

Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle)

Alexandre Rat, Emmanuel Ledoux, Pascal Viennot

Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, 35 rue Saint-Honoré

77305 Fontainebleau cedex,

emmanuel.ledoux@ensmp.fr, pascal.viennot@ensmp.fr

1.	Résumé.....	2
2.	Introduction.....	3
3.	Les pesticides dans leur environnement.....	4
3.1.	Présentation des matières actives et de leurs actions.....	4
3.1.1	Principales catégories de molécules.....	4
3.1.2	Les pesticides dans les eaux souterraines : analyse temporelle sur le bassin de la Seine	5
3.1.3	Les pesticides dans les eaux souterraines : analyse spatiale sur le département de la Marne	11
3.2.	Phénoménologie du comportement des pesticides dans le système hydrique.....	16
3.2.1	Dégradation.....	16
3.2.2	Sorption/désorption.....	19
3.2.3	Autres processus.....	21
3.3.	Evolution et transferts dans l'environnement.....	22
4.	Modélisation du transfert dans le sol.....	26
4.1.	Les modèles existants.....	26
4.1.1	Validation des modèles existants.....	28
4.1.2	Un modèle en particulier : LEACHP.....	28
4.2.	STICS-PHYTO.....	30
4.2.1	Présentation du modèle agronomique STICS.....	30
4.2.2	Conception et développement.....	32
4.2.3	Etude d'influence des paramètres.....	38
4.3.	Validation à la l'échelle de la parcelle.....	45
4.3.1	Présentation du site d'étude et des modalités de simulation.....	45
4.3.2	Résultats.....	46
4.3.3	Simulations complémentaires.....	50
5.	Modélisation spatialisée sur le bassin de la Vesle.....	53
5.1.	Le bassin de la Vesle.....	54
5.1.1	Présentation du bassin.....	54
5.1.2	Campagne d'analyse des eaux souterraines.....	55
5.2.	Historique des pratiques phytosanitaires.....	66
5.2.1	Les pratiques de désherbage du maïs en Champagne de 1970 à nos jours.....	66
5.2.2	Les pratiques de désherbage de la vigne en champagne de 1970 à nos jours.....	68
5.2.3	Constitution de la base de données.....	71
5.3.	Le modèle spatialisé.....	73
5.3.1	Outils et modélisation du système hydrique et du transport de solutés.....	73
5.3.2	Spatialisation de STICS PHYTO.....	78

6.	Résultats des simulations sur le bassin de la Vesle	86
6.1.	Structure du modèle intégré au niveau du bassin de la Vesle.....	86
6.2.	Simulation et validation du bilan hydrique à l'échelle du bassin	87
6.3.	Cohérence entre les flux d'eau de STICS et de MODCOU	90
6.4.	Simulation des transferts d'atrazine et de la DEA de 1971 à 2005 et simulations prospectives 92	
6.5.	Simulation des transferts de la terbuthylazine de 1971 à 2005	105
7.	Conclusions et perspectives.....	109
8.	Bibliographie	112

1. Résumé

Ce travail, initié dans le cadre du programme Piren Seine, sous l'impulsion de l'Agence de l'Eau Seine Normandie, antenne de Compiègne, a eu pour objectif de simuler les transferts de produits phytosanitaires depuis le sol jusqu'aux eaux souterraines. Après un travail de bibliographie identifiant les mécanismes responsables de la migration des pesticides dans l'hydrosystème souterrain et recensant les différents modèles existants, il est apparu judicieux de faire évoluer le modèle STICS, développé par l'INRA, destiné à la simulation du système sol-eau-plantes, en y incorporant la phénoménologie essentielle pour représenter le comportement des pesticides dans le sol. La confrontation du nouveau module STICS-PHYTO à des données expérimentales acquises par l'INRA à l'échelle de la parcelle, a permis d'évaluer ses capacités à représenter le transfert de molécules comme l'atrazine et son métabolite la déséthyl-atrazine au-delà de la zone racinaire. Il a été montré à cette occasion l'importance de la prise en compte des processus d'adsorption/désorption lente.

Le module STICS-PHYTO a ensuite pris place au sein de la chaîne de modélisation STICS–MODCOU préalablement mise au point dans le cadre du PIREN-Seine pour simuler l'évolution des pollutions diffuses, telles que celles occasionnées par les nitrates, dans les eaux souterraines à l'échelle d'un bassin. Un exercice de démonstration a été entrepris sur le bassin de la Vesle en amont de Reims, choisi en raison de sa simplicité géologique et d'une typologie particulière dans l'emploi des pesticides due à la prédominance de la culture du maïs et à la présence d'une zone viticole. Ce bassin a fait l'objet de campagnes de mesures mensuelles pour différents pesticides sur une période de seize mois, dont il est ressorti une appréciation de la variabilité spatio-temporelle de la concentration dans l'eau souterraine. Des simulations exploratoires, à l'échelle du bassin, ont été réalisées en considérant l'atrazine et la terbuthylazine caractéristiques des cultures majoritaires rencontrées sur la zone d'étude (maïs et vigne). Les pratiques d'utilisation de ces molécules dont la connaissance était nécessaire pour définir les entrées du modèle ont été reconstituées par l'INRA Mirecourt sur un historique de trente ans représentant la mémoire de l'utilisation de ces produits. Les résultats des simulations de l'état actuel de la nappe de la craie rendent bien compte d'ordres de grandeur de la contamination des aquifères cohérents avec les observations effectuées dans une quinzaine de sites de captage. Des simulations prospectives du devenir de l'atrazine dont l'emploi a cessé en 2003 indiquent une rémanence de cette molécule et de son métabolite dans le système aquifère sur plusieurs dizaines d'années, mettant en relief la lenteur de la résorption de la pollution après cessation de l'emploi d'une telle molécule.

2. Introduction

Depuis les années 1950, le développement de l'agriculture et la volonté d'augmenter les rendements, ont conduit à une utilisation croissante des pesticides. Ces pratiques ont causé, suite à une utilisation massive, une contamination de l'environnement et en particulier une pollution diffuse d'un grand nombre d'aquifères sur l'ensemble du territoire. La France utilise environ 100 000 tonnes de pesticides par an. Si l'intérêt s'est porté en premier sur la contamination du réseau de surface, en raison de fortes concentrations détectées précocement, le problème des eaux souterraines est aujourd'hui prégnant. Ainsi, s'inscrivant dans une politique globale de protection de l'environnement depuis plusieurs années, la préservation de la qualité de la ressource en eau est devenue un enjeu majeur. La prise de conscience des pouvoirs publics a poussé à la création de la directive européenne du 3 novembre 1998 qui fixe, pour l'eau destinée à la consommation humaine, à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration maximale autorisée pour chaque pesticide et à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ celle concernant le total en pesticides. Il se rajoute à cela la Directive Cadre Européenne de l'eau qui impose un objectif de bon état de la ressource en 2015 ou *a minima* une vision des tendances de son évolution.

Il est difficile d'appréhender les quantités et l'évolution des pesticides dans les eaux souterraines, d'une part parce qu'il existe un grand nombre de molécules aux propriétés chimiques très différentes et souvent mal connues et d'autre part parce que les concentrations observées sont souvent proches des valeurs limites de détection, ce qui rend hasardeux l'identification de tendances évolutives nettes. De plus, l'abaissement progressif des seuils de détection analytiques et l'augmentation du nombre de molécules recherchées conduisent à un accroissement des fréquences de détection qui complique la perception d'une évolution de la contamination.

Afin de mieux appréhender ce problème de contamination nous avons travaillé à la réalisation d'un modèle capable d'estimer l'impact dans l'espace et dans le temps des pratiques phytosanitaires sur la qualité des eaux souterraines avec pour objectif de pouvoir dégager les tendances d'une évolution ultérieure et en particulier identifier les laps de temps nécessaire pour retrouver une qualité d'eau acceptable après la mise en œuvre de mesures limitatives. Les modèles permettent en effet de représenter, du moins en partie, les principaux facteurs physiques. Ce sont des outils d'évaluation permettant d'estimer des processus qui ne peuvent être mesurés sur le terrain et de réaliser des prospectives. Leur rôle est donc d'aider et de guider les gestionnaires sur les mesures à prendre.

Cette recherche a été réalisée dans le cadre du programme de recherche PIREN-Seine sous l'instigation de l'Agence Seine-Normandie, Direction de la vallée d'Oise à Compiègne. Le premier chapitre présente tout d'abord une vision globale de l'étendue de la pollution par les pesticides sur le bassin de la Seine. La nature des données disponibles est examinée et nous en tirons des conclusions sur le type de modélisation qu'il est raisonnable d'entreprendre. En second lieu, une revue bibliographique décrit les processus majeurs contrôlant le devenir des molécules pesticides dans l'environnement.

Le second chapitre est consacré à la modélisation du transfert dans la zone racinaire. Après un tour d'horizon des modèles existants, il présente le modèle STICS-PHYTO, conçu dans le cadre de ce travail et sa validation.

Le troisième chapitre concerne la méthodologie de spatialisation du modèle STICS-PHYTO à l'échelle d'un bassin versant en vue de son application au cas de la Vesle en amont de la ville de Reims.

Enfin le quatrième chapitre rend compte des simulations exploratoires du devenir de l'atrazine et de son principal métabolite, la déséthyl-atrazine, sur le bassin de la Vesle en confrontation avec les données observées.

3. Les pesticides dans leur environnement

Les pesticides, molécules toxiques, visant à détruire tous organismes nuisibles aux cultures se caractérisent suivant leur rôle. On distingue ainsi trois groupes principaux : les insecticides, les herbicides et les fongicides. On les trouve dans plus de 7 000 formulations du commerce. Ces molécules sont très diverses de par leur comportement chimique. Ainsi chaque substance possède ses propres caractéristiques qui conduisent à la rendre plus ou moins persistante dans notre environnement. Leur emploi en agriculture a permis de protéger les plantes et s'est fortement développé dans une logique de production intensive ; cependant le contrôle de leur application permet rarement un « juste dosage » : les pesticides sont ainsi souvent utilisés en trop grande quantité ou mal appliqués et une part importante est exportée en dehors de leur zone d'action. Ces pratiques sont ainsi à l'origine d'une pollution diffuse perçue dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. Les pesticides les plus retrouvés dans les aquifères sont les herbicides, appliqués hors période de culture ou en pré-levée (comme l'atrazine). Ces micro-polluants peuvent ainsi migrer depuis la surface du sol jusqu'aux aquifères et vers les eaux de surface en passant par l'interface sol, domaine où se manifestent d'importants processus de transformation.

3.1. Présentation des matières actives et de leurs actions

3.1.1 Principales catégories de molécules

Les pesticides sont des produits chimiques classés en catégories d'usage comportant elles mêmes plusieurs groupes chimiques. Il est ainsi distingué trois principales catégories au niveau des emplois :

- Les herbicides : Leur rôle est de détruire les mauvaises herbes. Les deux familles les plus utilisées au cours de la dernière décennie sont les triazines, composés les plus abondants avec l'atrazine, la simazine, le terbuméton, et les urées substituées (isoproturon, diuron). Il existe toutefois de nombreuses autres familles de produits organiques comme les carbamates (triallate).
- Les fongicides : Leur rôle est de lutter contre les champignons. Les plus utilisés actuellement sont des produits organiques de synthèse. Parmi ceux ci on distingue plusieurs groupes dont notamment les carbamates (bénomyl, carbendazime...) qui sont dérivés de différents acides, les dérivés du benzène et du phénol, les amides (carboxine). Il est à noter qu'il est aussi utilisé des produits à base de cuivre sur la vigne.
- Les insecticides : Leur rôle est de détruire les insectes. Les plus importantes familles chimiques sont les carbamates (carbosulfan...), les dérivés du pyrèthre sous forme de produit de synthèse, et les organophosphorés (bromophos...). Les organochlorés ont tous été interdits depuis 1970 à l'exception du lindane dont l'arrêt d'utilisation date de 1999.

Les herbicides sont les pesticides les plus retrouvés dans les eaux souterraines. Nous donnerons ci-dessous quelques détails sur les deux grandes familles que sont les triazines et les urées substituées.

Les triazines sont des molécules ayant des propriétés herbicides. Leur première application date de 1955 en Amérique du Nord. L'atrazine est la molécule la plus utilisée dans le monde. Ce sont des molécules à base d'un noyau hétérocyclique à trois atomes d'azote et trois atomes de carbones intercalés (cf. Figure 1). Le groupement en première position sur le carbone détermine le caractère

phytotoxique (blocage de la photosynthèse) alors que les deux autres groupements sur les deux carbones restants sont réputés déterminer la sélectivité de l'action. Le groupe auquel appartient la molécule est déterminé par le groupement positionné en C2. Il peut être du Chlore ou un groupe du type O-CH₃. Ainsi, l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine, la cyanazine, la DEA et DIA présente un groupement Cl alors que le sebuméton et le terbuméton présente un O-CH₃. Les solubilités varient ainsi du mg/L pour les chlorotriazines à la centaine de mg/L pour les méthoxytriazines. Ces molécules agissent en pénétrant par les racines de la plante et inhibent la photosynthèse. Elles sont essentiellement utilisées sur des cultures de maïs, de vignes de betteraves et de pois.

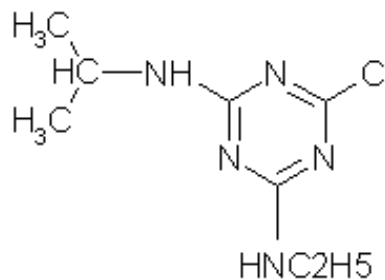


Figure 1 : Structure moléculaire de l'atrazine

Les urées substituées, appelé aussi phenylurées, sont des herbicides qui agissent aussi en pénétrant par les racines de la plante. Ce sont des molécules plus polaires que les triazines qui en se dégradant génèrent des métabolites plus toxiques que la molécule mère. Elles sont surtout utilisées sur les cultures céréalières et la vigne. Les molécules mères les plus connues se rapportant à la catégorie des urées sont l'isoproturon et le diuron notamment utilisés sur la vigne

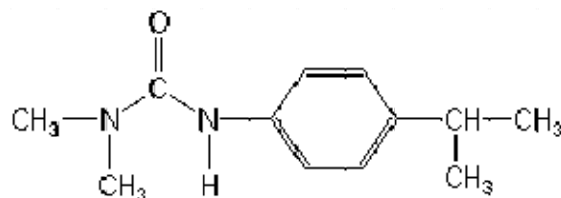


Figure 2 : Structure moléculaire de l'isoproturon

3.1.2 Les pesticides dans les eaux souterraines : analyse temporelle sur le bassin de la Seine

Les statistiques, rapportées par l'IFEN, de 440 000 prélèvements sur 3 000 points de mesures révèlent l'étendue de la pollution des eaux sur le territoire. En effet sur l'ensemble de ces contrôles, 90% des prélèvements en rivière et 58% dans les eaux souterraines révèlent la présence de pesticides. C'est un ensemble de 148 molécules différentes qui ont été retrouvées, essentiellement des herbicides de la famille des triazines. L'atrazine y est la figure emblématique puisque identifiée dans 5960

échantillons en raison de son emploi généralisé. Cette pollution génère des risques de dépassement des normes de potabilité au niveau de l'alimentation en eau potable (AEP) allant jusqu'à nécessiter l'abandon de certains captages ou la mise en place de traitement de l'eau coûteux. Nous verrons plus en détail ces problèmes au niveau du champ captant de Couraux alimentant l'agglomération de Reims.

Une première tâche consiste à réaliser une base de données sur les analyses de produits phytosanitaires. Un examen critique de cette base de données nous amènera à sélectionner les molécules les plus pertinentes pour développer une modélisation. Les données mises à notre disposition proviennent essentiellement de l'Agence de l'Eau (RES, Réseau des Eaux Souterraines) et des DDASS intervenant sur le bassin versant de la Marne.

Quinze molécules ont ainsi été retenues : L'atrazine, la déséthyl-atrazine, l'atrazine-déiisopropyl, la cyanazine, le diuron, la simazine, le chlortoluron, le terbuméton, la terbuthylazine, la terbutryne, le dinoseb, le dinoterbe, le sebuméton, l'isoproturon et le linuron, en fonction de l'ampleur de leur utilisation, de leur caractère toxique et de la récurrence avec laquelle elles sont retrouvées dans les eaux souterraines.

L'analyse des données disponibles a conduit à mettre en évidence :

- des tendances évolutives spatiales et temporelles ;
- des facteurs influençant le transfert des pesticides. Ces facteurs sont essentiellement géologiques (sol, type d'aquifère) et agronomiques (pratique et utilisation des matières actives).

L'objectif étant :

- de savoir ce que l'on peut attendre d'un modèle de transfert des pesticides vers les eaux souterraines ;
- de disposer de données de validation de modèles ;
- de sélectionner les facteurs les plus déterminants du processus de transfert à introduire dans la modélisation.

Cette analyse est donc essentielle car c'est une démarche nécessaire pour répondre à la question : que va-t-on pouvoir modéliser ?

Les données disponibles s'échelonnent de 1992 à 2003, en sachant qu'avant 1997 les analyses sont peu nombreuses.

Parmi l'ensemble des quinze molécules, huit présentent des concentrations voisines du seuil de quantification ou de détection : le chlortoluron, le terbuméton, la terbutryne, le dinoseb, le dinoterbe, le sebuméton, l'isoproturon et le linuron. La représentativité statistique n'est donc aucunement assurée. Toutefois ces molécules sont bien présentes dans les eaux souterraines mais en faible quantité. Les graphiques suivants présentent des exemples d'évolution temporelle d'analyses disponibles sur le bassin Seine Normandie. Les graphiques montrent des plages à concentration constante qui sont vraisemblablement la conséquence des seuils de détection qui sont variables dans le temps et fonction des laboratoires réalisant les analyses. Compte tenu de l'information disponible, il n'est malheureusement pas possible d'associer systématiquement une donnée à un seuil analytique.

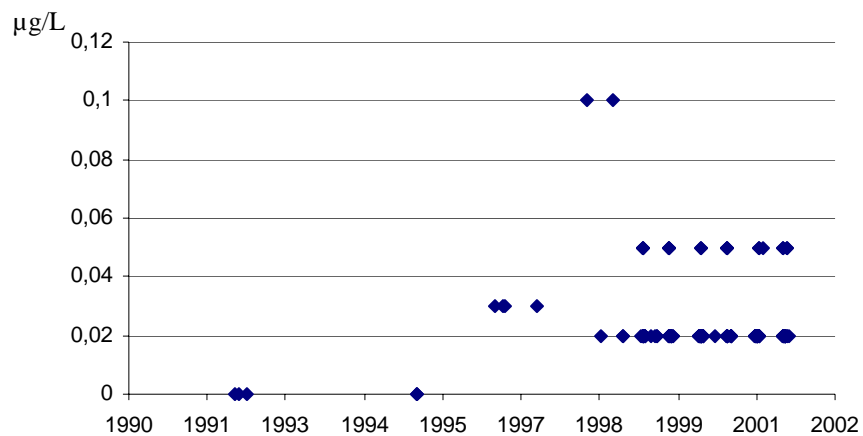


Figure 3 : Concentration du linuron dans les eaux souterraines pour 157 analyses

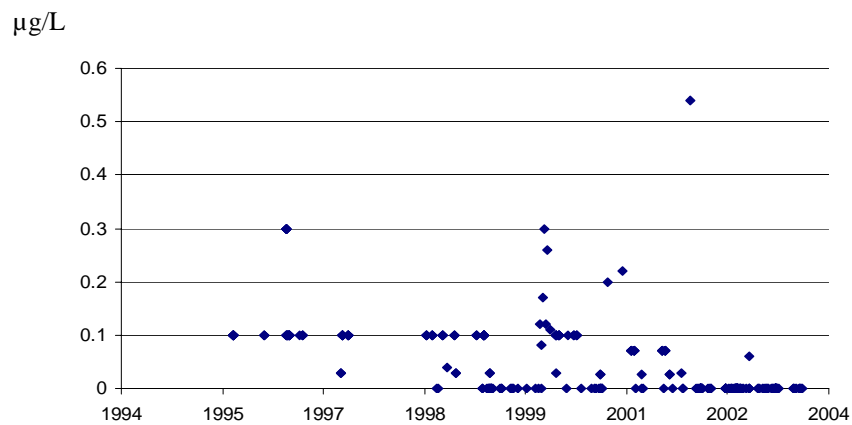


Figure 4 : Concentration du dinoterbe dans les eaux souterraines pour 314 analyses

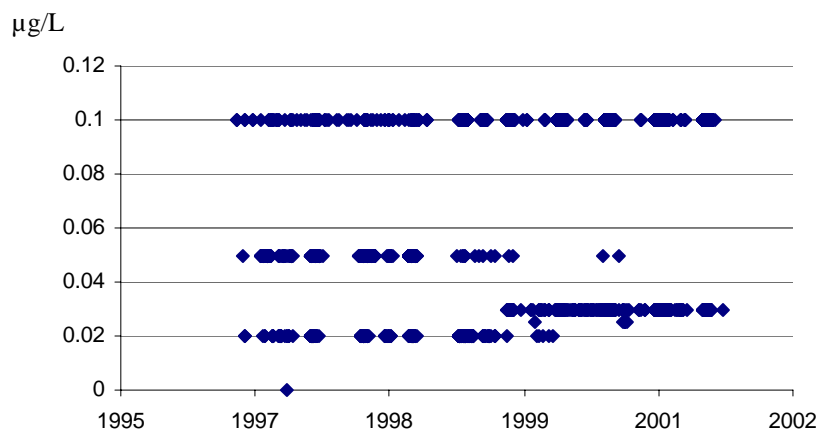


Figure 5 : Concentration de l'isoproturon dans les eaux souterraines pour 3295 analyses

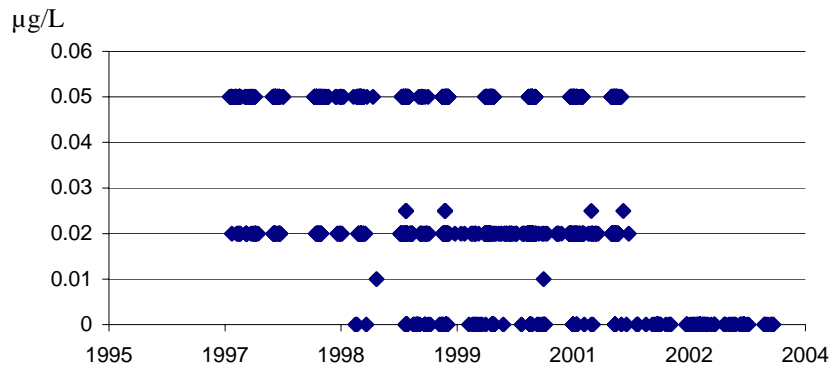


Figure 6 : Concentration du sebumeton dans les eaux souterraines pour 2242 analyses

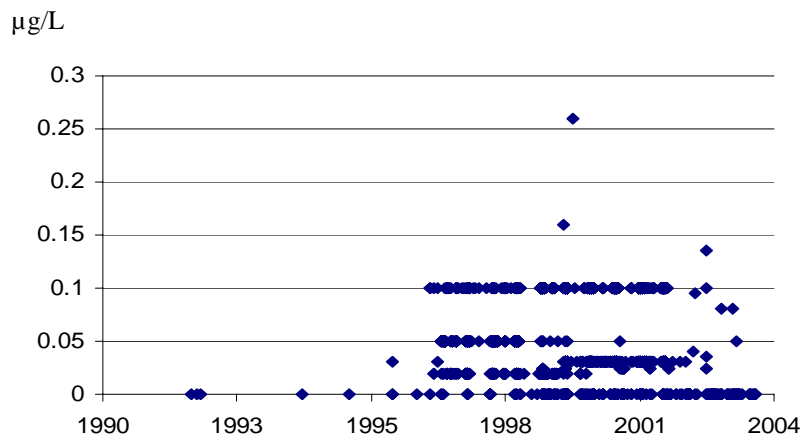


Figure 7 : Concentration du terbumeton dans les eaux souterraines pour 2299 analyses

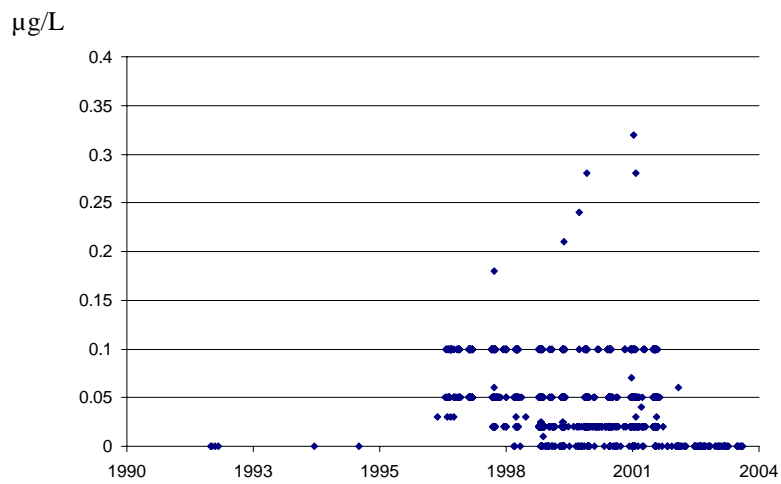


Figure 8 : Concentration du chlortoluron dans les eaux souterraines pour 1928 analyses

Sur l'ensemble des molécules présentées ci-dessus, il est clair qu'aucune tendance ne peut être dégagée. Elles ont donc plus un rôle de marqueur de présence. Il existe toutefois une certaine homogénéité temporelle dans ce type de pollution constituant un bruit de fond malgré tout non négligeable par rapport aux normes de qualité des eaux potables. Des molécules comme le dinoseb, le terbuméton, interdites déjà depuis plusieurs années, sont toujours présentes de manière assez constante dans les eaux souterraines. Il y a donc ici la preuve d'un processus de re-largage assez lent et persistant de ces molécules.

En ce qui concerne les sept autres molécules il est difficile d'analyser globalement les données en raison de la grande hétérogénéité spatiale et temporelle des données disponibles. En effet, le nombre d'analyses est très variable d'une année à l'autre. De plus, les ouvrages analysés d'une année à l'autre ne sont pas forcément les mêmes. Par exemple, le taux de recouvrement entre 1998-1999 et 1999-2000 est inférieur à 50%. Les captages les plus contaminés sont le plus souvent abandonnés et le suivi de la qualité de l'eau n'est ainsi pas systématiquement assuré.

En première approche, il est toutefois possible d'observer une évolution des concentrations en atrazine (cf. Figure 9) et de mettre en évidence une période de croissance jusqu'en 1997-1998. Après cette date, une décroissance s'amorce qui pourrait s'expliquer par un changement de pratique agricole, avec la limitation d'usage de l'atrazine en 1997 puis en 2001 autorisant un écoulement des stocks jusqu'en septembre 2003.

Toutefois ces tendances comportent deux causes de biais :

- La première est le nombre d'analyse insuffisant avant 1997.
- La seconde est liée à l'origine des données. En effet les données proviennent essentiellement de captages d'alimentation en eau potable qui sont abandonnés quand les concentrations deviennent trop importantes. Ainsi sur 480 captages dans le département de la Marne, 32 ont été abandonnés parmi les plus contaminés.

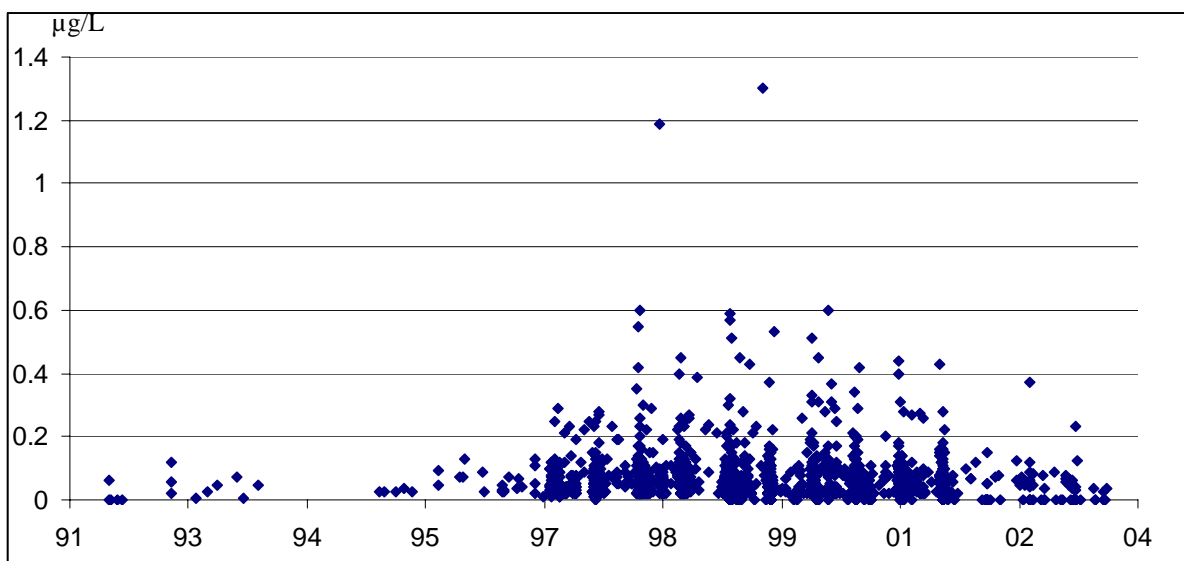


Figure 9 : Concentration de l'atrazine dans les eaux souterraines

Ainsi, il apparaît de la synthèse de toutes les données que l'interprétation en termes de tendance est peu conclusive. Il est cependant utile d'observer les évolutions captage par captage.

Pour l'atrazine analysée dans la nappe de la craie, on remarque, par examen visuel des graphiques, 5 familles de comportement des captages :

- i. Les captages n'ayant fait l'objet que de très peu d'analyses, peu intéressants pour notre étude.
- ii. Les captages non ou très peu contaminés, peu nombreux, il en existe malgré tout dans la nappe de la craie.
- iii. Les captages présentant un signal plat, témoin d'un bruit de fond (cf. Figure 10).
- iv. Les captages plus contaminés présentant des pics de concentration à certaine période sans toutefois présenter une structuration temporelle claire (cf. Figure 11).
- v. Les captages fortement contaminés en permanence (cf. Figure 12).

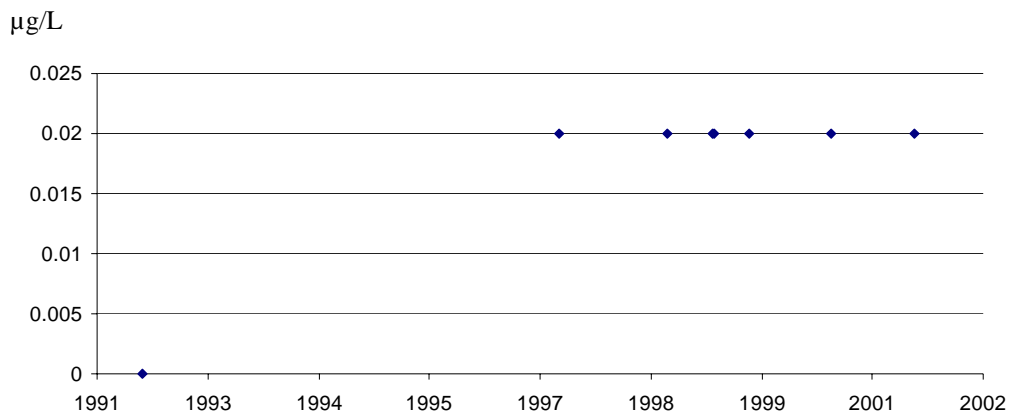


Figure 10 : Exemple du signal d'une contamination faible dans un captage de la craie

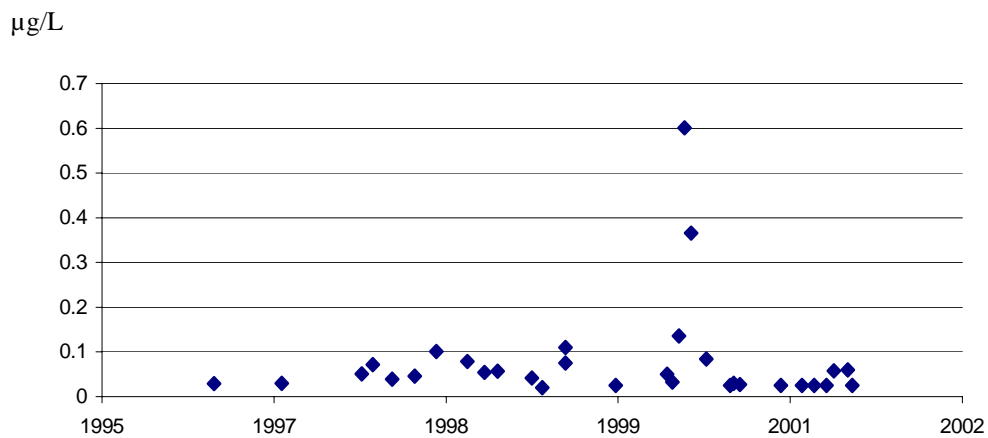


Figure 11 : Exemple du signal d'une contamination variable et forte dans un captage de la craie

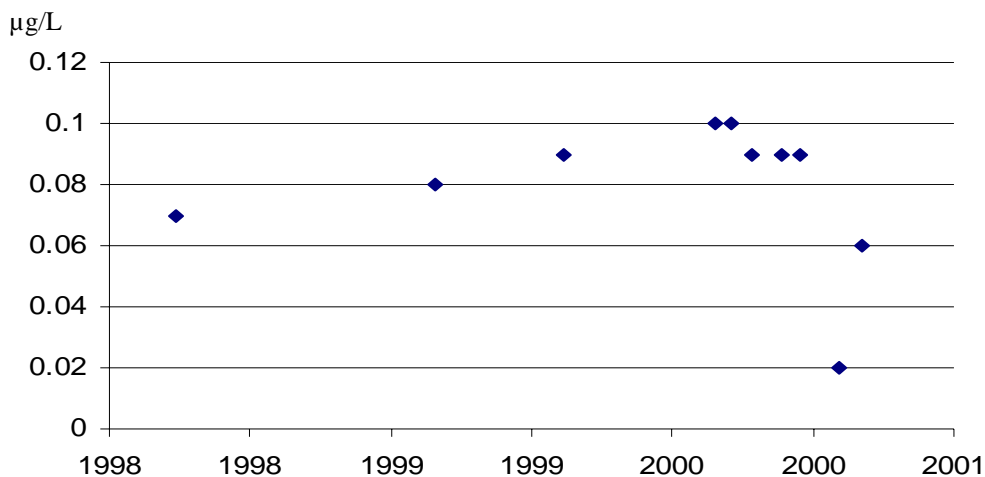


Figure 12 : Exemple du signal d'une contamination forte permanente dans un captage de la craie

L'atrazine possède ainsi un intérêt majeur car elle présente des variations significatives de concentrations dans les eaux souterraines. De surcroît, l'atrazine possède deux produits de dégradation qui sont également identifiables dans les nappes et dont les propriétés sont, aujourd'hui, bien connues : la déisopropyl-atrazine (DIA) qui se dégrade vite et dont les concentrations sont proches des seuils de détection et la déséthyl-atrazine (DEA) dont les concentrations sont plus significatives.

Cette analyse plus détaillée des données disponibles en atrazine pour la craie permet de mieux cerner les résultats que l'on peut attendre d'un modèle de transfert vers les eaux souterraines. La modélisation devra retranscrire :

- Des valeurs de concentrations du même ordre de grandeur que celles observées ;
- Des comportements assez différents d'un captage à l'autre qu'il faudra bien évidemment mettre en relation avec les quantités de matière actives utilisées.

L'analyse de l'atrazine, de la terbuthylazine, du diuron, de la cyanazine et de la simazine permet de mettre en évidence un comportement très similaire entre la simazine et l'atrazine. Le diuron et la terbuthylazine présentent quant à eux une pollution en bruit de fond qui n'excède que rarement 0.03 µg/L alors que ce bruit de fond est plus proche de 0.5 µg/L pour la cyanazine.

Les limites d'utilisation des données de concentration en pesticides dans les eaux souterraines sont ici très claires; l'hétérogénéité dans les mesures ajoutée à l'hétérogénéité des prélèvements entraîne une absence de continuité dans les valeurs qui ne permet pas de dégager des tendances particulières nettes.

3.1.3 Les pesticides dans les eaux souterraines : analyse spatiale sur le département de la Marne

Aucune variation temporelle n'ayant pu être mise en évidence à l'examen des données recueillies dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé, en collaboration avec le Centre de Géostatistique de l'Ecole des Mines, une analyse statistique exploratoire afin de tenter d'évaluer d'une part la cohérence analytique, et d'autre d'essayer de dégager des organisations spatiales dans la

contamination. L'étude a ainsi porté sur 3497 points de captages du département de la Marne, qui présentait une assez bonne homogénéité d'un point de vue géologique, agricole et de la répartition spatiale des données. L'analyse porte sur l'ensemble des données fournies par l'Agence de l'Eau et la DDASS de la Marne ; elle concerne six molécules : atrazine, cyanazine, DEA, DIA, terbumeton, terbuthylazine, avec des valeurs réparties irrégulièrement dans le temps de 1996 à 2004.

a) Analyse en composantes principales (ACP)

Une première approche, classiquement utilisée, par analyse en composantes principales est entreprise. Les cercles de corrélation (cf. *Figure 13*) sont représentés selon deux plans définis par les trois facteurs les plus explicatifs des données. Ils mettent clairement en évidence un lien fort entre l'atrazine et son métabolite la DEA qui sont expliqués par F1 et F2. Le terbuméton et la terbuthylazine, molécules caractéristiques de la vigne, sont expliqués essentiellement par F1. Le facteur F3 explique de manière sélective la cyanazine. Ainsi, il existe une structure des données qui permet de montrer une certaine cohérence analytique. Cette cohérence s'exprime sans doute à la fois par la logique des pratiques d'utilisation des produits sur des cultures spécifiques et aussi par le comportement chimique des molécules, notamment les relations métabolites-molécule mère.

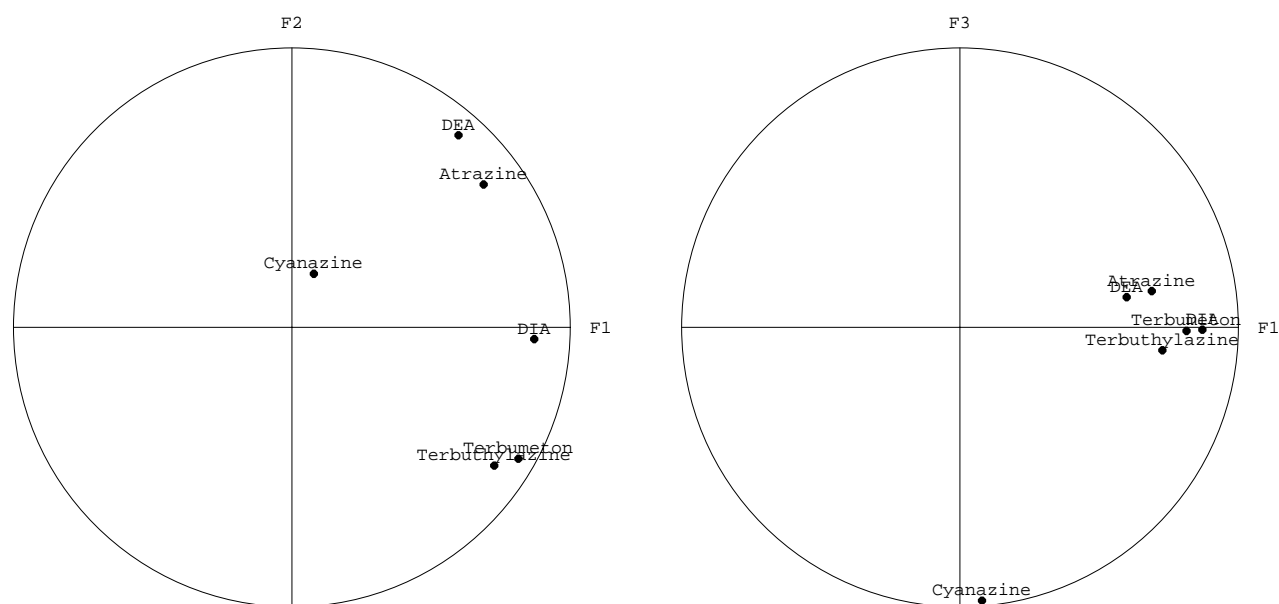
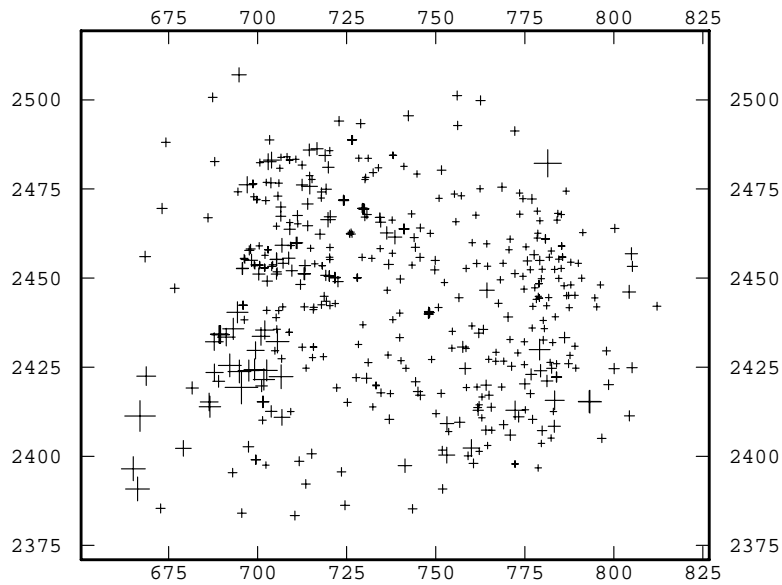


Figure 13 : Analyse en composantes principales, cercles de corrélations entre facteurs F1-F2 (gauche) et F1-F3 (droite)

b) Etude de l'atrazine en valeurs moyennes sur les neuf années de mesure

On calcule la moyenne des concentrations en atrazine par station (intégrée sur les 9 années de mesures), sans tenir compte du nombre effectif de mesures par station. Nous disposons ici de 6190 valeurs. La Figure 14 montre les moyennes ainsi obtenues et la Figure 15 l'écart type autour de ces moyennes. Bien qu'il semble que les valeurs soient plus fortes à l'ouest du département, ces moyennes sont en fait très fortement marquées par des valeurs ponctuelles particulièrement élevées dans une zone à fort écart type. Il semblerait donc qu'il soit difficile de dégager une spatialisation certaine de la contamination par une simple approche statistique. Nous avons ainsi exploré les possibilités d'une étude géostatistique.



*Figure 14 : Carte d'implantation des stations de mesure de l'atrazine
(Les axes étant en coordonnées Lambert 2e x10³)
La taille des symboles est proportionnelle à la valeur moyenne sur neuf ans.*

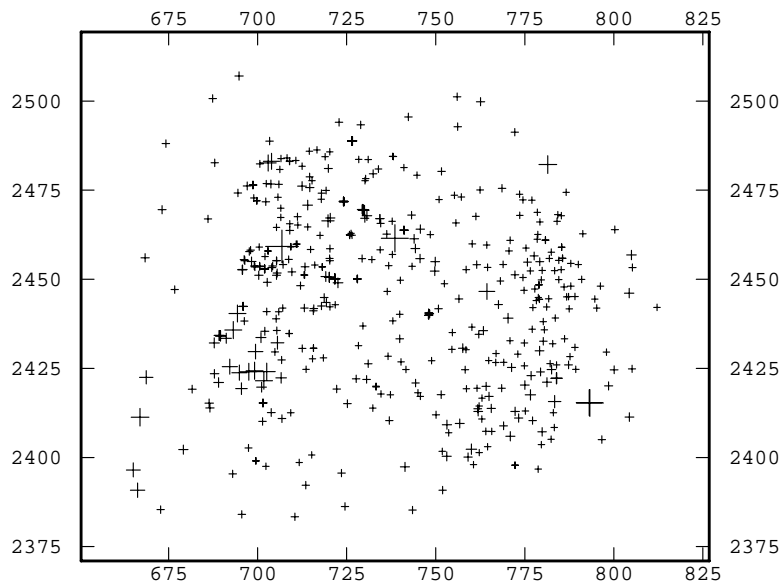


Figure 15 : Carte de l'écart type autour de la moyenne calculée par station sur les 9 années (Les axes étant en coordonnées Lambert 2e x10³)

Pour réaliser une carte d'estimation de ces moyennes sur les neuf années pour l'atrazine, il a été réalisé dans un premier temps un variogramme (cf.

Figure 16) afin d'ajuster un modèle d'estimation de la variation des concentrations dans l'espace. Le variogramme présente un fort effet de pépite qui montre donc une forte variabilité des

valeurs à des distances très proches. Etant donné cette variabilité, il est ainsi très difficile d'identifier des variations cohérentes dans l'espace.

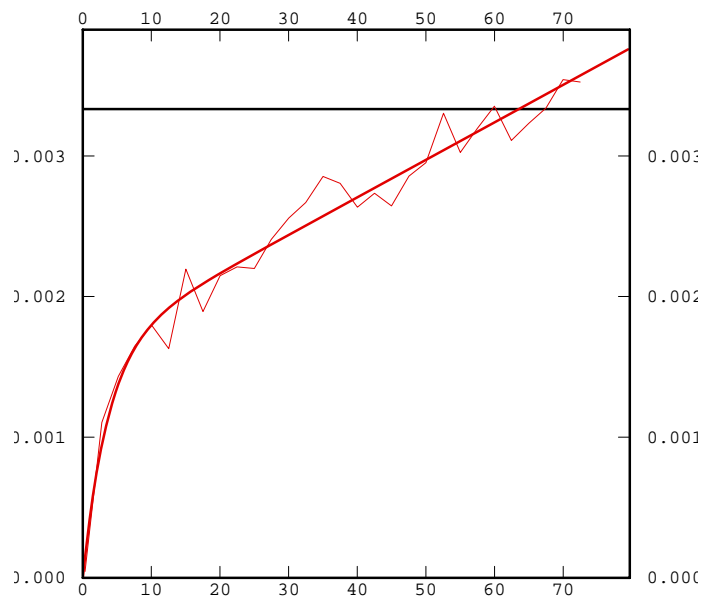


Figure 16 : Variogramme des valeurs moyennées sur les 9 années présentant l'évolution de la demi-variance en fonction de la distance par rapport aux stations disponibles (axe des X en km)

Une carte des valeurs krigées (cf. Figure 17) et de l'écart type (cf. Figure 18) sont ensuite réalisées en s'appuyant sur ce variogramme. La encore aucune structure spatiale ne semble se dégager et les concentrations ne fluctuent que peu (entre 0,02 et 0,06 $\mu\text{g/l}$). Il convient de noter que les valeurs fortes très ponctuelles marquent fortement la carte.

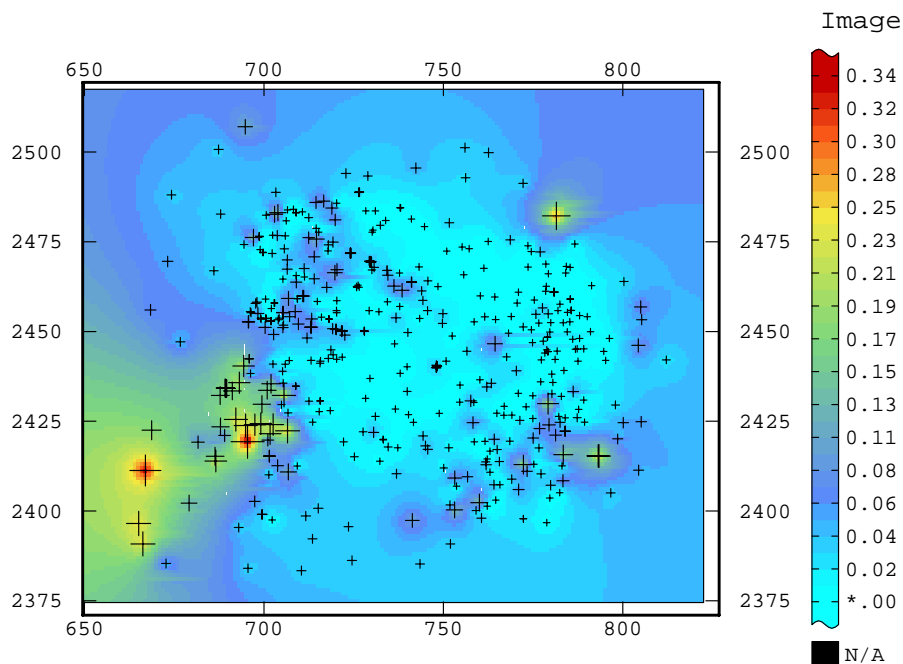


Figure 17 : Carte d'estimation des concentrations par krigeage

(Les axes étant en coordonnées Lambert 2e x10³)

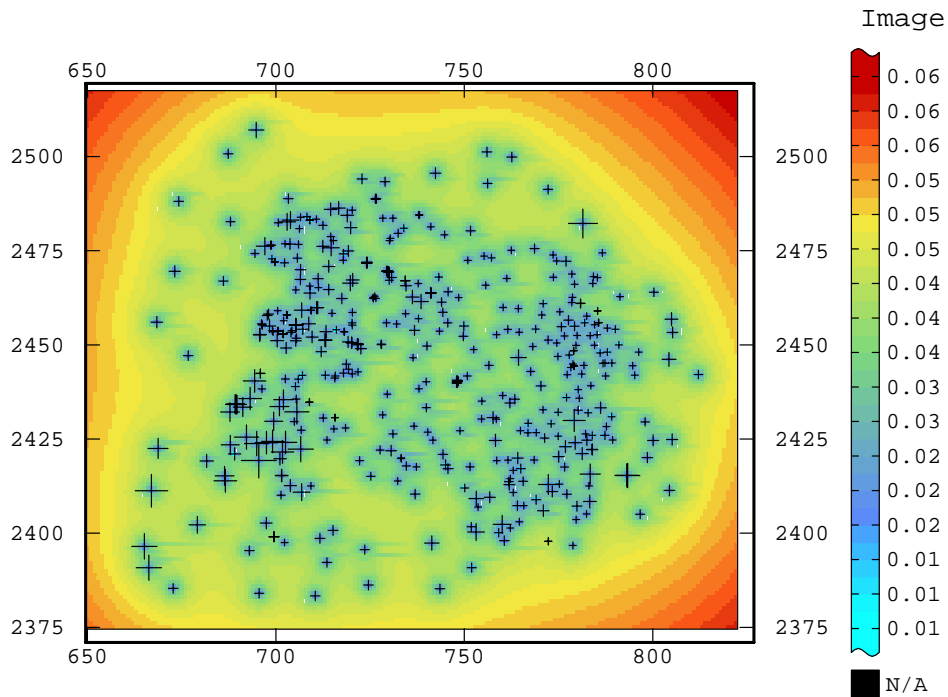


Figure 18 : Carte d'écart type de krigeage

(Les axes étant en coordonnées Lambert 2e x10³)

Ainsi, cette étude géostatistique ne permet donc pas de mettre en évidence de spatialisation structurée de la contamination. Malgré tout, l'analyse en composantes principales fait ressortir des informations sur les molécules les plus fréquemment décelées ce qui tend à démontrer une certaine cohérence analytique, même si les valeurs sont dans l'ensemble très faibles et donc trop proches des limites analytiques pour pouvoir dégager des tendances (spatiales ou temporelles).

