

Modélisation des transferts de pesticide dans la zone non-saturée

Alessia Bacchi¹, Florence Habets^{2*}, Hélène Blanchoud³, Elodie Moreau-Guigon³,
Emmanuel Ledoux⁴, Pascal Viennot⁴

¹ Università di Roma Sapienza, Roma, Italia.

² CNRS/UPMC UMR Sisyphe 7619, Fontainebleau, France

³ EPHE/UPMC UMR Sisyphe 7619, Paris, France

⁴ Mines-Paritech/Centre de géosciences UMR Sisyphe 7619, Fontainebleau, France

* florence.habets@mines-paritech.fr

1 Résumé

L'objectif de ce travail est de compléter les modélisations du transfert de pesticide dans les hydrosystèmes par la prise en compte du transfert dans la zone non-saturée. En effet, lors des précédentes phases du PIREN-Seine, deux modèles de transfert de pesticide ont été développés : Phytodel et Stics-Phyto. Cependant, aucun des deux ne prend explicitement en compte le transfert réactif dans la zone non saturée. Celui-ci, bien que mal connu, est jugé important à cause des phénomènes d'adsorption/désorption et de dégradation qui jouent sur la dynamique des transferts et sur le type de métabolite transmis à la nappe.

L'objectif de ce travail est donc d'apporter un nouvel élément au futur modèle de pesticide qui sera basé sur la fusion de Phytodel et Stics-phyto. Ce projet bénéficie du déroulement en parallèle de la campagne de mesure Phyt'Oracle, qui doit permettre de mieux identifier les processus dominants dans la zone non saturée, ainsi que d'identifier quelques variables caractéristiques.

Dans cette première phase de modélisation, nous avons testé deux approches, toutes les deux basées sur les modules de transfert dans la zone non saturée existants dans MODCOU. Ce module NONSAT est relativement simple, afin de permettre un fonctionnement rapide sur de grands bassins. Il est basé sur une cascade de Nash. Deux versions ont été développées : Une première ne considère qu'un transfert d'eau, et consiste en une cascade de réservoir se vidangeant les uns dans les autres par effet piston. La deuxième considère le transport d'eau et de polluant passif. Pour cela, on prend explicitement en compte l'eau liée, et on suppose une stratification des réservoirs.

Pour le transfert réactif des pesticides, nous avons donc choisi deux approches. La première approche privilégie le phénomène d'adsorption/désorption par rapport au processus de transfert « passif » du polluant dans l'eau liée. Cette approche présente l'inconvénient d'avoir un transfert de polluant trop rapide, puisqu'il se produit par effet piston, et ainsi une quantité de pesticide dégradée assez faible. La deuxième approche privilégie le transfert « passif » du polluant dans l'eau lié et néglige les phénomènes d'adsorption/désorption. On obtient alors une dynamique des transferts de polluant beaucoup plus lente, et une dégradation très importante du composant primaire en métabolites.

La solution la plus propre consisterait à prendre en compte l'écoulement du polluant passif via l'eau lié, tout en permettant à la fois la dégradation mais aussi les processus d'adsorption/désorption. Cependant, un tel module semble relativement lourd à établir, et pourrait présenter des inconsistances entre la simplicité des écoulements et la complexité des processus réactifs.

Par ailleurs, certains paramètres utilisés dans le modèle restent très mal connus, et des valeurs de la littérature ont été utilisées. Des tests de sensibilités aux paramètres du modèle ont été réalisés.

2 Introduction

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour éliminer les adventices, prévenir les dégâts causés par des maladies ou des insectes, et d'une manière générale pour assurer un bon rendement agricole.

Le développement de modèles de pesticides a débuté lorsque les conséquences négatives des pesticides sur les humains ont été reconnues dans les années 1960-70 (Schulz et Matthies, 2007). Parmi ces modèles, les plus développés sont ceux qui abordent le transfert des pesticides dans les nappes. Ils peuvent être divisés en 2 catégories :

1. Les modèles simulant les transferts dans la zone racinaire avec une faible épaisseur de sol représentée.
2. Les modèles d'écoulement en nappe qui se concentre sur la zone saturée avec quelque fois des extensions vers la zone non saturée

La modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement a bénéficié du travail du groupe européen "FOCUS" (FORum for Co-ordination of pesticide fate models and their USE). Cette organisation est une initiative de la commission Européenne pour harmoniser les estimations des concentrations environnementales prévisibles (predicted environmental concentrations PEC) des substances actives des pesticides (plant protection products PPP) dans le cadre de la directive Européenne 91/414/EEC. FOCUS est basé sur la coopération entre les scientifiques des agences de control, le monde académique, et les industriels. Ce travail a débuté en 1993 via le FOCUS Leaching Modelling Workgroup et la nomination d'un comité de direction. Depuis, différents groupes se sont constitués. Dans plusieurs pays européens, des programmes de recherche à des échelles nationales ou régionales ont été menés pour suivre la qualité des eaux de surface et des eaux souterraine.

Ce travail fait suite à ces études, et aux développements précédemment réalisés dans le cadre du PIREN-Seine.

En particulier, on se base sur les 2 modèles de pesticides développés dans le cadre du PIREN Seine : PHYTODEL (Guigon-Moreau, 2006) qui s'intéresse au transfert en surface vers les rivières et aux interaction entre le sol et l'atmosphère, et STICS- PHYTO-MODCOU-NEWSAM qui lui s'intéresse aux processus de dégradation et de sorption dans la couche racinaire (STICS-PHYTO) et aux transferts conservatifs dans les nappes (MODCOU-NEWSAM) (Rat et al., 2006). Ces deux modèles utilisent en entrée les données de la base "ASPPR'EAUX" (Schott et al., 2005), qui permet d'estimer les produits agricoles utilisés depuis les 30 dernières années.

