

Analyse et modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface : exemple du bassin versant de la Vesle

Elodie Guigon¹, Hélène Blanchoud² et Marc Chevreuil²

¹ *Université Pierre et Marie Curie/UMR Sisyphé 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 05, elodie.guigon@ccr.jussieu.fr*

² *Laboratoire Hydrologie et Environnement EPHE/UMR Sisyphé 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 05*

Analyse et modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface : exemple du bassin versant de la Vesle.....	1
1. Introduction.....	1
2. Transfert des pesticides dans le bassin de la Vesle.....	2
2.1. Généralités.....	3
2.2. Les résultats expérimentaux.....	3
2.2.1 La contamination atmosphérique.....	4
2.2.2 Le ruissellement.....	11
2.2.3 L'infiltration.....	13
2.2.4 Les eaux de surface : la Vesle.....	15
2.3. Conclusions.....	16
3. Modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface.....	16
3.1. Historique.....	16
3.2. Description et évolution du modèle.....	16
3.3. Résultats.....	17
3.4. Conclusion.....	19
4. Conclusion générale et perspectives.....	20
5. Bibliographie.....	20
6. Remerciements.....	21

1. Introduction

La contamination des eaux de surface et souterraines par les pesticides est un enjeu majeur et les agences de l'eau étudient actuellement les possibilités de réduction de cette contamination dans le cadre de la directive européenne. En France, de nombreuses molécules sont à l'étude en vue de restrictions d'usage ou de retrait d'homologation. Ces changements risquent de modifier considérablement les pratiques de traitement, tant au niveau des quantités utilisées que des molécules rencontrées.

Les travaux déjà réalisés dans le cadre du programme Piren Seine ont permis d'effectuer un bilan global à l'échelle du bassin versant de la Marne. Le recensement de l'ensemble des pesticides utilisés, même s'il comprend des lacunes ou des incertitudes, permet d'avoir une première évaluation des molécules à rechercher (Blanchoud, 2001). Notamment, les usages et les apports, qui étaient quantifiés, concernaient le milieu agricole, le milieu urbain et les retombées atmosphériques. Ainsi, la principale contribution a pu être déterminée, elle est d'origine agricole avec un apport annuel de plus de 5200 tonnes contre 62 tonnes pour les usages urbains et moins de 1 tonne pour les retombées atmosphériques. Par ailleurs, la contribution de ces apports à la contamination de la Marne a été évaluée en considérant le bassin versant dans son intégralité comme étant une boîte noire. Ces exports ont été quantifiés en utilisant

les connaissances du comportement de l'atrazine dans ce bassin versant (Garmouma, 1996). En effet, ces travaux avaient permis de dresser un bilan global de transfert de l'atrazine à l'échelle du bassin versant et de montrer notamment que seulement environ 0,5 % des traitements en atrazine rejoignaient la Marne par an. Au regard de ces résultats, un premier calcul des exports avait été réalisé en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules par rapport à celles de l'atrazine. Les coefficients d'exportation annuels ont été calculés en tenant compte des paramètres globaux d'adsorption (K_{oc}) et de dégradation (durée de demi-vie). Les quantités totales de pesticides d'origine agricole étaient alors estimées entre 13 et 18 tonnes par an dans la Marne.

Cependant, cette approche ne permettait pas de définir des tendances dans le choix des molécules. La dynamique de transfert ne pouvait pas être définie, et il n'était pas possible de faire la distinction entre les molécules présentes toute l'année à des concentrations faibles de celles dont la présence dans les cours d'eau est limitée dans le temps à de très fortes concentrations.

C'est pourquoi un modèle de transfert de surface basé sur le principe de l'applicatif SENEQUE a été réalisé (Blanchoud, *et al.*, 2002a). Le principe est d'utiliser les connaissances hydrologiques acquises jusqu'à présent pour le transfert des nitrates dans le bassin versant de la Seine et de développer un module de transfert des pesticides en utilisant des processus simples de transfert. Le but est de pouvoir définir le transfert de tous les produits phytosanitaires de façon à s'adapter aux nouvelles réglementations.

Parallèlement, le transfert de quelques pesticides vers les eaux souterraines est modélisé en utilisant le couplage STICS-MODCOU modifié pour les phytosanitaires. Cette modélisation réalisée dans le cadre de la thèse de A. Rat, est décrite dans le chapitre « Contamination et modélisation des pesticides dans les eaux souterraines du bassin versant de la Vesle ». Ces deux approches sont complémentaires et utilisent une démarche similaire qui consiste à modéliser des processus simples pour s'adapter à plusieurs molécules. Cependant, elle nécessite la constitution d'une base de donnée élaborée selon deux principes ; le transfert vers les eaux souterraines est lent et progressif et concerne quelques molécules persistantes utilisées pendant les 30 dernières années alors que seuls transitent vers les eaux de surface les pesticides ayant été utilisés pendant les 3 dernières années. La constitution de cette base de données représente un travail considérable, elle est réalisée par l'équipe de l'INRA-SAD de Mirecourt et elle est présentée dans le chapitre « Modélisation des pratiques phytosanitaires sur le bassin de la Vesle : le cas du désherbage chimique de la vigne et du maïs de 1970 à nos jours ».

Les expérimentations, menées cette année sur la Vesle, ont été principalement orientées vers la compréhension des processus de transfert les moins bien connus, à savoir le ruissellement et l'infiltration des pesticides en secteur viticole, avec le concours de l'Université de Reims dans le cadre du programme AQUAL, et le transfert par voie atmosphérique. Par ailleurs, des expériences en lysimètres sur un sol non remanié de la champagne crayeuse nous permettront de définir les caractéristiques propres au bassin versant étudié. Parallèlement, le modèle de transfert a été amélioré pour prendre en considération le transfert atmosphérique et les résultats des expériences menées sur la Vesle. Ces derniers permettront d'intégrer les caractéristiques du bassin vis-à-vis des molécules. Le suivi de la qualité des eaux de la Vesle réalisé par l'Agence de l'Eau Seine Normandie servira à valider le modèle.

2. Transfert des pesticides dans le bassin de la Vesle

Le bassin versant de la Vesle s'étend sur 1482 km² et est situé principalement en Champagne crayeuse. Le vignoble y est également très développé et localisé au niveau de la montagne de Reims. Cette agriculture intensive pose déjà des problèmes de contamination de l'eau par les produits phytosanitaires et menace l'alimentation en eau potable de la ville de Reims. Notamment, l'atrazine, la simazine et leurs produits de dégradation, le diuron, la terbuthylazine et l'isoproturon sont des molécules régulièrement détectées dans la Vesle à Reims (Bardet, *et al.*, 2002). C'est pourquoi l'étude de ce bassin versant est intéressante, tant par sa taille que par son occupation du sol.

2.1. Généralités

La contamination des eaux de surface par les pesticides est en général, la résultante de plusieurs causes. Une des premières est la dose des produits appliqués sur le bassin versant, une molécule utilisée avec une dose élevée sur quelques parcelles n'aura pas le même impact qu'une molécule employée à faible dose mais sur une grande majorité de parcelles. Les propriétés intrinsèques du pesticide telles que la dégradation, la volatilisation, la solubilité font aussi partie des causes possibles, ainsi que dans une moindre mesure, les conditions météorologiques, la situation géographique de la parcelle, la nature du terrain ...

Une fois appliquée sur la culture, le produit peut emprunter plusieurs voies de transfert (Figure 1). Il peut se volatiliser depuis le sol ou la plante, être adsorbé par le sol ou s'infiltrer vers les eaux souterraines. Une fois le pesticide dans l'atmosphère, il est transporté à plus ou moins grande distance avant de se déposer sous forme de retombées sèches ou humides lors de précipitations. Dans ce dernier cas, les molécules peuvent rejoindre les eaux de surface par ruissellement. La contamination des cours d'eau peut également se faire lorsque une nappe polluée alimente en eau celui-ci.

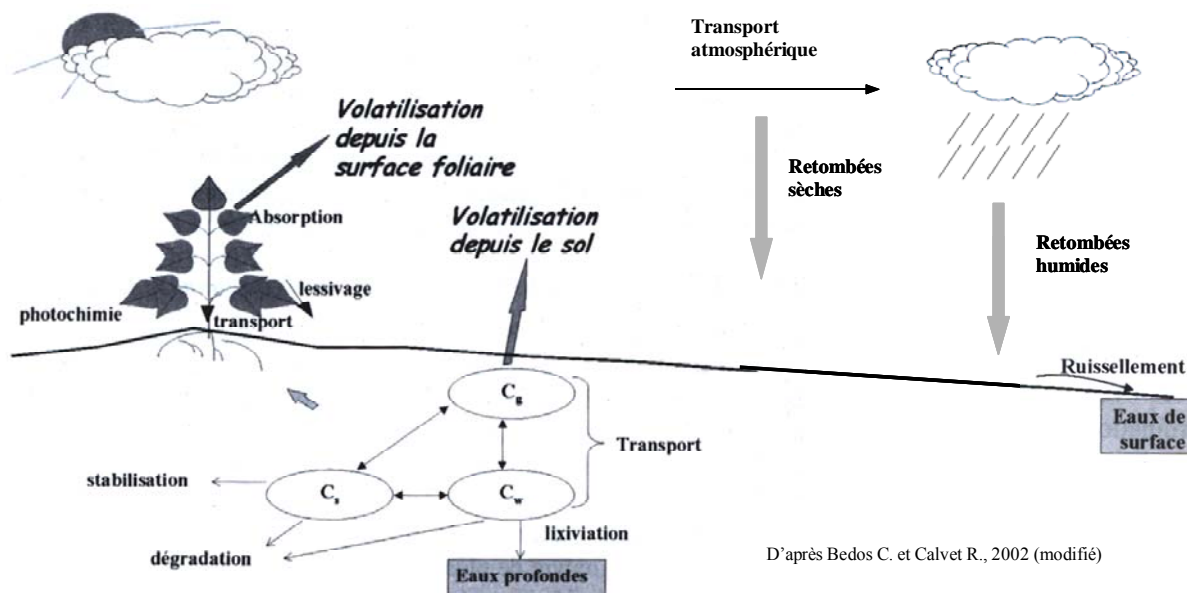
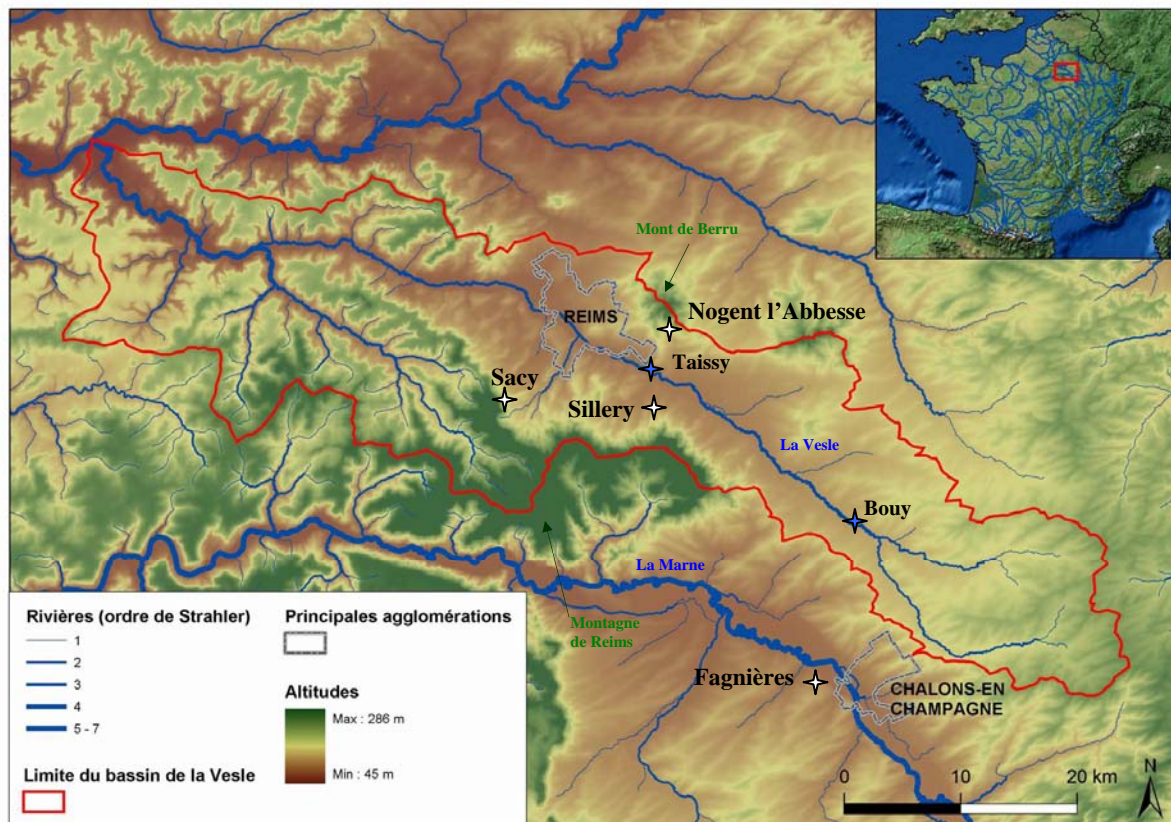


Figure 1: schéma des différentes voies de transfert (Bedos, et al., 2002)

En parallèle du travail de modélisation, plusieurs études sont réalisées afin de caractériser ces différents processus de transfert au sein du bassin versant de la Vesle.