En résumé, on ne peut donc espérer éprouver le modèle à l'échelle du bassin sur des tendances non observées relatives à une molécule donnée, mais plutôt sur la restitution de comportements différents d'une molécule par rapport à une autre et sur le fait que certains pesticides restent présents dans les eaux souterraines plusieurs années après arrêt de leur utilisation.

3.2. Phénoménologie du comportement des pesticides dans le système hydrique

La compréhension du devenir des pesticides dans l'environnement souterrain passe par une analyse des différents phénomènes de transport, transformation et stockage dans le sol. Nous examinerons en particulier ci dessous les mécanismes de dégradation et d'interaction avec le milieu qui jouent un rôle déterminant.

3.2.1 Dégradation

La dégradation présente plusieurs voies : chimiques et biologiques. Elle conduit le plus souvent à la formation de métabolites (produits dérivés des substances actives par biodégradation). Ces produits de dégradation sont beaucoup moins étudiés mais pas pour autant moins présents. Par exemple, un des métabolites le plus connue est la déséthyl-atrazine, produit de dégradation de l'atrazine. La dégradation dans les sols résulte de nombreux processus le plus souvent représentés selon un mécanisme global.

Les voies biologiques

Elles sont régies par l'action des micro-organismes. La quantité de molécules dégradées avec le temps va être fortement dépendante de la quantité d'organismes mais aussi de leur diversité et de leur activité. En effet, ces molécules n'étant pas présentes à l'état naturel dans les sols, un temps d'adaptation et la mise en place de relais métaboliques sont nécessaires afin d'assurer la dégradation de ces groupements fonctionnels (Soulas G., ECRIN,2002). Cette voie de dégradation est très liée aux possibilités de développement des bactéries, conditionnées par la présence de nutriments, et par une quantité de pesticide raisonnable ne conduisant pas à une toxicité du sol. Il est clair, dans ces conditions, que des paramètres comme le type de sol, l'humidité, la température, le pH, influenceront sur le taux de dégradation (Jurado-Exposito,1998).

A l'amont de ces facteurs intervient le type de groupement fonctionnel de la molécule. En effet, les pesticides contenant des substitutions chlorées ou des arrangements de synthèse très différents de ce qui existe dans la nature seront très peu dégradés. C'est ce qui a poussé dans les années 1970, à remplacer l'usage des organochlorés par des organophosphorés.

La biodégradation est un processus lent, surtout au début car elle nécessite une adaptation microbienne. En termes de modélisation, elle est représentée par une loi cinétique d'ordre 1 du type :

$$C = C_0 e^{-kt}$$

où :

C_0 = concentration initiale en pesticide (mg/L)

C = concentration au temps t en pesticide (mg/L)

k = constante d'ordre 1, exprimée en jours⁻¹

t = temps en jour

Les voies chimiques

La photo-dégradation : c'est la dégradation des pesticides liée à la lumière, dont la longueur d'onde est comprise entre 10 et 400 nanomètres ; elle conduit à des ruptures de chaînes ou des hydroxylations, (Pelizzetti at al., 1990). Ce type de dégradation suit une cinétique d'ordre 1 mais n'est pas considérée en modélisation en raison de la méconnaissance des constantes de dégradation. On

estime qu'elle reste faible au regard de la dégradation biologique, les rayons lumineux ne pénétrant que peu profondément dans le sol.

Les autres voies abiotiques : il s'agit essentiellement des hydrolyses, des déhydrohalogénations, des oxydo-réductions ayant lieu dans la zone non saturée profonde et dans les eaux souterraines.

Ordre de grandeur des constantes de dégradation et devenir des molécules

L'ensemble de ces processus mène donc à une dégradation partielle des molécules. Pour apprécier la résultante globale de ces phénomènes, le temps de demi-vie (temps nécessaire à la disparition de la moitié des molécules d'un stock initial) est déterminé en conditions réelles. Cette variable est notée $T_{1/2}$ ou $DT_{50} = \ln 2 / k$. Le DT_{50} (Disappearance time for 50 % loss) s'exprime en jour, il varie de quelques jours à plusieurs années en fonction des molécules et de l'environnement bio-géochimique. (cf. Tableau 1)

Molécule	Aldicarbe	Atrazine	DDT	Diuron	Lindane	Metolachlore	Simazine
T_{1/2} (jours)	70	64	3837	328	266	42	75

Tableau 1: Exemples de temps de demi-vie (d'après Jury et al., 1987)

Il existe de nombreux facteurs influençant ces temps de demi-vie (pH, température...) et une valeur mesurée n'est valable que dans les conditions de l'expérimentation ; ainsi au gré de la littérature l'atrazine peut par exemple être caractérisée par de nombreuses valeurs (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Exemples de temps de demi-vie pour l'atrazine

demi-vie	type de sols / remarques complémentaires	Auteurs
36	Sable limoneux	Gish et al. 1994
50 à 120	25 sols	Reinhardt et Nel 1993
64		Jury et al. 1987
59		Lafrance et al. 1992
46	Sable limoneux	Lafrance et Banton 1995
35		Rao et Davidson 1982
16, 30, 32	Limon argileux, sable, limon	Topp et al. 1994
57 et 131	Sable	Walker et Blacklow 1994

Le DT_{50} est très variable en fonction de la température et de l'humidité du sol. Ainsi, Jurado-Exposito et Walker (1998) ont montré qu'une augmentation de température de 10°C conduit à diminuer d'un facteur trois le DT_{50} de l'alachlore. Une illustration de cette variabilité pour la simazine et le diuron est présentée en *Figure 19*.

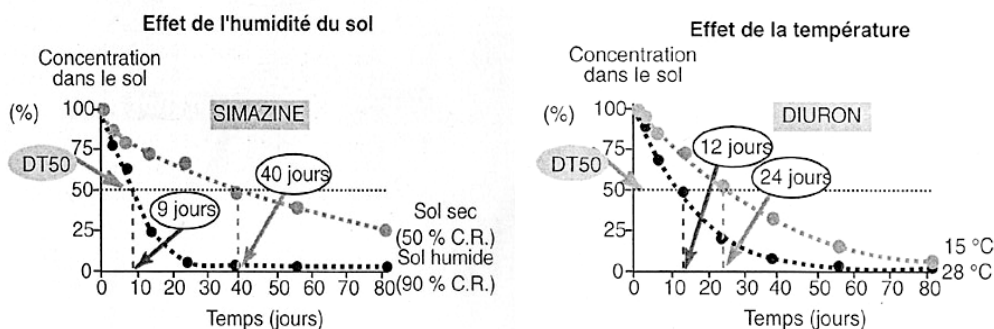


Figure 19 : Exemples de variation des cinétiques de dégradation de la simazine et du diuron en fonction de la température et de l'humidité (Baer, 1996)

Le processus majeur de la dégradation est d'origine biologique. Toutefois ce type de dégradation est spatialement et temporellement très variable en fonction des sols et des conditions locales. La modélisation sera donc réalisée de manière synthétique en intégrant globalement les divers processus de la dégradation.

Exemple de la dégradation de l'atrazine et la simazine

La dégradation entraîne la création d'une ou plusieurs molécules filles (métabolites) qui peuvent être plus ou moins toxiques que la matière active initiale. Le problème est d'autant plus complexe qu'il existe la possibilité d'engendrer une molécule fille commune à différentes molécules mères. La dégradation de l'atrazine et de la simazine illustre bien ce phénomène. Globalement on peut considérer le schéma suivant :

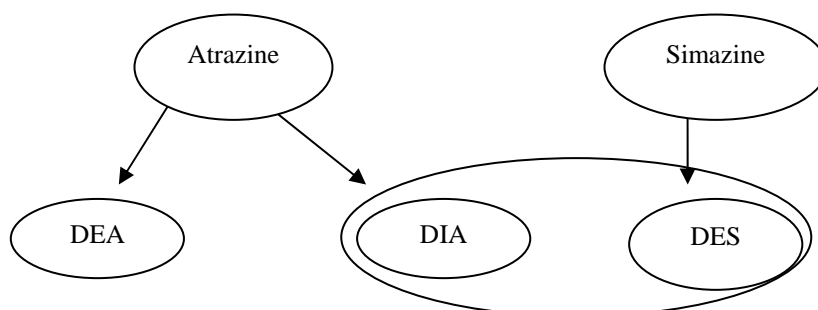


Figure 20 : Schéma simplifié de dégradation de l'atrazine et de la simazine DEA : Déséthyl-Atrazine, DIA : Désisopropyl-atrazine, DES : Déséthyl-simazine

La DIA et la DES sont en fait la même molécule même si elles portent des noms distincts, mais provenant d'une substance active différente. Il existe pour chacune de ces transformations, des constantes de dégradation spécifiques. De plus, chacun de ces métabolites va de nouveau se dégrader. Ce schéma est toutefois très simpliste et ne représente qu'une partie de la réalité. En effet, les produits de dégradation sont nettement plus nombreux et intimement liés à la flore microbienne présente dans le sol. Ainsi, Gendrault (2004) présente un bilan des souches de micro organismes capables de dégrader l'atrazine. Les produits résultants sont très nombreux avec des molécules connues, telles que la DEA, DIA, mais aussi des produits plus simples comme l'ammonium, l'acide cyanurique...Des

souches comme *Pseudomonas ADS* sp. sont aussi capables de dégrader complètement l'atrazine aboutissant à la formation de dioxyde de carbone comme résidu final. Ce processus de minéralisation entraîne la décomposition totale du produit. En fait, il existe une adaptabilité du sol et l'apport répété d'une molécule sur une parcelle crée l'apparition de souches aptes à la minéraliser. Ainsi, Ostrofsky *et al.* (1997) montre qu'un sol traité depuis 25 ans est le siège de 80% de minéralisation de l'atrazine contre 7% pour un sol jamais traité. Il est important de remarquer que si les métabolites n'ont pas un rôle spécifique dans les caractéristiques herbicides du produit, ils peuvent néanmoins avoir un impact environnemental. Ce n'est pas parce que l'on ne retrouve pas telle ou telle molécule que cette dernière ne produit pas des sources de pollution par l'intermédiaire de ses produits de dégradation.

La dégradation des pesticides est très complexe puisque de nombreuses voies y participent. Devant cette complexité, on appréhende souvent uniquement le caractère de dissipation global de ce processus.

3.2.2 Sorption/désorption

Ce processus se caractérise pour partie par l'accumulation d'une espèce chimique sur une interface, essentiellement par transfert des molécules du liquide vers la surface du solide. La sorption/désorption peut être de type physique (faible) ou chimique (plus forte). On parle d'adsorption lorsque le processus est lié à des mécanismes d'échanges surfaciques. Dans le sol, les facteurs prépondérants influençant ce processus seront la teneur en matière organique, le type de molécule ou bien encore le type de sol. Concernant la matière organique du sol, il peut y avoir sorption dans la masse par dissolution ou interactions moléculaires, on parle alors d'absorption, venant compléter les actions interfaciales. C'est donc le résultat global de l'interaction des constituants organiques et minéraux des sols qui importe (Calvet, 1989). La désorption, processus inverse de la sorption, n'est pas toujours totalement réversible à cause de fixations chimiques ou de la formation de résidus liés.

Ces processus déterminent en grande partie l'efficacité du produit, dans la mesure où la sorption/désorption ralentit l'exportation des matières actives vers le sous sol profond.

La sorption est très liée aux propriétés de la molécule comme la structure électronique, ionisation, volume moléculaire... (Calvet, 1980), mais aussi aux constituants du sol, en particulier la matière organique et les argiles. Calvet et Tercé (1975) ont ainsi démontré que l'adsorption de l'atrazine sur une montmorillonite était non négligeable.

Des expériences sont réalisées en laboratoire afin de déterminer les coefficients d'adsorption, permettant de déduire la proportion de molécules pouvant être adsorbées. Elles permettent de calibrer des équations empiriques. La formulation la plus fréquemment utilisée est celle de Freundlich où la sorption/désorption est représentée par un équilibre instantané entre l'eau et les solides :

$$Q_{ads} = K_f C e^{1/n}$$

où

Q_{ads} = teneur en molécules adsorbées ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

C = concentration aqueuse à l'équilibre ($\mu\text{g}/\text{L}$)

K_f = constante de Freundlich

n = coefficient empirique

Remarquons que pour la valeur n égale à 1, la relation est linéaire et K_f devient K_d , le coefficient de partage entre la phase liquide et la phase solide.

La sorption peut ne pas être instantanée, cela dépend de l'accessibilité des sites. Un site est facilement accessible lorsque la surface réactive est exposée directement au liquide. Dans le cas contraire, les contacts sont plus difficiles et la sorption devient plus lente.

Outre la matière organique, des paramètres très variables influent sur les quantités sorbées. Une augmentation d'humidité ou une diminution de température augmentent la capacité d'adsorption (Hamaker et Thompson, 1972).

Dans le cas d'un partage linéaire ($n=1$), on représente la proportion de matière sorbée par unité de carbone organique par l'intermédiaire du K_{oc} (coefficient de partage carbone organique/eau), qui représente assez bien les phénomènes en jeu et qui est défini par la relation suivante :

$$K_{oc} = (K_d \cdot 100) / \%COT$$

Cette notion de K_{oc} est introduite pour tenter de rendre le paramètre de sorption/désorption indépendant du type de sol et de caractériser ainsi une molécule donnée. En pratique on réalise des mesures de K_d sur des échantillons de sol que l'on normalise ensuite en K_{oc} dont les variations sont plus réduites. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** fournit des exemples de valeurs moyennes de K_{oc} et des variations possibles.

Tableau 3 : Valeurs de K_{oc} moyennes et variations (Gersl, 1990)

Composé	Nombre de données	Valeur moyenne de K_{oc} observée en L Kg-1	Coefficient de variation (%)
Atrazine	217	230	158
DDT	31	107000	157
Diuron	156	390	74
Lindane	94	1160	176
Métolachlore	45	260	62

Pour illustrer les variations spatiales des coefficients de sorption, Coquet (2003) a étudié trois pesticides à l'échelle d'un bassin versant de 87 ha, dont l'atrazine et l'isoproturon. Il remarque que les variations du coefficient d'adsorption (K_d) sont de l'ordre de 30% pour une adsorption linéaire et de 5 % pour une adsorption de type Freundlich (K_f). De plus, ces variations sont à 97% expliquées par les variations du contenu en matière organique dans le sol, ce qui démontre bien l'importance de cette fraction dans le comportement des pesticides. Là encore, bien que les phénomènes de sorption soient très étudiés, il est difficile à l'heure actuelle de modéliser individuellement les processus mis en jeu.

Les molécules, présentes dans le sol, peuvent se retrouver liées de manière irréversible à des matières organiques (essentiellement acides humiques et fulviques). La formation des résidus liés a lieu pendant les trois premiers mois après l'application puis tend à se stabiliser (Barriuso et Koskinen, 1996), voire à diminuer légèrement à cause d'une dégradation partielle. Elle peut représenter 20 % de la quantité appliquée.

3.2.3 *Autres processus*

a) Solubilité

La solubilité des pesticides dans l'eau dépend du type de molécule, du pH, de la température et de la présence d'autres phases organiques ou colloïdales. La solubilité des pesticides est souvent faible (cf.), et les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines, sont de l'ordre du ng/L à quelques µg/L. Toutefois, quelques molécules filles comme la déséthyl-atrazine sont plus polaires et donc beaucoup plus solubles.

Tableau 4 : Exemple de valeurs de solubilité de quelques molécules dans l'eau

Simazine	5 mg/l
Lindane	10 mg/l
Atrazine	30 mg/l
Diuron	40 mg/l
Atraton	1800 mg/l

b) Volatilisation

La volatilisation correspond au passage de l'état liquide à l'état gazeux de la substance. Elle est fortement liée à la tension de vapeur de la molécule (Jury et al., 1984). D'autres paramètres interviennent, tels que la température, la composition ou l'humidité du sol, ce qui démontre la difficulté de quantifier des taux de volatilisation. Spencer et al. (1995) dressent un bilan des interactions sol-pesticides et de leur impact sur les processus de volatilisation. Une grande partie de la reprise se déroule lors de l'application même du produit; ainsi, la technique d'application a une part très importante dans la volatilisation immédiate. Par exemple, les pesticides appliqués par pulvérisation sous la forme d'aérosols liquides se diffusent d'avantage dans l'atmosphère (Jury et al., 1987). Si la volatilisation est un terme « puits », dans le sens où elle permet la dissipation des pesticides, elle devient aussi un terme « source » car une fraction des quantités émises dans l'atmosphère retourne au sol avec les précipitations. Les différents bilans réalisés sur le bassin de la Marne vont dans ce sens (Garmouma M., 1996). Bedos et al. (2002) estiment dans un article global sur les transferts de pesticides vers l'atmosphère, que les quantités volatilisées peuvent varier de 1 à 90 % de la dose appliquée. Les concentrations les plus souvent retrouvées dans l'air sont de l'ordre du ng/m³ ce qui fait des pesticides dans l'air un gaz-trace. Il est très clair qu'il est actuellement quasiment impossible de quantifier correctement les taux de volatilisation, ceci étant lié à la difficulté de mesure à effectuer dans l'air ambiant. Ainsi, en termes de modélisation, elle est négligée par défaut. Certains modèles tentent toutefois d'estimer les quantités pouvant retourner vers l'atmosphère. Par exemple dans LEACHP (Huston, 1992), la volatilisation est considérée comme un échange diffusif entre le premier segment de sol (jusqu'à 10 cm) et une couche d'atmosphère où la concentration en molécule active est considérée nulle.

c) Absorption racinaire

Les produits phytosanitaires peuvent être absorbés par les racines des plantes et à la mort de ces dernières pourront être remobilisés. Nair et al. (1993) montrent que la variabilité du taux de pesticides dans les plantes peut-être différent d'un facteur 10 en fonction du type de sol. Ce type

d'absorption conduit aussi à une métabolisation des molécules selon plusieurs mécanismes dépendant de la nature de la plante (Tissut *et al.*, 1972) ; par exemple, le maïs dégrade assez bien l'atrazine. Elle est calculée dans les modèles en fonction de la transpiration des plantes (Modèle MACRO) ou en fonction d'un coefficient empirique propre au type de culture (Modèle GLEAMS).

3.3. Evolution et transferts dans l'environnement

La *Figure 21* représente un bilan simplifié des modes de transfert et des processus impliqués dans le devenir des pesticides appliqués au sol. Des estimations des quantités mises en jeu par chaque phénomène, d'après un ensemble de données issues de la littérature, permettent de juger de la grande variabilité du devenir dans l'environnement. La recherche aujourd'hui entreprise concerne surtout le mode de lessivage par la percolation des eaux, processus finalement minoritaire par rapport aux autres termes. Les quantités retrouvées dans les eaux souterraines sont ainsi faibles et de ce fait difficiles à quantifier sur le terrain, ce qui rend ardue la tâche de validation des modèles. Ainsi, pour évaluer les potentialités de contamination des aquifères on utilise classiquement l'indice GUS (Groundwater Ubiquity Score, Gustafson, 1989) qui définit un indice de risque de contamination des eaux souterraines en fonction du temps de demi-vie et de l'adsorption de la molécule considérée.

$$GUS = \log (T1/2).(4 - \log(K_{oc}))$$

Typiquement, on considère qu'au-dessus d'un indice de 2.8, les substances ont une grande probabilité d'atteindre les eaux souterraines. *A contrario*, un indice inférieur à 1.8, indique une très faible probabilité de transfert.

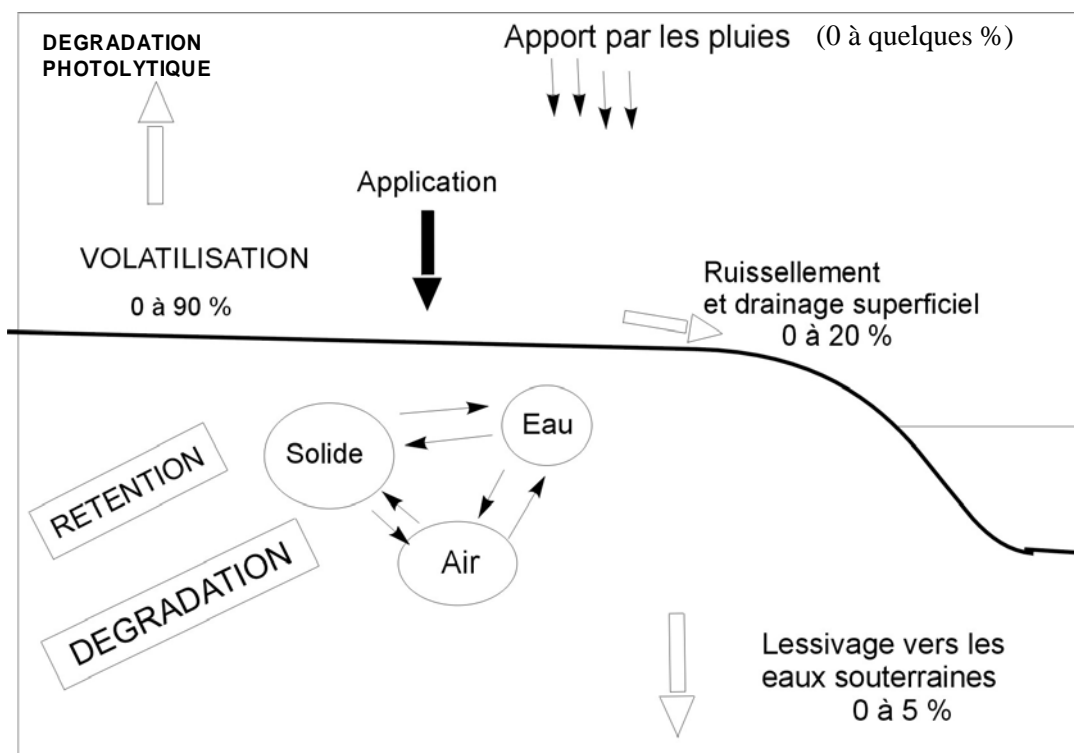


Figure 21 : Processus impliqués dans le devenir des pesticides, quantification globale dans le sol

Dans le but de synthétiser mais aussi d'avoir une vision globale du transfert des pesticides dans l'environnement, ce paragraphe propose de suivre depuis le sol jusqu'aux eaux souterraines, le cheminement des pesticides et les différents processus qui les affectent. La première étape est l'application du produit. En règle générale, il est soit pulvérisé, soit intégré au sol sous forme de matière solide. Dans le premier cas, c'est la volatilisation puis le lessivage de surface qui joueront un rôle et qui disperseront le produit appliqué en proportion variable vers l'atmosphère et vers les eaux de surface. Il est à noter que la matière active rentrant en contact avec le sol dépend aussi du stade de culture. En effet, un herbicide comme l'atrazine appliqué en pré-levée sera beaucoup mieux intégré dans le sol qu'un insecticide appliqué sur un plant mature qui crée une interception foliaire. Un évènement pluvieux trop rapproché de l'application est aussi déterminant dans l'intégration ou le lessivage vers les eaux de surface ou souterraines des pesticides.

a) Zone racinaire

Ce sont l'adsorption et la dégradation qui dominent le devenir des pesticides dans cet environnement. Ces processus se produisent dans les tous premiers décimètres du sol car ils sont fortement conditionnés par la présence de matière organique et de bactéries. Toutefois, les temps de réaction peuvent être longs et les processus sont donc fortement contraints par la vitesse de circulation de l'eau. Ainsi dans le cas de circulations préférentielles empruntant des macropores, ces phénomènes sont fortement réduits. Si l'influence de ces circulations préférentielles est reconnue, leur quantification n'est pas évidente et la prise en compte dans des modèles est très rare. Dans le cadre du groupe de travail FOCUS (1995) mis en place par la commission européenne et visant à harmoniser la modélisation dans l'objectif d'homologuer les molécules, il a été décidé de ne pas utiliser ce mode de représentation des écoulements car les connaissances actuelles ne permettent pas de modéliser efficacement ce type de circulation. De plus, malgré l'existence de ce type de circulation, les flux au-delà de la zone racinaire sont très faibles. En effet les expériences en laboratoire ou sur lysimètres ont toutes démontré que les quantités de pesticides traversant le sol étaient de l'ordre du pourcent de la quantité introduite (Kookana et al., 1998) et peuvent en circonstance exceptionnelle (sol très perméable et évènement pluvieux intense après application) arriver jusqu'à 5%. Le *Tableau 5* présente des exemples de bilan de masse issus de la littérature pour l'atrazine et la DEA.

Tableau 5: Exemples de la quantité d'atrazine et de DEA lessivée au delà de la zone racinaire

Type sol/ Profondeur	Dose utilisée (kg/ha)	AT (% de la quantité appliquée)	DEA (%de la quantité appliquée)	références
limons argileux	1,6	0,6	2,8	Schiavon, 1988
Limons argileux (95 cm)	1,7	0,5 0,1 3,6 1,9	0,2 0,1 0,4 0,4	Gaynor <i>et al</i> , 1995
Sol de 80 cm	1	0,6	2,1	Tasli <i>et al</i> 1996
Silt limoneux (90 cm)	1	0,61	0,06	Accinelli <i>et al</i> , 2002
Silt argileux (90 cm)	1	2,14	0,46	
Sole de 90 cm	0,88	0,06		Funari <i>et al</i> , 1998
Sable argileux	1,7 0,34	0,07 0,09		Guillard <i>et al</i> , 1999
Argiles	1.25	1.94		Schiavon <i>et al.</i> , 1995
Limons	1.25	0.54		
Argiles	1.25	0.85		
Limons	1.25	0.01		
Limons argileux (1 m)	1,63	0,04		Southwick <i>et al</i> , 1990

b) Zone non saturée

Si les études concernant le devenir des pesticides dans les sols sont nombreuses celles concernant la zone non saturée plus profonde sont quasi-absentes, l'essentiel des travaux étant axés vers la recherche agronomique. Les types de dégradation et de sorption présents en sub-surface n'ont plus lieu en profondeur, car la matière organique et la flore ne sont plus aussi denses et les processus sont fortement ralentis en termes de flux. Il existe toutefois quelques études sur des échantillons de roches profonds montrant la présence de micro-flore, participant à une dégradation très lente des produits; Dictor et Mouvet (2001) en ont synthétisé les informations disponibles, et démontrent ainsi que l'atrazine est 5 à 10 fois plus persistante dans la zone non saturée que dans le sol. De plus, il existe aussi une adsorption réduite engendrée non plus par la matière organique mais plus par la présence d'argile, d'oxydes de fer et de manganèse ; les valeurs d'adsorption sont donc très variables localement.

c) Zone saturée

Dans ce compartiment, fonctionnant le plus souvent en anaérobie, la dégradation n'a presque plus lieu et les molécules sont considérées comme persistantes. Toutefois, pour les aquifères à temps de renouvellement très long, il n'est pas exclu qu'une partie non négligeable puisse être chimiquement dégradée. En ce qui concerne la sorption, tout comme pour la zone non saturée, une légère quantité peut se retrouver fixée en fonction des conditions locales. Les pesticides présents dans les eaux vont ainsi être transportés principalement par convection et dispersion et pourront, en fonction des conditions hydrauliques être échangés avec les eaux des rivières. A l'échelle du bassin versant, les échanges nappe/rivière ont été maintes fois démontrés. Ainsi, les travaux de Duncan *et al.* (1991) ou bien encore de Pereira (1993) (cités dans Amalric *et al.*, 2002), prouvent l'existence de contamination de la nappe par la rivière à l'aide des traceurs que sont l'atrazine ou bien encore le DAR (Rapport entre l'atrazine et la déséthyl-atrazine). En effet, la déséthyl-atrazine est un métabolite de l'atrazine qui se dégrade beaucoup plus lentement ; ainsi, quand sa concentration augmente c'est le signe d'un long temps de séjour (dégradation importante de l'atrazine), et donc de circulations par les eaux souterraines. *A contrario*, les pesticides retrouvés dans les eaux superficielles sont moins dégradés car issues d'un lessivage direct. Toutefois, ces études ont eu lieu sur des sites américains en régime plutôt aride. En effet, en milieu aride, les échanges sont plus fréquents dans le sens rivière nappe, et la transposition à un régime tempéré comme le bassin de la Marne ne peut être faite directement. Garmouma (1996) précise dans sa thèse que, d'après les bilans en herbicides réalisés sur le bassin versant de la Marne, la contamination serait plutôt en sens inverse, c'est à dire de la nappe vers la rivière.

En résumé, il est clair que la majeure partie des transformations des pesticides se réalise dans la zone racinaire. Les processus essentiels peuvent se résumer à :

- *La volatilisation (suivant les molécules) ;*
- *La sorption/désorption ;*
- *La dégradation.*

Toutefois, les possibilités de rétention en zone non saturée profonde et en zone saturée ne sont pas à exclure. L'ensemble des phénomènes en jeu, même à l'échelle globale, est très complexe puisqu'il implique différentes échelles de travail dans l'espace et dans le temps. Dans un premier temps il convient donc d'analyser la prise en compte de ces processus en modélisation et en particulier dans la zone racinaire où ils ont un rôle majeur.

4. Modélisation du transfert dans le sol

Nous visons à terme la modélisation du transfert des pesticides dans les eaux souterraines à l'échelle d'un bassin. Un préalable à cette modélisation est de calculer les flux de pesticides à la base de la zone sous racinaire. En effet, comme le démontrent les études sur la phénoménologie relative aux comportements et la dissipation des pesticides dans l'environnement, le sol joue un rôle prépondérant et peut être en première approximation considéré comme le siège principal de toutes les transformations. Il existe de nombreux modèles plus ou moins connus permettant de simuler le devenir des pesticides dans le sol ; toutefois ces modèles répondent à des besoins souvent très spécifiques et ne sont pas nécessairement adaptés à notre problématique. Nous allons passer en revue les modèles qui nous ont paru les plus intéressants compte tenu de notre objectif, dans le but d'établir le cahier des charges de notre propre modèle.

4.1. Les modèles existants

Parmi les modèles existants, rares sont ceux qui permettent d'estimer les flux au-delà de la zone racinaire et encore plus ceux dont cette fonction a été validée. L'objectif est ici de présenter les modèles les plus couramment utilisés. Globalement, cet ensemble de modèles présente le même type de fonctionnement ; ils ne seront pas détaillés outre quelques spécificités répertoriées dans le Tableau 6. On constate que les mécanismes majeurs sont représentés de la même manière ; ainsi les processus de dégradation seront toujours calculés à partir d'une équation de cinétique d'ordre 1 et ceux de sorption au moyen de l'équation de Freundlich. Toutefois, il n'en est pas de même pour la volatilisation, le ruissellement et les flux préférentiels. Les seuls changements notables d'un modèle à l'autre sont :

- le nombre de phénomènes décrits et notamment la présence d'un module de sorption-désorption lente;
- la conceptualisation du bilan hydrique.

Le bilan hydrique est calculé de 2 manières : soit à partir de la résolution de l'équation de Richards, soit au moyen d'un système capacitif avec une assimilation de la structure du sol à une série de réservoirs se vidangeant gravitairement les uns dans les autres. Les propriétés de rétention en eau des sols sont quant à elles :

- soit alimentées par des données de terrain spécifiques à la parcelle d'étude et mesurées en laboratoire à partir d'expérimentations longues et coûteuses ;
- soit calculées à partir de fonctions de pédotransfert qui permettent à partir de statistiques sur les propriétés de différents sols d'estimer les paramètres de conductivité hydraulique et de rétention en eau. Ces outils relient donc les caractéristiques du sol facilement accessibles (comme la granulométrie) aux propriétés hydrauliques.

Modèles	MACRO	PEARL	PRZM	GLEAMS	AGRIFLUX	LEACHP
Phénomènes	(Larsbo M. et Jarvis N.)	(Tiktak <i>et al.</i>, 2002)	(Carousel, <i>et al.</i>)	(Knisel, 2000)	(Larocque <i>et al.</i>, 1997)	(Huston <i>et al.</i>, 1992)
Transport de l'eau en milieu non saturée	Equation de Richards, Gravitaire dans les macropores	Equation de Richards	Modèle à réservoir	Modèle à réservoir	Equation de Richards	Equation de Richards
Transport des solutés	Convection / Dispersion, Convection dans les macropores	Convection / Dispersion	Concentration dans les réservoirs à chaque pas de temps	Convection		Convection
Ecoulements préférentiels	Oui	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	<i>Non</i>	Oui
Sorption	Equilibre Instantané, équation de Freundlich	Isotherme de Freundlich avec 2 sites : un avec équilibre instantané, l'autre avec une cinétique de premier ordre	Equilibre Instantané, équation de Freundlich	Equilibre Instantané, équation de Freundlich	Equation propre avec 2 sites	Equilibre Instantané, équation de Freundlich
Dégradation	Cinétique de premier ordre propre à chaque phase	Cinétique de premier ordre fonction de la température, la teneur en eau, et la profondeur	Cinétique de premier ordre fonction de plusieurs variables	Cinétique de premier ordre	Cinétique de premier ordre	Cinétique de premier ordre
Volatilisation	<i>Non</i>	<i>Non</i>	Equations de Fick et de Henry	<i>Non</i>	Oui	Oui
Métabolisme	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Ruissellement	<i>Non</i>	<i>Non</i>	Oui	Oui mais complexe (Nécessite de nombreuses informations)	Oui	Oui
Prélèvement par les plantes	Fonction de la transpiration des plantes	Oui	Fonction de la concentration dans les sols	Valeur empirique fonction du type de culture	Oui	Oui
Commentaires	Modèle mono dimensionnel	Modèle mono dimensionnel issu de 2 autres modèles PESTLA et PESTRAS, le bilan hydrique étant simulé par un autre modèle : SWAP	Modèle mono dimensionnel	Modèle mono dimensionnel, Mise en relation avec les pratiques culturales	Modèle mécaniste et Stochastique	Simulation de l'azote

Tableau 6 : Processus pris en compte dans les principaux modèles

4.1.1 Validation des modèles existants

Les modèles sont conçus pour des applications spécifiques locales et ne sont pas nécessairement transposables dans d'autres régions. Vanclooster et al. (2000), soulignent très clairement, lors d'un test sur 12 modèles, la grande variabilité des résultats d'un modèle à l'autre pour un même jeu de données et la grande variabilité induite par les utilisateurs eux-mêmes, ce qui démontre bien l'importance du choix des paramètres. S'ajoute à cela la variabilité des paramètres comme le K_{oc} ou le DT50, les incertitudes sur la connaissance de la structure et des processus dans la zone non saturée. L'objectif n'est pas de dresser ici un bilan alarmant des modèles présentés ci-dessus, mais plus de proposer, comme lors de toute modélisation, un bilan critique afin de s'appuyer sur un solide état des connaissances. Il va de soi que chaque modèle présente ses qualités propres et qu'il a été validé au moins à l'échelle du lysimètre. Gottesbüren *et al.* (2000), démontrent lors d'une étude de comparaison de modèles, qu'il est possible de prévoir à peu près convenablement les concentrations de molécules dans le sol avec MACRO, SIMULAT, LEACHP, mais en fonction des utilisateurs et des modèles, la variabilité des résultats reste importante.

Toutefois, l'ensemble des modèles a été essentiellement développé, à des fins agronomiques, pour décrire le comportement et le devenir des pesticides uniquement dans le sol afin d'apprécier la disponibilité en matière active efficace. Très peu d'études présentent aujourd'hui des résultats, que ce soit en laboratoire ou sur lysimètres, permettant de juger de la qualité et de comparer les performances de modèles en ce qui concerne les flux de pesticides parvenant au-delà de la zone racinaire. Une étude (Francaviglia, 2000) comparant les performances de 4 modèles (PRZM, VARLEACH, PELMO et GLEAMS) pour la prédiction du lessivage de pesticides dans le premier mètre du sol par rapport à des données provenant de lysimètres montre la grande difficulté à prévoir le flux issu du lessivage. Les lacunes sont attribuées à une mauvaise prise en compte des flux préférentiels et à l'aspect trop local des données. Les études menées jusqu'à présent démontrent que les modèles, en ce qui concerne la simulation des flux au-delà de la zone racinaire, sont dans l'ensemble équivalents.

Au final il apparaît que les travaux sont peu nombreux, et trop spécifiques, souvent limités à une parcelle voire à un lysimètre. Etant donné la grande variété des concepts et des paramètres entrant en ligne de compte, les résultats présentent une forte variabilité et aucun modèle ne semble émerger et le choix doit s'adapter à la spécificité du scénario que l'on cherche à modéliser.

4.1.2 Un modèle en particulier : LEACHP

Le modèle LEACHP nous semblait remarquable vis à vis de nos objectifs car il a déjà été validé, tant pour la partie hydraulique du sol (Dust et al., 2000) que pour le transfert au-delà de la zone racinaire (Gottesbüren et al, 2000). Ainsi, Gottesbüren présente une comparaison de six modèles confrontés pour simuler les concentrations de brome et d'isoproturon dans le sol, et souligne notamment la bonne adéquation du modèle LEACHP.

LEACHP est un ensemble de programmes permettant le calcul des transferts de flux verticaux d'eau et de soluté dans un sol à structure verticale. C'est un modèle déterministe à base physique. Le sol est représenté comme une succession de couche de 1 cm ayant des propriétés physico-chimiques homogènes. Les flux d'eau et de soluté sont simulés en résolvant l'équation de Richard à une dimension combinée avec une équation de convection dispersion. Ce modèle présente donc un système de bilan hydrique complexe. Pour la simulation des transferts de pesticides, il est considéré 4 phases : liquide, solide, sorbée et précipitée. Les principales transformations au sein du sol sont décrites comme suit :

- la sorption / désorption peut être simulée selon 2 équations au choix , à savoir soit de manière linéaire, soit selon l'isotherme de Freundlich ;
- le passage liquide-gaz est simulé par la loi de Henry ;

- la dégradation est simulée à partir d'une cinétique du premier ordre. Elle est pondérée par la température selon l'équation suivante :

$$T_{cf} = Q_{10}^{0.1 \times (T - T_{base})}$$

avec

T_{cf} = Coefficient de correction en température

Q_{10} = Constante

T = Température du milieu

T_{base} = Température de référence.

Ce modèle présente ainsi l'avantage d'être assez simple et donc facilement transposable, tout en conservant une base physique qui le rend très solide. Il est de plus, bien documenté au niveau des concepts utilisés, comme de sa structure informatique. Nous nous en sommes donc inspirés pour développer notre propre modélisation.

4.2. STICS-PHYTO

Les modèles existants sont essentiellement axés sur la dynamique des pesticides dans les sols et ne simulent que très rarement les transferts au-delà de la zone racinaire ou du moins n'ont pas eu la possibilité d'y être validés. L'objectif général étant de mettre en place un modèle intégré simulant les transferts de pesticides depuis le sol jusqu'aux eaux souterraines, susceptible d'être employé à l'échelle d'un bassin, nous sommes repartis d'un modèle simulant le transfert des nitrates déjà agencé qui offre un caractère opérationnel déjà éprouvé sur le bassin de la Seine (Gomez, 2002). Pour étendre l'utilisation de ce modèle au cas des pesticides, le choix s'est porté sur la modification de STICS (modèle agronomique) déjà spatialisé et couplé avec des modèles hydrologique et hydrogéologique. Cette approche apporte plusieurs avantages :

- bonne intégration du nouveau module STICS-PHYTO dans le modèle spatialisé, STICS ayant déjà été intégré pour la problématique des nitrates ;
- Utilisation d'un modèle agronomique déjà paramétré sur les caractéristiques du bassin de la Seine permettant de partir sur des bases conceptuelles solides et de pouvoir rester sur des bases simples quant à la modélisation des processus affectant les pesticides.

4.2.1 Présentation du modèle agronomique STICS

STICS est un modèle de fonctionnement des cultures au pas de temps journalier développé par l'INRA depuis 1996 (Brisson N. et al, 2002).

Ses variables d'entrées sont liées au climat, au sol, et au système de culture. Il fournit en sortie des informations sur la production agricole (quantité et qualité), l'environnement et l'évolution des caractéristiques du sol sous l'effet de la culture. L'unité de simulation est la culture où les grands processus simulés sont la croissance et le développement de la plante ainsi que les bilans hydriques et d'azote. STICS est avant tout un outil de simulation agricole.

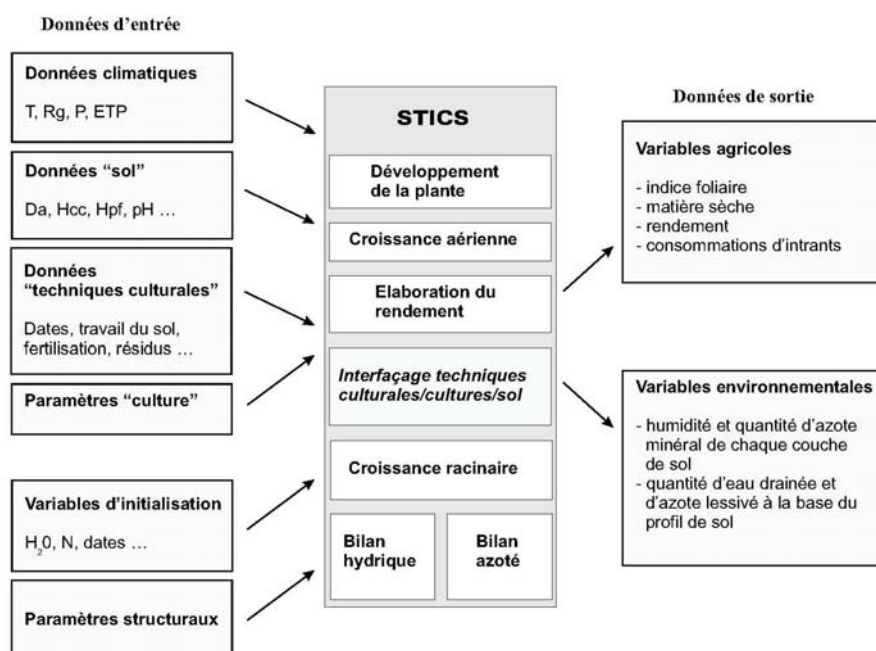


Figure 22: Schéma des fonctionnalités de STICS (Brisson N. et al, 2002)

Il nécessite différentes sources de données :

- i. Les données climatiques : température minimale et maximale, pluviométrie, évapotranspiration potentielle (ETP), rayonnement global ; l'ensemble de ces données devant être disponible au pas de temps journalier.
- ii. Les données pédologiques : il s'agit, pour l'ensemble du sol et par horizon, de l'épaisseur, masse volumique, teneur en eau à la capacité au champ et teneur en eau au point de flétrissement. Ces données sont distribuées sur des couches centimétriques empilées verticalement. Le sol est également renseigné par des données concernant l'albedo, la teneur en argile, en calcaire, en azote organique, etc.
- iii. Les paramètres de culture : données liées au développement de la plante et à ses réactions vis à vis de l'état hydrique du sol.
- iv. Les données de techniques culturales : semis, irrigation, travail du sol, etc.

Ce modèle reproduit de multiples processus de la croissance des plantes, de leurs interactions avec le sol et de transferts dans le sol. La *Figure 22* dresse un synoptique de ces processus. Nous considérons particulièrement le module hydrique qui est essentiel car c'est sur ce dernier que viendront se greffer les processus de transformations chimiques, physiques et biologiques affectant les produits phytosanitaires.

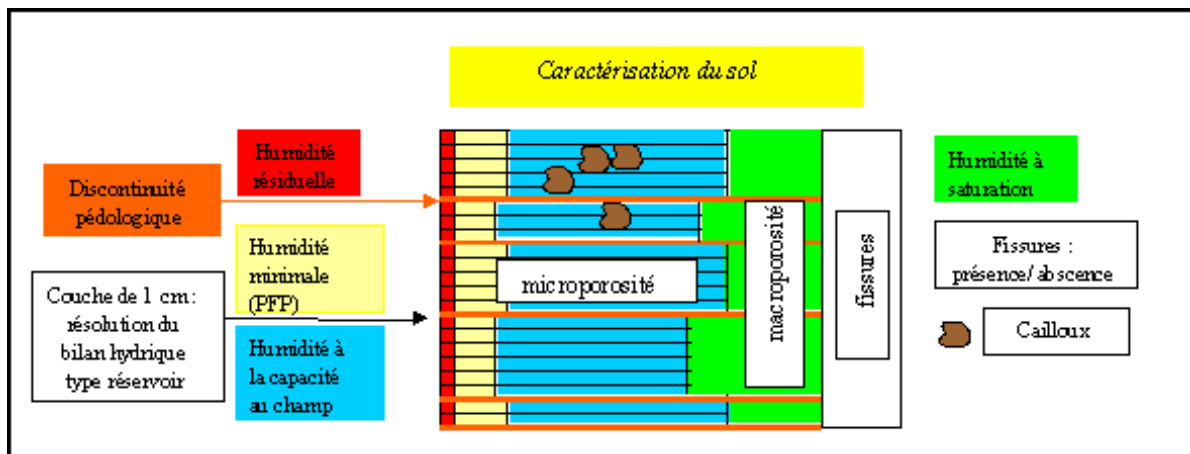


Figure 23 : Schéma du fonctionnement hydrique interne de STICS (Brisson N. et al., 2002)

La *Figure 23* représente le schéma du fonctionnement hydrique de STICS. Le transfert de l'eau dans le sol est effectué en utilisant le concept de réservoirs. L'évaporation est calculée à partir de l'évaporation potentielle et en fonction de l'eau réellement disponible. Puis l'évaporation réelle ainsi obtenue est attribuée dans le profil sol en fonction de la profondeur selon le concept du modèle LIXIM (Mary et al., 1999). Les apports d'eau (précipitation ou irrigation) remplissent les couches jusqu'à une valeur limite (qui est la capacité au champ) au-delà de laquelle l'eau peut circuler vers la couche inférieure. Le sol est ainsi décrit par couches élémentaires de 1 cm qui peuvent être rassemblées en plusieurs horizons (typiquement 5) distingués par leurs valeurs de densité apparente, d'humidité à la capacité au champ et d'humidité minimale. Ces horizons permettent de distinguer les hétérogénéités du sol lorsqu'elles sont connues, par exemple l'effet d'une couche de labour. Ce calcul de transfert d'eau intervient après le calcul de l'évaporation et de transpiration des plantes.

La représentation du sol et du bilan hydrique dans STICS permet de bien adapter de nouveaux modules pour le transfert de pesticides dans la mesure où la conceptualisation se rapproche de celle d'un modèle mécaniste. L'adaptation de STICS concernera uniquement la partie de transfert hydrique et ne considérera pas, au stade actuel de la recherche, une éventuelle interaction entre les molécules et la plante.

4.2.2 Conception et développement

La démarche consiste à développer un modèle simple qui puisse être renseigné à l'échelle d'un bassin versant. Cette approche a consisté à conserver les bilans hydriques de STICS en intégrant des nouveaux modules simulant la transformation et le transfert des produits phytosanitaires. La représentation du sol dans STICS est très semblable à celle de LEACHP (Huston et al., 1992) dont nous nous sommes inspirés.

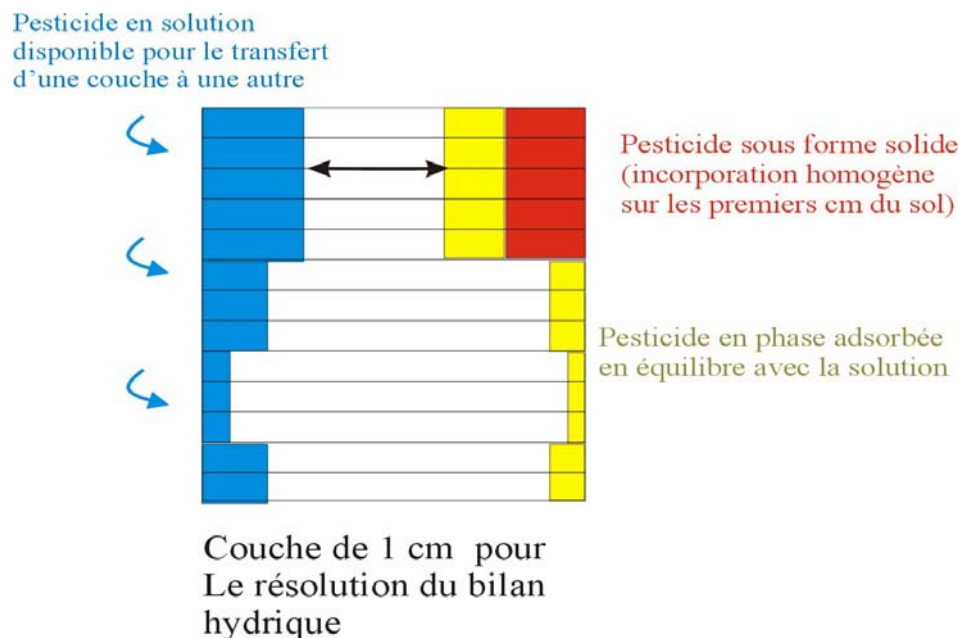


Figure 24 : Schéma de principe du fonctionnement de STICS-PHYTO

STICS-PHYTO est donc un modèle dérivé de STICS qui permet de simuler les transferts de pesticides lessivés à la base du sol. Ce modèle fonctionne au pas de temps journalier. Les pesticides au sein de STICS évoluent dans chaque couche de sol de 1 cm où ils peuvent subsister sous plusieurs formes et dans plusieurs sites. Ainsi, les pesticides se répartissent suivant les états et lieux suivants :

- en solution,
- sorbés sur un site d'échange de manière instantanée,
- sorbés sur un site où l'adsorption et la désorption présentent des limitations cinétiques (sorption/désorption lente),
- sous forme précipitée.

