoire hors zones urbaines et forêts |
| Oxamyl | Ananas, Banane |
| Propiconazole | Banane, Maraîchage (usage détourné) |
| S-métolachlore | Ananas, Canne à sucre |

Illustration 24 : Usages historiques et actuels des 7 molécules étudiées

Pour la chlordécone, en complément de la sole bananière, les données du SIG « Sol Chlordécone » (DAAF) ont été intégrées avec l'ajout de : toutes les parcelles contaminées. Il est ainsi admis qu'une parcelle contaminée a reçu des apports de chlordécone même si l'examen des soles agricoles ne permettait pas de le montrer.

Ces données cartographiques sont disponibles à l'échelle parcellaire alors que les autres données (pédologie, vulnérabilité, etc.) sont, dans le meilleur des cas, à l'échelle du 1 / 50 000. Ainsi, dans le but d'assurer une cohérence entre les différentes couches d'information, un tampon de 50 mètres a été appliqué à chaque parcelle et les polygones d'une superficie inférieure à 1 hectare ont ensuite été supprimés. Enfin, un travail de nettoyage pour corriger les erreurs de recouvrement, de lacunes et d'auto-intersection a été réalisé.

Les cartes de pression résultantes sont présentées par l'illustration 25 (Note_Pression = 0 ou 1).

3.2.3. Carte pédologique

Au regard des corrélations observées entre adsorption et teneur en carbone organique, il paraissait pertinent, pour spatialiser les données expérimentales, d'utiliser la carte des teneurs en carbone organique existant pour l'ensemble de la Martinique. Cette cartographie de la teneur en carbone organique a été élaborée par l'IRD (Albrecht et al., 1992) sur la base des différentes successions culturales. La couche SIG correspondante n'a malheureusement pu être récupérée dans les délais de l'étude.

En conséquence, les données expérimentales ont été affectées aux grands types de sol décrits par la carte pédologique simplifiée (IRD ; Illustration 30) (1 polygone par type de sol). Lorsque plusieurs échantillons ont été étudiés pour un même type de sol (cas de l'andosol et du ferrisol), les valeurs moyennes ont été retenues. Cela est évidemment critiquable puisque si la teneur en carbone organique peut être tributaire du type de sol, elle est également fortement dépendante des pratiques agricoles.

Une couche d'information « Sol » a ainsi été générée par molécule avec les données expérimentales suivantes : teneur en eau volumique à la capacité au champ (θ_{FC}), DT_{50} , RF et indice de GUS.

Il est rappelé que les sols alluvionnaires et les sols fersialitiques n'ont pas été échantillonnés dans le cadre de l'étude. Par conséquent, faute de données expérimentales, le risque de contamination des eaux souterraines n'a pas été évalué au droit des secteurs concernés.

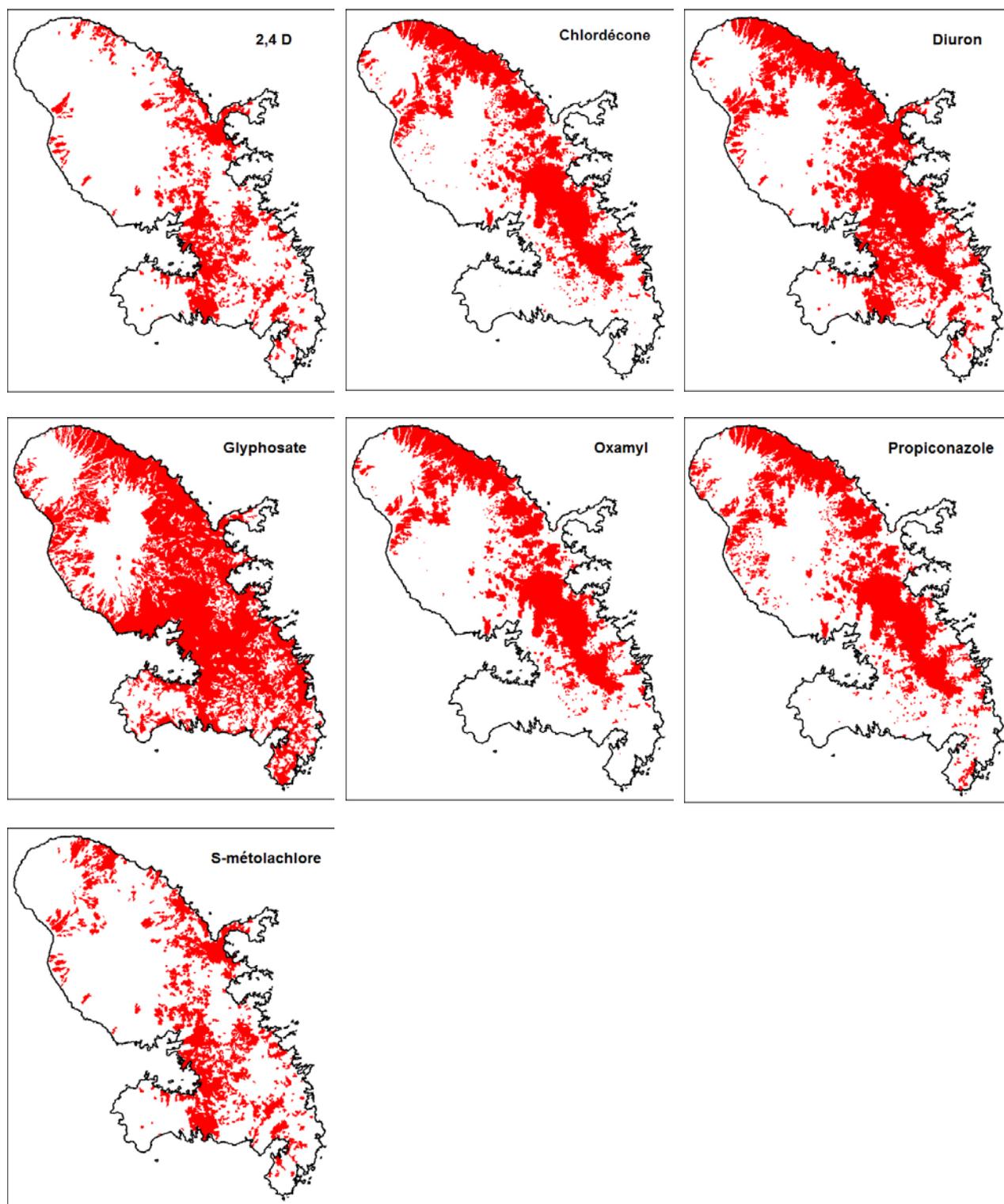


Illustration 25 : Carte d'application potentielle des 7 molécules étudiées sur la période allant de 1970 à 2009

3.2.4. Lame d'eau infiltrée

Comme présenté précédemment, le calcul de l'index AFT nécessite de quantifier le flux d'eau.

Généralement, dans la littérature, ce flux d'eau est directement déduit de la pluviométrie. Comme l'objectif poursuivi est de caractériser le risque de contamination des eaux souterraines, il a été décidé de travailler à partir de la lame d'eau infiltrée vers les nappes.

Pour ce faire, les résultats issus du modèle hydrologique global développé par le BRGM dans le cadre du Système d'Information sur les Eaux Souterraines de MARTinique (SIESMAR) ont été exploités (Vittecoq et al., 2007). Ce dernier fournit l'infiltration moyenne annuelle à la maille du km².

Toujours par soucis de cohérence entre les échelles des différentes cartes utilisées, les données ont été spatialisées et réparties selon 9 classes de valeurs (en mm/an) : 50-150 / 100-200 / 200-300 / 300-500 / 500-750 / 750-1000 / 1000-1500 / 1500-2000 et 2000-3000. Pour chacun des polygones correspondants, la valeur moyenne journalière a finalement été calculée (Illustration 30).

3.2.5. Vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines

Toujours dans le cadre du SIESMAR, une carte de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines a été élaborée (Allier et al., 2008 ; Illustration 26). Les 5 classes de vulnérabilité alors définies ont été conservées (Note_Vulnérabilité = 1 à 5, la valeur 0 étant attribuée aux secteurs sans information) (Illustration 26).

L'analyse de la vulnérabilité intrinsèque des premiers aquifères rencontrés a été menée sur la combinaison de trois critères : l'indice de développement et persistance des réseaux (IDPR), le type de nappe et l'épaisseur de la zone non saturée (ZNS). Ce dernier critère n'a pu être valorisé que très ponctuellement, dans les zones où l'information est disponible (plaine du Lamentin, Schoelcher Case Navire et Fond Lahaye, Saint-Pierre Pécol, etc.).

La méthode de l'IDPR, détaillée dans le rapport BRGM n° RP-56283-FR, est apparue tout à fait adaptée à la réalisation de cartes de vulnérabilité intrinsèque en milieu volcanique.

3.2.6. Qualité des eaux souterraines

Tous les résultats d'analyse disponibles concernant les 7 molécules étudiées et l'AMPA (métabolite du glyphosate) ont été compilés. On retrouve :

- le réseau de surveillance patrimoniale de la Martinique (Directive Cadre sur l'Eau) géré par le BRGM pour le compte de l'ODE, constitué de 17 forages et 3 sources (<http://ades.eaufrance.fr>) ;
- le contrôle de surveillance sanitaire assuré par l'ARS sur les forages et sources AEP (<http://ades.eaufrance.fr>) ;
- le suivi ponctuel des sources dites « bord de route » mis en œuvre par l'ARS.

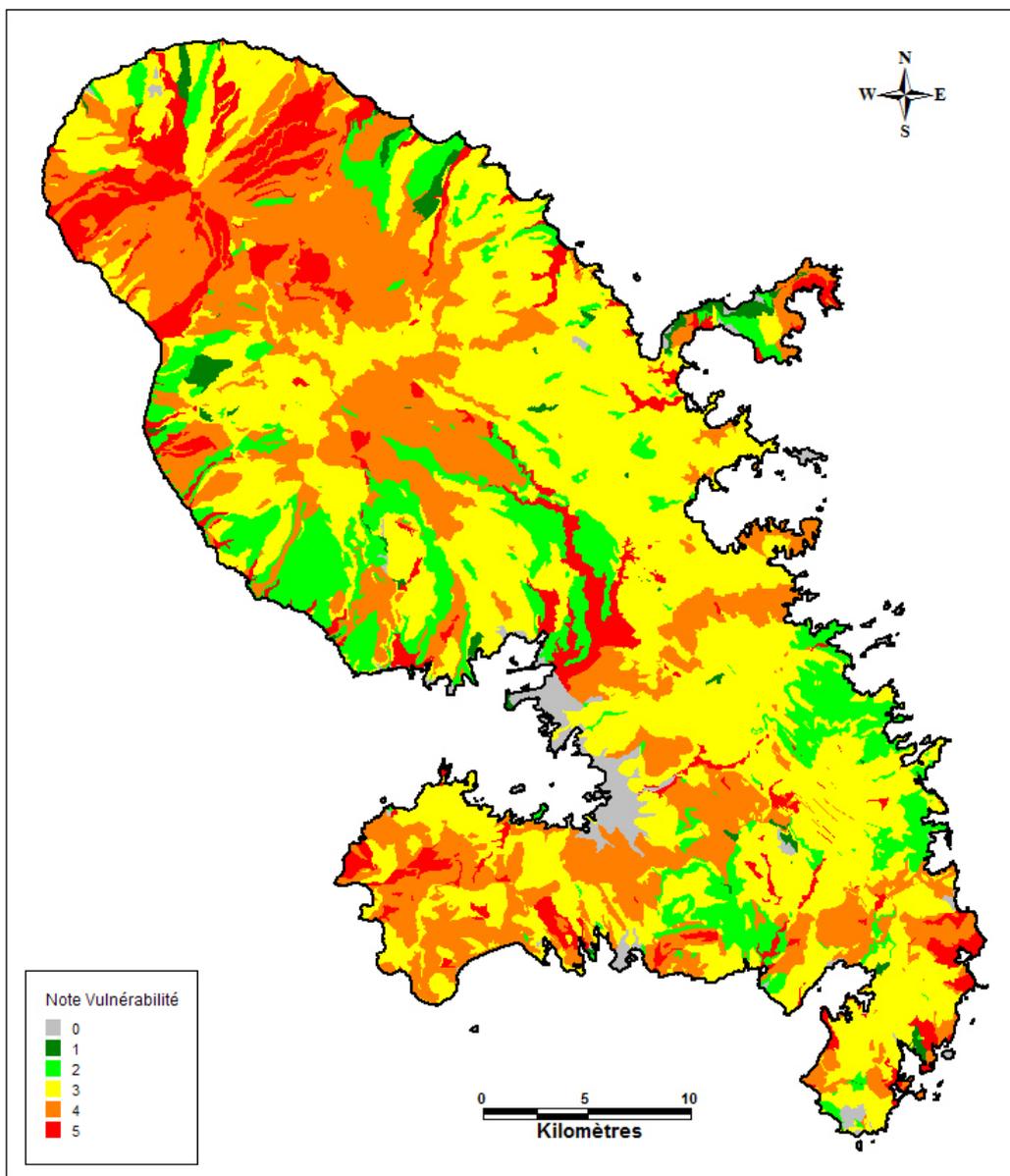


Illustration 26 : Carte de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines (Allier et al., 2008)

3.3. MÉTHODOLOGIE RETENUE POUR LA CARTOGRAPHIE DU RISQUE DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES

Comme discuté précédemment, après analyse des données et des premiers tests, seuls les résultats expérimentaux obtenus sur le premier horizon de sol (0 – 30 cm) ont été utilisés (K_{oc} , DT_{50} , etc.).

Après compilation et préparation de l'ensemble des données disponibles (§ 3.2), il a été décidé de confronter quatre approches cartographiques différentes :

- calcul d'un indice GUS spatialisé ;
- calcul d'un index AFT spatialisé ;
- croisement de l'index AFT spatialisé et de la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines. La lame d'eau infiltrée (recharge des nappes) participant au calcul de l'AFT permet d'appréhender en partie la vulnérabilité des aquifères. Cependant, au-delà de l'infiltration approchée par l'IDPR, la carte de vulnérabilité intègre également l'épaisseur de la zone non saturée (dans les secteurs où l'information est connue). En outre, les échelles cartographiques des deux données (infiltration et vulnérabilité) sont différentes ;
- croisement de l'indice de GUS spatialisé et de la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines.

Pour chaque molécule, les résultats seront discutés et confrontés à la qualité des eaux souterraines (§ 4).

Tous les traitements cartographiques ont été réalisés sous ArcGis©.

3.3.1. Calcul d'un indice de GUS spatialisé

Sur la base des résultats de laboratoire (K_{oc} et DT_{50}), l'indice de GUS a été attribué à chaque type de sol de la carte pédologique (§ 3.2.1). Il est rappelé que pour la chlordécone et pour le couple diuron – nitrosol pour lesquels aucune dégradation n'a été mise en évidence durant notre expérimentation, les valeurs de la DT_{50} ont finalement été fixés à 600 et 100 jours, respectivement (Cf. §4.3 – durée de l'expérimentation et valeur tirée des informations de la littérature).

Le graphique de l'illustration 27 présente la distribution des valeurs obtenues par coupe molécule-sol (hors chlordécone). Sur la base de cette distribution, 5 classes de valeurs ont été distinguées à partir de la détermination des quintiles (portion de la distribution contenant un cinquième du total de l'échantillon). Une note, de 1 à 5, a été associée à chacune des classes dans le but de caractériser la capacité de la substance à être lessivée et de pouvoir comparer les molécules entre elles (plus la substance est lessivable, plus la note est forte ; Illustration 28).

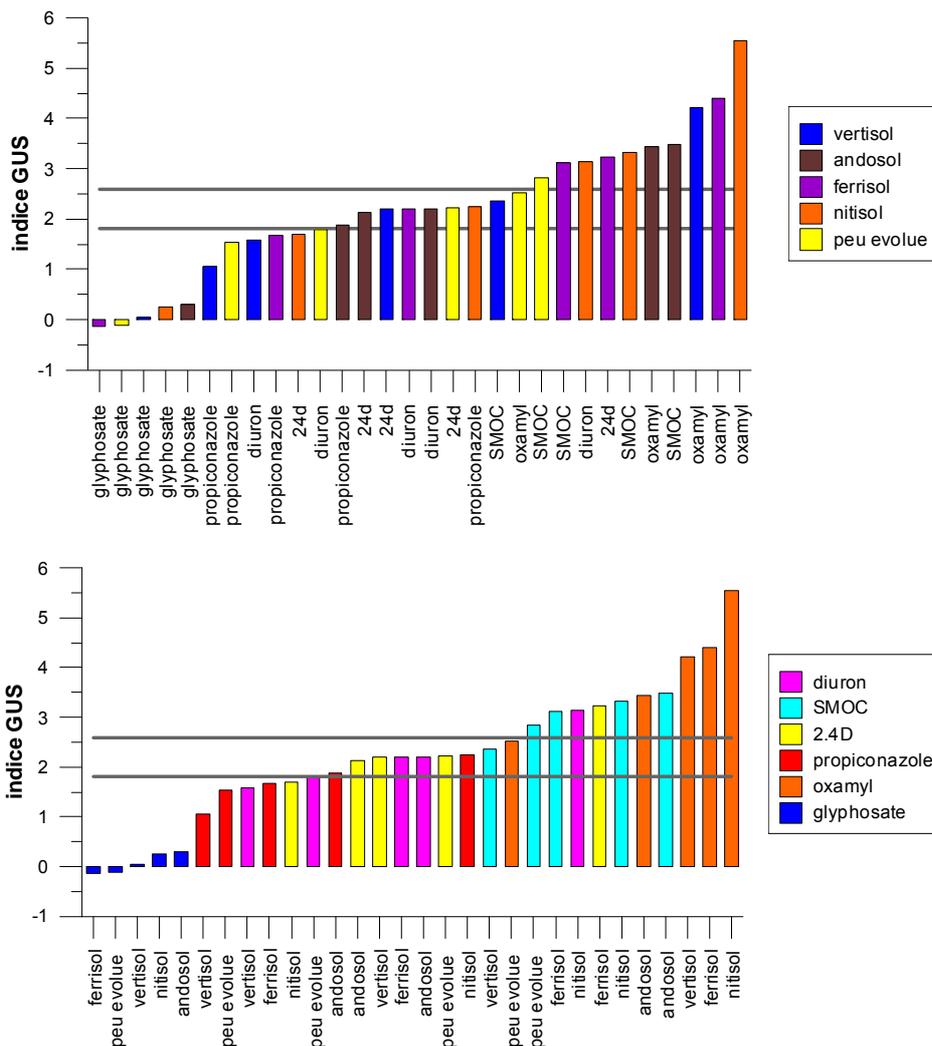


Illustration 27 : Distribution des valeurs de l'indice de GUS selon les couples molécule-sol (hors chlordécone)

| Classes de valeurs | Note GUS |
|----------------------|----------|
| $GUS \leq 1,2$ | 1 |
| $1,2 < GUS \leq 1,8$ | 2 |
| $1,8 < GUS \leq 2,6$ | 3 |
| $2,6 < GUS \leq 3,3$ | 4 |
| $GUS > 3,3$ | 5 |

Illustration 28 : Classes de valeur retenues pour l'indice de GUS et note associée

Cette répartition par quintile engendre un découpage des classes de GUS un peu différente de celle de l'indicateur d'origine. En effet, si la limite à 1.8 est conservée en revanche une limite est posée à 2.6 (et non pas 2.8). Selon la définition du GUS, les classes 1 et 2 seraient regroupées, de la même façon que les classes 4 et 5.

Par croisement avec la carte de vulnérabilité et la carte de pression, une note de risque a ainsi été calculée pour chaque molécule : $RISK = Note_GUS \times Note_Vulnérabilité \times Note_Pression$.

3.3.2. Calcul d'un facteur AFT spatialisé

L'illustration 30 schématise le traitement SIG réalisé pour aboutir à une cartographie de l'AFT par molécule.

Les données expérimentales (ρ_d , f_{oc} , K_{oc} , θ_{FC} et DT_{50}) étant associées à chaque grand type de sol, le facteur de retard RF peut alors être calculé (§ 3.1.2). Le croisement des cartes du facteur RF et de l'infiltration moyenne permet finalement d'obtenir une représentation spatialisée de l'index AFT.

L'ensemble des croisements réalisés (6 molécules) aboutit à la détermination de 222 valeurs distinctes de l'index AFT, comprises entre 1 et 2395. Comme pour l'indice de GUS, 5 classes de valeurs ont été définies à partir du calcul des quintiles.

