

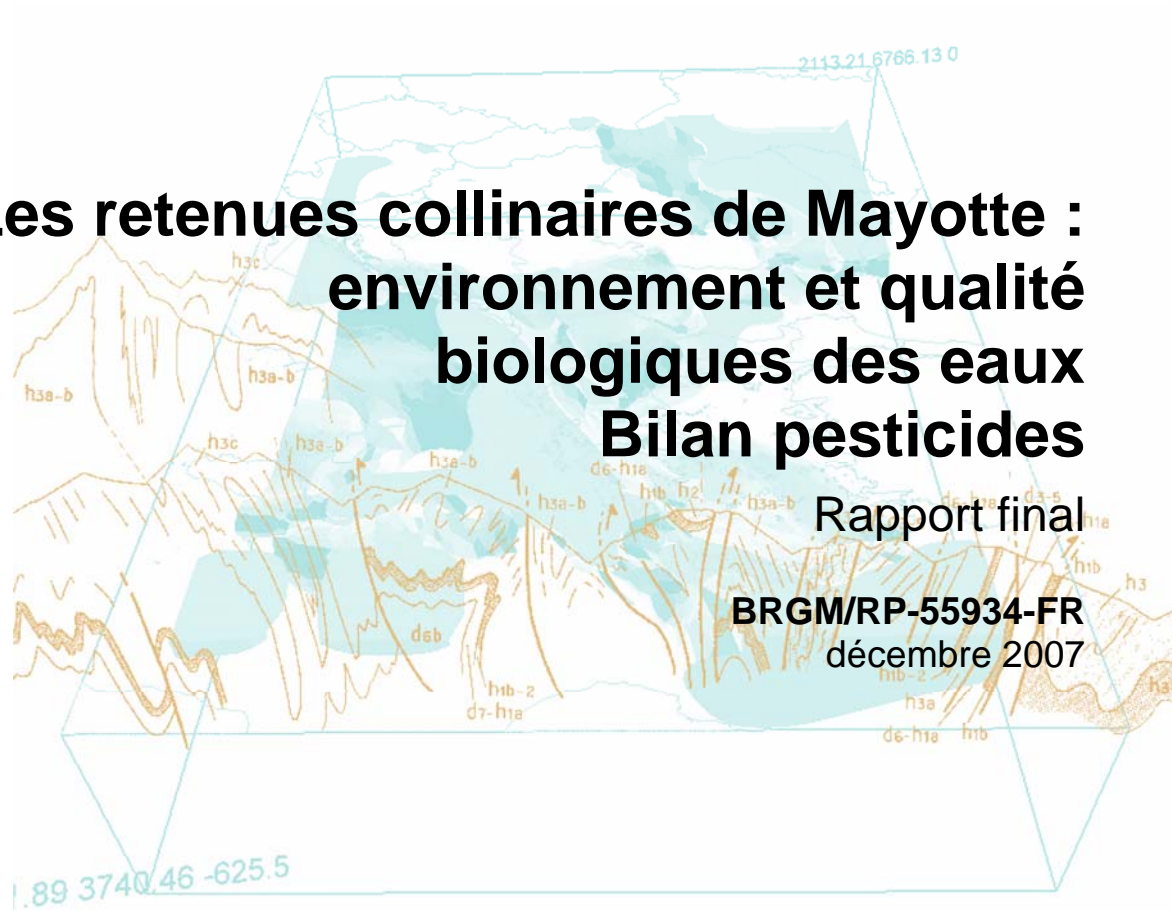


Les retenues collinaires de Mayotte : environnement et qualité biologiques des eaux Bilan pesticides

Rapport final

BRGM/RP-55934-FR

décembre 2007



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Les retenues collinaires de Mayotte : environnement et qualité biologiques des eaux. Bilan pesticides

Rapport final

BRGM/RP-55934-FR
décembre 2007

Étude réalisée dans le cadre du projet
de Recherche BRGM 2007-MMA-16

L. Amalric

Vérificateur :

Nom : WINCKEL Anne

Date :

Signature :

Approbateur :

Nom : ROY Stéphane

Date :

Signature :

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : Mayotte, Phytosanitaires, Analyse, Eaux superficielles.

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

Amalric L. (2007) – Les retenues collinaires de Mayotte : environnement et qualité biologique des eaux. Bilan pesticides. Rapport final. RP-55934-FR, 37 p., 15 ill.

Synthèse

Le projet « Les retenues collinaires de Mayotte : environnement et qualité biologique des eaux » financé par le Ministère de l'Outre-Mer (n° 06 MAY 7) vise à établir un état des lieux sur la structure et le fonctionnement des communautés planctoniques présentes dans les retenues collinaires de Combani et Dzoumogné à Mayotte, en lien avec la description physico-chimique de leur environnement. Dans ce cadre, une mission a été réalisée à Mayotte en mars 2007 pour prélever, extraire puis analyser les eaux des deux réservoirs (retenues d'eaux) et de leurs affluents, ainsi que celles des sites naturels de Karihani et Dziani afin de disposer de « témoins naturels ». Neuf échantillons ont été prélevés et extraits en mode solide/liquide sur trois supports spécifiques afin de déterminer d'une part le paraquat, d'autre part le diuron et enfin la deltaméthrine, le téméphos et le fénitrothion. Certains échantillons ont dû être filtrés pour pouvoir être percolés sur les cartouches d'extraction ; d'autres tels que ceux du lac Karihani et du lac du cratère du volcan Dziani ont dû être extraits en mode liquide/liquide. Une recherche des phytosanitaires susceptibles d'être utilisés pour les cultures et pour la lutte anti-moustique et extractibles à pH neutre a été réalisée par screening GC/MS et LC/MS. Aucun des cinq phytosanitaires sélectionnés dans le projet et aucun des 56 phytosanitaires supplémentaires n'ont été détectés dans les réservoirs de Combani et Dzoumogné, dans leurs affluents ou l'ancienne carrière de Doujani. Dans le lac naturel de Karihani, le paraquat a été détecté (2,8 µg/l) ainsi que deux autres composés parmi les 111 recherchés après extraction en mode liquide/liquide : le butoxyde de pipéronyl (0,63 µg/l), adjuvant présent dans la formulation du fénitrothion pour le traitement anti-moustique, et le chlorpyrifos éthyle (3,84 µg/l), un insecticide organophosphoré. Dans le lac du cratère du volcan Dziani, le chlorpyrifos éthyle a été identifié (0,35 µg/l).

Sommaire

1. Introduction	7
2. Préparation de la mission 2007	9
2.1. LES PHYTOSANITAIRES ÉTUDIÉS	9
2.2. LES MÉTHODES D'EXTRACTION	11
2.3. LISTE DES PHYTOSANITAIRES POTENTIELLEMENT PRÉSENTS À MAYOTTE	12
2.3.1. Agriculture	12
2.3.2. Lutte contre les moustiques	13
3. Prélèvements et extractions des échantillons à Mayotte	15
3.1. SITES ÉCHANTILLONNÉS ET CHOIX DES LIEUX DE PRÉLÈVEMENTS	15
3.1.1. Retenue collinaire du site de Combani	16
3.1.2. Retenue collinaire du site de Dzoumogné	17
3.1.3. Ancienne carrière de Doujani	18
3.1.4. Site naturel protégé de Dziani Karihani	19
3.1.5. Volcan de Dziani Dzaha (petite terre)	20
3.2. RÉALISATION DES EXTRACTIONS DES ÉCHANTILLONS SUR SITE	21
4. Analyses en laboratoire	23
4.1. RÉSULTATS DES ANALYSES DES CINQ PHYTOSANITAIRES	23
4.2. RECHERCHE D'AUTRES PHYTOSANITAIRES	25
4.2.1. Phytosanitaires recherchés	25
4.2.2. Données bibliographiques des phytosanitaires identifiés	28
5. Conclusion	31
6. Bibliographie	33