La phénoménologie prise en compte comprend, la simulation de la sorption/désorption instantanée et lente, la dégradation (fonction de l'humidité et de la température), la création de métabolites, ainsi que le transfert de l'eau et des solutés. La volatilisation est à l'heure actuelle écartée car, les molécules, atrazine et ses métabolites, auxquelles est voué ce modèle sont peu volatiles. En effet, les pertes liées à la volatilisation pour l'atrazine sont de l'ordre de 0,1% (Briand O. et al, 2003) ou bien encore 3% pour Schiavon (1992). Toutefois, les pertes par volatilisation peuvent être importantes dans d'autres cas, en particulier lors d'application au pulvérisateur, et devront être prise en compte dans une modélisation ultérieure.

a) La sorption / désorption

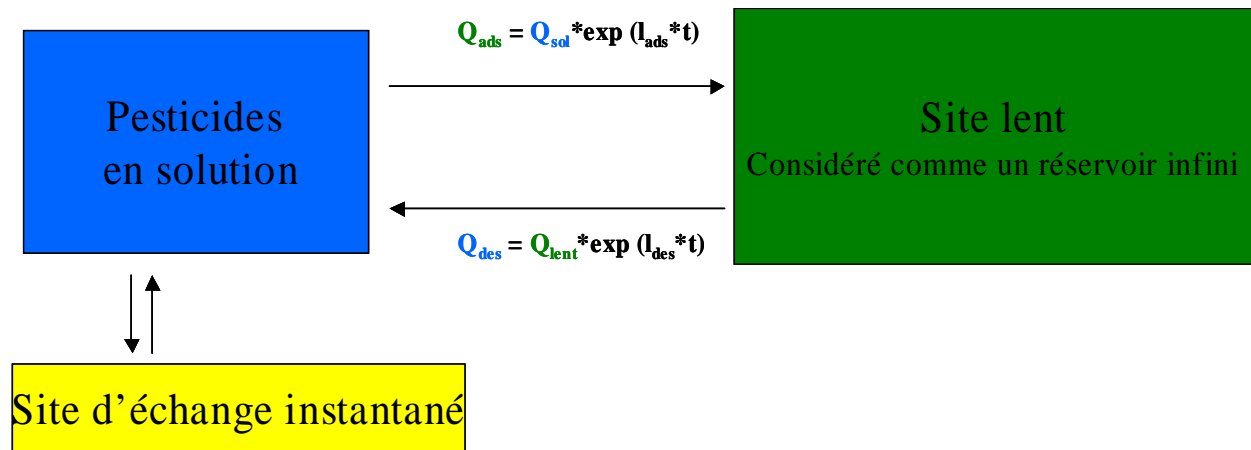


Figure 25: Schéma des processus de sorption/désorption simulés dans le modèle

Le modèle intègre deux sites de sorption, le premier où les échanges sont instantanés, le second où les échanges sont lents. Les deux réactions ont lieu en parallèle directement avec la molécule en solution. Pour les échanges entre « site instantané » et la phase liquide, les phénomènes de sorption/désorption peuvent être simulés par une loi de Freundlich (MACRO, GLEAMS...) dégénérant en équation linéaire pour le cas $n=1$, comme explicité au chapitre précédent.

Le site d'échange instantané se comporte comme ayant une capacité finie dans la mesure où la quantité sorbée ne peut dépasser la valeur à l'équilibre avec la solution saturée. Ainsi, le modèle résout l'algorithme suivant :

- Calcul de la quantité de pesticides présents dans une tranche de sol, qui est fonction de la quantité d'eau et de la concentration de la solution à laquelle s'ajoutent les pesticides en phase sorbée.
- Total = Humidité de l'horizon x Concentration en solution + ρ (densité apparente) x K_d x Teneur dans le sol
- Calcul du total maximal admissible pour une solution saturée et une phase adsorbée à l'équilibre qui en résulte.
- Comparaison du total et du total maximal. Si $T > T_{max}$, alors il y a précipitation de $T - T_{max}$, et la solution et le site de sorption instantané sont saturés. Si $T < T_{max}$, alors les deux phases sont mises à l'équilibre par une série d'itérations.

La modélisation du second site, siège de mécanismes cinétiques, repose sur une adaptation des processus lents tel qu'utilisés dans AGRIFLUX (Larocque et al., 1997). Ce site représente physiquement les sites les moins accessibles. Le site lent est considéré comme une zone de stockage infini où les produits adsorbés ne subissent plus aucune transformation. Les échanges se font uniquement avec les pesticides en solution. Ils y sont modélisés à partir de cinétiques d'ordre 1 avec des vitesses définies individuellement pour la sorption et la désorption. Ce module impose donc un retard dans le transfert. Une comparaison de simulations, réalisées avec un équilibre instantané d'une part et avec un équilibre régi par des cinétiques d'ordre 1 d'autre part, montre que cette seconde approche permet de mieux évaluer les transferts par lessivage (Ma *et al.*, 1996). Toutefois, il est difficile d'obtenir des paramètres quantifiés sur ce type de processus, et en première approximation nous utiliserons une constante d'adsorption lente pour l'atrazine de 107 (jours⁻¹) et une constante de désorption de 36 (jours⁻¹) utilisées par Larocque *et al.*, (1997) pour une simulation d'AGRIFLUX sous maïs.

b) La dégradation et la création de métabolites

STICS-PHYTO utilise une dégradation qui est représentée par une cinétique d'ordre 1 décrite par exemple pour LEACHP par Huston et Wagenet (1992). Il bien clair que la valeur de demi-vie est globale, intégrant de nombreux processus de dissipation. Ce modèle est appliqué aux pesticides en solution et sorbés sur le site 'instantané' que l'on suppose facilement accessible. Ainsi, à chaque pas de temps, pour chaque couche de sol et pour chaque compartiment, l'équation qui régit cette réaction est la suivante :

$$P_{estnew} = P_{estinit} * e^{(-kt)}$$

t = temps en jour

k = ln2 / temps de demi-vie en jour⁻¹

P_{estnew} = nouvelle quantité de pesticide

P_{estinit} = quantité initiale de pesticide

La constante de dégradation est de plus ajustée en fonction de la température. Baer (1996) décrit l'impact fort des changements de température du sol dans la dégradation. L'évolution des températures dans le sol provient du modèle STICS. Elle dépend des conditions de surface qui engendre une onde thermique journalière en fonction du milieu qui amortit plus ou moins la température.

La constante de dégradation est aussi ajustée de façon multiplicative en fonction du taux d'humidité du sol. Ainsi, en se référant aux paramètres définissant l'eau dans le sol dans STICS, si l'humidité est supérieure à l'humidité à la capacité au champ il n'y a pas d'ajustement. Si l'humidité est inférieure à l'humidité minimale du sol, la constante est nulle. Dans les autres cas :

$$W_{cf} = \frac{(h - h_{min})}{(h_{cc} - h_{min})}$$

où :

W_{cf} est la constante d'ajustement

h_{min} est l'humidité minimale

h_{cc} est l'humidité à la capacité au champ

h est l'humidité de la couche considérée

A titre d'exemple, pour une humidité minimale de 13 mm et une humidité à la capacité au champ de 27 mm la représentation graphique de la constante de correction est présentée *Figure 26*.

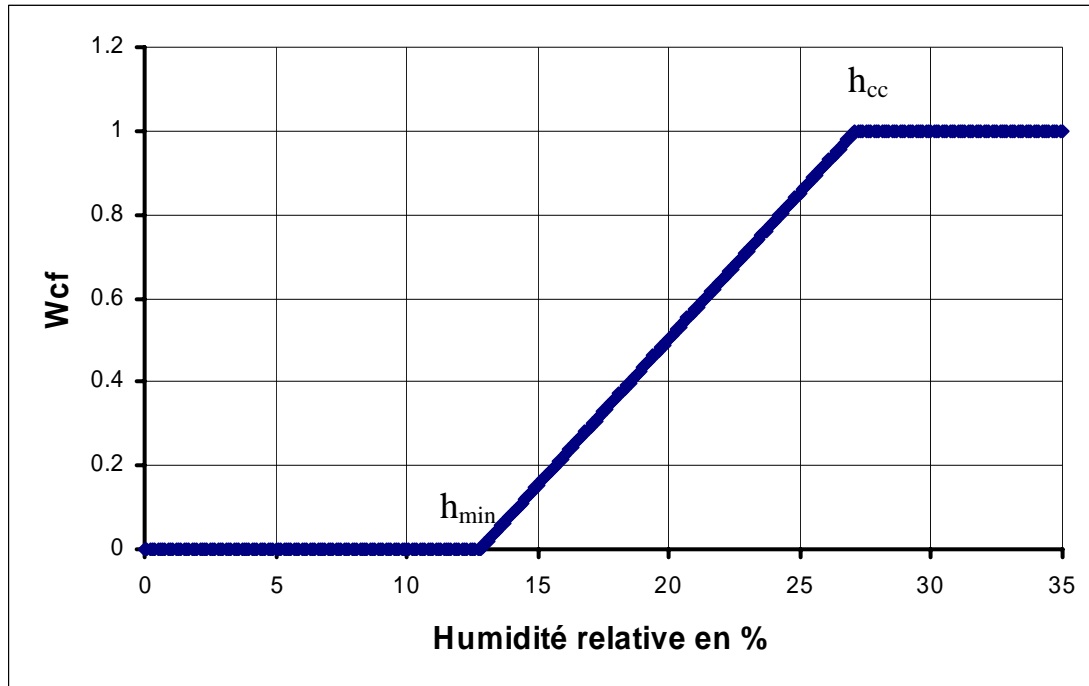


Figure 26 : Représentation graphique du facteur de correction en fonction de l'humidité

Le module de dégradation régit directement la création de métabolites. La quantité de molécule fille formée est exprimée par un pourcentage de la quantité de molécule mère dégradée; Ainsi, pour l'atrazine : $X\% \text{ DEA} + Y\% \text{ DIA} = Z\%$ de l'atrazine dégradée. Z peut être différent de 100 à cause des autres processus de dissipation. Les nouvelles molécules créées possèdent des propriétés chimiques qui leurs sont propres et se comportent donc comme de nouvelles molécules mères qui sont à leur tour dégradées.

c) Evolution des constantes de dégradation et de sorption en profondeur

Une observation importante est que les coefficients définissant la dégradation et la sorption/désorption ne sont pas constants en profondeur dans le sol. Ainsi, globalement, les constantes qui régissent ces processus décroissent avec la profondeur sous l'effet de la diminution de l'activité biologique et de la proportion de matière organique. Partant du principe que le modèle doit être facile à renseigner, et qu'il est compliqué d'obtenir des informations concernant les quantités de matière organique et d'activité bactérienne en profondeur à l'échelle du bassin versant, il a été choisi de simuler cette tendance de façon empirique. Ainsi, pour ajuster les paramètres de sorption/désorption instantanée, le K_d est considéré maximum jusqu'à la profondeur de labour puis décroît selon une fonction puissance jusqu'à atteindre une valeur de K_d limite qui ne dépend plus de la matière organique mais qui peut par exemple dépendre du contenu en argile de la couche. Ce type de décroissance est décrit et mesuré par Mouvet (1997). Les valeurs d'adsorption et la teneur en carbone organique ainsi mesurées depuis la surface du sol jusqu'au niveau piézométrique décroissent en

profondeur de manière très similaire. Coquet (2003) décrit des types de décroissance analogues dans deux profils de 5 à 12 mètres pour l'atrazine, l'isoproturon et le métamitron.

Le coefficient de dégradation qui est pondéré de la même manière avec toutefois des paramètres propres. Cette décroissance de la dégradation avec la profondeur a été observée, notamment par Jenks et al. (1998), suite à des mesures en zone non saturée où la constante de premier ordre est maximum entre 0 et 30 cm et minimum à partir de 2,70 mètres (où elle ne représente plus que 15% de la valeur maximum).

Pour ajuster cette correction, on définit ainsi plusieurs paramètres :

- La profondeur jusqu'à laquelle le coefficient atteint le maximum (soit un coefficient de correction égal à 100%).
- La profondeur à partir de laquelle le coefficient atteint le minimum. On considère le plus souvent que cette profondeur est de l'ordre de un mètre, probablement liée à la répartition de l'activité bactérienne.
- L'exposant de la fonction puissance (n) raccordant le minimum et le maximum.

Cet ensemble de paramètres permet déjà un grand nombre de combinaisons, depuis le profil homogène jusqu'à une courbe de décroissance du type présentée ci dessous.

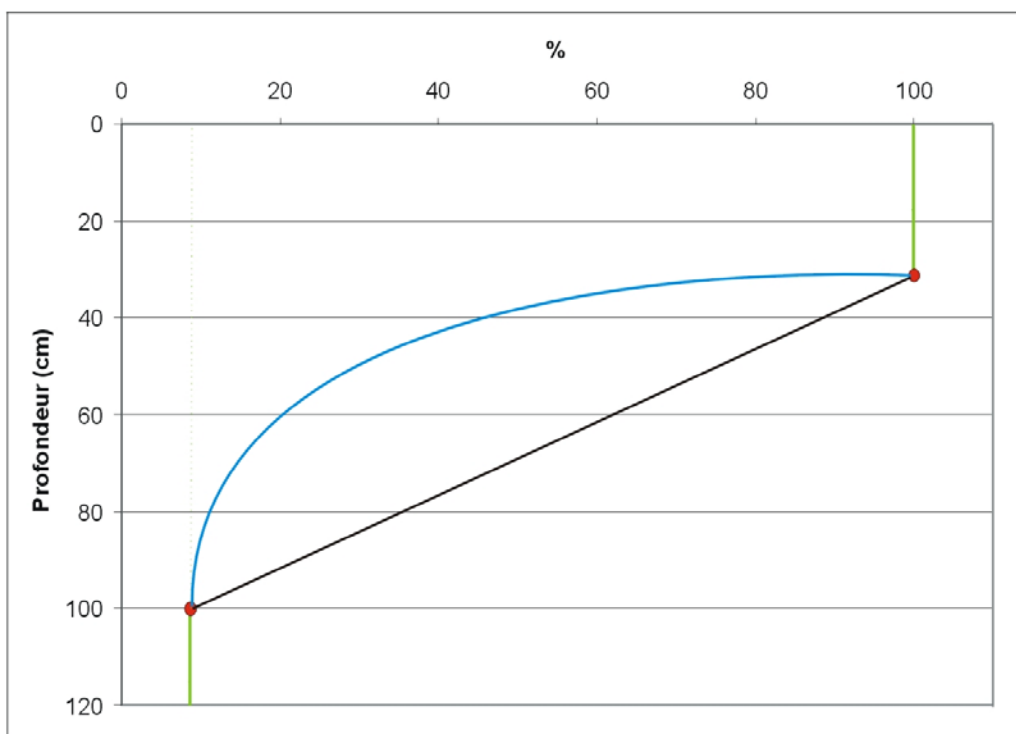


Figure 27 : Exemple de profil de correction du coefficient de dégradation ou de sorption/désorption en profondeur

Il a de plus été rajouté la possibilité de définir un profil spécifique dans le sol, soit à partir de données expérimentales, la régression entre les points étant supposée linéaire, soit en définissant pour chaque couche la valeur des constantes. Cet ensemble de choix ne complique pas la résolution

numérique mais offre la possibilité d'adaptation au modèle. La *Figure 28* présente est un exemple inventé de ce que peut être le profil ainsi déterminé.

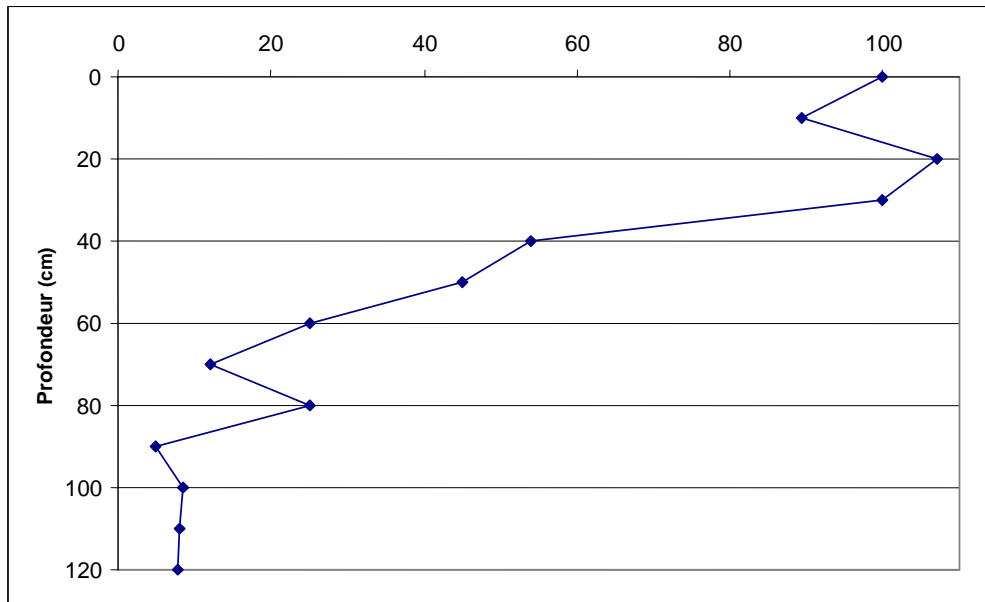


Figure 28 : Exemple de profil spécifique de coefficient de correction.

d) Transfert d'eau et de soluté au sein du sol

Le transfert des pesticides au sein du sol est assuré comme pour le transfert des nitrates par un modèle de type réservoir. Cette approche a été utilisée notamment par VanDerPloeg *et al.*(1995). La concentration de pesticides est ainsi calculée pour chaque couche de 1 cm par la relation suivante :

$$C_{Pest(iz)} = \frac{Pest(iz)}{HU(iz)}$$

où

$C_{Pest(iz)}$ = Concentration de pesticide en solution

$Pest(iz)$ = Quantité de pesticide dans la couche iz

$HU(iz)$ = Humidité volumique de la couche

A chaque pas de temps l'eau qui est transférée de la couche iz à la couche $iz+1$ délivre une quantité de pesticide qui est mélangée avec l'eau de la couche $iz+1$. L'eau en excès par rapport à la capacité au champ est drainée vers la couche $iz+2$ avec la nouvelle concentration (Mary *et al.* 1999).

e) Séquence de simulation

A chaque pas de temps, les pesticides peuvent être intégrés au sol sous forme solide sur une profondeur définie dans les paramètres d'entrée. Dès lors, ils sont dissous, dégradés et sorbés sur les deux sites (instantané et lent) et lessivés vers une couche inférieure jusqu'à atteindre la base du profil de sol. La séquence de simulation est la suivante :

Après le protocole de lecture des variables d'entrée, le modèle rentre dans une boucle journalière :

1 - Application du produit : Module « incorpor »

Le mode d'application est considéré sous une forme solide en équivalent de matière active. Le jour défini pour l'application, le pesticide est intégré en considérant un mélange homogène sur une profondeur choisie. Ainsi :

$$Q_{pest(iz)} = q_{pest}/profincorp$$

où q_{pest} est la quantité de pesticide appliqué en kg/ha et $profincorp$ la profondeur en centimètre sur laquelle est effectuée le mélange. Le pesticide passe dès lors en solution dans la limite de sa solubilité.

2 -Ajustement de la constante de dégradation en fonction de la température et de l'humidité

3 -Prise en compte des profils de dégradation et de sorption/désorption

4 -Résolution du bilan hydrique

Pour chaque couche, les modules suivants sont utilisés successivement :

- sorption/désorption instantanée et test sur la solubilité
- sorption/désorption lente
- dégradation des pesticides en solution et fixés sur le site de sorption/désorption instantanée
- apport et transfert d'eau et de pesticides depuis les couches voisines

4 -Stockage des données

Il est possible de stocker, à des dates choisies, les quantités de pesticides et les flux d'eau transférés au delà d'une certaine profondeur ainsi que des profils complets de concentration dans chacune des phases où se trouve la molécule.

4.2.3 Etude d'influence des paramètres

L'objectif de cette partie de l'étude est de mesurer l'impact des paramètres du modèle sur les quantités de pesticides transférées au delà de la zone sous racinaire.

Le protocole est le suivant :

- Le sol considéré est un sable limoneux de 80 cm convenant bien (de par ses propriétés hydrodynamiques) au lessivage de substance à la base du profil dans des temps assez courts ; le contenu en matière organique est de 1%.
- L'ensemble des paramètres est fixé à une valeur jugée moyenne, un paramètre dont on teste l'influence est modulé sur un intervalle en rapport avec sa variabilité connue. La molécule de référence est l'atrazine dans le cas d'une application unique de 1,5 kg/ha ;
- La simulation est effectuée au pas de temps journalier avec des conditions climatiques correspondant à la situation observée à Grignon en 1993, répétées trois années de suite. La

première année permet l'initialisation du profil hydrique du sol ; le pesticide est appliqué au printemps de la seconde année (mi-avril) ; la troisième année est utilisée pour examiner les conditions de lessivage des pesticides résiduels.

- Les corrections de la température sur la constante de dégradation et d'adsorption lente ne sont pas pris en compte dans un souci de simplification de l'interprétation des résultats.

Les paramètres initiaux sont fixés aux valeurs suivantes :

La *profondeur* d'intégration des pesticides est de 1 cm

Pour la sorption :

Valeur maximale de sorption $K_{ocinit} = 227 \text{ L.kg}^{-1}$

Valeur seuil de sorption $K_{ocmin} = 40 \text{ L.kg}^{-1}$

Profondeur jusqu'à laquelle K_{oc} est maximal = 30 cm (Jenks et al., 1998)

Profondeur au delà de laquelle K_{oc} est égal à sa valeur minimale = 80 cm

Exposant de la décroissance de K_{oc} avec la profondeur = 0.5

Pour la dégradation :

Constante maximale de dégradation $0,01 \text{ jours}^{-1}$ soit un temps de demi-vie de 67 jours

Constante minimale de dégradation $0,001 \text{ jours}^{-1}$ soit un temps de demi-vie de 640 jours

Profondeur jusqu'à laquelle la dégradation est maximale = 30 cm

Profondeur au delà de laquelle la dégradation est égale à sa valeur minimale = 80 cm

Exposant de la décroissance de la constante de dégradation avec la profondeur = 0.5

a) Influence de la dégradation

Les tests dont les résultats sont présentés ci dessous sont réalisés sur les paramètres affectant la constante maximale de dégradation.

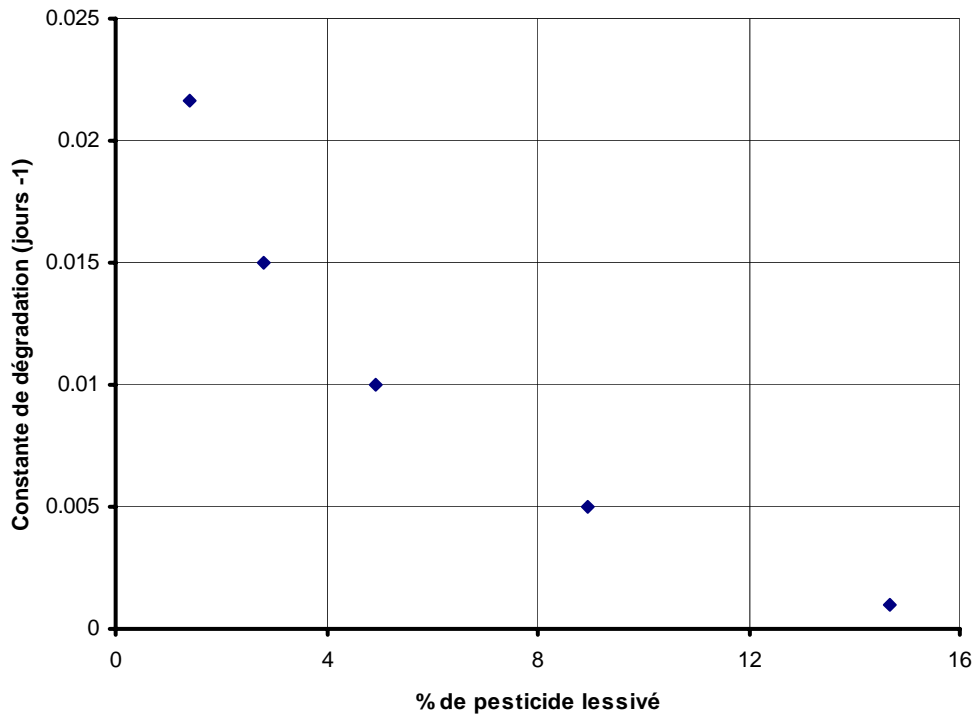


Figure 29 : Pourcentage de pesticide lessivé en fonction de la constante de dégradation

La Figure 29 présente la variation en pesticides lessivés sur les trois années de simulation pour des constantes de dégradation variables. Il est clair que la diminution de la constante de dégradation favorise le lessivage à la base du profil. Pour une valeur moyenne (correspondant à l'atrazine) de 0,01, le pourcentage lessivé est de l'ordre de 5 %.

La Figure 30 montre cette même variation mais en fonction de l'exposant de la fonction puissance. Plus la valeur est proche de 1 plus la dégradation est forte dans le sol. La variation autour de la valeur moyenne (pour de l'atrazine) est de plus ou moins 2 % sur l'intervalle considéré. De plus, la dégradation est mesurée pour une température donnée, ainsi il est utile d'observer l'impact de cette dernière. La figure ci-dessous présente les pourcentages de pesticide lessivé avec et sans prise en compte du facteur de correction relatif à la température du sol. Les variations sont le plus souvent de l'ordre de 0.5 % en moins.

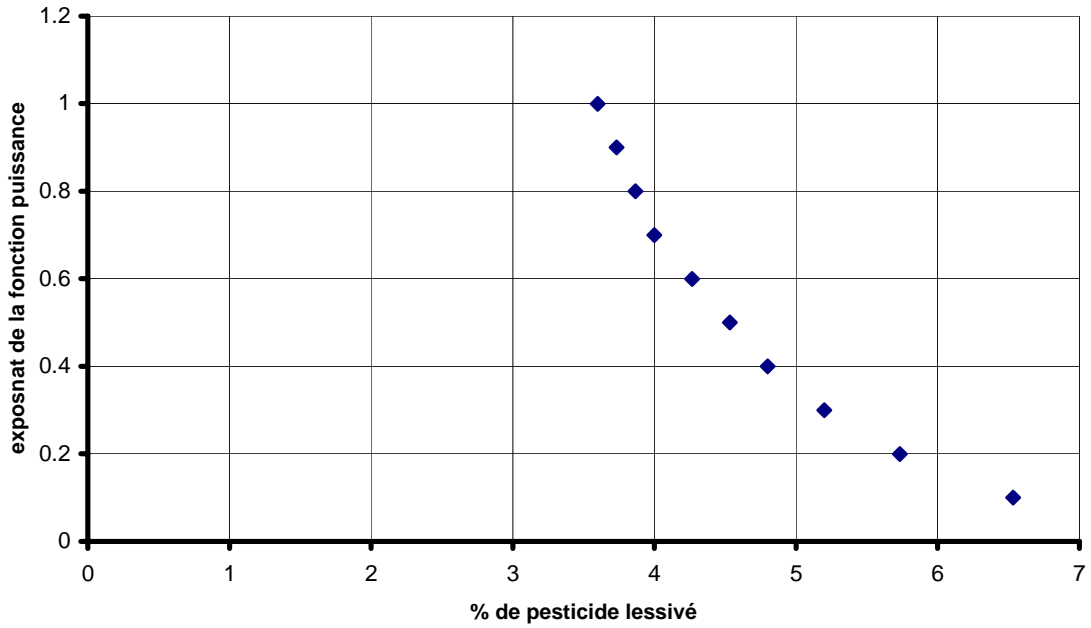


Figure 30 : Pourcentage de pesticide lessivé en fonction de l'exposant de la fonction puissance

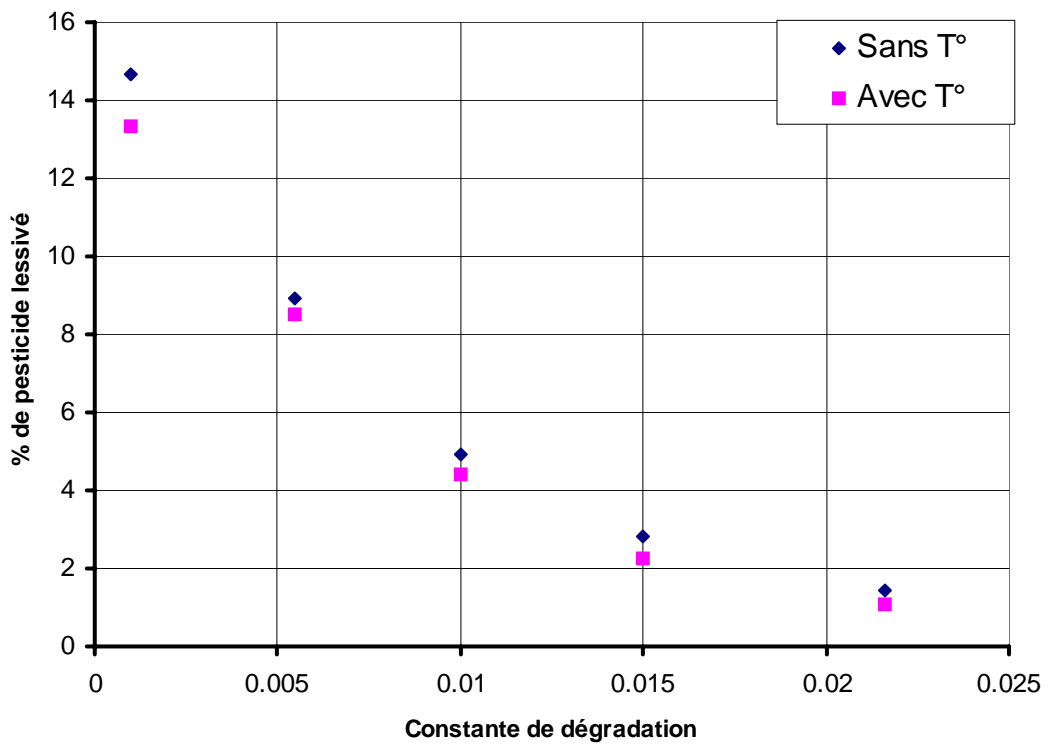


Figure 31 : Pourcentage de pesticide lessivé avec et sans prise en compte de la correction de température du sol

Il ressort bien que pour la dégradation, c'est bien le temps de demi-vie qui influe nettement sur les quantités lessivées. Par contre, l'impact de la température sur les pesticides drainés à la base du profil n'est que de 0.5% en moyenne.

b) Influence de la sorption

Comme pour la dégradation, le même type de test a été réalisé pour la sorption instantanée. Très clairement, ce type de sorption n'a que peu d'effet sur le lessivage des pesticides (*cf. Figure 32*). Ceci est tout à fait logique puisque seuls les pesticides en solution et en phase de sorption instantanée (donc rapidement mobilisables) sont affectés par la dégradation. Une sorption importante crée toutefois un retard au transfert. Ainsi la *Figure 33* présente le laps de temps nécessaire après la date d'application pour lessiver 99 % de ce qui peut l'être en fin de simulation, en fonction de la sorption.

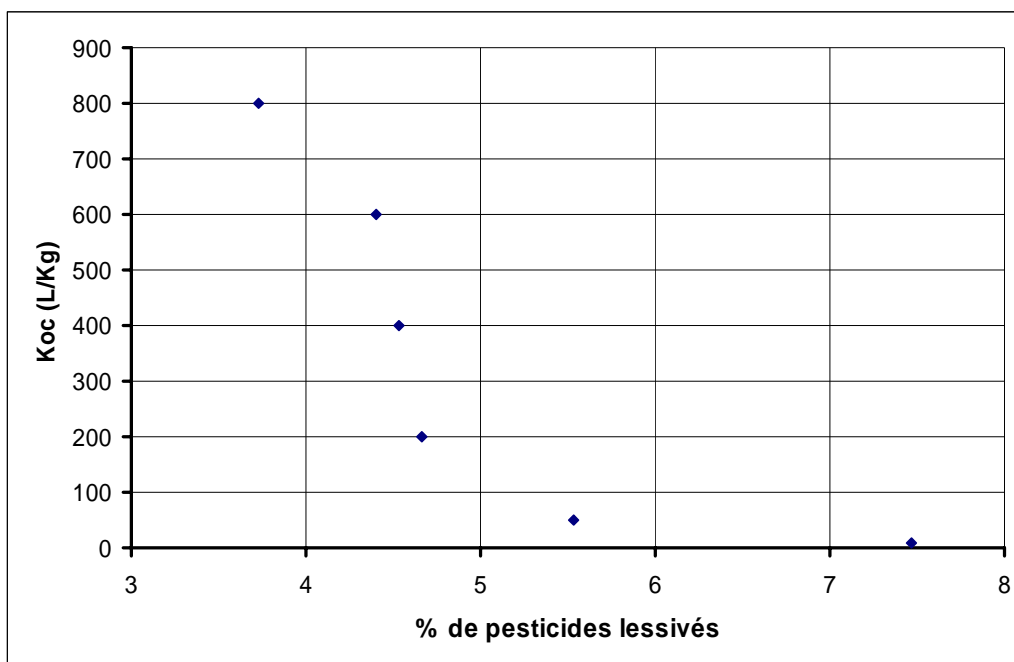


Figure 32 : Pourcentage de pesticide lessivé en fonction du coefficient de sorption

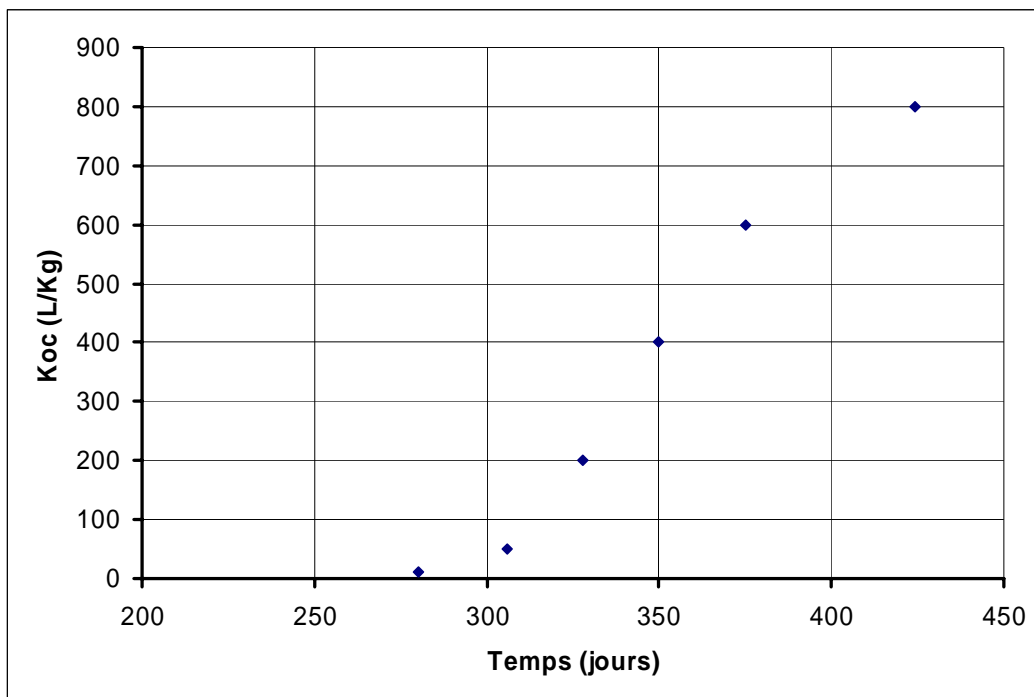


Figure 33 : Temps de lessivage complet pour différents coefficients de partage (K_{oc})

c) Impact des propriétés chimiques des molécules

L'objectif est d'étudier l'impact des propriétés chimiques utilisées par le modèle à savoir le temps de demi-vie et la constante d'adsorption. Il s'agit donc d'évaluer l'impact des deux paramètres combinés qui sont censés au sein du modèle représenter une molécule. Pour cela, il a été choisi de comparer 2 molécules présentant des risques de contamination des eaux souterraines différents : l'atrazine et l'isoproturon. Ces deux molécules possèdent respectivement des indices de GUS (Gustafson, 1989), de 3,51 et de 2,53, le premier indiquant un risque de lessivage élevé et le second un risque faible. Les intrants sont fixés comme pour les tests précédents et les paramètres utilisés sont les suivants :

Isoproturon :

$$K_{oc} = 120 \text{ L/kg} \quad T_{1/2} = 25 \text{ Jours}$$

Atrazine :

$$K_{oc} = 227 \text{ L/kg} \quad T_{1/2} = 63 \text{ Jours}$$

La Figure 34 présente les résultats du pourcentage de molécule lessivé en fonction de la quantité épandue.

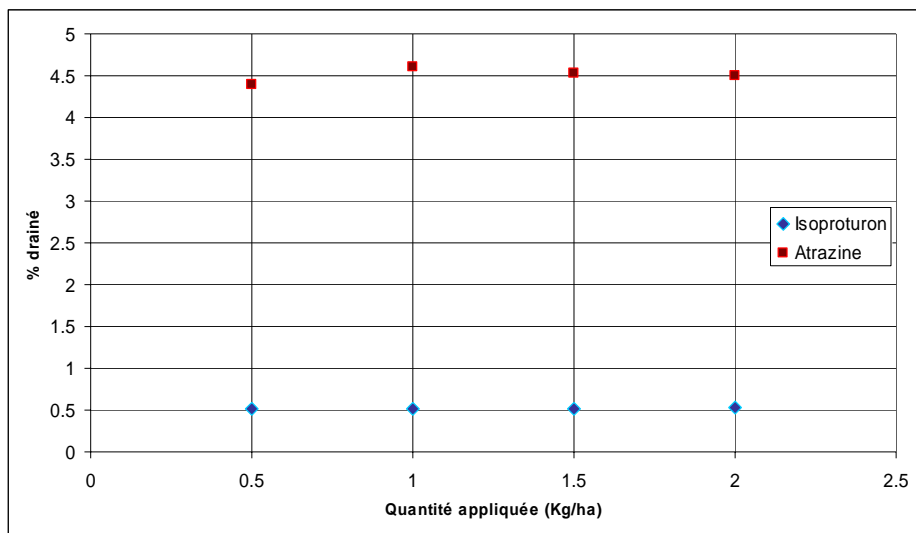


Figure 34 : Pourcentage de pesticides lessivés à la base du profil pour l'atrazine et l'isoproturon

On constate que, pour des valeurs traditionnellement utilisées en agriculture, le comportement de molécules distinctes est très différent vis-à-vis du lessivage. Il existe par exemple un facteur 10 entre le lessivage de l'isoproturon et de l'atrazine. On constate aussi, ce qui pourrait sembler paradoxal que le pourcentage lessivé est indépendant de la quantité appliquée ; ceci est une conséquence du modèle de sorption/désorption utilisé qui ne prévoit pas de saturation des sites instantanés. De plus, les quantités lessivées sont directement proportionnelles aux quantités appliquées. On mesure donc ici l'impact des propriétés chimiques de base des molécules. Le modèle prend donc bien en compte les spécificités de chaque matière active et la définition des seuls paramètres de sorption et de temps de demi-vie semblent suffire en première approche.

Ces différents tests montrent la très grande sensibilité des résultats fournis par le modèle aux différents paramètres. Les premiers résultats, si l'on s'attache à la quantité lessivée à la base du sol laissent à penser que le modèle est assez cohérent. En effet, si l'on prend les valeurs moyennes des paramètres, le pesticide lessivé représente un peu moins de 5 % de ce qui est apporté en surface. Il y a peut être une légère sur-estimation, si l'on compare aux travaux de Dousset et al. (1995) qui a notamment travaillé sur les quantités de pesticides lessivés à la base de différents sols. Mais là encore les paramètres locaux influent beaucoup, le sol est ici sableux et peu profond ce qui favorise nettement un transfert rapide. De plus, le modèle est aussi cohérent d'un point de vue chimique puisque les spécificités du pesticide semblent, dans ce cas, prises en compte. Toutefois, seule une validation de modèle par rapport à des données de terrain permettra d'évaluer sa véritable représentativité.

4.3. Validation à la l'échelle de la parcelle

Afin de valider le modèle nous disposons de données fournies par l'INRA Grignon. Il s'agit de prélèvements réalisés en plein sol à partir de micro-lysimètres installés dans la couche de labour, dans le cadre de la thèse de Baer (1996), où les résultats ont été analysés et confrontés avec d'autres modèles connus que sont LEACHP, PRZM, VARLEACH et CMLS II a été ainsi possible de confronter STICS PHYTO avec des données de terrain mais aussi avec des modèles reconnus.

4.3.1 Présentation du site d'étude et des modalités de simulation

a) Présentation de la parcelle expérimentale

Le champ d'étude est situé à Thiverval-Grignon (Yvelines,78) sur un plateau calcaire. Le sol y est limono-argileux et la nappe souterraine est à quinze mètres de profondeur. Sur le site ont été placés plusieurs lysimètres permettant des prélèvements de sol à différentes dates sur deux années consécutives. De plus, les mesures réalisées en laboratoire sur des échantillons du sol permettent de disposer des constantes de sorption/désorption, des temps de demi-vie ainsi que des caractéristiques du sol (granulométrie, matière organique...). Chaque année, un traitement en phytosanitaires est appliqué (en l'occurrence l'atrazine) dont les quantités et les dates d'application sont connues. Disposant de deux années de suivi sur un même sol, le choix a été fait d'utiliser la première pour le calage du modèle et la seconde pour la vérification.

b) Présentation des modalités de simulation

Les données de granulométrie et la classe du sol permettent, en se reportant aux travaux de Jamagne et al. (1977), d'estimer les paramètres d'humidité minimale, d'humidité à la capacité au champ et la densité apparente. Les autres entrées nécessaires sont soit issues de l'analyse pédologique, soit estimées en fonction du milieu. L'évolution de l'humidité du sol, rapportée au cinq premiers centimètres, ayant été mesurée *in situ*, il est possible de la comparer avec les résultats simulés par STICS. On constate que la simulation présente une grande variabilité liée au grand nombre de points représentés (pas de temps journalier). On note deux périodes de fort déficit hydrique estival reproduite globalement par le modèle. On note également pour la seconde période sèche une variabilité des mesures dont l'amplitude est en rapport avec celle simulée. Nous avons conscience qu'une validation de la modélisation du bilan hydrique sur le contenu en eau du sol et de surcroît dans les centimètres supérieurs est peut convaincante car cette grandeur est très sensible à l'hétérogénéité du sol que le modèle ne représente pas. Il aurait été préférable de disposer d'une variable plus globale tel que le flux percolant à la base d'un lysimètre. Une telle approche n'a pas été possible dans le cadre de notre travail mais a été réalisée de nombreuses fois lors de la mise au point de STICS par ses auteurs. Nous considérons que l'aptitude avérée de STICS à correctement représenter les flux d'infiltration, ainsi que les résultats globaux obtenus sur l'humidité du sol nous garantissent que le flux calculé est représentatif d'une certaine réalité.

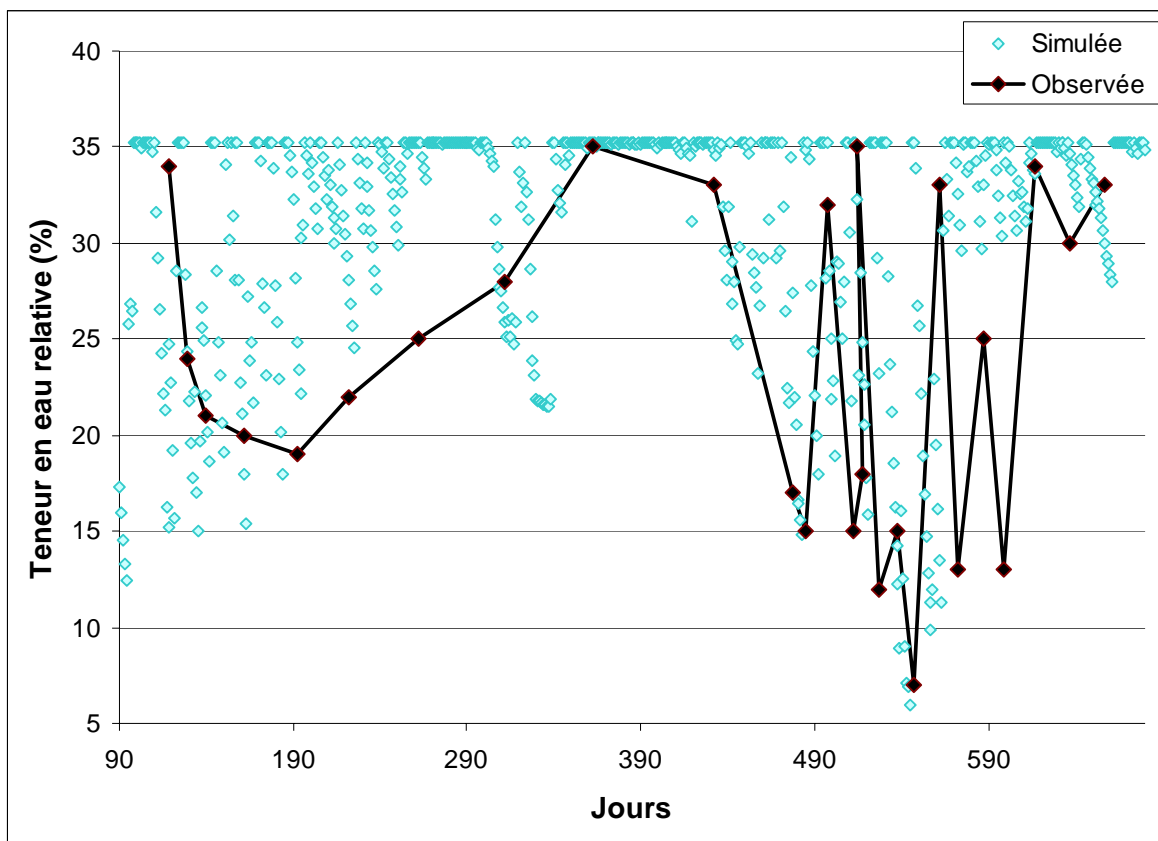


Figure 35 : Comparaison entre les teneurs en eau observées sur les lysimètres de Thiverval-Grignon et simulées par STICS

Ne disposant pas des quantités drainées à la base du profil de 30 cm il est toutefois possible de les comparer avec les simulations d'autres modèles. LEACHP et PRZM simulent un drainage de respectivement 37% et 23% des précipitations annuelles pour l'année 1993 et 32 et 20 % pour l'année 1994. STICS présente un drainage de 17% pour la première année et 26% pour la seconde ; même si la première valeur semble sous estimée par rapport aux autres modèles, la seconde se situe dans l'intervalle de variation. Ainsi, globalement, la simulation du bilan hydrique de STICS semble vraisemblable.

4.3.2 Résultats

Pour le premier traitement (22 avril 1993) la quantité d'atrazine appliquée par épandage au pulvérisateur à main est de $0,94 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. La valeur du K_d est de $0,7 \text{ L/kg}$. Le temps de demi-vie est estimé à 23 jours selon des mesures réalisés par l'INRA sur le sol étudié. L'application est considérée homogène et sans perte sur le premier centimètre. De plus, le profil expérimenté n'étant que de 30 cm les constantes de sorption et de dégradation sont considérées comme homogènes sur tout le profil.

Les profils ci-dessous au $n^{\text{ième}}$ jours après l'application présentent la quantité d'atrazine présente dans le sol (toutes phases cumulées) par tranche de 5 cm. La comparaison de la simulation et des données mesurées permet de dire que, dans ce cadre, le modèle rend assez bien compte de la dynamique de transfert et de dissipation de l'atrazine.

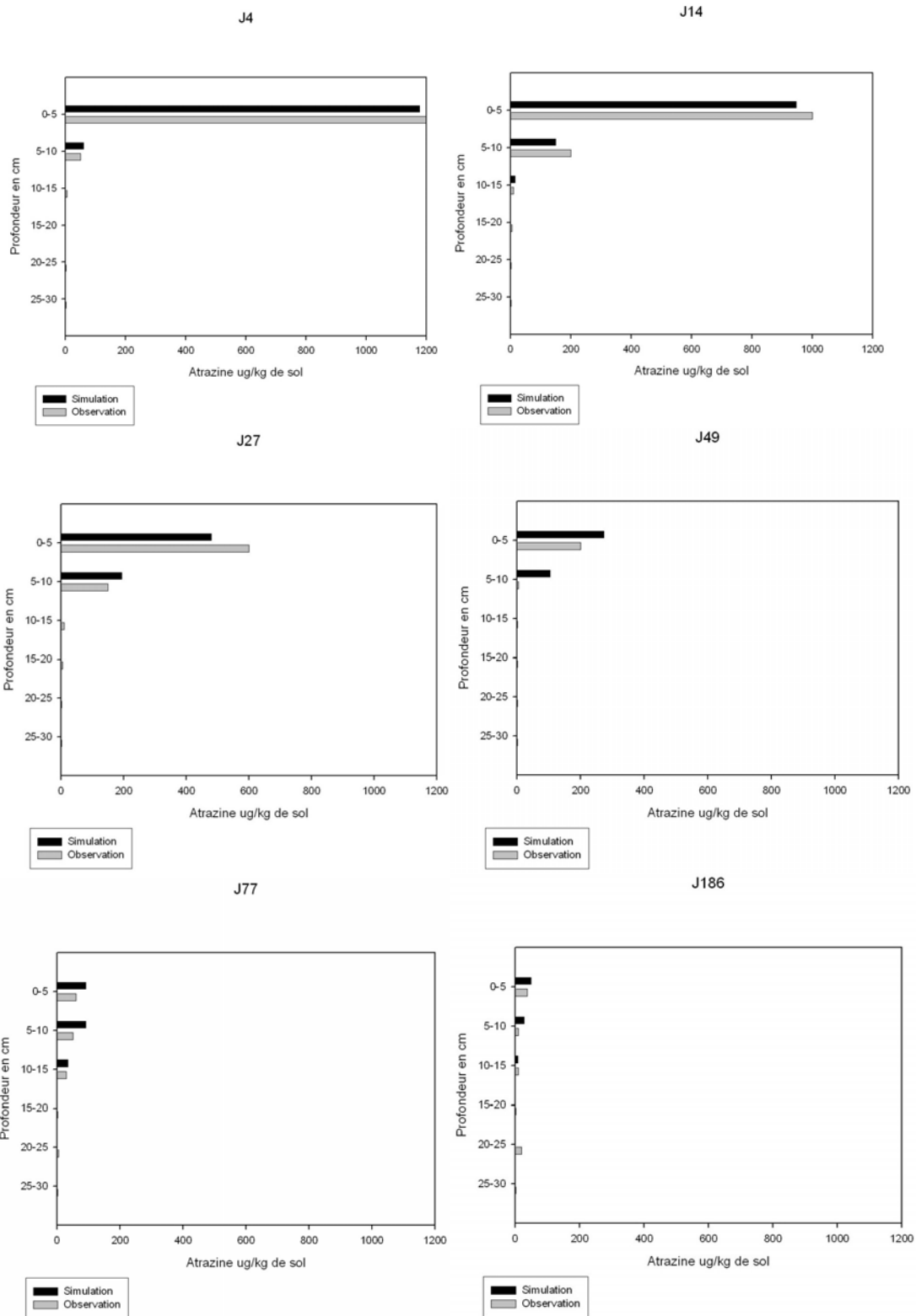


Figure 36 : Profil de sol par tranche de 5 cm, comparant les quantités totales d'atrazine à n jours après le traitement

De plus, la dissipation dans les 10 premiers centimètres du sol démontre l'importance du module de sorption/désorption lente (cf. Figure 37). En effet, une simulation réalisée sans prise en compte du site lent démontre clairement que, si la dissipation dans les premiers jours est satisfaisante, elle ne représente pas la réalité au delà de 150 jours où des pesticides subsistent encore dans le sol.