Les processus de sorption et de dégradation sont similaires dans les deux modèles, mais, d'autres processus sont spécifiques à chacun, comme la volatilisation, le lessivage atmosphérique, et les processus lents d'adsorption/désorption.

Ces deux modèles vont être fusionnés dans le cadre de la nouvelle plateforme « Eau-dyssée » afin de permettre une modélisation intégrée des pesticides sur le bassin de la Seine (Moreau-Guigon et al., 2008). Une des premières étapes consiste à intégrer les processus de dégradation et d'adsorption/désorption dans la zone non saturée. En effet, les pesticides dissous peuvent être adsorbés dans la zone non saturée à travers les processus d'adsorption lents et rapides. Ils sont alors immobilisés dans ce milieu, jusqu'à subir une possible désorption. Enfin, ils peuvent également se dégrader, et former des métabolites, qui sont sujets aux mêmes processus que la molécule mère.

Ces processus réactifs n'étaient pas pris en compte jusqu'à présent dans les modèles du PIREN-Seine. Mais Johnson et al., 1998; Coquet, 2002; Lapworth and Gooddy, 2006 ont montré que les transferts dans la ZNS pouvaient avoir une forte influence sur les quantités reçues par les nappes. L'objectif de ce travail est donc d'adapter le modèle de transfert d'eau dans la zone non saturée (ZNS) NONSAT, pour inclure le transfert de pesticides avec les 3 processus d'adsorption/désorption lentes et rapides, et de dégradation. Pour les processus rapides, les équations de PHYTODEL ont été prises en compte, alors que pour les processus lent, la formulation de STICS-PHYTO-MODCOU-NEWSAM basé sur le modèle Pestiflux (Larocque et al., 1997) a été introduite. Deux versions du modèle ont été développées : une version privilégie les réactions chimiques au dépens des transferts hydriques, et la deuxième privilégie les transferts passifs aux dépens d'une simplification des processus réactifs. On a alors pu tester les vitesses de transferts des pesticides dans la ZNS pour identifier les processus dominants. Dans le cadre de cette étude, seul le transfert de l'atrazine et de ces métabolites a été testé. Ce travail a fait l'objet d'un rapport très détaillé (Bacchi 2008). Dans les sections suivantes, on présente la façon dont ces processus peuvent être modélisés, les deux approches développées, et le résultat des tests de sensibilité.

3 Représentation mathématique des processus de sorption et de dégradation

3.1 Adsorption

La rétention des pesticides dans les sols est caractérisée par l'établissement de courbe isotherme d'adsorption/désorption. Ces courbes représentent les relations entre les phases solide et liquide à l'équilibre pour une température fixée.

La partition d'une solution entre les éléments du sol et l'eau du sol peut être décrite à l'aide d'un coefficient appelé K_d . La valeur de ce coefficient change en fonction des concentrations dans les phases solides et liquides.

Ces variations sont visibles sur les courbes isothermes, et peuvent être décrites avec les équations de Freundlich (Eq. 1) ou de Langmuir (Eq. 2):

$$S = K_f C^n \quad (1)$$

Avec

C : Concentration à l'équilibre du pesticide en phase liquide ($mmolL^{-1}$);

S : Concentration de la phase solide du pesticide ($mmolKg^{-1}$);

K_f : Constante de Freundlich, $n =$ exposant (généralement < 1).

K_f et n sont deux coefficients qui dépendent de la relation entre sorbé et sorbant et des conditions expérimentales.

$$S = \frac{kbC}{(1 + kC)} \quad (2)$$

Avec k et b les coefficients de Langmuir.

La principale différence entre les modèles de sorption de Langmuir et de Freundlich est que le modèle de Langmuir suppose qu'il y a une valeur maximale d'adsorption du fait de la présence d'un nombre limité de site d'adsorption. Avec l'équation de Freundlich, lorsque la valeur de l'exposant n est proche de 1, on obtient une relation linéaire:

$$S = K_d \times C \quad (3)$$

Avec K_d le coefficient de distribution ($L \cdot Kg^{-1}$).

En normalisant K_d en fonction de la présence de matière organique dans le sol, ou du contenu en carbone organique, il est possible d'éliminer une grande partie des variations de distribution des pesticides en fonction des différents sols des (Alley 1994):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC} \quad (4)$$

Avec OC le contenu en carbone organique ($KgOC \cdot Kg^{-1}soil$)

Les principales hypothèses pour l'estimation de la valeur K_{oc} est:

1. La sorption est limitée au carbone organique,
2. le carbone organique a une capacité de sorption constante quelque soit le lieu et le type de sol.

3.2 Dégradation

La dégradation des éléments chimiques est simulée par une cinétique du premier ordre. La quantité d'élément chimique par unité de surface qui reste dans le sol au temps $t+dt$ s'écrit :

$$C(t + dt) = C(t) \times e^{-k \times t} \quad (5)$$

Avec $C(t)$ et $C(t+dt)$ les quantités d'éléments chimiques au pas de temps t et $t+dt$ respectivement, mesuré en mg/l .