Liste des illustrations

Illustration 1 – Formule et paramètres physico-chimiques des phytosanitaires étudiés [1].	10
Illustration 2 – Phytosanitaires pouvant être employés pour les fruits et légumes cultivés à Mayotte [41].	12
Illustration 3 – Retenues et plans d'eaux de Mayotte, échantillonnés lors de la mission.	15
Illustration 4 – Site échantillonné dans l'affluent de Combani.	16
Illustration 5 – Retenue collinaire Combani (plan d'eau recouvert de Salvinia).	16
Illustration 6 – Site échantillonné de l'affluent Bandram.	17
Illustration 7 – Site échantillonné de l'affluent Massouna.	18
Illustration 8 – Retenue collinaire de Dzoumogné.	18
Illustration 9 – Ancienne carrière de Doujani.	19
Illustration 10 – Lac de Kariani	20
Illustration 11 – Cratère du volcan de Dziani (petite terre).	21
Illustration 12 – Couleur, pH et volumes des échantillons extraits en mode solide/liquide sur les cartouches Oasis HLB, C18 et MCX, et en mode liquide/liquide au dichlorométhane.	22
Illustration 13 – Limites de détection (=LQ/3) et concentrations mesurées dans les échantillons et leurs doubles (dble) exprimées en µg/l, après extraction en mode solide/liquide (SPE) sur Oasis HLB (diuron), extraction en mode SPE sur C18 (deltaméthrine, fenitrothion, téméphos), extraction en mode SPE sur MCX (paraquat), ou extraction en mode liquide/liquide au dichlorométhane (L/L) ; nr : non réalisé.	24
Illustration 14 – Phytosanitaires analysables par chromatographie en phase liquide couplée à la détection par barrette de diode ou spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par spectrométrie de masse, après extraction solide/liquide ou liquide/liquide à pH neutre.	27
Illustration 15 – Données physico-chimiques du chlorpyrifos [47].	29

1. Introduction

L'île de Mayotte (océan Indien) est soumise à un important aménagement du territoire, sa population devant quasiment doubler d'ici 2010. La mise en œuvre d'une politique plurisectorielle volontariste s'inscrit dans la double perspective de répondre aux attentes sociales et économiques des populations et de garantir la durabilité de l'environnement et des cadres de vie. La perspective démographique impose les opérations prioritaires à mettre en œuvre pour contrôler l'expansion urbaine, qu'il s'agisse de la construction ou de la réhabilitation d'habitats, de la structuration des réseaux éducatifs et de santé ou encore de l'identification des zones de production et de consommation. L'approvisionnement en eau est alors une contrainte majeure.

L'écoulement des rivières étant soumis aux fluctuations saisonnières, deux retenues collinaires ont été construites pour stocker des volumes d'eaux libérables en contre saison ; elles contribuent à sécuriser l'approvisionnement de l'île. Ces retenues, situées à Combani et à Dzoumogné, alimentent le nord de l'île. La construction d'une troisième retenue est en projet à Oourovéni pour sécuriser le sud de l'île.

Ces retenues, base de l'alimentation en eau de Mayotte, doivent faire l'objet de mesures adaptées, destinées à garantir la qualité durable de l'eau. Le Plan d'Aménagement et de Développement Durable de Mayotte de 2004 insiste sur la nécessité d'initiatives scientifiques destinées à connaître le fonctionnement et les caractéristiques biotiques des deux réservoirs en service et à identifier les menaces et les risques liés aux pressions anthropiques pesant sur les ressources en eau afin de fournir les recommandations indispensables à leur préservation efficace tant en qualité qu'en quantité. À notre connaissance, aucune étude scientifique n'existe sur ces milieux, en raison notamment de leur jeunesse et de l'éloignement des centres de recherche. Dans ces conditions, la gestion durable de la ressource en eau, essentiellement à vocation d'alimentation en eau potable, peut être compromise : l'absence de définition préalable d'un état de référence, nécessaire à un suivi ultérieur de l'évolution de la qualité des eaux comme prévu par la Directive Cadre sur l'Eau (directive 2000/60/CE), rend difficile la détection des perturbations potentielles (eutrophisation, pollution par les phytosanitaires, prolifération d'espèces invasives).

Le projet « Les retenues collinaires de Mayotte : environnement et qualité biologique des eaux » financé par le Ministère d'Outre-Mer se situe dans cette perspective. Il a pour objectif de dresser un état des lieux sur la structure et le fonctionnement des communautés planctoniques (bactéries, microalgues, zooplancton) présentes dans les deux retenues collinaires (Combani et Dzoumogné) en lien avec la description physico-chimique de leur environnement, en essayant par des moyens expérimentaux d'en évaluer la résilience face aux perturbations anthropiques.

Ce projet a débuté en 2006 avec une première mission en fin de saison sèche (novembre 2006) qui a permis d'acquérir les connaissances de base sur les écosystèmes. Il continue avec une mission en fin de saison humide (avril 2007) ayant

pour objectif la description de l'environnement physico-chimique de la colonne d'eau et des sédiments des deux réservoirs, et l'étude de la structure des communautés de micro-organismes planctoniques qui y vivent suite à la période de la saison des pluies.

Ces travaux sont réalisés par l'UR 167 CyRoCo de l'Institut de Recherche pour le Développement, le laboratoire de Géochimie des Eaux de l'Université de Paris 7 et le laboratoire Ecosystèmes Lagunaires de l'Université de Montpellier II. L'intervention du BRGM, faisant l'objet de ce rapport, consiste à quantifier dans les retenues collinaires et leurs affluents, les composés phytosanitaires sélectionnés pour l'étude de la sensibilité des organismes non-cibles soumis directement ou non à ces composés, à déterminer le niveau de contamination éventuelle des eaux et à identifier *a priori* le processus de transfert des pesticides depuis la zone d'application vers les réservoirs récepteurs.

2. Préparation de la mission 2007

2.1. LES PHYTOSANITAIRES ÉTUDIÉS

La liste des phytosanitaires à déterminer dans les retenues collinaires de Mayotte et leurs affluents est la suivante : deltaméthrine, téméphos, fénitrothion, diuron et paraquat (ill. 1). Ces composés ont été sélectionnés par les partenaires du projet, pour les études de sensibilité des organismes non-cibles vivant dans les milieux aquatiques et soumis directement ou potentiellement aux traitements utilisant ces molécules.

Le diuron est un herbicide systémique de la famille des urées. Il est stable en milieu neutre sous des températures normales mais s'hydrolyse à température élevée. Dans le sol se produit une déméthylation de l'atome d'azote et une hydroxylation du cycle benzénique, par voie microbienne et enzymatique. Son activité dans les sols persiste de 4 à 8 mois en fonction du type de sol et de l'humidité.

La deltaméthrine est un insecticide non-systémique de la famille des pyréthroïdes. Elle est extrêmement stable vis-à-vis de l'exposition à l'air jusqu'à 190 °C. Sous la lumière du soleil, il se produit une isomérisation cis-trans avec élimination des atomes de brome. Elle est plus stable en milieu acide qu'en milieu alcalin. Dans les sols, la dégradation microbienne se produit en 1 à 2 semaines. La deltaméthrine est fortement adsorbée par les colloïdes du sol.

Le fénitrothion est un insecticide non-systémique de la famille des organophosphorés. Il est relativement stable dans les conditions tempérées vis-à-vis de l'hydrolyse. Il est peu persistant dans les eaux et les sols. Il est décomposé dans les sols entre 4 et 30 jours.

Le téméphos est un insecticide non-systémique de la famille des organophosphorés. Il ne résiste pas aux températures supérieures à 49 °C. Il est stable à pH 5-7 et s'hydrolyse en milieux acide et alcalin forts. Il s'adsorbe sur les sols mais est peu persistant.

Le paraquat est un herbicide de contact utilisé dans la lutte des mauvaises herbes aquatiques, les mauvaises herbes dans les cultures semencières et les vergers. Il sert en agriculture, floriculture et dans certains boisements à désherber ou à préparer le sol pour les cultures de céréales (maïs, blé, orge, seigle, riz..), soja, pomme de terre, fruits (pomme, orange, banane), plantes destinées à la fabrication de boissons (café, thé, cacao) et cultures traitées (coton, huile de palme, canne à sucre et caoutchouc). C'est l'un des herbicides les plus utilisés au monde, vendu dans plus de 120 pays. Bien que très toxique, il est choisi pour son faible coût et sa facilité d'utilisation. Il est stable en milieu neutre et acide mais rapidement hydrolysé en milieu alcalin. La pluie survenant quelques minutes après application ne diminue pas son efficacité. Il se décompose sous les radiations UV en solution aqueuse. Lorsqu'il n'est pas adsorbé, il est rapidement dégradé par les micro-organismes du sol. Il est réputé devenir

biologiquement inactif pour les plantes au contact du sol car il y est rapidement et très fortement adsorbé, mais on ignore ses éventuels effets sur les invertébrés du sol, et son devenir lorsqu'il est emporté par l'érosion hydrique.

Le paraquat est rapidement et complètement adsorbé sur les particules d'argile dans la couche supérieure du sol ; cela augmente sa persistance. Dans les sédiments et les sols aquatiques, il est fortement lié et inactivé, ce qui empêche tout lessivage vers les eaux souterraines.