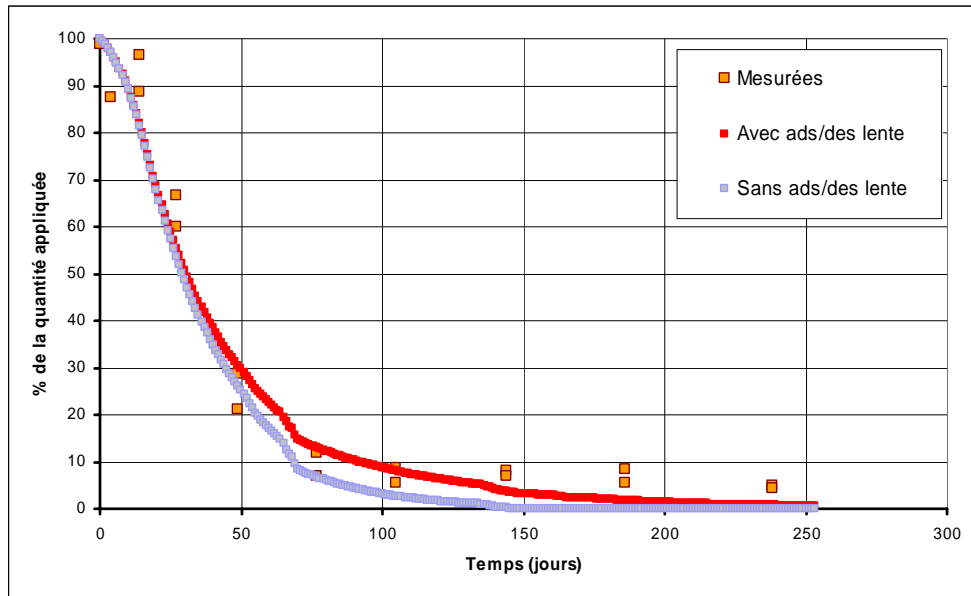


Figure 37 : Dissipation de l'atrazine dans les 10 premiers cm du sol.

A ce stade aucun calage n'a été réalisé. En ajustant uniquement les cinétiques de sorption/désorption lentes il est possible de mieux ajuster le modèle. La Figure 38 présente le résultat de cette simulation après calage manuel de ces paramètres qui reproduit beaucoup mieux la réalité.

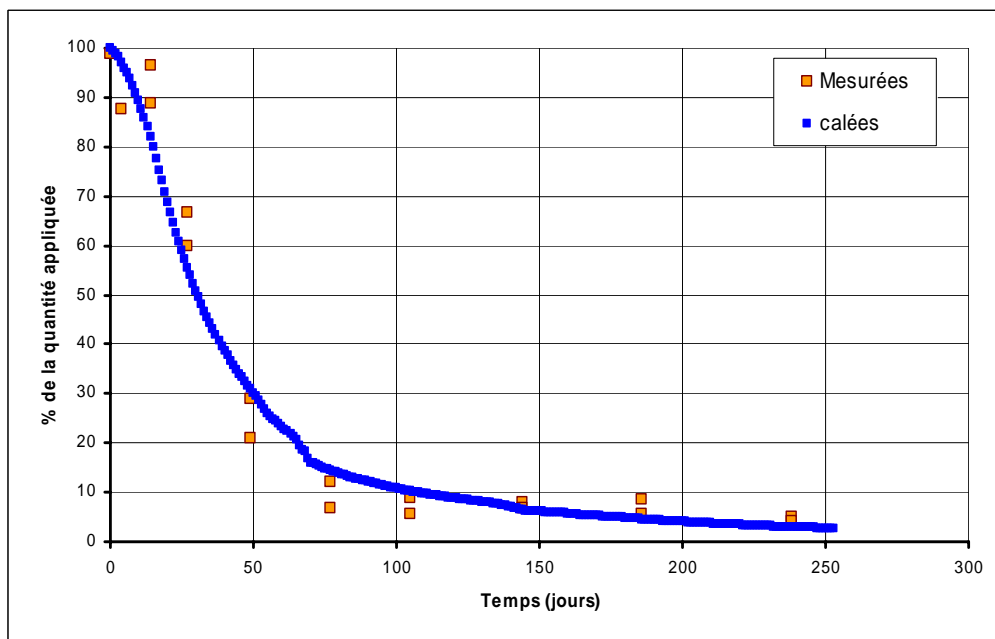


Figure 38 : Dissipation de l'atrazine dans les 10 premiers cm du sol après ajustement des paramètres (1993)

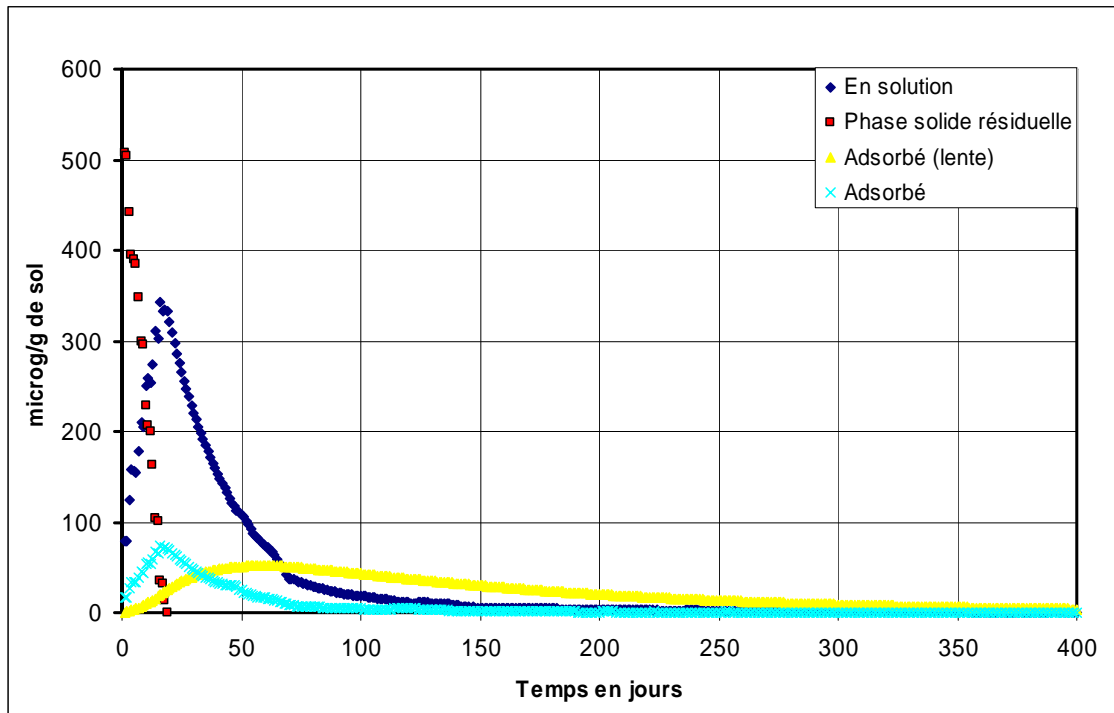


Figure 39 : Répartition de l'atrazine dans les différentes phases dans les 10 premiers cm (1993)

La Figure 39 présente la répartition de l'atrazine sous ses différentes phases. Il est ainsi mis en évidence le rôle important du phénomène d'adsorption/désorption lente.

L'année 1993 est un pseudo calage (puisque'un seul paramètre a été modifié) et il convient donc de réaliser une vérification sur l'année 1994 en utilisant exactement les mêmes paramètres que l'année précédente. Le résultat est présenté ci dessous et démontre une simulation satisfaisante. On peut noter que les points des premiers jours se placent très mal sur la courbe, nous pensons qu'ils ne sont pas représentatifs dans la mesure où il est illogique que des prélèvements immédiatement après la date d'application fournissent des valeurs inférieures à celles observées plus tardivement.

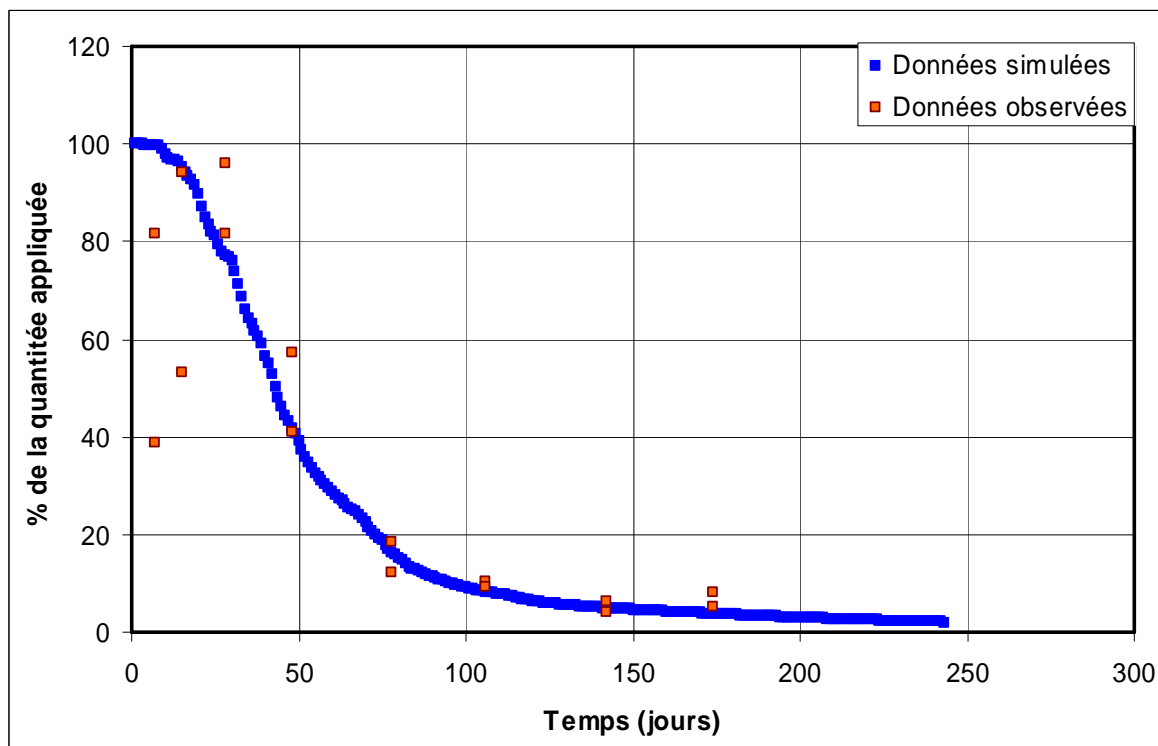


Figure 40 : Dissipation de l'atrazine dans les 10 premiers cm du sol en utilisant les paramètres calés sur l'année précédente (1994)

Dans ce cadre, la simulation de l'atrazine semble convenable, et ceci d'autant plus si elle est comparée à d'autres modèles. Ainsi Baer (1996) démontre clairement par une comparaison que les modèles PRZM, LEACHP, CMLS et VARLEACH simulent assez bien la dissipation des premiers jours, mais aucune des simulations n'a permis de conserver des quantités résiduelles au delà de 180 jours et bien souvent au delà de 150 jours. Ainsi même si les constantes de sorption/désorption lentes sont mal connues elle permettent un gain de performance non négligeable du modèle.

4.3.3 Simulations complémentaires

Au delà de cette validation pour l'atrazine, des simulations complémentaires permettent de tester le modèle sur d'autres cas. Il a ainsi été réalisé une simulation du comportement de la DEA (molécule fille de l'atrazine). Le résultat de la simulation est présenté ci dessous et est confronté aux données recueillies en 1993 sur le sol de Grignon. Même si les résultats sont assez satisfaisants, la simulation de la DEA pourrait être améliorée. En effet, les connaissances des propriétés chimiques des métabolites sont faibles et nous ne disposons pas de mesures *in situ* des paramètres physico-chimiques comme pour l'atrazine. Ainsi, nous avons dû caler la fraction d'atrazine donnant lieu à une dégradation en DEA. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une fraction de l'ordre de 10% selon la phénoménologie décrite précédemment.

La dissipation de la DEA est très liée au drainage, ce que les données semblent mettre en évidence en particulier entre les jours 60 et 145 où les quantités d'eau apportée en surface ne permettent pas de lessivage. On constate dans cette période une relative constance de la concentration dans le sol liée à l'absence d'exportation et même une légère augmentation due à la dégradation de l'atrazine. La Figure 42 montre les quantités de DEA créées à partir de la dégradation d'atrazine et présente les parts lessivées et dégradées résultantes.

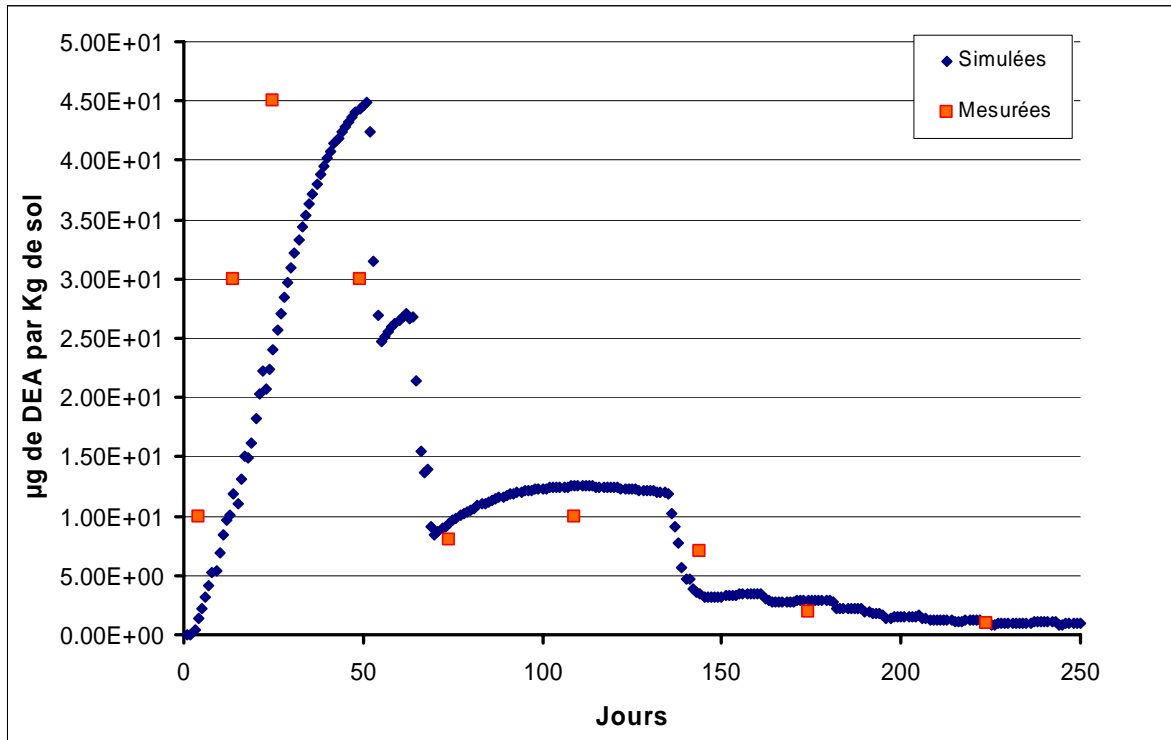


Figure 41 : Dissipation de la DEA dans les 10 premiers cm du sol (1993)

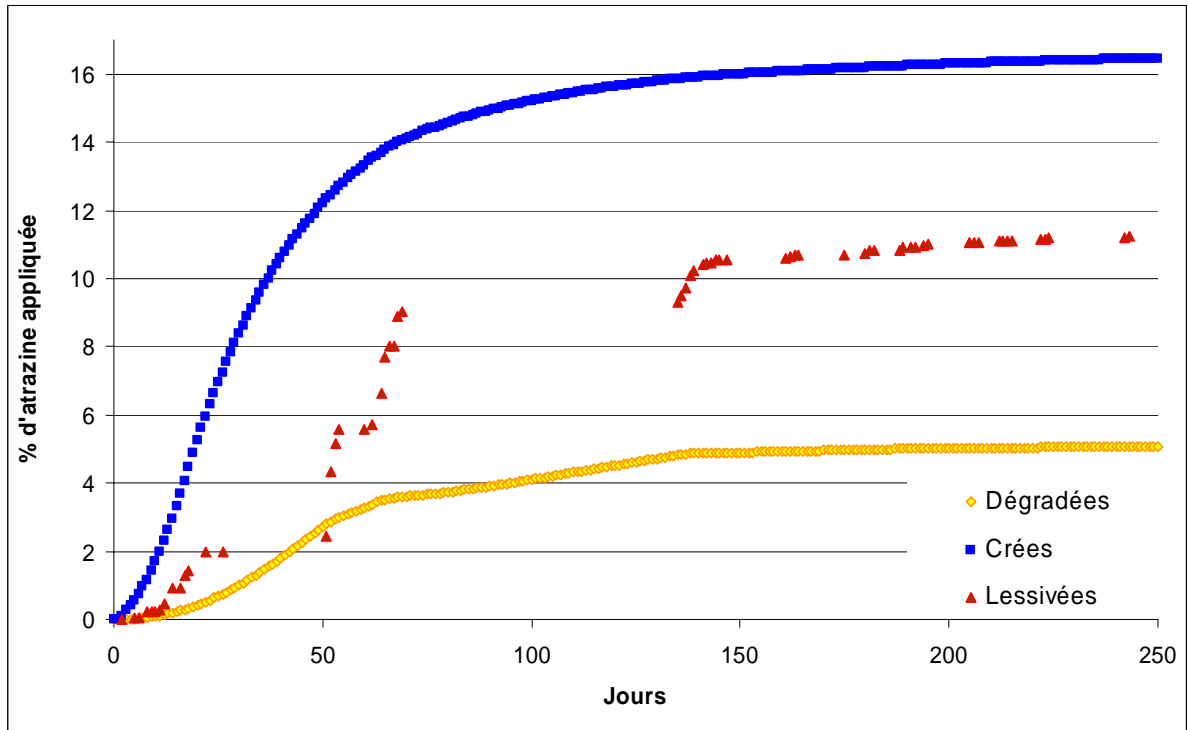


Figure 42 : Devenir de la DEA dans les 10 premiers cm du sol.(1993)

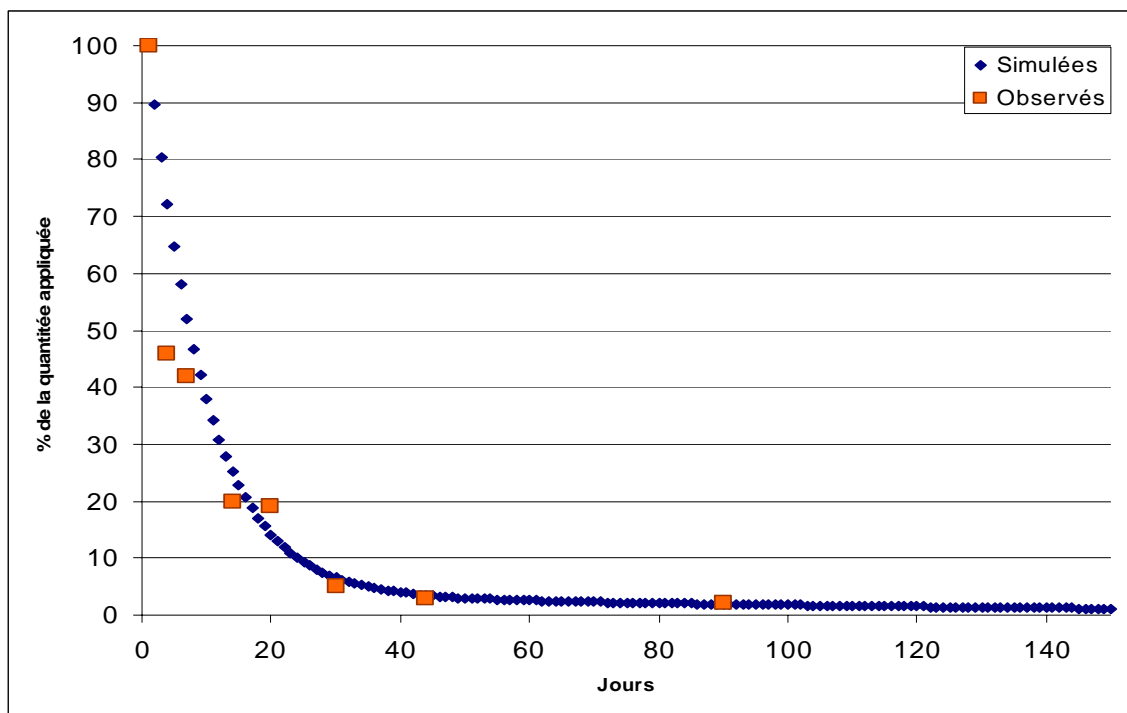


Figure 43 : Dissipation de la Sulcotrione dans les 10 premiers cm (1994)

La sulcotrione (utilisée comme herbicide) est appliquée sur le sol précédemment défini à raison de 0,36 Kg/ha.. Les paramètres physico-chimiques mesurés *in situ* sont les suivants :

- La solubilité est de 165 mg/l
- Le temps de demi-vie est de six jours
- Le K_{oc} est de 25 L/kg.

Sans calage et en utilisant les constantes de sorption/désorption lentes identifiées pour l'atrazine, le modèle présente une bonne dissipation de la molécule dans les premiers centimètres.

Cette simulation prouve que STICS- PHYTO peut s'adapter à d'autres molécules aux propriétés très différentes.

Cet ensemble de situations proposées à STICS-PHYTO montre que les conditions et les hypothèses émises permettent d'aboutir à un modèle cohérent qui, dans un cadre donné, a pu fournir des simulations satisfaisantes. Il est clair qu'il sera essentiel de tester ce modèle pour éprouver sa robustesse sur d'autres types d'expérimentations. Nous allons à présent utiliser STICS-PHYTO pour des simulations exploratoires sur le bassin de la Vesle, pour lequel:

- *La climatologie est analogue au site où a été validé le modèle*
- *Les simulations concernent l'atrazine*

5. Modélisation spatialisée sur le bassin de la Vesle

Une modélisation spatialisée des pesticides est essentielle. En effet, elle est recommandée par l'Union Européenne pour calculer les Concentrations Prédites dans l'Environnement (PEC) dans le cadre de l'homologation des matières actives. Pour les eaux souterraines, le contrôle est basé sur la concentration calculée en solution à un mètre de profondeur. Cette approche permet surtout une comparaison entre les différentes molécules en se basant sur les scénarios du groupe de travail FOCUS. Toutefois, ce type d'approche est difficilement transposable à l'échelle d'un bassin versant pour prédire l'évolution des concentrations dans les eaux souterraines, car les paramètres hydrologiques, hydrogéologiques, géologiques, pédologiques et agricoles ont une importance capitale pour la dissipation des phytosanitaires dans l'environnement.

Nous présenterons deux exemples d'application d'une méthodologie spatialisée avant d'aborder notre propre approche.

La première modélisation concerne l'estimation des pertes en nitrates et en pesticides sur le bassin hydrologique de Bruyères et MontBérault (Aisne). Cette étude conjointe entre différentes unités de l'INRA et la Chambre d'Agriculture de l'Aisne (ADEME, 2002) porte sur un bassin de 187 ha. La géologie y est constituée par une succession de sables, marnes, calcaires et sables disposés horizontalement. Le temps de séjour des eaux souterraines est très faible. Pour partie, l'objectif de cette étude a été d'évaluer les quantités de produits phytosanitaires transférées au-delà de la zone racinaire. Le sol y a été caractérisé et il a été établi sa capacité à minéraliser les différentes molécules. Là encore les auteurs ont remarqué une grande variabilité spatiale. Le modèle utilisé est CMLS (Nofzinger et Hornsby, 1994) pour le calcul des flux parvenant à la base du sol. Les valeurs de K_{oc} et de $T_{1/2}$ sont issues de la littérature et le modèle a fonctionné selon deux scénarios, d'une part en considérant des valeurs de $T_{1/2}$ et de K_{oc} moyennes, et d'autre part en considérant une valeur de $T_{1/2}$ maximale et un K_{oc} minimal afin d'augmenter le risque de lessivage. Quel que soit le scénario tous les pesticides (sauf un, le chloryralid) ont été complètement dissipés avant d'atteindre la base de la zone racinaire. Les aquifères sont donc très peu vulnérables, ce qui semble cohérent avec les observations de terrain. Toutefois, certaines sources du bassin versant présentent quand même des concentrations en atrazine, que les auteurs attribuent à des apports localisés par voies préférentielles.

La seconde modélisation concerne une application du modèle Pearl, dénommé Geoparl pour sa version spatialisée. L'étude a porté sur une estimation des transferts de phytosanitaires en Hollande (Tiktak et al., 2002). A partir de 6405 points répartis sur le territoire, il a été évalué les risques de contamination des aquifères à partir des propriétés des molécules. Le modèle Pearl a ainsi été spatialisé à l'aide d'un SIG. Les concentrations dans les aquifères sont prédites en calculant le rapport entre le flux de phytosanitaires sortant de la zone racinaire et le flux vertical dans la nappe généré par l'écoulement. Il ressort de cette étude qu'il est très difficile de prévoir les concentrations dans les eaux souterraines uniquement à partir des propriétés chimiques des substances actives considérées. Il existe de plus une forte surestimation des valeurs et, même l'ajout de la zone non saturée et des processus associés ne suffisent pas à réduire suffisamment les concentrations (Tiktak et al. 2004).

Il semble ainsi très difficile d'estimer les concentrations en phytosanitaire dans les aquifères. Toutefois ces études considèrent des transferts monodimensionnels et l'historique des pratiques agricoles n'est pas nécessairement bien connu. Pour tenter d'améliorer ces aspects, nous avons entrepris une modélisation des transferts de phytosanitaires à l'échelle du petit bassin versant de la Vesle en intégrant l'ensemble des concepts que nous avons identifiés au chapitre 2.

5.1. Le bassin de la Vesle

5.1.1 Présentation du bassin

Le bassin de la Vesle, situé en Champagne Crayeuse, a été choisi pour tester le modèle sur une unité de gestion réaliste. Ce bassin a été retenu pour plusieurs raisons :

- Il s'inscrit dans un partenariat avec le programme AQUAL où des unités de recherche l'Université de Reims créent une dynamique de recherche permettant de s'intégrer dans une démarche pluridisciplinaire visant à l'amélioration de la qualité des eaux souterraines.
- La structure géologique est somme toute assez simple avec l'aquifère de la craie (Crétacé) dominant majoritairement le bassin, surmonté au niveau de la montagne de Reims par des formations tertiaires (cf. Figure 44).
- Il n'existe que deux types de régions agricoles (PRA), la première présentant une dominance de grande culture, en particulier à l'amont du bassin, l'autre viticole, implantée sur le flanc nord de la montagne de Reims.

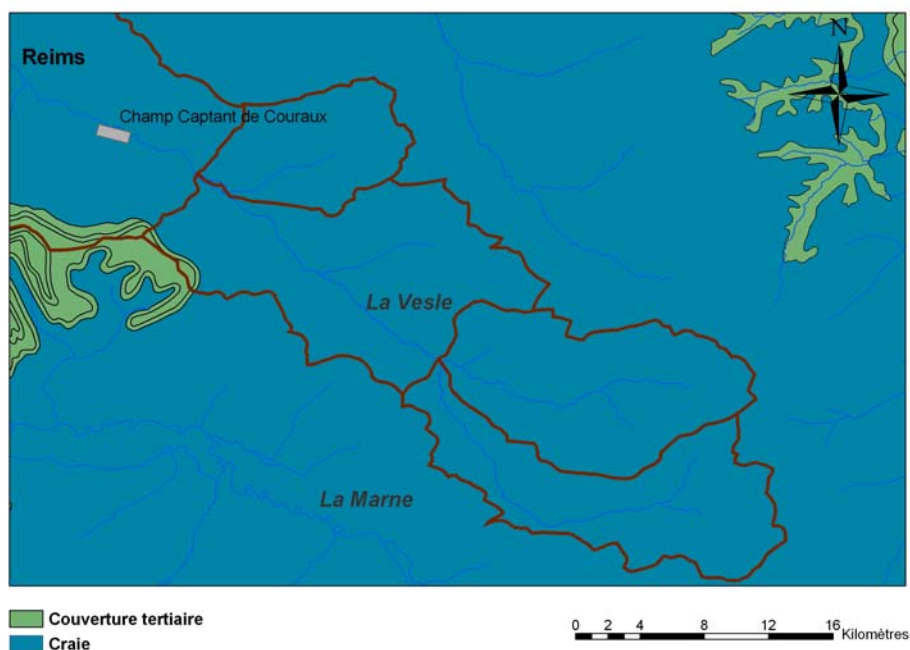


Figure 44 : Carte géologique du bassin versant de la Vesle

La zone d'étude comprend toute la partie du bassin en amont de Reims. Cette zone est d'une surface de 607 km² (environ 50 km de long, 12 km de large) dans laquelle sont intégrées totalement ou partiellement 58 communes. L'intérêt de la zone d'étude est de limiter la diversité des pratiques agricoles, et de considérer la partie du bassin qui recharge, directement ou indirectement les champs captant de Couraux (cf. Figure 44) où est prélevée l'eau potable pour l'agglomération de Reims. Le bassin de la Vesle subit un climat de type océanique à tendance continentale. La pluviométrie moyenne annuelle y est faible, comprise en fonction des années entre 550 et 770 mm.

L'ensemble de la zone d'étude est donc assez simple puisque la craie sénonienne couvre l'ensemble de la zone d'étude hormis une légère couverture tertiaire sur le flanc de la montagne de Reims. Cet ensemble est constitué d'une succession de sables, d'argiles et de marnes de faible épaisseur. Il y existe toutefois des aquifères de faible extension dans les sables présentant des résurgences par des sources au contact des argiles comme à Chigny les Roses. De plus, des formations alluviales liées à la Vesle s'étendent en fond de vallée.

Les sols présents sur le bassin sont les suivants :

- Sur la craie, 75 % du bassin est occupé par des rendzines. Ces sols sont caractérisés par un unique horizon A, très développé, reposant directement sur la roche mère. D'un point de vue granulométrique, ils sont composés en moyenne d'un pourcentage équivalent de sables, de limons et d'argiles.
- Sur les alluvions anciennes, en fond de vallée, ce sont toujours des rendzines mais plus poreuses, très humides.
- Sur les formations tertiaires, ce sont des sols bruns calcaires plus ou moins matures et avec des profondeurs très variables.

L'aquifère de la craie possède une forte porosité, de l'ordre de 40 %, mais la porosité efficace n'excède que très rarement 5%. Il est difficile de cartographier les hétérogénéités spatiales de ce type d'aquifère et nous le considérerons comme homogène. La transmissivité varie entre 10^{-2} m²/s au niveau des cours d'eau (en raison de l'altération plus forte) et 10^{-6} m²/s sous les plateaux. Les aquifères occupant les formations tertiaires n'ont que peu d'extension et ne seront pas considérés pour cette étude. Les relevés piézométriques dans la craie montrent un écoulement dirigé en majorité vers les cours d'eau du bassin de la Vesle. Toutefois le BRGM montre qu'il existe une structure de drainage importante vers la Marne variable en fonction de la fluctuation de la limite du bassin versant souterrain.

Le réseau hydrique est simple. La Vesle est le cours d'eau le plus important et se situe en position drainante par rapport à la nappe. Il existe toutefois, un canal reliant la Marne à l'Aisne et traversant la zone d'étude. Ce canal perturbe le fonctionnement naturel du bassin et produit des fuites qui viennent alimenter la Vesle et la nappe.

5.1.2 Campagne d'analyse des eaux souterraines

Afin de mieux comprendre l'impact de la pollution par les pesticides et son mode de transfert au sein des eaux souterraines, l'Agence de l'Eau Seine Normandie (Direction du secteur de Compiègne) a financé une campagne d'analyse dans le cadre de cette recherche. L'objectif de ces analyses était de disposer d'un suivi à pas de temps fin pour mieux appréhender :

- les temps de transfert
- l'impact des saisons
- la variabilité des concentrations en pesticides à l'échelle d'un « petit » bassin

Il a donc été réalisé un suivi mensuel sur 16 captages d'eau souterraine et deux points du réseau superficiel sur la période de novembre 2003 à février 2005.

a) Molécules et paramètres suivis

Les paramètres physico-chimiques classiquement liés au contexte agricole

Ammonium, Nitrites, Nitrates, MES, turbidité et phosphore.

Les ions azotés et le phosphore sont indicateurs de pollutions agricoles. La turbidité permet notamment de vérifier s'il existe des transferts rapides.

Les pesticides

Les substances qui ont été mesurées, ont été choisies en fonction des recommandations du rapport Fredonca et après consultation des acteurs locaux (DDASS). Globalement le rapport Fredonca (2001), qui s'intègre dans un programme d'amélioration de la qualité des eaux du champ captant de Couraux précise que, l'atrazine et ses produits de dégradation (déséthyl-atrazine, déisopropyl-

atrazine), la simazine, le diuron et le terbuméton sont les molécules les plus fréquemment détectées dans les eaux souterraines du champ captant de Couraux. Il s'agit uniquement de substances herbicides qui appartiennent toutes à la famille chimique des triazines, à l'exception du diuron.

Les phytosanitaires mesurés sont les suivants :

- Les triazines (atrazine, simazine, déséthylatrazine, déséthylsimazine, terbuthylazine, terbuméton, secbuméton, desmétryne, cyanazine, l'alachlore)

Parmi ces molécules, compte tenu du contexte agricole du bassin de la Vesle, on s'intéresse plus particulièrement :

- à l'atrazine, herbicide du maïs : c'est la molécule la mieux connue, tant pour la molécule mère que pour ses métabolites. C'est aussi la molécule qui présente les valeurs les plus significatives dans les eaux souterraines. On recherche également ses métabolites la déséthyl-atrazine et la déisopropyl-atrazine.
- au terbuméton, molécule très utilisée pour la vigne, aujourd'hui abandonnée elle encore est retrouvée fréquemment dans les analyses d'eau souterraine en région viticole.

- Les phényl-urées (diuron, isoproturon, chlortoluron, linuron)

Parmi ces molécules, on recherche préférentiellement :

- l'isoproturon : première molécule utilisée pour le désherbage des céréales, elle est détectée à plus de 0,1 µg/l dans 60 % des prélèvements en France.
- le diuron : c'est également un pesticide à usage non agricole retrouvé dans les eaux souterraines.

- Les organochlorés (HCH alpha, bêta et gamma, aldrine, dieldrine, endrine, chlodane, endosulfan alpha et bêta, heptachlore, heptachlore époxyde, métolachlore, métazachlore, DDT op' et pp' DDE op' et pp', DDD op' et pp', hexachlorobenzène (HCB), PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180, Lindane). Ces molécules ont toutes été interdites du fait de leur caractère toxique. La recherche de ces molécules a donc pour objectif de voir si 10 ans après l'arrêt de leur utilisation, ces dernières sont encore retrouvées dans les eaux souterraines.

On s'intéresse plus particulièrement aux molécules suivantes :

- Le métolachlore (organochloré), herbicide très utilisé sur la vigne
- le lindane (organochloré), insecticide très utilisé autrefois. Le lindane a été abandonné en 1999 du fait de sa toxicité et de ses temps de rémanences de 10 à 20 ans.

L'alachlore, dérivé des amides, autre herbicide du maïs, remplaçant de l'atrazine a également été analysé

b) Les points de prélèvements

Les analyses ont été réalisées de manière assez homogène sur le bassin, ce dernier présentant un contexte agricole et une occupation des sols très variée. Ainsi, si l'amont du bassin est occupé par des grandes cultures, le reste est moins homogène. En effet, la rive droite est occupée pour un tiers par des zones forestières et un camp militaire où les apports en pesticides sont supposés nuls. La rive gauche est plus hiérarchisée avec dans sa partie amont une zone de grande culture et dans sa partie aval, une répartition étagée avec d'amont en aval : une zone de prairies, une bande de vignobles, une zone de grandes cultures et en fond de vallée un tissu urbain plus développé surtout au niveau de l'agglomération de Reims (cf. *Figure 45*).

Le choix des points de prélèvements s'est porté sur un ensemble suffisamment représentatif du bassin versant soit :

- des points en amont et en aval du bassin, afin d'obtenir une vision globale et d'essayer de différencier l'évolution des concentrations en pesticides en fonction de l'impact des pratiques « grandes cultures » situées en amont ;
- des contextes géologiques différents avec des zones non saturées plus ou moins importantes notamment sur les hauteurs et en fond de vallée ;
- dans des zones viticoles et de grandes cultures (pratiques culturales et phytosanitaires différents) ;
- des points en eau superficielle afin de mesurer l'impact de la contamination nappe /rivière.
- Les points retenus sont indiqués dans le tableau ci-après. Sont représentés sur la carte l'ensemble des points faisant l'objet de mesure comprenant :
 - Les points du Réseau des Eaux Souterraines (RES) où les données sont acquises régulièrement.
 - Les points de captages AEP où le suivi en molécules phytosanitaires est de moindre ampleur.
 - Les deux points eau de surface à Taissy et à Bouy sur la Vesle.

Tableau 7 : Tableau des points de mesures pour la campagne d'analyses complémentaires sur la Vesle

Code BSS	Commune	Occupation du sol	Epaisseur ZNS	Situation géographique	Réseau
01321X0110	Reims	Urbain	0- 10 m	Aval BV	RES
01584X0002	Les petites Loges	Viticole	10 – 40 m	Mi-bassin	RES
01335X0001	Baconnes	Grande culture	40 – 60 m	Amont BV	RES
01591X0002	Bouy	Grande culture	0- 10 m	Amont BV	RES
01593X0019	Bussy-le-Chateau	Grande culture	40 – 60 m	Amont BV	RES
01598X0007	Poix	Grande culture	40 – 60 m	Amont BV	Hors RES
01597X0014	Somme-Vesle	Grande culture	0- 10 m	Amont BV	Hors RES
01335X0002	Mourmelon-le-Grand	Urbain	40 – 60 m	Amont BV	Hors RES
01328X0002	Prosnes	Viticole	10 – 40 m	Représentatif d'un bassin annexe	Hors RES
01326X0029	Chigny-les-roses	Prairie	Source	Crête en aval du bassin	Hors RES
01327X0055 (2 captages)	Beaumont-sur-Vesle	Viticole/ Grande culture	0- 10 m	Mi-Bassin	Hors RES
01325X0004 (2 captages)	Villiers les Nœuds	Viticole/ Grande culture	10 – 40 m	Aval au sud de Reims	Hors RES
01326X0040	Taissy	Grande culture	0- 10 m	Intégrateur de tout le bassin en amont de Reims	Hors RES
01326X0004	Puisieulx	Juste en amont du Champ captant de Couraux, zone d'alimentation de l'agglomération de Reims.			Hors RES

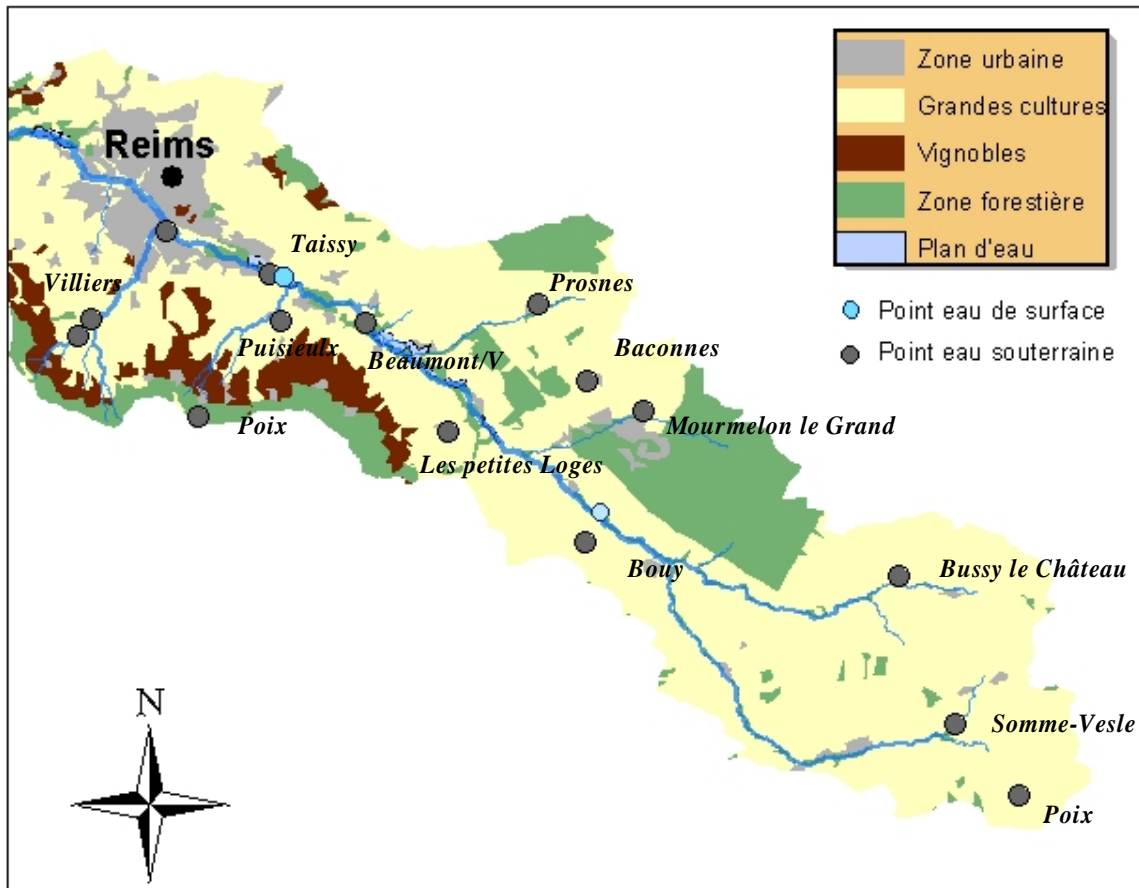


Figure 45 : Implantation des points de mesure en eau souterraine pour la campagne d'analyses complémentaires sur la Vesle

Reims : Il s'agit d'un point intégrateur de l'ensemble amont du bassin et situé juste avant les zones urbaines.

Bouy : Ce point est représentatif de l'état de pollution généré uniquement par les grandes cultures. Couplé au point de prélèvement en rivière il permettra, si pollution il y a, de mettre en évidence ou non des liens entre la rivière et la nappe.

Bacconnes : Ce point a été rajouté car selon la DDASS, il y aurait eu des pics de pollution en pesticides particulièrement importants.

Puisieulx : Ce point directement en aval des vignes est directement représentatif de la pression viticole.

Taissy : Ce point représente une des sources d'alimentation en eau de Reims.

Villiers : Ce point est en fait un double point de prélèvement puisque 2 captages très proches sont atteints de manière différente. Il est de plus très pollué.

Chigny les Roses : Ce point est le blanc de la campagne d'analyse. Il s'agit d'une source, au sommet à l'intérieur d'un bois hors d'atteinte des zones de culture.

c) Résultats et conclusions

La synthèse des analyses montre une hétérogénéité spatiale de la contamination des captages. Ainsi, sur l'ensemble des points mesurés, cinq ne présentent aucune contamination, six autres points présentent une faible contamination (contamination ponctuelle dans le temps). Les trois autres points sont contaminés beaucoup plus souvent.

Analyse par captage (cf. Annexe1) :

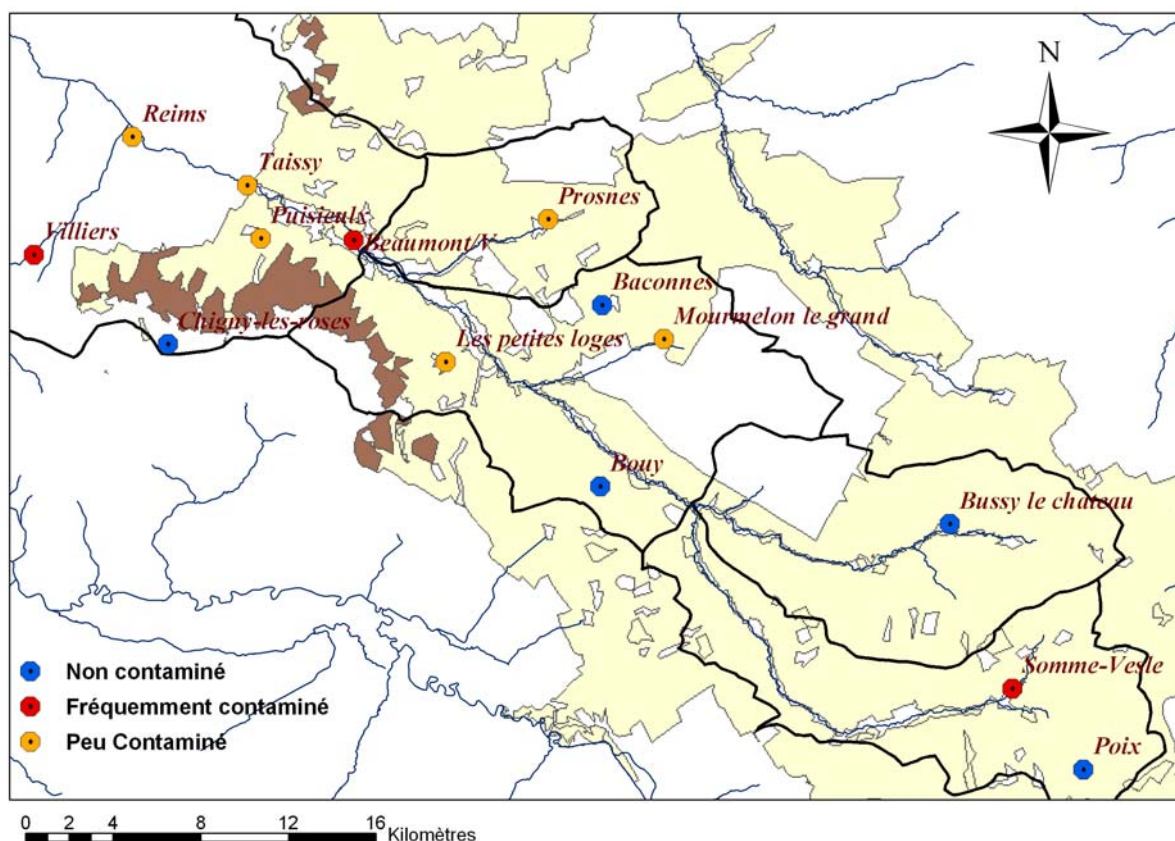


Figure 46 : Degré de contamination aux différents points de mesures.

Dans cette présentation, les captages ont été regroupés par degré de contamination.

Captages non contaminés :

Poix, Bussy le Château, Bouy, Baconnes et Chigny les Roses. Il semble effectivement que ces captages aient été rarement contaminés par le passé.

Il est à noter que pour le site de Reims l'eau est représentative d'un mélange de plusieurs captages

Captages faiblement contaminés :

Captage de **Puisieux** : seul trois analyses en atrazine inférieures à 0,1 µg/L au mois de Janvier, juillet et Septembre se sont avérées positives .

Captage de **Taissy** : on y détecte ponctuellement de l'atrazine (environ 0,03 µg/L), de la terbuthylazine et son métabolite (légèrement inférieur à 0,1 µg/L) et de la simazine.

Captage de **Prosnes** : 2 analyses proches de 0,1 µg/L ont révélé la présence d'atrazine et de déséthyl-atrazine au mois de Mars.

Captage des **Petites Loges** : 1 analyse positive à la déséthyl-atrazine avec une contamination plus récurrente au bentazone présentant des concentrations assez fortes pouvant atteindre 0,4 µg/L. Le bentazone est un herbicide utilisé sur céréale d'hiver et de printemps mais aussi sur le maïs. Il était parfois utilisé en association avec l'atrazine.

Captage de **Mourmelon le Grand** : au mois de janvier 2005, une analyse positive à la déséthyl-atrazine, au déséthyl-terbuméton et à la simazine.

Captage de **Reims** : seule une analyse positive à l'atrazine et à la simazine à la fin de l'année 2004, mais présentant des concentrations très faibles.

Captages fortement contaminés :

Ces points sont tous sous l'influence de la vigne et avaient déjà été signalés comme captages très contaminés par la DDASS.

Captage de **Somme Vesle** : ce captage présente uniquement une pollution à l'atrazine et à son métabolite la déséthyl-atrazine, ces deux molécules étant, sur ce captage toujours associées. Dans l'ensemble les concentrations sont de l'ordre de 0,1 µg/L.