Le terme k est la constante de premier ordre qui est estimée par

$$k = \frac{\ln 2}{t_{50}} \quad (6)$$

Avec t^{50} le temps de demi vie (en jour⁻¹), c'est à dire, la période nécessaire pour que la quantité diminue de la moitié de sa valeur initiale.

3.3 Processus d'adsorption/désorption lente

Le processus d'adsorption est défini comme un phénomène rapide et réversible (Barriuso et al., 2000). Cependant, des auteurs (Pignatello, 1989; Pignatello and Xing, 1996) ont montré qu'il était possible d'avoir de l'adsorption lente. A l'échelle microscopique, il est possible d'imaginer qu'un petit élément puisse être adsorbé et désorbé instantanément. Cependant, différentes situations sont possibles. Par exemple, des molécules larges ou longues peuvent interagir simultanément à différents points, et donc avoir du mal à être désorbée.

Les processus lents peuvent aussi être attribués à des limites de diffusion. En effet, les molécules sorbantes subissent des contraintes diffusives durant les processus de sorption/désorption, à cause de la nature poreuse des particules. Pour atteindre tous les sites de sorption, les molécules doivent traverser l'eau du sol et le liquide qui entoure les particules de sol, puis pénétrer dans les pores et dans la phase solides.

Les cinétiques de sorption sont très importantes pour modéliser le transfert de contaminant. Ne pas prendre en compte le processus lent pourrait conduire à sous estimer le phénomène de sorption, et donc, de faire des mauvaises estimations de la mobilité et de la biodisponibilité des contaminants.

Ces processus sont explicitement simulés dans le modèle PESTIFLUX d'AGRIFLUX (Larocque et al., 1997). Dans ce modèle, les pesticides peuvent se situer dans 2 réservoirs (figure 1). Dans le premier nommé « Site 1 », les substances chimiques sont en équilibre instantané avec les sites facilement accessibles et il y a des interactions avec la matière organique dissoute. Dans le second, nommé « Site 2 », les pesticides sont fortement liés au sol par les processus lents. Ces deux réservoirs sont utilisés pour décrire la décroissance des pesticides et des métabolites.

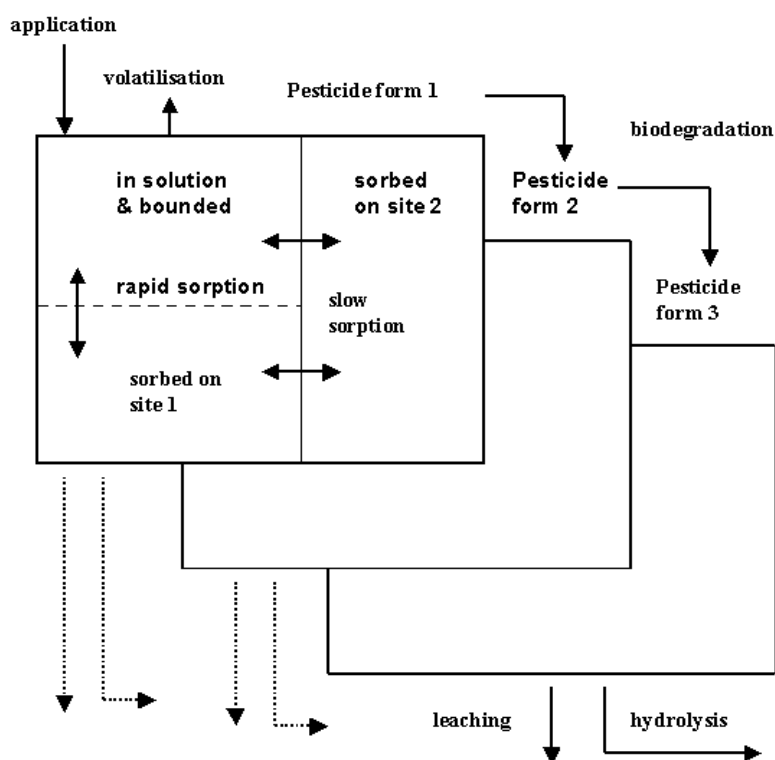


Figure 1: Processus simulés dans Pestiflux

Les processus lents se produisent une fois l'équilibre rapide établi sur le Site 1. Ils sont décrits par une cinétique d'ordre 1 (Pignatello and Xing, 1996):

$$MP_{ads} = SolutionSite1(1 - \exp(-k_{ads} f_{co} t)) \quad (7)$$

$$MP_{des} = Site2(1 - \exp(-k_{des} f_{co} t)) \quad (8)$$

Avec

MP_{ads} : La masse de pesticide adsorbé sur les sites 2 (sites peu accessibles, (g));

MP_{des} : La masse désorbée sur les sites 2 (g);

k_{ads} : La constante d'adsorption lente (1/d);

k_{des} : La constante de désorption lente (1/d);

$Site2$: La masse de pesticide du second réservoir (g).

4 Développement d'un module de transfert réactif des pesticides dans la ZNS: NONSAT-PESTICIDE

4.1 Principes retenus

Le module de transfert des pesticides dans la zone non saturée est basé sur le module NONSAT de MODCOU (Besbes, 1978). C'est un modèle simple basé sur une cascade de Nash. Deux versions de ce modèle ont été développées (Philippe et al., 2008):

- une version dédiée au transfert d'eau uniquement, où les écoulements reposent essentiellement sur l'effet piston, c'est-à-dire, sur un écoulement d'eau libre.
- une version dédiée au transfert d'eau et de polluant. Dans cette dernière version, le transfert d'eau est inchangé, mais, le transfert de polluant est simulé via l'ensemble de la colonne d'eau de la ZNS, ie, via le volume d'eau libre et d'eau liée. Pour cela, un système de strates est mis en place, afin de limiter les mélanges.