Deux notes de risque sont finalement calculées :

$$RISK = Note_AFT \times Note_Pression$$

$$RISK = Note_AFT \times Note_Vulnérabilité \times Note_Pression$$

Après plusieurs tests, aucune pondération n'a été appliquée aux différents critères, quel que soit la méthode de calcul.

| Classes de valeurs | Note AFT |
|--------------------|----------|
| AFT > 150 | 1 |
| 60 < AFT ≤ 150 | 2 |
| 30 < AFT ≤ 60 | 3 |
| 12 < AFT ≤ 30 | 4 |
| AFT < 12 | 5 |

Illustration 29 : Classes de valeur retenues pour l'index AFT et note associée

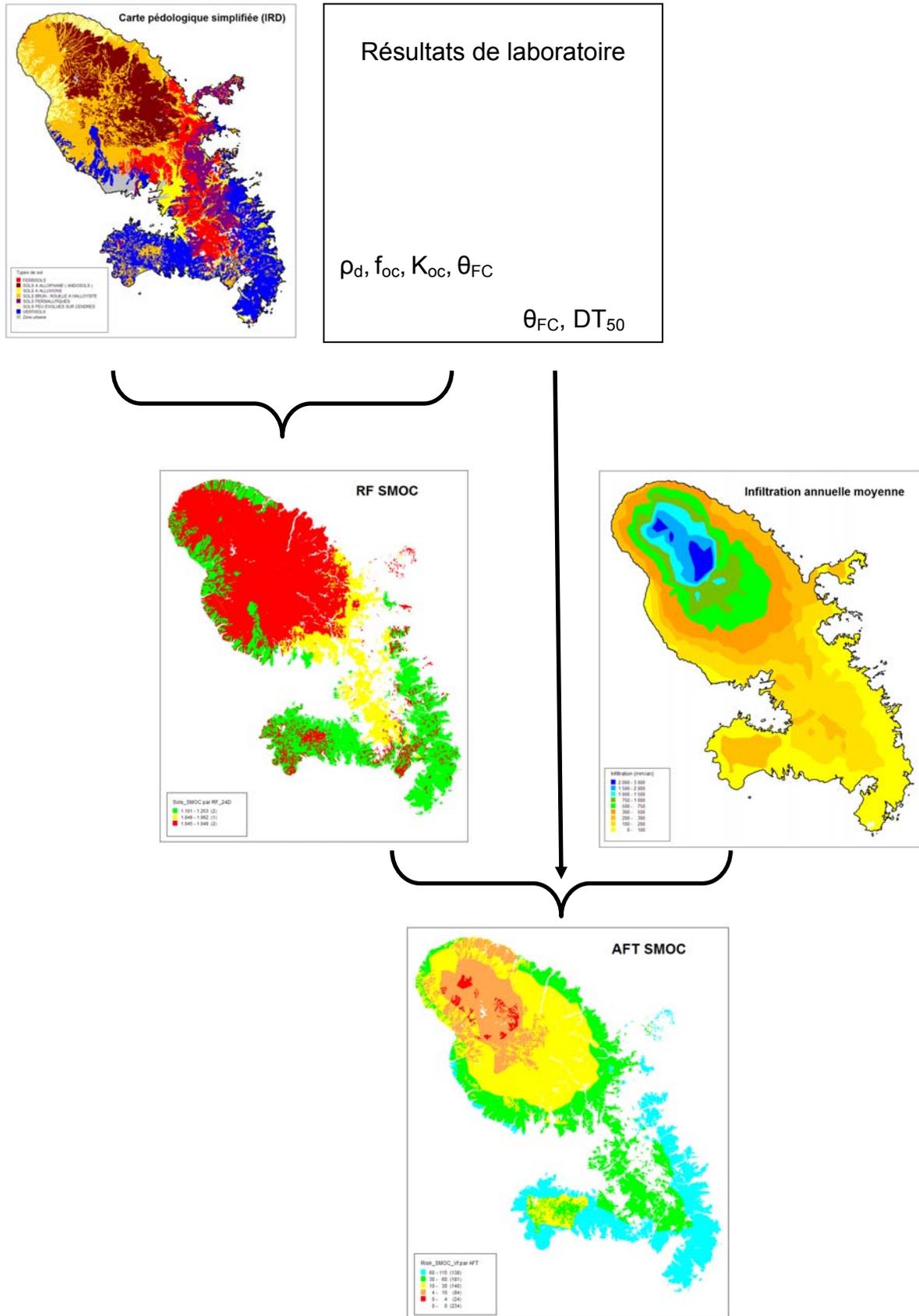


Illustration 30 : Traitement SIG pour le calcul de l'AFT spatialisé (exemple du S-métolachlore)

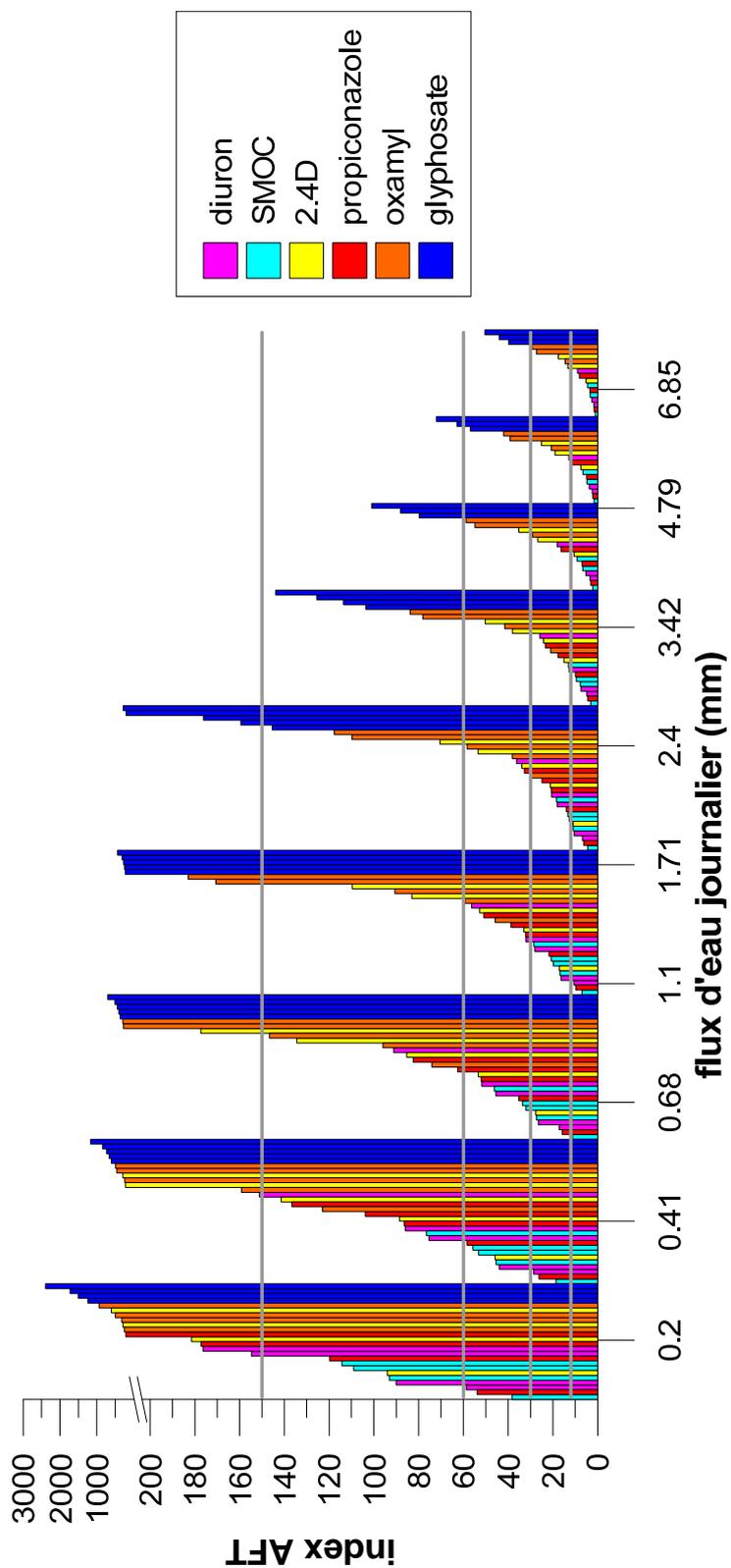


Illustration 31 : Distribution des index AFT en fonction des molécules (hors chlordécone) et des lames d'eau infiltrées

4. Analyse des résultats cartographiques

Dans un premier temps, nous comparerons les résultats obtenus avec l'indice de GUS spatialisé et avec l'index AFT spatialisé, les deux étant notés de 1 à 5. Dans un second temps, nous discuterons de l'apport de la carte de vulnérabilité dans l'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines. Enfin, les résultats cartographiques seront confrontés à la qualité des eaux souterraines.

Pour chacune des molécules et chacune des méthodes testées, les cartes du risque de contamination des eaux souterraines sont reportées en annexe : méthode "AFT" (Annexe 1), méthode "AFT / Vulnérabilité" (Annexe 2) et méthode "GUS / Vulnérabilité" (Annexe 3).

4.1. ANALYSE COMPARÉE DES INDICES GUS ET AFT SPATIALISÉS ET DES NOTES DE RISQUE ASSOCIÉES

Le tableau de l'illustration 32 présente une synthèse des notes (de 1 à 5) calculées pour l'indice de GUS ainsi que pour l'index AFT dans les deux conditions d'infiltration extrêmes (0.2 et 6.85 mm/j).

Tout d'abord, l'indice de GUS, qui ne considère dans son calcul que 2 paramètres (K_{oc} et DT_{50}), propose une évaluation du risque de contamination des eaux souterraines plus lissée, avec une plus faible variabilité du niveau de risque en fonction du type de sol. Cela est particulièrement marqué pour les molécules fortement adsorbable (glyphosate et chlordécone) ou, au contraire, fortement lessivable (oxamyl). Pour ces 3 molécules, le niveau de risque (note attribuée) reste quasiment toujours identique quel que soit le type de sol (par exemple note 1 pour le glyphosate quel que soit le sol).

À l'inverse, l'index AFT présente pour chaque molécule une évaluation du risque beaucoup plus contrastée. Cela s'explique par la prise en compte de la lame d'eau infiltrée dans le calcul de l'AFT. Il s'avère que la valeur de l'index AFT est avant tout contrôlée par les conditions d'infiltration. En effet, dans la très grande majorité des cas, on passe d'un risque de contamination très faible à faible pour l'infiltration minimale (0.2 mm/j) à fort à très fort pour l'infiltration maximale (6.85 mm/j) (Illustration 32). Pour le glyphosate et la chlordécone, la variabilité du risque en fonction des conditions d'infiltration est moins marquée, avec : un risque très faible à moyen pour le glyphosate en raison d'une forte adsorption (valeurs de K_{oc} très élevées) et un risque moyen à très fort pour la chlordécone en raison d'une forte persistance de la molécule (DT_{50} élevé).

En revanche, pour un même sol, les risques associés à chaque molécule apparaissent plus contrastés avec l'indice de GUS. Même si on ne considère pas les molécules aux coefficients d'adsorption extrêmes, le ferrisol est, par exemple, concerné par des molécules à risque de lessivage faible (propiconazole) et des molécules à risque fort (2,4-D et S-métolachlore). Avec l'AFT, comme évoqué précédemment, le risque est finalement contrôlé en premier lieu par les conditions climatiques pour ces molécules aux valeurs de K_{oc} et DT_{50} plutôt modérées. Ces points sont bien mis en relief par les graphiques des Illustration 27 et Illustration 31.

| Molécule | Type de sol | Note GUS | Note AFT q=0.2 mm/j | Note AFT q=6.85mm/j |
|-----------------------|----------------------------|----------|------------------------|------------------------|
| 2,4-D | Nitisol | 2 | 1 | 4 |
| | Andosol | 3 | 1 | 4 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 3 | 1 | 5 |
| | Vertisol | 3 | 1 | 5 |
| | Ferrisol | 4 | 2 | 5 |
| Chlordécone | Ferrisol | 1 | 3 | 5 |
| | Vertisol | 1 | 3 | 5 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 1 | 4 | 5 |
| | Andosol | 2 | 2 | 5 |
| | Nitisol | 2 | 3 | 5 |
| Diuron | Vertisol | 2 | 1 | 5 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 2 | 2 | 5 |
| | Andosol | 3 | 1 | 5 |
| | Ferrisol | 3 | 1 | 5 |
| | Nitisol | 4 | 3 | 5 |
| Glyphosate | Ferrisol | 1 | 1 | 2 |
| | Andosol | 1 | 1 | 3 |
| | Nitisol | 1 | 1 | 3 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 1 | 1 | 3 |
| | Vertisol | 1 | 1 | 3 |
| Oxamyl | Sol peu évolué sur cendres | 3 | 1 | 2 |
| | Andosol | 5 | 1 | 3 |
| | Ferrisol | 5 | 1 | 5 |
| | Nitisol | 5 | 1 | 5 |
| | Vertisol | 5 | 1 | 5 |
| Propiconazole | Vertisol | 1 | 1 | 5 |
| | Ferrisol | 2 | 1 | 5 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 2 | 3 | 5 |
| | Andosol | 3 | 1 | 5 |
| | Nitisol | 3 | 2 | 5 |
| S-métolachlore | Vertisol | 3 | 2 | 5 |
| | Ferrisol | 4 | 2 | 5 |
| | Sol peu évolué sur cendres | 4 | 3 | 5 |
| | Andosol | 5 | 1 | 5 |
| | Nitisol | 5 | 2 | 5 |

Illustration 32 : Synthèse des notes GUS et AFT calculées pour chaque couple molécule-sol

Enfin, la **comparaison des valeurs absolues des notes de risque obtenues par les deux méthodes** fait ressortir les différences suivantes :

- le risque GUS est inférieur ou égal au risque AFT quel que soit le sol et l'infiltration pour la **chlordécone** et le **glyphosate**. Pour ces 2 molécules présentant un très fort coefficient d'adsorption, le risque de contamination des eaux souterraines est très largement sous-évalué par l'indice de GUS. La méthode AFT apparaît beaucoup plus adaptée pour la chlordécone mais guère plus satisfaisante pour le glyphosate. Par la méthode AFT, les fortes valeurs de K_{oc} sont, en effet, contrebalancées par des DT_{50} importantes ;
- le risque GUS se rapproche du risque AFT associé à une faible infiltration pour le **propiconazole** (K_{oc} les plus élevés après le glyphosate et la chlordécone pour des temps de minéralisation également importants). Ainsi, les différences cartographiques sont particulièrement marquées dans les zones à forte infiltration (moitié Nord de l'île) ou encore pour les vertisols (Note_GUS = 1) avec un potentiel de transfert AFT plus important ;
- le risque GUS est proche du risque AFT correspondant à des conditions d'infiltration moyennes pour le **2,4-D** et le **diuron**. Par conséquent, dans des conditions d'infiltration extrêmes, des différences importantes sont obtenues entre les 2 approches avec un risque AFT supérieur pour les flux d'eau les plus importants et inversement pour les plus faibles. Cela est bien entendu plus ou moins sensible en fonction du type de sol ;
- le risque GUS se rapproche du risque AFT associé à une forte infiltration pour le **S-métolachlore**. Comparativement aux autres molécules, les valeurs du K_{oc} sont plutôt faibles (entre 90 et 439 $kg.L^{-1}$) et les temps de minéralisation relativement importants (DT_{50} entre 50 et 95 jours). Ainsi, le risque GUS est supérieur ou égal au risque AFT, excepté très localement pour les sols peu évolués sur cendre et les vertisols dans certaines conditions d'infiltration ;
- le risque GUS est supérieur ou égal au risque AFT quel que soit le sol et l'infiltration pour l'**oxamyl**. Des 7 molécules étudiées, l'oxamyl présente les plus faibles coefficients de sorption quel que soit le type de sol (K_{oc} compris entre 1.7 et 6.4 $L.kg^{-1}$). La minéralisation de la molécule est par ailleurs très rapide ($5.3 < DT_{50} < 31.7$ jours). Ainsi, pour ces gammes de valeur, le risque GUS est plus important quel que soient le contexte pédologique et le flux d'eau. Plus les valeurs du K_{oc} et du flux d'eau sont faibles, plus la différence entre les deux approches est marquée (Note_GUS >> Note_AFT). Au regard de l'absence de contamination des eaux souterraines par l'oxamyl (Cf. § 4.3), le potentiel de transfert AFT pourrait être plus approprié pour appréhender le risque de transfert de cette molécule (sous réserve d'usages importants).

4.2. PRISE EN COMPTE DE LA CARTE DE VULNÉRABILITÉ INTRINSÈQUE DES EAUX SOUTERRAINES

La prise en compte de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines dans le calcul du risque de contamination (§ 3.3) entraîne globalement un abaissement de la note de risque. Plus le potentiel de transfert est fort, plus la probabilité d'abaissement de la note est élevée.

À titre d'exemple, la note de risque de 5 ne pourra être obtenue que dans les cas où se superposent une note AFT égale à 5 et une note de vulnérabilité égale à 5.

Ainsi, les différences entre les 2 approches cartographiques sont d'autant plus marquées pour les molécules à fort potentiel de transfert. À l'échelle de la Martinique, il en résulte :

- pour le 2,4-D, la chlordécone, et S-Métolachlore, le risque calculé par la méthode "AFT" est globalement supérieur au risque "AFT / Vulnérabilité" pour toutes les masses d'eau souterraine ;
- pour le diuron et le propiconazole, le risque "AFT" est supérieur pour les masses d'eau Nord, Nord Atlantique, Nord Caraïbe et Centre et similaire pour les masses d'eau Sud Atlantique et Sud Caraïbe ;
- pour le glyphosate et l'oxamyl, les 2 approches donnent globalement des résultats identiques pour l'ensemble du territoire.

À la lumière des cartes de risque obtenues, les résultats par la méthode "AFT" apparaissent fortement contrôlés par la carte de l'infiltration moyenne issue, après regroupement en 9 classes de valeur, d'un modèle hydrologique global (Vittecoq et al., 2007).

Par conséquent, l'apport de la carte de vulnérabilité apparaît bénéfique avec une représentation du risque plus contrastée et surtout plus réaliste dans le nord de l'île. En effet, il apparaît, après confrontation des résultats à la qualité des eaux souterraines, que la méthode "AFT" surestime le risque de contamination dans le nord de l'île pour les molécules aux potentiels de transfert les plus importants (2,4-D, diuron, propiconazole et S-métolachlore).

En outre, la prise en compte de la carte de vulnérabilité permet d'intégrer à l'évaluation du risque l'épaisseur de la zone non saturée (dans les quelques secteurs où elle est connue) et indirectement la nature des formations géologiques constitutives. Il est, en effet, rappelé que l'indice IDPR permet de rendre compte de façon indirecte de la capacité intrinsèque des formations du sous-sol à laisser infiltrer ou ruisseler les eaux de pluie.

En définitive, après analyse des résultats cartographiques, la méthode consistant à croiser la carte de l'AFT et la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines abouti aux cartes de risque les plus pertinentes.

4.3. CONFRONTATION DES CARTES DE RISQUE À LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES

Dans ce paragraphe, les cartes de risque de contamination des eaux souterraines par la méthode « AFT / Vulnérabilité » sont confrontées aux résultats d'analyse disponibles pour chacune des molécules.

4.3.1. 2,4-D

Le 2,4-D est un herbicide utilisé sur la canne à sucre. Au cours de l'année 2003, l'enquête CIRE (source SPV) a montré que le 2,4-D était la 2^{ème} molécule la plus vendue après le glyphosate mais aucune information n'est disponible sur la date de début d'usage de cette molécule (Baran et al., 2008).

L'illustration 33 dresse un état de la contamination des eaux souterraines par le 2,4-D à partir des résultats d'analyse du réseau de surveillance patrimonial DCE (BRGM), du réseau de surveillance sanitaire et du contrôle ponctuel des sources bord de route gérés par l'ARS Martinique.

Seul le réseau DCE permet un suivi de l'évolution de la contamination avec 2 prélèvements par an. Au niveau de ce dernier, le 2,4-D n'a été quantifié que très ponctuellement :

- une première fois en octobre 2004 sur le forage du Lamentin – Habitation Ressource ($0.81 \mu\text{g.L}^{-1}$) ;
- en 2009, sur seulement 3 stations de surveillance : Robert – Vert Pré, Marin – Grand Fond et François – Habitation Victoire. Les concentrations étaient alors comprises entre 0.005 et $0.26 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Concernant le contrôle sanitaire, une seule quantification est observée sur la source Cristal (Fond-Saint-Denis) avec une concentration de $0.03 \mu\text{g.L}^{-1}$ (septembre 2011). La source étant localisée au pied du piton Boucher, au cœur d'une zone forestière, ce résultat apparaît surprenant.

Enfin, le 2,4-D n'a pas été détecté au niveau des sources bord de route.

Au regard de la faible contamination des eaux souterraines par le 2,4-D, l'exercice de confrontation des résultats cartographiques est difficile. D'autant plus, que les plus fortes concentrations observées l'ont été au droit de sols alluvionnaires non traités dans le cadre de la présente étude (Illustration 33).

En revanche, le risque semble être surévalué sur les flancs sud et est de la montagne Pelée où aucune contamination n'est avérée (Saint-Pierre CDST, forages AEP de Pécoul pour le flanc sud par exemple). Localement, la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines (forte à très forte) ne semble pas appropriée au cas du 2,4-D. Les aquifères en jeu (coulées de ponce) présentent une épaisseur de la zone non saturée relativement importante et perméable. En conséquence, pour le 2,4-D, les phénomènes de sorption (facteur retard) et de dégradation au sein des ponces non saturées pourraient empêcher, à ce jour, toute contamination des eaux souterraines.

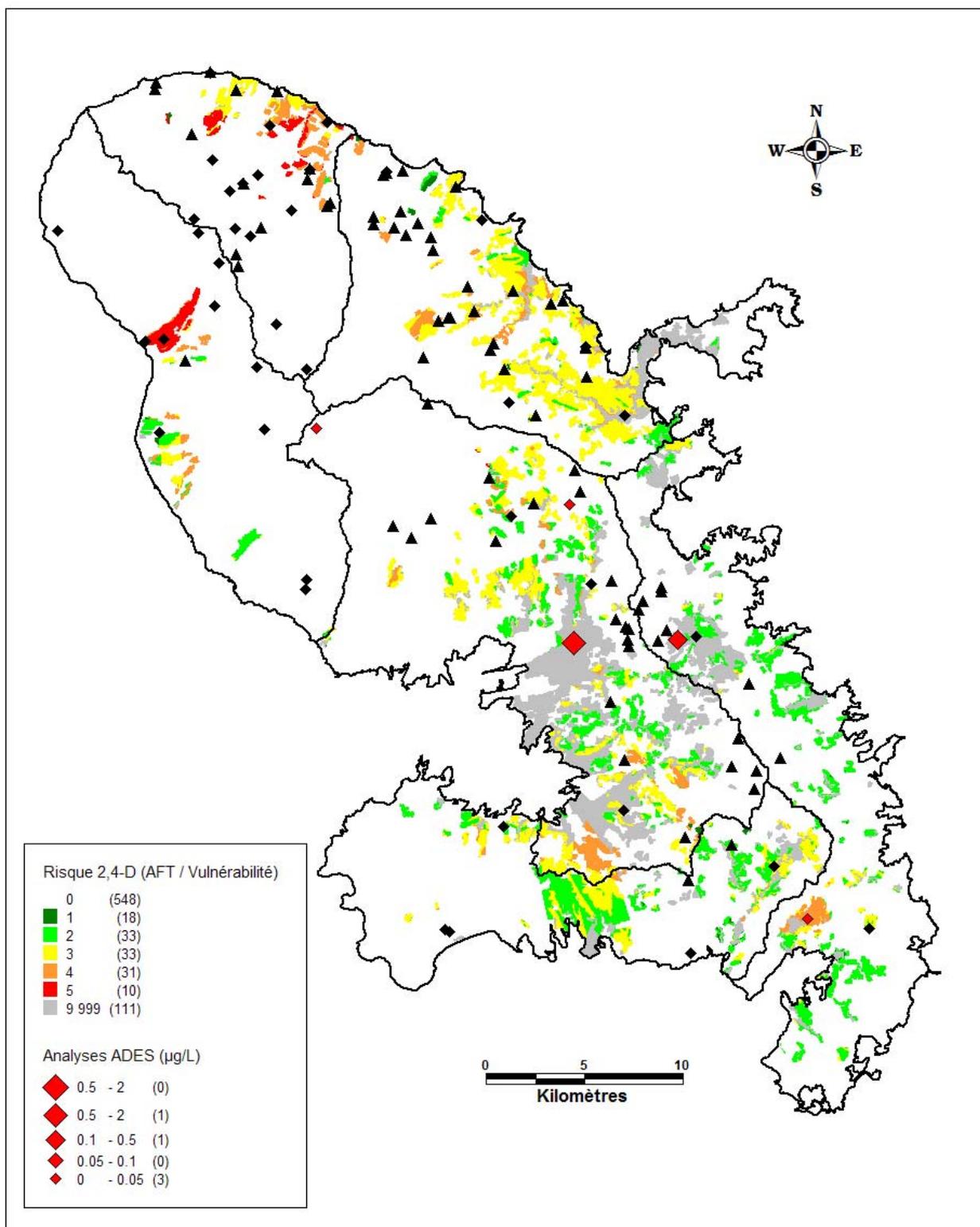


Illustration 33 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le 2,4-D (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.2. Chlordécone

La chlordécone a été appliquée entre 1972 et 1993 pour lutter contre le charançon de la banane. Pratiquement toutes les parcelles alors en banane ont été traitées.

Il est rappelé que quel que soit le sol, la DT_{50} n'a pu être calculée en raison de l'absence de minéralisation sur la durée de l'expérimentation (106 jours). Les valeurs de la DT_{50} disponibles dans la littérature pour la chlordécone sont disparates : de 300 jours (PPDB, 2013) à 46 ans (Greve, 1996).

Sur cette base, plusieurs DT_{50} ont été testées. Avec une DT_{50} égale à la durée d'expérimentation, le risque de contamination apparaît clairement sous-estimé. Finalement, les cartes de risque proposées ont été élaborées à partir d'une DT_{50} de 600 jours.

En ce qui concerne la qualité des eaux souterraines, la chlordécone est de loin la molécule la plus détectée dans les eaux souterraines de Martinique et présentant les plus fortes concentrations (Illustration 34).