Captages de **Villiers 1 et 2** : ces 2 captages sont très fortement contaminés, mais bien qu'étant très proches géographiquement, ils présentent toutefois des caractères variés. En effet le captage de Villiers 1 est moins contaminé et de façon moins régulière. Ainsi, l'atrazine est détectée presque en continu sur l'année. S'ajoute à celle ci des contaminations plus ponctuelles à la cyanazine et la déséthyl-atrazine. Le terbuméton et la terbuthylazine ont été détectées une seul fois au mois de mai et juillet. Les concentrations avoisinent les 0,1 µg/L, mais la DEA et le déséthyl-terbuméton présentent des valeurs plus fortes atteignant 0,3 µg/L.

Le captage de Villiers 2 est, quant à lui, pollué presque en permanence par l'atrazine, la déséthyl-atrazine, la simazine, la cyanazine et la terbuthylazine, ainsi que ponctuellement par le terbuméton et la désisopropyl-atrazine.

Ainsi, si les deux captages présentent globalement les mêmes molécules, ils n'en subissent pas les effets de la même manière. Une explication pourrait être un défaut d'étanchéité du captage de Villiers 2 favorisant un transfert vers la nappe le long du tubage, compromettant de ce fait le pouvoir épurateur du sol.

Captages de **Beaumont sur Vesle 1 et 2** : contrairement à Villiers, ces 2 captages sont très semblables au point de vue des molécules détectées, ainsi on détecte très fréquemment les pesticides suivants :

- L'atrazine et ses 2 métabolites

- La terbuthylazine
- La simazine

et plus ponctuellement le terbuméton, la déséthyl-terbuthylazine et la cyanazine. Les concentrations sont majoritairement comprises entre 0,1 et 0,2 µg/L.

Prélèvements en eau superficielle dans la Vesle :

L'ensemble des prélèvements à Bouy n'a pas permis de détecter de pesticides. En revanche, à Taissy il a été détecté de l'atrazine, de la déséthyl-atrazine, de la déisopropyl-atrazine, de la simazine, de la terbuthylazine ainsi que du diuron. Toutes ces molécules sont observées pendant les mois d'avril, mai ou juin. Soit elles témoignent d'applications illégales, soit il s'agit de résidus dans le sol remis en solution.

L'atrazine et la déséthyl-atrazine sont en plus retrouvées au mois de décembre et novembre, sans doute témoins de traitements complémentaires à la sortie de l'été. Il existe de plus une contribution souterraine puisque que le DAR (rapport entre la déséthyl-atrazine et l'atrazine) est égal à 2,3. Normalement, l'atrazine lessivée directement sans transfert dans le sol est très peu dégradée et n'est donc associée qu'à une faible quantité de son métabolite (Duncan *et al.*, 1991). On peut donc penser ici une forte contribution des eaux souterraines.

Ces analyses montrent la grande variabilité des pollutions aux pesticides d'un captage à l'autre ; il est ainsi très difficile d'obtenir une visualisation organisée du degré de pollution sur le bassin. En effet, il est clair que certains captages sont pollués par de nombreuses molécules et de façon récurrente alors que d'autres ne présentent que des contaminations ponctuelles. Il est donc nécessaire de réaliser une approche par molécule afin d'observer des spatialisations possibles liés à l'usage d'une molécule en particulier.

Analyse spatialisée:

La *Figure 47* présente le nombre de détections pour chaque molécule par captage, elle renseigne donc sur les zones du bassin les plus fréquemment touchées par un grand nombre de molécules. C'est clairement la partie aval, surplombée par les vignes, qui est la plus concernée. En effet, les molécules détectées sont nombreuses et fréquentes. L'atrazine y est la molécule prépondérante. Elle est observée quasiment sur l'ensemble du bassin, et particulièrement plus fréquemment sur les captages en aval des zones viticoles. La présence importante de son métabolite témoigne d'un transfert lent via les eaux souterraines. En effet, le DAR est systématiquement supérieur à 1, témoignant d'une forte dégradation de l'atrazine et donc d'un temps de séjour important en zone non saturée.

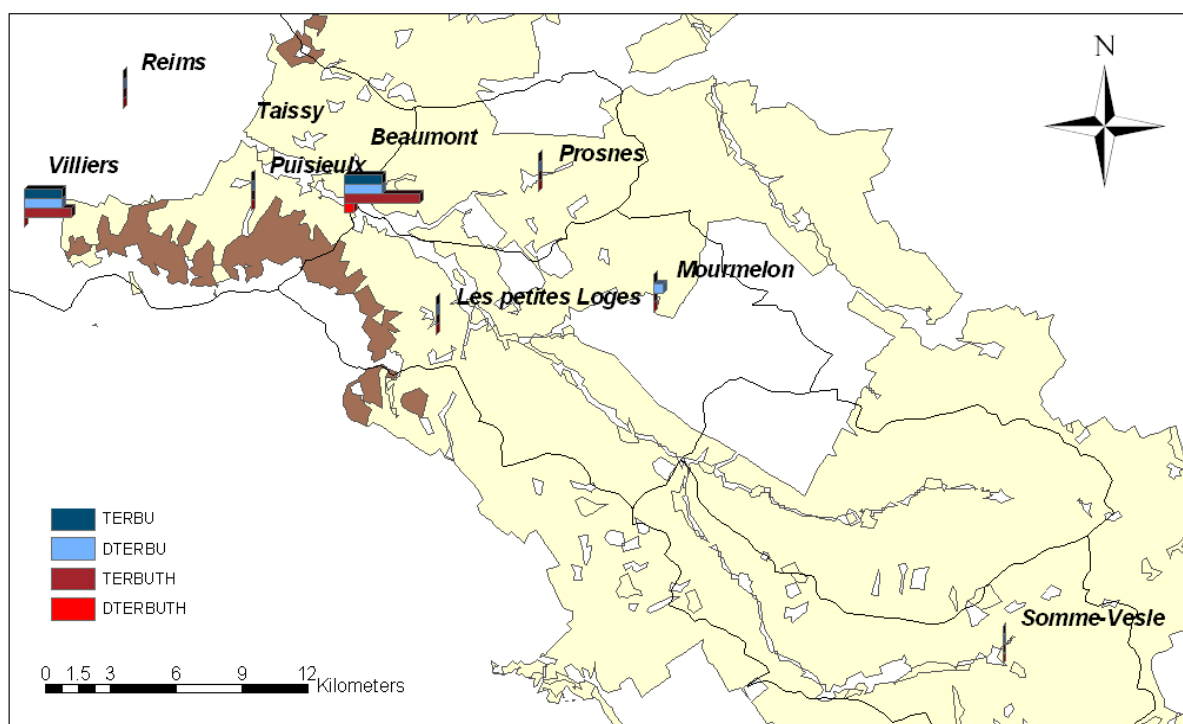
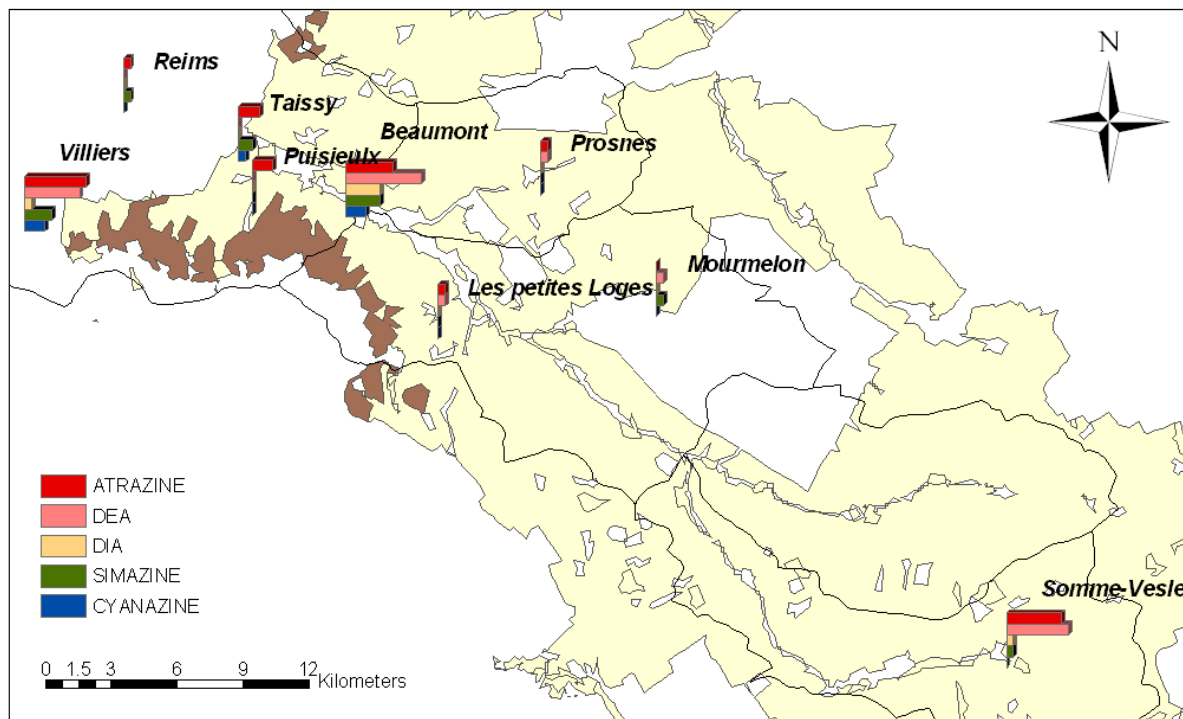


Figure 47 : Fréquence de détection des molécules sur les 16 mois de la campagne de mesure
(la taille de l'histogramme est proportionnelle aux nombres de détection sur la période d'observation)

La pression viticole est donc très claire puisque que l'on retrouve des molécules comme la simazine, la terbuthylazine et la cyanazine en aval des zones en vigne. De plus même si ces molécules sont utilisées pour d'autres usages elles ne sont pas détectées sur d'autres lieux du bassin. D'autres molécules sont aussi analysées plus rarement comme le bentazone avec une pollution beaucoup plus locale comme aux Petites Loges. Là encore c'est la région sous viticole qui est la plus polluée.

d) Conclusion

Cette approche permet de tirer une première analyse concernant la spatialisation de la contamination. En effet, la rive droite du bassin est quasi exempte de toute pollution, sachant que les analyses effectuées à Prosnes n'ont révélé que deux détections à l'atrazine et à la déséthyl-atrazine au mois de mars 04. Il semble donc que seuls les points en aval des vignes soient fréquemment pollués par les pesticides. D'un point de vue global, les molécules les plus retrouvées sont l'atrazine, et ses métabolites ainsi que la simazine, molécules les plus employées il y a encore peu de temps voire même actuellement puisque les analyses en eau superficielle à Taissy ont révélé la présence d'atrazine au mois de décembre, d'avril et de mai. Si la variabilité existe d'un point de vue spatial, elle paraît exister aussi d'un point de vue temporel. En effet pour l'ensemble des points étudiés, il n'a été constaté aucune détection de molécules au mois de février et de juin. Cependant en dehors de ces dates, les concentrations en pesticides sont assez fortes, et statistiquement, au vu du nombre de molécules recherchées et du nombre de captages mesurés il paraît suspect de ne rien détecter en février et en juin. Si la piste d'une influence de la dynamique de la nappe n'est pas à exclure, celle de l'erreur de mesure non plus.

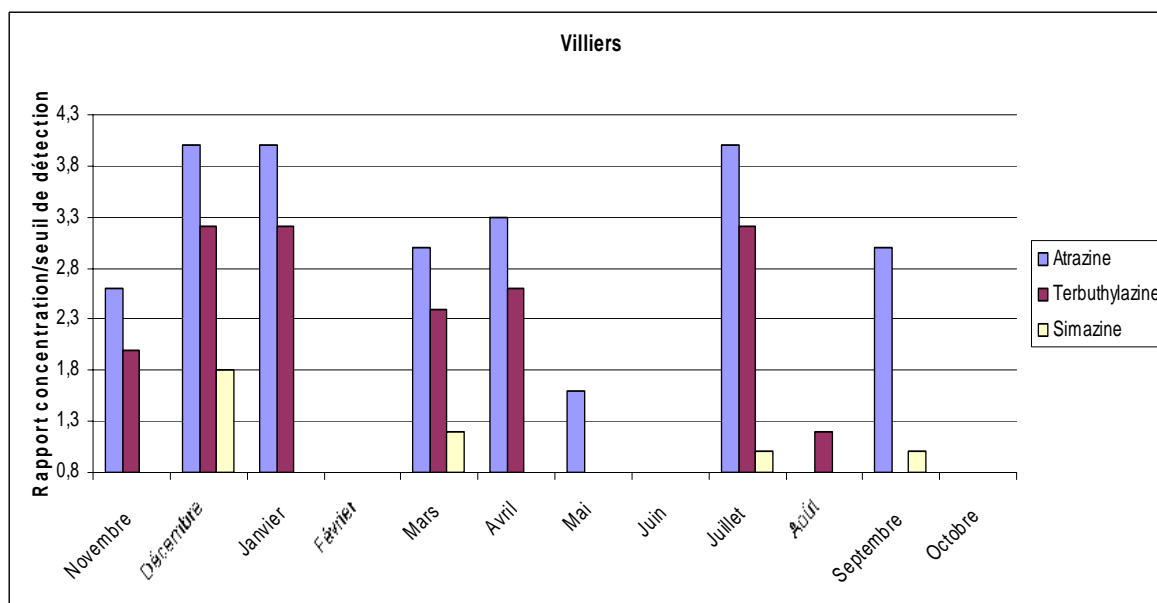
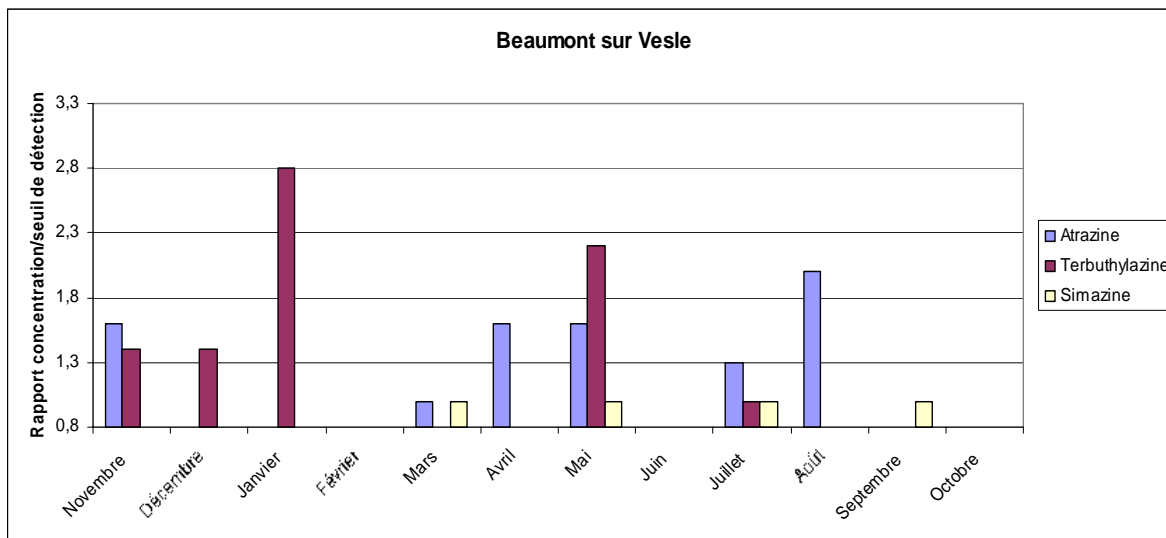


Figure 48 : Concentrations observées aux captages de Villiers et Beaumont sur Vesle

La campagne d'analyse sur le bassin de la Vesle visant à fournir au modèle des données pour sa validation a ainsi apporté quelques éclairages nouveaux sur la contamination en pesticides du bassin de la Vesle. Elle a permis de mettre en évidence des différences de comportements spatiaux. En effet, il a été démontré l'importance de la prise en compte de l'occupation des sols pour la compréhension de la pollution en pesticides et notamment l'impact de la zone viticole. Il reste toutefois à mieux appréhender les variations temporelles.

5.2. Historique des pratiques phytosanitaires

Les intrants en pesticides sont des variables d'entrée du modèle indispensables à la simulation. Ainsi, nous avons besoin de renseigner pour chaque molécule : la quantité utilisée, le mode et le nombre d'applications, ainsi que les caractéristiques propres à chacune de ces molécules (K_{oc} , $T1/2$).

La Station de Recherche INRA-SAD de Mirecourt a mis en œuvre dans le cadre du programme Piren-Seine une méthode permettant d'acquérir les données sur les pratiques phytosanitaires sur le bassin versant de la Vesle. Ces données sont disponibles à l'échelle communale et consistent en une reconstitution des pratiques phytosanitaires de désherbage pour le maïs et la vigne sur une période longue (30 ans environ). Etant donné le grand nombre d'agriculteurs dans la région considérée (environ 800 agriculteurs et 1200 viticulteurs, RGA 2000), l'enquête s'est orientée auprès des prescripteurs, à savoir les coopératives agricoles et viticoles, la Chambre d'Agriculture, les instituts techniques... Les prescripteurs ont des rôles très diversifiés, il est ainsi important de comparer les informations fournies par chacun d'eux et de savoir comment elles sont prises en compte sur le terrain par les utilisateurs.

5.2.1 *Les pratiques de désherbage du maïs en Champagne de 1970 à nos jours*

Les pratiques sur le bassin de la Vesle sont très homogènes pour une culture donnée car :

- les sols sont peu variables,
- il existe un 'comité technique de la Marne' regroupant l'ensemble des prescripteurs et qui coordonne les expérimentations
- Il existe peu de prescripteurs privés : deux principaux actuellement (Champagne Céréales et Cohésis)

Les conseils techniques sont proposés par la Chambre d'agriculture dont dépendent les GEDA (Groupement d'Etude et de Développement Agricole), ainsi que par les coopératives Champagne Céréales/ Providence et Cohésis qui apportent des conseils techniques à leur adhérents. Une comparaison a donc été effectuée pour voir si les prescriptions différaient d'un organisme à l'autre sur les années 1999, 2001, 2002 et 2003 selon le nombre de programmes prescrits, le nombre et les doses d'apports. Les conclusions apportées par l'INRA sont les suivantes : les coopératives prescrivent des doses significativement plus fortes que les GEDA (de l'ordre de 40 %). Par contre, la différence de prescription entre les deux coopératives n'est pas significative.

Les pratiques du désherbage du maïs ont été identifiées à partir des données fournies par la coopérative Champagne Céréales offrant ainsi des données sur les chiffres de vente, les prescriptions sous forme de dose à l'hectare et l'estimation du nombre d'hectares de maïs cultivés par année. Ces données ont permis à l'INRA de reconstituer les doses utilisées pour les différentes matières actives utilisées pour le désherbage du maïs de 1973 à 2000, en divisant les quantités d'atrazine vendues par le nombre d'hectare de maïs. L'exemple présenté ici montre l'évolution des doses d'atrazine appliquées par hectare (Figure 49)

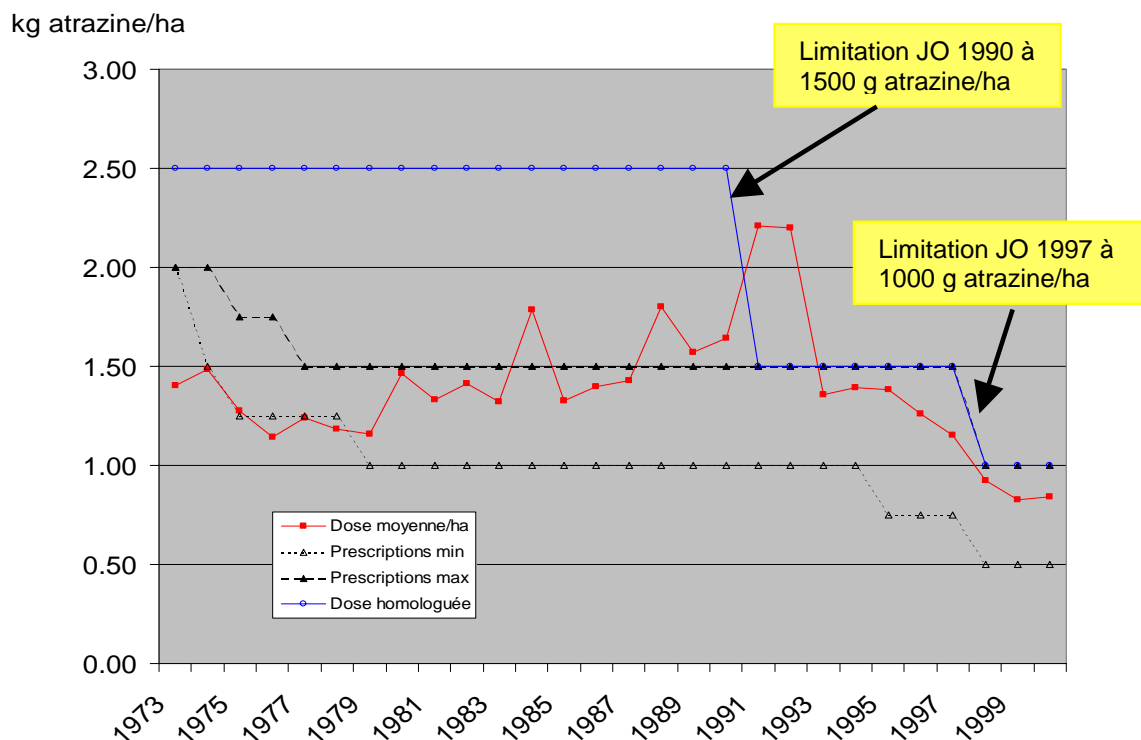


Figure 49 : Evolution des doses d'atrazine reçues par les parcelles de maïs des adhérents de Champagne Céréales entre 1973 et 2000 (Schott, 2004)

Globalement, les prescriptions sont inférieures aux doses homologuées. L'historique de l'utilisation de l'atrazine peut être décrit en 4 phases :

- **de 1973 à 1978** : les doses utilisées correspondent à la dose prescrite minimale.
- **de 1979 à 1987** : les doses utilisées sont globalement comprises entre la dose moyenne et la dose maximale des prescriptions.
- **de 1988 à 1992** : dépassement global des doses prescrites (1,25 kg/ha) jusqu'en 1992 où les doses achetées atteignent 2,2 kg/ha. Cet écart peut être expliqué, soit par une constitution de stocks en prévision d'une éventuelle interdiction de l'atrazine, soit par un biais dans les données suite à la restructuration de Champagne Céréales ou encore une inadéquation entre les surfaces en maïs identifiées et les quantités de produits vendues.
- **A partir de 1993**, la réglementation est globalement bien suivie et les doses utilisées correspondent bien la diminution des doses prescrites. Il y a une prise de conscience des agriculteurs.

Dès lors, à partir des quantités vendues et des doses prescrites, il est possible de reconstituer l'historique des surfaces traitées théoriques et de segmenter les pratiques de désherbage en périodes relativement stables et homogènes en terme de produits utilisés et de surfaces traitées. En combinant l'ensemble des informations obtenues (quantité d'herbicides vendue, dose prescrite, surface de maïs traitée, ...), une synthèse des pratiques de désherbage majoritaires a été élaborée sous forme de base de données contenant aussi bien les dates d'apports, le fractionnement, que les conditions d'applications. Elle permet de renseigner le modèle dans le temps et l'espace sur l'utilisation de l'atrazine sur le maïs dans le bassin versant de la Vesle. Le tableau suivant montre comment les pratiques majoritaires sont affectées aux surfaces de maïs cultivées.

Tableau 8 : Reconstitution des traitements majoritaires de désherbage du maïs entre 1992 et 1994 (Schott, 2004)

	Traitements en plein		Traitements dirigés	% de la sole en maïs	
	Présemis et postsemis prélevée	Postlevée			
1992-94	impasse	LADDOK + 2,4-D 5 l + 0,7 l		17%	LADDOK : 38%
		LADDOK 5 l	BANVEL 0,6 l	17%	
	DUELOR + ATRAPHYT 2,4 l + 3,8 l	TITUS 80 g		6%	ATRAPHYT : 62%
		HERBOGIL 3 l		3%	
	ATRAPHYT 3,8 l	TRAMPLIN 2,5 l		28%	
			LENTAGRAN + ADAGIO 1,3 l + 0,7 l		29%

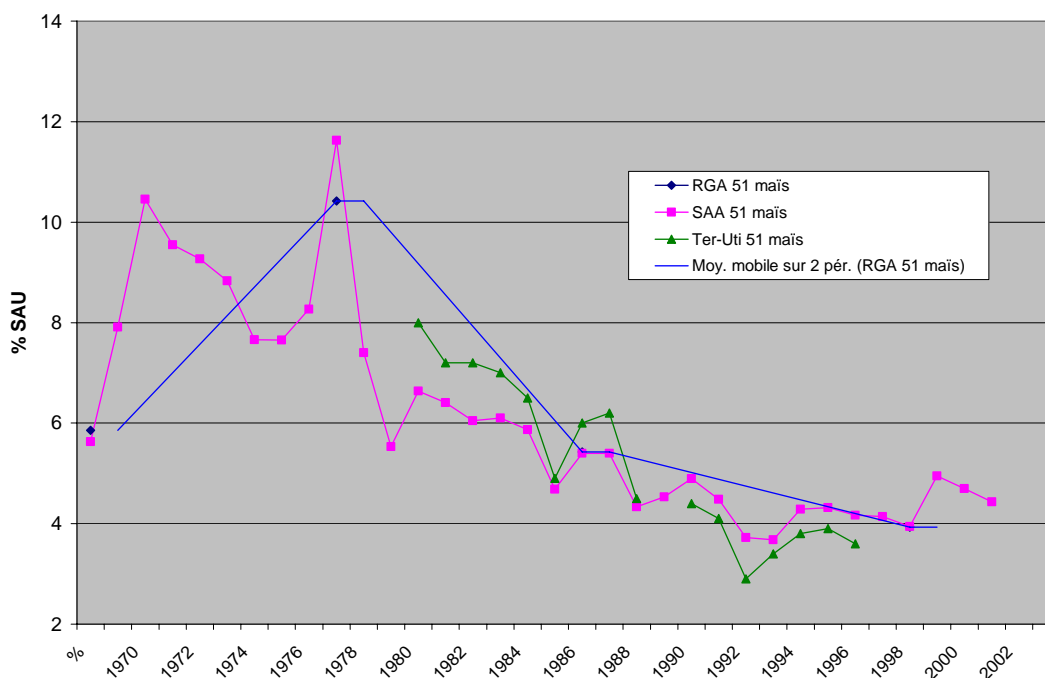


Figure 50 : Evolution du pourcentage des surfaces en maïs sur le département de la Marne de 1970 à 2002 selon trois sources statistiques

La figure ci dessus met en évidence les pourcentages de surface en maïs de la SAU traitée par l'atrazine. C'est à partir de cette information que sont définis les intrants en atrazine dans le modèle.

5.2.2 Les pratiques de désherbage de la vigne en champagne de 1970 à nos jours

Pour la vigne, L'INRA n'a pas pu avoir accès à des données concernant la vente d'herbicides depuis 1970. Pour reconstituer l'historique des pratiques de désherbage de la vigne, la méthode choisie a été de procéder au dépouillement de la revue technique 'le Vigneron Champenois' qui diffuse auprès

de la profession viticole les conseils techniques du CIVC (Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne).

Une première analyse permet de mettre en évidence le démarrage tardif du désherbage chimique sur la vigne, auquel les viticulteurs préféraient le désherbage mécanique. (*Figure 51*).

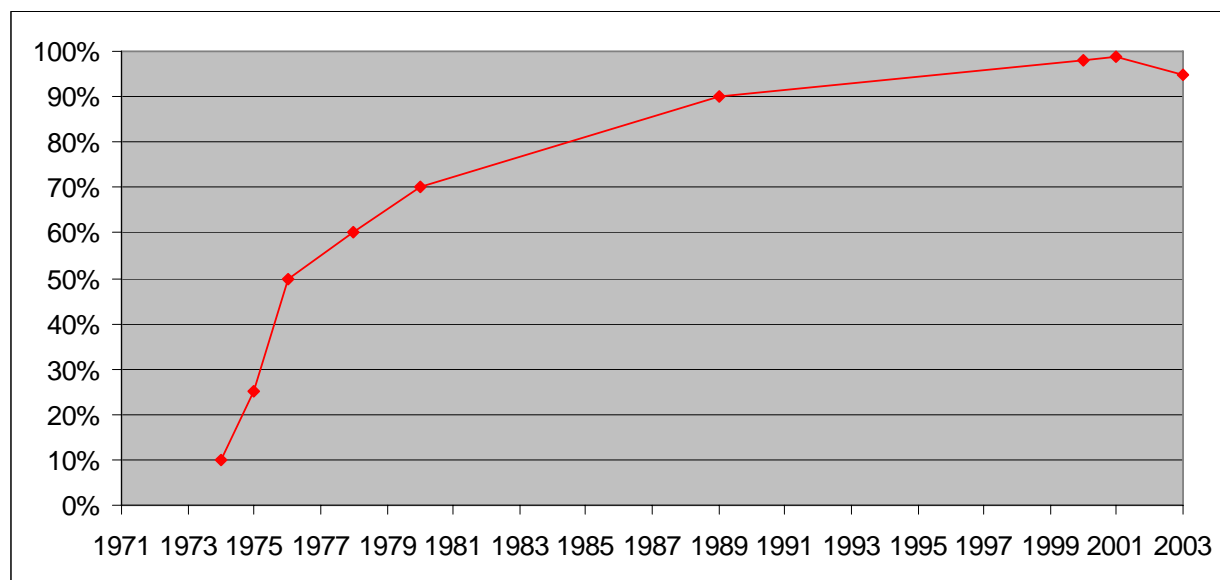


Figure 51 : Evolution du désherbage chimique en Champagne en % de surfaces traitées (Sources : le « Vigneron Champenois ») (Schott, 2004)

Les années 70 voient donc une augmentation brutale des surfaces de vigne traitées chimiquement pour atteindre rapidement plus de 80% des surfaces en 10 ans. Ces données sont à prendre en considération pour le modèle afin de cibler les quantités à appliquer sur les surfaces adéquates. Cette courbe s'explique par un apprentissage progressif des viticulteurs à l'utilisation des désherbants chimiques. En effet, au début des années 70, deux mondes se croisent : d'un côté les techniciens du CIVC très confiants dans les nouvelles technologies et particulièrement les traitements chimiques, et de l'autre les viticulteurs réticents pensant que ce type de pratiques pourrait nuire à la qualité de leur vigne. Toutefois des arguments convaincants vont pousser le monde viticole à utiliser de plus en plus de pesticides. Ainsi les raisons suivantes sont avancées : « le travail du sol favorise l'érosion et appauvrit les sols », « ce type de pratique de désherbage chimique nécessite moins de main d'œuvre » ou bien encore « le travail mécanique favorise le développement du couvert végétal ». On pense qu'après l'utilisation d'un herbicide plusieurs années de suite les adventices ou les mauvaises herbes disparaîtront complètement. Ce qui est le cas, du moins en partie puisque la disparition de certaines espèces favorise l'émergence de nouvelles espèces souvent plus résistantes et plus envahissantes, phénomène que l'on appelle « inversion de flore » et qui entraîne la recherche permanente de nouvelles molécules. On notera par exemple que l'atrazine utilisée jusqu'en 1976 disparaît des prescriptions laissant place à d'autres molécules comme par exemple le diuron. La multiplication des molécules, la différenciation de la flore entraîne des prescriptions de plus en plus complexes nécessitant de multiples passages et des associations de molécules, bien éloignées de l'image de produit de qualité du Champagne. Depuis les années 90, l'enherbement des vignes redevient acceptable, puis de plus en plus encouragé par les organismes techniques. Pour exemple, l'Arrêté du 22 novembre 1993 relatif au Code des bonnes pratiques agricoles préconise l'enherbement. Ces 30 dernières années ont donc vu des évolutions importantes dans les pratiques du désherbage de la vigne.

Tableau 9 : Tableau de présence/ absence des principaux produits utilisés pour le désherbage de la vigne de 1971 à 2003 - Extrait (sources : Vigneron Champenois)

Nom commercial	Matières actives	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
RACINAIRES																			
Casoron G/ Surfassol G	DICHLORBENIL	100 kg/ha	100 kg/ha	100 kg/ha	100 kg/ha							100 kg		80 kg	80 kg	90 kg	90 kg	90 kg	90 kg
Préfix	CHLORTIAMIDE	80 kg/ha	80 kg/ha	80 kg/ha	80 kg/ha									70 kg	70 kg	70 kg	70 kg	70 kg	70 kg
Gésatope 50	SIMAZINE	6 kg/ha	4-6 kg/ha	4-6 kg/ha	6 l/ha				6 l	6-21 l	5-6 l	6 kg		6 kg	4 l	4 l	6 l	6 + 6 l	
Gésaprima 50	ATRAZINE	6 kg/ha	6 kg/ha	6 kg/ha	6 l/ha		6 l			10-15 l	7 l	16 l	20 l		20 l		5 l		
Caragarde	TERBUTHYLAZINE + TERBUMETON			10-14 kg/ha	15kg en 1ère	15-20l/ha	20 kg				3 kg		1.5-3 kg	3 kg			3 l	1.5 + 1.5 + 1.5	
Karmex/ Gésafor etc.	DIURON																		
Trisol	DIURON + LINURON + TERBACILE																		
Végépron DS	DIURON + SIMAZINE + HUILE										14 l	12-14 l	7-12 l	7+7 l	7+7 l		8+6 l	7 + 7 l	7 + 7 l
Cléry	DIURON + SIMAZINE																		
Péral vigne	DIURON + SIMAZINE																	4 + 4 l	4 + 4 l
Félican	DIURON + TERBUTHYLAZINE																	4 + 4 l	4 + 4 l
Solicam S	DIURON + NORFLURAZON																		
Basalte/ Melkior	DIURON + PENDIMÉTHALINE																		
Dirimal / Quintet	DIURON + ORYZALIN																		
Dévinol	NAPROPAMIDE				6-12 kg/ha									6-8 kg	8 kg	6 kg	6 kg		
Bulisan	METAZACHLORE														6 + 6 l	6 l	6 + 6 l	6 + 6 l	
Lasso	ALACHLORE														6 l				
Zorial	NORFLURAZON																5 kg	2.5 kg	

La présence ou non des molécules mentionnées par le Vigneron Champenois a permis de segmenter les 30 ans en périodes homogènes. Ce sont essentiellement les produits racinaires (ou résiduaux), comme par exemple le diuron ou la terbuthylazine, plus impliqués dans la pollution de l'eau, qui ont guidé ce découpage. Le graphique ci dessous illustre bien cela. Il montre en plus la grande variété de molécules utilisées. Il est à noter que le terbuméton, même s'il concerne peu de parcelles, est un problème majeur en terme de contamination des aquifères à cause des propriétés chimiques de la molécule qui la rend très persistante dans l'environnement.

Quelques éléments sont tout à fait remarquables (cf. Figure 52) :

- l'utilisation massive du diuron de 1993 à 1998, associé à la terbuthylazine et au norflurazon ;
- la réduction des apports de triazines à partir de 1998-99.

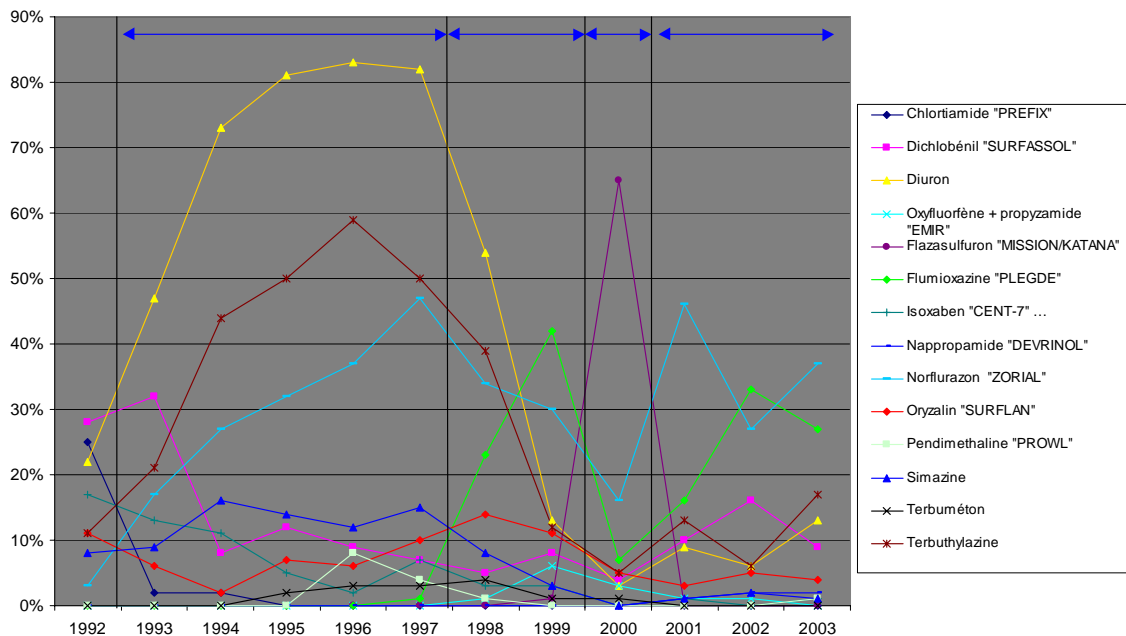


Figure 52 : Evolution des matières actives utilisées en prélevée sur les parcelles de suivi en % des parcelles traitées (Enquête GDV)

Les périodes homogènes identifiées, il est dès lors possible de synthétiser les pratiques majoritaires présentées en exemple dans le *Tableau 10*. Comme pour le désherbage du maïs un exemple de représentation des pratiques est illustré (*cf.* Figure 53).

Tableau 10 : Exemple de représentation des pratiques de désherbage pour la période 2001-2003, complétée et validée par le CIVC

	herbicides de prélevée					herbicides de postlevée				
	Produits	Doses	Dates	% surfaces		Produits	Doses	Dates	% surfaces	
Période 2001-2003	sans désherbage chimique				5%					
	1ère intervention, programme à base de									
		Zorial	2.5 kg	01_avril	40%	PLUS	aminotriazole + thic	10-12 l	15 fév - 15 avril	33%
		ou Pledge	1.2 kg	15-fév-15-mars	14%		ou Giror	10 l		0
		ou Surfassol	90 kg	15-fév-15-mars	15%		ou Azural AT	9 à 18 l		6%
		ou Carazol/Fénican	3 l	01_avril	12%		ou aucun			
		ou Emir	3.5 l	15-fév-15-mars	0%		ou Autre :.....			
		ou Surflan	8 l	01_avril	3%					
		ou aucun (ENM)			10%					
		ou Cent7	8 l	15-fév-15-mars	3%					
		ou Dévrinol FL	?	?	3%					
	2ème intervention									
		Fénican (2ème apport)	3 l	15-mai_15-juin	0%	PLUS	Basta F1	4 à 5 l	à partir de fin mai	40%
		ou aucun			100%		ou aucun			
	3ème intervention									
		aucun			100%	PLUS	Roundup	7 l	1-juillet_31-août	5%
							autres glyphosates	7 l		8%
						ou aucun				

5.2.3 Constitution de la base de données

Cette reconstitution historique effectuée par l'INRA a permis de dégager les évolutions qui ont été synthétisées dans une base de données (*cf.* Figure 53) avec les critères suivants :

- Segmenter 30 années en périodes relativement homogènes au niveau des pratiques et des molécules prescrites ;
- Identifier les pratiques majoritaires pour chacune des périodes (molécule utilisée seule ou en association, en fonction des dates et doses d'apports) ;
- Quantifier les pratiques en fonction du pourcentage de culture concernée.

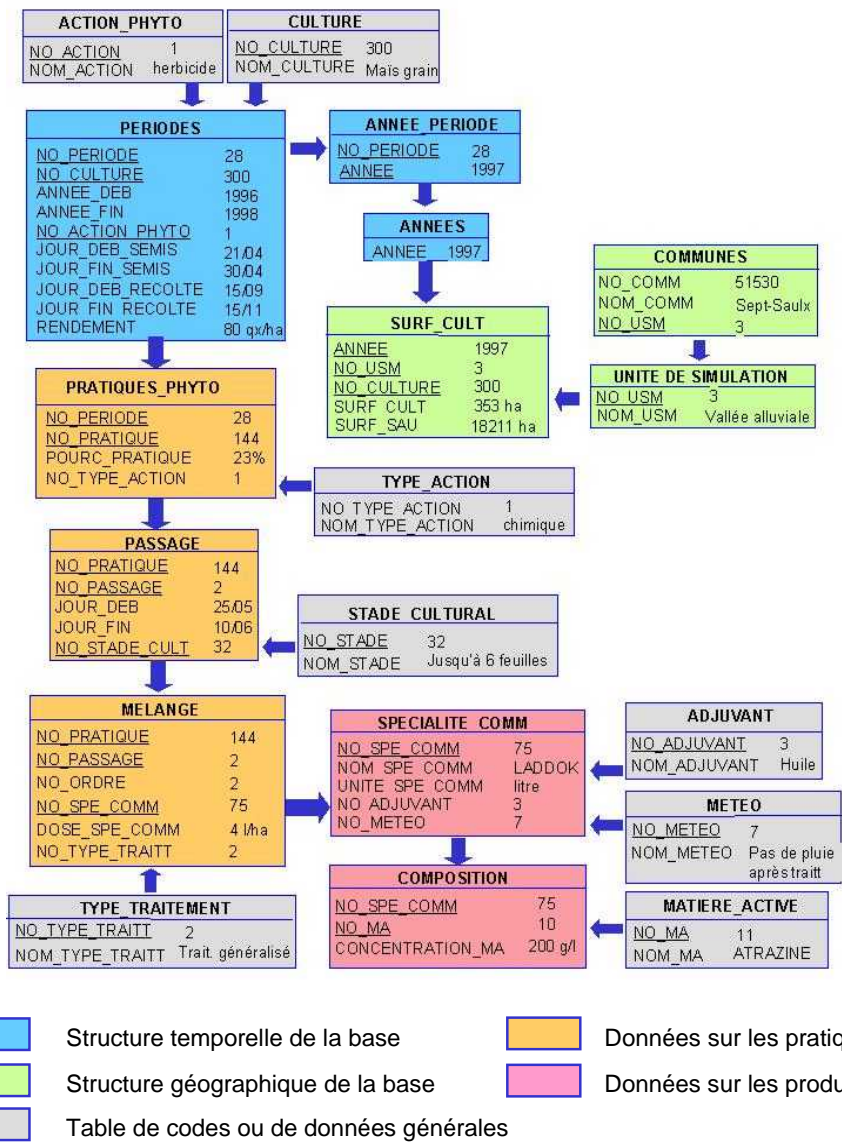


Figure 53 : Modèle de la base de données (Schott, 2005)

Globalement les acteurs impliqués dans l'utilisation des pesticides sont multiples et il existe sûrement une marge entre les prescriptions d'emplois et la réalité du terrain. Malgré tout, les enquêtes et le recueil d'information réalisés par l'INRA provenant de différentes sources d'informations permettent de bien minimiser les risques d'erreur (en particulier grâce aux données sur les quantités de pesticides vendues). L'aspect social et historique de l'étude est primordial puisque cela permet de replacer dans un contexte les utilisations de ces molécules et de mieux comprendre les limites et les forces de ces bases données. Toutefois, de nombreuses approximations sont réalisées car l'information source n'est pas disponible rendant obligatoire la fourniture de résultats moyennés dans le temps et l'espace

Il est important de souligner ici le vide comblé par cette étude de l'INRA qui permet d'envisager une modélisation de qualité à l'échelle d'un bassin versant en se basant sur des données historiques et non sur les valeurs limites autorisées qui finalement ne représentent qu'une réalité très incertaine.

5.3. Le modèle spatialisé

La structure d'accueil des transferts des pesticides à l'échelle du bassin de la Vesle est fournie par le modèle hydrologique intégré développé par Gomez (2003). Ce modèle était destiné à la simulation des écoulements et du transfert des nitrates à l'échelle du bassin de la Seine et s'est matérialisé sous la forme de la chaîne logicielle de modélisation MODCOU-NEWSAM développée dans le cadre du programme PIREN Seine.

Nous avons repris la partie hydrologique de ce modèle en substituant le module pesticide au module nitrate utilisé par Gomez. La paramétrisation du modèle général du bassin de la Seine a été conservée pour représenter le bassin de la Vesle, qui est ici simulé comme un sous-bassin du modèle général. Cette manière de procéder permet de s'affranchir de questions délicates relatives aux limites hydrogéologiques de l'aquifère de la craie qui se seraient posées si le modèle avait été limité au seul bassin versant superficiel de la Vesle.

Nous rappellerons le principe du modèle hydrologique intégré et nous expliciterons la procédure de spatialisation de STICS-PHYTO et son intégration dans le modèle général.

5.3.1 Outils et modélisation du système hydrique et du transport de solutés

Afin d'assurer la modélisation du transfert des pesticides depuis le sol jusqu'aux eaux souterraines, il est nécessaire d'utiliser plusieurs modèles. Le chapitre suivant décrit les modèles représentés sur la Figure 54. STICS-PHYTO a déjà fait l'objet d'un descriptif détaillé dans le chapitre précédent. L'ensemble des modules fonctionnent au pas de temps journalier.

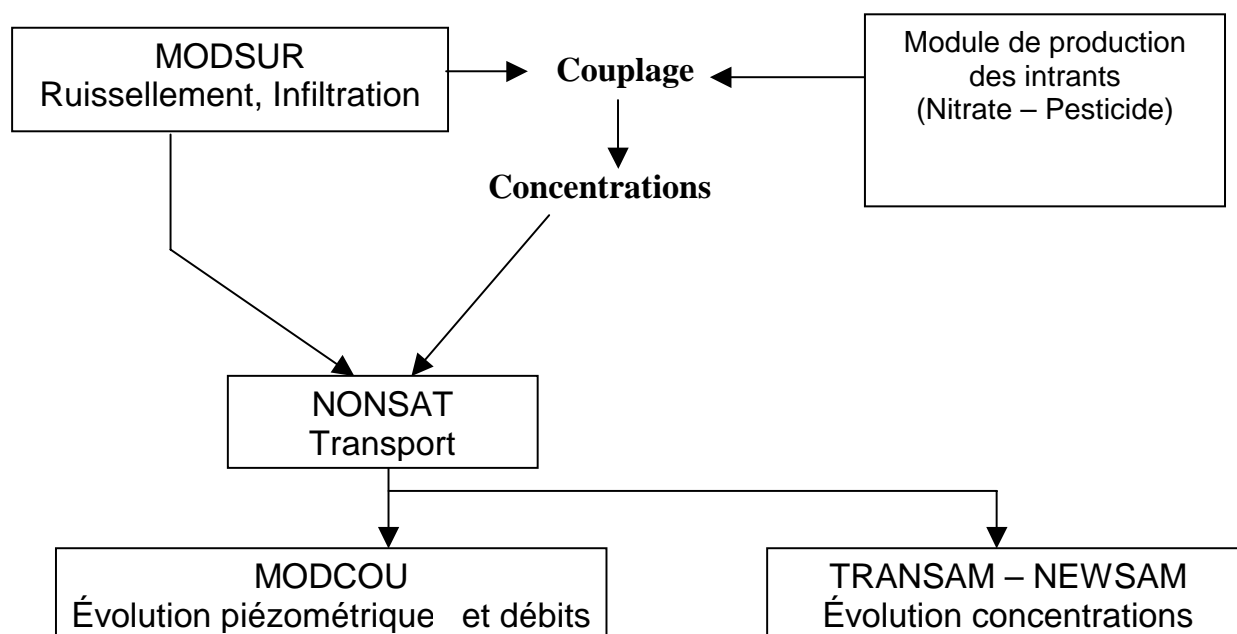


Figure 54 : Schématisation du modèle intégré hydrologie-transfert des pollutions diffuses

La Figure 54 représente l'ensemble des modules nécessaires au fonctionnement de ce modèle ; il prend donc en compte les multiples compartiments représentant le système hydrique et le transport conjoint de soluté au sein de l'environnement. Ce modèle est discrétisé de manière différente en surface et en souterrain afin de représenter au mieux et de manière homogène les différents aspects des processus physiques. Le domaine de surface et le domaine souterrain sont discrétisés en couches (cf. Figure 55).

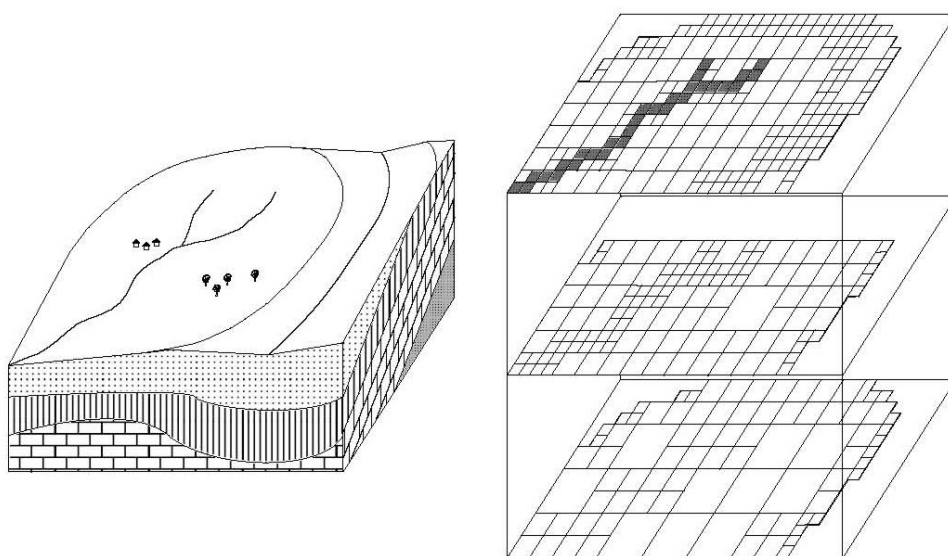


Figure 55: Schéma du système multicouche

Le modèle hydrologique simule les écoulements de surface et les écoulements souterrains sur un système hydrogéologique multicouche. (Ledoux 1980 ; Ledoux *et al.* 1984). Pour modéliser le cycle de l'eau il est fait appel à 5 fonctions :

- Fonction d'entrée : gestion des précipitations et apports hydriques au système ;
- Fonction de production : fonction qui répartit l'entrée en infiltration, ruissellement, évaporation et stockage dans le sol ;
- Fonction transfert de surface : fonction qui achemine l'eau du ruissellement ainsi que celle provenant des échanges avec la zone souterraine ;
- Fonction de transfert souterrain : modélisation de l'écoulement suivant les lois des milieux poreux ;
- Fonction d'échange nappe rivière.