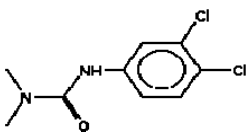
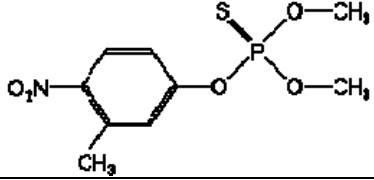
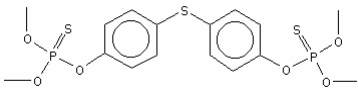
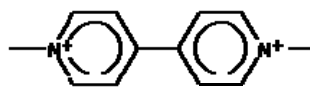
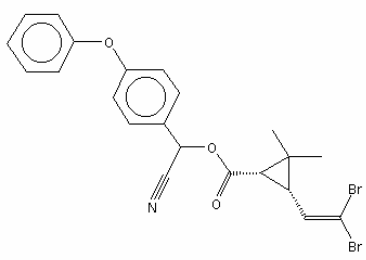
	Formule	Kow logP	Solubilité dans l'eau	Constantes
Diuron		2.85 ± 0.03 (25°C)	36.4mg/l (25°C)	Koc=400
Fénitrothion		3.43 (20°C)	14mg/l (30°C)	
Téméphos		4.91	0.03mg/l (25°C)	Kf=73-541
Paraquat	 2 Cl ⁻	-4.5 (20°C)	620g/l (20°C)	Kd> 10000
Deltaméthrine		4.6 (25°C)	<0.2µg/l (25°C)	Kd=3790-30000 Koc=4.x10 ⁵ -1.63x10 ⁷ cm ³ /g

Illustration 1 – Formule et paramètres physico-chimiques des phytosanitaires étudiés [1].

2.2. LES MÉTHODES D'EXTRACTION

Pour éviter l'envoi de grands volumes d'échantillons d'eaux de Mayotte vers Orléans, il a été envisagé d'extraire les échantillons sur place, aussitôt après leur prélèvement puis de ramener les extraits au laboratoire d'Orléans pour les analyser.

La méthode d'extraction retenue pour les cinq phytosanitaires sélectionnés est l'extraction en phase solide (SPE) car elle permet de disposer au final de petits volumes d'extrait (3 à 10 ml), facilement transportables.

Ce mode d'extraction consiste à faire percoler 1 litre d'échantillon sur une cartouche remplie d'un support solide qui va retenir les composés d'intérêt. L'élution de ces composés est réalisée avec un solvant approprié ou un mélange de solvant, dont le volume varie de 3 à 10 ml. La nature des composés à extraire détermine le choix de la phase solide.

Afin de disposer des meilleurs supports SPE, une étude bibliographique a été réalisée et confrontée aux pratiques du laboratoire du BRGM. L'étude bibliographique a concerné la détermination des phytosanitaires paraquat, deltaméthrine, téméphos, fénitrothion et diuron, conformément au projet.

Ces matières actives appartiennent à des familles chimiques de pesticides de propriétés très différentes en termes de solubilité dans l'eau, Kow et Koc (ill. 1). En conséquence, les modalités de leur extraction diffèrent en termes de nature de phase à utiliser, de conditions de rétention de ces matières actives sur les phases utilisées et d'élution finale des composés. Trois extractions spécifiques doivent être envisagées.

Les références bibliographiques concernant le paraquat [2-7] ont permis de choisir le support cationique MCX.

Pour extraire la deltaméthrine, le choix s'est porté sur le support C18 avec une élution à l'acétate d'éthyle et au dichlorométhane [8-10]. Ce protocole permet également de récupérer le téméphos et le fénitrothion [11-30].

Pour le diuron, plusieurs supports peuvent être employés [31-40] ; le choix s'est porté sur celui utilisé au laboratoire du BRGM : Oasis HLB.

Les résultats de l'étude bibliographique et les pratiques du laboratoire ont conduit à appliquer pour chaque échantillon trois extractions spécifiques :

- une extraction avec une phase cationique MCX suivie d'une élution en milieu NH_4Cl (5 M) pour le paraquat ;
- une extraction avec une phase C18 suivie d'une élution avec l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane pour la deltaméthrine, le téméphos et le fénitrothion ;
- une extraction avec une phase polymérique Oasis HLB suivie d'une élution avec l'acétonitrile pour le diuron.

2.3. LISTE DES PHYTOSANITAIRES POTENTIELLEMENT PRÉSENTS À MAYOTTE

Pour connaître la liste des phytosanitaires pouvant se trouver dans les eaux de Mayotte, nous avons dans un premier temps dressé la liste des substances actives autorisées pour la culture des fruits et légumes tropicaux puis celle des substances utilisées contre le moustique, pour lutter contre le Chikungunya.

2.3.1. Agriculture

La liste des phytosanitaires utilisés à Mayotte pour l'agriculture a été obtenue à partir des listes de substances actives autorisées pour la culture des fruits et légumes tropicaux [41] en recherchant les fruits et légumes cultivés à Mayotte.

Les fruits et légumes principalement cultivés à Mayotte sont l'ananas, l'avocat, la banane, les agrumes, la canne à sucre et l'igname. L'illustration 2 indique les différents phytosanitaires pouvant être employés pour ces cultures en fonction de leur action.

Ananas	<i>Insecticides-acaricides</i> : Parathion méthyl <i>Fongicides</i> : Foséthyl-Al <i>Herbicides</i> : Amétryne, Diuron, fluzifop-p-butyl <i>Divers</i> : 1,3-dichloropropène, éthomophos
Banane	<i>Insecticides-acaricides</i> : aldicarbe, cadusafos, fosthiazate, isophenphos, isophenphos + phénamiphos <i>Fongicides</i> : triadiménol, difénoconazole <i>Herbicides</i> : amétryne, diuron, n-phosphono-méthyl glycine, sulfosate, oryzalin, fluazifop-p-butyl, paraquat [43] <i>Divers</i> : 1,3-dichloropropène
Canne à sucre	<i>Herbicides</i> : 2,4-D, amétryne, asulame, diuron, hexazinone, ioxynil + 2,4-D, paraquat [42] <i>Divers</i> : 1,3-dichloropropène, fluazifop-p-butyl
Agrumes	<i>Insecticides-acaricides</i> : héxythiazox, lamda-cyhalothrine, méthidathion, huiles de pétrole, tébufénozide, fosétyl-Al <i>Herbicides</i> : Paraquat [42] <i>Divers</i> : 1,3-dichloropropène, dichloprop, éthéphon
Oranger	<i>Fongicides</i> : Mancozèbe <i>Herbicides</i> : Diuron + simazine + huile de pétrole, oxyfluorène, sulfosate, n-phosphonométhyl glycine, fluazifop-p-butyl
Citronnier	<i>Herbicides</i> : Diuron + simazine + huile de pétrole, oxyfluorène, sulfosate, n-phosphonométhyl glycine, diquat, fluazifop-p-butyl
Avocat	<i>Herbicides</i> : n-phosphonométhyl glycine sulfosate, fluzifop-p-butyl
Igname	<i>Fongicides</i> : mancozèbe

Illustration 2 – Phytosanitaires pouvant être employés pour les fruits et légumes cultivés à Mayotte [41].

2.3.2. Lutte contre les moustiques

L'épidémie de Chikungunya a frappé la région de l'océan Indien en 2005, touchant les Comores, Mayotte et l'île Maurice, puis l'île de la Réunion [43]. En janvier 2006, l'épidémie a atteint son pic à Mayotte au cours de la semaine du 13 au 18 mars 2006. Il s'agit d'une maladie infectieuse tropicale, due à un arbovirus, transmise par des moustiques du genre *Aedes*.

Face à cette épidémie, un protocole de lutte anti-vectorielle a été établi. Dans un premier temps, à la Réunion comme à Mayotte deux produits organophosphorés ont été utilisés : le fénitrothion contre les moustiques adultes et le téméphos contre les larves [43]. Ces deux insecticides ont été remplacés à la Réunion par la deltaméthrine comme adulticide et le Bti (*Bacillus thuringiensis* var. *israelensis*) comme larvicide [43]. À Mayotte, le téméphos et le fénitrothion ont été conservés notamment parce que l'usage du Bti nécessite un nombre de passages plus fréquents, donc des moyens supérieurs [43].

Les quantités d'insecticides utilisées à Mayotte n'ont pas pu être obtenues ; les informations disponibles sont celles concernant l'île de la Réunion [44].

Le fénitrothion est un insecticide dit adulticide. Dans le cas de son utilisation à la Réunion, la dose préconisée est de 200 g de matière active par hectare. Deux formulations ont été utilisées : le paluthion (émulsion concentrée à 500 g/l), le fénitrothion 550 (émulsion concentrée à 550 g/l).

Le rapport de la DIREN [45] précise que dans le cas des pulvérisations à ultra bas volume (ULV), la préparation de paluthion est mélangée avec du pyrethex fogger, lui-même constitué d'un mélange de pyréthrine (3 g/l) et de butoxyde de pipéronyl (24 g/l).