2.2. Les résultats expérimentaux

Les sites expérimentaux ont été choisis en fonction de leur situation géographique, des équipements déjà installés et des interactions possibles avec les équipes rémoises dans le cadre du programme AQUAL. Sur le bassin versant de la Vesle, plusieurs études ont été réalisées afin de caractériser le transfert des pesticides ; ces études portent sur la contamination atmosphérique, le ruissellement en vigne et l'infiltration. Les quatre sites choisis se situent près de Sacy, Sillery, Nogent l'Abbesse et de Fagnières (Carte 1). A ces stations, deux points de prélèvements d'eau de la Vesle ont été ajoutés (Bouy et Taissy).



Carte 1: Situation géographique des sites de prélèvements

2.2.1 La contamination atmosphérique

Dans le cadre de l'étude de la contamination atmosphérique, les sites ont été équipés d'un collecteur de retombées totales (sèches et humides). Ce collecteur comprend un entonnoir de 360 cm² sous lequel est installé un bidon en aluminium de 25 L (Photo 1). Trois collecteurs ont été installés le 29 avril 2004 au sein des stations météorologiques du CIVC¹, il s'agit des sites de Sacy, Sillery et de Nogent l'Abbesse. Le quatrième site se situe sur la station lysimétrique de l'INRA de Reims à Fagnières. Il a été équipé d'un collecteur le 13 mai 2004, lors de la préparation de l'étude de l'infiltration réalisée sur deux lysimètres. Il permettra de connaître les apports en pesticides par les précipitations sur les cases lysimétriques.

Sur ces quatre stations, des échantillons hebdomadaires ou bi-hebdomadaires sont prélevés. Ils sont ensuite extraits et analysés en chromatographie gazeuse.

¹ CIVC : Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne



Photo 1: Station de Sacy

Description des sites

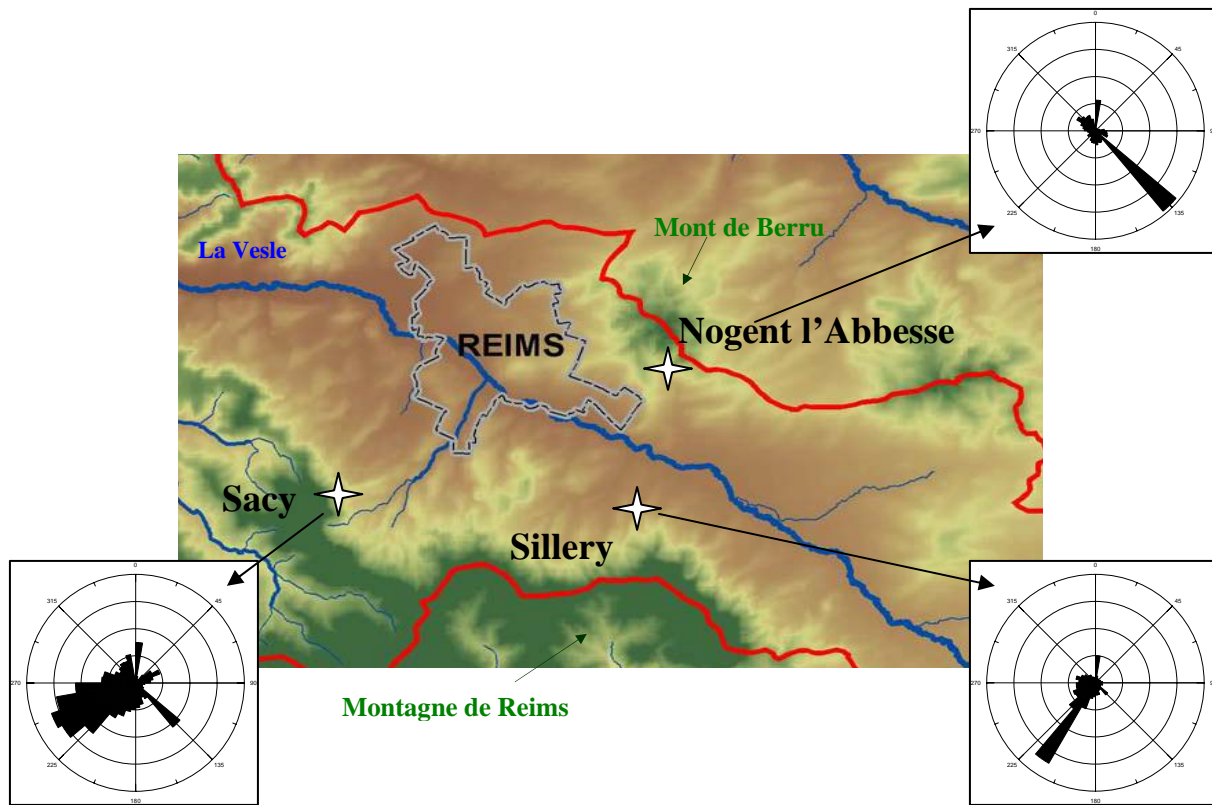
Sacy, Sillery et Nogent l'Abbesse sont des sites localisés sur le bassin versant de la Vesle autour de Reims. Ils se situent dans la région viticole de ce bassin. Sacy se situe sur le flanc nord de la Montagne de Reims au sud Ouest de Reims, Sillery au nord de la Montagne de Reims au sud de Reims, et Nogent l'Abbesse sur le flanc sud du Mont de Berru à l'est de Reims. Sacy et Nogent l'Abbesse sont des stations installées en milieu de coteaux en milieu viticole et Sillery en bas de coteaux en milieu mixte : viticole et grandes cultures.

Fagnières se situe près de Chalons en Champagne, en plaine et entourés de grandes cultures semblables à celles se trouvant en amont du bassin de la Vesle.

Tableau 1: Hauteur des précipitations cumulées et direction du vent dominant pendant la période du 29 avril au 04 octobre 2004

	Nogent l'Abbesse	Sacy	Sillery	Fagnières
Hauteur de pluie cumulée (mm)	254,8	219,8	226,5	231,7
Direction du vent dominant	140 (SE)	250 (OSO)	220 (SO)	-

Les résultats présentés dans ce rapport correspondront à la période du 29 avril au 04 octobre 2004. Les données météorologiques nous ont permis de remarquer que la station de Nogent l'Abbesse est plus pluvieuse que celles de Sacy et de Sillery (Tableau 1). Ces trois stations étant proches géographiquement, seule la présence de la Montagne de Reims peut expliquer cette différence. En effet, il semble que ce relief ait un effet de protection sur les sites de Sacy et de Sillery. Ceci est corroboré par l'étude des vents dominant sur ces trois sites (Carte 2). Le vent dominant du site de Nogent l'Abbesse a une orientation différente des deux autres sites : SE au lieu de SO. De plus, la station de Sillery étant en bas de coteaux, elle est moins protégée par la montagne de Reims et donc plus exposée aux variations de température (Figure 2)



Carte 2: Roses des vents des sites de Sacy, de Sillery, de Nogent l'Abbesse

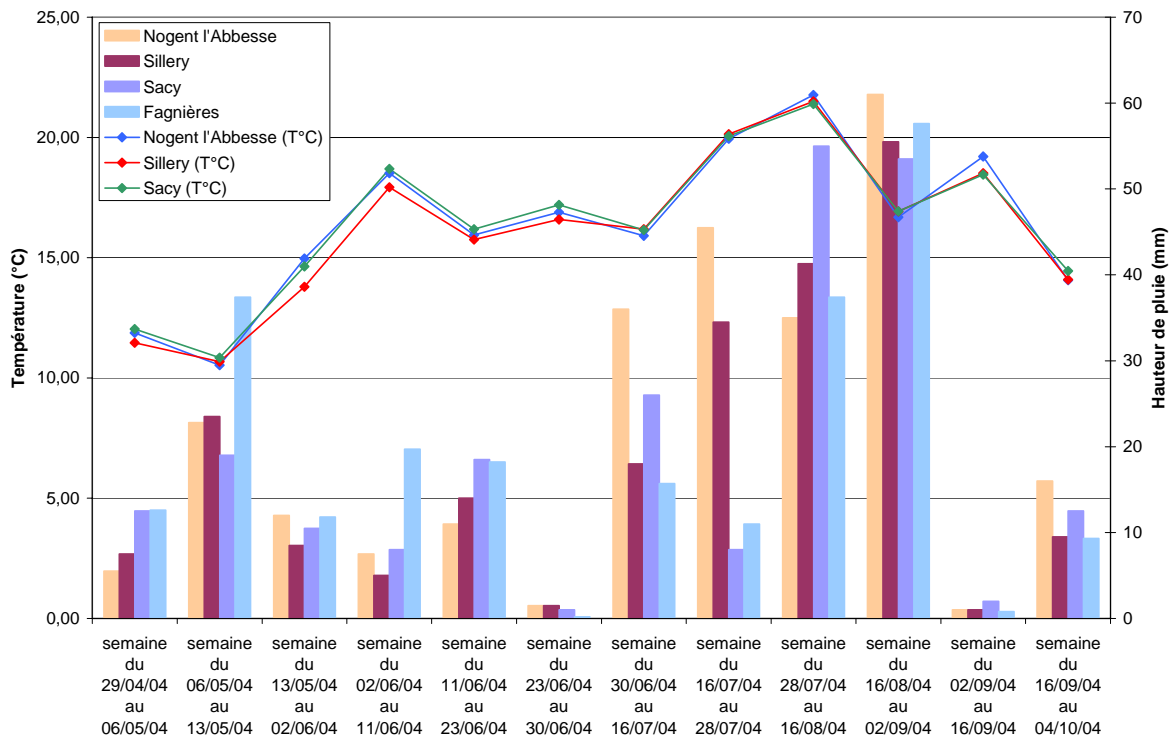


Figure 2: Précipitations et températures moyennes des sites expérimentaux

Etude de la contamination des différents sites

L'analyse des eaux brutes de retombées totales a été réalisée, dans un premier temps, en chromatographie gazeuse à détecteur NPD. Les molécules recherchées sont l'atrazine, la simazine, la trifluraline, le tébutame, la terbuthylazine, le triallate, l'alachlore, l'amétryne, la prométryne, le métolachlore, la cyanazine, la déséthyl-atrazine (DEA) et la déisopropyl-atrazine (DIA). Sur les quatorze produits, huit ont été mesurés (Figure 4 et Figure 5). Il y a peu de similitudes entre les sites, vis à vis des concentrations.

Sacy est caractérisé par la présence de pics de prométryne et de terbuthylazine. Dans le cas de la terbuthylazine, ces pics correspondent aux périodes de traitement des vignes au cours des mois d'avril et de mai-juin. La présence de pics de prométryne n'est actuellement pas expliquée, cette molécule étant partiellement interdite, elle ne peut être utilisée que pour le désherbage du céleri (rave et en branche), des poireau et des lentilles (Index Phytosanitaire, 2003).