On souhaite rajouter dans ce module les réactions de sorption/désorption lente et rapide et de dégradation décrits dans la section 3.

L'idée générale est donc de rajouter ces processus réactifs au niveau de chaque réservoir de la cascade de Nash. A priori, la version de NONSAT la plus adaptée est celle qui gère le transfert de polluant via le volume d'eau total, ce qui implique donc la gestion des strates.

Cependant, pour le processus de sorption/désorption rapide, il est nécessaire de gérer la quantité de matière adsorbée pour chaque strate. Cela s'avère complexe, puisque le volume des strates varie, et leurs positions dans le réservoir aussi. Ainsi, pour gérer convenablement ce processus, il faudrait prendre en compte un système relativement complexe permettant de localiser à tout moment les quantités de matière adsorbées, de quantifier pour chaque strate les quantités disponibles, et de les faire alors réagir avec les matières dissoutes présentes dans les strates.

Cela est relativement lourd, et générerait une complexité incohérente par rapport à la relative simplicité des processus simulés dans NONSAT.

Afin de conserver une modélisation cohérente, nous avons choisi de tester deux approches assez différentes :

1. La première approche privilégie les processus réactifs aux dépens d'une simulation réaliste du transfert des polluants dissous. Cette approche suppose donc que pour le transfert des pesticides, les processus de sorption/désorption sont prépondérants par rapport au transfert simple des éléments dissous. Cela implique donc que les pesticides se trouvent une grande partie du temps en phase solide.
2. La deuxième approche privilégie la bonne représentation des transferts des éléments dissous, aux dépens d'un nombre limité de réaction. De fait, dans cette deuxième approche, on néglige les transferts vers la phase solide, et on ne considère que le processus de dégradation sur les pesticides dissous.

Nous avons alors réalisé des tests de sensibilité, pour quantifier l'impact de ces hypothèses sur le transfert des pesticides dans la zone non saturée.

Pour cela, nous nous sommes concentrés sur un seul type de pesticide : l'atrazine, et ses métabolites.

Là encore, des hypothèses ont du être fait sur la valeur des paramètres pris en compte. En effet, il y a

relativement peu de données concernant les pesticides dans la zone non saturée, et les résultats des expériences de terrains menées sur le bassin versant de l'Orgeval ne sont pas encore connus.

Ainsi, au vu de ces différents tests, et en fonction des données expérimentales en cours d'acquisition, on espère qu'une des deux approches pourra être retenue. A défaut, une troisième approche devra être développée.

Par la suite, on décrit les algorithmes utilisés et les résultats des tests de sensibilité pour les 2 approches.

4.2 1ère approche : prépondérance des processus réactifs par rapport au transport passif

Pour cette approche, on part de la version de NONSAT ne traitant que des transferts d'eau (figure 2). On a un nombre donné de réservoirs se vidangeant les uns dans les autres. Il y a deux paramètres: le nombre de réservoirs N et un temps de vidange τ .

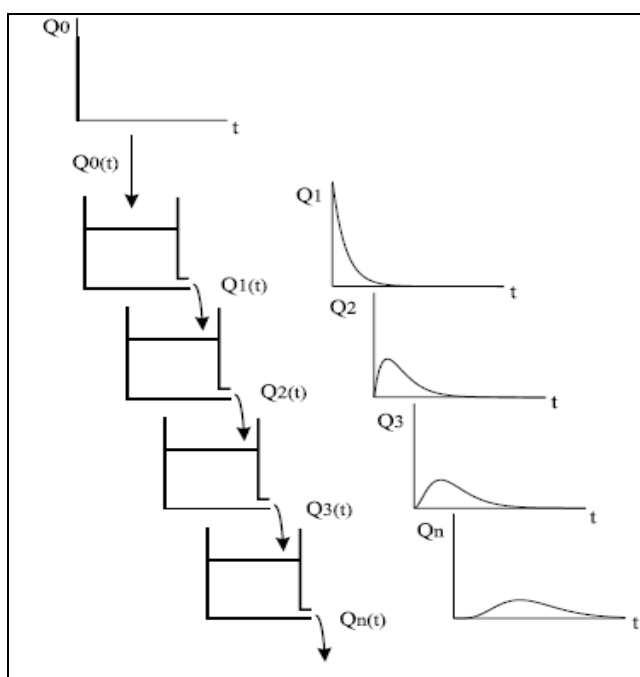


Figure 2: Représentation du modèle conceptuel NONSAT

Dans la version initiale, on gère simplement le volume de chaque réservoir. Nous allons introduire dans ce modèle les transferts réactifs des pesticides, via les processus d'adsorption/désorption lente et rapide et de dégradation. Il nous faut donc gérer des variables supplémentaires, et en particulier, pour chaque réservoir, et pour les molécules mères et les métabolites, les phases solides et liquides.

Pour chacune des réactions, nous avons développé une subroutine.

4.2.1 Processus d'adsorption/désorption rapides

Nous utilisons ici le même principe que dans Phytodel, basé sur l'équation de Langmir (section 3.3). L'idée est que la quantité de pesticide adsorbé Q_{ads} ($\mu g / Kg$) est en équilibre avec la concentration de la phase liquide (C_{liq} ($\mu g / l$))

$$Q_{ads} = k_d \times C_{liq} \quad (9)$$

Avec K_d le coefficient de partition entre les phases liquide et adsorbée (l / Kg).