Le butoxyde de pipéronyl est souvent ajouté dans les formulations des insecticides de la famille des pyréthroides et pyréthrinés. Il a un effet synergique sur les matières actives des formulations et inhibe un groupe d'enzymes impliquées dans la détoxification des pyréthroides, ce qui augmente leur toxicité. Il ne s'agit pas d'un pesticide au sens strict, mais d'un xénobiotique.

Dans le cas de son utilisation en lutte adulticide, la deltaméthrine est utilisée à la dose de 1 g de matière active par hectare. Le rapport de la DIREN [45] précise que les formulations K-Othrine ULV 15/5 et Aqua K-Othrine ont en particulier été utilisées à la Réunion. Ces formulations contiennent, outre la deltaméthrine, de l'esbiothrine.

Le téméphos est utilisé comme larvicide. Dans le cas de son utilisation à la Réunion, la dose préconisée était de 2,5 g de matière active/l. Le téméphos a été appliqué sous forme de la préparation Abate 500. La quantité utilisée dans le cadre de la lutte anti-vectorielle à la Réunion en 2006 est inconnue.

Le Bti est une bactérie et ne fait pas partie des substances étudiées dans le cadre de cette mission.

3. Prélèvements et extractions des échantillons à Mayotte

3.1. SITES ÉCHANTILLONNÉS ET CHOIX DES LIEUX DE PRÉLÈVEMENTS

Les stations étudiées sont celles prospectées en novembre 2006 lors de la première mission consacrée aux retenues collinaires de Dzoumogné et Combani. La recherche des phytosanitaires ne faisait pas l'objet de cette première mission.

Les deux sites étudiés sont les retenues collinaires de Combani et de Dzoumogné, ainsi que les cours d'eaux alimentant ces retenues. Des prélèvements supplémentaires ont été réalisés au volcan de Dziani, dans l'ancienne carrière de Doujani et dans le lac Dziani Karihani, pour compléter les mesures réalisées par les autres membres de l'équipe (ill. 3).

La mission s'est déroulée en fin de saison des pluies, du 21 mars au 2 avril 2007.

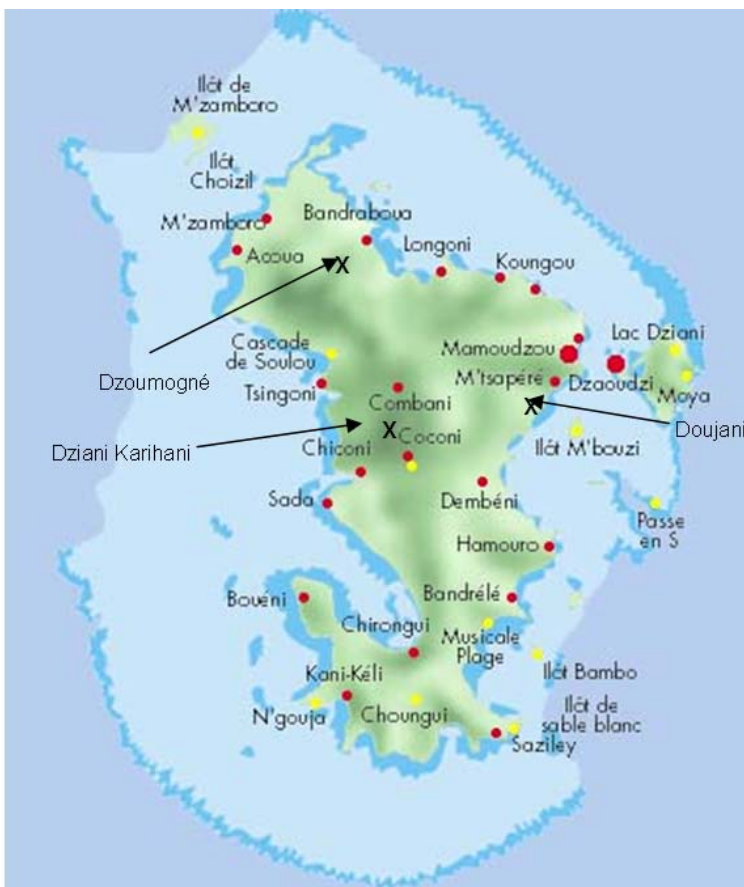


Illustration 3 – Retenues et plans d'eaux de Mayotte, échantillonnés lors de la mission.

3.1.1. Retenue collinaire du site de Combani

La retenue d'eau a été mise en service en 1998. Un seul cours d'eau alimentant la retenue a été identifié au nord-est de la retenue. Les autres cours d'eau mentionnés sur la carte IGN 4410MT sont à sec.

Trois points ont été échantillonnés le 26 mars 2007 par prélèvement au seau, de cinq litres d'eau :

- dans le bras nord-est (repère GPS 8588-516 de la carte IGN 4410MT ; ill. 4).



Illustration 4 – Site échantillonné dans l'affluent de Combani.

- dans la retenue collinaire, juste en amont du déversoir (ill. 5).



Illustration 5 – Retenue collinaire Combani (plan d'eau recouvert de Salvinia).

- dans un cours d'eau au sud de la retenue (côte 105, repère GPS 8589-516 105 de la carte IGN 4410MT). Ce cours d'eau n'alimente pas la retenue.

3.1.2. Retenue collinaire du site de Dzoumogné

La retenue date de 2001. Deux affluents principaux sont identifiés Bandram et Massouana.

Trois points ont été échantillonnés le 27 mars 2007 par prélèvement de cinq litres d'eau au seau :

- affluent Bandram au sud-ouest de la retenue (côte 60, repère GPS 8594-511 de la carte IGN 4410MT ; ill. 6)



Illustration 6 – Site échantillonné de l'affluent Bandram.

- affluent Massouana à l'ouest de la retenue (Gué, repère GPS 8595-511 de la carte IGN 4410MT ; ill. 7)



Illustration 7 – Site échantillonné de l'affluent Massouna.

- en sortie de la retenue collinaire, au niveau du tuyau, en profondeur de la retenue (ill. 8).



Illustration 8 – Retenue collinaire de Dzoumogné.

3.1.3. Ancienne carrière de Doujani

Il s'agit de l'ancienne carrière mise en eau (repère GPS 8586-521 de la carte IGN 4410MT ; ill. 9). Cinq litres d'eau ont été prélevés au seau le 26 mars 2007. La valeur de pH est élevée : 9,6 en surface [46].



Illustration 9 – Ancienne carrière de Doujani.

3.1.4. Site naturel protégé de Dziani Karihani

Le lac est très peu étendu et présente plutôt l'aspect d'une mare de quelques hectares. Il constitue le seul plan d'eau douce naturel de l'île. Le prélèvement de cinq litres a été réalisé en bordure du lac, au seau, le 29 mars 2007 (ill. 10).



Illustration 10 – Lac de Kariani.

3.1.5. Volcan de Dziani Dzaha (petite terre)

Le volcan Dziani est difficile d'accès (ill. 11). Il n'a pu être échantillonné qu'au bord du plan d'eau, au seuil. Un volume de cinq litres a été prélevé. Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés par les scientifiques de l'IRD au moyen d'une sonde. Les valeurs de conductivité sont très élevées, supérieures à la salinité de l'eau de mer. Les valeurs de pH sont également élevées (9,36) suggérant une forte production photosynthétique dans le plan d'eau [46].



Illustration 11 – Cratère du volcan de Dziani (petite terre).

3.2. RÉALISATION DES EXTRACTIONS DES ÉCHANTILLONS SUR SITE

Les échantillons d'eaux ont été extraits dans le local servant de laboratoire aussitôt que possible après leur prélèvement.

Le pH a été vérifié avant de réaliser les extractions sur les trois supports solides MCX, C18 et Oasis HLB. Les échantillons n'ont pas été filtrés avant percolation sur les cartouches sauf lorsque les cartouches se sont colmatées ou lorsque les échantillons présentaient visuellement une trop grande teneur en matière en suspension pour permettre leur percolation. L'illustration 12 indique les différentes conditions (filtration, volumes percolés...) en fonction des extractions réalisées.

Pour la carrière de Doujani, la cartouche C18 colmate après 150 ml percolé. Par conséquent, un volume de deux litres d'échantillon a été filtré à 0,10 µm avant extraction sur les supports Oasis HLB, MCX et C18. En raison du colmatage des cartouches, deux cartouches sont nécessaires à chaque fois. Les extraits des deux cartouches ont été réunis.

L'eau du site de Karihani a été filtrée à 10 µm ; malgré cela les trois types de cartouches se sont colmatés et seuls des volumes de 454, 92 et 256 ml ont pu être

percolés sur les supports Oasis HLB, C18 et MCX, respectivement. En raison du colmatage des cartouches, la stratégie d'extraction a été modifiée ; la quantité de dichlorométhane disponible pour la mission étant largement suffisante et ce solvant permettant l'extraction de l'ensemble des composés organiques, il a été décidé d'extraire cet échantillon en mode liquide/liquide.