Le modèle comprend ainsi quatre parties destinées à assurer la modélisation du système hydrique.

GEOCOUCOU

Ce programme permet l'élaboration de la structure maillée du système hydrologique comprenant la couche de surface et les différentes couches aquifères. Cette structure permet de définir

les limites du système, les exutoires et les différents paramètres descriptifs du milieu. La discrétisation est faite par mailles carrées emboîtées.

Sur la couche de surface et pour chacune des mailles, une direction de vidange unique est définie selon la ligne de plus grande pente. Les temps de transfert entre deux mailles sont calculés en fonction de la distance entre le centre des mailles, de la pente et de la surface drainée (Golaz, 2000).

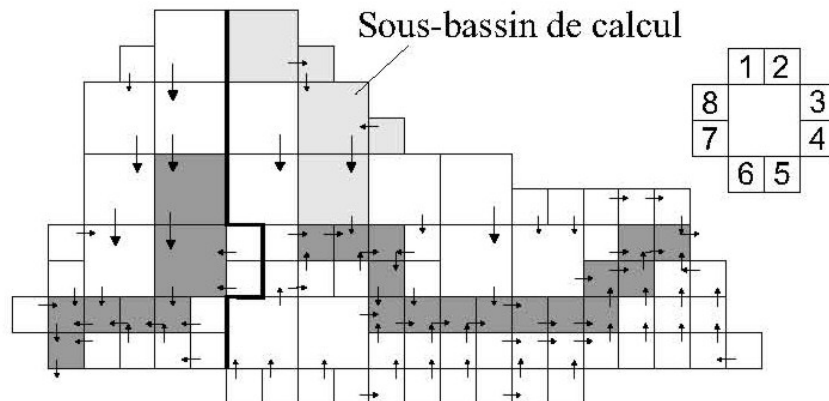


Figure 56 : Exemple de réseau de drainage de la couche de surface

De plus, il est défini deux types de mailles, celles correspondant aux zones de ruissellement pur se plaçant en tête de bassin et celles où il existe un échange avec le domaine souterrain qui figurent le réseau hydrographique (les mailles rivières, représentées en grisé sur la figure). Les données introduites pour chaque maille sont :

- l'altitude minimale du réseau de drainage (calcul des temps de transferts)
- la nature des sols influençant le choix de la fonction de production.

Les couches souterraines maillées de manière analogues assureront la représentation des paramètres hydrodynamiques des aquifères et la résolution des équations de transport et d'écoulement en milieu poreux.

MODSUR

MODSUR assure le calcul du bilan hydrique sur la couche de surface. Ce calcul est effectué aux moyens de fonctions de production servant à répartir la lame d'eau ruisselée, l'évaporation, l'infiltration et le stockage de l'eau dans le sol. Le pas de temps de calcul est celui des précipitations, soit en général journalier.

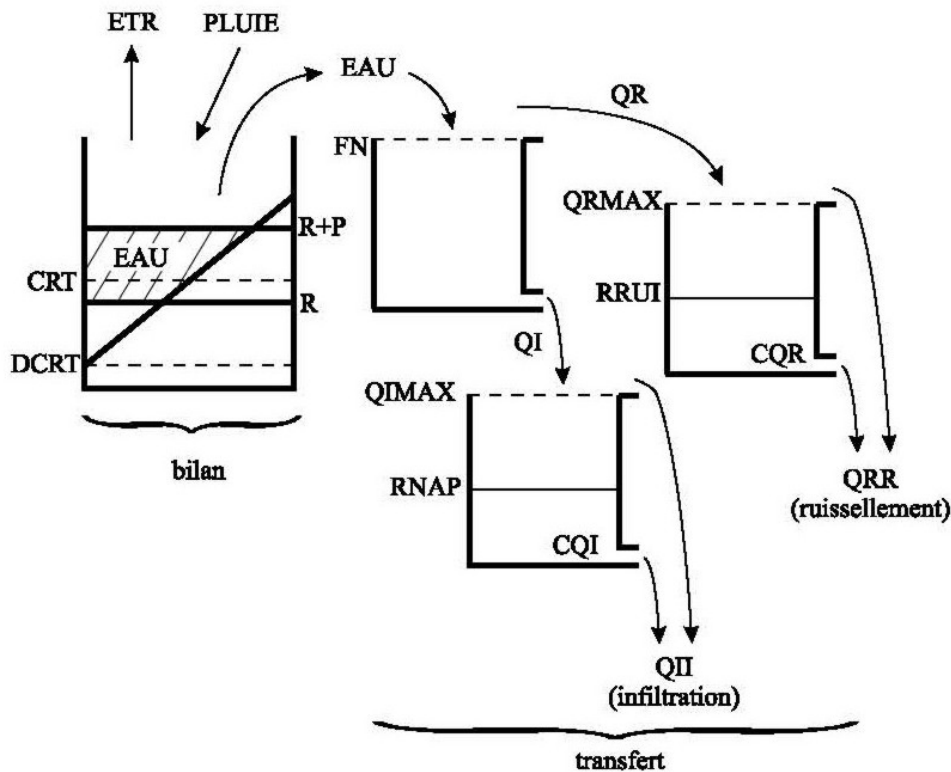


Figure 57 : Schéma du fonctionnement d'une fonction production

La Figure 57 présente un schéma d'une fonction production correspondant à un type de sol. Le modèle utilise une conceptualisation du système sol au moyen de réservoirs. Le premier réservoir dit réservoir de bilan calcule l'écoulement à partir des précipitations et de l'évapotranspiration potentielle. Le second réservoir réalise la séparation entre ruissellement et infiltration. Les autres réservoirs sont des réservoirs de transfert fonctionnant en vidange exponentielle qui amortissent les quantités d'eau produites. Ces fonctions de production sont paramétrées selon les différents types de sol présents sur le bassin en fonction des caractéristiques géologiques, pédologiques et d'occupation des sols.

NONSAT

Ce programme assure l'écoulement de l'eau infiltrée produite par le module MODSUR, dans la zone non saturée et le transport d'éléments en solution. La zone non saturée est ici définie comme un modèle de réservoirs en cascade de Nash. (cf. Figure 57). Les travaux de Besbes (1978) ont montré que la zone non saturée pouvait être assez bien représentée par un modèle de ce type. Le nombre de réservoirs est défini en fonction de l'épaisseur de la zone non saturée. Chaque réservoir se vide dans le suivant selon un processus de vidange exponentielle. La quantité vidangée par le dernier réservoir vient alimenter le système aquifère.

Le modèle est spatialisé en fonction de l'épaisseur de la zone non saturée en faisant varier le nombre de réservoirs et leur coefficient de tarissement.

La partie « transport d'élément en solution » a été développée par GOMEZ (2003) pour simuler le transfert des solutés depuis la zone racinaire jusqu'à la zone saturée. Ici, l'hypothèse de base est que les mouvements sont uniquement verticaux et descendants sous l'effet des flux d'eau vidangés entre réservoirs.

Gomez (2003), considère donc un modèle capacitif où les éléments sont transportés de manière conservative couplant un effet piston et un effet de stockage.

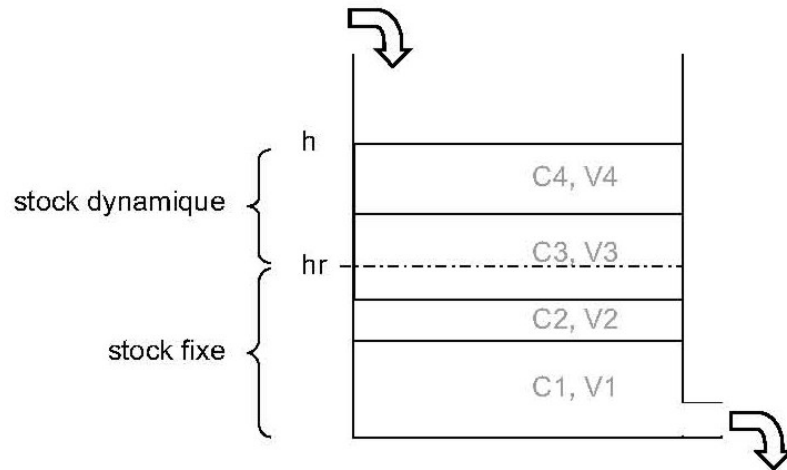


Figure 58 : Illustration du stockage et de l'effet piston représenté par NONSAT

L'effet piston

Le modèle considère une stratification au sein de chaque réservoir. A chaque pas de temps, les lames d'eau s'empilent dans les réservoirs sans qu'aucun mélange n'intervienne. En même temps, une vidange s'effectue de manière exponentielle à la base de chaque réservoir. La concentration en soluté de l'eau vidangée est calculée au prorata des contributions de chaque lame. Ce qui introduit une certaine dispersivité.

Effet de stockage des solutés et de l'eau

L'eau dans le sol est répartie entre une partie dynamique et une partie fixe qui ne participe pas à l'écoulement. Pour représenter cet état, il est introduit un paramètre h_r qui représente la lame d'eau qui ne sera jamais vidangée d'un réservoir au suivant.

MODCOU

Ce programme assure les transferts conjoints superficiels et souterrains. L'écoulement en milieu souterrain saturé est régi par l'équation de diffusivité en milieu poreux. Le domaine est divisé en aquifères perméables où ont lieu des écoulements bi-dimensionnels, et en niveaux semi perméables assurant un écoulement monodimensionnel par drainance verticale entre les aquifères.

L'équation régissant les écoulements est la suivante :

$$\overline{\text{div}}(T \text{ grad } h) = S \frac{\partial h}{\partial t} + q + q_{\text{sup}} + q_{\text{inf}}$$

avec :

h : charge hydraulique

\overline{T} : tenseur de transmissivité

S : coefficient d'emmagasinement

q : débit prélevé ou injecté par unité de surface

q_{sup} et q_{inf} : débits échangés à travers les semi-perméables supérieurs et inférieurs, calculés au moyen de la loi de Darcy appliqué dans le semi-perméable.

Le transfert dans le réseau hydrographique est calculé sur les mailles « rivières » qui échangent de l'eau avec le domaine souterrain et collectent les eaux acheminées par ruissellement pur. L'échange nappe-rivière est représenté sur chaque maille par une loi de drainage faisant intervenir le niveau H_0 de l'eau dans la rivière, la cote piézométrique H de la nappe et un coefficient de transfert T_p .

$$Q_{nap} = T_p(H - H_0)$$

Le débit échangé Q_{nap} est éventuellement limité par le flux d'eau circulant dans la rivière ou par la présence d'une zone non saturée apparaissant entre la rivière et la nappe.

Pour l'écoulement en rivière, des biefs sont définis à partir d'un regroupement de mailles rivières en tenant compte des échanges avec la nappe, sachant que toute l'eau d'un même bief présente le même temps de trajet jusqu'à l'exutoire. Le routage est ensuite assuré par vidange exponentiel d'un bief à l'autre.

Modèle de transfert souterrain NEWSAM

Ce modèle a été conçu pour simuler le transport de solutés dans les aquifères à l'échelle régionale. (Ledoux 1975 ; Levassor et Ledoux 1996).

Dans notre application, le module NEWSAM reçoit un flux d'eau et de solutés de la part de NONSAT et résout le transport convectif par la méthode des différences finies sur chaque couche souterraine, selon l'équation :

$$-div(C\vec{V}) = \omega \frac{\partial C}{\partial t} + Q$$

avec :

C : concentration du soluté

\vec{V} : vitesse de Darcy

ω : porosité cinématique

Q : terme source issu d'un ensemble de phénomènes (d'ordre physique ou chimique, ici le flux apporté par NONSAT)

5.3.2 Spatialisation de STICS PHYTO

La spatialisation de STICS-PHYTO consiste à intégrer le module de transfert des phytosanitaires que nous avons développé à la chaîne logiciel STICS-MODCOU selon le schéma suivant (cf. Figure 59).

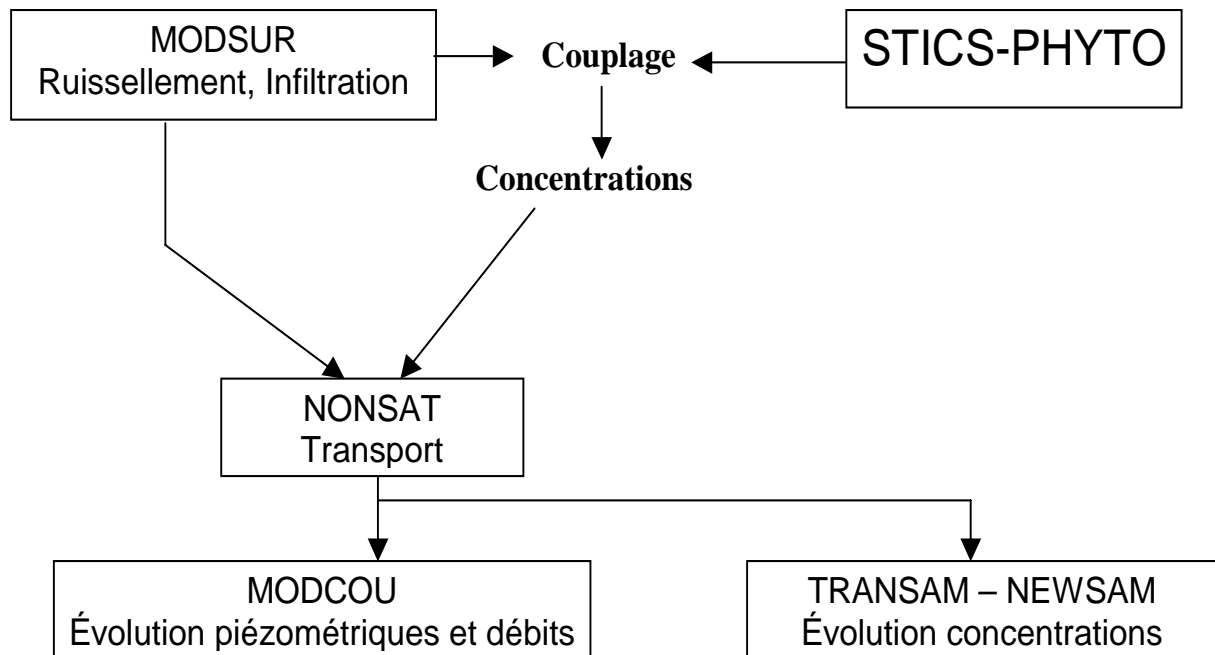


Figure 59 : Schéma du modèle intégré couplé à STICS-PHYTO

STICS-PHYTO simule les transferts de pesticides à l'issue de la zone racinaire. STICS-PHYTO étant un modèle à une dimension, il a été nécessaire de définir des zones homogènes pour le faire fonctionner sur un domaine hétérogène du point de vue des intrants et des paramètres physiographiques. Les multiples « couches d'informations » nécessaires au fonctionnement du modèle sont décrites ci-dessous.

a) Les données climatiques

Les données climatiques utiles sont l'évapotranspiration et les précipitations journalières. Elles sont définies sur des mailles de 8 x 8 kilomètres homogènes du point de vue des précipitations, sur la période 1970-2003, selon la méthodologie SAFRAN développée par Météo France.

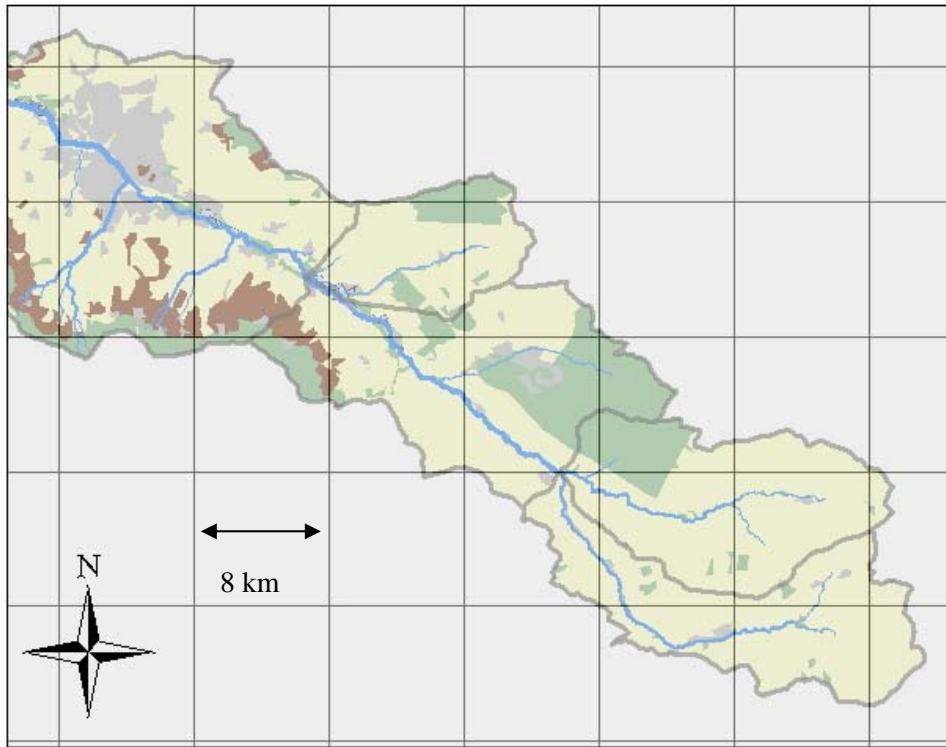


Figure 60 : Maillage des données météorologiques SAFRAN

b) Les données pédologiques

Les données pédologiques utiles au calcul des transferts sont la porosité, la densité apparente du sol, la granulométrie et le contenu en matière organique. Elles proviennent de la Base de Données des Sols au 1/1000000 de l'INRA. Il est distingué deux types de résolution : les unités cartographiques de sol (UCS, cf.

Figure 61) d'une surface minimale de 9 hectares sont caractérisées par un ensemble d'unités typologiques de sol (UTS) où sont renseignées les caractéristiques pédologiques (Bigorre 2000), avec une description plus précise de la couche de surface et notamment les teneurs en argile, azote organique ou bien encore l'albédo. Les UTS ne sont pas différenciées spatialement au sein des UCS. Seuls les pourcentages représentatifs sont connus. Ainsi sur la

Figure 61, trois types de sols sont identifiés à l'intérieur du bassin de la Vesle, distinguant le substratum crayeux (contenant 1 UTS représentative de ce sol), le substratum alluvionnaire (1 UTS) et le substratum sableux du Tertiaire (représenté par 3 UTS différenciées selon la teneur en argile et en sable).

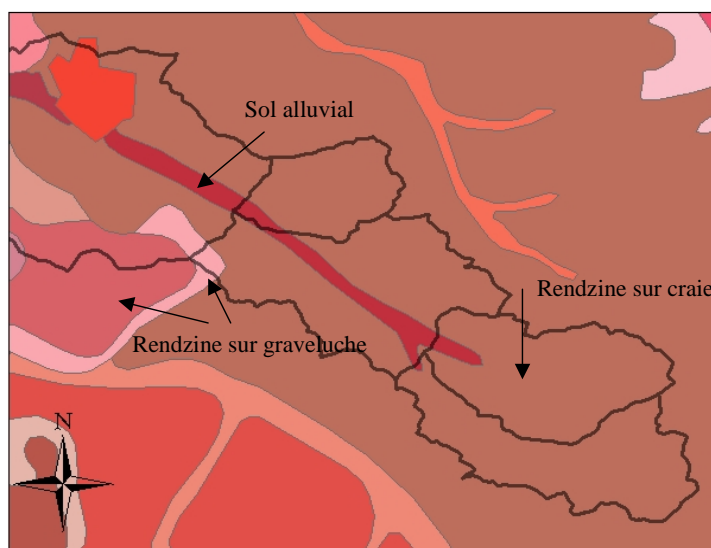


Figure 61 : Cartographie des types de sols sur le bassin de la Vesle

c) Les données agricoles

Les données agricoles concernent la localisation des cultures et les paramètres nécessaires à la croissance des plantes. Elles proviennent de la base de données relatives à l'occupation des sols et aux pratiques agricoles élaborée par l'INRA de Mirecourt (Mignolet *et al.*, 2001). En ce qui concerne la localisation des cultures, et en particulier le maïs et la vigne, les pourcentages de sols cultivés sont renseignés à partir des données RGA. De plus, à partir de l'occupation des sols (CORINE LAND COVER, 1998) il est possible de mieux déterminer l'emplacement des zones viticoles, affinant de ce fait la spatialisation. Les zones de culture de maïs sont considérées comme réparties de manière homogène suivant les communes. Les données relatives aux plantes et qui régissent le développement des cultures proviennent d'un calibration par l'INRA Laon et décrite dans Gomez (2003).

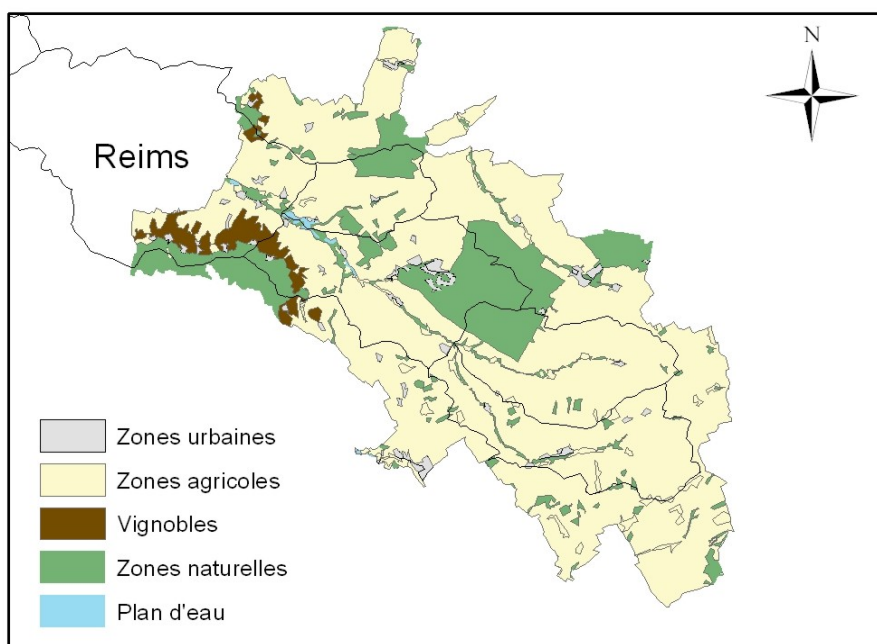


Figure 62 : Occupation des sols (Corine Land Cover, 1998)

d) Les intrants en pesticides

Les intrants phytosanitaires sont disponibles sous forme de base de données à l'échelle communale dont le principe a été présenté au chapitre 3.2. (Schott, 2004, 2005). Le maillage choisi est basé sur la carte du milieu physique et sur une typologie réalisée par analyse en composantes principales sur l'assolement communal en vigne et en maïs issu des RGA 1970, 1979, 1988 et 2000.

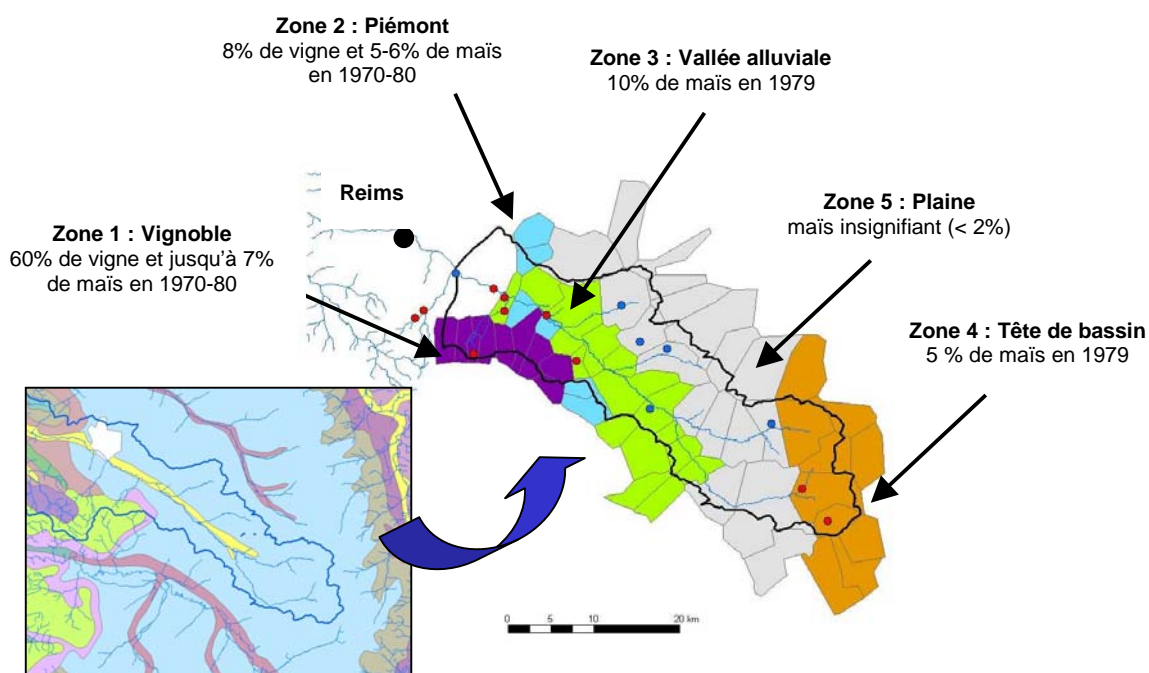


Figure 63 : Segmentation du bassin de la Vesle amont en 5 zones agricoles (Schott, 2004)

La combinaison des différentes couches d'entrée nécessaires au modèle conduit à la création d'USM : Unités de SiMulation sur laquelle les apports en pesticides, la climatologie, les pratiques culturales et les types de sol sont homogènes (cf. Figure 64).

Toutefois, plusieurs de ces unités, bien qu'identiques, pouvant être disjointes dans l'espace à l'issue de leur constitution, on définit alors des UGSM, Unité Générale de SiMulation, les regroupant. Il est ainsi obtenu 215 UGSM différentes sur le bassin versant de la Vesle. Parmi celles-ci, 183 représentent des zones où la culture essentielle est le maïs, et les 32 autres des zones viticoles. Les flux calculés par STICS-PHYTO au pas de temps journalier sont finalement rapportés de manière homogène à ces UGSM et sont proportionnels à la surface en culture (SAU). On obtient ainsi le flux moyen journalier, en pesticides, pour chaque UGSM.

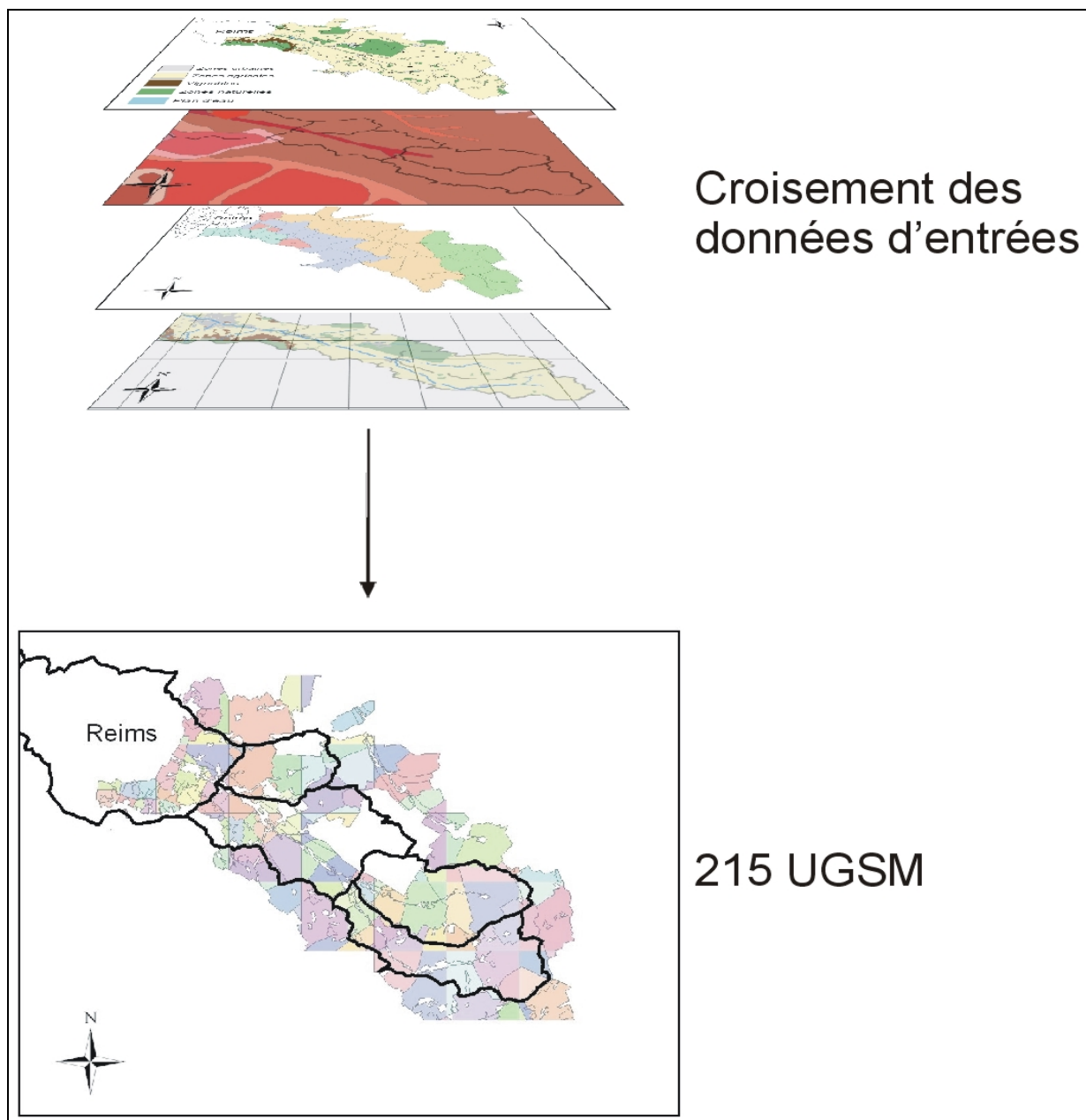


Figure 64 : Schéma de principe du croisement des données d'entrée destinées à renseigner les unités de simulation (UGSM)

e) Calcul des flux à l'échelle du bassin

Le module STICS-PHYTO spatialisé fournit des flux en pesticides à la base de la zone racinaire sur la mosaïque des UGSM. Le couplage avec le modèle hydrologique s'effectue en immergeant ces flux dans le maillage de la couche de surface servant au calcul du bilan hydrique par MODSUR (cf. Figure 65).

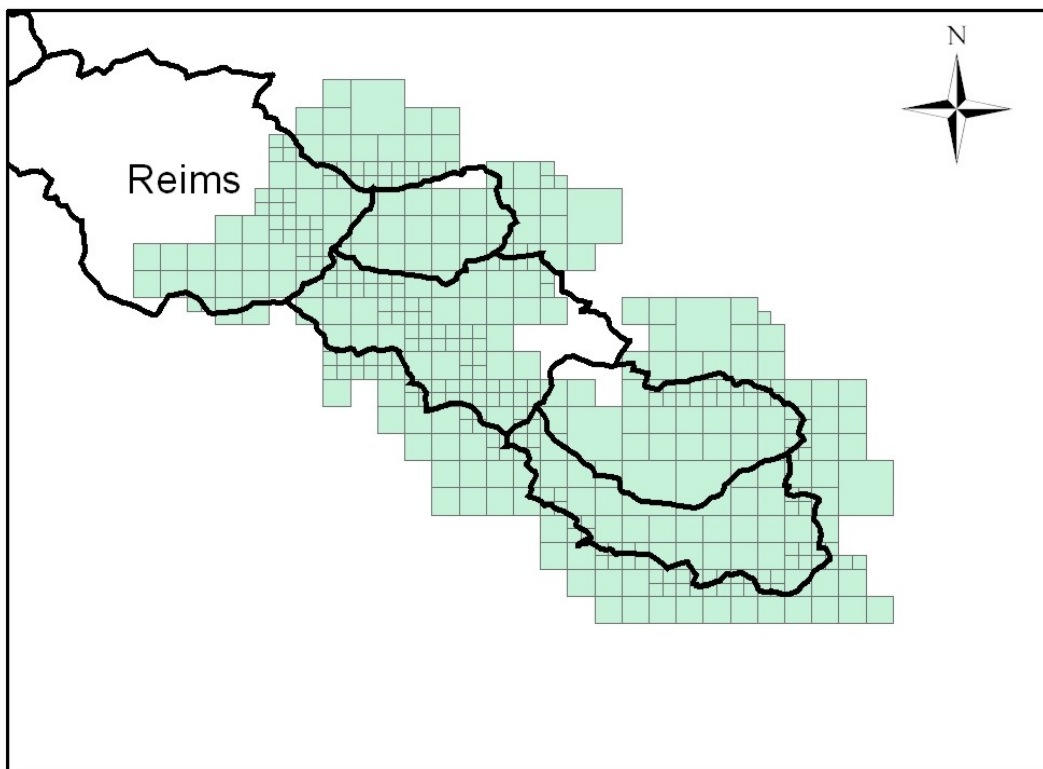


Figure 65 : Maillage de surface du modèle hydrologique MODSUR

Le module MODSUR assure la répartition entre le flux d'eau ruisselée et le flux d'eau infiltrée qui alimente la nappe profonde. Le flux de pesticides parvenant à la nappe résulte d'une pondération entre le flux infiltré et le flux total en tenant compte de la distribution surfacique des USGM sur chaque maille de surface. En effet, le maillage de surface étant différent du maillage généré par le croisement des données d'entrée, une même maille MODSUR est généralement concernée par plusieurs USGM.

Le calcul qui fait ainsi l'hypothèse que les concentrations dans l'eau ruisselée et dans l'eau infiltrée sont égales, est de la forme :

$$F = \left(\frac{Q_i}{Q_r + Q_i} \right) \times \sum \frac{F_{ugsm} \times S_{ugsm}}{S_{totale}}$$

F : Flux journalier moyen de pesticide par maille de surface

Q_i : Quantité d'eau infiltrée au jour j

Q_r : Quantité d'eau ruisselée au jour j

F_{ugsm} : Flux moyen journalier de pesticide sur l'USGM n

S_{ugsm} : Surface occupée par l'USGM sur la maille considérée

S_{totale} : Surface totale de la maille.

On remarquera qu'il existe deux calculs du flux d'eau apparemment indépendants, ceci tient au choix que nous avons fait de coupler deux structures de modélisation existant préalablement. En effet, un premier calcul du bilan hydrique est effectué par STICS-PHYTO et le flux d'eau obtenu sert de vecteur aux pesticides. Un second calcul du bilan hydrique est effectué par MODSUR et fournit la

lame d'eau alimentant le domaine souterrain, dont la validité est établie par comparaison entre les observations d'une part et les calculs des débits écoulés en rivière et des fluctuations piezométriques de la nappe d'autre part. Pour assurer la cohérence de l'ensemble, il convient après coup de vérifier que les flux d'eau issus de MODSUR et de STICS-PHYTO sont raisonnablement identiques. Nous donnerons un exemple de cette démarche lors des simulations à l'échelle du bassin de la Vesle. Une démarche identique avait été adoptée par Gomez (2003) pour la simulation des nitrates sur l'ensemble du bassin de la Seine.

On dispose dès lors de flux de pesticides et de lames d'eau infiltrées qui viennent alimenter le modèle hydrologique et le modèle de transport. On considère ensuite que les pesticides sont conservatifs au delà de la zone racinaire pour le reste du système lorsqu'ils sont pris en charge par les modules NONSAT et NEWSAM. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1.3 les processus affectant les produits phytosanitaires dans la zone non saturée profonde et dans la zone saturée sont faibles devant ceux présents dans le sol.

Sur le plan temporel, STICS PHYTO fournit des flux en pesticides au pas de temps journalier qui sont agrégés sur une année avant d'être introduits en entrée de NEWSAM qui fournit alors des résultats au pas de temps annuel. Cette agrégation temporelle, justifiée par les longs temps de réponse des systèmes aquifères, permet de gagner beaucoup de temps machine sur le calcul de la concentration dans la nappe et n'influe pas sur le résultat ; des vérifications numériques ont été effectuées pour s'en assurer.

L'intérêt du modèle STICS-PHYTO spatialisé est qu'il permet de simuler conjointement les processus du sol en relation directe avec les pratiques agricoles et l'impact sur la qualité des aquifères. Il est ainsi possible de décrire les phénomènes de surface avec des unités de simulation de l'ordre du km², ce qui semble suffisant pour rendre compte de l'hétérogénéité spatiale du sol par rapport aux propriétés intrinsèques de la molécule vis à vis du transfert à la base de la zone racinaire.

Le modèle permet de travailler sur des simulations de longue durée, ce qui est indispensable étant donné la mémoire importante que possède le système sol-zone non saturée-nappe et l'évolution étalée dans le temps des pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires. Le modèle paraît ainsi adapté aux études prospectives.

6. Résultats des simulations sur le bassin de la Vesle

6.1. Structure du modèle intégré au niveau du bassin de la Vesle

Nous présenterons ici uniquement la structure du modèle sur le bassin de la Vesle même si celui-ci couvre en réalité l'ensemble du bassin de la Seine. L'aquifère majoritaire sur le bassin de la Vesle est celui de la craie, seul un lambeau d'Eocène est présent sur la Montagne de Reims. La *Figure 66* montre le maillage du domaine souterrain, dans la région de la Vesle. On notera que ce maillage est raffiné au niveau des rivières Aisne, Vesle et Marne pour tenir compte des échanges nappe-rivière selon la procédure décrite dans le chapitre 3. La transmissivité est issue du calage du modèle général, les valeurs s'échelonnent de 10^{-3} à $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$.

Un paramètre important est l'épaisseur de la zone non saturée qui détermine les durées de transfert entre le sol et l'aquifère. Cette épaisseur apparaît bien contrastée sur le bassin de la Vesle entre les fonds de vallée (quelques mètres) et les flancs du bassin où elle peut atteindre plus de cent mètres (cf. *Figure 67*).

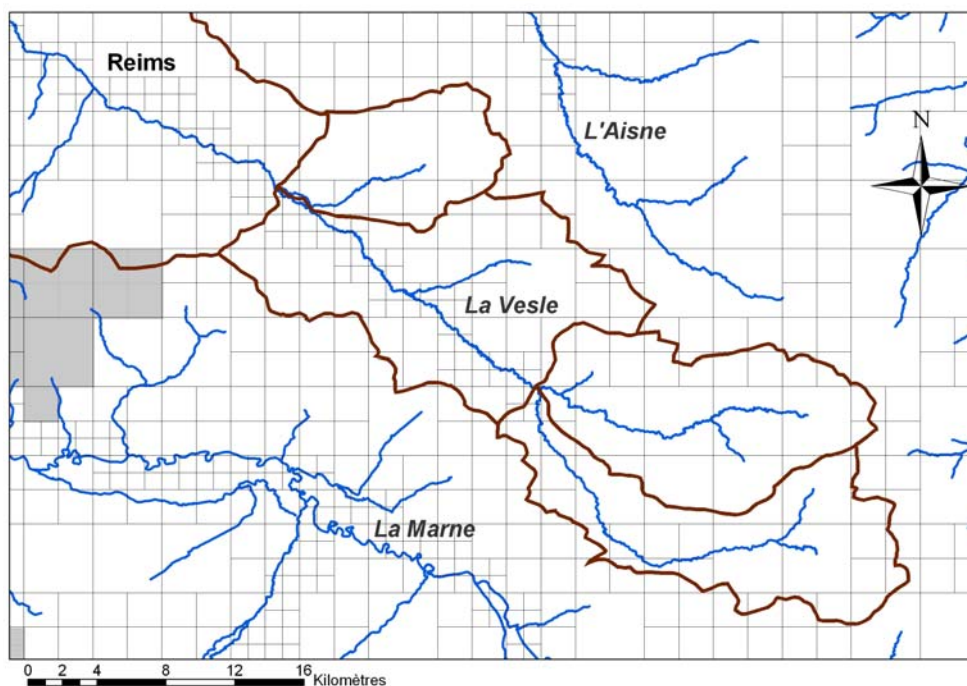


Figure 66 : Maillage du domaine souterrain.

L'aquifère principal est la craie, un lambeau de Tertiaire (en grisé) y est superposé à l'ouest

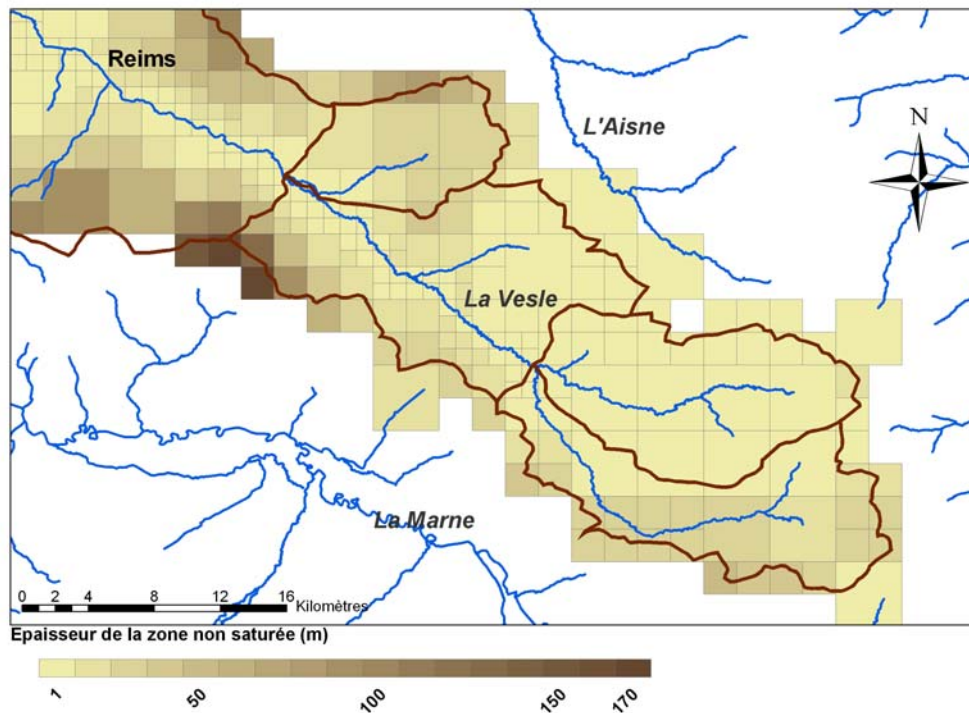


Figure 67 : Epaisseur de la zone non saturée sur l'emprise du bassin de la Vesle.

6.2. Simulation et validation du bilan hydrique à l'échelle du bassin

La validation du bilan hydrique est un préalable important. Un zoom est ici effectué afin d'observer les performances du modèle hydrologique sur le bassin de la Vesle tant du point de vue des débits que du niveau piézométrique de la nappe.

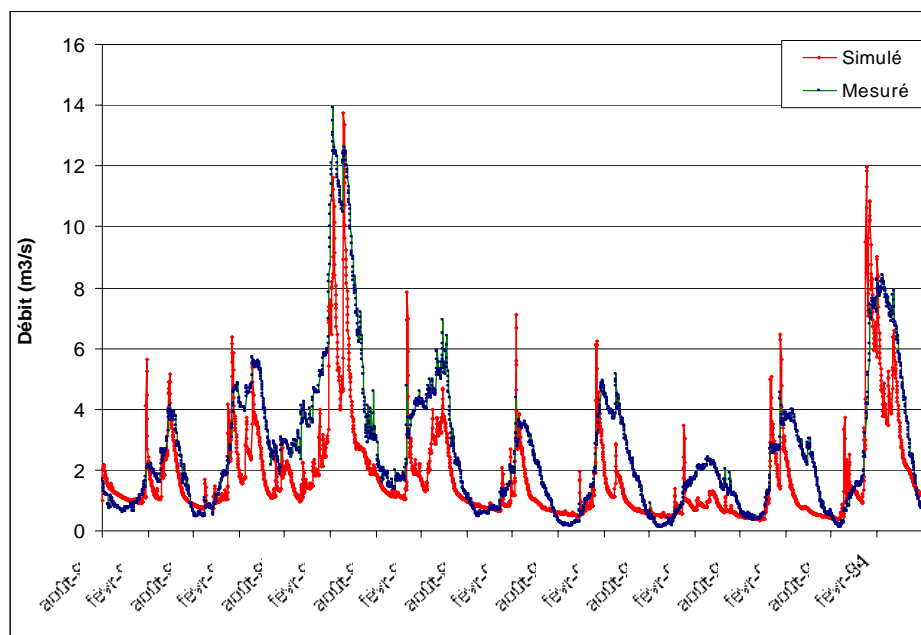


Figure 68 : Comparaison des débits simulés et observé à Puisieulx

Comme nous l'avons déjà dit, la simulation du bilan hydrique à partir de MODCOU a été réalisée et calée sur l'ensemble du bassin de la Seine lors des nombreuses études précédentes, notamment par Gomez (2003). Notre modélisation du bassin de la Vesle constitue un extrait du modèle général du bassin de la Seine et en conserve les paramètres hydrologiques hydrologiques.

La comparaison des débits simulés et observés à Puisieulx (station en aval de la zone d'étude) met en évidence la capacité du modèle à bien rendre compte des débits d'étiage. Ce point est important et montre que la dynamique de la nappe est correctement représentée puisque les débits d'étiage sont essentiellement dus à la vidange de l'aquifère. Globalement les simulations semblent cependant sous estimer les décrues. Toutefois, il convient de noter que ces dernières ne présentent pas un caractère naturel. En effet, la synthèse du BRGM sur les champs captant de Couraux (2002) montre la présence de pertes naturelles (fuites) et de transferts artificiels entre la Vesle et le canal reliant la Marne à l'Oise qui sont évalués à $0,92 \text{ m}^3/\text{s}$ en moyenne sur une année. La différence entre le débit simulé et le débit observé est de $0,89 \text{ m}^3/\text{s}$ sur les années présentées ci dessus et pourrait donc s'expliquer par cette artificialisation des débits.

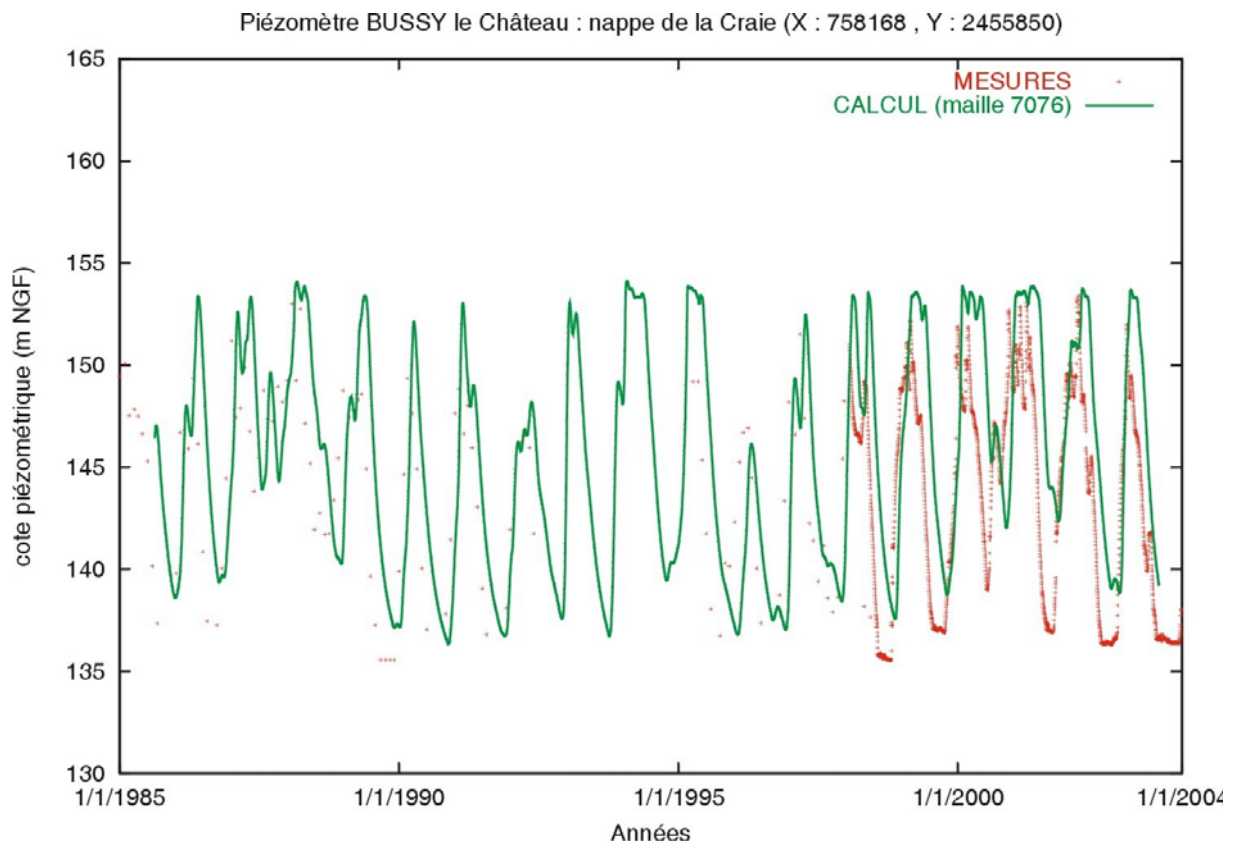


Figure 69 : Comparaison du niveau piézométrique à Bussy le château

Une autre comparaison est aussi réalisée pour les niveaux piezométriques à Bussy le Château. Le résultat est présenté sur la Figure 69. La simulation retranscrit assez bien les variations piézométriques annuelles et inter annuelles, même s'il existe un léger retard systématique entre la simulation et la réalité de l'ordre de la dizaine de jours, qui pourrait indiquer un défaut d'ajustement des paramètres de la zone non saturée. La carte piézométrique de la Figure 70 représente la moyenne des niveaux piezométriques sur la période de simulation 1971-2003. On constate qu'il existe une exportation importante de l'écoulement souterrain du bassin de la Vesle vers la Marne. Cette situation montre tout l'intérêt d'une modélisation globale du système souterrain qui permet de tenir compte de conditions aux limites hydrauliques pour les écoulements au-delà de l'emprise du bassin hydrographique.