K_d est estimé à partir d'une relation avec le coefficient de répartition de la matière organique, K_{oc} (l / Kg),

et du contenu en matière organique du sol f_{co} (Kg_{oc} / Kg_{soil})

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad (10)$$

En pratique, pour chaque réservoir, on gère les masses de pesticides liquides (M_{liq}) et adsorbés (M_{ads}), et on en déduit les concentrations liquides :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{tot_fast} = M_{liq} + M_{ads_fast} \\ Q_{ads} = \frac{M_{ads_fast}}{\rho_{drysoil} V_{drysoil}} \\ C_{liq} = \frac{M_{liq}}{V_{res}} = \frac{Q_{ads_fast}}{K_d} = \frac{\frac{M_{tot_fast}}{\rho_{drysoil} V_{drysoil} \times K_d}}{1 + \frac{V_{res}}{\rho_{drysoil} \times V_{drysoil} \times K_d}} \end{array} \right. \quad (11)$$

Puis à partir des concentrations liquides :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{liq} = C_{liq} \times V_{res} \\ M_{ads_fast} = M_{tot_fast} - M_{liq} \end{array} \right. \quad (12)$$

4.2.2 Processus d'adsorption/désorption sur les sites lents

Les phases adsorbée et liquide des pesticides peuvent subir ce processus. On considère que ce processus intervient une fois que l'équilibre rapide a été atteint. On connaît donc les masses de pesticide liquide et adsorbé sur les sites rapides.

En considérant la masse totale d'éléments chimiques dans le réservoir, on peut estimer la masse qui peut instantanément être adsorbée sur les sites lents (cf section 3.3):

$$M_{inst_slow_adsorption} = M_{tot_fast} \times (1 - \exp(-K_{ads} \times f_{co})) \quad (13)$$

La masse qui peut instantanément se désorber depuis les sites lents est :

$$M_{inst_slow_desorption} = M_{inst_slow_adsorption} \times (1 - \exp(-K_{des} \times f_{co})) \quad (14)$$

On peut alors estimer l'évolution des stocks adsorbés et liquides. Cela se fait en deux étapes.

1. Tout d'abord, on considère l'évolution des masses adsorbées sur les sites lents et sur les sites rapides. Pour les sites rapides, on considère dans un premier temps que la masse désorbée lentement se retrouve sur les sites rapides :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{ads_slow_tot} = M_{ads_slow_tot} + M_{inst_slow_adsorption} - M_{inst_slow_desorption} \\ M_{tot_fast} = M_{tot_fast} - M_{inst_slow_adsorption} + M_{inst_slow_desorption} \end{array} \right. \quad (15)$$

2. La difficulté est alors d'identifier l'origine des masses adsorbées lentement, puisqu'elle peut venir soit des phases liquides, soit des phases adsorbées rapidement. Deux solutions sont possibles : (i) Calculer la masse totale des pesticides et la masse d'une phase (liquide par exemple), et soustraire cette dernière pour estimer la masse adsorbée, (ii) définir un ratio entre les deux phases au début de chaque pas de temps et considérer que ce ratio est stable. Cette deuxième solution étant plus simple, c'est celle que nous avons choisie. En supposant donc qu'après les processus lents, la masse adsorbée rapidement et la masse liquide restent dans les mêmes proportions qu'à l'équilibre, on peut estimer l'évolution des masses:

$$\begin{cases} M_{ads_fast_tot}(t) = \frac{M_{tot_fast}(t) \times M_{tot_ads_fast_percentage}(t-dt)}{100} \\ M_{liquid}(t) = \frac{M_{tot_fast}(t) \times M_{liquid_percentage}(t-dt)}{100} \end{cases} \quad (16)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} M_{tot_ads_fast_percentage}(t-dt) = \frac{M_{ads_fast_tot}(t-dt)}{M_{tot_fast}(t-dt)} \times 100 \\ M_{liquid_percentage}(t-dt) = \frac{M_{liquid}(t-dt)}{M_{tot_fast}(t-dt)} \times 100 \end{cases} \quad (17)$$

4.2.3 Processus de dégradation

Les phases solide et liquide des pesticides peuvent subir le processus de dégradation. On se base sur les équations données section 3.2.

Pour une molécule, la masse de pesticide sous forme liquide au temps t est :

$$M_{liquid}(t) = M_{liquid}(t-dt) \times \exp^{-kt} \quad (18)$$

La masse qui s'est donc dégradée est :

$$M_{liquid_deg}(t) = M_{liquid}(t-dt) - M_{liquid}(t) \quad (19)$$

On a les mêmes expressions pour les masses adsorbées sur les sites rapides

$$M_{ads_fast}(t) = M_{ads_fast}(t-dt) \times \exp^{-kt} \quad (20)$$

$$\text{Et } M_{ads_fast_deg}(t) = M_{ads_fast}(t-dt) - M_{ads_fast}(t) \quad (21)$$

En additionnant ces deux masses, on obtient la masse dégradée :

$$M_{deg_tot}(t) = M_{liquid_deg}(t) + M_{ads_fast_deg}(t) \quad (22)$$

Ces molécules dégradées ont conduit à la formation de métabolites sous forme liquide et solide :

$$\begin{aligned} Mp_convert_metabol_liquid &= Mp_convert_metabol_liquid \\ &+ (Ratio_deg_pesticide_metabol \times M_{liquid_deg}) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} Mp_convert_metabol_adsorbed &= Mp_convert_metabol_adsorbed \\ &+ (Ratio_deg_pesticide_metabol \times M_{ads_fast_deg}) \end{aligned} \quad (24)$$