L'échantillon du volcan de Dziani est de couleur vert, opaque. Son pH de 9,6 n'a pas pu être neutralisé avec les réactifs disponibles sur site (un volume de 1 ml filtré à 10 µm et dilué au 1/10^e avec de l'eau distillée a nécessité 8 ml d'acide chlorhydrique 10⁻²M pour atteindre un pH de 7). Ainsi, la stratégie d'extraction a été modifiée et l'échantillon filtré à 10 µm a été extrait en mode liquide/liquide, par ajout de dichlorométhane.

Echantillons		pH	couleur	Oasis HLB	C18	MCX	L/L
COMBANI	bras est	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
COMBANI	côte 105 NO	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
COMBANI	retenue	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
DOUGANI	carrière	N	jaune	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
				filtré à 10 et 3	filtré 10µm*	filtré 10µm*	
DZOUOMONYE	bandram	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
DZOUOMONYE	massoulana gué	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
DZOUOMONYE	retenue	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
KARIANI	lac	N	/	450 ml	92ml	256 ml	1000 ml
				filtré à 10µm	filtré à 10µm	filtré à 10µm	
DZIANI	volcan	9,5	verte	nr	nr	nr	1000 ml
							filtré à 10µm
	blanc	N	/	1000 ml	1000 ml	1000 ml	nr
COMBANI	bras est	N	/	nr	1000 ml	nr	nr
COMBANI	retenue combani	N	/	nr	1000 ml	nr	nr
DZOUOMONYE	massoulana gué	N	/	nr	nr	1000 ml	nr

* utilisation de 2 cartouches

nr : non réalisé

Illustration 12 – Couleur, pH et volumes des échantillons extraits en mode solide/liquide sur les cartouches Oasis HLB, C18 et MCX, et en mode liquide/liquide au dichlorométhane.

L'atrazine deutérée a été ajoutée comme traceur dans les échantillons avant leur percolation sur cartouche Oasis HLB et C18 pour vérifier le bon déroulement des opérations de pré-concentration sur phase solide ainsi que d'élution.

Trois extractions ont été réalisées en double : Combani bras est sur C18, Combani retenue sur C18 et Dzoumogné massoulana gué sur MCX.

Des blancs constitués d'un litre d'eau déminéralisée ont été percolés sur chaque type de cartouche.

Au total 9 échantillons, 3 doubles et 3 blancs ont été extraits à Mayotte, produisant 32 extraits à analyser.

Les extraits ont été congelés jusqu'à leur arrivée au laboratoire à Orléans.

4. Analyses en laboratoire

4.1. RÉSULTATS DES ANALYSES DES CINQ PHYTOSANITAIRES

Les extraits des échantillons prélevés à Mayotte ont été réceptionnés au laboratoire du BRGM à Orléans pour y être analysés. Les molécules recherchées, paraquat, deltaméthrine, téméphos, fénitrothion et diuron nécessitent trois méthodes d'analyses différentes.

Le paraquat extrait sur le support MCX est analysé par chromatographie en phase liquide en phase normale avec détection UV à barrette de diode (LC/DAD). La limite de quantification est de 0,10 µg/l, pour un volume d'échantillon de 1 litre. Le paraquat ne pourra pas être déterminé sur l'échantillon du lac du volcan Dziani puisque cet échantillon n'a pas été percolé sur cartouche MCX. Pour le lac Kariani, la détermination ne sera possible que s'il est en concentration suffisamment importante pour être quantifié sur 256 ml (ill. 12).

Le diuron extrait sur support Oasis HLB est analysé par chromatographie en phase liquide en phase inverse avec détection UV à barrette de diode couplée à la spectrométrie de masse (LC/DAD/MS), après ajout d'un standard interne (simazine deutérée). La limite de quantification est de 0,05 µg/l, pour un volume d'échantillon de 1 litre.

Les composés deltaméthrine, téméphos et fénitrothion extraits sur C18 sont analysés par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS), après ajout d'un standard interne (1-bromo 2-nitrobenzène). La limite de quantification est de 0,05 µg/l, pour un volume d'échantillon de 1 litre.

Les extraits des deux échantillons obtenus en mode liquide/liquide ont été injectés en LC/DAD/MS et GC/MS.

Le diuron n'a pas été identifié dans les 9 échantillons extraits soit en mode SPE sur Oasis HLB, soit en mode liquide/liquide au dichlorométhane, ni dans le blanc, ni dans le double. L'atrazine deutérée ajoutée dans les échantillons a bien été retrouvée dans tous les échantillons ; le taux de recouvrement de cette molécule est de 71±11 % pour les 9 échantillons. Cela indique le bon déroulement des extractions solide/liquide et liquide/liquide sur le terrain et des analyses au laboratoire, pour chaque échantillon.

L'analyse par GC/MS n'a pas révélé la présence des organophosphorés deltaméthrine, téméphos et fénitrothion dans les 9 échantillons, ni dans le blanc ni dans les doubles. Le dopage de l'eau déminéralisée en fénitrothion réalisé à Mayotte et extrait en mode SPE sur C18 avec les autres échantillons a bien été retrouvé, confirmant ainsi le bon déroulement de l'extraction SPE sur site.

Parmi les 8 échantillons, le blanc et le double, le paraquat a été identifié uniquement dans l'échantillon du lac kariani, à une concentration de 2,8 µg/l. Le dopage de l'eau déminéralisée en paraquat réalisé à Mayotte et extrait en mode SPE sur MCX avec les autres échantillons a bien été retrouvé, confirmant ainsi le bon déroulement de l'extraction SPE sur site.

Il est à noter que pour la quasi totalité des échantillons, seule la phase dissoute a été analysée, soit parce que l'extraction en mode liquide/solide élimine naturellement la phase particulaire, soit parce que les échantillons ont été préalablement filtrés (ill. 12). Pour le lac Kariani, des volumes inférieurs à 1 litre ont été percolés sur les différentes cartouches, suite au colmatage (ill. 12) ; les limites de quantification sont donc plus élevées pour cet échantillon. Cependant, l'extraction liquide/liquide au dichlorométhane réalisée sur un litre confirme l'absence de diuron, deltaméthrine, téméphos et fénitrothion aux limites de quantification basses.

L'échantillon du lac Kariani est le seul à avoir été analysé sur l'ensemble phase dissoute et phase particulaire du fait de l'extraction liquide/liquide sans filtration (ill. 12). Les résultats concernant la recherche des cinq phytosanitaires sélectionnés sont regroupés dans l'illustration 13.

en µg/l	Diuron	Deltaméthrine	Fenitrothion	Teméphos	Paraquat
COMBANI bras est	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
COMBANI bras est (dbble)	nr	< 0,017	< 0,017	< 0,017	nr
COMBANI côte 105 NO	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
COMBANI retenue	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
COMBANI retenue (dbble)	nr	< 0,017	< 0,017	< 0,017	nr
DOUJANI carrière	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
Dzoumogné bandram	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
Dzoumogné massoulana gué	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
Dzoumogné massoulana gué (dbble)	nr	nr	nr	nr	< 0,030
Dzoumogné retenue	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030
KARIANI lac (SPE)	< 0,037	< 0,18	< 0,18	< 0,18	2,8
KARIANI lac (L/L non filtré)	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	nr
DZIANI volcan (L/L filtré)	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,017	< 0,030

Illustration 13 – Limites de détection (=LQ/3) et concentrations mesurées dans les échantillons et leurs doubles (dbble) exprimées en µg/l, après extraction en mode solide/liquide (SPE) sur Oasis HLB (diuron), extraction en mode SPE sur C18 (deltaméthrine, fenitrothion, téméphos), extraction en mode SPE sur MCX (paraquat), ou extraction en mode liquide/liquide au dichlorométhane (L/L) ; nr : non réalisé.

4.2. RECHERCHE D'AUTRES PHYTOSANITAIRES

4.2.1. Phytosanitaires recherchés

Les techniques d'extraction utilisées, solide/liquide avec Oasis HLB et liquide/liquide au dichlorométhane, permettent de récupérer un grand nombre de composés. De plus, les techniques LC/MS et GC/MS permettent l'analyse d'un large éventail de substances.

Ainsi, les extraits obtenus sur Oasis HLB injectés en LC/DAD/MS pour la recherche du diuron, ont fait l'objet d'une recherche complémentaire par cette même technique, pour identifier d'autres phytosanitaires. Ils ont d'autre part été injectés en GC/MS pour élargir le panel de composés identifiables, et en GC/ECD pour la recherche spécifique des composés organochlorés. Les extraits des échantillons obtenus en mode liquide/liquide ont été traités de la même façon.