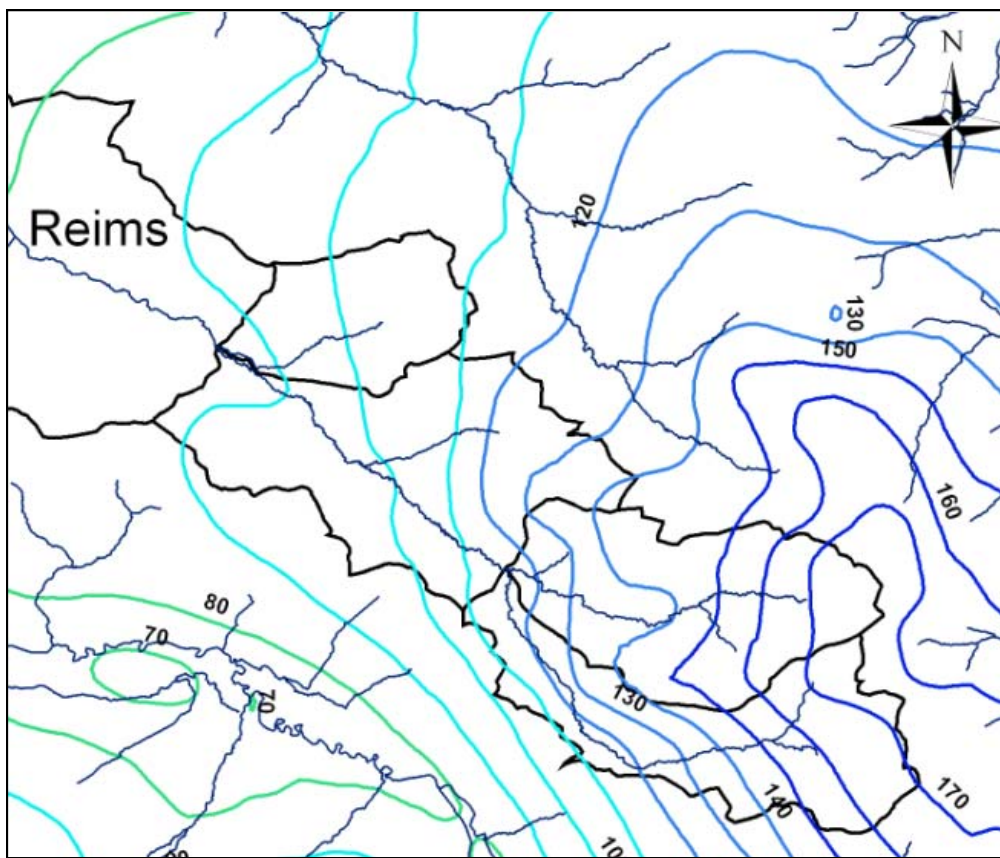


Figure 70 : Carte piézométrique moyenne des niveaux piézométriques sur la période de simulation (1970-2003)

En conclusion de cet exercice de comparaison entre simulation et observations, nous considérerons que le modèle global du bassin de la Seine représente de manière acceptable le bilan sur le bassin de la Vesle ainsi que la dynamique de l'aquifère principal de la craie. Nous aurions pu chercher à améliorer le calage en ajustant les paramètres locaux ce qui aurait cependant nécessité de savoir « naturaliser » le débit de la Vesle pour avoir des données de calage valable. Cela ne nous a pas paru possible compte tenu des connaissances disponibles. Toutefois, cela a peu d'incidence sur le transfert des pesticides puisque l'ensemble du bilan hydrique semble cohérent et assez bien reproduit, surtout si l'on s'intéresse aux eaux souterraines.

6.3. Cohérence entre les flux d'eau de STICS et de MODCOU

Comme nous l'avons vu, le couplage entre STICS-PHYTO et le modèle hydrologique impose de s'assurer de la cohérence des flux hydriques entre les deux modules.

Une comparaison réalisée en utilisant des données d'évaporation fournies par SAFRAN sur le bassin de la Vesle montre un écart trop important avec une surestimation de l'eau drainée simulée par STICS par rapport à MODCOU. Cet écart semble essentiellement dû à une sous estimation de l'effet de l'évaporation potentielle. STICS permettant de modifier la prise en compte de l'ETP par la méthode de Priestley-Taylor (1972), il a été tenté d'ajuster le bilan hydrique pour le rapprocher de celui de MODSUR en jouant sur le coefficient alpha de calibrage de l'ETP. Couramment, en milieu tempéré ce coefficient est de 1,26 mais peut varier beaucoup en fonction des régions selon le climat. La *Figure 71* présente les quantités globales écoulées cumulées sur les trente ans de la simulation au moyen des deux modèles. Une bonne concordance est obtenue avec un coefficient de 1,5. Les variations annuelles sont elles aussi cohérentes et les erreurs commises ne sont pas systématiques (*cf. Figure 72*).

Pour assurer la cohérence finale entre les flux d'eau et les flux de pesticides le calcul avec STICS-PHYTO a été réalisé avec la méthode de Priestley-Taylor en utilisant un coefficient de calibrage de 1,5.

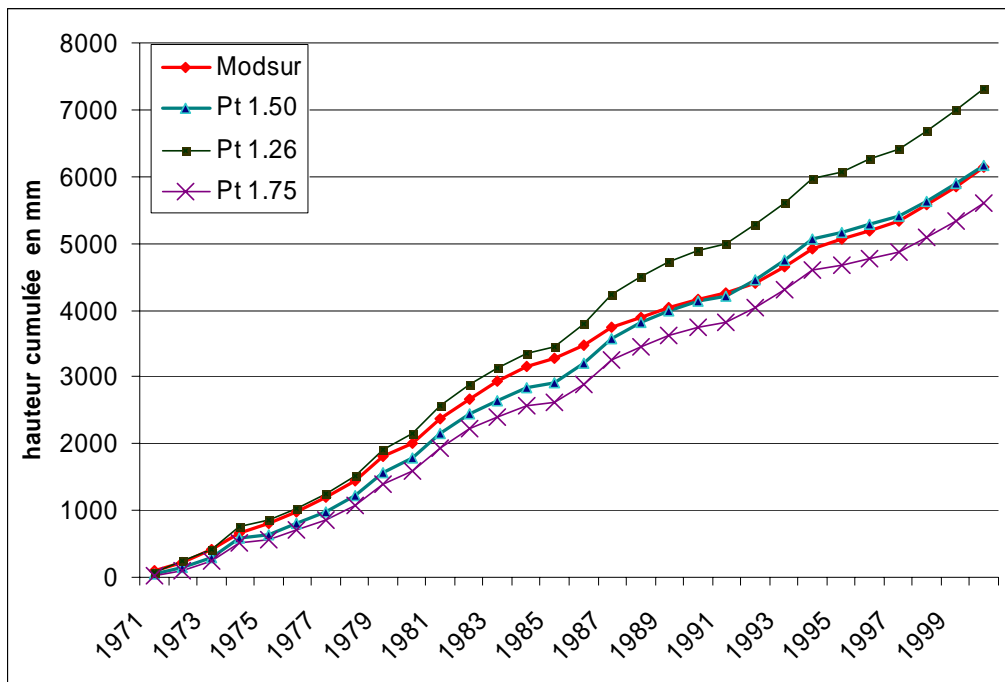


Figure 71 : Comparaison des lames d'eau écoulées cumulées pour différents coefficients α

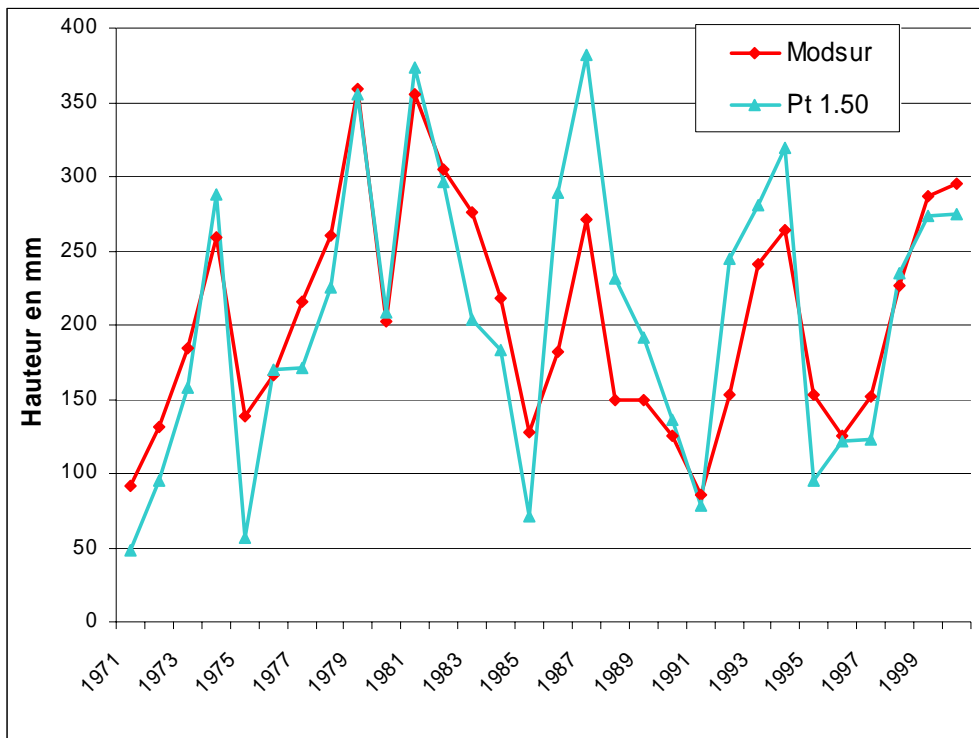


Figure 72 : Comparaison des lames d'eau écoulées annuelles entre MODSUR et STICS

6.4. Simulation des transferts d'atrazine et de la DEA de 1971 à 2005 et simulations prospectives

La première simulation réalisée concerne l'atrazine, d'une part parce que ses propriétés physico-chimiques sont bien connues et d'autre part parce que nous disposons d'éléments de validation pour les concentrations retrouvées dans les eaux souterraines. Nous admettrons que les propriétés chimiques de cette molécule sont constantes dans le temps et l'espace. Ainsi, la durée de demi-vie choisie est de trente jours, car c'est la valeur utilisée pour la validation de STICS PHYTO dans le sol de Grignon et car elle correspond également à la valeur moyenne proposée par Nash (1998) dans une synthèse bibliographique. Le coefficient de partage K_d est de 100 L/kg et représente une valeur courante dans la bibliographie et en particulier dans la base de données réalisées par Wauchope et al. (1992). La solubilité de l'atrazine est de 30 mg/L. Les cinétiques de sorption-désorption lentes sont quant à elles fixées à partir des valeurs déterminées lors du calage du modèle sur le sol de Grignon. La période de simulation s'étend de 1971 à 2003 couvrant l'utilisation historique de l'atrazine sur le bassin. La Figure 74 présente les pratiques moyennes d'applications sur le bassin de la Vesle. Si l'utilisation est à peu près homogène sur les 20 premières années, une diminution des apports est constatée par la suite en raison de la législation restreignant l'usage à certaines cultures et diminuant les quantités maximales admissibles à l'hectare. L'année 2003 marque l'arrêt complet de l'utilisation de ce produit. La Figure 73 montre les intrants introduits dans le modèle selon ces pratiques, en tenant bien entendu compte des évolutions des surfaces cultivées. On notera que la variation de la surface en maïs a une forte influence sur la courbe en la comparant à la Figure 75.

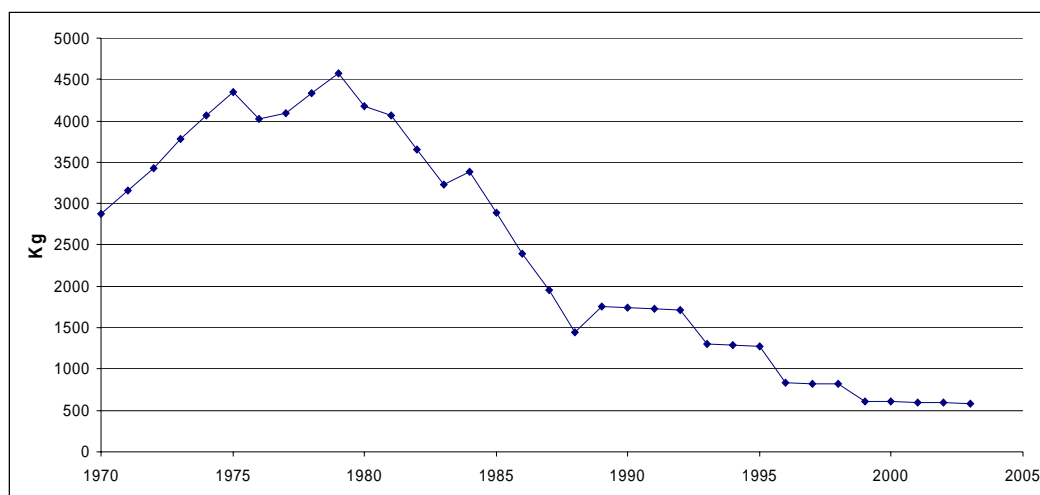


Figure 73 : Quantité d'atrazine appliquée par année sur l'ensemble du bassin versant

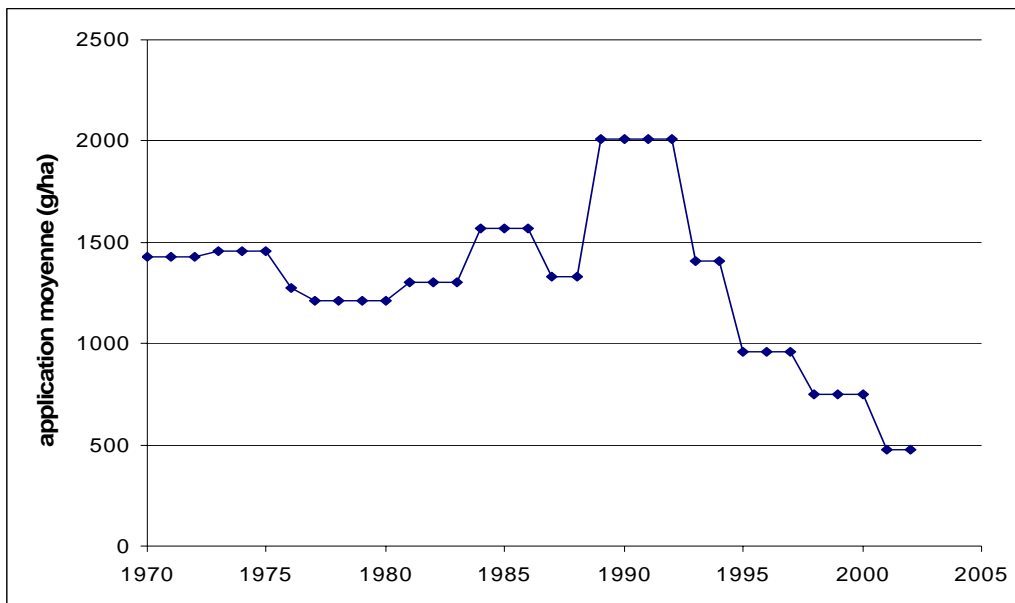


Figure 74 : Pratique d'utilisation moyenne de l'atrazine

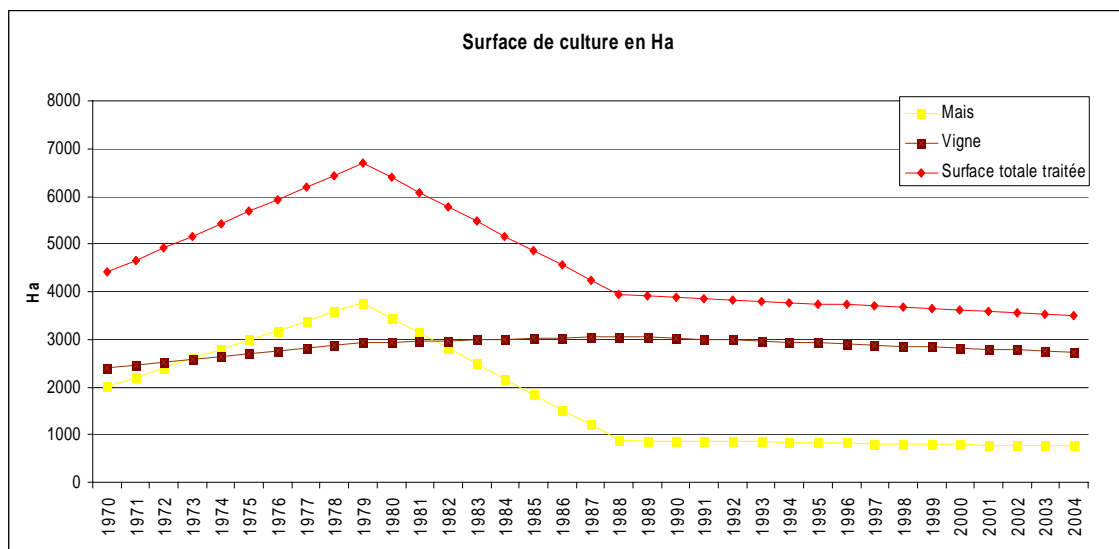


Figure 75 : Evolution des surfaces cultivées en maïs et en vigne

L'évolution des concentrations simulées de manière exploratoire sur 200 ans est présentée pour différents captages remarquables du bassin en *Figure 76*. En comparaison avec les résultats de la campagne d'analyse, les points signalés comme étant les plus contaminés ressortent effectivement bien de la modélisation. Le point de Beaumont sur Vesle présente peut être une sur-estimation de la concentration, mais il apparaît bien comme le captage le plus contaminé de la zone d'étude conformément aux observations. Le captage de Bussy le Château qui ne présentait aucune pollution lors de la campagne d'analyse, ressort comme étant moyennement contaminé. En fait, en 1998 les concentrations mesurées en ce point étaient encore de l'ordre de 0,05 µg/L et l'atrazine n'y est plus détectée que depuis une date récente.

Cette simulation met clairement en évidence les durées importantes nécessaires à la décontamination. L'arrêt de l'atrazine a un réel impact et permet de prévoir qu'en 2030, l'ensemble

des captages se situera sous le seuil critique de $0,1\mu\text{g/L}$. Toutefois cette simulation présente un caractère légèrement pessimiste, vis à vis de la durée des phénomènes, dans la mesure où les transferts rapides par des discontinuités hydrauliques pouvant exister dans la zone non saturée ne sont pas pris en compte. La réalité pourrait donc montrer des contaminations plus importantes en concentration mais sur des laps de temps moins longs.

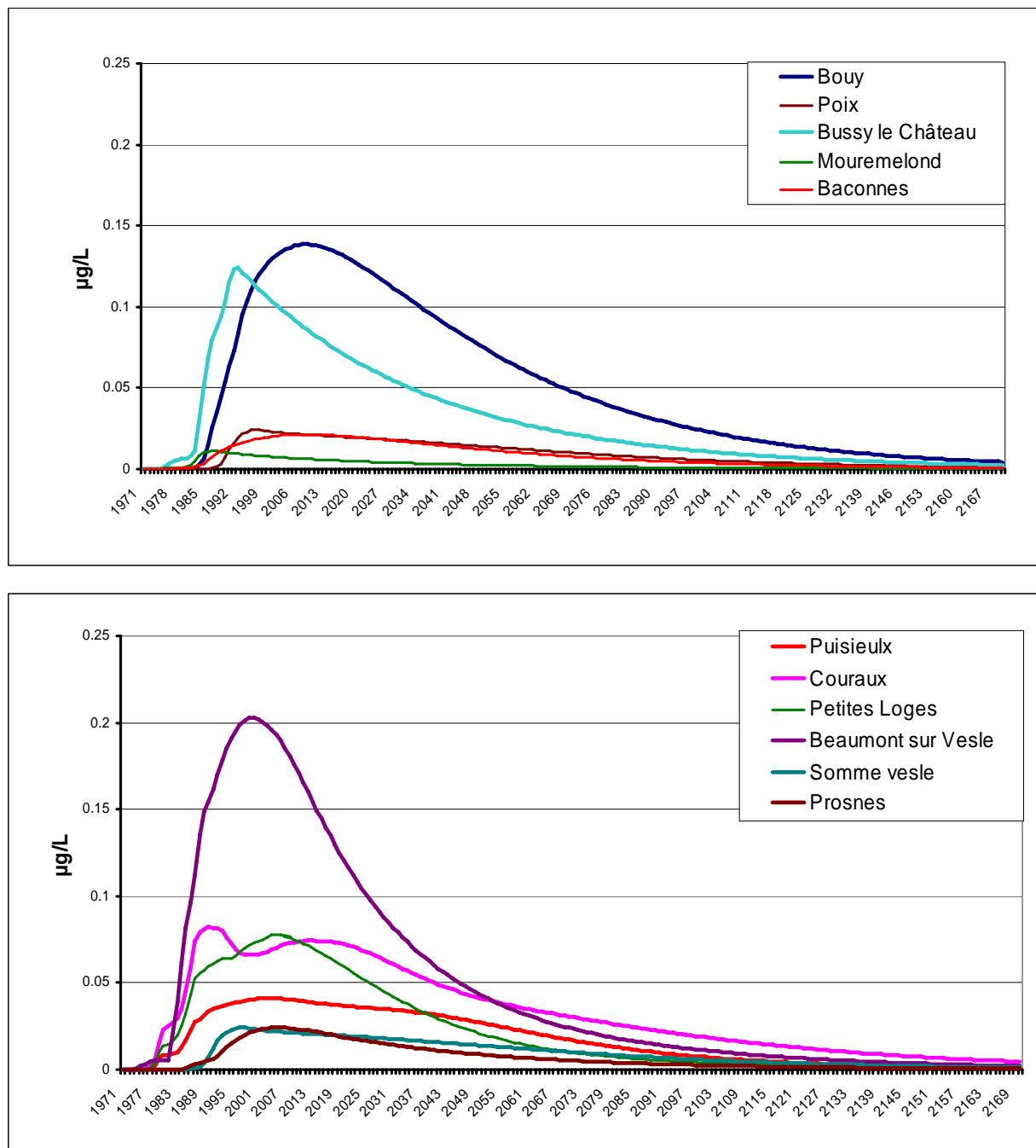


Figure 76 : Evolution simulée des concentrations en atrazine pour différents captages

Sur le plan spatial la carte simulée en 2004 fait apparaître une forte structuration par les surfaces cultivées en maïs, renforcée sur la zone viticole par l'utilisation simultanée d'atrazine sur le maïs et sur la vigne (cf. *Figure 79*). Cette influence de la vigne est visible sur la *Figure 80* sur la chronique de Couraux qui montre deux pics en atrazine, le premier étant dû au maïs (culture proche), le second à la vigne (plus distante). Une simulation faite en supprimant les intrants sur les zones de maïs confirme bien cette interprétation en ne montrant que le pic tardif.

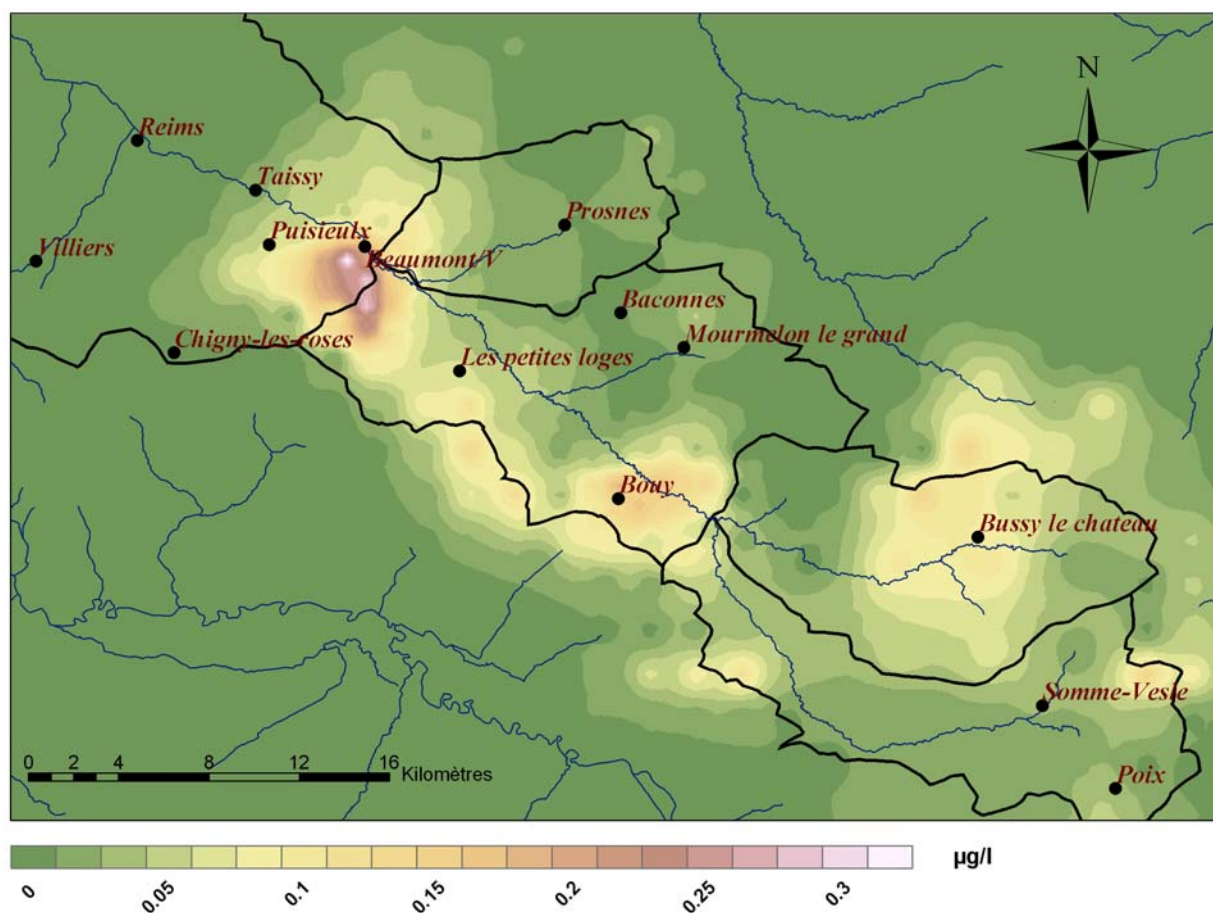


Figure 77 : Carte simulée de l'état de contamination en atrazine en 2004

Commune	Nov	Dec	Janv	fev	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Aout	Sept	Oct	Nov	Dec	Janv	Fev	Moy	Nbre
REIMS													0.04				0.04	1
Prosnes					0.07									0.03			0.05	2
Taissy					0.03				0.03					0.04			0.03	3
Puisieulx			0.08						0.02		0.05						0.05	3
Les petites Loges			0.04									2.2	0.22	0.24			0.68	4
Beaumont 1		0.03			0.06	0.03	0.03		0.08		0.08		0.03				0.05	7
Beaumont 2	0.05				0.03	0.05	0.05		0.04	0.06				0.04			0.05	7
Somme-Vesle	0.07	0.09	0.08				0.04	0.02	0.06			0.9	0.09				0.17	8

Figure 78 : Résultat des analyses positives en atrazine réalisées sur la Vesle de novembre 2003 à février 2005

Les résultats sont classés par nombre de détection, les maximums apparaissant en rouge

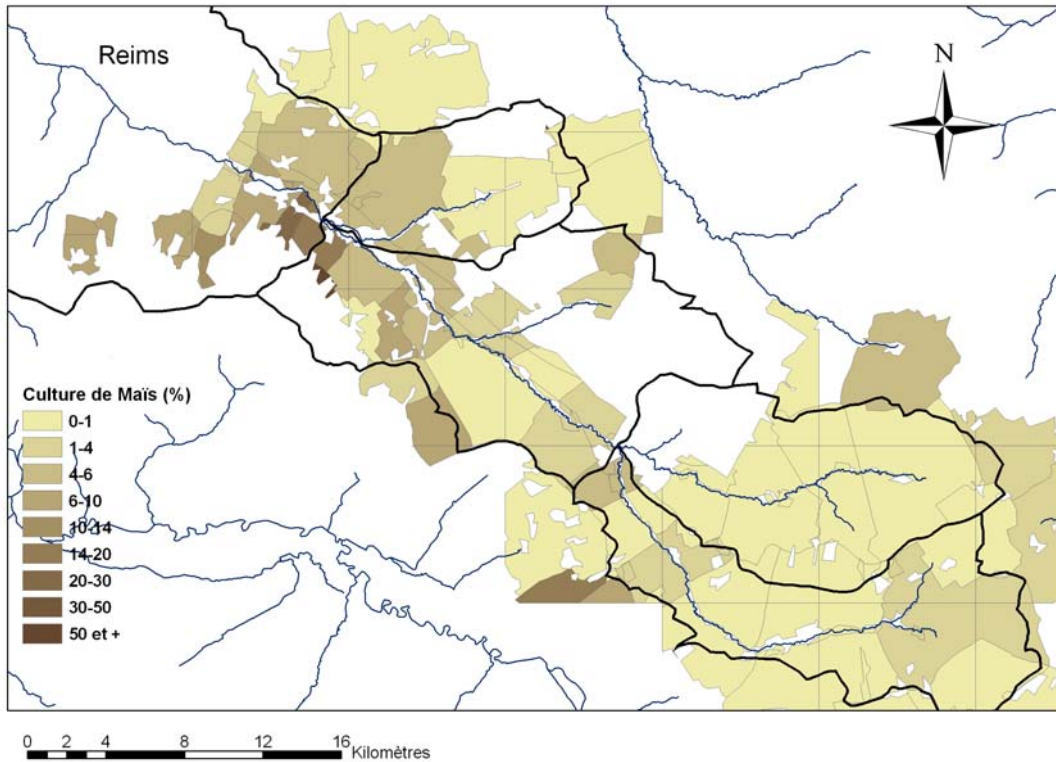


Figure 79 : Localisation des cultures de maïs sur le bassin

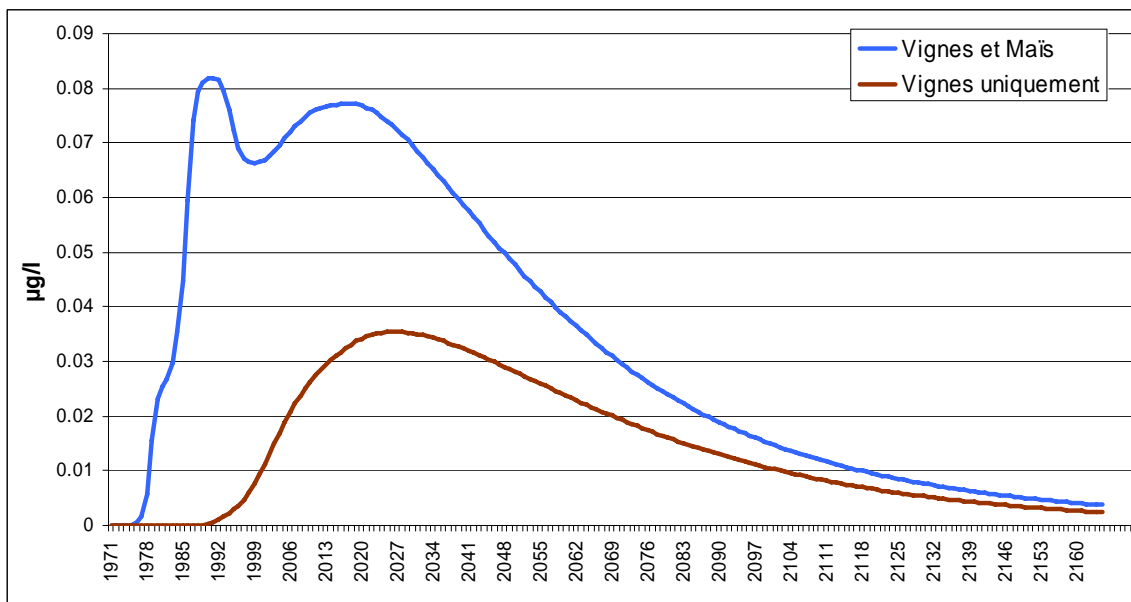


Figure 80 : Evolution simulée des concentrations au champ captant de Couraux sous l'effet de la vigne seule et de la vigne et du maïs conjugués

Il est toutefois très difficile d'appréhender finement la qualité de ce modèle dans la mesure où les données disponibles ne mettent pas en avant de tendance évolutive très nette de l'atrazine au cours

de la période d'observation. Seul le critère présence/absence et les ordres de grandeur des valeurs simulées permettent de juger de la pertinence des simulations. Ainsi, les graphiques présentés sur les figures 81 à 85, montrent des comparaisons entre concentrations simulées et valeurs mesurées dans les eaux souterraines à différents captages. Le premier permet de juger en particulier de la qualité de simulation au champ captant de Couraux qui constitue une source importante de l'alimentation en eau potable de Reims. La simulation rend assez bien compte de la moyenne du niveau de contamination même si le détail des variations n'est pas reproduit. D'autres captages sont aussi présentés, y compris un où le modèle surestime les valeurs (Beaumont sur Vesle). Ces résultats qui considèrent des valeurs ponctuelles dans des puits doivent cependant être nuancés car les mailles souterraines sont grandes (de l'ordre du km) et l'hétérogénéité spatiale des concentrations en pesticides est forte. Ce genre de modèle permet donc de retranscrire surtout des ordres de grandeur, la spatialisation de la contamination et simuler une possible évolution temporelle.

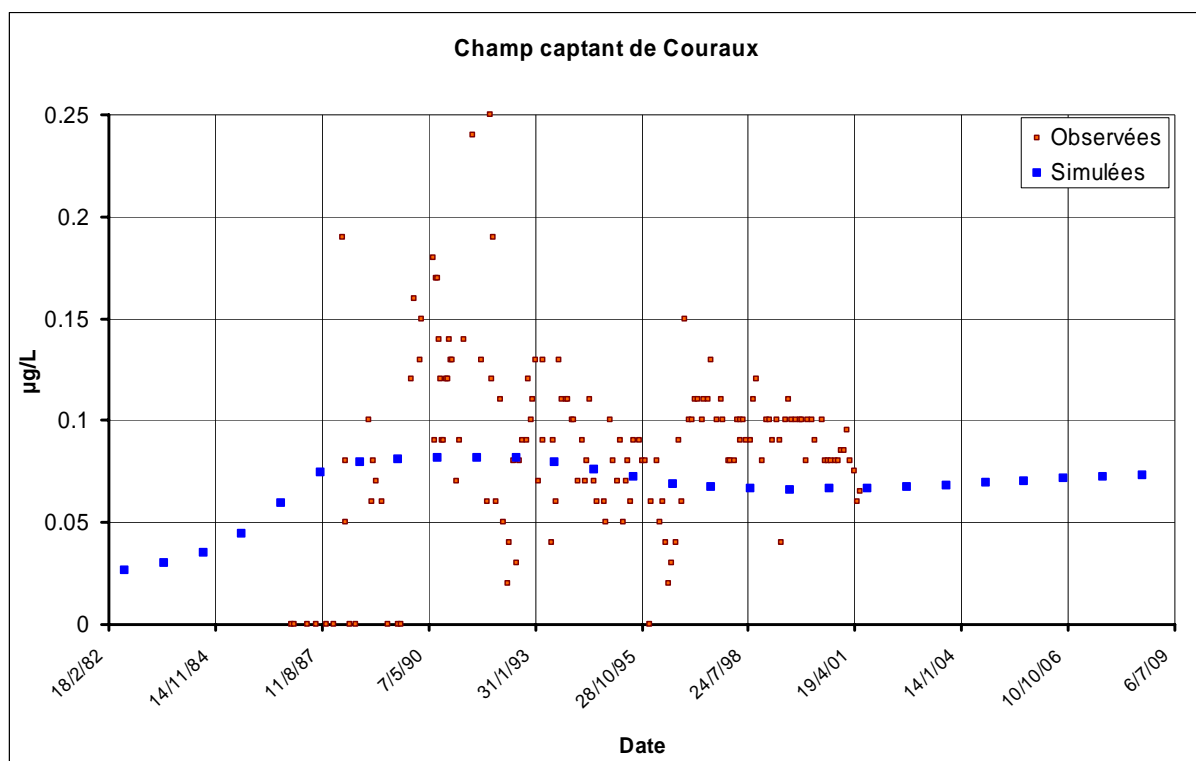


Figure 81 : Comparaison des données simulées et observées au champ captant de Couraux

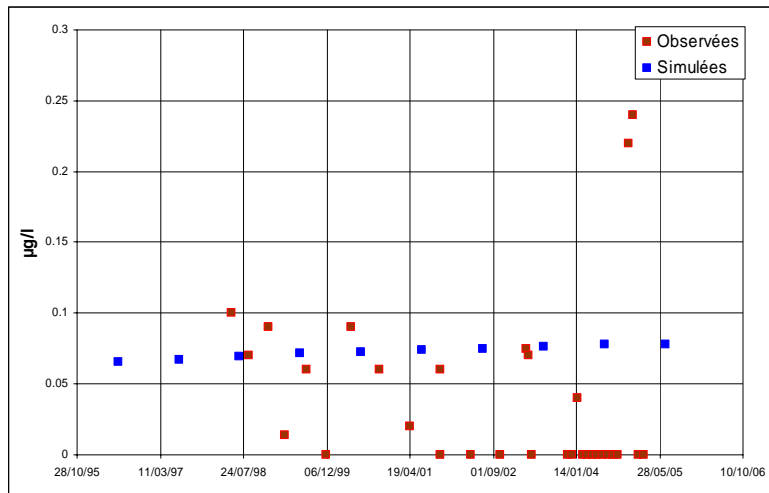


Figure 82: Petites Loges

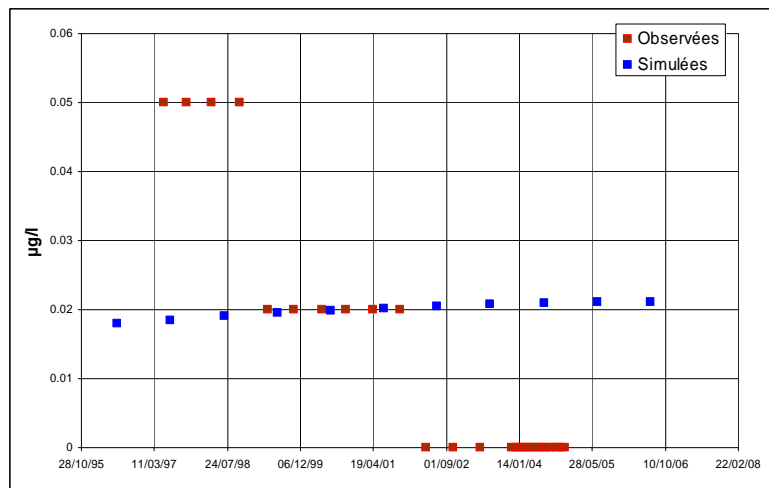


Figure 83 : Baconnes

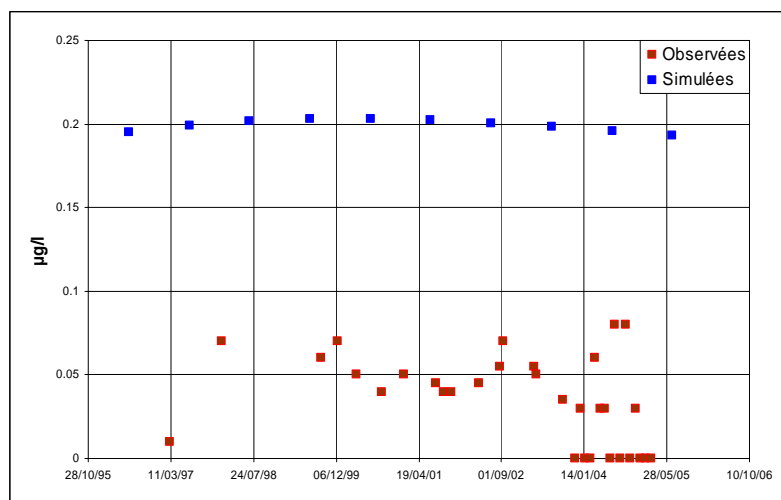


Figure 84: Beaumont sur Vesle

L'intérêt de ce modèle réside aussi dans le fait qu'il permet d'évaluer les quantités globales d'atrazine transférées au-delà de la zone racinaire et l'impact de divers facteurs influençant le transfert, tels que les facteurs climatiques. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux quantités transférées vers le système aquifère en fonction de la quantité épandue sur le bassin. Si les flux parvenant à la nappe sont faibles les premières années alors que les apports sont conséquents, la tendance est bien suivie et la relation entre les quantités appliquées et transférées semble corrélée après dix ans d'application. Les flux très faibles du début de la période d'application sont en fait liés en partie à une succession d'années sèches limitant très fortement les quantités d'eau infiltrée et à la durée nécessaire à l'accumulation des pesticides dans le sol simulée par STICS-PHYTO (cf. Figure 85). La Figure 86 montre bien les faibles quantités d'eau drainées à la base du sol durant ces premières années.

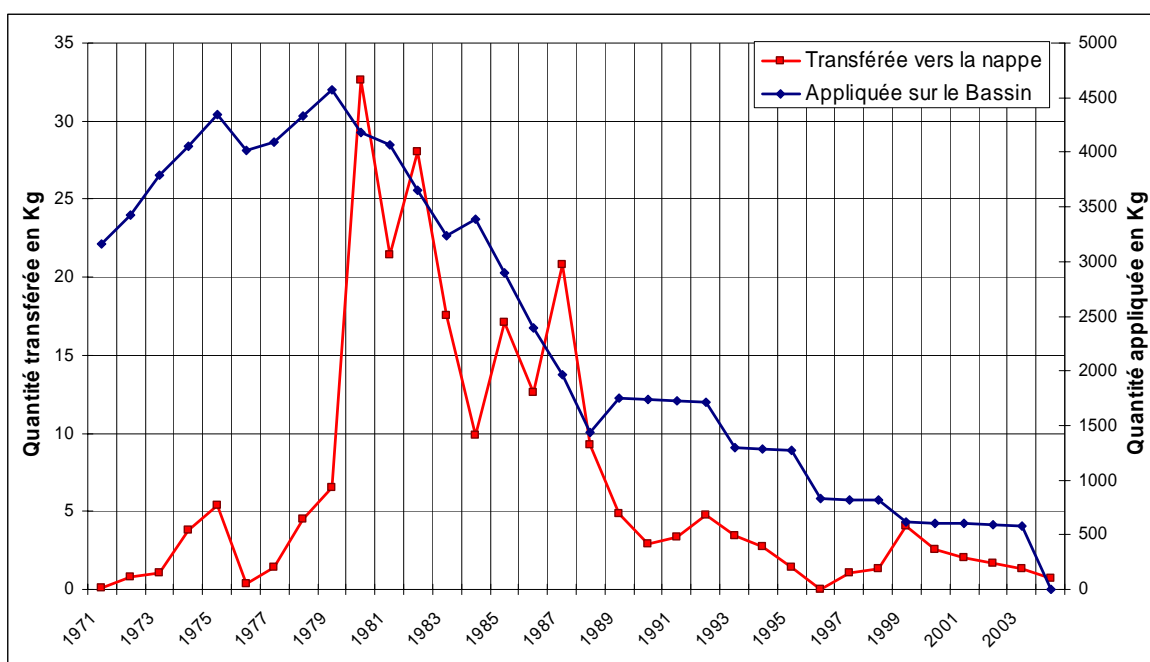


Figure 85 : Comparaison des quantités d'atrazine appliquées sur le bassin et des quantités résultantes transférées vers le système aquifère

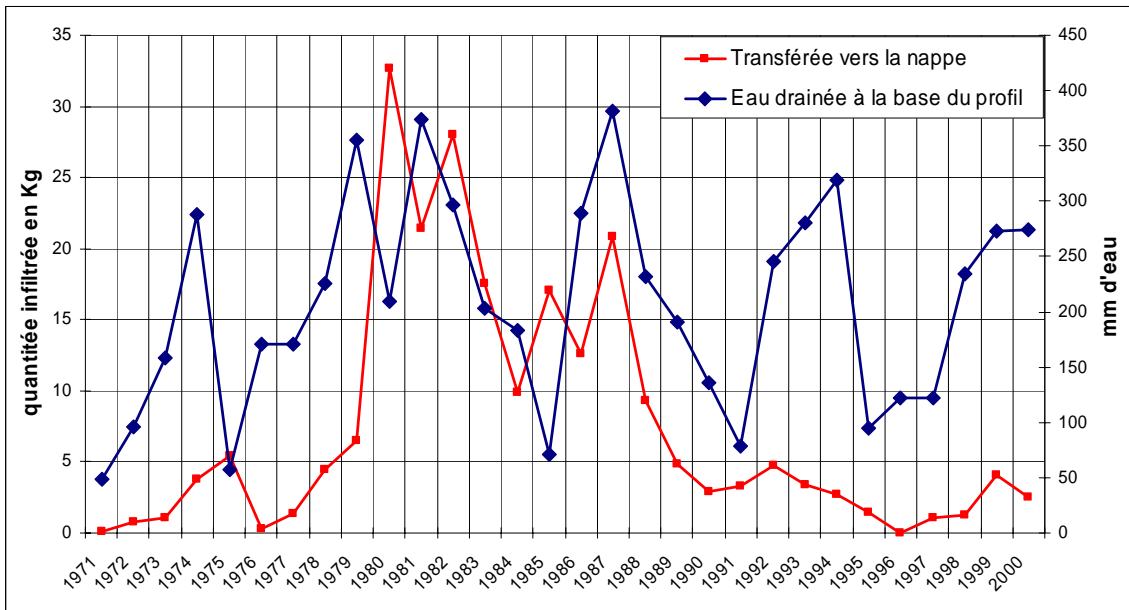


Figure 86 : Comparaison des quantités d'atrazine transférées vers le système aquifère et de l'eau drainée simulée par le modèle STICS-PHYTO

Le modèle semble retranscrire ce que doit être l'évolution des pesticides dans les différents compartiments sol-zone non saturée-aquifère. Cette simulation de l'atrazine met en évidence les difficultés d'une dépollution due à la persistance de la molécule dans le système aquifère pendant de nombreuses années après interruption de son emploi. Cependant, le problème des pesticides se pose aussi en termes de leurs produits de dégradation qui peuvent être très présents et dépasser le niveau de pollution créé par la molécule mère. Le modèle a ainsi pu simuler la dégradation de l'atrazine en DEA et son transport au sein de l'environnement aquifère.

Nous avons estimé que, comme pour la validation sur les sols de Grignon, la fraction de l'atrazine dégradable en DEA était de 10%. Les paramètres physico-chimiques de la DEA utilisées sont ceux retenus précédemment pour le cas de Grigno, avec notamment un temps de demi-vie de 60 jours, un K_{oc} de 50 L/kg (Roy *et al.*, 1994) et une solubilité de 300 mg/L (Erickson *et al.*, 1989). Les résultats suivants découlent de la simulation réalisée pour l'atrazine.

La Figure 87 présente une carte de l'état de contamination en DEA en 2004 simulée par le modèle. Il faut remarquer la forte spatialisation en rapport avec celle de l'atrazine qui est la molécule mère. Le Tableau 11 présente les résultats de la campagne d'analyse qui peuvent être comparés à la carte de concentrations simulée par le modèle. Dans l'ensemble, les points contaminés ressortent effectivement de la simulation. Seuls des captages comme Bussy le Château et Bouy, non contaminés en réalité, présentent des concentrations calculées non négligeables. Cela pourrait être lié à une mauvaise répartition spatiale des zones cultivées en maïs.

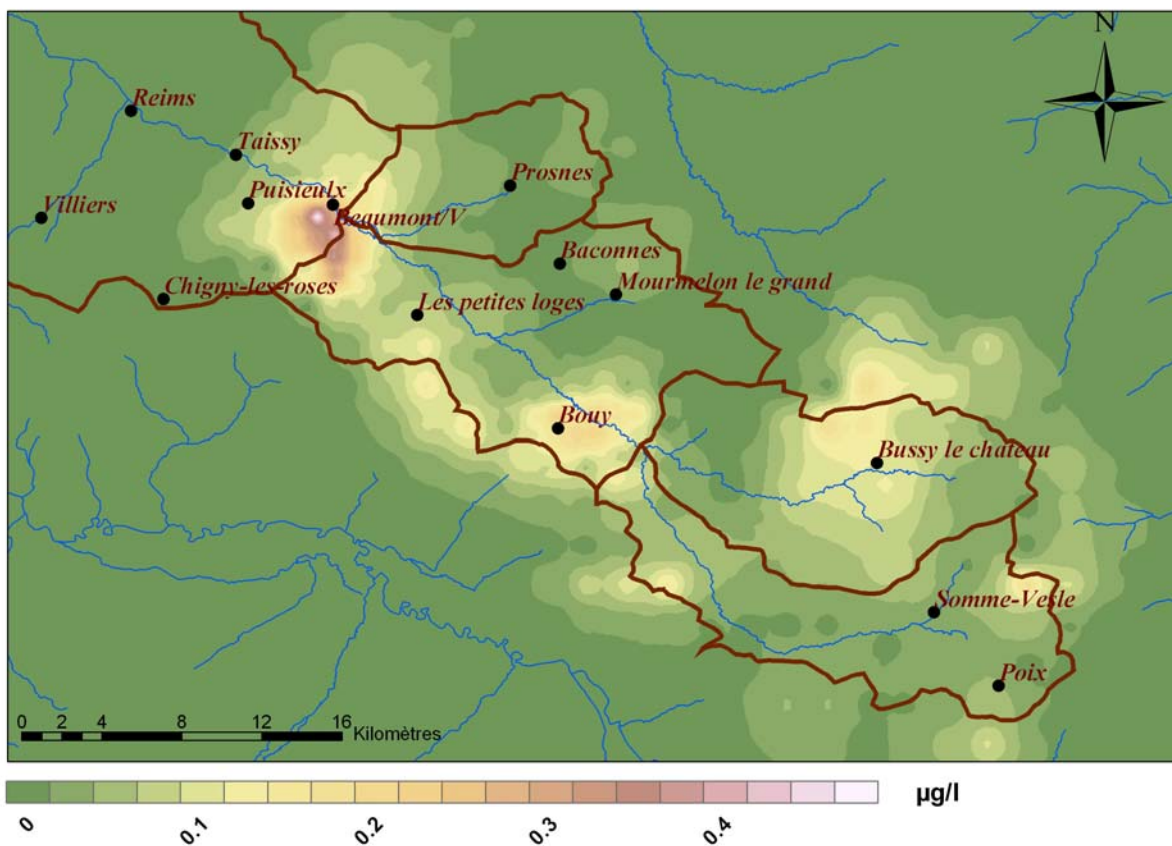


Figure 87 : Carte simulée de l'état de contamination en DEA en 2004

Commune	Nov	Dec	Janv	fev	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Aout	Sept	Oct	Nov	Dec	Janv	Fev	Moy	Nbre
Prosnes					0.09												0.09	1
Mourmelon															0.17		0.17	1
Les petites loges			0.07														0.07	1
Somme-Vesle	0.1	0.14	0.18				0.07		0.08			0.06		0.02	0.1	0.09	0.09	9
Beaumont 1	0.1	0.08			0.16	0.13	0.12	0.19			0.15	0.06	0.06		0.08		0.11	10
Beaumont2	0.16	0.14	0.2		0.11	0.16	0.2	0.13			0.06			0.06	0.06	0.27	0.14	11

Tableau 11 : Résultat des analyses positives en DEA réalisées sur la Vesle de novembre 03 à février 05

Les résultats sont classés par nombre de détection, les maximums apparaissant en rouge

Les figures 88, 89 et 90 présentent des comparaisons pour différents captages entre les valeurs simulées et les valeurs observées. On notera la bonne adéquation générale, mais toutefois les concentrations en DEA semblent surestimées pour le captage de Beaumont sur Vesle. La dynamique de décontamination est très lente (cf. Figure 91) et le modèle prévoit qu'il faudrait attendre jusqu'en 2050 pour que l'ensemble des captages présente des concentrations inférieures à 0,1 µg/L.