Sillery se trouvant en plaine et en zone de culture mixte, est plus influencé par les molécules utilisées plutôt en grandes cultures. C'est le cas de l'alachlore, molécule utilisée pour le désherbage des champs de maïs, et souvent associée à l'atrazine. Depuis l'interdiction de cette dernière, l'alachlore est devenue un des produits de remplacement, mais il y a aussi une diminution du nombre de parcelles de maïs, son utilisation n'a donc pas augmenté. La période de présence de cet herbicide concorde avec sa période d'application. La trifluraline, produit utilisé pour les cultures de colza et de tournesol, est également présente sur ce site. C'est une molécule très volatile et peu soluble, qui donc se volatilise facilement. Ce site se trouvant en zone mixte, une molécule caractéristique de la vigne est observée : la terbuthylazine.

La présence de trifluraline et de terbuthylazine sur le site de Nogent l'Abbesse a la même signification que dans le cas de Sillery. Bien que Nogent l'Abbesse soit en milieu viticole, le Mont de Berru est aussi entouré de champs. En revanche la composante viticole est plus importante que pour le site de Sillery et les concentrations observées en terbuthylazine sont plus élevées (~140 ng.L⁻¹ contre 100 ng.L⁻¹ à Sillery).

La dualité observée à Nogent l'Abbesse et surtout à Sillery n'est pas visible à Fagnières. En effet, ce site se trouve en plaine et est entouré de grandes cultures. Nous observons d'ailleurs la plus forte concentration en trifluraline (56 ng.L⁻¹).

L'atrazine et la simazine, deux molécules fortement employées en milieu soit viticole soit de grandes cultures et aujourd'hui interdites depuis septembre 2003, sont encore décelées. Les concentrations observées sont certes beaucoup plus faibles que lorsque leur utilisation était autorisée, de l'ordre de 10 ng.L⁻¹ au lieu de ~300 ng.L⁻¹, pour l'atrazine (valeur mesurée en 2000 dans la région agricole de Coulommiers) (Blanchoud, *et al.*, 2002b). Des pics de simazine (pour les sites viticoles) et d'atrazine (pour les sites à dominante grandes cultures) sont tout de même observés, de l'ordre de 60 à 70 ng.L⁻¹ pour la première et de 40 ng.L⁻¹ pour la seconde. Ces pics et ce « bruit de fond » ne peuvent être expliqués que par la persistance de ces molécules dans le sol (AGRITOX, ; Blanchoud, *et al.*, 2002b; Briand, 2003). Les pics seraient alors la conséquence de travaux réalisés dans les champs tels que le labour. Le tébutame a été interdit de la même manière que ces deux molécules. L'évolution de sa concentration étant similaire à l'atrazine pendant le mois de septembre, cela permet de supposer que sa présence est due aux mêmes raisons que pour l'atrazine.

Les concentrations très élevées en DIA associées à une absence de DEA sont difficiles à expliquer. En effet dans la littérature, la DIA est considérée comme instable et donc peu présente dans l'environnement. Selon Scribner *et al.* (2000), le DIA proviendrait de la dégradation de l'atrazine à 75%, de la cyanazine à 25%. Cependant, la littérature généralement américaine ne fait pas mention de la simazine car elle y est peu employée. En France, la simazine était employée en viticulture, dans les vergers et en zones non agricoles. Les voies de dégradation de la simazine conduisent à la formation de

DIA (Figure 3), mais pas à celle de DEA. Il semble donc que dans le cas d'utilisation préférentielle de la simazine par rapport à l'atrazine, il y ait une présence plus forte en DIA. Par ailleurs, les concentrations observées dans l'atmosphère allant jusqu'à plus de $1\mu\text{g.L}^{-1}$, il est possible que la DIA soit très volatile.

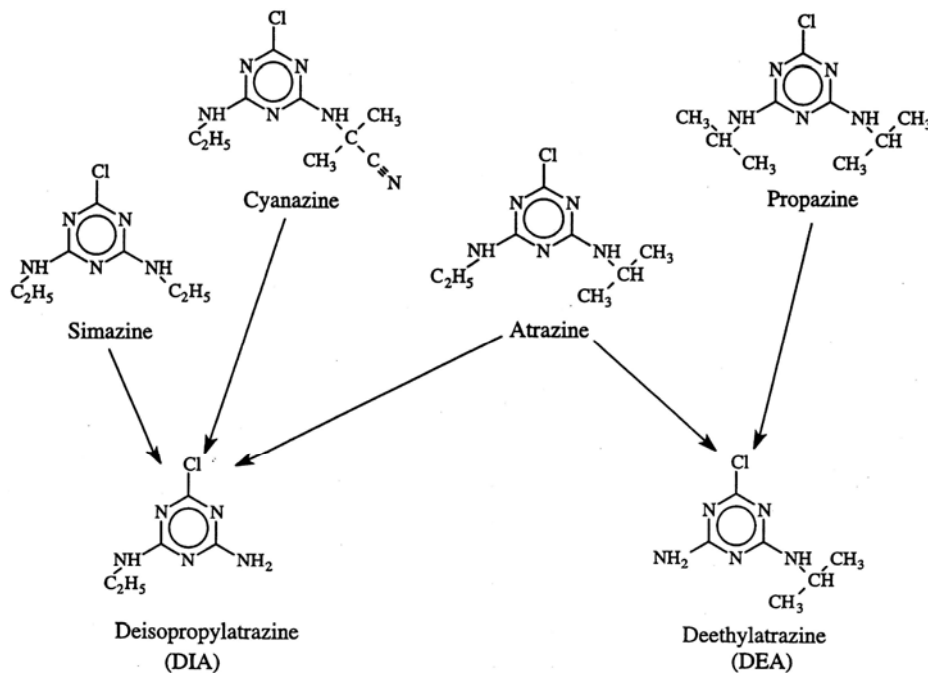


Figure 3 : Voies de dégradation de la simazine, de la cyanazine, de l'atrazine et de la propazine

Conclusion

Les retombées totales de chaque site montrent des différences qui sont liées à leur environnement agricole. Les fortes concentrations en pesticides dans les retombées totales semblent être principalement d'origine locale. C'est le cas de la trifluraline et de la terbuthylazine qui sont très volatiles mais dont la durée de vie est limitée. La persistance des molécules dans l'atmosphère permet un transport à plus longues distances : c'est le cas de l'atrazine et dans une moindre mesure de la simazine. Les deux molécules sont présentes sur les quatre sites avec des concentrations en simazine plus élevées pour les sites viticoles. L'atrazine et la simazine étant fortement utilisées avant leur interdiction dans la région, il y a une forte probabilité que le bruit de fond soit d'origine régionale. La persistance de ces molécules dans le sol, ainsi que l'origine locale de la contamination sont des aspects importants à prendre en compte pour la modélisation.

Cette étude sera complétée par un nouveau site de collectes de retombées totales en amont du bassin versant en zone de grandes cultures et par un préleveur d'air ambiant qui sera installé en milieu mixte. Le nombre de molécules recherchées sera augmenté, en fonction des résultats des travaux de l'INRA-SAD de Mirecourt (cf. chapitre : « Modélisation des pratiques phytosanitaires sur le bassin de la Vesle : le cas du désherbage chimique de la vigne et du maïs de 1970 à nos jours »). De plus, les échantillons seront également analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, afin de confirmer les précédents résultats et de doser les nouvelles molécules.

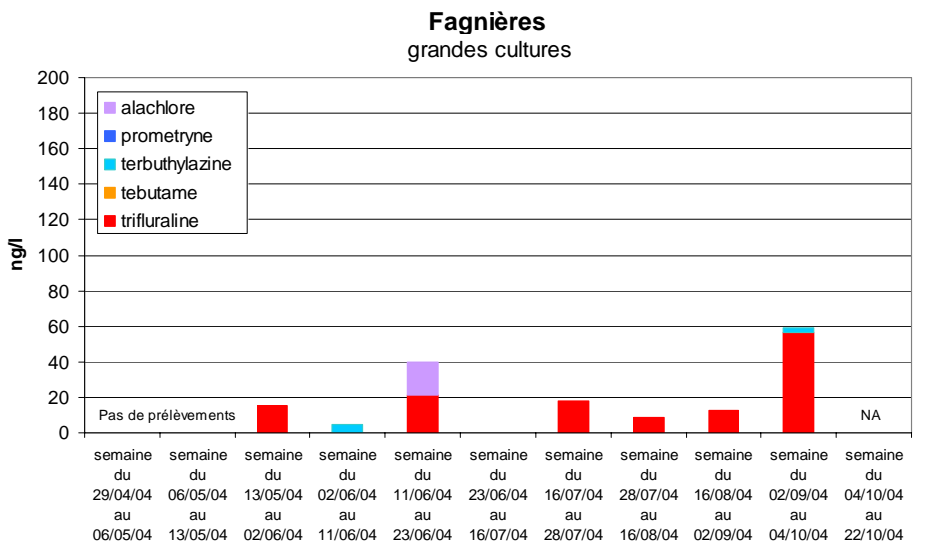
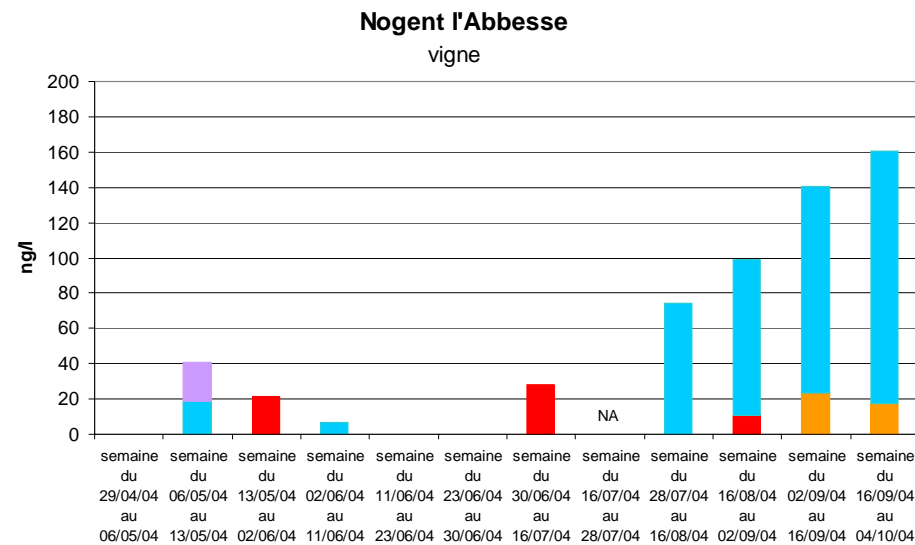
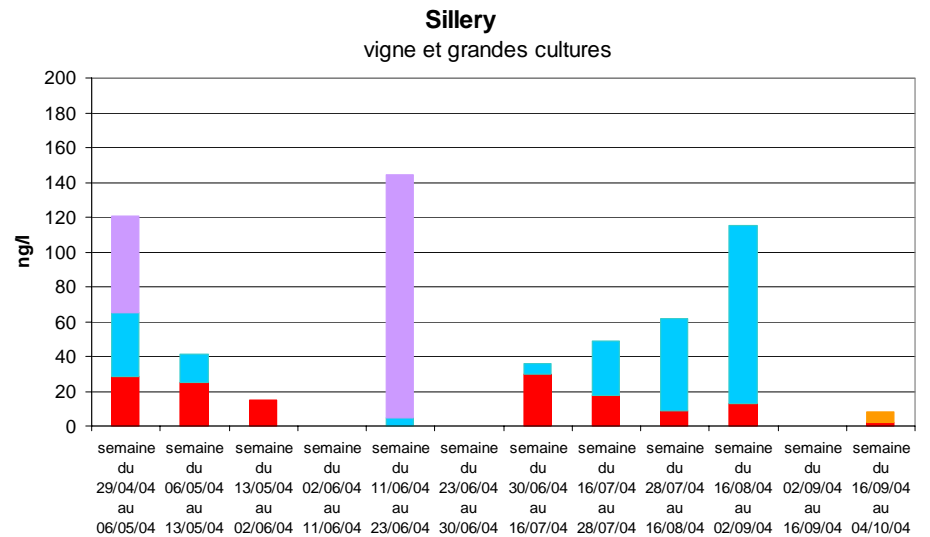
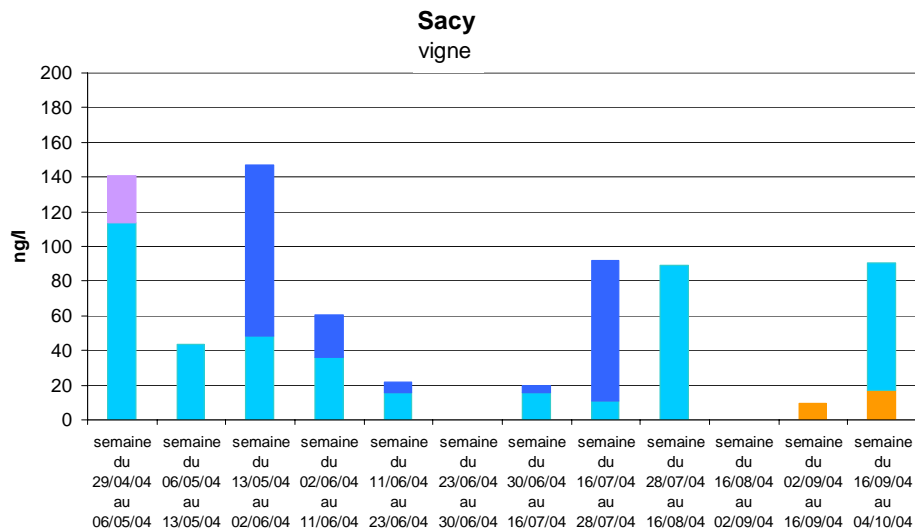