Cela permet de réaliser une première approche de la contamination éventuelle des eaux par les résidus de phytosanitaires et/ou de produits de lutte anti-vectorielle, qui sera nécessaire pour la poursuite du projet dans le cadre d'ECOMET (Etude comparée des effets de phytosanitaires et de produits de lutte anti-vectorielle sur les COmmunautés Microbiennes aquatiques d'Ecosystèmes Tropicaux, financé par le MEDAD).

En LC/DAD/MS, la recherche a été réalisée avec les bibliothèques de phytosanitaires créées au laboratoire. En GC/MS, la recherche a été réalisée dans un premier temps avec les bibliothèques de phytosanitaires créées au laboratoire, puis en tentant d'identifier tous les pics présents sur les chromatogrammes à l'aide de la bibliothèque de l'appareil. En GC/ECD, la recherche de 17 composés organochlorés analysés en routine a été réalisée (α HCH, β HCH, γ HCH, δ HCH, ε HCH, heptachlore, aldrine, cis heptachlore époxyde, trans heptachlore époxyde, dieldrine, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, α -endosulfan, β -endosulfan, hexachlorobenzène, endrine).

L'illustration 14 présente les composés extractibles à pH neutre analysables par ces méthodes après extraction en mode SPE ou liquide/liquide, dont le laboratoire a l'expérience et maîtrise les rendements d'extraction et les limites de quantification.

		liquide/solide		liquide/liquide	
		LC/MS	GC/MS	LCMS	GC/MS
1	Acétochlore	X	X		X
2	Aclonifen	X		X	X
3	Alachlore	X	X		X
4	Aldicarb			X	
5	Aldicarb sulfone			X	
6	Alpha-cypermethrine				X
7	Ametryne	X		X	
8	Atrazine	X	X	X	X
9	Bifenox				X
10	Biphenyl			X	X

11	Bromacil	X		X	
12	Bromopropylate			X	X
13	Cadusafos		X		X
14	Captane			X	X
15	Carbendazime	X		X	
16	Carbofuran	X		X	X
17	Carbophenothion		X		X
18	Chlopyrifos ethyl		X		X
19	Chlorfenvinphos		X		X
20	Chlorothalonil	X		X	X
21	Chlortoluron	X		X	
22	Clodinafop propargyl	X		X	X
23	Clomazone			X	X
24	Cyanazine	X	X	X	
25	Cyproconazole			X	
26	DEA	X	X	X	X
27	Desethylterbutylazine	X	X	X	X
28	Desmetryne	X		X	
29	DIA	X	X	X	X
30	Diazinon		X		X
31	Dichlorvos		X		X
32	Diclofop méthyl		X	X	X
33	Diflufenicanil	X		X	X
34	Dimethachlore				X
35	Diméthanamide			X	
36	Diméthoate		X		X
37	Disulfoton				X
38	Epoxyconazole			X	
39	Ethofumesate		X		X
40	Fenamiphos				X
41	Fenpropidine				X
42	Fenpropimorph		X	X	X
43	Fenthion		X		X
44	Fluorochloridone				X
45	Flupyrsulfuron sodium			X	
46	Fluzilazole			X	
47	Folpel				X
48	Hexaconazole			X	
49	Hexazinon	X		X	
50	Imazalil				X
51	Imazamethabenz			X	
52	Isoproturon	X		X	
53	Isoproturon-2CH3	X		X	
54	Isoproturon-CH3	X		X	
55	Isoxaben	X		X	
56	Lambda cyhalotrine				X

57	Linuron	X		X	
58	Malathion		X		X
59	Mercaptodimethur	X		X	X
60	Metamitron			X	
61	Metazachlore	X	X	X	
62	Methabenzthiazuron	X		X	
63	Méthomyl	X			
64	Métobromuron	X			
65	Metolachlore	X		X	X
66	Metoxuron			X	
67	Metribuzine			X	
68	Molinate	X		X	
69	Monolinuron	X		X	
70	Napropamide			X	
71	Neburon			X	
72	Oxamyl			X	
73	Parathion éthyle		X		X
74	Parathion méthyle		X		X
75	Penconazole			X	
76	Pendimethaline		X		X
77	Pentachlorophénol				X
78	Phosalone				X
79	Piperonyl butoxyde				X
80	Prochloraz			X	
81	Prometryne	X		X	
82	Propanil	X		X	
83	Propazine		X		X
84	Propiconazole			X	
85	Propoxur				X
86	Sebuthylazine	X	X		X
87	Simazine	X	X	X	X
88	S-métholachlore				X
89	Tebuconazole			X	
90	Tebutame	X		X	
91	Terbuthylazine	X	X	X	X
92	Terbutryne	X		X	
93	Tetraconazole			X	
94	Thiabendazole				X
95	Tributhylphosphate		X		X
96	Trifluraline		X		X

Illustration 14 – Phytosanitaires analysables par chromatographie en phase liquide couplée à la détection par barrette de diode ou spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par spectrométrie de masse, après extraction solide/liquide ou liquide/liquide à pH neutre.

Pour les extractions réalisées en mode solide/liquide, 38 composés peuvent être recherchés lors de l'analyse par LC/DAD/MS et 18 autres lors de l'analyse par GC/MS, soit un total de 56 composés. Cela concerne tous les échantillons à l'exception du lac du volcan Dziani (car extrait en mode liquide/liquide uniquement, ill. 12).

Pour les extractions réalisées en mode liquide/liquide au dichlorométhane, 59 composés peuvent être recherchés lors de l'analyse par LC/DAD/MS et 35 autres lors de l'analyse par GC/MS, soit un total de 94 composés. Cela concerne uniquement les échantillons lac Kariani et lac du volcan Dziani.

Aucun des 56 composés n'a été retrouvé dans les échantillons extraits en mode solide/liquide, par LC/DAD/MS et GC/MS.

En revanche, deux composés parmi les 94 ont été identifiés dans les échantillons extraits en liquide/liquide. Le butoxyde de pipéronyl et le chlorpyrifos éthyle sont présents dans le lac Kariani à une concentration de 0,63 et 3,84 µg/l, respectivement, dans l'ensemble des phases dissoute et particulaire (échantillon non filtré). Le chlorpyrifos éthyle est également présent dans le lac du volcan Dziani à une concentration de 0,35 µg/l, dans la phase dissoute (filtration de l'échantillon à 10 µm). Ces deux échantillons ont également été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par capture d'électron. Aucun des 17 pesticides organochlorés recherchés n'a été retrouvé dans les échantillons du lac Kariani et du lac du volcan Dziani.

Le dépouillement des chromatogrammes pour tenter d'identifier des pics inconnus n'a pas apporté d'informations supplémentaires quant à la présence de phytosanitaires dans les échantillons.

En ce qui concerne les phytosanitaires spécifiques aux cultures sur Mayotte (§ 2.3), seules 10 molécules font partie de la liste pratiquée par la laboratoire (parathion méthyle, amétryne, diuron, aldicarbe, cadusafos, fénamiphos, triadiménol, hexazinon, lamda-cyhalothrine, simazine). Aucune d'entre elles n'a été identifiée. En ce qui concerne les molécules 2,4-D, dichloprop et ioxynil, il est impossible de se prononcer car elles nécessitent d'acidifier le pH des échantillons pour pouvoir être extraites.

4.2.2. Données bibliographiques des phytosanitaires identifiés

Les deux composés identifiés dans le lac Kariani sont d'une part l'adjuvant présent dans la formulation du fénitrothion pour le traitement anti-moustique, le butoxyde de pipéronyl, et d'autre part un insecticide, le chlorpyrifos éthyle qui appartient à la famille chimique des organophosphorés et dont nous n'avons pas trouvé d'utilisation particulière pour les cultures de Mayotte.

En métropole, le chlorpyrifos éthyle est utilisé en mélange avec d'autres composés en tant qu'insecticide des parties aériennes des pommes de terre, des arbres fruitiers (pommiers, poiriers, cognassiers), des vignes, traitement des semences, des sols et des locaux de stockage et bâtiments d'élevage [47].

Les caractéristiques physico-chimiques du chlorpyrifos éthyle influencent les risques de transfert de cette substance active vers les eaux, et le risque de pollution des eaux (ill. 15). Sa solubilité dans l'eau est de 2 mg/l [47] et il est très stable à pH neutre vis-à-vis de l'hydrolyse ; sa durée de demi-vie est de 35 jours [48].

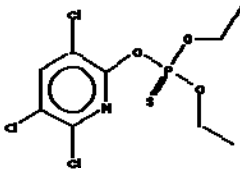
	Formule	Kow logP	Solubilité dans l'eau	Koc
chlorpyrifos éthyle (ou chlorpyrifos)		4,7	2 mg/l	6 070 cm ³ /g

Illustration 15 – Données physico-chimiques du chlorpyrifos [47].

Après son application, cette substance se retrouve à la fois dans le compartiment atmosphérique, dans le sol et dans l'eau [49].