Il s'agit par exemple de la seule molécule retrouvée à de fortes concentrations dans le sud de la Martinique. Cela est traduit de façon satisfaisante par l'approche AFT puisque c'est la seule molécule pour laquelle le risque de transfert est moyen à fort pour les plus faibles lames d'eau infiltrées (Illustration 32).

Comparativement aux autres molécules, le risque de contamination peut paraître sous-estimé au regard des résultats d'analyse, en particulier au sein des masses d'eau Nord et Nord Atlantique. Il n'a cependant pas paru opportun d'augmenter arbitrairement la valeur de la DT_{50} sans plus de considération des importantes quantités appliquées et des opérations de travail du sol (labours, sous-solage, etc.), deux variables déterminantes.

Les travaux récents menés par le BRGM (Arnaud et al., 2013) montrent que le transport de la chlordécone sous forme particulaire n'est pas dominant sans pouvoir toutefois conclure sur un éventuel transfert colloïdal et sur l'importance du transfert sous forme dissoute.

Ainsi, des circulations rapides, associées à du transfert colloïdal, depuis la surface jusqu'aux nappes pourraient conduire à un risque de contamination sous-estimé par la méthode AFT.

Il est enfin rappelé que pour une molécule très persistante comme la chlordécone, l'indice de GUS ne permet pas d'appréhender le risque de contamination des eaux souterraines (risque de lessivage très faible à faible ; Illustration 32).

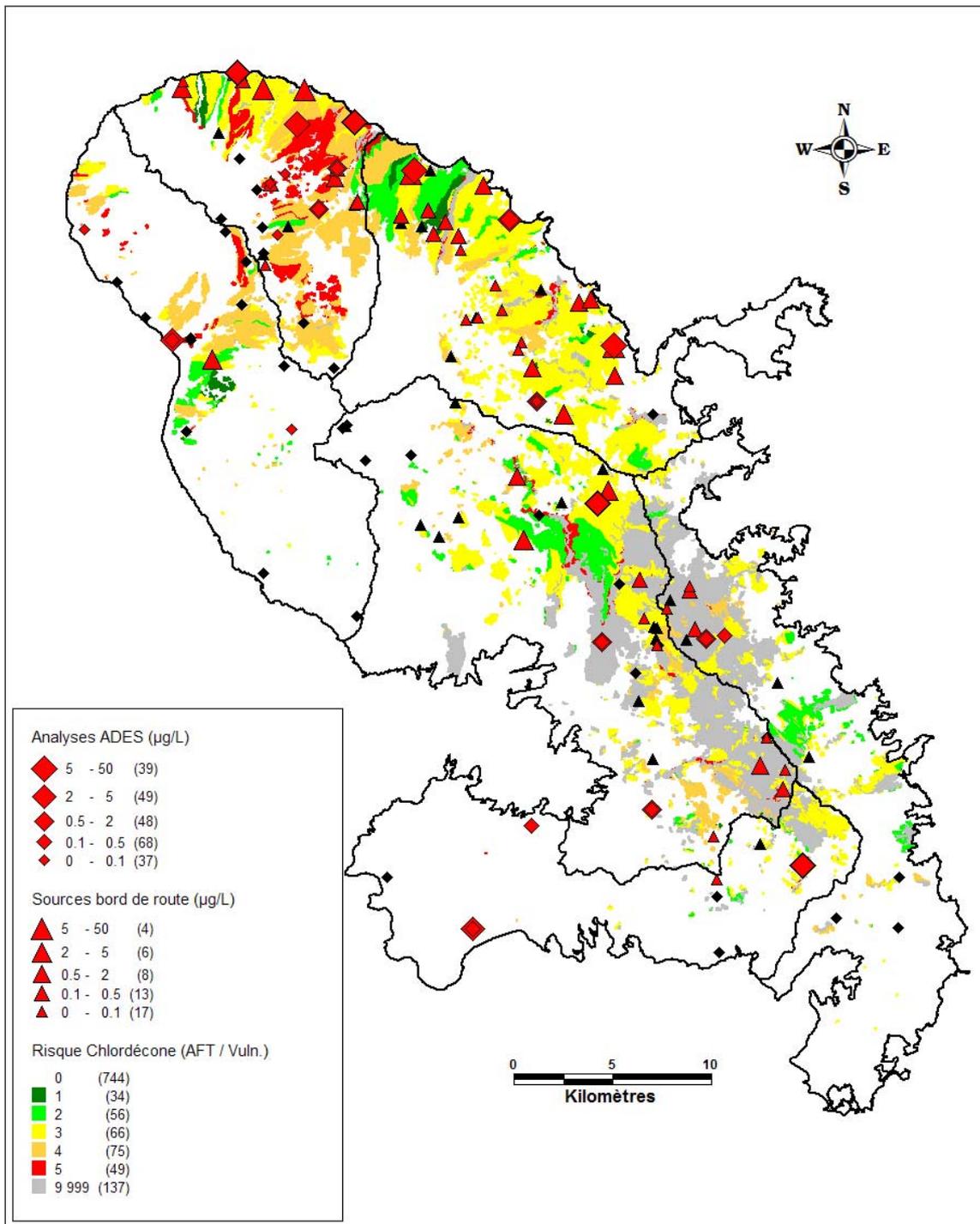


Illustration 34 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour la chlordécone (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.3. Diuron

Le diuron est la substance active d'un herbicide utilisé pour la banane, la canne à sucre et l'ananas. Mis sur le marché en 1959, le diuron a été interdit en 2008. En 2003, le diuron occupait le 10^{ème} rang des produits les plus vendus.

En ce qui concerne la surveillance DCE des eaux souterraines en 2012, le diuron a été quantifié 2 fois en saison sèche (Chalvet et Chez Lélène à Basse Pointe) et 3 fois en saison des pluies (Chalvet, Chez Lélène et Socco Gradis à Basse Pointe). Les quantifications étaient plus nombreuses entre 2008 et 2011 avec des maximums de 9 détections en saison sèche 2009 et 5 en saison sèche 2010. Les autres stations de surveillance concernées sont François – Habitation Victoire où le diuron était régulièrement quantifié jusqu'en avril 2011 ainsi que, très ponctuellement (1 seule détection), Robert - Vert Pré, Lamentin – Habitation Ressource, François – Habitation Victoire, Trois Ilets – Vatable et Grande Anse et Marin – Grand Fond (Illustration 35).

Pour ce qui est des captages AEP, le diuron a été mesuré sur les forages de Morne Balai et Démare (Basse Pointe) ainsi qu'au niveau de la source et du forage d'Ajoupa Bouillon. Tous ces captages sont implantés au sein de la masse d'eau Nord (Illustration 35).

Le diuron a enfin été détecté sur 9 sources bord de route : 7 sont situées au sein de la masse d'eau Nord, 2 dans le Nord Atlantique et 1 à l'extrémité nord de la masse d'eau Centre (Illustration 35).

La forte contamination de la masse d'eau Nord plaide en faveur d'une évaluation du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "AFT / Vulnérabilité" qui met davantage en relief le risque fort sur cette zone.

En revanche, comme dans le cas du 2,4-D, le risque semble être surévalué sur le flanc sud de la montagne Pelée (masse d'eau Nord Caraïbe) où aucune contamination n'est avérée à ce jour. Pour ce secteur, où la zone non saturée est reconnue épaisse (plusieurs dizaines de mètres) et plutôt perméable, la non prise en compte de l'adsorption et de la dégradation au sein de la ponce non saturée semble un facteur limitant.

Une nouvelle fois, de fortes concentrations ont été mesurées au droit de sols alluvionnaires non traités dans la présente étude (Lamentin – Habitation Ressource et François – Habitation Victoire).

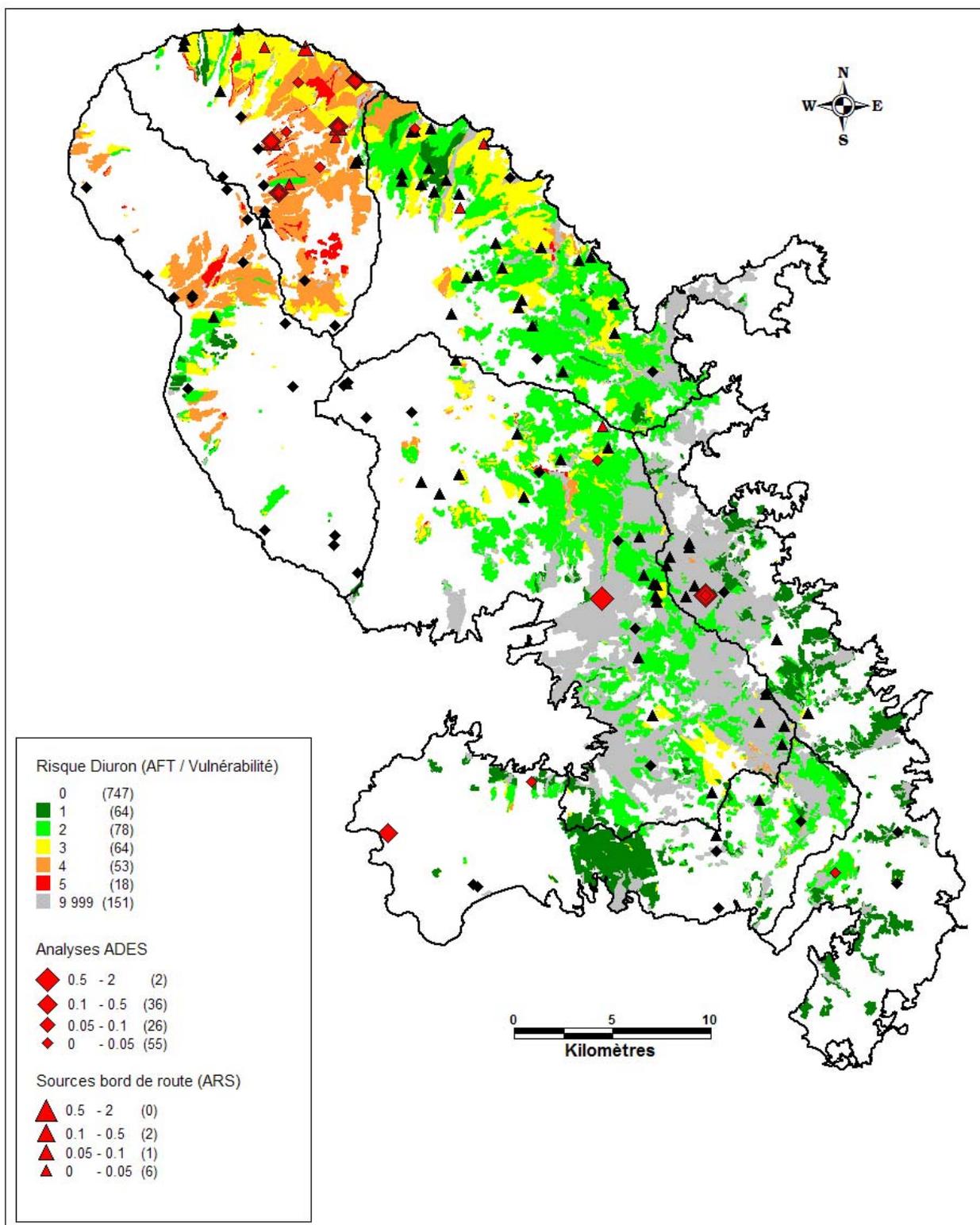


Illustration 35 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le diuron (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.4. Glyphosate

Mis sur le marché en 1974, le glyphosate est un herbicide actuellement très largement utilisé (produit phytosanitaire le plus vendu en Martinique).

Au niveau du réseau de surveillance DCE, le glyphosate ainsi que l'AMPA (métabolite) ne sont quantifiés que très ponctuellement depuis la saison des pluies 2007 : 1 à 2 détections au plus par campagne de prélèvements. La dernière détection de glyphosate concerne le forage de Trois Ilets – Vatable en saison sèche 2012 ($0.15 \mu\text{g.L}^{-1}$). La dernière détection d'AMPA date de la saison sèche 2010 avec $0.08 \mu\text{g.L}^{-1}$ à la source de Basse-Pointe – Socco Gradis.

En ce qui concerne le contrôle sanitaire (captages AEP), ni le glyphosate ni l'AMPA n'ont été quantifiés.

Sur la centaine de sources bord de route échantillonnées par l'ARS, seules 3 présentent des concentrations en AMPA supérieure à la limite de quantification (de 0.1 à $0.12 \mu\text{g.L}^{-1}$) et une seule pour le glyphosate ($0.11 \mu\text{g.L}^{-1}$). Elles sont toutes situées dans la masse d'eau Nord Atlantique (Illustration 36).

Contrairement aux molécules précédentes, aucun forage ou source ne présente une contamination continue. En revanche, dans la grande majorité des cas, les concentrations mesurées sont relativement importantes ($> 0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Aucune des méthodes cartographiques testées ne semblent représenter de façon satisfaisante le risque de contamination des eaux souterraines par le glyphosate. En effet, les indices de GUS et AFT suggèrent l'absence de risques de lessivage. Or, le glyphosate et son produit de dégradation, l'AMPA, sont ponctuellement retrouvés dans les eaux souterraines à des concentrations significatives.

Il est possible que la contamination ponctuellement observée soit la conséquence d'un transfert du glyphosate vers les eaux souterraines sous forme particulière (adsorbé à des particules). Comme pour la chlordécone, des circulations rapides depuis la surface jusqu'aux nappes pourraient aussi conduire à ce même résultat, la sorption et la dégradation étant alors limitées puisqu'il ne s'agit pas de processus instantanés.

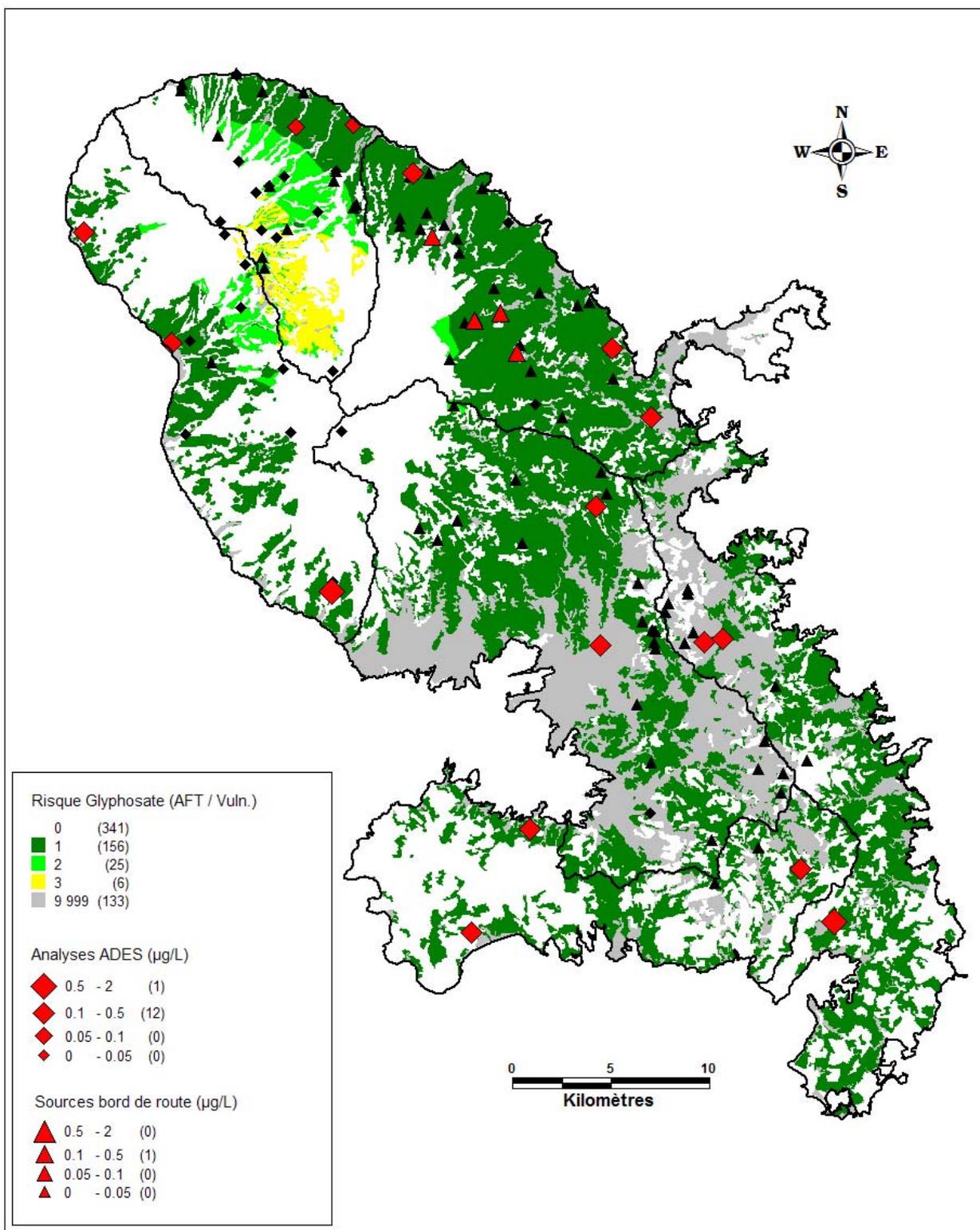


Illustration 36 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le glyphosate (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.5. Oxamyl

L'oxamyl est un nématicide qui a été utilisé pour la banane et le maraîchage entre le début des années 90 et 2012 (année d'interdiction).

L'oxamyl n'a jamais été détectée dans les eaux souterraines de Martinique. L'absence de détection pourrait être liée à des quantités utilisées trop faibles (dilution dans les eaux souterraines conduisant à une concentration inférieure à la limite de quantification) ou encore suite à une dégradation (peut être abiotique) pouvant exister au-delà de 60 cm de profondeur (Baran et al., 2008).

En tout état de cause, dans le cas de cette molécule, le potentiel de transfert AFT semble plus approprié pour appréhender le risque de contamination des eaux souterraines.

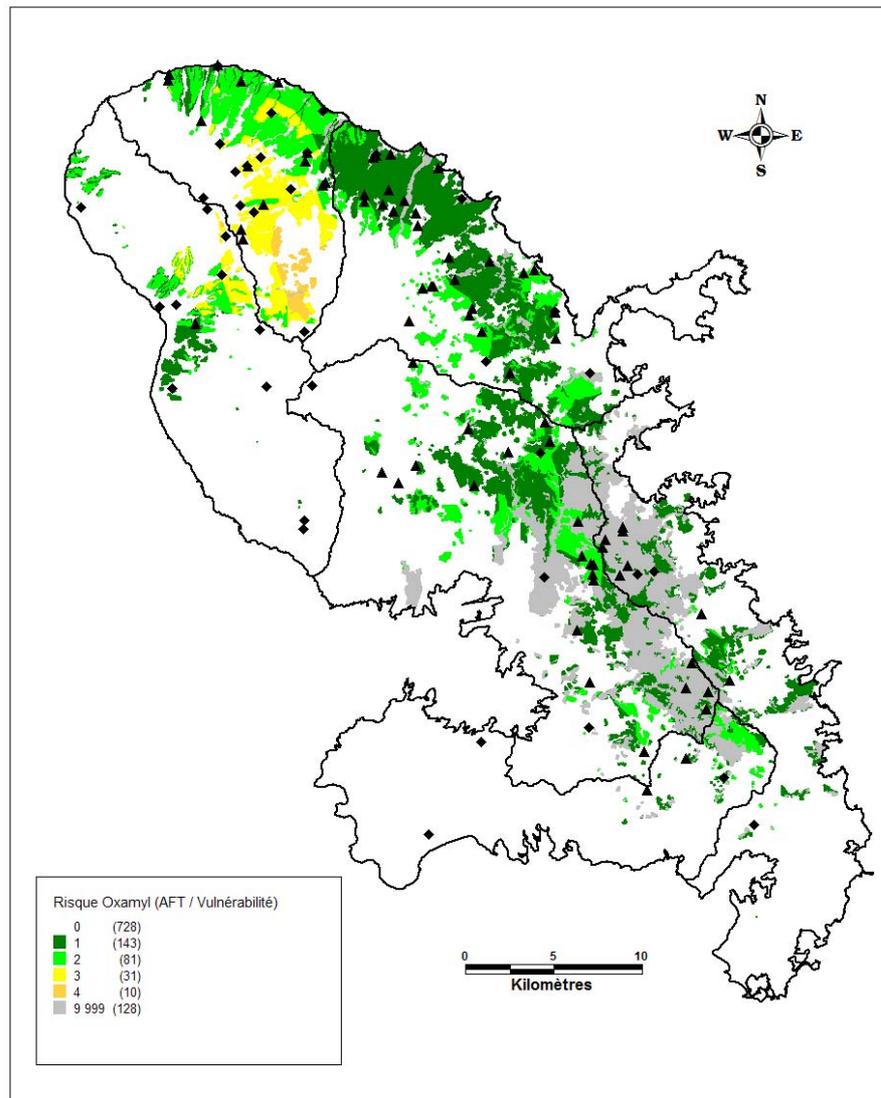


Illustration 37 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour l'oxamyl (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.6. Propiconazole

Le propiconazole est un fongicide encore autorisé et utilisé sur la banane.

En ce qui concerne les résultats d'analyse récents du réseau DCE, le propiconazole a été détecté à 3 reprises en saison sèche 2012 (Basse Pointe – Chalvet, Le Lorrain et Vert-Pré) et 2 fois en saison des pluies (Basse Pointe – Chalvet et Rivière Pilote). Les concentrations maximales sont de $0.3 \mu\text{g.L}^{-1}$ à Chalvet et de $0.024 \mu\text{g.L}^{-1}$ au Vert-Pré.

Les autres points du réseau DCE sur lesquels le propiconazole a ponctuellement été quantifié par le passé sont Basse Pointe – Chez Lélène, Le Marigot, Le Lamentin – Habitation Ressource, Saint-Pierre – CDST, Rivière Salée et Le Diamant (Illustration 38).

Aucune quantification n'est à signaler en ce qui concerne les captages AEP. Une seule détection a été enregistrée au niveau des sources bord de route : la source Kay Lélène (masse d'eau Nord) avec une concentration maximale de $0.13 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le faible nombre de quantifications constaté ne permet pas de vraiment confronter les résultats cartographiques à partir de l'état de contamination des eaux souterraines. En outre, parmi les rares détections, on retrouve le forage du Lamentin – Habitation Ressource avec une des plus fortes concentrations ($0.45 \mu\text{g.L}^{-1}$), implanté au droit de sols alluvionnaires non traités par la présente étude.

La carte de risque issue de la méthode "AFT / Vulnérabilité" permet tout de même de mettre en exergue un risque de contamination plus important pour la masse d'eau Nord où les plus fortes concentrations (hors Lamentin) sont mesurées.