Figure 4 : Concentrations en alachlore, prometryne, terbuthylazine, tebutame et trifluraline des retombées totales des quatre sites (NA : Non Analysé)

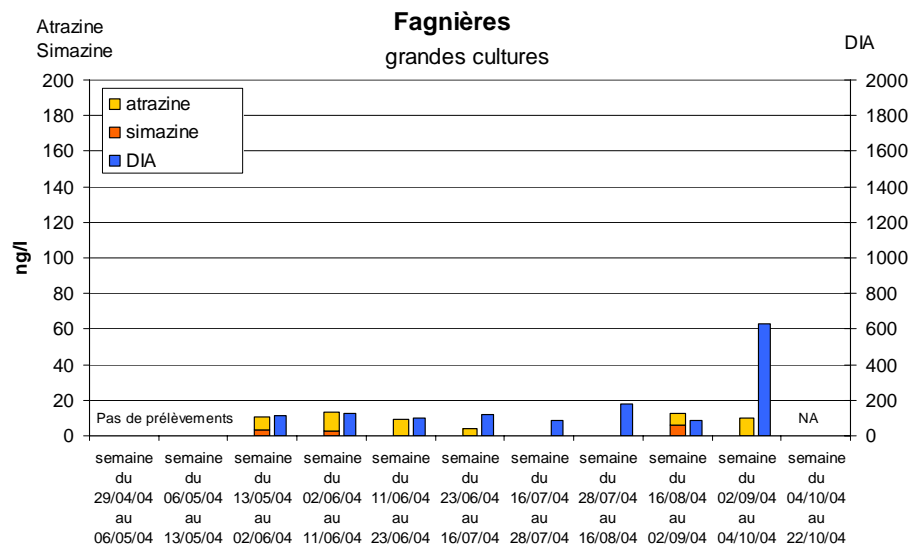
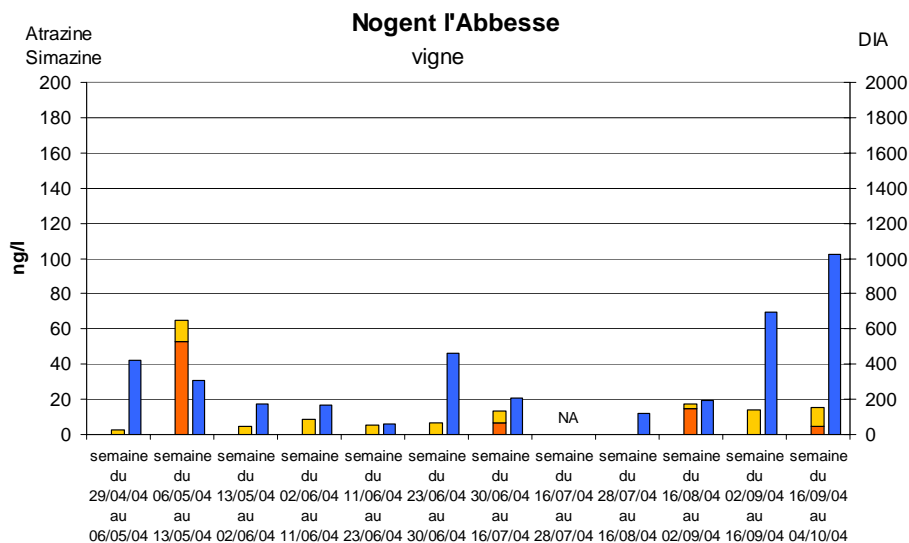
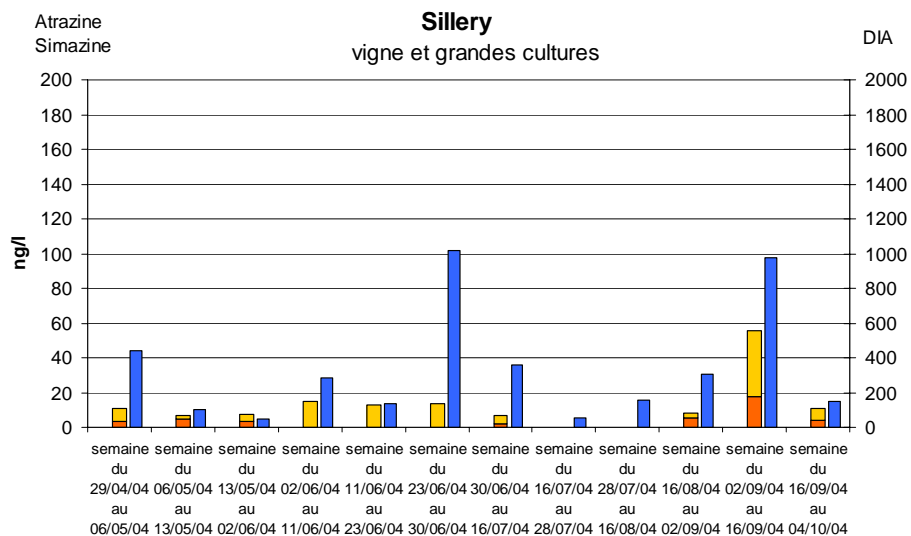
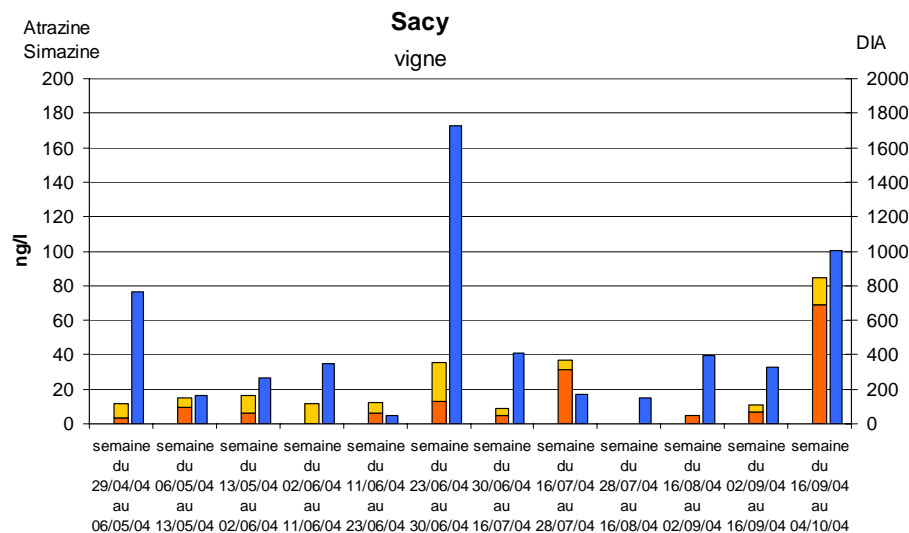


Figure 5: Concentrations observées en Atrazine et Simazine (échelle de gauche) et de DIA (échelle de droite) dans les retombées totales

2.2.2 Le ruissellement

Pour l'étude de l'entraînement des pesticides par ruissellement, nous nous sommes intéressés à une parcelle de vigne de Nogent l'Abbesse. Cette parcelle, enherbée un rang sur deux, est déjà équipée pour l'étude du ruissellement. En effet, une équipe de l'université de Reims (GEGENA) travaille sur celle-ci afin d'étudier le transport de métaux et de matières en suspension (MES) par ruissellement. N'ayant pas pu effectuer des prélèvements in situ cette année, nous avons réalisé une simulation de ruissellement en laboratoire. Cette expérimentation a été accomplie avec la collaboration de l'équipe rémoise et l'unité des Sciences du Sol de l'INRA d'Orléans au cours de la semaine du 5 juillet 2004.

Après avoir prélevé la terre sur la parcelle étudiée, celle-ci a été séchée et calibrée à 2 cm. Deux bacs de simulation ont alors été remplis (gure 6). Le second bac a été tassé davantage mais sans atteindre la densité initiale du sol. Ensuite une solution à base de simazine (800 mg.L^{-1}), d'atrazine (200 mg.L^{-1}) et de diuron (200 mg.L^{-1}), a été pulvérisée sur la terre, 24 heures avant l'expérimentation.

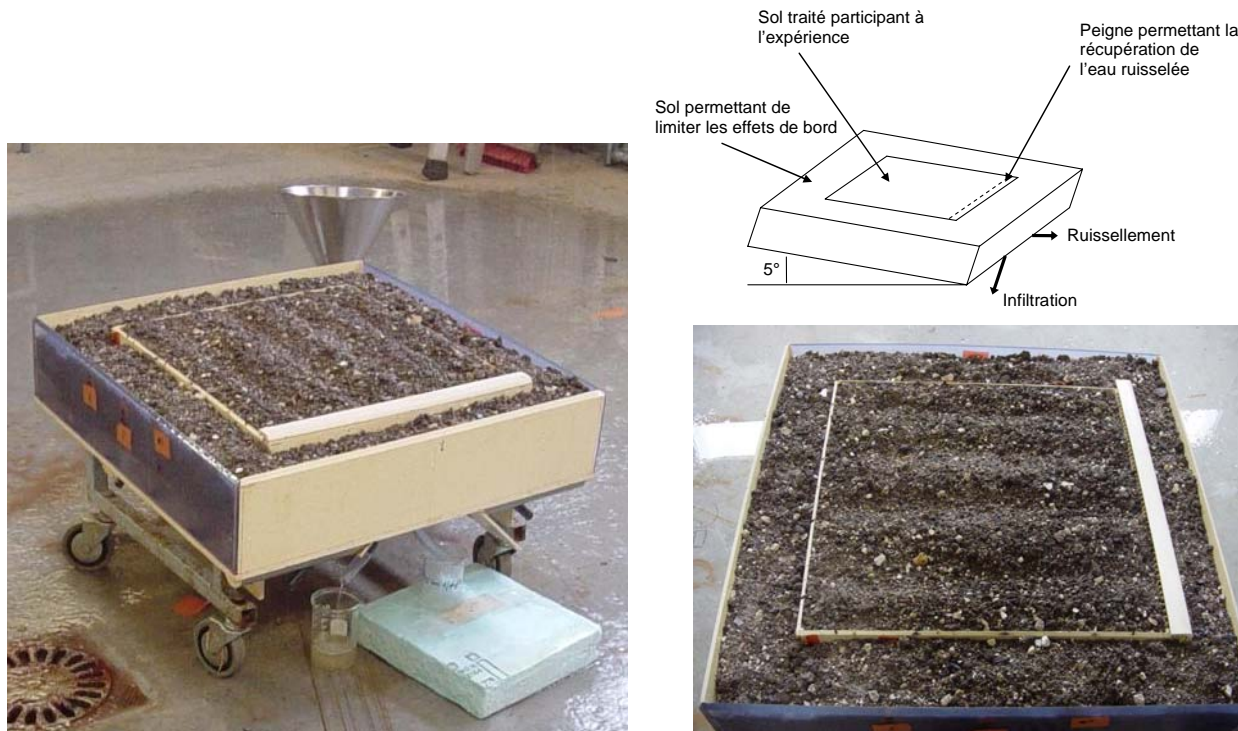


Figure 6: Photos et schéma d'un bac de simulation

Plusieurs simulations de pluie ont été réalisées sur les bacs toutes les 24 heures, pendant chaque expérimentation les eaux infiltrées et ruisselées sont prélevées (Tableau 2). L'inclinaison des bacs de 5° est similaire à la pente de la parcelle.