L'essentiel des quantités de chlorpyrifos non dirigées vers les plantes atteint directement ou indirectement le sol. De plus une partie des traitements est réalisée sous forme d'incorporation de granulés [47]. Le chlorpyrifos semble se dégrader lentement dans les sols selon les données disponibles [50]. À cause de sa faible solubilité et de sa forte capacité d'adsorption particulaire, un retour potentiel du chlorpyrifos aux eaux de surface ne semble possible que via l'érosion [50].

En ce qui concerne les eaux, le chlorpyrifos n'est pas entraîné par lessivage dans le sol. Il est donc peu probable qu'il contamine les eaux souterraines [51]. Malgré la rareté des informations françaises sur la présence de chlorpyrifos dans les eaux de surface et les eaux souterraines, on peut estimer que cette substance n'est présente dans ce milieu que de façon exceptionnelle [52].

Pour le compartiment aérien, le temps de demi-vie dans l'air est faible, inférieur à 2 jours [48]. La volatilisation ne semble pas être une source de dissipation majeure ; des expériences en laboratoire montrent moins de 10 % de volatilisation en un mois [50]. La pollution atmosphérique apparaît donc être une voie d'exposition mineure.

Le chlorpyrifos est présent sur Mayotte, où une industrie locale l'utilise pour des traitements de démoustication et de dératisation chez des particuliers. Sa détection dans le lac de Kariani n'est donc pas surprenante.

L'étude bibliographique réalisée précédemment pour le butoxyde de pipéronyl [44] rapporte les résultats d'un travail récent effectué pour suivre son devenir après son application aérienne à grande échelle (50 000 hectares) dans le cadre d'une action anti-moustiques en Californie [53]. Quelques heures après le traitement (2,8 g de pyréthrine/ha et 28 g de butoxyde de pipéronyl /ha), 35 % des échantillons d'eaux superficielles contenaient des concentrations mesurables en pyréthrine (jusqu'à

3,8 µg/L) mais les pyréthrinés n'étaient plus détectées 16 h après les traitements. Le butoxyde de pipéronyl a été détecté jusqu'à 34 h après le traitement, avec des concentrations qui varient selon les endroits entre 0,44 et 3,92 µg/L. Un effet toxique est mis en évidence ; il résulte de l'effet de synergie qu'a le butoxyde de pipéronyl sur les insecticides introduits au préalable dans les milieux par des traitements antérieurs, surtout les usages urbains et domestiques, et qui peuvent s'accumuler dans les sédiments [54]. Sa très faible solubilité dans l'eau (< 0,001 mg/l [55]) et sa courte durée de demi-vie dans le sol étudié (4,1 jours) aboutissent à son absence de détection dans les eaux de ruissellement pendant les 45 jours de suivi après l'application sur un sol nu à une dose de 670 g/ha. Le butoxyde de pipéronyl a une demi-vie dans l'eau comprise entre 0,55 et 1,64 jours ; pour la fraction de butoxyde de pipéronyl associée aux sédiments elle est de 24 jours. La photodégradation est susceptible d'engendrer une diminution des concentrations.

5. Conclusion

La méthodologie envisagée pour l'extraction des échantillons d'eaux sur site, à savoir trois extractions sur supports solides adaptés aux trois familles de phytosanitaires sélectionnés (paraquat - diuron - téméphos, deltaméthrine et fénitrothion), s'est révélée adaptée pour les retenues collinaires de Mayotte et leurs affluents, objets d'étude du projet.

En revanche pour les prélèvements supplémentaires, carrière de Doujani et lac de Kariani, la charge des échantillons a nécessité une étape de filtration préalable pour pouvoir réaliser une percolation sur les cartouches, sans colmatage. L'eau du cratère du volcan présentant un pH basique et une teneur en matière en suspension élevée, a nécessité une extraction en mode liquide/liquide, méthode qui n'avait pas été retenue initialement dans le projet en raison du grand volume de solvant à utiliser et de l'équipement nécessaire.

Aucun des cinq phytosanitaires n'a été détecté dans les retenues de Combani et Dzoumogné et leurs affluents, dans leur phase dissoute. Cinquante-six composés supplémentaires ont été recherchés par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie en phase liquide, mais aucun n'a été détecté au dessus de 17 ng/l. Cela étaye le fait que ces sites sont considérés comme peu soumis à la pression agricole sur leurs bassins versants, faiblement anthropisés.

Le lac de Kariani a fait l'objet d'une recherche de 116 composés sur l'ensemble de l'échantillon (phase dissoute et particulaire). Les phytosanitaires paraquat et chlorpyrifos éthyle ont été identifiés, ainsi que le butoxyde de pipéronyl, adjuvant présent dans la formulation du fénitrothion pour le traitement anti-moustique, indiquant ainsi une exposition aux traitements de lutte contre les insectes responsables de l'épidémie de Chikungunya. La présence de chlorpyrifos semble confirmer son utilisation sur l'île pour l'éradication des moustiques et des rats. La proximité du village de Combani et le faible volume d'eau dans le lac de Kariani peuvent expliquer que ce site soit le plus contaminé des sites échantillonnés lors de cette mission.

Pour la mission prévue à Mayotte en 2008 dans le cadre du projet ECOMET (Etude comparée des effets de phytosanitaires et de produits de lutte anti-vectorielle sur les Communautés Microbiennes aquatiques d'Ecosystèmes Tropicaux), cette méthodologie pourra être renouvelée pour les composés cibles. Pour une caractérisation de la contamination des eaux, on tentera de mettre en œuvre sur place l'extraction en mode liquide/liquide qui permettra de rechercher un plus grand nombre de composés dans l'ensemble phase dissoute et particulaire des échantillons. L'ensemble des composés extractible à pH neutre sera récupéré en une seule extraction (au lieu de deux extractions sur deux supports) permettant ainsi de faire une extraction supplémentaire à pH acide pour élargir le nombre de phytosanitaires recherchés.

6. Bibliographie

- 1 - The pesticide Manual, 12th edition, CDC Tomlin editor, British crop protection council
- 2 - **Pico Y., Font G., Molto J.C., Manes J.** (2000) – Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. *J. Chromatogr. A*, 885, p. 251-271
- 3 - **Grey L., Nguyen B., Yang P.** (2002) – Liquid chromatography-electrospray ionization dilution mass spectrometry analysis of paraquat and diquat using conventional and multilayer solid-phase extraction cartridges. *J. Chromatogr. A*, 958, p. 25-33.
- 4 - **Nunez O., Moyano E., Galceran T.** (2002) – Solid-phase extraction and sample stacking – capillary electrophoresis for the determination of quaternary ammonium herbicides in drinking water. *J. Chromatogr. A*, 946, p. 275-282.
- 5 - **Carneiro M.C., Puignou L., Galceran T.** (2000) – Comparison of silica and porous graphitic carbon as solid-phase extraction materials for the analysis of cationic herbicides in water by liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, 408, p. 263-269.
- 6 - **Ibanez M., Pico Y., Manes J.** (1998) – Improving the solid-phase extraction of “quat” from water samples: Removal of interferences. *J. Chromatogr. A*, 823, p. 137-146.
- 7 - **Ibanez M., Pico Y., Manes J.** (1996) – Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and difenzoquat from waters. *J. Chromatogr. A*, 727, p. 245-252.
- 8 - **Woin P.** (1994) – C8 solid-phase extraction of the pyrethroid insecticide fenvalerate and the chloroacetanilide herbicide metazachlor from pond water. *The Science of the Total Environment*, 156, p. 67-75.
- 9 - **Hengel M.J., Mourer C.R., Shibamoto T.** (1997) – New Method for Analysis of Pyrethroid Insecticides: Esfenvalerate, cis-Permethrin, and trans-Permethrin, in Surface Waters Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, p. 171-178.
- 10 - EPA Method 525.2 – Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography / mass spectrometry, 60 p.
- 11 - **Pitarh E., Medina C., Portolés T., Lopez F.J., Hernandez F.** (2006) – Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica chimica Acta*.