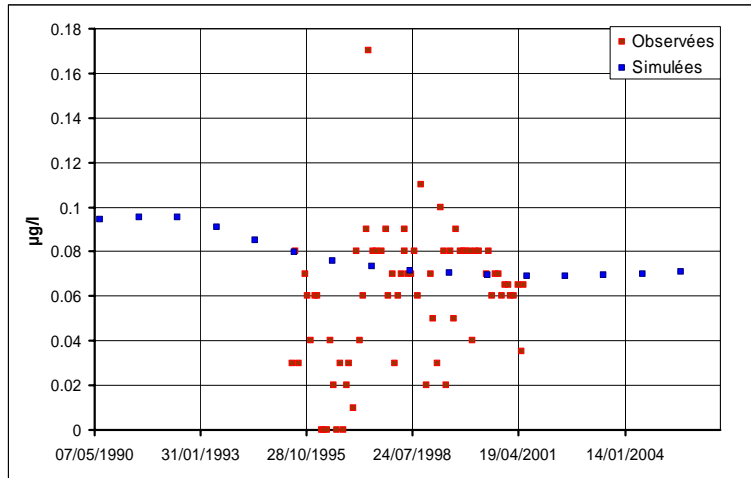


Figure 88 : Concentration en DEA au Champ captant de Couraux

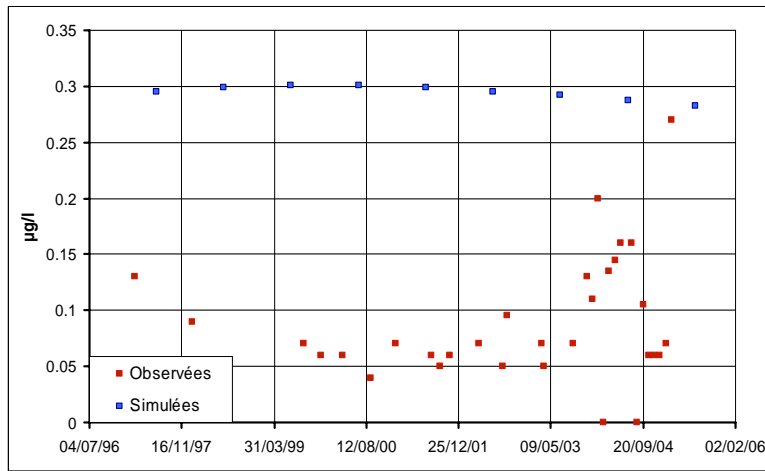


Figure 89 : Concentration en DEA à Beaumont sur Vesle

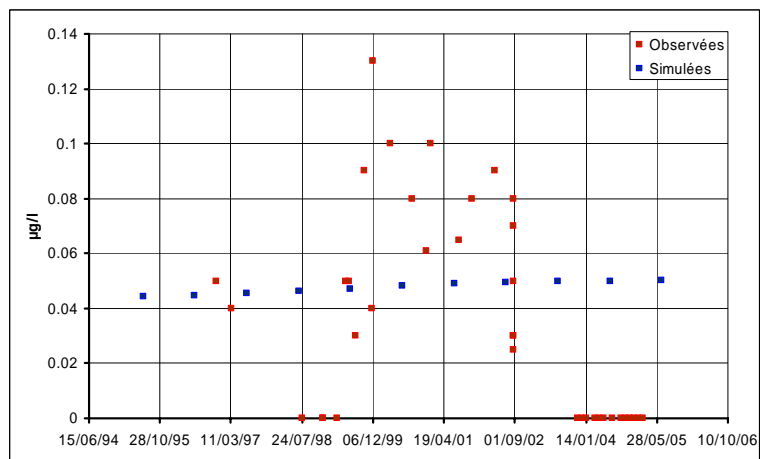


Figure 90 : Concentration en DEA à Puisieulx

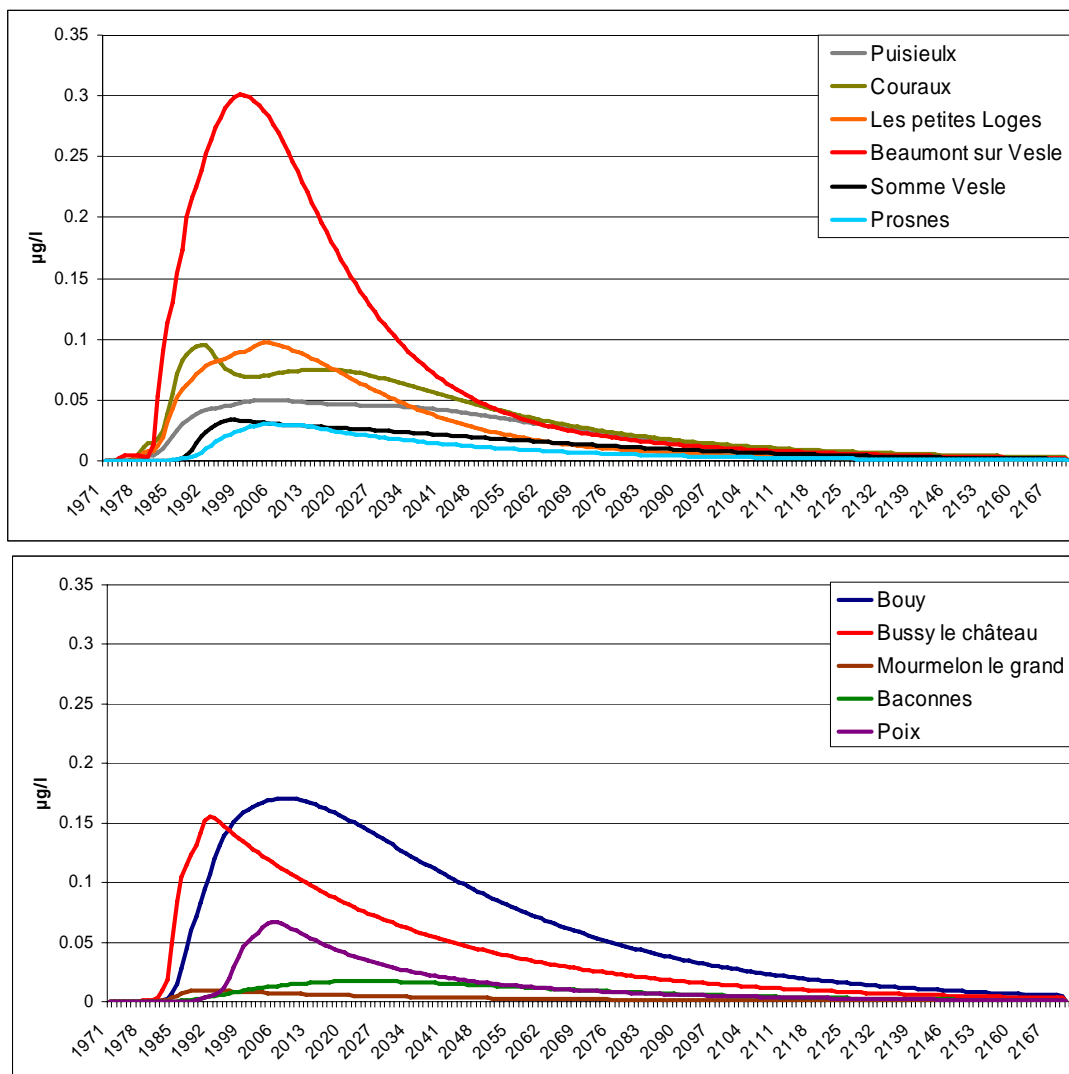


Figure 91 : Evolution des concentrations simulées en DEA pour différents captages

L'ensemble de ces simulations pour l'atrazine et la DEA semble cohérent et très similaire dans la localisation et l'évolution des concentrations réelles pour ces deux molécules. En comparant les quantités calculées de pesticides transférées vers la nappe et les concentrations résultantes, il apparaît que la DEA devrait être légèrement plus présente que l'atrazine pendant une cinquantaine d'années au champ captant de Couraux (cf. Figure 92 et Figure 93). L'explication est complexe, car à la base de la zone racinaire, les quantités lessivées sont fluctuantes dans le temps ce qui entraîne une variabilité du rapport DEA sur atrazine. Par exemple, après une période de faible drainage l'atrazine a stagné dans le sol et a engendré de la DEA qui se trouvera lessivé à la reprise du drainage. Au-delà d'une cinquantaine d'années, la concentration simulée en DEA au champ captant de Couraux devient plus faible que celle en atrazine. Il faut toutefois pondérer ce résultat car les molécules sont considérées comme conservatives dans la zone non saturée et l'aquifère. Ainsi, dans le milieu naturel, l'atrazine continuerait logiquement de se dégrader (même faiblement), en DEA, et comme cette dernière est plus stable, sa concentration deviendrait vraisemblablement à terme plus forte que celle de l'atrazine.

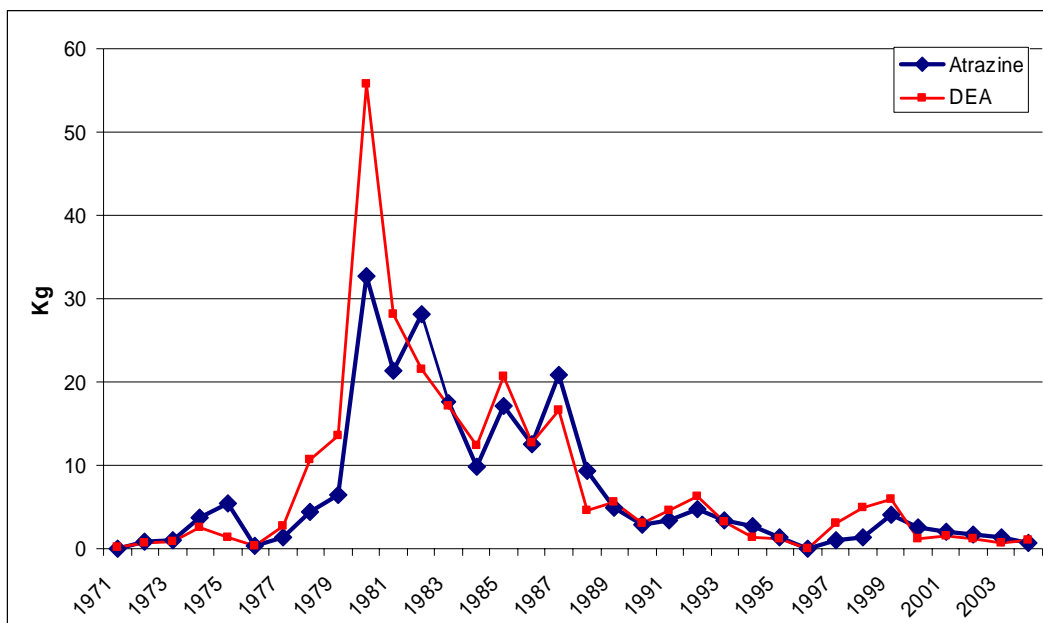


Figure 92 : Comparaison des quantités d'atrazine et de DEA simulées transférées au delà de la zone sous racinaire

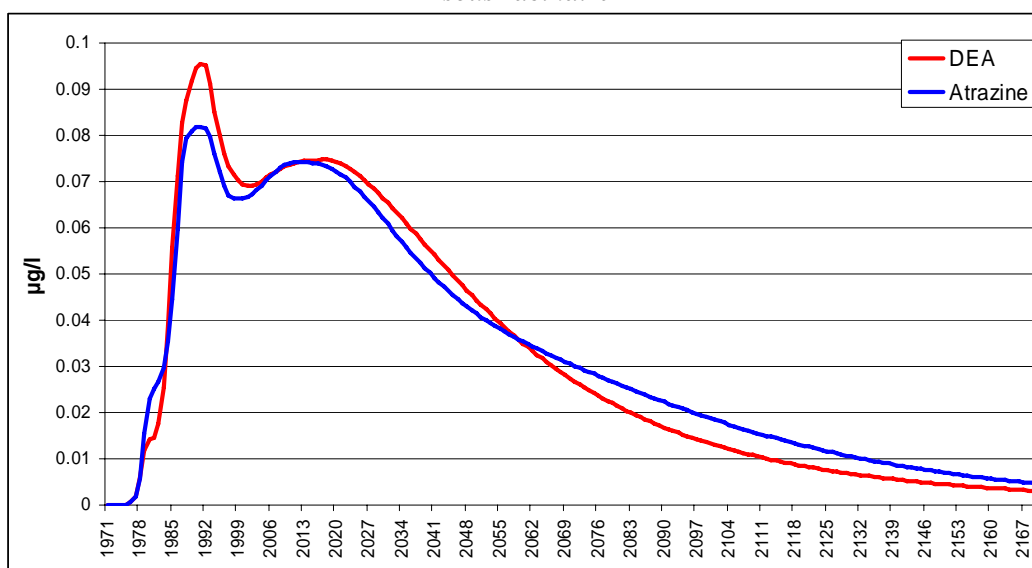


Figure 93 : Comparaison de l'évolution des concentrations simulée en DEA et en atrazine au champ captant de Couraux

6.5. Simulation des transferts de la terbuthylazine de 1971 à 2005

Cette simulation concerne la terbuthylazine, qui est une molécule appliquée dans la majorité des cas comme herbicide pour la vigne. Nous considérons, pour le calcul, qu'elle est utilisée exclusivement sur cette culture. La terbuthylazine est appliquée selon les pratiques représentées en *Figure 94* jusqu'en 2005, puis son emploi cesse totalement. Les paramètres physico-chimiques de la molécule sont les suivants : le temps de demi-vie est fixé à 45 jours, le K_{oc} à 200 L/kg et la solubilité à 8,5 mg/L.

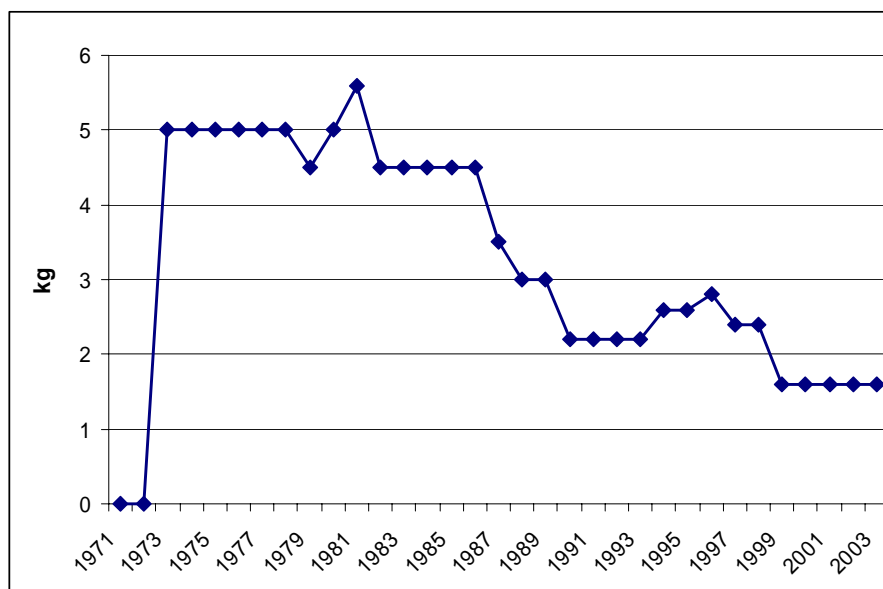


Figure 94 : Pratique d'utilisation de la terbuthylazine

Les résultats de simulation sont présentés ci-après. La carte de concentration (*Figure 95*), présente un caractère très spatialisé lié à l'implantation des vignes le long de la bordure sud du bassin. L'évolution des concentrations et la décontamination sont très lentes. On remarquera que le pic de concentration intervient en 2030 comme cela a déjà été montré lors de la simulation de l'atrazine sur la vigne.

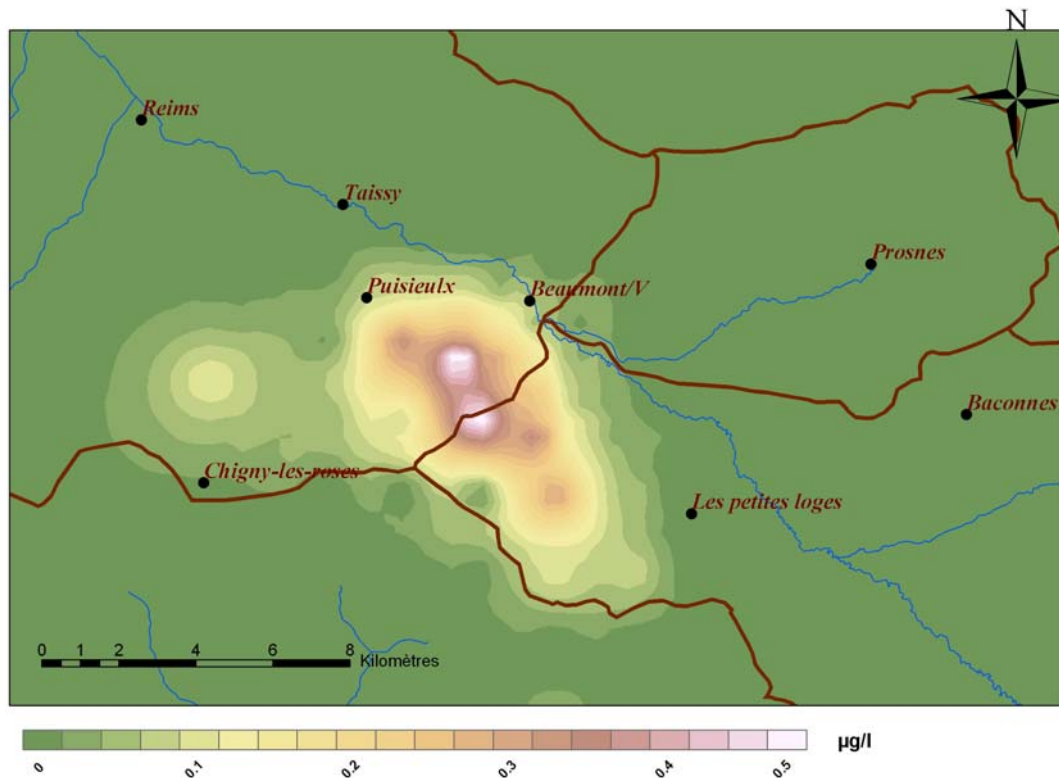


Figure 95 : Carte simulée de l'état de contamination en terbutylazine en 2004

Commune	Nov	Dec	Janv	fev	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Aout	Sept	Oct	Nov	Dec	Janv	Fev	Moy	Nbre
Taissy					0.08				0.08	0.02							0.05	4
Beaumont 1	0.07	0.07	0.14				0.11		0.05				0.09				0.09	6
Beaumont 2					0.11				0.14								0.13	2

Tableau 12 : Analyses en terbutylazine réalisées sur la Vesle (nov. 2003 à fév. 2005)

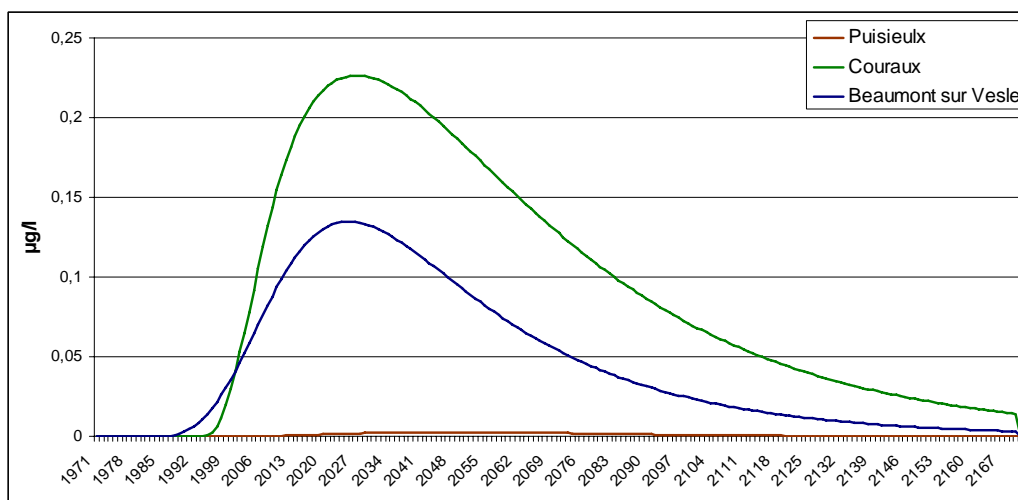


Figure 96 : Evolution simulée des concentrations en terbutylazine pour différents captages

Une comparaison des concentrations simulées et observées au champ captant de Couraux montre que si le modèle indique bien une phase de croissance, elle semble décalée dans le temps (cf. *Figure 97*), ce que nous expliquerons par le fait que les vignes sont installées sur les coteaux à forte pente où d'importants ruissellement se manifestent souvent canalisés par un réseau de drainage. Les eaux ruisselées polluées sont alors susceptibles de s'infiltrer en aval, au niveau de la rupture de pente, et au débouché du réseau de drainage. Le résultat est un court-circuit d'une partie du transfert souterrain et accélération apparente du transfert des polluants. Le modèle ne représentant pas ce phénomène, car il n'est capable d'infiltrer l'eau que sur le lieu de sa production ; il n'est donc pas étonnant que les transferts simulés apparaissent plus lents. Un tel mécanisme est sans doute responsable de la contamination observée au point de Taissy qui échappe au panache de pollution simulé.

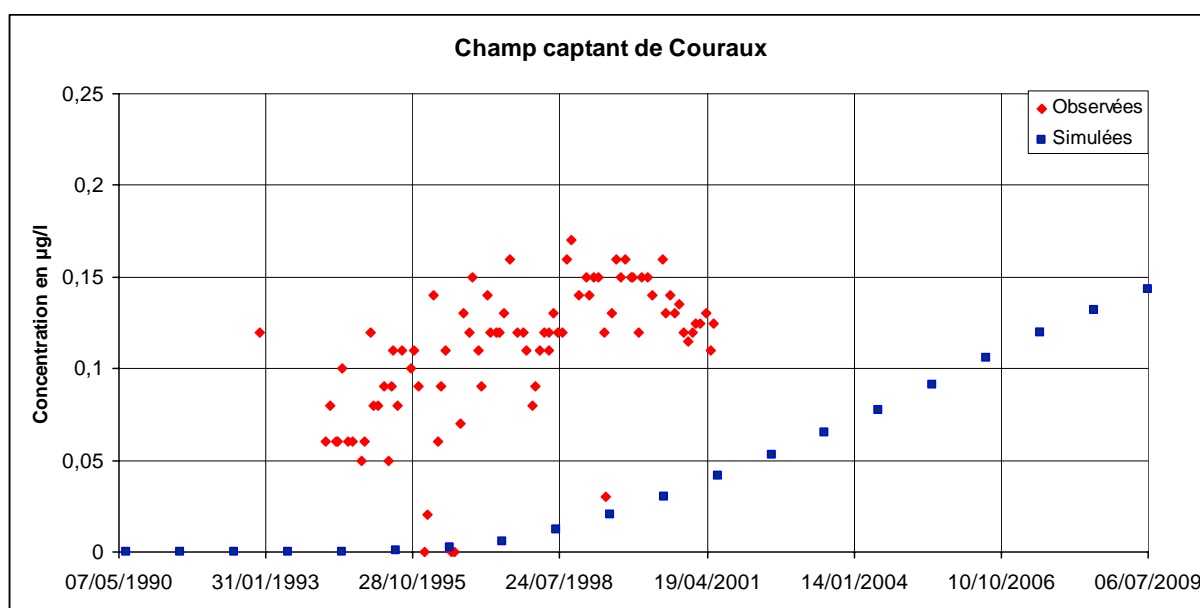


Figure 97 : Comparaison des concentrations simulées et observées en terbuthylazine au champ captant de Couraux.

La comparaison entre les quantités de terbuthylazine appliquées sur le bassin et les quantités transférées vers la nappe montre que les quantités infiltrées sont de l'ordre du pour cent. On remarquera que, là encore, l'accumulation du polluant dans le sol crée de faibles infiltrations vers la nappe les premières années (cf. *Figure 98*).

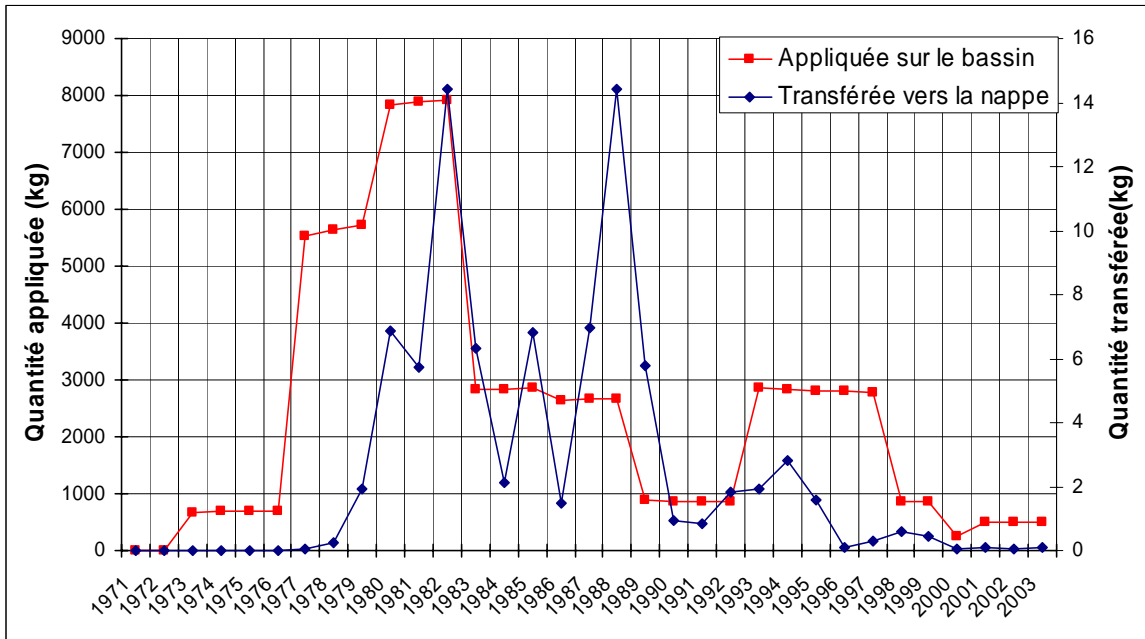


Figure 98 : Comparaison des quantités de terbuthylazine appliquées sur le bassin et des quantités résultantes transférées vers le système hydrique

7. Conclusions et perspectives

L'objectif de cette recherche était de mieux appréhender le transfert des pesticides depuis la surface du sol jusqu'aux eaux souterraines. Pour progresser vers ce but, il a été choisi la voie d'une modélisation à bases physiques capable de représenter les processus essentiels des transferts dans le système hydrique.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches du PIREN Seine où sont étudiés les paramètres et les processus intervenant dans le fonctionnement de l'écosystème Seine, et a été plus particulièrement commanditée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie. Un des thèmes majeurs de ce programme est la caractérisation de la pollution diffuse d'origine agricole. Notre méthodologie s'appuie ainsi sur un acquis du PIREN Seine car elle utilise une démarche de modélisation déjà éprouvée à l'échelle du bassin de la Seine tout entier pour la simulation des transferts d'eau et d'azote. Notre spécificité concerne le transfert des pesticides que nous avons étudié à différentes échelles depuis la case lysimétrique jusqu'au bassin versant de la Vesle en amont de Reims sur une surface d'environ 600 km².

Nous plaçant dans une optique de modélisation, nous avons eu une démarche en plusieurs volets :

- Evaluer les niveaux de contamination rencontrés dans les aquifères pour ce qui concerne la nature des molécules, la distribution spatiale et la variabilité temporelle des concentrations. Cette analyse a porté sur les données rassemblées par la DDASS et l'Agence de l'Eau sur le département de la Marne, et plus particulièrement sur des mesures réalisées sur des captages du bassin de la Vesle spécifiquement dans le cadre de cette recherche.
- Identifier sur des bases essentiellement bibliographiques les processus de transferts dominants aux échelles requises et les paramètres qui les caractérisent.
- Construire un outil de simulation intégrant les processus identifiés ci-dessus et bénéficiant des acquis de la recherche du PIREN Seine et maintenant la compatibilité avec les modèles existants.
- Valider le modèle aux échelles correspondant aux données disponibles, sur des cases lysimétriques d'une part et sur des captages en eau potable d'autre part.
- Réaliser un exercice de démonstration à partir de simulations exploratoires représentant des scénarios d'évolution des pratiques d'utilisation des pesticides sur le bassin versant de la Vesle.

Dans un premier temps nous avons donc examiné l'état de la contamination des aquifères par les pesticides. Il est apparu une grande hétérogénéité dans les mesures disponibles, liée d'une part à un manque de continuité dans les prélèvements et d'autre part à la faiblesse des concentrations le plus souvent proches des seuils de détection. Cela n'a pas permis de dégager des tendances spatiales ou temporelles nettes à partir des données globales portant sur l'ensemble du département de la Marne. Toutefois, la campagne d'analyse réalisée sur la Vesle a permis d'identifier une spatialisation de la contamination essentiellement due au contraste des cultures. On ne pouvait, dans ce contexte, espérer éprouver le modèle relativement aux processus modélisés à l'échelle du bassin sur des chroniques de concentrations présentant une dynamique forte, mais plutôt sur des tendances générales pouvant, le cas échéant, se limiter à définir l'absence ou la présence d'une molécule donnée. Il est également ressorti de cette analyse des données que parmi les très nombreuses molécules utilisées, l'atrazine apparaissait comme la molécule la plus pertinente pour valider un modèle. Ceci est dû à la généralisation de son emploi sur plusieurs années, aux concentrations constatées par rapport au seuil de détection, à la bonne connaissance des propriétés physico-chimiques et à l'existence d'un métabolite (DEA) en quantité dosable dans les eaux souterraines qui constitue également une donnée de validation.

Afin de se doter d'un outil adapté au problème, il a été dressé un bilan des processus affectant le devenir des pesticides dans l'environnement. Ceux ci sont nombreux et complexes et il est apparu qu'on pouvait les appréhender de manière globale sous la forme de processus de sorption/désorption et de processus de dégradation. Sur cette base il a été développé un modèle de comportement du sol, STICS-PHYTO, extension du modèle agronomique STICS proposé par l'INRA. Confronté à des données fournies par l'INRA Grignon, ce modèle semble bien retranscrire le comportement dans le sol de l'atrazine, de la DEA et de la sulcotrione et démontre l'importance de la prise en compte des processus de sorption/désorption lente.

Le modèle STICS-PHYTO a ensuite été intégré dans la chaîne de modélisation STICS-MODCOU du PIREN Seine en couplant notamment les flux de pesticides au bilan hydrique à l'échelle du bassin. La mise en œuvre de ce modèle sur le bassin de la Vesle a nécessité de renseigner les pratiques d'utilisation des pesticides. Ce travail qui a concerné l'atrazine et la terbuthylazine employées pour le désherbage du maïs et de la vigne de 1970 à 2005 a été réalisé par l'INRA de Mirecourt.

Les simulations concernant l'atrazine et son métabolite la DEA font apparaître une forte spatialisation des concentrations dans l'aquifère de la craie, liée à l'implantation des zones cultivées en maïs, en accord avec les mesures résultant d'une quinzaine de captages sur le bassin. Les concentrations ainsi simulées et comparées aux données observées montrent une bonne cohérence dans les ordres de grandeurs des valeurs. Les simulations exploratoires sur 200 ans prenant en compte l'arrêt des apports en atrazine à partir de 2003 soulignent les temps de décontamination très longs du système aquifère en partie dus à l'accumulation dans la zone non saturée profonde, et montrent que l'ensemble des captages ne pourrait présenter des valeurs inférieures à 0,1 µg/L qu'à partir de 2030 environ.

La simulation concernant la terbuthylazine montre aussi une forte spatialisation liée aux zones viticoles. Toutefois l'application de ce pesticides limitée à la vigne et donc plus ponctuelle met en évidence le rôle important, dans la modélisation, de la bonne évaluation des temps de transferts dans la zone non saturée et dans l'aquifère. Il apparaît ainsi que la croissance des concentrations observée au champ captant de Couraux est différée dans le temps par rapport à la réalité observée.

En conclusion de cette recherche, nous pouvons considérer que nous avons jeté les bases d'un outil de modélisation qui intègre les mécanismes essentiels intervenant dans la migration des pesticides de la surface du sol jusqu'à l'aquifère. Il a été ainsi possible de reconstituer pour l'atrazine à la fois l'ordre de grandeur des concentrations à l'état actuel, et la dynamique de leur croissance, sur le bassin de la Vesle, en s'appuyant sur une chronique détaillée des intrants. Un premier point de validation se situe à la base de la zone racinaire où les concentrations sont déjà très réduites par rapport à la solubilité confirmant que l'essentiel des mécanismes d'atténuation se produisent dans le premier mètre du sol. La capacité d'intégration spatiale que possède notre modèle permet de dresser des bilans en pesticides en régime transitoire que nous espérons utile pour l'évaluation de scénarios d'évolution à l'échelle du bassin. Les bases physiques de la modélisation permettent une adaptation du modèle à différents régimes hydriques, à différents types de sols et à différentes molécules dans la mesure où l'on est capable d'identifier les propriétés globales caractérisant la sorption/désorption et la dégradation.

Bien entendu le modèle est perfectible. Sur le plan des processus, on peut ainsi penser à améliorer :

- La méthode de prise en compte de l'application du produit, par pulvérisation par exemple ;
- La représentation du rôle de la plante sur le devenir de la molécule ; ce point ne nous a pas paru essentiel s'agissant d'un herbicide, il le serait certainement plus s'agissant d'un produit systémique (fongicide, insecticide) destiné à agir sur la plante ; l'intérêt de disposer d'un modèle

agronomique comme STICS, capable de simuler la croissance de la plante, est dans ce cas primordial.

- La phénoménologie dans la zone non saturée profonde et dans l'aquifère où nous avons pour l'instant admis que le pesticide était conservatif.

Gardons cependant à l'esprit que le bénéfice d'un perfectionnement du modèle demande à être évalué, ce qui suppose la capacité de validation sur des observations adéquates. Nous avons vu que le rassemblement de telles données a été l'un des facteurs limitant de la confrontation de notre modèle à la réalité. Ce travail pourrait justement servir à orienter des axes de recherches futurs visant à concevoir les bonnes expériences de terrain et de laboratoire permettant d'avancer dans la validation des modèles.

8. Bibliographie

- Accinelli C., A. Vicari. Rossi Pisa, and P. Catizone (2002) Losses of atrazine, metolachlor, prosulfuron and triasulfuron in subsurface drain water. I. Field results. *Agronomie* 22, 399-411.
- ADEME (2002) – Estimation des pertes de nitrates et de pesticides en zone de grande culture. Etude à l'échelle du bassin hydrologique de Bruyères-et-Mt (Aisne), 69p.
- Amalric L., Baran N., Jeannot R., Mouvet J.C. (2002) - Les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires du sol vers les nappes et les méthodes d'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux. BRGM/RP-51590-FR.
- Baer U. (1996) – Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 155p.
- Barriuso E, Koskinen WC (1996) - Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time, *Soil science society of american journal*, 60, 1, 150-157.
- Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E., Gabrielle B. (2002) – Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants : overview, *Agronomie*, 22, 1, 21-33.
- Besbes, M. (1978) – L'estimation des apports aux nappes souterraines. Un modèle régional d'infiltration efficace. Thèse, Université Pierre et Marie Cury, Paris VI.
- Bigorre F.(2000) - Dynamiques des pratiques culturales dans le bassin de la Marne depuis les années 70. DEA, ENSA.
- BRGM, Synthèse des études menées sur le bassin versant du champ captant de Couraux (Marne), 2002.
- Briand O., Millet M., Bertrand F., Cellier P., Bedos C., Seux R. (2003) – Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize, *Fresenius environmental bulletin*, 12, 7, 675-679.
- Brisson N., Mary B. (2002) – STICS : Concepts et formalismes, notice d'utilisation.
- Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Jeuffroy, M.H., Ruget, F., Nicoullaud, B., Gate, P., Devienne, F., Antonioletti, R., Dürr, C., Richard, G., Beaudoin, N., Recous, S., Tayot, X., Plénet, D., Cellier, P., Machet, J.M., Meynard, J.M. & Delécolle, R. 1998. STICS: a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. I. Theory and parametrization applied to wheat and corn. *Agronomie*, 18, 311-346
- Calvet R. and Tercé M. (1975) - Solubilité de l'atrazine dans des gels de montmorillonite calcique. *C. R.Acad. Sci.* 281.
- Calvet R., Tercé M., and Arvieu J.C., 1980. Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, 31.
- Calvet R.(1989) – Adsorption of organic chemicals in soils, *Environmental health perspectives*, 83, 145-177
- Calvet R. *et al.*, Les cahiers des clubs CRIN (2002) – Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement.
- Carousel R.F., Imhoff J.C., Hummel P.R., Cheplick J.M., Donigian A.S., Suárez Jr.L.A. - PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.12.2.
- Coquet, Y (2003) - Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale, *Pesticide management science*, 59, 1, 69-78.
- Dictor M.C., Mouvet C. (2001) – Dégradation naturelle en terrains agricoles de l'acétochlore, du métolachlore et l'alachlore. Rapport BRGM, 47.
- Dousset S., Mouvet C. et Schiavon M. (1995) – Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field and lysimètres of three soil types. *Chemosphere*, 30, p 511-524.

- Duncan D., Pederson D.T., Shepherd T.R., Carr J.D. (1991) – Atrazine used as a tracer of induced recharge. Ground water monitoring review, 144-150.
- Dust M., Baran N., Errera G., Huston J.L., Mouvet C., Schäfer H., Vereecken H., Walker A. (2000) - Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model, *Agricultural Water Management*, 44, 225-245.
- Erickson LE, Lee KH (1989) - Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev. Environ. Control* 19:1-14
- Francaviglia R., Capri E., Kein M., Hosang J., Aden K., Trevisan M., Errera G. (2000) - Comparing and evaluating pesticide leaching models : results for the Tor Mancina data set (Italy), *Agricultural Water Management*, 44, 135-151.
- FREDONCA, Programme pour l'amélioration de la qualité de l'eau des champs captant de Couraux, 2001.
- Funari E., L. Barbieri, P. Bottoni, G. Del Carlo, S. Forti, G. Giuliano, A. Marinelli, C. Santini, and A. Zavatti. (1998) Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines, and some of their metabolites in an experimental field. *Chemosphere* 36, 1759–1773.
- FOCUS, Working Group (1995) – Leaching models and EU registration, <http://viso.ei.jrc.it/focus/>.
- Garmouma (1996) - Transfert d'herbicides et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne . Thèse. Université Paris VI.
- Gaynor J.D., D.C. MacTavish and W.I. Findlay (1995) - Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. *Journal of Environmental Quality* 24, 246-256.
- Gendraul (2004) – Etude d'un traitement combine bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse. INSA Lyon.
- Gerltz, Z. (1990) – Estimation of organic chemical sorption by soils. *Journal of contaminant Hydrology*, 357-375
- Gish T.G., Shirmohammadi A., and Wienhold B.J. (1994) -Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23,355-359
- Golaz-Cavazzi, C. (1999) – Modélisation hydrologique à l'échelle régionale appliquée au bassin du rhone. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Gomez E. (2002) - Modélisation intégrée du transfert de nitrate à l'échelle régionale dans un système hydrologique : application au bassin de la Seine, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Gottesbüren B., Aden K., Bärlund I., Brown C., Dust M., G. Görlitz, N. Jarvis, S. Rekolainen, H. Schäfer (2000) - Comparison of pesticide leaching models : results using the Weilherbach data set, *Agricultural Water Management*, 44, 153-181.
- Guillard K., G.S. Warner, K.L. Kopp and J.D. Stake (1999) - Leaching of broadcast and banded atrazine from maize plots. *Journal of Environmental Quality* 28, 130-137.
- Gustafson D.I. (1989) - Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Env. Toxicol. Chem.*
- Hamaker J.W., Thompson J.M. (1972) – Adsorption Organic chemicals in the soil environment. *Sd C.A.I*, Vol 1, p 49-143.
- Huston J.L and Wagenet R.J.(1992) – Leaching Estimation And Chemistry Model : A process based model of water and solute movement transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. *Continuum Vol.2*, Version 3. Water Resources Inst., Cornell University, Ithaca, NY.
- IFEN, 2002, Les pesticides dans les eaux : Bilan annuel 2002, 36.
- Jamagne, M., Bétrémieux, R., Bégon, J.C., Mori, A., 1977. Quelques données sur la variabilité dans le milieu naturel de la réserve en eau des sols. *Bull Tech Inf.* 324-325 119-157
- Jenks BM., Roeth FW., Martin AR., McCaliister DL. (1998) – Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *WEED Science* 46, 1, 132-138.

- Jurado-Exposito M., Walker A. (1998) – Degradation of isotroturon, propysamide and alachlor in soil constant and variable incubation condition, *Soil Sciences*, 5, p 339-348.
- Jury W.A., Spencer W.F., and Farmer W.J. (1984) - Behaviour assesment model for trace organics in soil. *J. Environ. Qual.*, 13, p 558-585.
- Jury W.A., Focht D.D., and Farmer W.J. (1987) - Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16, 442-428
- Knisel (2000) GLEAMS User Manual.
- Kookana R.S., Baskaran S., Naidu R. (1998) – Pesticide fate and behaviour in australian soils in relation to contaminatio and management of soil and water : a review. , *Aust. J. Soil Res.*, 36, 715 – 764.
- Lafrance P., Salvano E, and Villeneuve J.P. (1992) Effet de l'herbicide atrazine sur la respiration et l'ammonification de l'azote organique dans un sol agricole au cours d'une incubation. *Can. J. Soil Sci.*, 72, 1-12 .
- Lafrance P. and Banton O. (1995) - Implication of spatial variability of organic carbon on predicting pesticide mobility in soil . *Geoderma*, 65, 331-338
- Larocque M., Banton O. et Lafrance P. (1997) - Simulation par le modèle Agriflux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré, *Revue des sciences de l'eau*, 11, 191-208.
- Larsbo M. et Jarvis N. – MACRO 5.0, A model for water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description.
- Ledoux E. (1980). Modélisation intégrée des écoulements de surface et des écoulements souterrains sur un bassin hydrologique. Thèse de Docteur-Ingénieur en Sciences de l'Eau, ENSMP, UMPC.
- Ledoux E., Girard G ., Villeneuve J.P. (1984). Proposition d'un modèle couplé pour la simulation conjointe des écoulements de surface et des écoulements souterrains sur bassin hydrologique. *La Houille Blanche* 1-2, 101-110.
- Ma Q., Ahuja L., Wauchope R.D., Benjamin J.G., Burgoa B. (1996) – Comparaison of instantaneous an equilibrium-kinetic sorption models for simulating simultaneous leaching and runoff of pesticides. *Soil Sc.*, 161:10.
- Mary B., Beaudoin N., Justes E., Machet J.M., 1999. Calculation of nitrogen mineralization and leaching in fallow soil using a simple dynamic model. *European journal of soil sciences*, 50, 1- 18.
- Mouvet C. (1997) – La problématique du transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines. Actes du séminaire national GIP Hydrosystèmes « produits phytosanitaires : processus de transfert et modélisation dans les bassins versants ».
- Mignolet C., Bornerand C., Benoit M. (2001). Dynamique spatiale et temporelle de l'activité agricole dans le bassin de la seine au cours des trente dernières années. *C.R. Acad. Agric.* 87(1), 99-109.
- Nair D.R., Burken J.G., Licht L.A., Schnoor J.L. (1993) – Mineralization and uptake of triazine pesticide in soil-plant systems, *Journal of environnement engineering*, 119, 842-854.
- Nash G. (1988) - Dissipation from soil, *Environmental Chemistry of Herbicides*, CRC Press Boca Raton, 5, 131-170
- Nofzinger D.L. et Hornsby A.G, 1994, Chemical movement in layered soils. Division of Agricultural Sciences and Natural Resources, Oklahoma State University, 76p.
- Ostrofsky E.B., Traina S.J., and Tuovinen O.H. (1997) - Variation in atrazine mineralization rates in relation to agricultural management practice. *J. Environ. Qual.*, 26, p 647-657.
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., and Tosato M.L., (1990) - Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, 24, p1559-1565.
- Pesticides in European groundwaters : detailed study of representative aquifers and simulation of possible evolution scenarios. PEGASE. Final report 2003.

- Priestley, C.H.B. and R.J. Taylor (1972) - On the assessment of surface heat flux and evaporation using large-scale parameters, *Monthly Weather Review*, vol. 100, no. 2, 81-92.
- Rao P.S.C. Davidson J.M, Jessup R.E., Selim H.M. (1979) – Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flows in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 22-28.
- Rao P.S.C. and Davidson J.M. (1982) -. Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems : a critical review. EPA-6003-82-060-US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- Reinhardt C. and Nel P. (1993) - A bioassay technique for estimating atrazine dissipation time in soils. *Proceedings IX Symposium Pesticide Chemistry " Mobility and degradation of xenobiotics"*, Piacenza.,479-487
- Roy W.R., and I.G. Krapac. (1994) - Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *J. Environ. Qual.*, 23, 549-556
- Schott C., Mignolet C., Benoît M. (2004) - 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. *Rapport d'activité PIREN Seine*.
- Schott C., Mignolet C., Benoît M. (2005) -Dynamique des pratiques phytosanitaires sur le bassin versant de la Vesle de 1970 à 2003 : constitution d'une base de données spatialisée pour la modélisation des flux de pesticides vers les eaux souterraines. *Rapport d'activité PIREN Seine*.
- Schiavon M. (1988) - Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using [14C] ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 15, 46-54.
- Schiavon M., Portal J.M., and Andreux F. (1992) - Données actuelles sur les transferts d'atrazine dans l'environnement. *Agronomie*, 12
- Schiavon M., C. Perrin-Ganier, and J.M. Portal (1995) - La pollution de l'eau par les phytosanitaires: état et origine. *Agronomie* 15, 157-170.
- Soulas G., *Les cahiers des clubs CRIN* (2002) – Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement.
- Southwick L.M., G.H. Willis, R.L. Bengston, and T.J. Lormand. (1990) - Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in Louisiana. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 116, no. 1: 16-23.
- Spencer W.F., Cliath M.M., Yates S.R. (1995) – Soil pesticide interactions and their impact on the volatilization process. In *Environmental impact of soil component interactions*. Huang P.M. and Berthelin J., CRC Press, p.371-381.
- Tasli, S., L. Patty, H. Boetti, P. Ravenel, G. Vachaud, C. Scharff, J. Favre-Bonvin, M. Kaouadji and M. Tissut (1996) - Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of La Cotes Saint Andre (Isère, France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 30, 203-212.
- Tiktak, D. de Nie, T. van der Linden, R. Kruijne (2002) - Modelling the leaching and drainage of pesticides in the Netherlands : the GeoPEARL model, *Agronomie*, 22, 373-387.
- Tiktak A., van der Linden T. and Uffink G. (2004) - Pesticide Transport in the Groundwater at the National Scale: Coupling an Unsaturated Zone Model with a Groundwater Flow Model. <http://www.alterra-research.nl>.
- Tissut. (1992) - Le transfert des pesticides dans les plantes et dans l'eau du sol. *Colloque Phyt'Eau*, Versailles.
- Topp E., Smith W.N., Reynolds W.D., and Khan S. (1994) - Atrazine and metolachlor dissipation in soils incubated in undisturbed cores, and flasks. *J. Environ. Qual.*, 23, 693-700.
- Vanclouster M., Boesten J.J.T.I, Trevisian M., Brown CD., Cpari E., Eklo O.M., Gottesbüren B., Gouy V., van der Linden A.M.A. (2000) - A European test of pesticide-leaching models : methodology and major recommendations, *Agricultural Water Management*, 44, 1-19.

- VanDerPloeg R., Ringe H., Machulla G. (1995). Late fall site-specific soil nitrate upper limits for groundwater protection proposes. *J? Environ. Qual.* 24,725-733.
- Walker S.R. and Blacklow W.M. (1994) - Adsorption and degradation of triazine herbicides in soils used for lupin production in Western Australia : Laoratory studies and a simulation model. *Aust. J. Soil Res.*, 1189-1205.
- Wauchope R.D, Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P.W.M, Burt J.P (1992) – The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for environmental decision making, *Rev. Env. Contam.tox*, 123, 3-155.