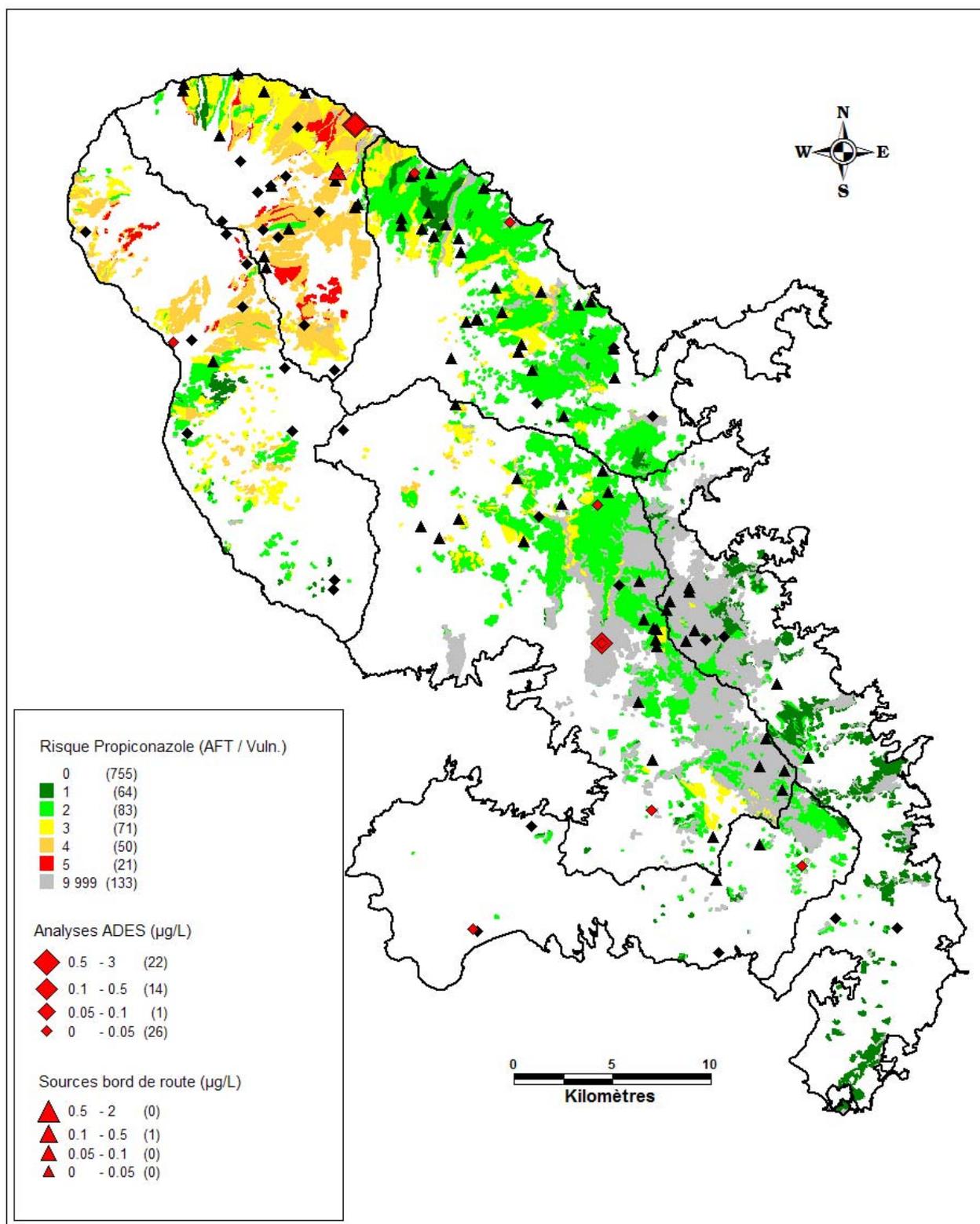


Illustration 38 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le propiconazole (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.7. S-Métolachlore

Le S-métolachlore est la substance active d'un herbicide utilisé sur l'ananas et la canne à sucre.

Il faut rappeler que les analyses classiques ne permettent pas de discriminer le métolachlore (interdit en décembre 2003) et le S-métolachlore, encore autorisé. Les résultats d'analyse discutés correspondent donc aux deux molécules sans distinction.

Sur le réseau de surveillance DCE, depuis 2007, 1 à 3 détections sont observées par campagne de prélèvements, à l'exception de la saison sèche 2012 où la molécule a été quantifiée sur 12 stations de surveillance (entre 0.011 et 0.028 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Ce grand nombre de détection n'est pas confirmé lors de la saison des pluies 2012 puisque toutes les concentrations se sont révélées inférieures à la limite de quantification.

Le seuil DCE (0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) n'a été dépassé qu'une seule fois depuis le début de la surveillance avec 0.47 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en novembre 2007 sur le forage artésien de François – Habitation Victoire. Il est rappelé que les sols alluvionnaires, concernés dans le cas de cette station, n'ont pas été étudiés dans la présente étude.

Parmi les sources bord de route, le S-métolachlore a uniquement été quantifiée au niveau de la source Kay Lélène (masse d'eau Nord) avec une concentration maximale de 0.39 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

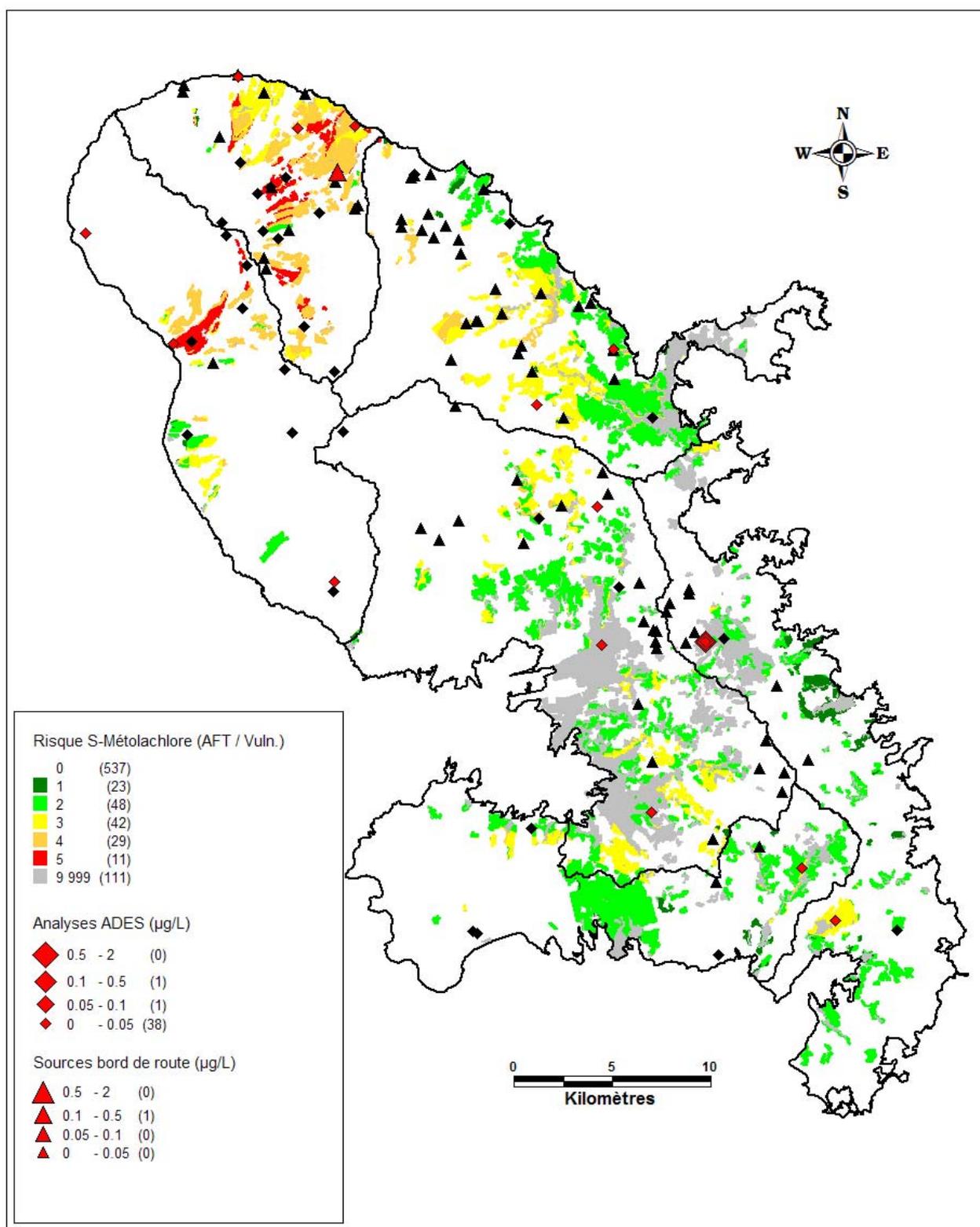


Illustration 39 : Confrontation des résultats d'analyse et de la carte du risque de contamination par la méthode "AFT / Vulnérabilité" pour le S-métolachlore (les symboles noirs correspondent aux valeurs < limite de quantification)

4.3.8. Conclusions

Aucune des 2 méthodes n'apparaît adaptée pour cartographier le risque de contamination des eaux souterraines par le **glyphosate**. En effet, avec une constante d'adsorption, K_{oc} , très élevée et une DT_{50} relativement faible, le risque calculé est faible à très faible dans les 2 cas.

En ce qui concerne la **chlordécone** et l'**oxamyl**, le facteur AFT s'avère beaucoup plus approprié que l'indice de GUS, ce dernier suggère, en effet, un potentiel de lessivage faible à très faible pour la chlordécone et moyen à fort pour l'oxamyl. Pour de telles gammes de valeurs du K_{oc} , le poids accordé à la DT_{50} dans le calcul de l'indice de GUS ne permet pas de pondérer le potentiel de lessivage, au contraire du facteur AFT.

En tout état de cause, les cartes de risque élaborées dans le cadre de cette étude, ne doivent pas être utilisées comme des outils prédictifs à grande échelle. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont, en effet, dû être retenues pour parvenir à spatialiser le potentiel de transfert des molécules vers les eaux souterraines :

- tout d'abord, des questions se posent sur la transposition au terrain des valeurs de K_{oc} et de DT_{50} obtenues en condition de laboratoire. Les principales limites sont rappelées dans le chapitre suivant ;
- la pression liée à l'application des produits phytosanitaires a été considérée constante sans prise en compte des périodes d'application. De plus, il n'a pas été possible de comparer les molécules entre elles du point de vue des quantités appliquées. L'absence de données sur les usages a donc été un facteur limitant. Dans le même ordre d'idée, le travail du sol est une autre variable clé non considérée dans la présente étude ; elle détermine, en effet, la répartition du stock de chlordécone dans le profil cultural et impacte donc largement sur le lessivage des molécules, en particulier pour les plus persistantes ;
- un jeu de valeurs unique pour le K_{oc} et la DT_{50} a été affecté à chaque grand type de sol (valeurs moyennes). Or, les résultats obtenus pour les sols étudiés par l'intermédiaire de plusieurs parcelles (andosols et ferrisols) montrent que les variations peuvent être significatives. Ces différences sont particulièrement marquées pour l'andosol ;
- une forte incertitude entachant l'étude de dégradation sur les matériaux de la zone non saturée (possible contamination bactériologique lors du broyage des matériaux), cette dernière n'a pas été considérée dans l'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines ;
- enfin, des voies d'infiltration et de circulation rapides des eaux à travers les sols et la zone non saturée ne sont pas considérées.

Ces cartes permettent, cependant, de décrire les grandes tendances du risque de contamination des eaux souterraines à l'échelle de la Martinique. Exception faite du glyphosate, ces tendances sont, dans la plupart des cas, validées par les résultats d'analyse disponible en Martinique.

4.4. INDICE DE RISQUE À L'ÉCHELLE DES MASSES D'EAU SOUTERRAINE

Il faut tout d'abord souligner que les lacunes d'information les plus importantes concernent les masses d'eau Centre et Sud Atlantique en raison d'une plus forte représentativité des sols alluvionnaires et des sols fersialitiques. Pour chaque masse d'eau et chaque molécule, l'illustration 40 présente le pourcentage des superficies non traitées, c'est-à-dire les superficies à sols alluvionnaires et à sols fersialitiques où une pression du produit phytosanitaire s'exerce.

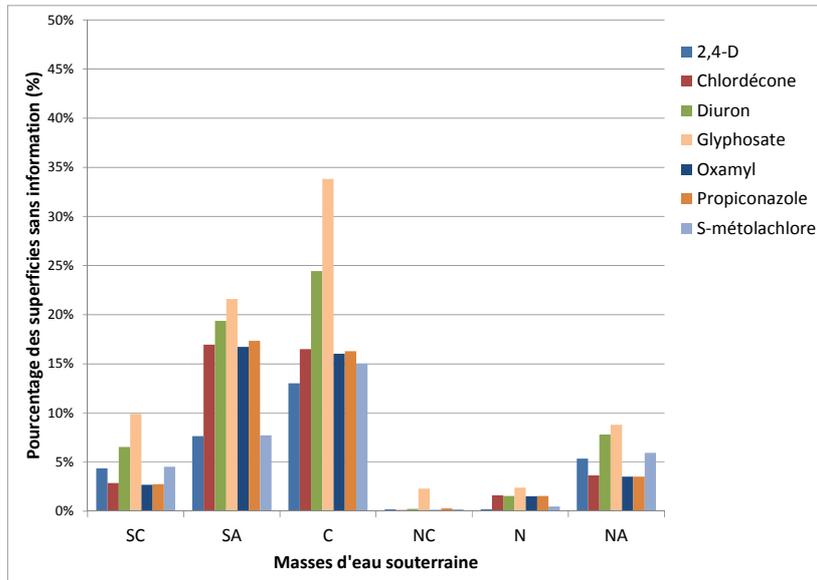


Illustration 40 : Proportions des superficies non considérées pour chaque masse d'eau et chaque molécule

Sous ArcGis©, les notes de risque (0 à 5) ont été agrégées par masse d'eau souterraine dans le but de calculer un indice global de risque par molécule (calcul du barycentre selon les superficies en jeu). Le risque de contamination des eaux souterraines pour chacune des molécules peut ainsi être comparé à l'échelle de la masse d'eau. Pour une comparaison rigoureuse, seuls les résultats des cartes "AFT / Vulnérabilité" ont été exploités. Excepté pour le glyphosate, les résultats sont, en effet, satisfaisants pour toutes les molécules. Les zones de lacune ne sont pas considérées dans le calcul.

L'illustration 41 propose une représentation graphique de ces indices de risque.

Dans le cadre de l'établissement des liens pressions / impacts mené dans le cadre de la révision de l'état des lieux du district hydrographique de la Martinique, l'ODE et la DEAL souhaiteraient mettre en place un coefficient de transfert pour chaque substance prioritaire et à l'échelle des masses d'eau.

Au regard des limites de l'étude évoquées précédemment, il est cependant délicat d'assimiler les indices de risque présentés dans le présent paragraphe à un coefficient de transfert à l'échelle de la masse d'eau.

Les principaux freins résident dans le fait que l'approche cartographique retenue ne considère pas les quantités appliquées et ne parvient pas à approcher le risque de transfert du glyphosate. Ainsi, excepté pour la masse d'eau Sud Atlantique, l'état de contamination des nappes ne corrobore pas la hiérarchisation des indices de risque calculés.

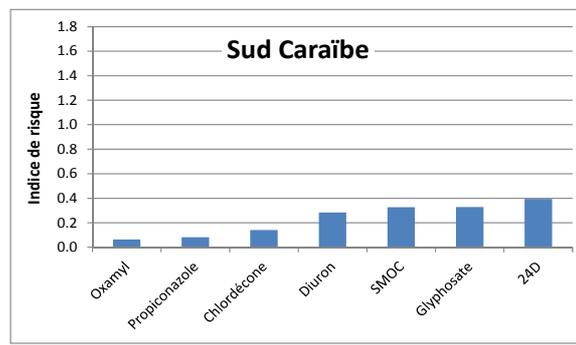
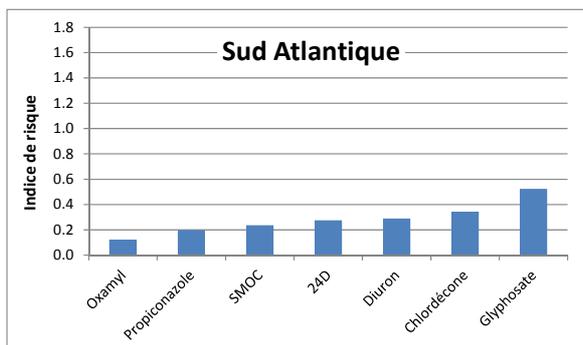
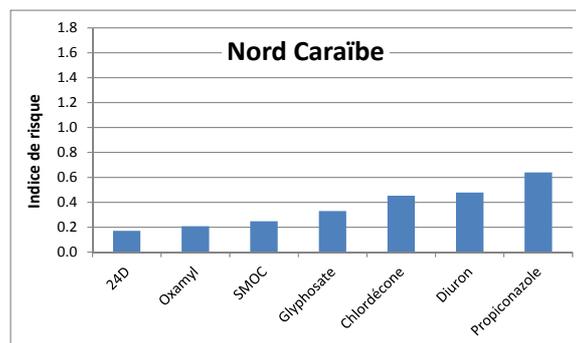
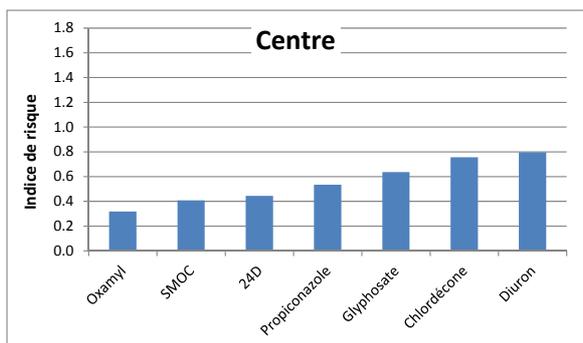
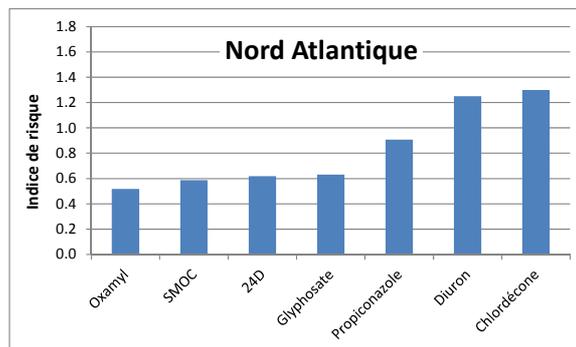
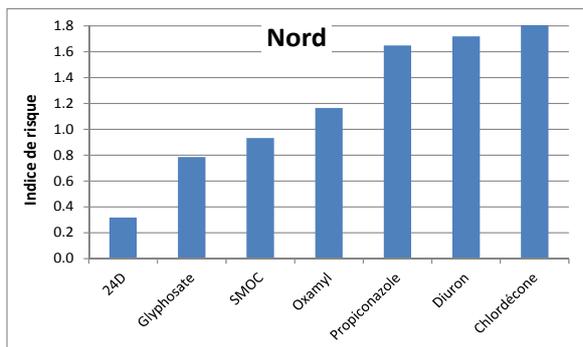


Illustration 41 : Indice global de risque par molécule et par masse d'eau

5. Conclusions et perspectives

L'objectif de la présente étude était d'apporter des éléments de réflexion quant au risque potentiel de lessivage des substances phytosanitaires vers les eaux souterraines. L'échelle de travail retenue est celle de la Martinique. Les moyens mis en œuvre sont en adéquation avec cette échelle de travail. Cela implique que les résultats obtenus ne peuvent pas être utilisés tels que pour un raisonnement à une échelle très locale.

Dans ce travail, il ne s'agissait pas de développer une nouvelle méthode d'évaluation mais de s'appuyer sur des indicateurs ou méthodes déjà décrits et utilisés par ailleurs. De la même façon, il ne s'agissait pas d'acquérir des données nouvelles du point de vue pédologique ou hydrogéologique mais d'essayer de valoriser les données existantes. En revanche, devant le constat de manque des données relatives à l'adsorption et à la dégradation des pesticides dans des contextes agro-pédoclimatiques tropicaux, des expérimentations ont été initiées en conditions contrôlées de laboratoire. En effet, il est reconnu que ces deux processus sont majeurs et déterminent fortement le devenir des substances.

S'appuyant sur l'expertise du Cirad (pratiques agricoles, cartographie des types de sol), il a été décidé de travailler sur 8 sols pour lesquels les horizons 0-30 et 30-60 cm ont été étudiés (4 andosols différents, 2 ferrisols, 1 nitisol et 1 vertisol) et 7 molécules (glyphosate, 2,4-D, propiconazole, S-métolachlore, chlordécone, oxamyl, diuron). Les combinaisons ainsi définies permettent, à défaut de les couvrir toutes, de couvrir un grand nombre de situations potentielles de Martinique. En complément, de façon à acquérir des informations sur le transfert dans la zone non saturée plus profonde que le sol, l'adsorption a été caractérisée pour 4 matériaux géologiques largement représentés en Martinique (une ponce, une nuée ardente, une andésite saine et une lave totalement argilisée).

5.1. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION ET DE L'ADSORPTION

Pour l'adsorption, il a été montré que quel que soit l'horizon de sol considéré, l'ordre d'importance de l'adsorption est toujours le même : **oxamyl < (2,4-D / SMOC) < diuron < propiconazole < chlordécone < glyphosate**. Dans le détail, pour 9 sols, la constante d'adsorption du 2,4-D est inférieure à celle du S-métolachlore alors que c'est l'inverse pour 7 sols. Le traitement statistique a montré que si la constante d'adsorption n'est corrélée à aucun des paramètres testés (granulométrie, teneurs en carbone organique, Capacité d'échanges cationiques, pH) pour l'oxamyl, en revanche, l'adsorption est contrôlée, de façon plus ou moins marquée, par la teneur en carbone organique pour les 6 autres molécules. Si les constantes d'adsorption du S-métolachlore, du propiconazole et du diuron sont uniquement corrélées à la teneur en carbone organique, celles de la chlordécone et du 2,4D, sont également inversement corrélées à la teneur en argile alors que celle du glyphosate est positivement corrélée aux teneurs en carbone organique et limon et anti-corrélée à la teneur en argile.

En ce qui concerne la dégradation des molécules, suivie pendant 106 jours, les résultats obtenus révèlent des disparités entre les molécules et pour une molécule donnée, entre les sols. Ainsi, à la fin de l'expérimentation, **la chlordécone n'a été minéralisée dans aucun des 8 sols de surface et 8 sols de subsurface testés**. La dégradation de l'oxamyl et du glyphosate suivent une cinétique d'ordre 1 quel que soit le sol et l'horizon alors que la dégradation du propiconazole, du S-métolachlore et du diuron suivent le modèle de Gompertz (incluant un temps de latence). Enfin, le 2,4-D a un comportement intermédiaire puisqu'il suit une cinétique d'ordre 1 pour les 8 horizons de surface et le modèle de Gompertz pour les

horizons 30-60 cm. **Selon les sols et les molécules, les demi-vies estimées sont de quelques jours à environ 100 jours.** Rappelons que la position des carbones marqués dans la structure de la molécule doit être prise en compte dans l'interprétation du résultat. En effet, l'émission de $^{14}\text{CO}_2$ par une molécule marquée au niveau du cycle comme le diuron ou le S-métolachlore traduit une minéralisation de la molécule alors que dans le cas d'un marquage au niveau d'un groupe fonctionnel, l'émission de $^{14}\text{CO}_2$ correspond à une dégradation de la molécule sans nécessairement atteindre la minéralisation. Pour ce type d'expérimentations, nous sommes tributaires des disponibilités des fournisseurs au moment de l'étude.