- 12 - **Guardia Rubio M., Ruiz A. Medina, Pascual Reguera M.I., Fernandez de Cordova M.L.** (2006) – Multiresidue analysis of three groups of pesticides by solid-phase extraction – gas chromatography with electron capture and thermoionic specific detection.
- 13 - **Zhu X., Yang J., Su Q., Cai J., Gao Y.** (2005) – Selective solid-phase extraction with molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples. *J. Chromatogr. A*, 1092, p. 161-169.
- 14 - **Lacorte S., Barcelo D.** (1995) – Determination of organophosphorus pesticides and their transformation products in river waters by automated on-line solid-phase extraction followed by thermospray liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 712, p. 103-112.
- 15 - **Blasco C., Fernandez M., Pico Y., Font G.** (2004) – Comparison of solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction for determining six organophosphorus insecticides in honey by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1030, p. 77-85.
- 16 - **Ballesteros E., Parrado M.J.** (2004) – Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters. *J. Chromatogr. A*, 1029, p. 267-273.
- 17 - **Brito N.M., Navickiene S., Polese L., Jardim E.F.G., Abakerli R.B., Ribeiro M.L.** (2002) – Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermoionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *J. Chromatogr. A*, 957, p. 201-209.
- 18 - **Pi-Guey Su, Da Huang S.** (1999) – Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase microextraction. *Talanta*, 49, p. 393-402.
- 19 - **Lacorte S., Vreuls J.J., Salau J.S., Ventura F., Barcelo D.** (1998) – Monitoring of pesticides in river water using fully automated on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode array detection with a novel filtration device. *J. Chromatogr. A*, 795, p. 71-82.
- 20 - **Jimenez J.J., Bernal J.L., del Nozal M.J., Riveira J.M.** (1997) – Determination of pesticide residues in waters from small loughs by solid-phase extraction and combined use of gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection and high-performance liquid chromatography with diode array detection. *J. Chromatogr. A*, 778, p. 289-300.
- 21 - **Karamfilov V.K., Fileman T.W., Evans K.M., Mantoura F.C.** (1996) – Determination of dimethoate and fenitrothion by C-18 solid-phase extraction and high-resolution gas-chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Analytica Chimica Acta*, 335, p. 51-61.

- 22 - **Hankemaier Th., Steketee P.C., Vreuls J.J. , Brinkman U.A.Th.** (1996) – Automated at-line solid-phase extraction – gas chromatographic analysis of micropollutants in water using the PrepStation. *J. Chromatogr. A*, 750, p. 161-174.
- 23 - **Slobodnik J., Hogenboom A.C., Vreuls J.J., Rontree J.A., van Baar B.L.M., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th.** (1996) – Trace-level determination of pesticide residues using on-line solid-phase extraction-column liquid chromatography with atmospheric pressure ionization mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 741, p. 59-74.
- 24 - **Viana E., Redondo M.J., Font G., Molto J.C.** (1996) – Disks versus columns in the solid-phase extraction of pesticides from water. *J. Chromatogr. A*, 733, p. 267-274.
- 25 - **Triantafyllos A.A., Dimitra G.H.** (1995) – Multi-residue pesticide analysis in environmental water samples using solid-phase extraction discs and gas chromatography with thermionic and mass-selective detection. *J. Chromatogr. A*, 707, p. 283-292.
- 26 - **Psathaki M., Manoussaridou E., Stephanou E.G.** (1994) – Determination of organophosphorus and triazine pesticides in ground- and drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus or mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 667, p. 241-248.
- 27 - **de la Colina C., Pena Heras A., Dios Cancela G, Sanchez Rasero F.** (1993) – Determination of organophosphorous and nitrogen-containing pesticides in water samples by solid phase extraction with gas chromatography and nitrogen-phosphorus detection. *J. Chromatogr. A*, 655, p. 127-132.
- 28 - **Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F.** (1993) – Solid-phase extraction of pesticide residues from ground water: comparison between extraction cartridges and extraction disks versus. *Analytica chimica acta*, 283, p. 297-303.
- 29 - **Molto J.C., Pico Y., Font G., Manes J.** (1991) – Determination of triazines and organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, 555, p. 137-145.
- 30 - **Ferrer I., Barcelo D.** (1995) – Stability of pesticides stored on polymeric solid-phase extraction cartridges. *J. Chromatogr. A*, 733, p. 267-274.
- 31 - **Li Y., George J.E., McCarty C.L., Wendelken S.C.** (2006) – Compliance analysis of phenylurea and related compounds in drinking water by liquid chromatography/electrospray ionization/mass spectrometry coupled with solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, 1134, p. 170-176.
- 32 - **Delaplagne J., Vial J., Pichon V., Lalere B., Hervouet G., Hennion M.C.** (2006) – Feasibility study of a reference material for water chemistry: Long term stability of triazine and phenylurea residues stored in vials or on polymeric sorbents *J. Chromatogr. A*, 1123, p. 31-37.

- 33 - **Rodrigues A.M., Ferreira V., Cardoso V.V., Ferreira E., Benoniel M.J.** (2006) – Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry *J. Chromatogr. A*.
- 34 - **Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Herrero-Hernandez E., Hernandez-Mendez J.** (2004) – Simultaneous determination and phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection *J. Chromatogr. A*, 517, p. 71-79.
- 35 - **Nogueira J.M.F., Sandra T., Sandra P.** (2004) – Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography – electrospray. *Analytica Chimica Acta*, 505, p. 209-215.
- 36 - **Munoz de la Pena A., Mahedero M.C., M.C. Bautista-Sanchez M.C.** (2003) – Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase extraction high performance liquid chromatography with photoinduced-fluorimetric detection *Talanta*, 60, p. 279-285.
- 37 - **Aguilar C., Borrull F., Marcé R.M.** (1996) – On-line and off-line solid-phase extraction with styrene-divinylbenzene-membrane extraction disks for determining pesticides in water by reversed-phase liquid chromatography-diode-array detection. *J. Chromatogr. A*, 754, p. 77-84.
- 38 - **Dupas S., Scribe P., Dubernet J.F.** (1996) – On-line and off-line solid-phase extraction and liquid chromatographic analysis at trace levels for herbicides and their degradation products in river and fluvioestuarine freshwater-seawater interfaces. *J. Chromatogr. A*, 737, p. 117-126.
- 39 - **Moore K.M., Jones S.R., James C.** (1995) – Multi-residue analytical method for uron and carbamate pesticides in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 707, p. 283-292.
- 40 - **de la Colina C., Baez M.A., Pena A., Romero E., Dios G., Sanchez-Rasero F.** (1994) – Simultaneous determination of various pesticides in water by solid-phase extraction/HPLC with photodiode array detection. *The Science of the Total Environment*, 153, p. 1-6.
- 41 - Index phytosanitaire Acta 39^e édition 2003.
- 42 - <http://fr.wikipedia.org/wiki/Paraquat>
- 43 - Rapport n° 3242 – Rapport d'information de la commission des affaires culturelles sur l'épidémie à virus chikungunya à la Réunion et à Mayotte et présentée par M BERTHO AUDIFAX, 328 p., juillet 2006.

- 44 - **Winckel A., Mouvet C., Frissant N.** (2006) – Examen des données sur les pesticides acquises dans le cadre de la crise du Chikungunya à La Réunion en 2006. Appui à la Police des Eaux à La Réunion. BRGM/RP-54990-FR, 42 p., 6 illustrations, 7 annexes.
- 45 - Rapport de la DIREN de juin 2006. Premier bilan sur les impacts des traitements anti-moustiques, dans le cadre de la lutte contre le Chikungunya, sur les espèces et les milieux de l'île de la Réunion
- 46 - Rapport de mission - Programme MOM / Mars-avril 2007 Ecologie Microbienne – M. BOUVY.
- 47 - ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2004. Index phytosanitaire, 40^e édition, 804 p.
- 48 - **Gouzy A., Farret A.R., Le Gall A.C** (2005) – Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation, rapport Inéris n° DRC-05-45936-95 AGo.
- 49 - **Gouzy A.** (2006) – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, rapport Inéris 29/03/2006.
- 50 - EPA, US Environmental Protection Agency, 2000 (révision). Reregistration eligibility science chapter for chlorpyrifos: fate and environmental risk assesment chapter, 94 p.
- 51 - EDIALUX (2002) – Fiche de données sécurité (www.edialux.be/fr)
- 52 - IFEN (2002) – Les pesticides dans les eaux : bilan annuel 2002 études et travaux IFEN n° 36, 25 p.
- 53 - **Weston D.P., Amweg E.L., Mekebri A., Ogle R.S., Lydy M.J.** (2006) – Aquatic effects of aerial spraying for mosquito control over an urban area. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, no. 18, pp. 5817-5822.
- 54 - **Weston D.P., You J., Lydy M.J.** (2004) – Distribution and toxicity of sediment-associated pesticides in agriculture-dominated water bodies of California's central valley. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 10, pp. 2752-2759.
- 55 - **Zimmerman L.R., Stahan A.P., Thurman E.M.** (2001) – Methods of analysis and quality-assurance practices by the united states geological survey organic geochemistry research group – determination of four selected mosquito insecticides and a synergist in water using liquid-liqui extraction and gas chromatography/mass spectrometry. United States Geological Survey open-file report 01-273. Disponible via le lien <http://ks.water.usgs.gov/Kansas/pubs/reports/>



Centre scientifique et technique
Service Métérologie, monitoring, analyse
3, avenue Claude-Guillemain

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34