Ces masses se rajoutent aux réserves de métabolite déjà présentes sous forme solide ou liquide:

$$Mp_liquid_tot_metabol = Mp_liquid_tot_metabol + Mp_convert_metabol_liquid \quad (25)$$

$$Mp_ads_fast_tot_metabol = Mp_ads_fast_tot_mmetabol + Mp_convert_metabol_adsorbed \quad (28)$$

4.2.4 Résumé de l'algorithme de calcul des transferts réactifs dans la ZNS en privilégiant les réactions par rapport aux transferts passifs

1. Mise à jour du volume d'eau du réservoir en prenant en compte les apports
2. Mise à jour de la masse de pesticide liquide en prenant en compte les apports
3. Appel de la subroutine de sorption/désorption sur les sites rapides :
 - a. Estimation de la masse de pesticide adsorbée sur les sites rapides
 - b. Estimation de la masse de pesticide dissous depuis les sites rapides

Ces 2 quantités sont estimées à l'équilibre.

4. Appel de la subroutine de sorption/désorption sur les sites lents :
 - a. Estimation de la masse de pesticide adsorbée sur les sites lents;
 - b. Estimation de l'évolution de la masse de pesticide adsorbée sur les sites rapides;
 - c. Estimation de l'évolution de la masse de pesticide dissous.
5. Appel de la subroutine de dégradation:
 - a. Estimation de la masse de pesticide adsorbé sur les sites rapides qui se dégrade;
 - b. Estimation de la masse de pesticide dissous qui se dégrade;
 - c. Estimation de la masse des pesticides qui se dégrade en métabolites;
 - d. Estimation de l'évolution des masses adsorbées sur les sites rapides;
 - e. Estimation de l'évolution des masses dissoutes.
6. Calcul du volume d'eau quittant le réservoir par effet piston (c'est l'entrée du réservoir du dessous).
7. Calcul des quantités de pesticides et des métabolites dissous quittant le réservoir.
8. Evolution du volume d'eau restant dans le réservoir.
9. Evolution de la masse de pesticide liquide restant dans le réservoir

Cet algorithme est représenté schématiquement figure 3:

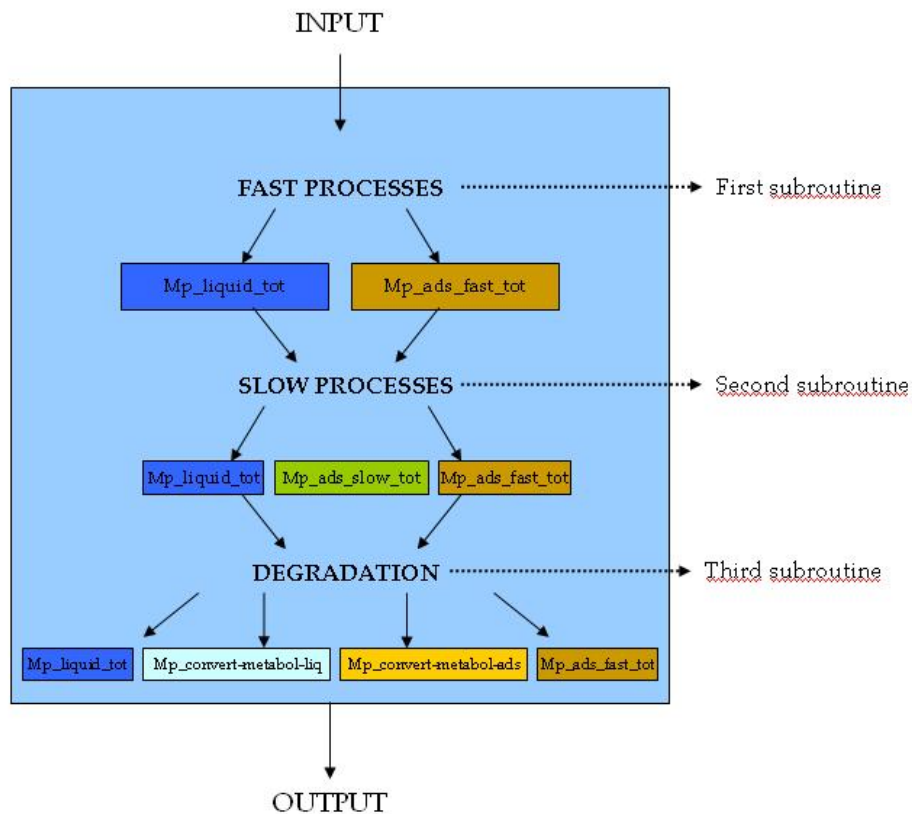


Figure 3 Schéma résumant les processus simulés pour le transfert réactif des pesticides dans la ZNS

Dans cette approche, un effort a été fait pour représenter au mieux les processus réactifs dans la zone non saturée, aux dépens d'une bonne estimation des transferts des polluants dissous. Or, on sait que tel qu'il est décrit ici, le fonctionnement de la cascade de Nash estime un transfert d'eau par effet piston. Ici, les polluants dissous ne traversent pas l'ensemble de la couche d'eau présente, et ont donc une vitesse de lessivage trop rapide. Cette version sera donc réaliste uniquement si les processus d'adsorption sont effectivement importants, ie, si les éléments chimiques restent longtemps sous forme solides.