5.2. CARTOGRAPHIE DU RISQUE DE CONTAMINATION DES EAUX SOUTERRAINES

L'évaluation du risque de transfert des molécules vers les eaux souterraines s'appuie sur la mise en œuvre de différents indicateurs développés par d'autres auteurs (GUS et AFT). Ils reposent globalement sur l'utilisation de la constante d'adsorption normalisée à la teneur en carbone organique (K_{oc}) et le temps de demi-vie de la molécule calculé suivant une cinétique d'ordre 1. Les résultats obtenus en laboratoire sur l'adsorption et la dégradation des molécules ont montré la limite de leur utilisation. En effet, l'adsorption n'est pas contrôlée par le taux de carbone organique comme dans le cas de l'oxamyl et pas uniquement par ce facteur comme dans le cas de la chlordécone, du 2,4D et surtout du glyphosate. En conséquence, le calcul d'un K_{oc} et son utilisation est questionnable. De la même façon, la disparité des positions de marquage ^{14}C a permis de suivre selon les molécules leur dégradation ou leur minéralisation. De plus, certaines dégradations n'ont pas pu être décrites directement par une cinétique d'ordre 1 mais par le modèle de Gompertz. Une estimation d'une durée de demi-vie suivant une cinétique d'ordre 1 a, par conséquent, dû être réalisée sur la base des recommandations du guide méthodologique européen (sur l'étude des cinétiques de dégradation).

Après la mise en évidence de ces limites, la question de la spatialisation des données acquises sur 8 parcelles se pose. Pour les 5 molécules dont l'adsorption est contrôlée fortement ou modérément par la teneur en carbone organique, l'utilisation de la carte des teneurs en carbone organique existante à l'échelle de la Martinique aurait été un vrai atout. Malheureusement, il n'a pas été possible de disposer de cette carte. Toutefois, les valeurs de K_{oc} , bien que sol-dépendante sont également très contrastées suivant les molécules. Ainsi, l'utilisation d'une valeur moyenne par molécule est apparue comme un compromis acceptable.

Il est donc bien clair que les approches cartographiques mises en œuvre ne doivent pas être considérées comme des outils prédictifs. En revanche, les résultats montrent que ces méthodes permettent de comparer les potentiels de transfert vers les eaux souterraines de différents produits phytosanitaires.

En effet, outre les limites liées à l'étude de la sorption et de la dégradation en laboratoire, les travaux de spatialisation ont nécessité de retenir des hypothèses simplificatrices, à la fois imposées par l'échelle de travail et par l'état actuel des connaissances :

- la pression liée à l'application des pesticides a été considérée homogène sur la période 1970-2009 sans prise en compte des périodes d'application. De plus, il n'a pas été possible de comparer les molécules entre elles du point de vue des quantités appliquées. L'absence de données sur les usages a donc été un facteur limitant et seule la présence à un moment donné de la culture a pu être considérée ;
- un jeu de valeurs unique pour le K_{oc} et la DT_{50} a été affecté à chaque grand type de sol (valeurs moyennes). Or, les résultats obtenus pour les sols étudiés par

l'intermédiaire de plusieurs parcelles (andosols et ferrisols) montrent que les variations peuvent être significatives. Ces différences sont démontrées pour l'andosol qui a été le type de sol le plus étudié ;

- une forte incertitude entachant l'étude de dégradation sur les matériaux de la zone non saturée (possible contamination bactériologique lors du broyage des matériaux), cette dernière n'a pas été considérée dans l'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines ;
- enfin, des voies d'infiltration et de circulation des eaux à travers les sols et la zone non saturée ne sont pas considérées.

En revanche, la connaissance des lames d'eau infiltrées à l'échelle de la Martinique a été un véritable atout puisqu'elle permet le calcul d'un facteur AFT spatialisé.

Malgré ces incertitudes et limites de connaissance, les cartes de risque élaborées permettent de tirer des enseignements intéressants.

En premier lieu, d'un point de vue méthodologique, la prise en compte de la carte de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines s'est avérée bénéfique en permettant d'intégrer l'épaisseur de la zone non saturée dans certains secteurs et la nature des formations géologiques (méthode IDPR).

Deux méthodes cartographiques ont finalement été discutées dans le détail ("AFT / Vulnérabilité" et "GUS / Vulnérabilité"). Aucune des méthodes n'est apparue appropriée pour évaluer le risque de contamination des eaux souterraines par le glyphosate (transport sous forme particulaire, circulations rapides). L'indice de GUS s'est avéré inadapté pour la chlordécone et l'oxamyl.

Pour les autres molécules (diuron, 2,4-D, propiconazole et S-métolachlore), les 2 méthodes testées donnent des résultats globalement proches, mais la confrontation avec la qualité des eaux souterraines tend à privilégier la méthode "AFT / Vulnérabilité".

5.3. PERSPECTIVES

Compte-tenu de plusieurs éléments mentionnés au fil du texte, l'utilisation des données expérimentales dans le cadre de cette étude a permis une spatialisation à l'échelle de la Martinique au prix d'hypothèses simplificatrices en fonction des données existantes et disponibles (carte des teneurs en carbone organique non obtenue, molécules pour lesquelles le carbone organique n'est pas un facteur gouvernant l'adsorption ou n'est pas l'unique facteur, dégradation ou minéralisation potentiellement impactées par les pratiques anciennes sur la parcelle échantillonnée, etc.).

En complément du travail effectué dans le cadre de cette étude, ces données expérimentales sont tout à fait utilisables à une échelle de travail plus restreinte. Ainsi, il est possible d'imaginer leur utilisation dans un modèle de transfert 1D (tels que ceux utilisés pour l'homologation des substances). Il sera alors possible d'estimer des flux de solutés, de tester l'impact par exemple de la date d'application sur le transfert ou encore de la quantité appliquée.

L'étude a permis de souligner les limites des connaissances actuelles pour différentes données et informations qui sont nécessaires pour la mise en œuvre des indicateurs utilisés ou dans une perspective de leur amélioration. Le travail effectué ici pourra donc être actualisé au fur et à mesure de l'amélioration des connaissances. Ainsi l'acquisition de données complémentaires

sur les sols alluvionnaires non étudiés dans le cas présent, pourrait permettre de compléter la cartographie. Des informations plus détaillées sur les utilisations de produits phytosanitaires permettraient de mieux évaluer la pression.

L'amélioration de la connaissance hydrogéologique au sens large sera bénéfique pour une meilleure évaluation du risque de transfert. En effet une meilleure connaissance de la zone non saturée (nature, épaisseur) permettrait de préciser l'effet retard dans le transfert des molécules vs. la molécule d'eau et ainsi mieux évaluer la pertinence de la comparaison de la classe de risque et les données de qualité des eaux souterraines.

De la même façon, une meilleure connaissance des modalités de transfert de l'eau (transfert plutôt matriciel vs. écoulements préférentiels et rapides) constituera un outil d'évaluation de la pertinence d'outils tels que ceux déclinés dans cette étude puisqu'ils ne permettent pas de travailler sur les transferts rapides.

Enfin, la question de l'usage des indicateurs basés sur les valeurs de K_{oc} et DT_{50} pour des molécules *a priori* fortement adsorbées doit être creusée. C'est par exemple le cas du glyphosate étudié ici pour lequel le risque de transfert est évalué faible mais qui a été retrouvé ponctuellement dans les eaux souterraines. Cette présence pourrait être dépendante des types de transfert (écoulements préférentiels) ou des modalités de transfert (rôle des colloïdes par exemple).

6. Bibliographie

Akram Khan M., Tung Liang (1989). Mapping pesticide contamination potential. Environmental Management Vol. 13, N° 2, pp233-242.

Albrecht A., Brossard M., Chotte J.L., Feller C. (1992). Les stocks organiques des principaux sols cultivés de la Martinique (Petites Antilles). Cahier ORSTOM, Série Pédologie, volume XXVII, n°1, pp. 23-36.

Allier D., Vittecoq B. Mardhel V. (2008). Évaluation de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines de la Martinique. Rapport BRGM/RP-56283-FR.

Allier D, Pinson S, Leclerc B (2010) Caractérisation de la vulnérabilité et des risques de pollution des sources de Martinique. BRGM/RP-58105-FR, 92 pages, 34 illustrations, 12 tableaux, 4 annexes.

Arnaud L., Baran N., Gourcy L., Taïlamé A.-L., Senergues M. (2013) - Étude du transfert de la chlordécone vers les eaux souterraines en Martinique. Rapport BRGM/RP-61767-FR, 73p, 49 ill.

Baran N., Barras A.-V. (2008). Processus de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les eaux souterraines en Martinique. Phase 2 : études de processus de sorption et de dégradation dans les sols et phase 3 : préconisations de suivi dans les eaux souterraines – Rapport BRGM-RP56658 –FR

Bazot S., Bois P., Joyeux C., Lebeau T., (2007). Mineralization of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea] by co-immobilized *Arthrobacter* sp. and *Delftia acidovorans*. Biotechnol. Lett 29, 749-754.

Bernard H., Chabalière P.F., Chopart J.L., Legube B. and Vauclin M. (2005) – Organic compounds in the environment. Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion island (France). Journal of Environment Quality. N°34 : 534-543.

Borggaard O.K., Gimsing A.L., (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. Pest Management Science 64, 441-456.

Bouseba B., Zertal A., Beguet J., Rouard N., Devers M., Martin C., Martin-Laurent F., 2009. Evidence for 2,4-D mineralisation in Mediterranean soils: impact of moisture content and temperature. Pest Manag Sci 2009; 65: 1021–1029

El Sebaï T., Devers M., Lagacherie B., Rouard N., Soulas G., Martin-Laurent F., 2010. Diuron mineralisation in a Mediterranean vineyard soil: impact of moisture content and temperature. Pest Manag Sci 66: 988–995

FOCUS (2006) "Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration" Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version2.0, 434 pp

Giacomazzi S., Cochet N., (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. Chemosphere 56, 1021-1032.

Greve (1996). Dutch Health Council. Hormoon-verstorende stoffen in Nederland. Gebruik, emissie, milieuconcentraties en fysisch / chemische karakteristieken.

Gustafson D.I., 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 339-357.

Henriksen T., Svensmark B., Juhler R.K., 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.* 33:619–627.

Li Z.C., R.S. Yost and R.E. Green (1998). Incorporating uncertainty in a chemical leachment assessment. *J. Contam. Hydrol.* 29 : 285-299.

Loague K., James S. Blanke, Melissa B. Mills, Ricardo Diaz-Diaz and Dennis L. Corwin (2011) – Data related uncertainty in near-surface vulnerability assessments for agrochemicals in the San Joaquin Valley. *Journal of Environment Quality*. N°41 : 1427-1436.

Merini L.J., Cuadrado V., Flocco C.G., Giulietti A.M., (2007). Dissipation of 2,4-D in soils of the Humid Pampa region, Argentina: a microcosm study. *Chemosphere* 68, 259-265.

OCDE 106, 2000. OECD Guideline for the testing of chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.

PPDB (2013). The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and through EU-funded projects, 2006-2013.

Rao P.S.C., A.G. Hornsby, and R.E. Jessup (1985). Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop Sci. Soc. Fla. Proc.* 44 :1-8.

Rodriguez-Cruz S., Jones J.E., Bending G.D., 2006. Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics. *Soil biology & biochemistry* 38: 2910-2918.

Schnürer Y., Persson P., Nilsson M., Nordgren A., Giesler R., 2006. Effects on surface sorption on microbial degradation of glyphosate. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 4145-4150.

Stenemo F., Ray C., Yost R., Matsuda S. (2007). A screening tool for vulnerability assessment of pesticide leaching to groundwater for the islands of Hawaii, USA. *Pest Management Science* 63 : 404-411.

Stenrod M., Charnay M.P., Benoit P., Eklo O.M., 2006. Spatial variability of glyphosate mineralization and soil microbial characteristics in two Norwegian sandy loam soils as affected by surface topographical features. *Soil biology & biochemistry* 38: 962-971.

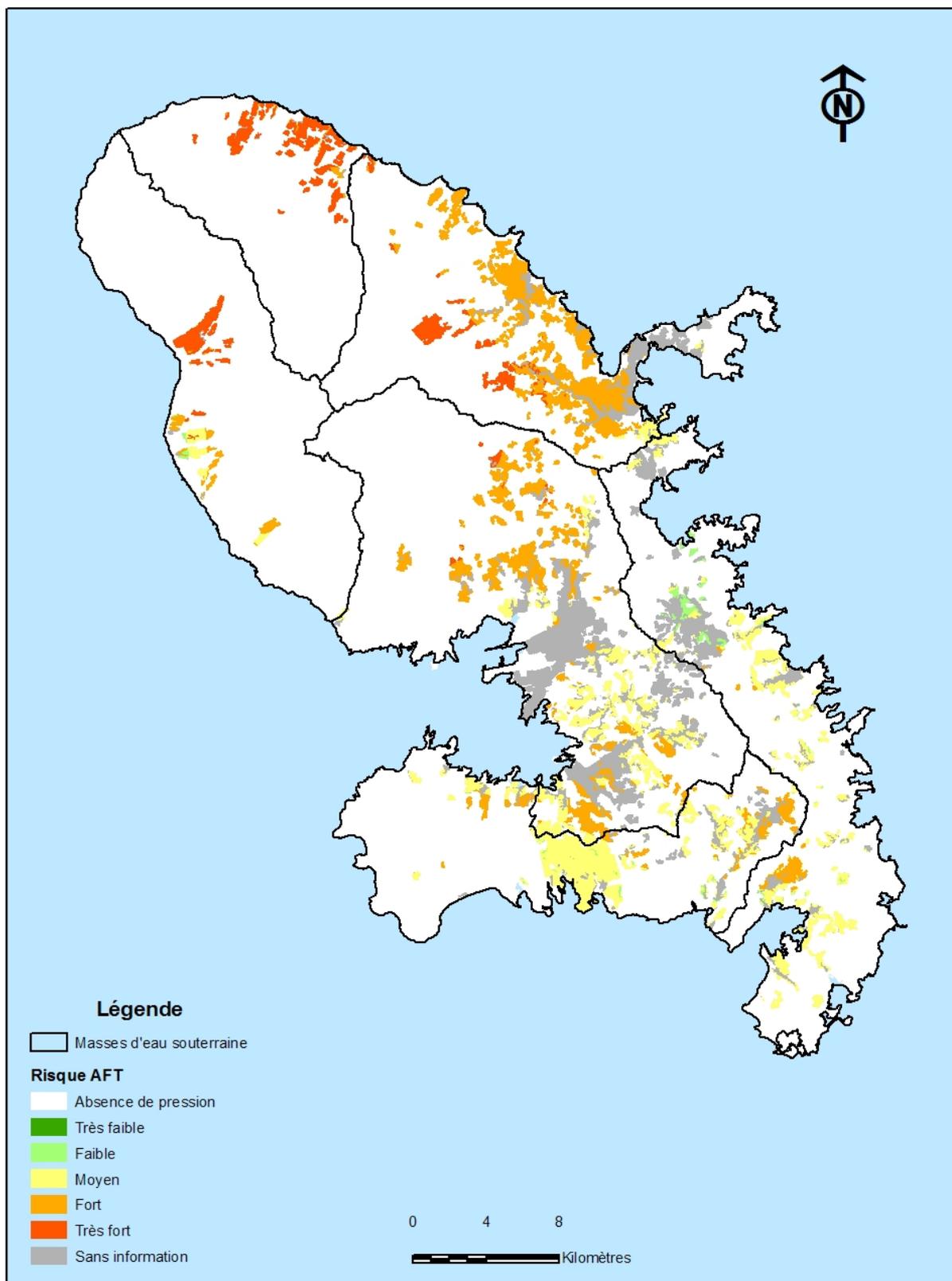
Vittecoq B., Lachassagne P., Lanini S., Ladouche B., Marechal J.C., Petit V. (2007). Élaboration d'un système d'information sur les eaux souterraines de la Martinique : identification et caractérisations quantitatives. *Rapport BRGM/RP-55099-FR*, 221 p., 87 ill., 8 ann.

Zablotowicz R.M., Accinelli C., Krutz L.J., Reddy K.N., 2009. Soil depth and tillage effects on glyphosate degradation. *J. Agric. Food Chem.*, 57, pp. 4867–4871.

Annexe 1

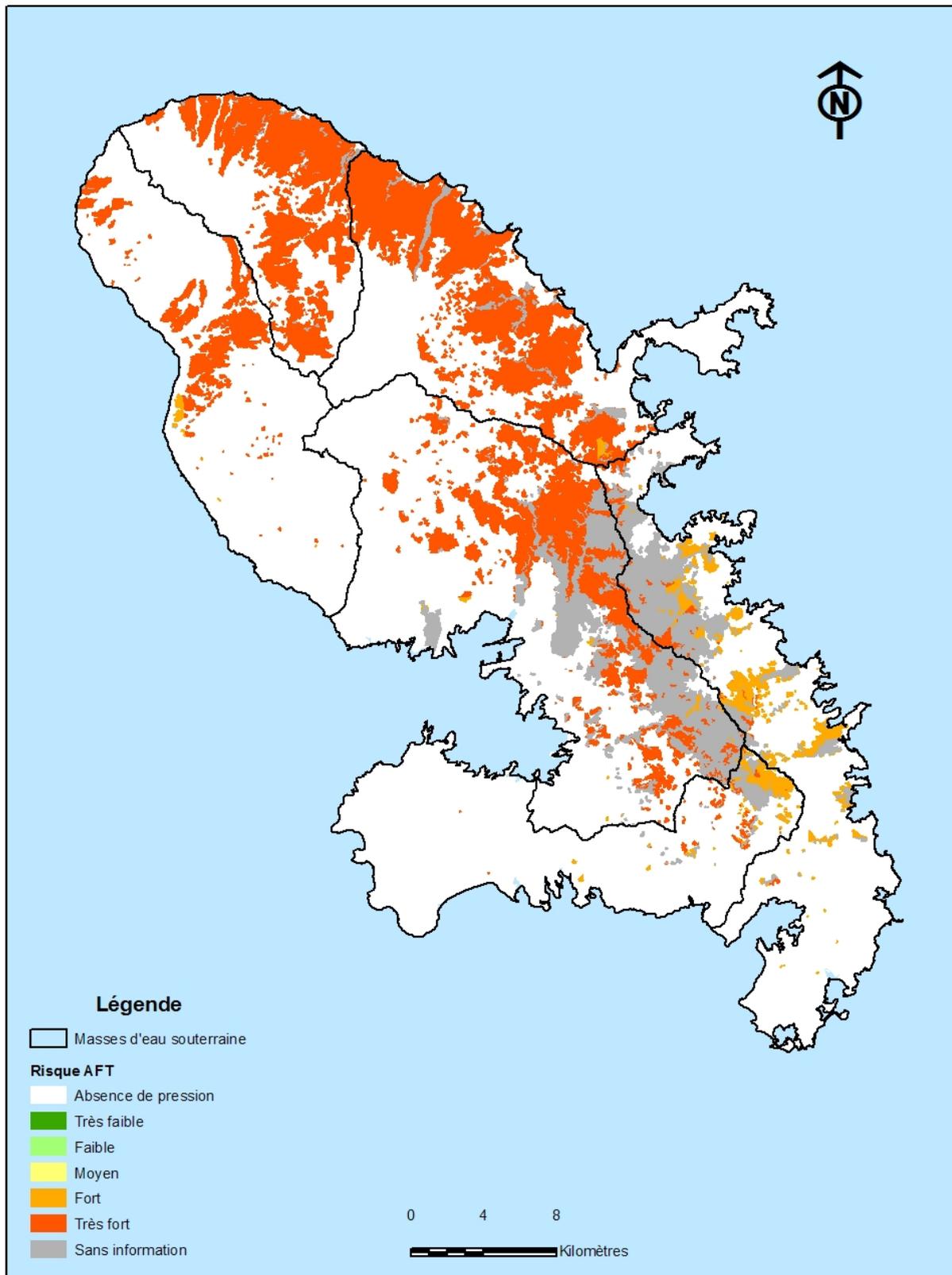
Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "AFT"