Afin de connaître tous les apports en pesticides sur notre sol, l'eau de la pluie simulée est échantillonnée, ainsi que la terre avant et après l'expérience.

Tableau 2: Données et résultats des simulations de pluie

	Bac 1 Pluie 1	Bac 1 Pluie 2	Bac 1 Pluie 3	Bac 2 Pluie 1	Bac 2 Pluie 2	Bac 2 Pluie 3
Durée de la pluie	3 h 30 min	2 h 23	1 h 02	2 h 57	0 h 55	0 h 52
Intensité de la pluie (mm.h ⁻¹)	31,54	54,62	54,62	54,62	54,62	54,62
Temps entre le début de la pluie et le début de l'infiltration	53 min 43 s	3 min	3 min	30 min	2 min 32 s	3 min
Temps entre le début de la pluie et le début du ruissellement	1 h 29 min	2 min	1,5 min	36 min	1 min 16 s	1 min 10 s

Les prélèvements réalisés pour le suivi des pesticides dans l'eau infiltrée et l'eau ruisselée ont été effectués lors des simulations sur le bac 2 et lors de la première simulation sur le bac 1. Ils ont été réalisés à intervalle régulier avec ceux réalisés pour les métaux et les MES. Lors de la première pluie simulée sur le bac 1, l'intensité de la pluie et la densité du sol n'étaient pas suffisantes pour déclencher l'infiltration et le ruissellement.

Dans le cas du bac 2, l'infiltration et le ruissellement se déclenchent plus tôt, la Figure 7 montre les coefficients de ruissellement et d'infiltration des trois pluies successives. Ces coefficients correspondent au rapport entre le volume d'eau infiltrée ou ruisselée et le volume d'eau reçu sur le bac par la pluie. L'infiltration se déclenche la première, le coefficient augmente jusqu'au moment où le ruissellement commence. Ensuite le coefficient d'infiltration diminue progressivement pendant que celui du ruissellement augmente. Lors des deux autres simulations de pluie à 24 heures d'intervalle, les coefficients reviennent rapidement à la valeur de la veille.

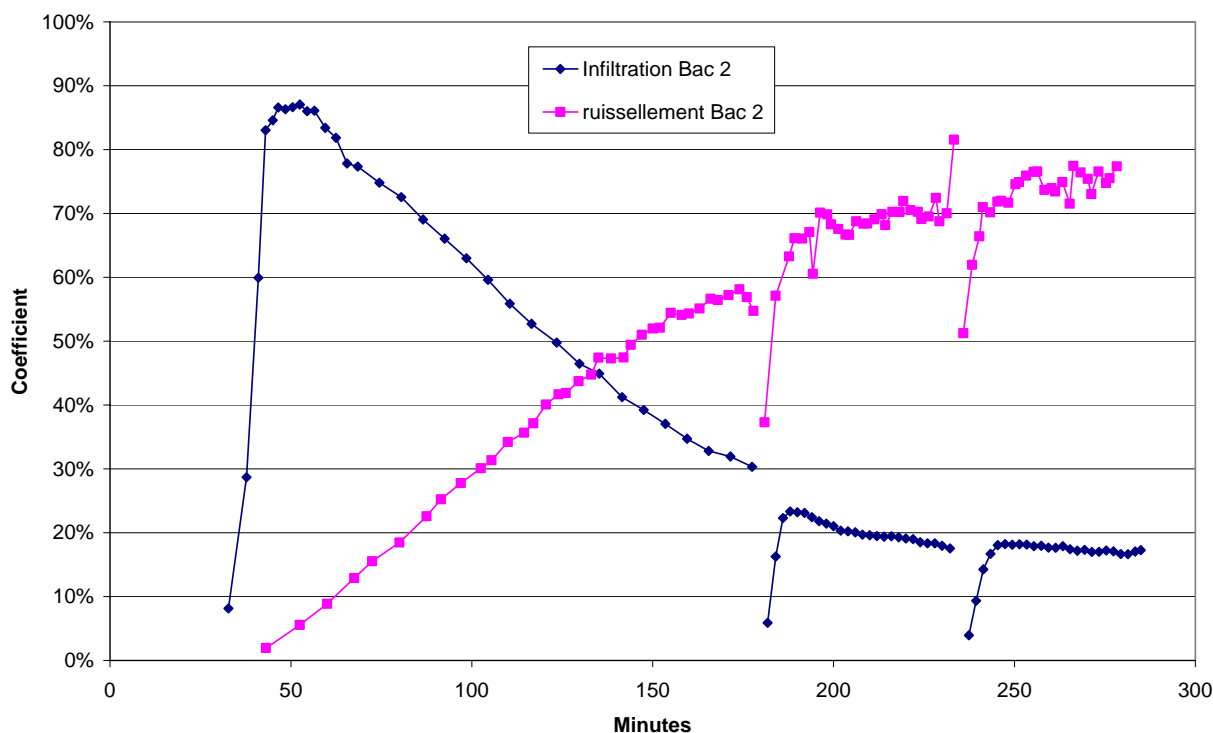


Figure 7: Courbes des coefficients d'infiltration et de ruissellement des trois pluies successives sur le bac 2

L'analyse des échantillons d'eau et de terre est actuellement en cours de traitement. Elle va nous permettre de connaître les proportions de produits qui sont entrainées par ruissellement, par infiltration et adsorbés dans le sol. Plusieurs études ont déjà été réalisées dans cette optique sur d'autres bassins versants. Ces études ont montré que la concentration en pesticide diminuait exponentiellement au cours de pluies successives (Lecomte, 1999).

Cette expérimentation sera complétée par des prélèvements d'eaux ruisselées effectués sur la parcelle cette année.

2.2.3 L'infiltration

La station de Fagnières appartenant à l'INRA d'Orléans est équipée de 8 cases lysimétriques fermées en sol non remanié. Elle a été choisie pour étudier l'infiltration des pesticides dans la zone non saturée car sa géologie est proche de celle observée dans le bassin versant de la Vesle.

Ces lysimètres sont composés d'un monolithe de sol de dimension 2 m x 2 m x 2 m coupé à la base par un fond drainant en acier et entouré de parois verticales de béton de 20 cm d'épaisseur. Trois des bords du cube ont été isolés des parois par un film en polyéthylène et le quatrième par une plaque en PVC rigide, percée de tampons d'accès (Figure 8). Le monolithe est composé de 25 cm de rendzine brune, de 65 à 100 cm de craie géolifracée contenant des poches de cryoturbation, de 25 à 60 cm de craie fissurée et de 50 à 60 cm de craie saine (roche mère).

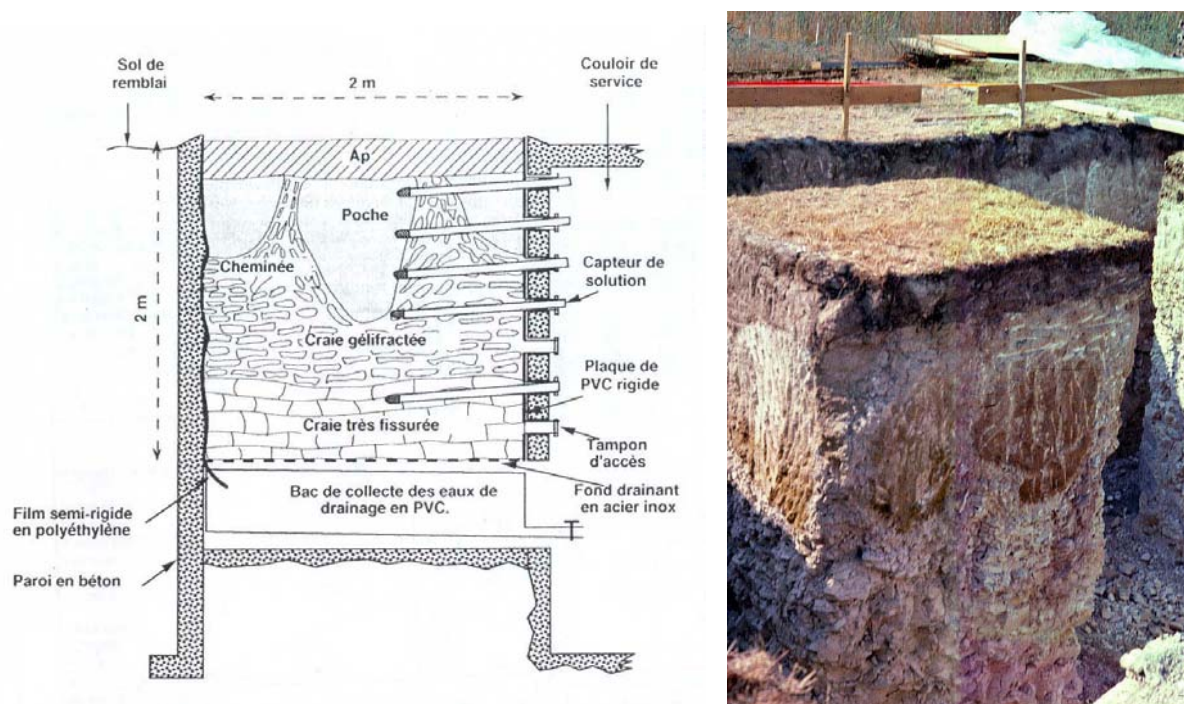


Figure 8: Schéma et photo d'un lysimètre (Muller, 1996)

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons les deux lysimètres en sol nu. Le 13 mai 2004, nous avons pulvérisé sur ces sols une solution à base d'atrazine (250 mg.L^{-1}) et de simazine (1000 mg.L^{-1}) sur une surface de 2.56 m^2 par lysimètres. Le long des parois, le sol n'a pas été traité sur 20 cm de largeur afin d'éviter tous les effets de bord et les écoulements préférentiels. Ces lysimètres contiennent des bougies poreuses à différentes profondeurs. Les premiers prélèvements ont été réalisés à 25 cm en bougie et à 200 cm dans le bac de collecte des eaux de drainage. Depuis la reprise du drainage cet hiver, un troisième point de prélèvement est effectué à 150 cm de profondeur en bougie poreuse (Figure 9).