4.3 2ème approche : prépondérance des transports passifs par rapport aux processus réactifs

Dans cette version, on veut représenter au mieux le transfert passif de polluant dans la zone non saturée. Pour cela, Gomez (2002) a montré qu'il fallait prendre en compte dans la cascade de Nash non plus uniquement le volume d'eau libre, mais également le volume d'eau lié. Les polluants passifs sont alors gérés par strate, afin de limiter les mélanges (figure 4).

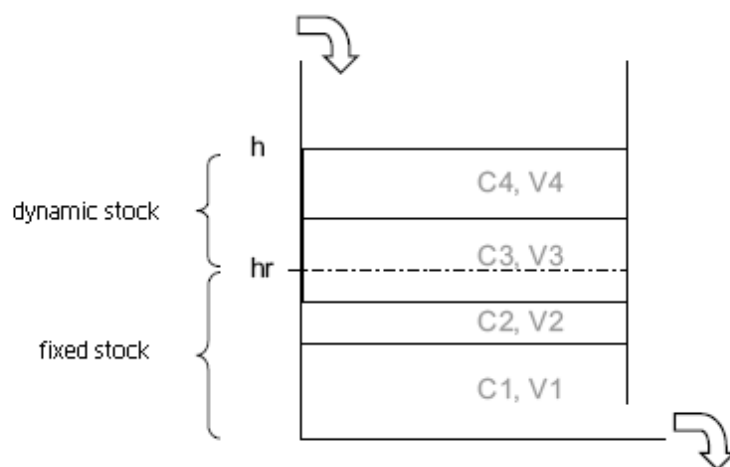


Figure 4: Prise en compte de strates associant un volume d'eau (V) et une concentration pour chaque polluant (C) pour le transfert de contaminant dans la ZNS

Cette version de NONSAT contient donc 2 paramètres supplémentaires: le volume d'eau liée (nommé fixed stock dans la figure 4), et le nombre maximal de strates à gérer. Dans le cas de l'application sur le bassin de la Seine, ce nombre maximal a été fixé à 50.

Il est difficile dans un tel schéma de prendre explicitement en compte les masses de pesticides stockés sous forme solide et de les faire réagir avec les différentes strates. Afin de conserver une homogénéité dans le code, nous n'avons pas voulu gérer de façon simple les écoulements d'eau, et de façon complexe les processus de sorption/désorption.

Ainsi, dans ce cadre, nous avons choisi de négliger les échanges entre phase solide et liquide, et de ne conserver plus que le processus de dégradation. Cependant, par rapport à l'algorithme présenté en section 5.2.3, on ne gère ici que la dégradation des masses de pesticide dissoutes. La dégradation est estimée pour chaque strate indépendamment. Pour chaque strate, on gère un volume d'eau, et les concentrations en pesticides et en métabolites.

L'algorithme est le suivant :

- i. Mise à jour du nombre de strate (volume et concentration) en prenant en compte les apports
- ii. Mélange des strates situées au niveau du volume d'eau liée si besoin (dépassement du nombre de strate maximale)
- iii. Appel de la subroutine de dégradation:
 - a. Estimation de la masse de pesticide dissous qui se dégrade;

- b. Estimation de l'évolution des masses des pesticides dissous.
- iv. Calcul du volume d'eau quittant le réservoir par effet piston (c'est l'entrée du réservoir au dessous).
- v. Estimation des strates correspondant à ce volume sortant (cela peut correspondre à plusieurs strates entières ou partielles)
- vi. Mélange des strates quittant le réservoir et estimation des quantités de pesticides dissous quittant le réservoir.
- vii. Evolution du nombre de strate restant dans le réservoir

5 Sensibilité des transferts de pesticide dans la ZNS

5.1 Détermination des paramètres

On se propose de tester la sensibilité des transferts de pesticide dans la ZNS, à la fois en fonction des approches de modélisation présentées précédemment, et en fonction des paramètres utilisés.

Nous avons utilisé essentiellement des données issues de la littérature. On se base sur un pesticide assez bien connu, l'atrazine, qui a été la molécule la plus utilisée pendant plusieurs décennies. De ce fait, de nombreuses données sont disponibles pour l'atrazine, ainsi que pour ces métabolites deethylatrazine (DEA) et 6-deisopropyl atrazine (DIA).

Les données d'entrée dans la zone non saturée seront directement issues de STICS-Phytos. Dans un premier temps et afin de tester le modèle, les quantités de pesticides seront imposées en entrée et issues de la littérature (Tasli et al., 1996). Ces derniers ont montré que pour une application d'une dose d'atrazine de 1 Kg / ha sur un sol limoneux, les quantités qui traversent la zone racinaire (80cm d'épaisseur) sont de

- 0.6 % de la dose appliquée pour l'atrazine
- 2.1% de la dose appliquée pour le métabolite principal : le DEA
- 1.3 % de la dose appliquée pour le deuxième métabolite: le DIA

En supposant les mêmes doses pour une surface de 1 km^2 , on obtient les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous. Les pesticides sont supposés pénétrer la zone non saturée au premier jour de la simulation.