Risque de contamination des eaux souterraines par le 2,4-D Méthode : AFT

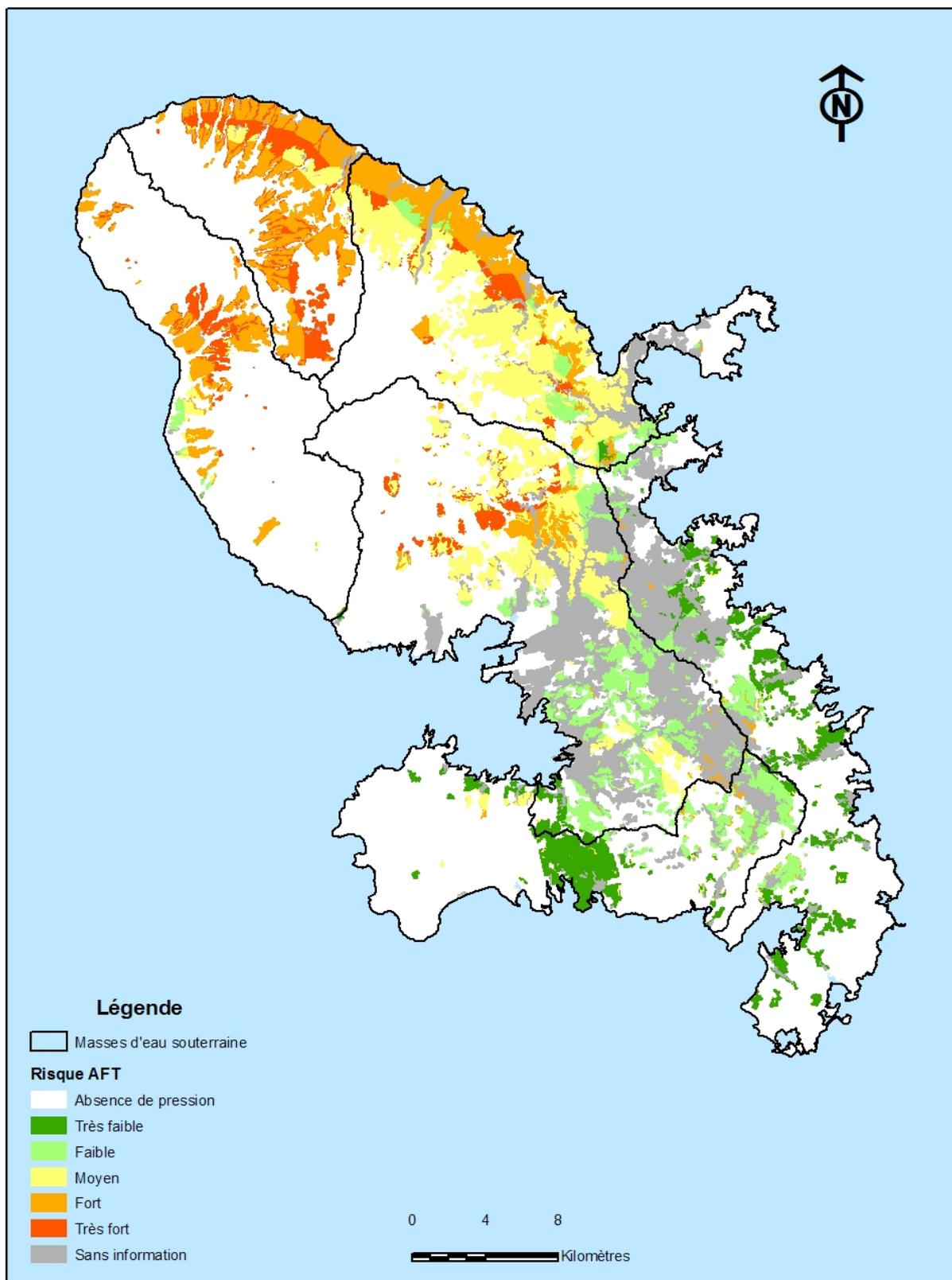


Risque de contamination des eaux souterraines par la CHLORDECONE

Méthode : AFT

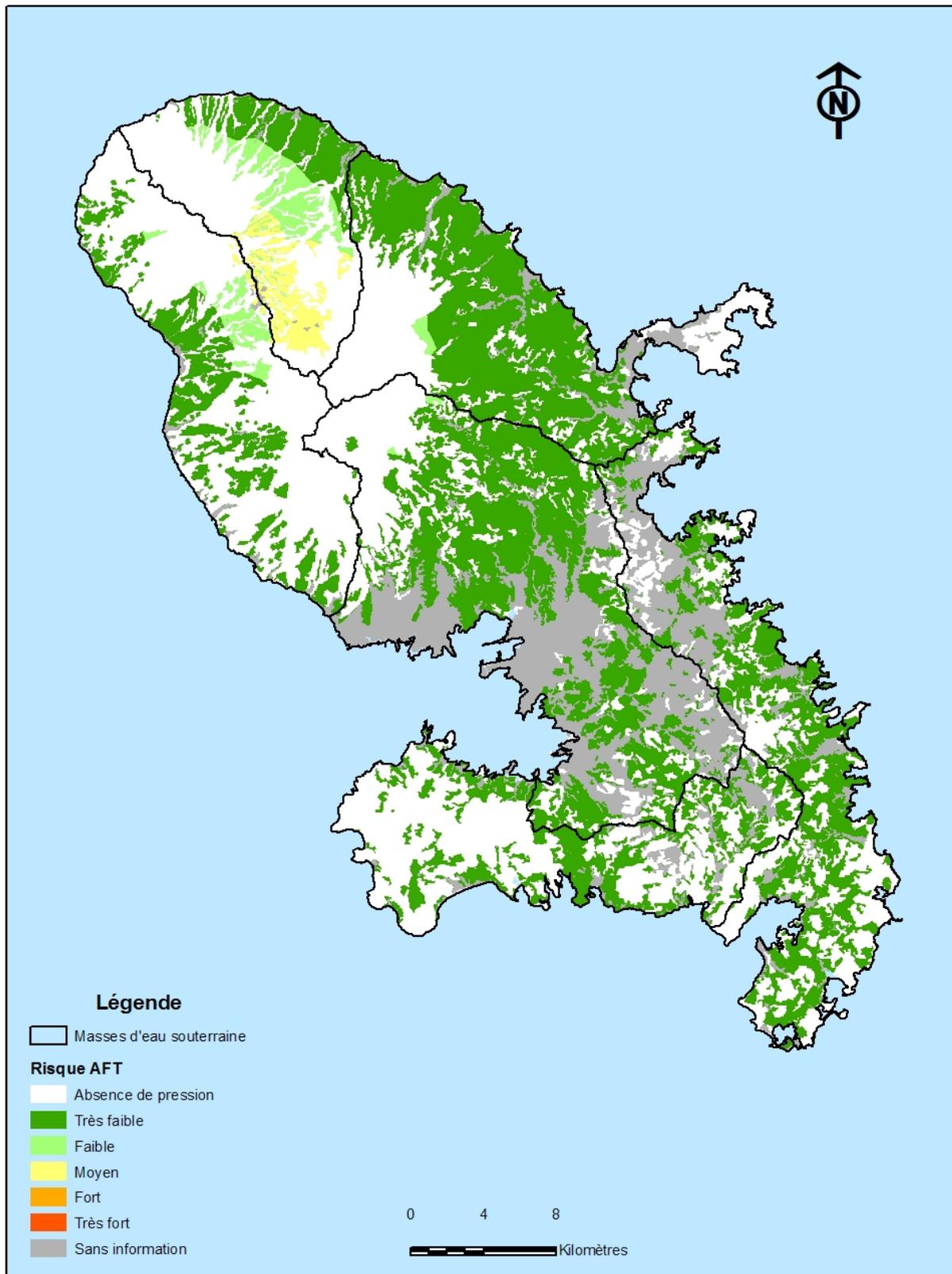


Risque de contamination des eaux souterraines par le DIURON Méthode : AFT

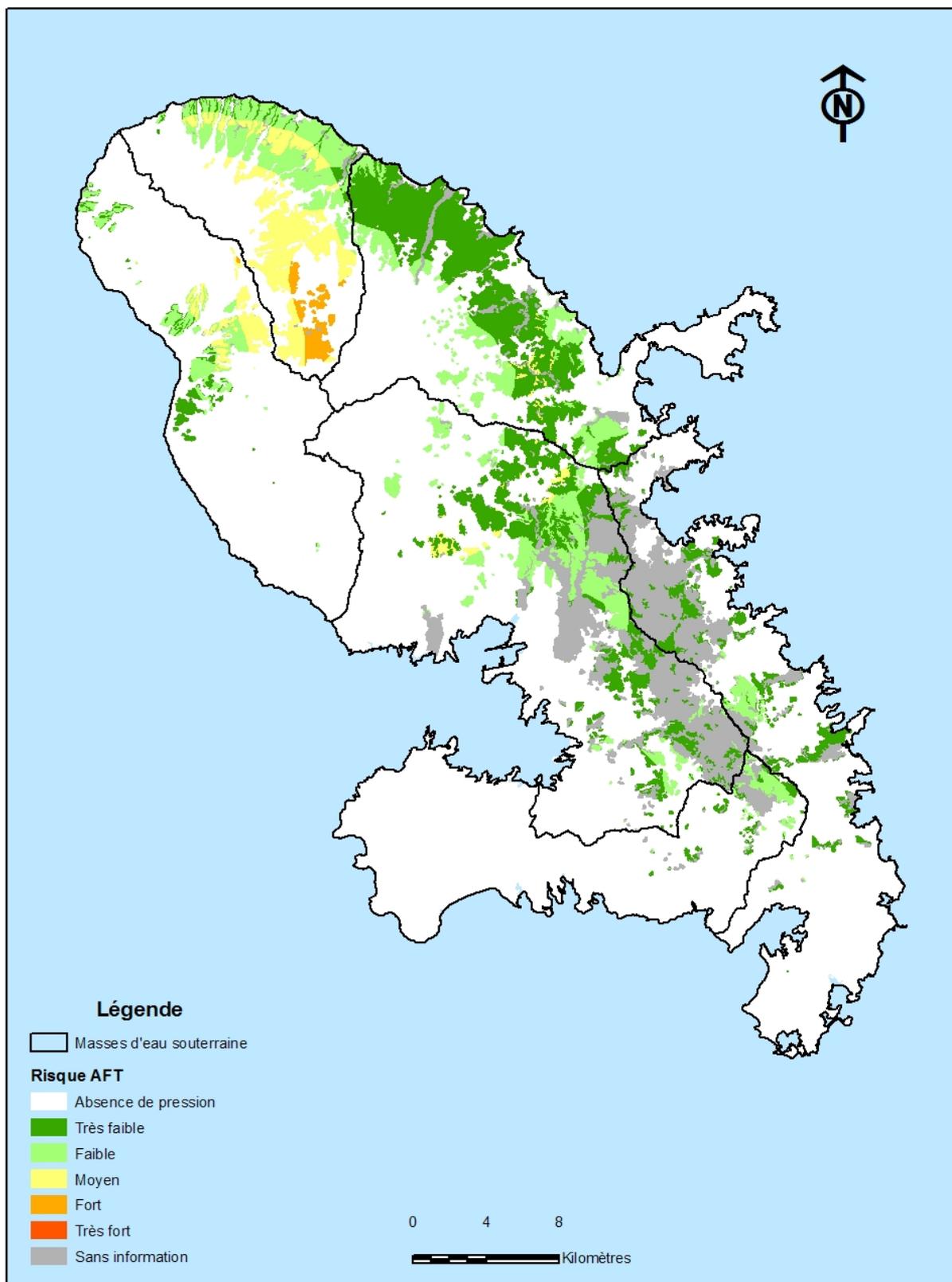


Risque de contamination des eaux souterraines par le GLYPHOSATE

Méthode : AFT

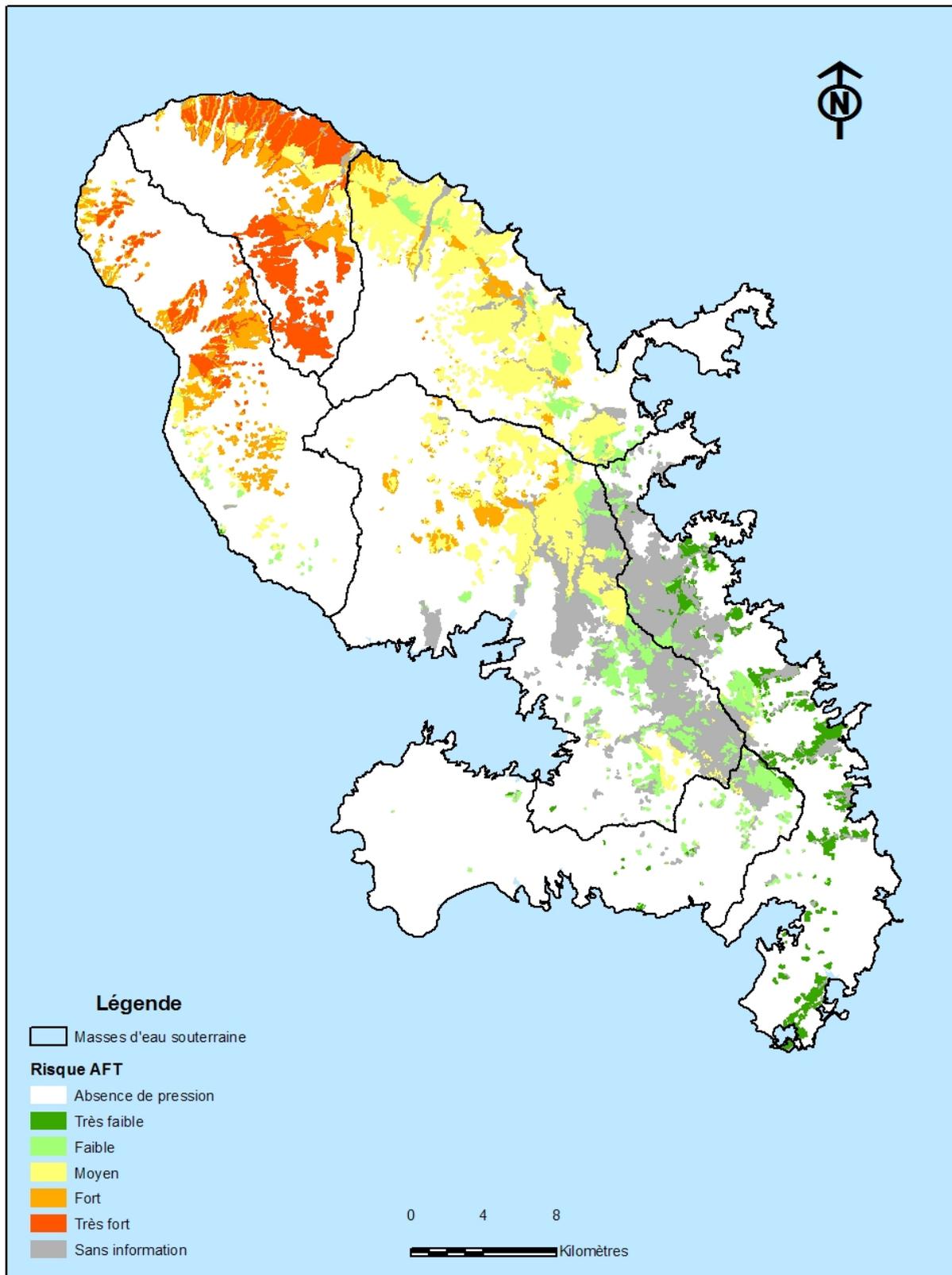


Risque de contamination des eaux souterraines par l'OXAMYL Méthode : AFT

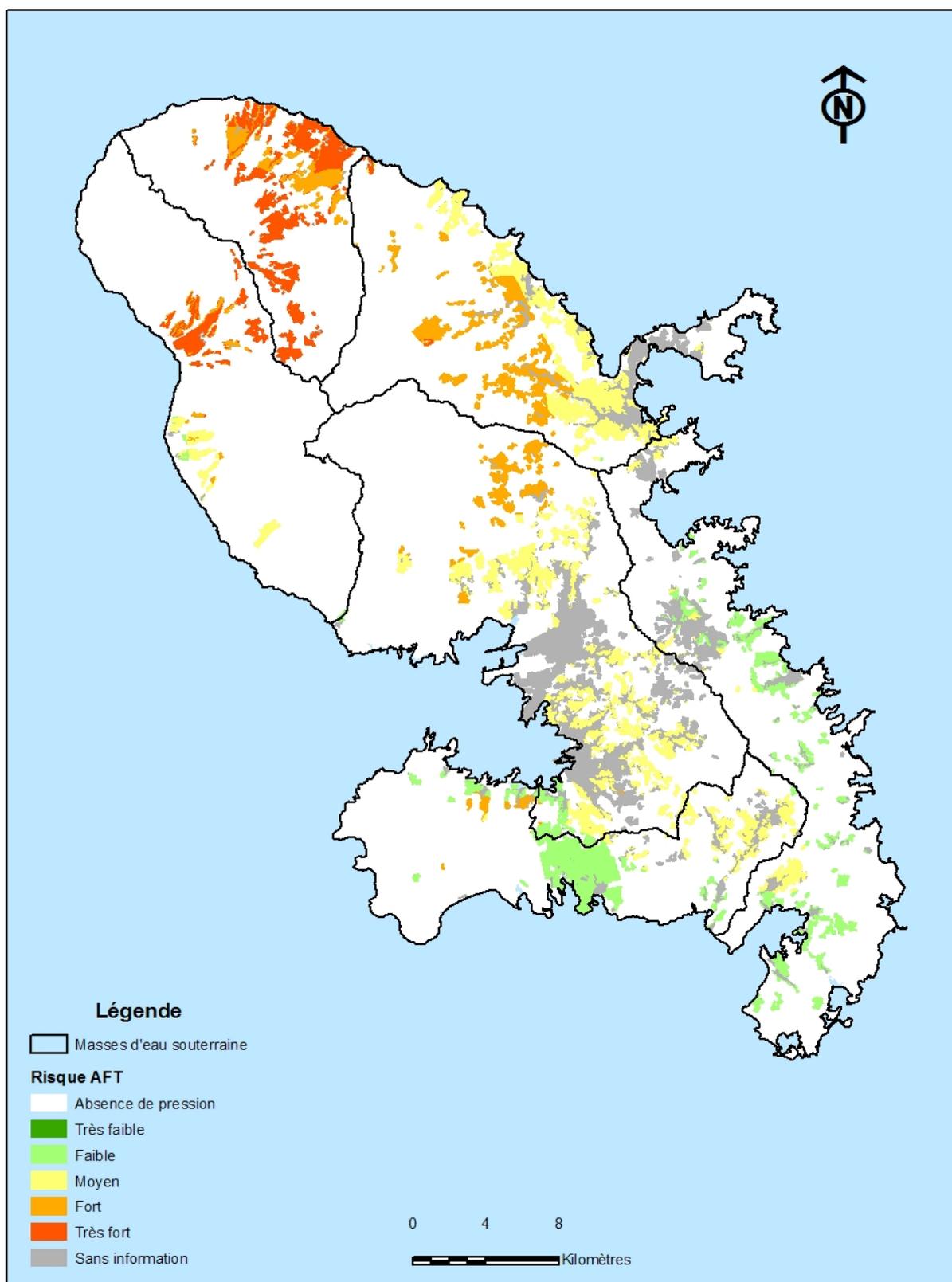


Risque de contamination des eaux souterraines par le PROPICONAZOLE

Méthode : AFT



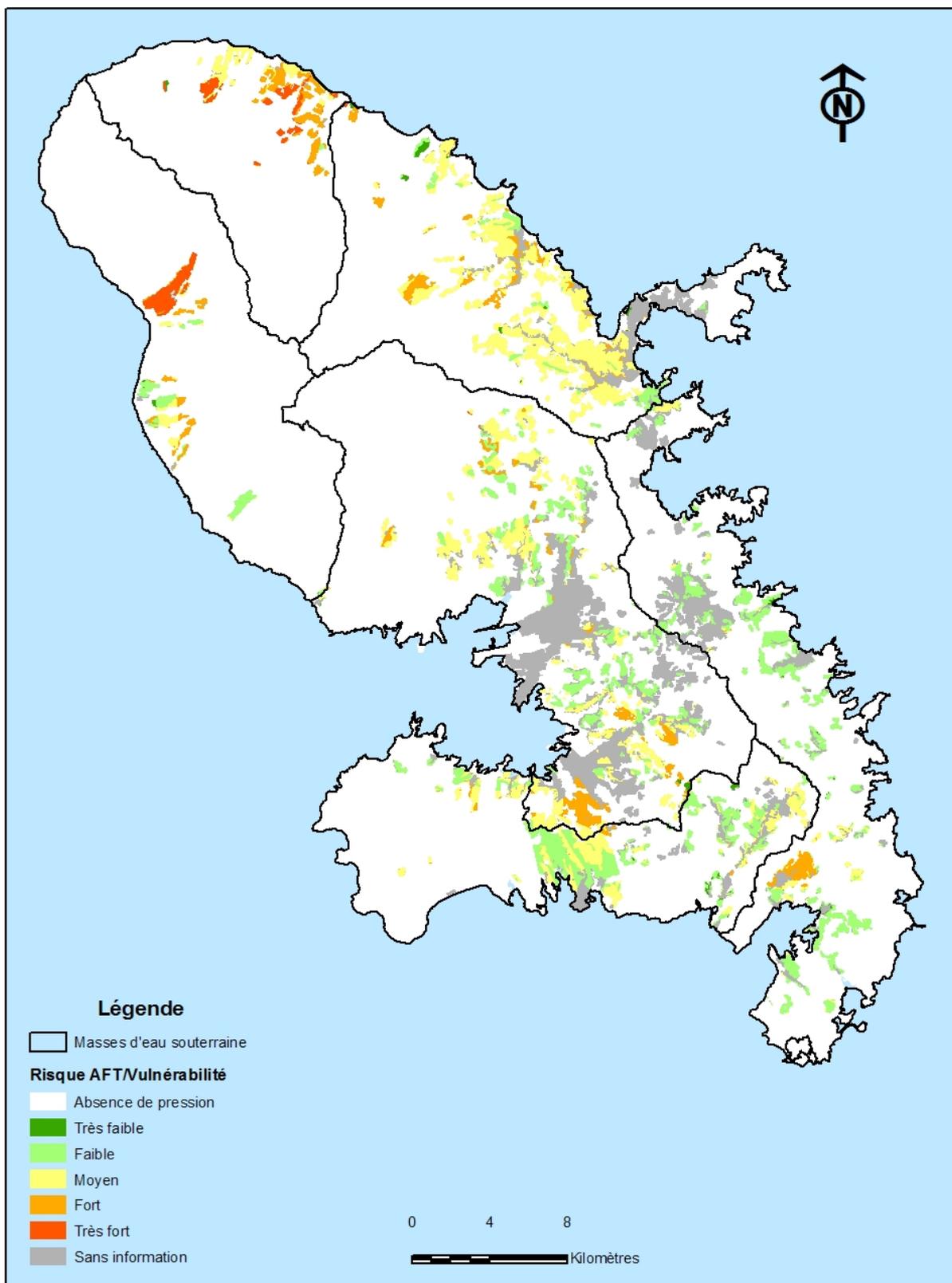
Risque de contamination des eaux souterraines par le S-METOLACHLORE Méthode : AFT



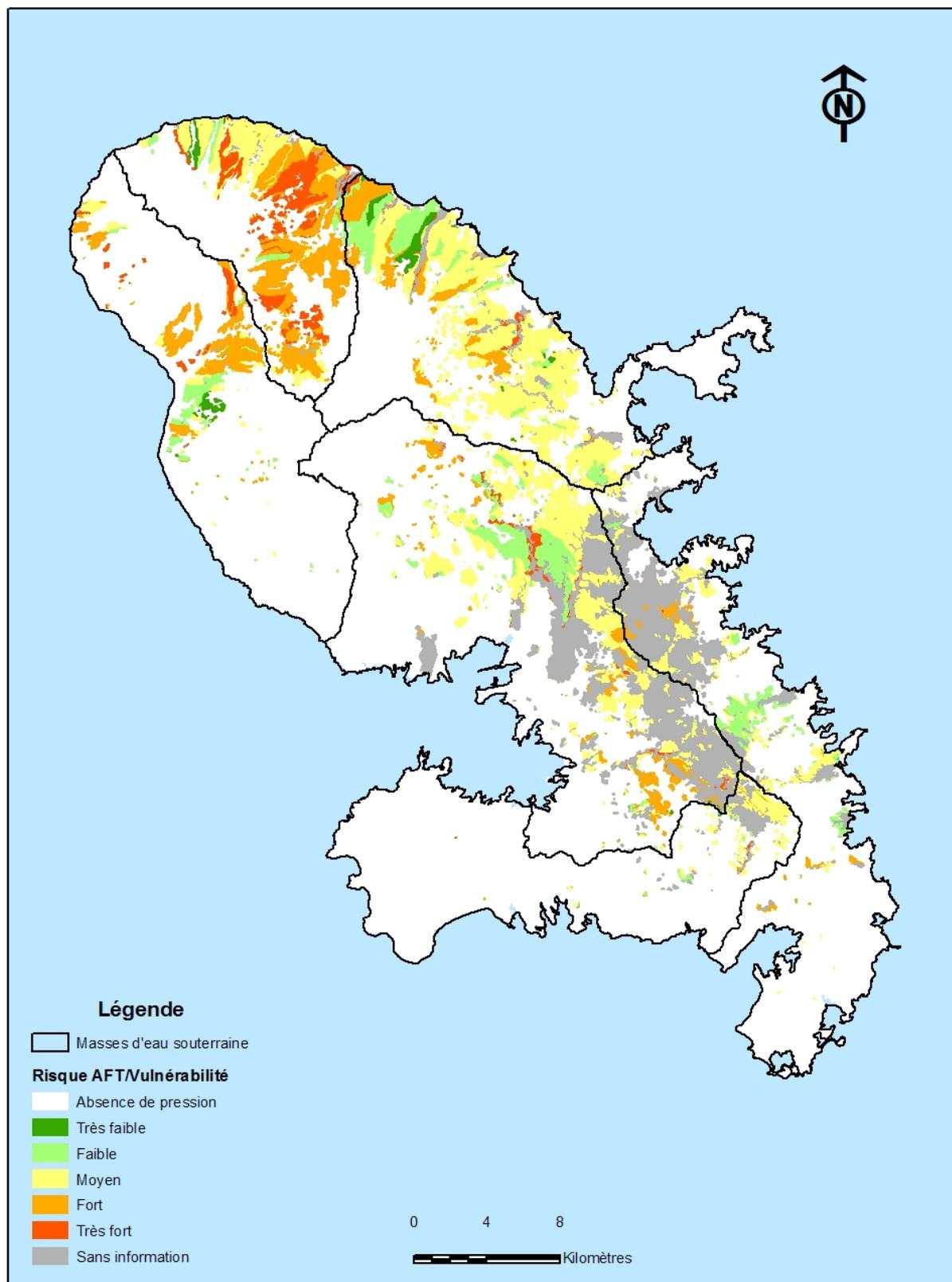
Annexe 2

Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "AFT / Vulnérabilité"