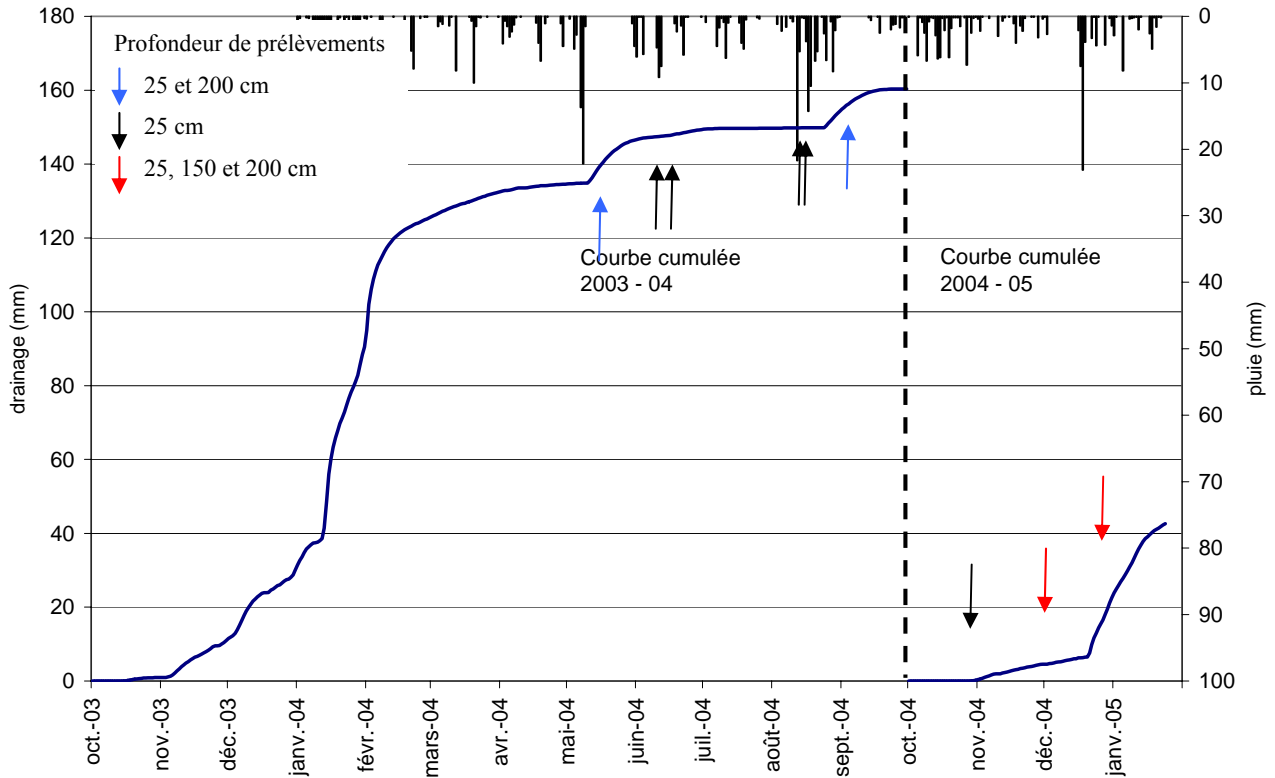


Figure 9 : Courbe cumulée du drainage du lysimètre 4 (années 03-04 et 04-05), dates de prélèvements et hauteurs de pluie

Il est à noter que, pour notre étude, il n'y a pas eu de nouvelles bougies poreuses installées dans les lysimètres, ces bougies ont été mises en place au début des années 1980, après la construction des cases lysimétriques. Le sol n'a donc pas été récemment perturbé et n'a pas eu besoin de se rééquilibrer.

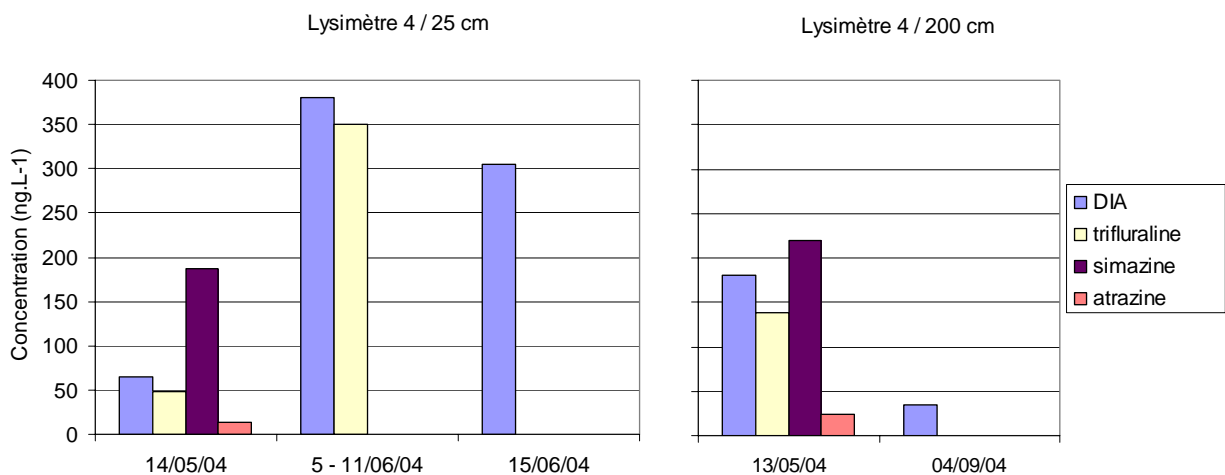


Figure 10: Concentration en pesticides du lysimètre 4 à deux profondeurs (25 cm et 200 cm)

Les résultats des analyses des retombées totales à Fagnières vont nous permettre de connaître les apports extérieurs en pesticides. Les premières analyses des prélèvements en lysimètres (Figure 10) montre que sur les quinze molécules recherchées, quatre sont détectées (l'atrazine, la simazine, la trifluraline et la désisopropylatrazine). Dans le cas de la terbuthylazine, une récente étude a montré que son taux de passage au travers de la céramique de la bougie est inférieur à 20%, il n'est donc pas possible de déterminer si cette molécule est présente (Domange, *et al.*, 2004). Les molécules mesurées

correspondent à celles détectées dans l'eau de pluie du site. Les prochaines analyses devraient nous permettre de voir le front d'infiltration de notre solution et ainsi en déduire la vitesse d'infiltration de ces molécules.

2.2.4 Les eaux de surface : la Vesle

Dans le cadre de la thèse d'Alexandre Rat, une campagne mensuelle d'analyses des eaux souterraines et de surface, financée par l'AESN, est réalisée depuis Novembre 2003. Cette campagne est effectuée sur seize points d'eaux souterraines et sur deux points d'eaux de surface. Sur ces points, sept herbicides et quatre produits de dégradation ont été recherchés : atrazine, bentazone, cyanazine, diuron, γ -HCH, simazine, terbuméton, terbuthylazine, déséthyl-atrazine, déséthyl-terbuméton, déséthyl-terbuthylazine, désisopropyl-atrazine. Nous nous intéressons aux deux points d'eaux de surface : Bouy et Taissy.

Il n'a pas été décelé de pesticides dans les échantillons provenant du site de Bouy. Celui-ci se situe en amont du bassin versant où l'activité agricole est de la grande culture. En revanche sur le site de Taissy, qui se situe plus en aval de Bouy à l'amont immédiat de Reims, cinq molécules et deux produits de dégradation ont été détectés (Figure 11). Le bassin d'alimentation de cette station intègre celui de Bouy et est caractérisé par la présence de vignes et de grandes cultures.

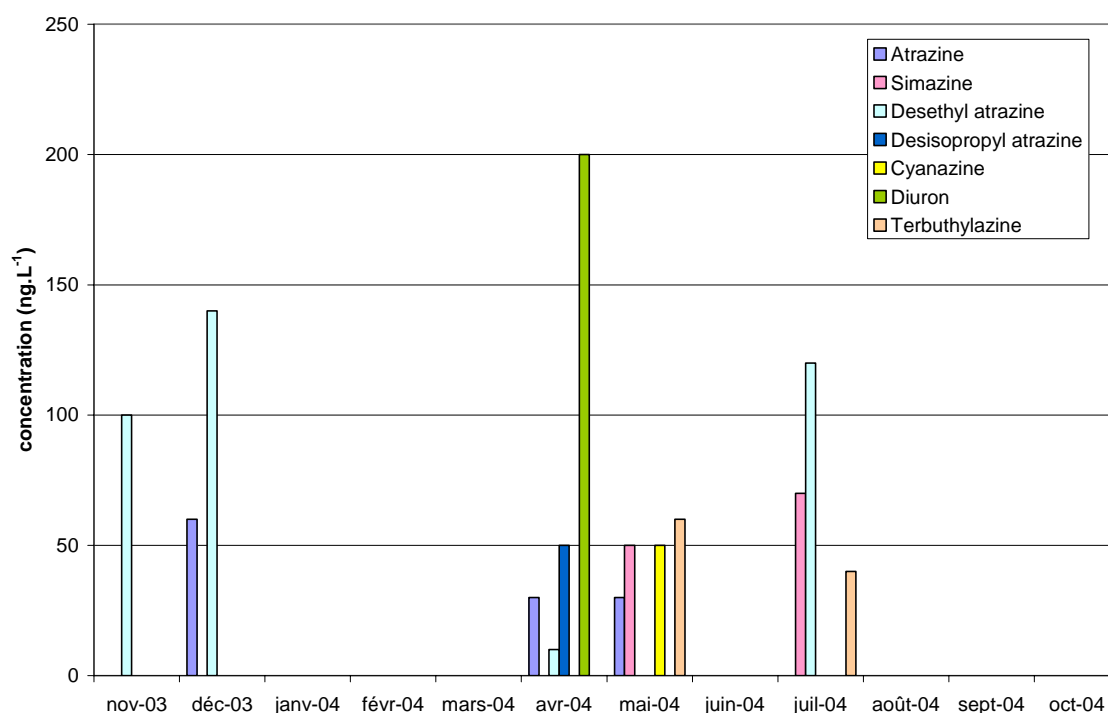


Figure 11: Concentrations mensuelles observées à Taissy

Il est à noter que trois des cinq molécules sont interdites depuis fin septembre 2003, c'est le cas de l'atrazine, la cyanazine et la simazine. Nous observons également leurs produits de dégradation. Tout comme les résultats des analyses des retombées totales, ces résultats montrent la persistance de ces molécules dans le sol. La présence de diuron et de terbuthylazine correspond aux périodes de traitement de la vigne avec ces molécules.

Il ne semble pas y avoir de lien entre les concentrations observées à Taissy dans la rivière et dans les eaux souterraines. Les concentrations observées semblent donc provenir du transfert superficiel.

Les résultats complets de cette campagne d'analyse sont dans le chapitre «Contamination et modélisation des pesticides dans les eaux souterraines du bassin versant de la Vesle ».

2.3. Conclusions

Ces différentes études nous permettent déjà de caractériser en partie les transferts de pesticides dans le bassin versant de la Vesle. Pendant les périodes de traitement, la présence de certaines molécules dans les retombées atmosphériques et dans la Vesle indique que la contamination se fait localement. De plus, la présence de molécules interdites, mais ayant été fortement utilisées, montre l'importance de la persistance de ces molécules dans le sol. Ces deux points seront intégrés au modèle lors de son adaptation au bassin de la Vesle.

Les résultats du travail de l'INRA-SAD de Mirecourt vont nous permettre de connaître les molécules utilisées ces dernières années, à quelle période et à quelle dose. De nouvelles molécules seront donc recherchées dans les échantillons grâce à des analyses complémentaires en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse et en chromatographie liquide (HPLC).

3. Modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface

3.1. Historique

Une première étape de modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface a été réalisée (Blanchoud, *et al.*, 2002a) aux cours des précédentes études au sein du programme Piren-Seine. Ce module a été calé avec l'atrazine sur le sous-bassin de Goins appartenant au bassin versant de l'Orgeval pour l'année 1999. Afin d'améliorer ce module, nous y avons précédemment intégré le compartiment atmosphérique. Plusieurs processus ont alors été pris en compte tels que la volatilisation des molécules, le lessivage de la couche atmosphérique lors d'événements pluvieux et la stabilité des molécules dans l'atmosphère (Guigon, *et al.*, 2003; Rat, *et al.*, 2003).