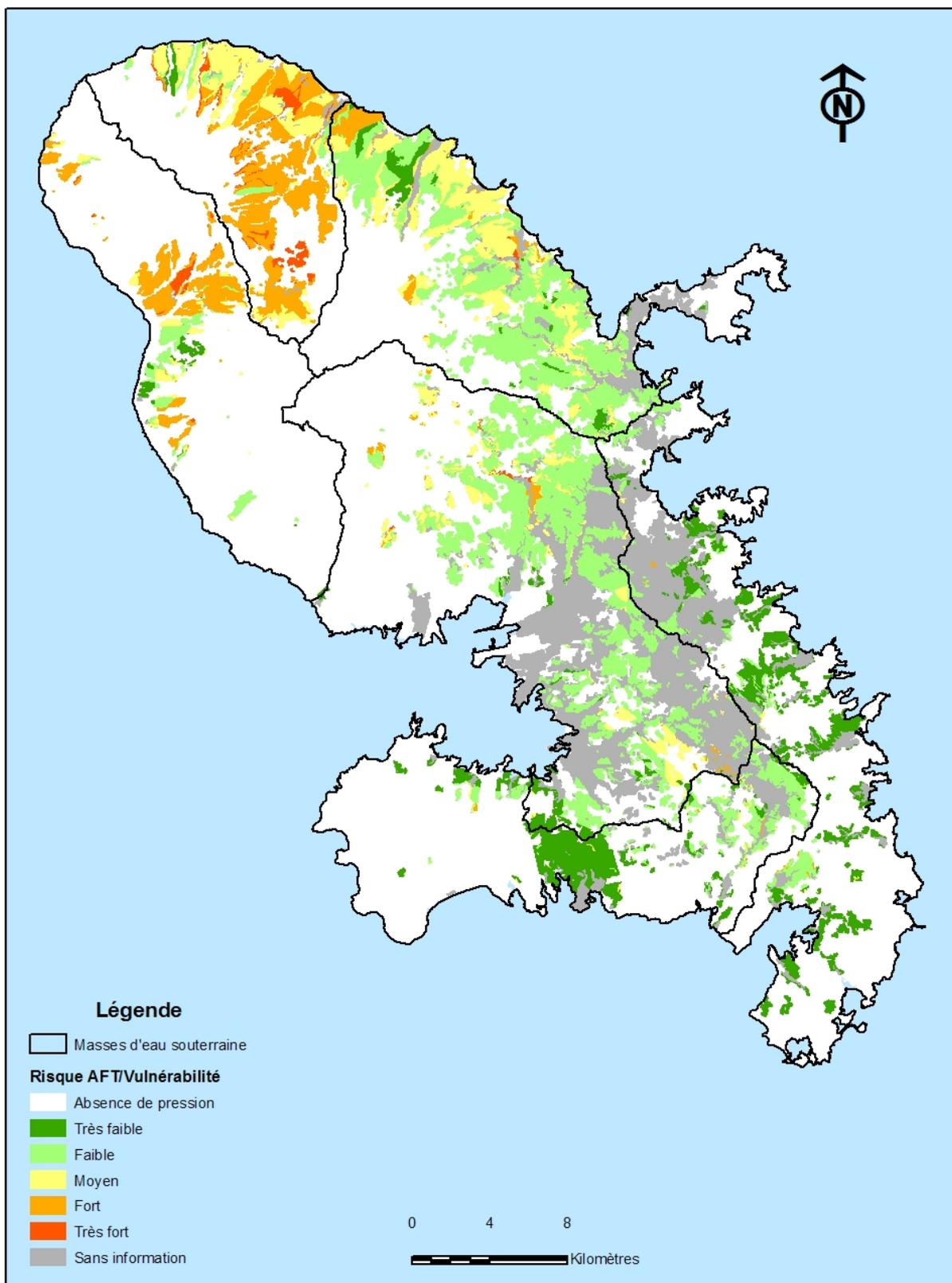
Risque de contamination des eaux souterraines par le 2,4-D Méthode : AFT / Vulnérabilité



Risque de contamination des eaux souterraines par la CHLORDECONE Méthode : AFT / Vulnérabilité

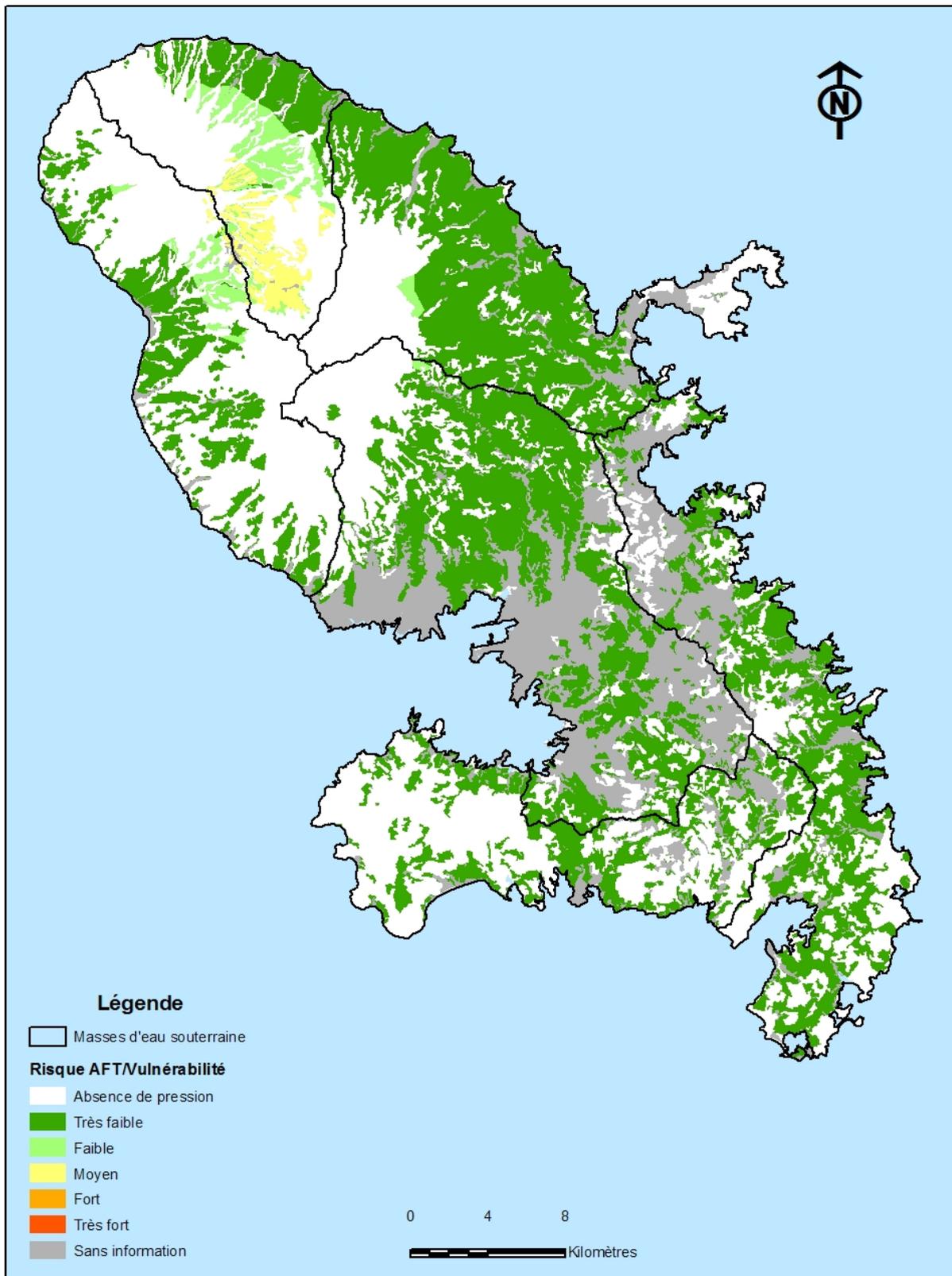


Risque de contamination des eaux souterraines par le DIURON Méthode : AFT / Vulnérabilité

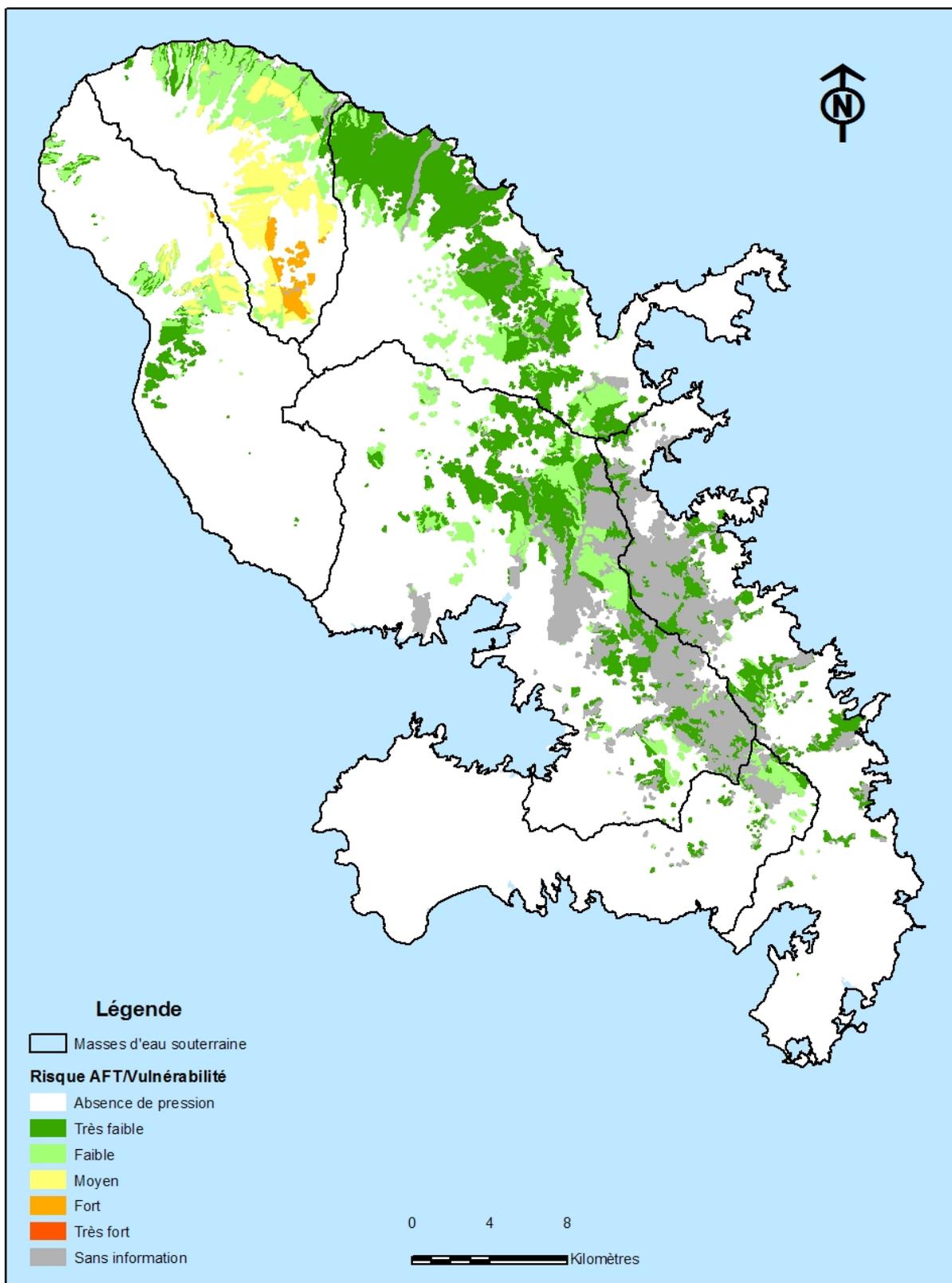


Risque de contamination des eaux souterraines par le GLYPHOSATE

Méthode : AFT / Vulnérabilité

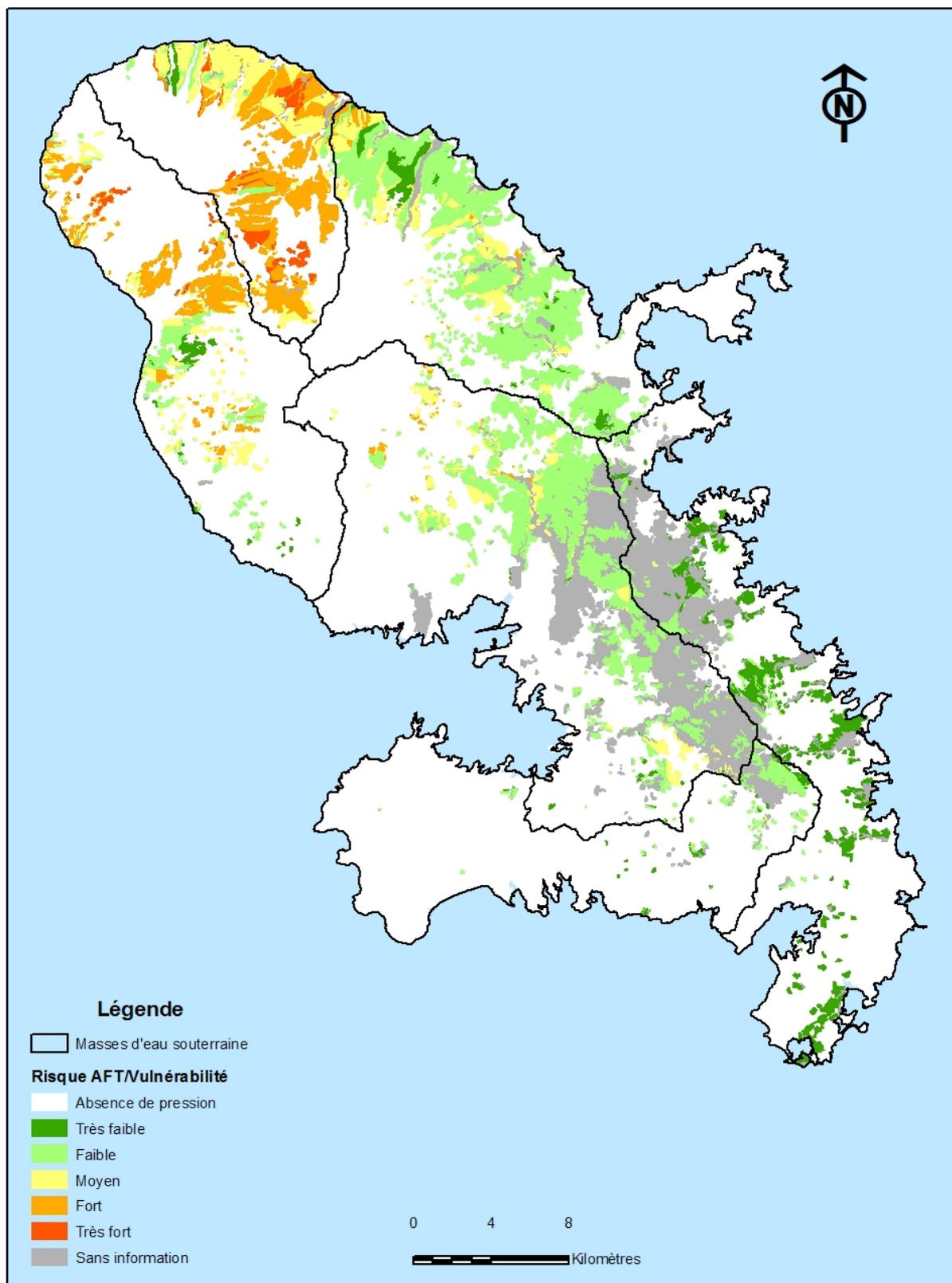


Risque de contamination des eaux souterraines par l'OXAMYL Méthode : AFT / Vulnérabilité

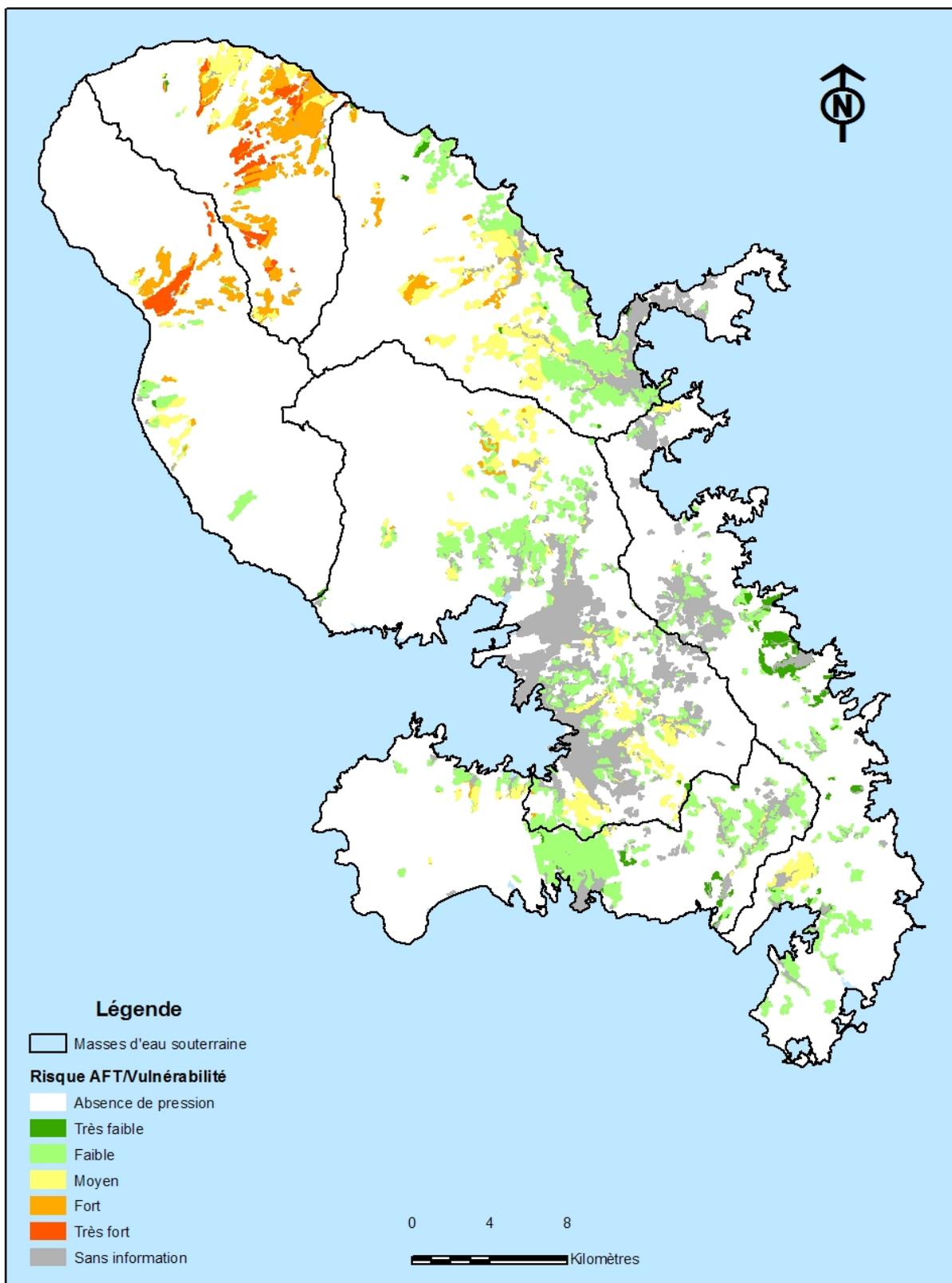


Risque de contamination des eaux souterraines par le PROPICONAZOLE

Méthode : AFT / Vulnérabilité



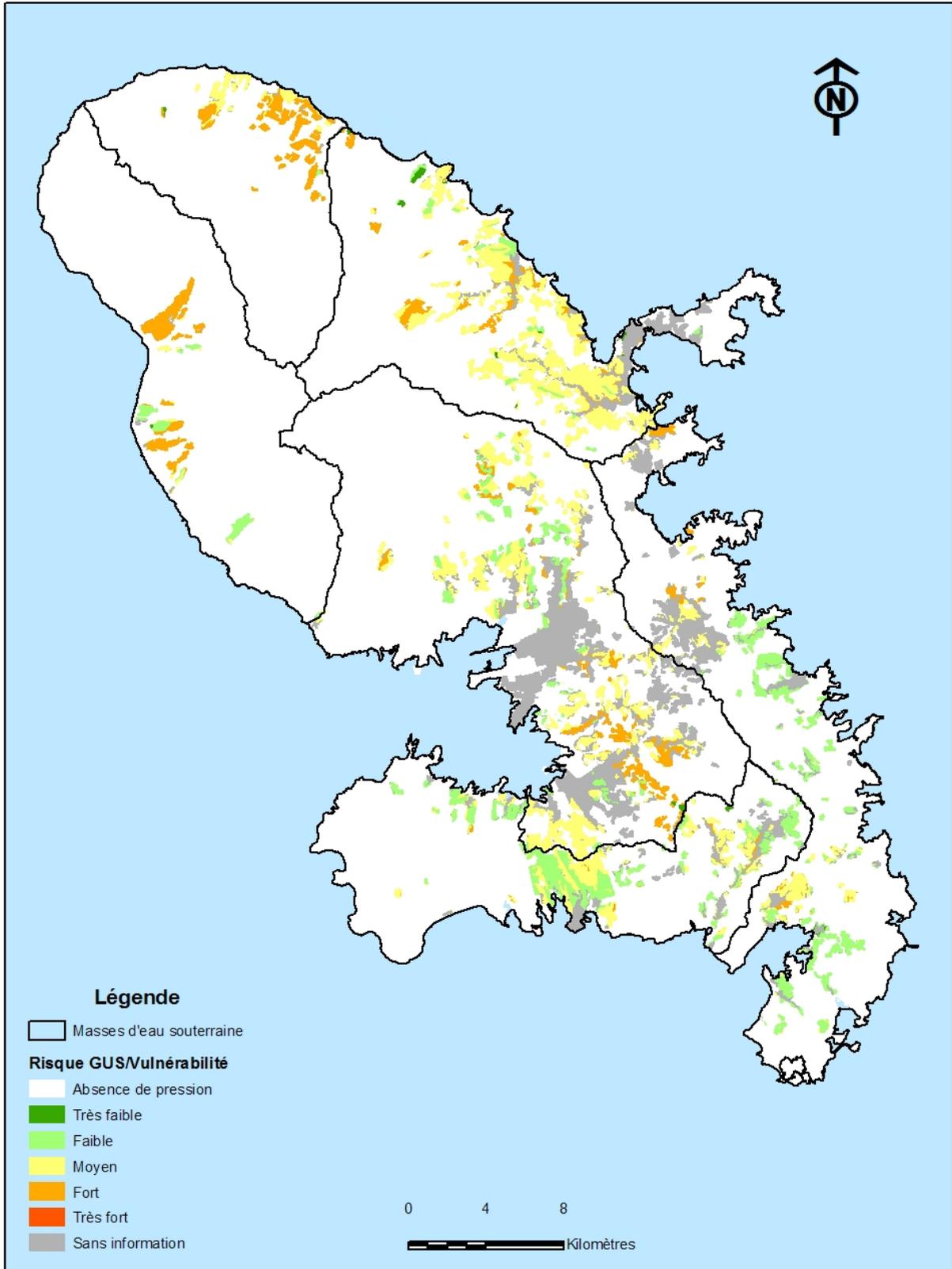
Risque de contamination des eaux souterraines par le S-METOLACHLORE Méthode : AFT / Vulnérabilité



Annexe 3

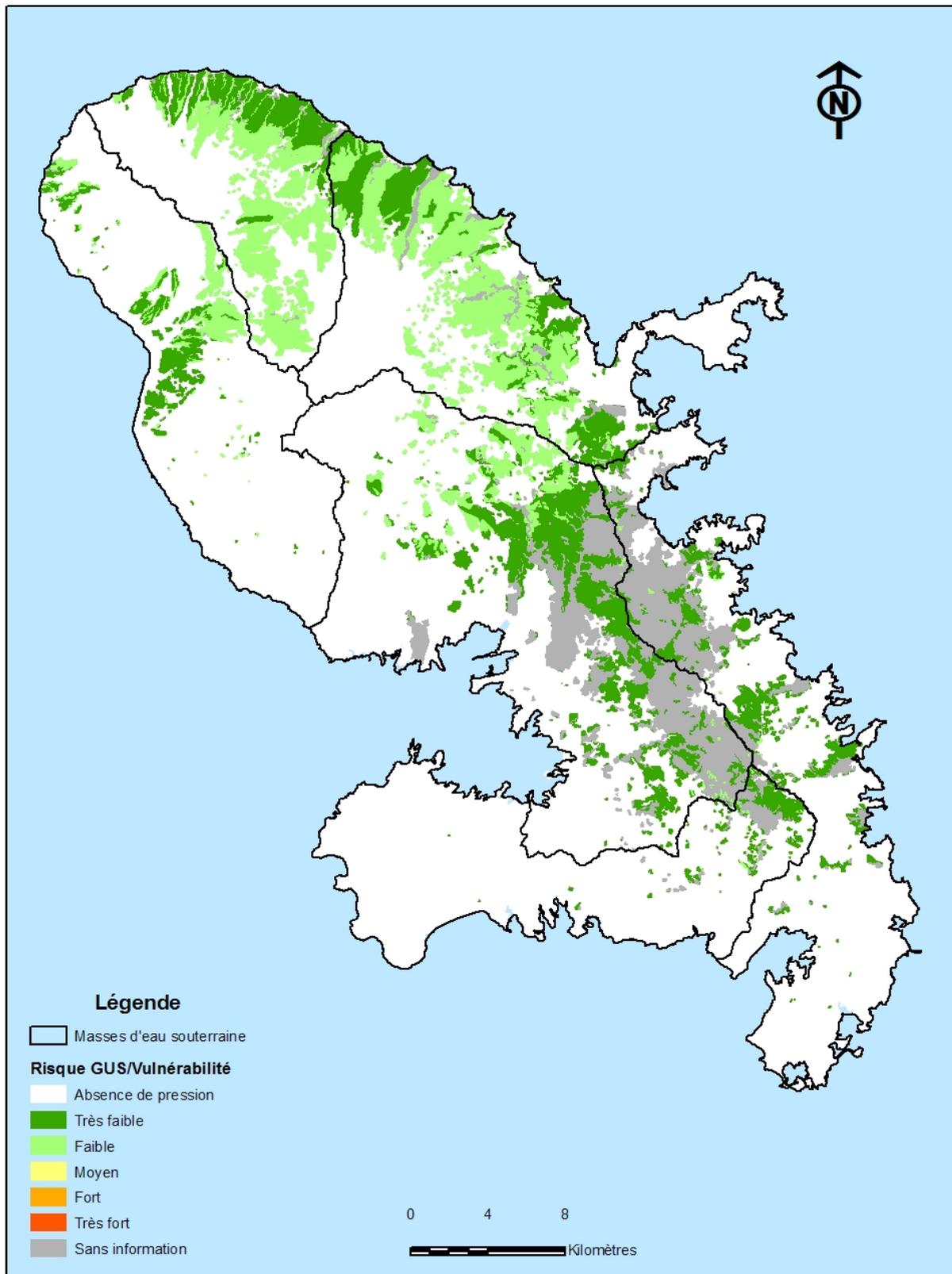
Cartes du risque de contamination des eaux souterraines par la méthode "GUS / Vulnérabilité"

Risque de contamination des eaux souterraines par le 2,4-D Méthode : GUS / Vulnérabilité

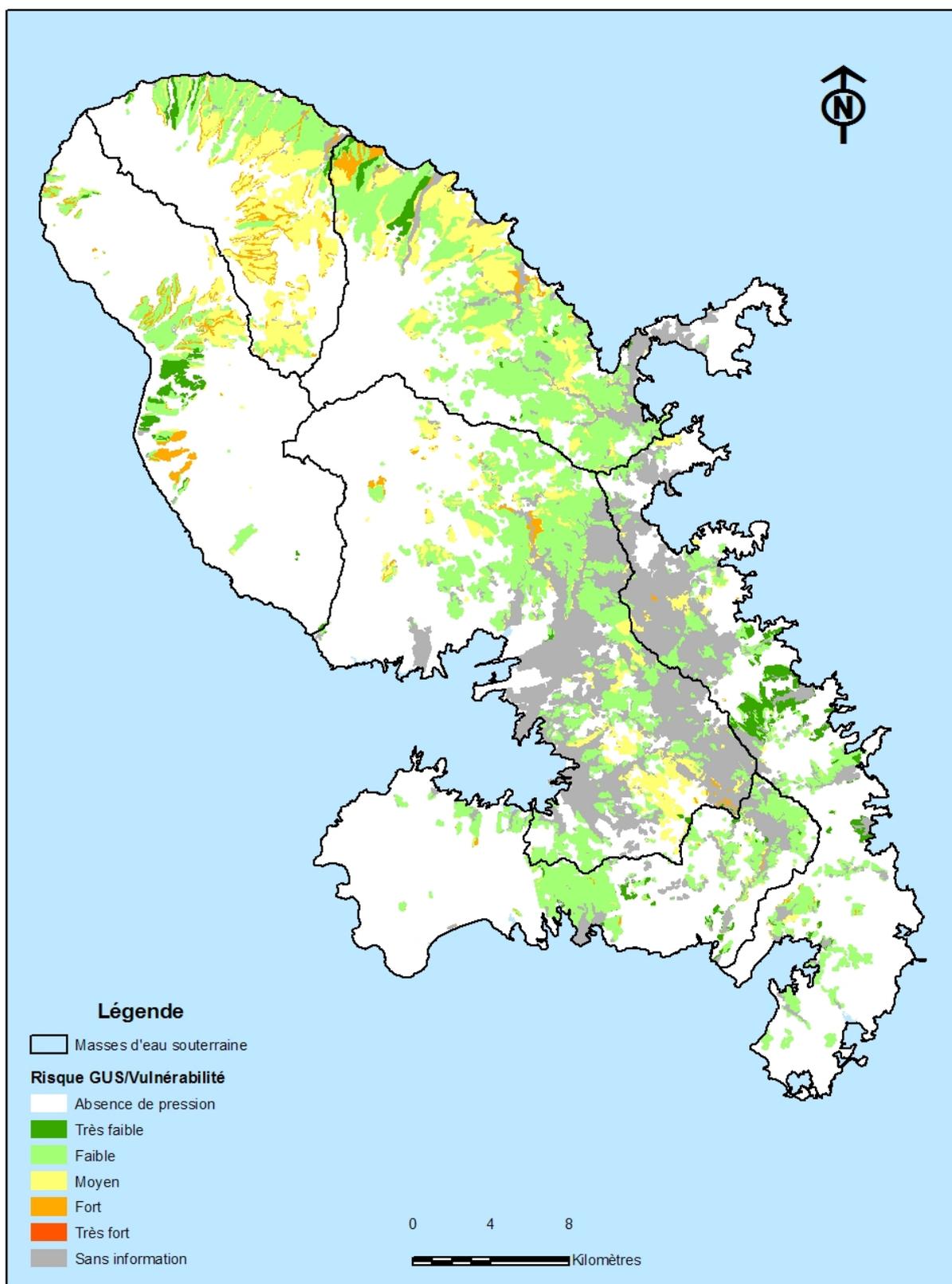


Risque de contamination des eaux souterraines par la CHLORDECONE

Méthode : GUS / Vulnérabilité

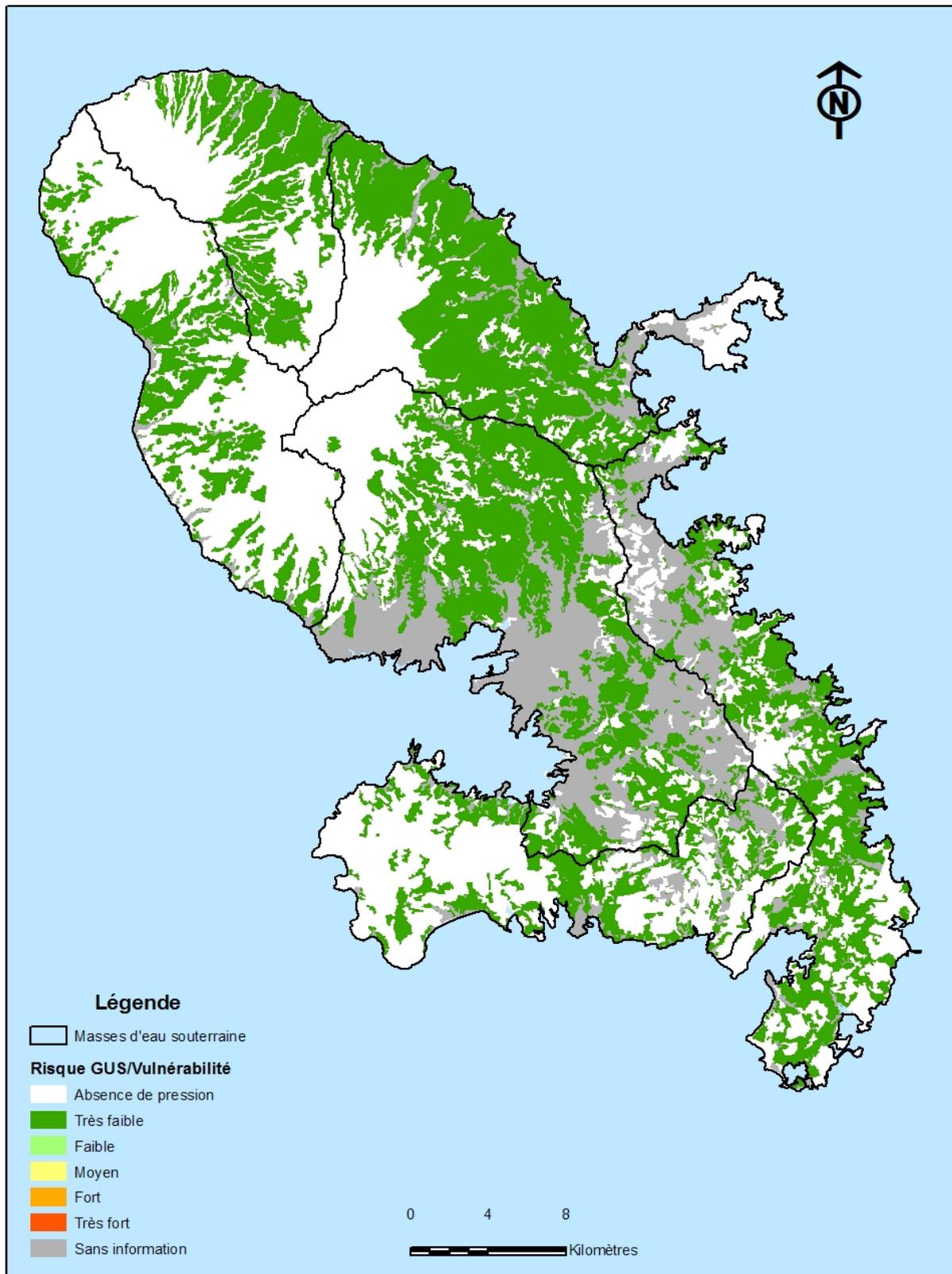


Risque de contamination des eaux souterraines par le DIURON Méthode : GUS / Vulnérabilité

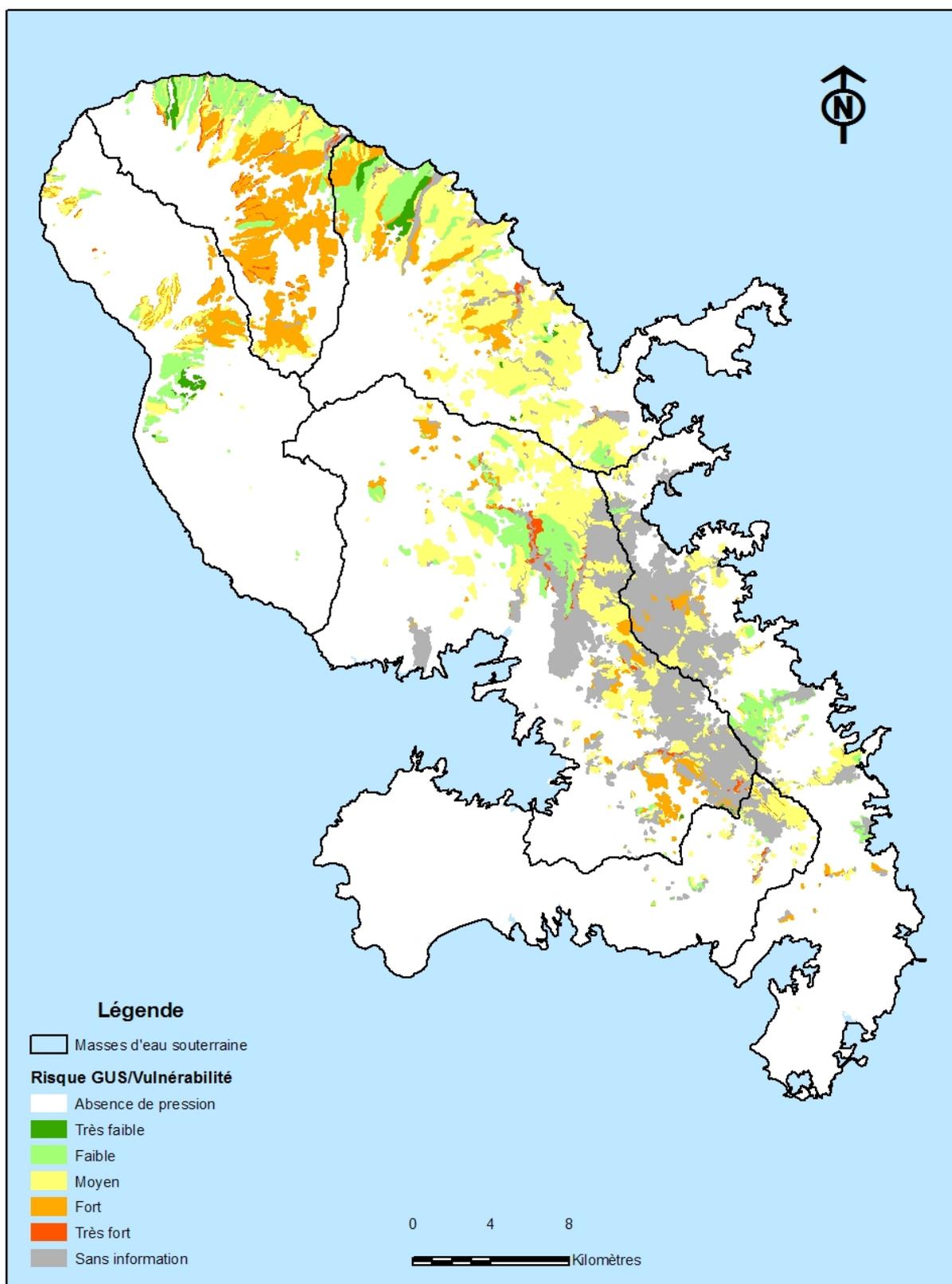


Risque de contamination des eaux souterraines par le GLYPHOSATE

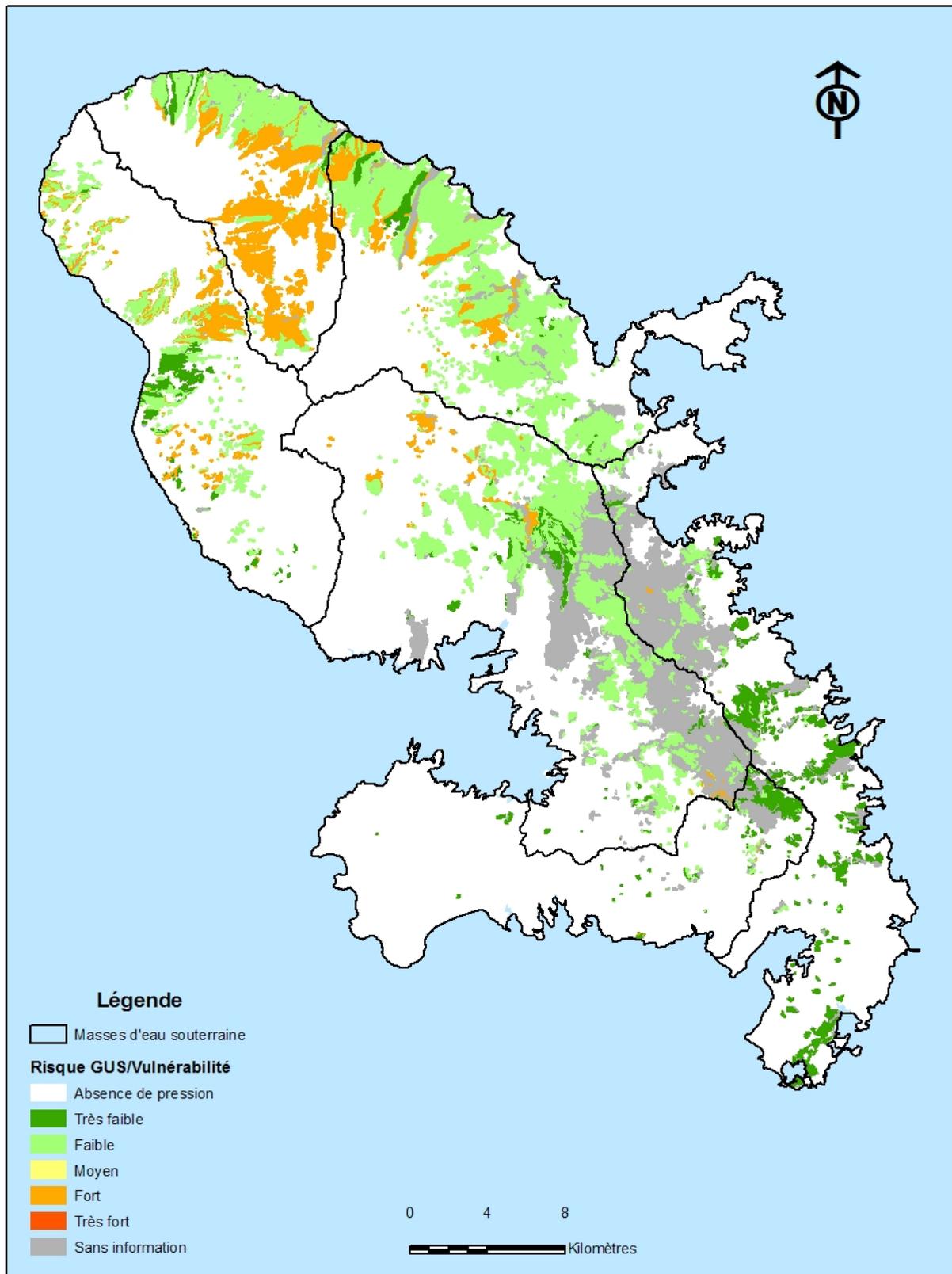
Méthode : GUS / Vulnérabilité



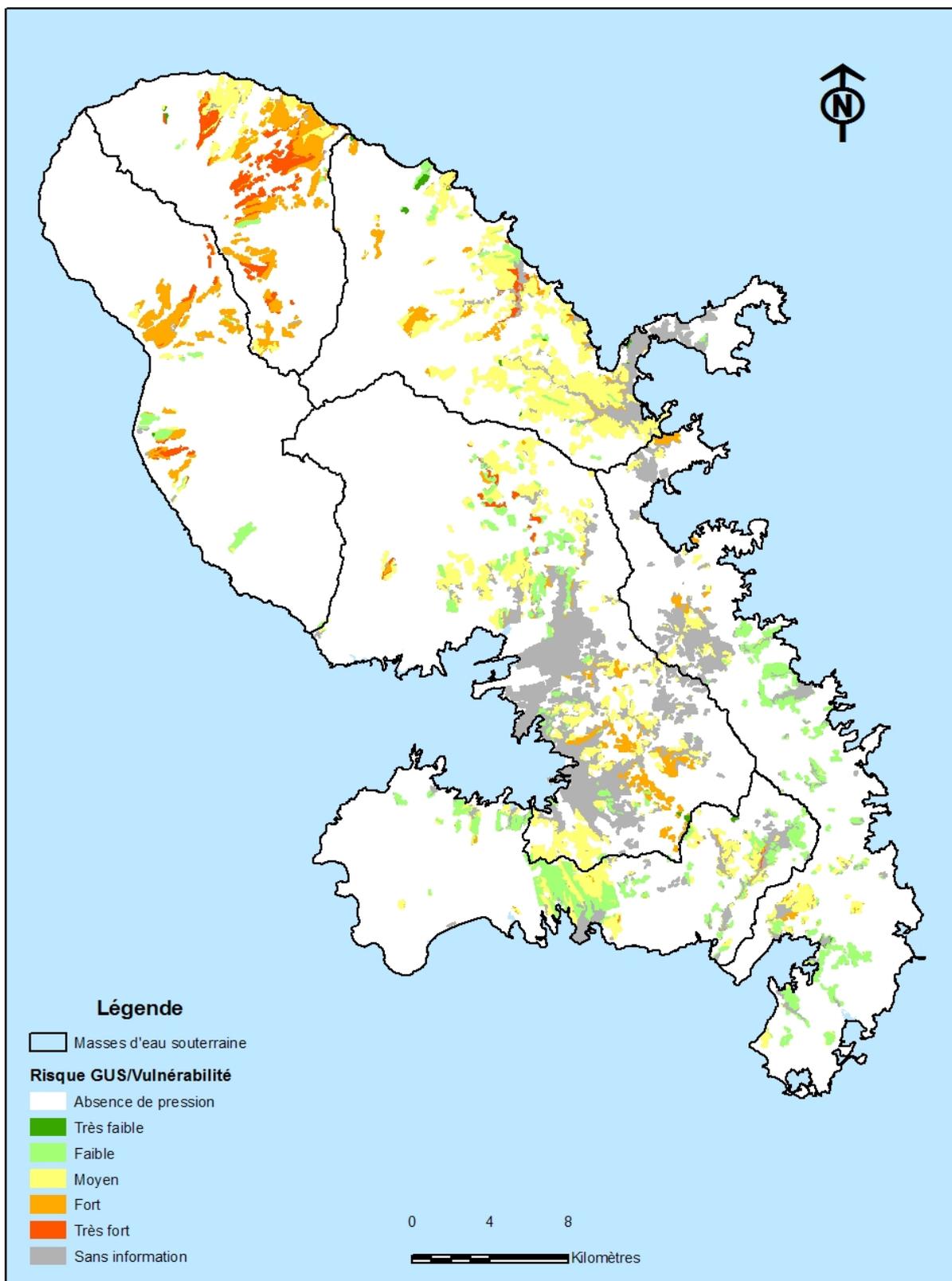
Risque de contamination des eaux souterraines par l'OXAMYL Méthode : GUS / Vulnérabilité



Risque de contamination des eaux souterraines par le PROPICONAZOLE
Méthode : GUS / Vulnérabilité



Risque de contamination des eaux souterraines par le S-METOLACHLORE Méthode : GUS / Vulnérabilité





Géosciences pour une Terre durable

brgm

Centre scientifique et technique

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009

45060 – Orléans Cedex 2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34 - www.brgm.fr

BRGM Martinique

Route Pointe des Nègres
Lot. Miramar

97 200 – Fort-de-France

Tél. : 05 96 71 17 70