3.2. Description et évolution du modèle

Le module se compose d'un modèle hydrologique provenant de l'applicatif SENEQUE et d'un module de transfert phytosanitaire. Ce module de transfert phytosanitaire comprend deux compartiments : le sol et la nappe. Il permet de simuler des concentrations en pesticides dans la rivière à l'échelle du bassin versant. Il prend en compte les processus d'infiltration, de ruissellement, d'adsorption sur la fraction de carbone organique et de dégradation. La description de ces processus tient compte des propriétés physico-chimiques des molécules afin de pouvoir appliquer le module à tous les pesticides. Le modèle a tout d'abord été testé pour l'atrazine sur un sous bassin versant de l'Orgeval : celui de Goins (près de Coulommiers). Ce bassin versant a été choisi afin de développer le modèle car d'une part sa superficie (1.7 km²) permet de parfaitement définir les intrants en pesticides par le biais d'enquêtes et d'autre part le suivi régulier de la contamination de ce cours d'eau a été réalisé pendant un an (1999) (Blanchoud, 2001). Le bassin versant est presque entièrement agricole et les parcelles sont en majorité drainées. L'écoulement s'effectue vers un fossé de drainage constitué par le ru de Choqueuse.

Afin de pouvoir transposer ces résultats à d'autres molécules telles l'alachlore et le triallate qui sont des molécules plus volatiles, il fallait prendre en compte les échanges avec l'atmosphère. C'est pourquoi au cours de l'année 2003, nous avons effectué des mesures dans l'air ambiant et dans les retombées totales sur les sites de Coulommiers et de Paris. Parallèlement, le module de transfert de pesticides a été modifié afin d'intégrer le compartiment atmosphérique et d'inclure les processus de volatilisation et de lessivage des molécules lors des événements pluvieux ainsi que leur stabilité dans l'atmosphère (Guigon, 2003; Guigon, *et al.*, 2003).

La volatilisation au niveau du sol est définie par l'équilibre entre les phases gazeuse et dissoute (Garmouma, 1996). Le lessivage est considéré comme l'inverse de la volatilisation. Au sein du compartiment atmosphérique, peu de données existent sur la dégradation des molécules et nous avons donc dû l'estimer.

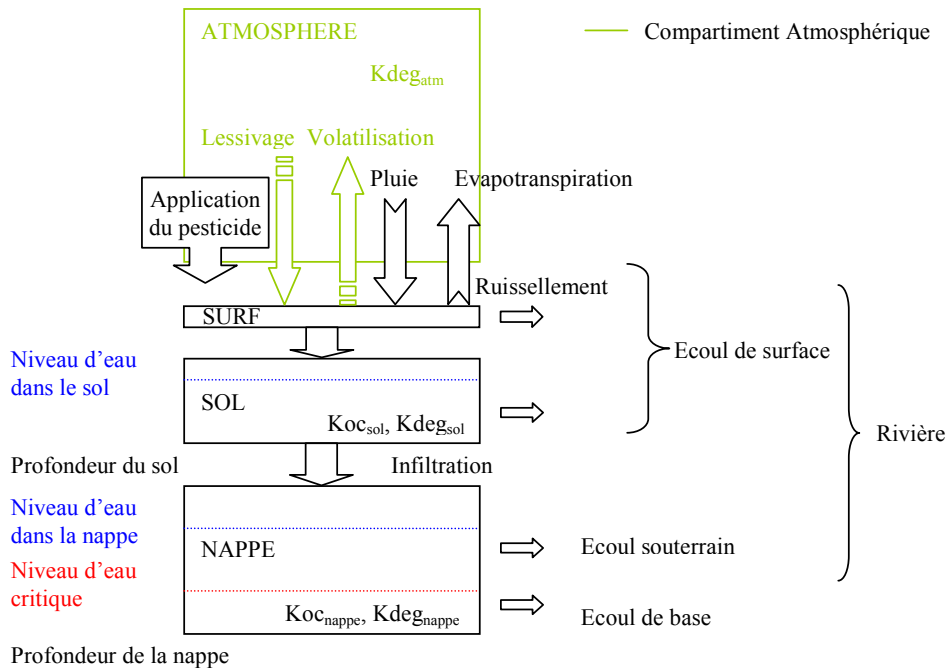


Figure 12: schéma de fonctionnement du modèle

Afin de mieux simuler le processus de volatilisation et de ruissellement dans notre modèle, nous avons scindé le compartiment SOL en deux couches : la première en surface « SURF » de quelques centimètres permet le calcul du ruissellement et de la volatilisation, la seconde est restée le compartiment « SOL » (Figure 12). Nous avons également intégré récemment le rôle des particules atmosphériques. En effet, l'étude de la contamination atmosphérique qui a été réalisée à Paris et à Coulommiers en 2003, nous indique que le triallate est présent sur les aérosols. Ainsi pour des molécules très volatiles, très adsorbables et peu solubles comme le triallate, les particules adsorbent ces molécules en phase gazeuse et permettent ensuite leur capture par les microgouttelettes d'eau dans les nuages puis lors des événements pluvieux. En revanche, la contribution de l'entraînement de ces particules à la contamination des précipitations n'est pas définie.

Dans ce modèle, nous considérons une couche atmosphérique de 400 m. Nous supposons qu'elle est homogène, représentative de l'atmosphère au-dessus du bassin versant et non contaminée par les couches voisines (le vent, et le transport horizontal ne sont pas pris en compte). Bien que cette première approche soit approximative elle permet de tester la sensibilité du modèle à la variation des paramètres. Notre module prend en compte la température journalière moyenne de l'air afin de calculer les échanges entre les phases gazeuse et dissoute. L'application de pesticides sur le sol s'effectue dans les conditions observées en 1999 sur le bassin versant, c'est à dire en une seule fois le 100^{ème} jour de l'année. La dose à l'hectare utilisée dans le modèle est celle relevée cette année-là pour l'atrazine (1500 g/ha). Les tests effectués avec les autres molécules correspondent à des traitements simulés avec la dose homologuée à l'époque : 1500g/ha pour le triallate et 2400 g/ha pour l'alachlore. Le triallate étant une molécule très volatile, il est recommandé de l'appliquer en l'incorporant dans le sol. Dans le modèle, ce produit sera incorporé sur une épaisseur de sol de 10 cm.

3.3. Résultats

Dans les trois compartiments, le comportement de chaque molécule est bien identifié et dépend de leurs propriétés physico-chimiques. Un composé peu volatil et soluble comme l'atrazine se trouvera préférentiellement transféré dans la rivière contrairement à une molécule volatile et peu soluble comme celle du triallate qui sera préférentiellement entraînée vers l'atmosphère.

Les résultats de simulation ont été calés sur les données de 1999 pour l'atrazine et comparés aux mesures réalisées pendant un an dans le fossé de drainage. Nous pouvons constater que le pic de contamination après traitement dans le ru est bien simulé. En effet, le niveau de contamination et la durée d'apparition sont équivalents : les concentrations maximales atteignent 30 µg/l et sont suivies

d'une diminution brutale. La taille du bassin versant étant restreinte, le temps de réaction de la contamination du cours d'eau est quasi instantané et la contamination est intense. Cela confirme les résultats de nombreux autres auteurs (Dupas, *et al.*, 1995; Gruessner, *et al.*, 1995).

La contamination atmosphérique n'ayant pas été suivie au cours de l'année de simulation, les résultats présentés ne sont pas validés. Cependant, les simulations sont réalisées pour trois molécules ayant des propriétés physico-chimiques différentes afin de vérifier la réactivité du modèle suite à l'intégration du compartiment atmosphérique. De plus, ces simulations peuvent être comparés aux niveaux de contamination mesurés sur le site à d'autres dates (Blanchoud, *et al.*, 2002b; Garmouma, 1996; Guigon, 2003). La Figure 13 montre l'évolution temporelle de la concentration dans la phase gazeuse de l'air et de la pluie pour les trois molécules (atrazine, alachlore et triallate). Le modèle simule bien la période de présence des produits qui s'étend d'avril à août-septembre. Nous observons un pic de concentration des molécules dans l'air et la pluie dès le lendemain de l'application, puis les concentrations diminuent de manière exponentielle en relation avec la dégradation atmosphérique.

Dans le cas de l'atrazine, lors d'un événement pluvieux, la concentration dans l'air chute en raison du processus de lessivage. La volatilisation compense alors rapidement le phénomène. Nous remarquons que les concentrations dans la pluie semblent être bien modélisées. En effet, en 2000, la concentration maximale en atrazine, observée à Boissy le Châtel (près de Coulommiers), était de l'ordre de 300 ng.l^{-1} . Le résultat de la simulation de la contamination atmosphérique (phase gazeuse) semble cohérent avec les mesures réalisées en 1993. Nous remarquons également que la prise en compte de cette partie atmosphérique a un effet négligeable sur la concentration en atrazine de l'eau du fossé de drainage. La différence est au maximum de 0,2%. Ce résultat est corroboré par le bilan des transferts d'atrazine qui a été réalisé précédemment dans le bassin versant de la Marne (Blanchoud, *et al.*, 2002a).

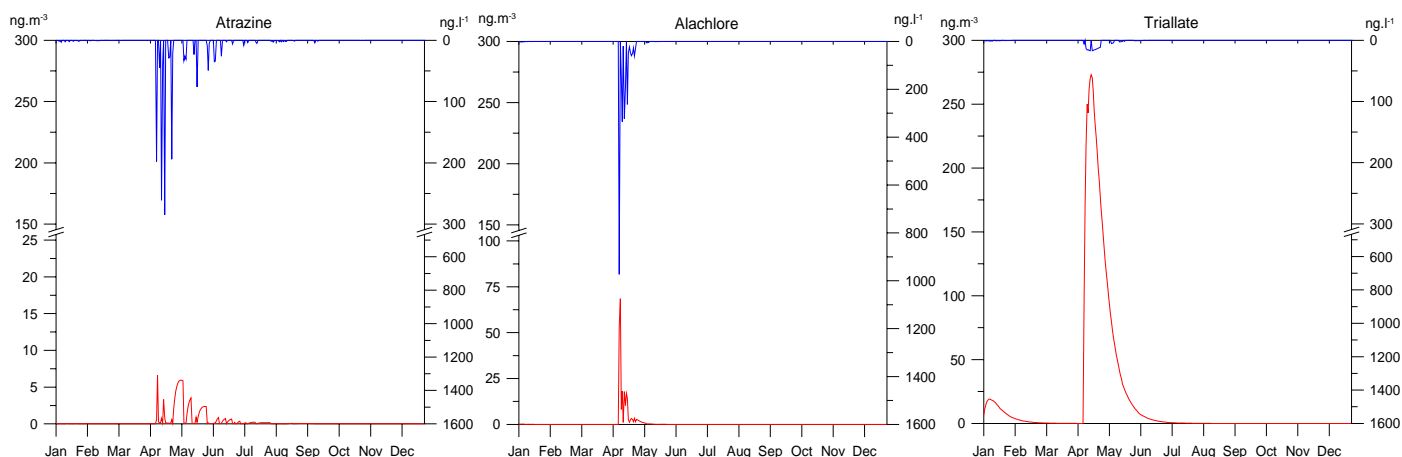


Figure 13: Concentrations simulées dans la *phase gazeuse* (ng.m^{-3} , axe de gauche) et dans les *précipitations* (ng.l^{-1} , axe de droite) pour les trois molécules : Atrazine, Alachlore et Triallate

En revanche, le compartiment atmosphérique peut jouer un rôle non négligeable si nous considérons d'autres molécules plus volatiles. L'alachlore réagit dans le modèle comme l'atrazine, mais nous observons une concentration simulée dans la phase gazeuse de l'air et dans les précipitations plus grande que pour l'atrazine (Figure 13). Cette différence a déjà été observée lors d'expérimentations au champs (Briand, 2003). Cependant ces résultats ne sont pas calés avec des données d'utilisations réelles. Ils montrent seulement les différences de comportement dues aux propriétés physico-chimiques.

Le triallate possède des caractéristiques physico-chimiques très différentes de celles de l'atrazine. En effet, sa pression de vapeur est beaucoup plus élevée, et sa solubilité est plus faible. La volatilisation sera donc plus importante pour le triallate. Le coefficient d'adsorption Koc est également plus fort, cet herbicide sera adsorbé plus facilement dans le sol et donc sera moins disponible pour la volatilisation. Ainsi la concentration simulée dans l'atmosphère est très importante (270 ng.m^{-3}) et peu influencée par le phénomène de lessivage contrairement à l'atrazine, ce qui explique sa présence toute l'année. En revanche si nous comparons les concentrations réelles (mesurées en 2003) et celles

simulées dans l'atmosphère et dans les précipitations, nous remarquons que les concentrations dans la pluie sont sous-estimées, et celles dans l'air sont surestimées.

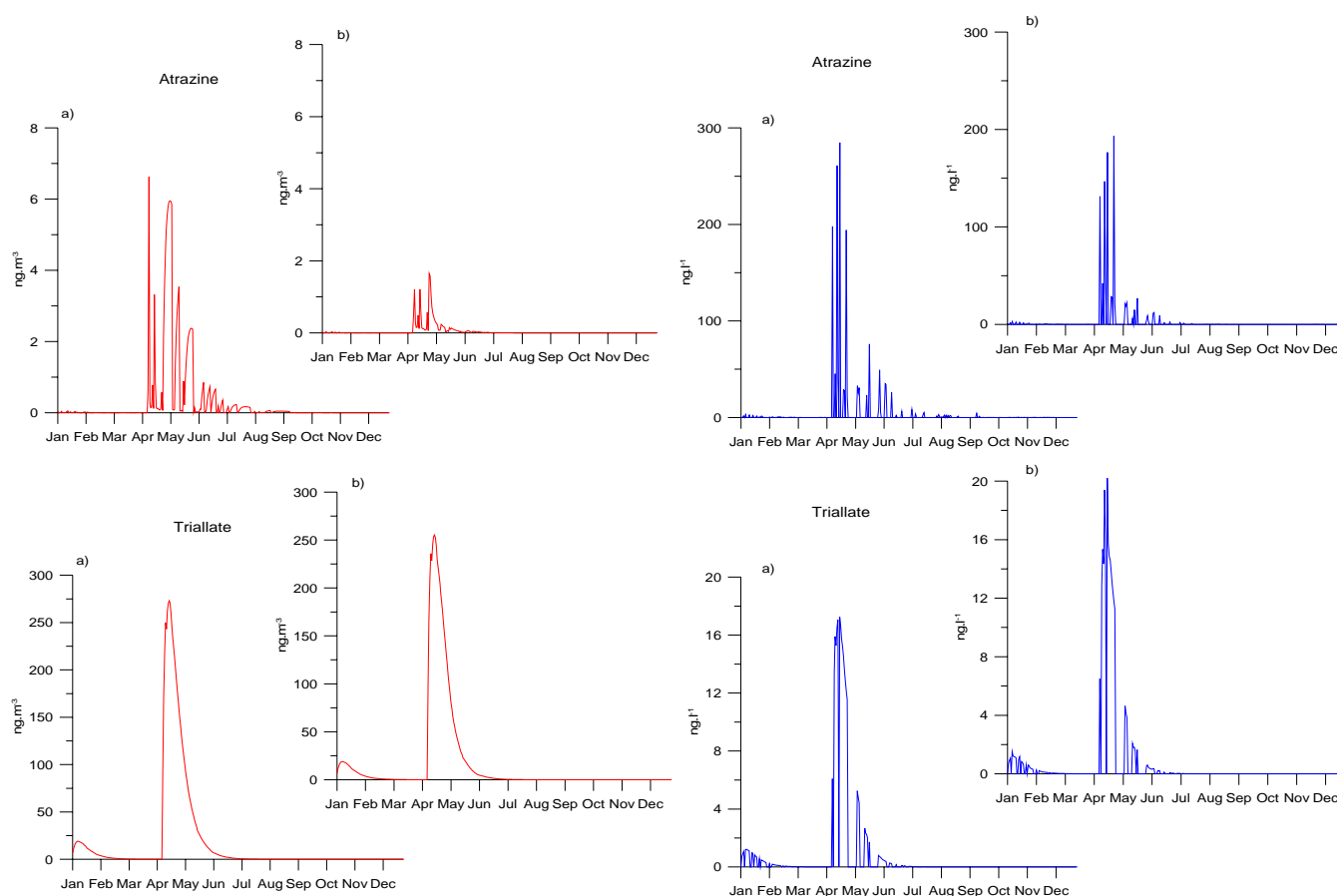


Figure 14: Concentrations simulées en atrazine et en triallate dans la *phase gazeuse de l'air* et dans les *précipitations* : a) sans prise en compte des particules atmosphériques (détail de la Figure 13), b) avec prise en compte des particules atmosphériques

Pour les trois molécules, il semble que le modèle sous-estime le lessivage atmosphérique et surestime les concentrations dans la phase gazeuse de l'air. La prise en compte des particules dans le modèle entraîne une diminution des concentrations simulées dans la phase gazeuse mais aussi dans les précipitations (Figure 14). La diminution des concentrations dans les précipitations indique qu'il est nécessaire de prendre en compte le processus de « rain-in », c'est-à-dire l'incorporation des molécules au sein des masses nuageuses par dissolution de leur phase gazeuse et par piégeage des particules contaminées dans les microgouttelettes. Ce processus sera à inclure ultérieurement.

3.4. Conclusion

Ce modèle est le premier à l'échelle du bassin versant à prendre en compte le compartiment atmosphérique dans son ensemble. Il semble que pour certaines molécules comme l'atrazine, l'intégration du compartiment atmosphérique modifie très légèrement la contamination du cours d'eau. La différence est de 0,1 à 0,2 % des quantités annuelles rapportées. En revanche, le compartiment atmosphérique peut jouer un rôle majeur dans l'explication des processus de transfert pour des molécules telles que le triallate. Cette molécule rarement présente dans les cours d'eau est, par contre, souvent mesurée dans l'atmosphère (retombées totales, air, aérosols).

La période de présence des pesticides semble être bien simulée malgré la non prise en compte des conditions météorologiques, notamment le vent ... Le lessivage atmosphérique est un processus important pour le transfert des pesticides de l'atmosphère vers le sol. La présence des particules paraît être non négligeable dans le transfert atmosphérique des molécules qui ont un Koc élevé. Par ailleurs, le modèle montre une sous-estimation des concentrations dans les retombées atmosphériques. Le

lessivage n'est donc pas le seul processus intervenant dans la contamination des précipitations. En effet, l'hypothèse selon laquelle certaines molécules seraient aussi captées par les masses nuageuses (rain-in) semble se confirmer. Il sera donc important d'essayer d'intégrer ce processus dans la modélisation.

4. Conclusion générale et perspectives

Les premiers résultats expérimentaux des retombées totales atmosphériques ont permis de montrer que la contamination était plutôt d'origine locale, voire régionale et que la persistance des molécules dans l'environnement est une propriété physico-chimique importante à prendre en compte. Un nouveau site de prélèvement est envisagé plus en amont du bassin versant, afin d'avoir une autre station en grande culture. De plus, cette étude sera complétée par des prélèvements d'air ambiant dans la région de Sillery. L'étude de l'infiltration en lysimètre se poursuit ainsi que celle sur le ruissellement. En effet, cette année des échantillons d'eaux ruisselées seront récoltés sur la parcelle de vigne équipée pour cette étude. De plus, une nouvelle simulation de ruissellement sera réalisée sur un autre sol de vigne afin d'estimer les différences de comportements suite à l'hétérogénéité du terrain. Le suivi de la contamination des eaux de la Vesle sera poursuivi. L'ensemble de ces résultats expérimentaux sera intégré au modèle en tant que paramètres, ou pour le valider.

Maintenant que le modèle prend en considération les particules atmosphériques et que le ruissellement est mieux simulé, il est nécessaire d'intégrer un nouveau processus : l'incorporation des molécules gazeuses ou adsorbées sur les particules au sein des microgouttelettes d'eau des masses nuageuses. Cette amélioration se fera en parallèle au passage du modèle au bassin de la Vesle.

5. Bibliographie

- AGRITOX. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques, INRA, www.inra.fr/agritox/.
- Bardet C., Rouxel-David E., Auguste G., Cordonnier G. and Dachy S. (2002) - Synthèse des études menées sur le bassin versant du champ captant de Couraux (Marne) - Reims: BRGM-FREDONCA, 204 p. p.
- Bedos C. and Calvet R. (2002).- Transfert dans l'atmosphère - Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, 137-146, Paris: Ecrin.
- Blanchoud H. (2001) - Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale - Thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 87 p.
- Blanchoud H., Benoit M., Billen G., Chevreuil M., Ledoux E. and Rat A. (2002a) - Modélisation du transfert des pesticides dans le bassin versant de la Marne -: Rapport d'activité du Programme *Piren-Seine*, 17 p.
- Blanchoud H., Garban B., Ollivon D. and Chevreuil M. (2002b) - Herbicides and nitrogen in precipitation: progression from west to east and contribution to the Marne river (France) - *Chemosphere*, **47** (9), 1025-1031.
- Briand O. (2003) - Influence des facteurs environnementaux et des pratiques agricoles sur les variations spatio-temporelles des niveaux de contamination de l'atmosphère par les pesticides - Thèse de doctorat: Biologie, Rennes: Université de Rennes 1, 296 p p.
- Domange N., Gregoire C., Gouy V. and Tremolieres M. (2004) - Effet du vieillissement des céramiques poreuses sur leur capacité à évaluer la concentration de pesticide en solution: Effect of ceramic cups ageing on the capacity to assess pesticide concentration - *Comptes Rendus Geosciences*, **336** (1), 49-58.
- Dupas S., Scribe P., Etcheber H. and Saliot A. (1995) - Phenylurea and triazine herbicides in the Garonne river (France) during high flood and low water period - *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **58**, 397-409.
- Garmouma M. (1996) - Transfert d'herbicides (triazines et phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne - Thèse: Science de l'eau, Paris: Université Pierre et Marie Curie, 217 p.

- Gruessner B. and Watzin M. C. (1995) - Patterns of herbicide contamination in selected Vermont streams detected by enzyme immunoassay and gaz chromatography / mass spectrometry - *Environ. Sci. Technol.*, **29** (11), 2806-2813.
- Guigon E. (2003) - Répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire du compartiment atmosphérique : influence sur le transport à longue distance - Rapport de DEA HHGG, www.cig.ensmp.fr/~hhgg/arch/memoires2003/Guigon2003.pdf.
- Guigon E., Rat A., Ledoux E., Chevreuil M. and Blanchoud H. (2003) - Modélisation du transfert des pesticides dans le bassin versant de la Vesle : Principes et intégration du compartiment atmosphérique -: Rapport d'activité du Programme Piren-Seine, 12 p.
- Index Phytosanitaire (2003) - - ACTA, Paris, 768 p.
- Lecomte V. (1999) - Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant : Processus, déterminisme et modélisation spatiale - Thèse: Sciences de l'eau, Paris: Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, 213 p.
- Muller J.-C. (1996) - Trente ans de lysimétrie en France (1960 - 1990) - INRA Comifer, Paris, 390 p.
- Rat A., Guigon E., Schott C., Blanchoud H., Mercier P., Ledoux E. and Benoit M. (2003) - Etude du transfert de pesticides sur le bassin de la Vesle: intrants agricoles et modélisation du transfert vers les eaux de surface et souterraines -: Rapport d'activité du Programme Piren-Seine, 20 p.
- Scribner E. A., Thurman E. M. and Zimmerman L. R. (2000) - Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States - *The Science of The Total Environment*, **248** (2-3), 157-167.

6. Remerciements

Je tiens à remercier Mr Langellier pour nous avoir permis d'installer nos collecteurs de retombées totales au sein des stations météorologiques du CIVC ainsi que pour les données météorologiques de ces stations, Mr Nicolardot pour avoir accepté une nouvelle expérimentation sur la station de Fagnières (INRA Reims).

Je remercie sincèrement Mr Herre (INRA Reims) pour toute l'aide qu'il nous a apporté afin de réaliser au mieux l'étude sur les lysimètres.

J'adresse également mes remerciements à Béatrice Marin et Oumarou Malam-Issa de l'université de Reims (GEGENA) et l'équipe de l'unité des Science du Sol de l'INRA d'Orléans pour leur collaboration sur l'étude du ruissellement.