Tableau 1: Valeurs des paramètres utilisés pour l'Atrazine, le DEA et le DIA

	Atrazine	DEA	DIA	Unités
Apport en entré	0.6	2.1	1.3	Kg
K_{oc}	$100 \cdot 10^{-3}$	$72 \cdot 10^{-3}$	$142 \cdot 10^{-3}$	m^3 / Kg
K_{ads}	107	107	107	$1/d$
K_{des}	36	36	36	$1/d$
t_{50}	375	225	175	d
Ratio de la dégradation de la molécule dans ces métabolites	-	0.33	0.21	(-)

Les valeurs de K_{oc} sont issues de la base de données Footprint, ainsi que le ratio de dégradation de l'atrazine en DEA et DIA.

Les valeurs de t_{50} sont également issues de la base de données Footprint (Footprint, 2007), mais, correspondent à des valeurs de la surface et non pas de la zone non saturée. Les valeurs sont issues du travail de Helweg (1992), en considérant des réservoirs de 5m.

Atrazine: $75 \times 5 = 375$ (1/d) ;

DEA: $45 \times 5 = 225$ (1/d)

DIA: $35 \times 5 = 175$ (1/d)

Ces valeurs sont imposées au réservoir le plus proche de la surface. Pour les réservoirs en dessous, on associe des valeurs différentes du temps de demi vie (t_{50}), parce qu'il varie en fonction du contenu en carbone organique, que l'on suppose varier linéairement avec la profondeur. On suppose alors un contenu maximal et minimal, la valeur maximale étant atteinte en surface (dans le 1^{er} réservoir), et la valeur minimale dans le dernier réservoir.

$$f_{co}(j) = \frac{MAX_f_{co} - (MAX_f_{co} - MIN_f_{co})}{(INB_RES_MAX \times 1 - 1) \times (J \times 1 - 1)} \quad (25)$$

Avec INB_RES_MAX le nombre maximal de réservoir, et J le numéro du réservoir courant.

Ainsi, le temps de demi-vie s'exprime de la façon suivante:

$$t_{50}(j) = \frac{t_{50}(J=1) \times f_{co}(J=1)}{f_{co}(J)} \quad (26)$$

Ainsi, la valeur du temps de demi-vie de chaque réservoir dépend de la valeur imposée au 1^{er} réservoir, et du profil d'évolution du contenu en carbone organique.

Les valeurs extrêmes du f_{co} , ainsi que les valeurs de densité sèche du sol, et de porosité utilisées dans les tests de sensibilités sont données dans le tableau ci-dessous

Tableau 2: Caractéristiques utilisées pour décrire la zone non saturée

Paramètres de la ZNS	Valeur	Unités
ρ_{dry_soil}	800	Kg / m^3
f_{co}	0.0005-0.0001	(-)
$porosity_soil$	0.4	(-)

Dans les tests de sensibilités, on considère une infiltration constante de 1mm/jour/m² et un apport de pesticide le 1^{er} jour de simulation, avec des réservoirs initialement sans aucune molécule chimique.

5.2 Résultats des tests de sensibilité de la 1^{ère} approche

5.2.1 Analyse d'une simulation

Le premier test est réalisé avec une zone non saturée de 10 m, soit 2 réservoirs. La figure ci-dessous présente l'évolution des différentes phases de l'atrazine au cours du temps durant une année.

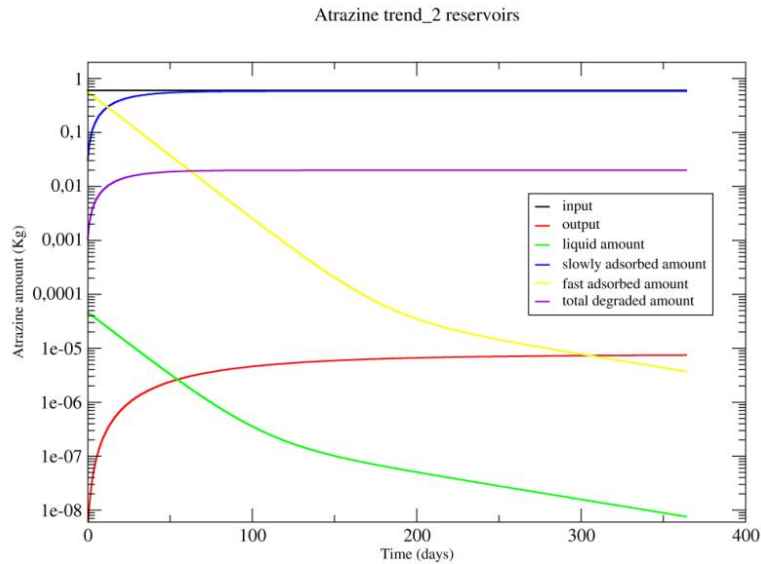


Figure 5 : Evolution des cumuls des différentes formes de l'atrazine à travers une ZNS de 10m

Des figures similaires sont obtenues pour les métabolites DEA et DIA.

On constate que les pesticides dans la ZNS sont quasi-instantanément adsorbés sur les sites rapides (courbe jaune). Ce processus est suivi d'une adsorption lente (courbe bleue) qui augmente lentement, et atteint un seuil quasiment au bout de 2 mois. Une fois adsorbés sur les sites lents, les pesticides réagissent assez peu. Il reste donc longtemps dans cet état. La masse d'atrazine dégradée augmente également au cours du temps, et atteint un seuil au bout d'environ 2 mois. Les molécules dégradées conduisent à la formation de métabolites (cf figure 5).

On observe que la masse de pesticide sous forme liquide qui atteint la nappe est faible (courbe rouge). La majeure partie de cette masse a atteint la nappe dans les 3 premiers mois. La figure ci-dessous résume les apports à la nappe de l'atrazine et de ces métabolites

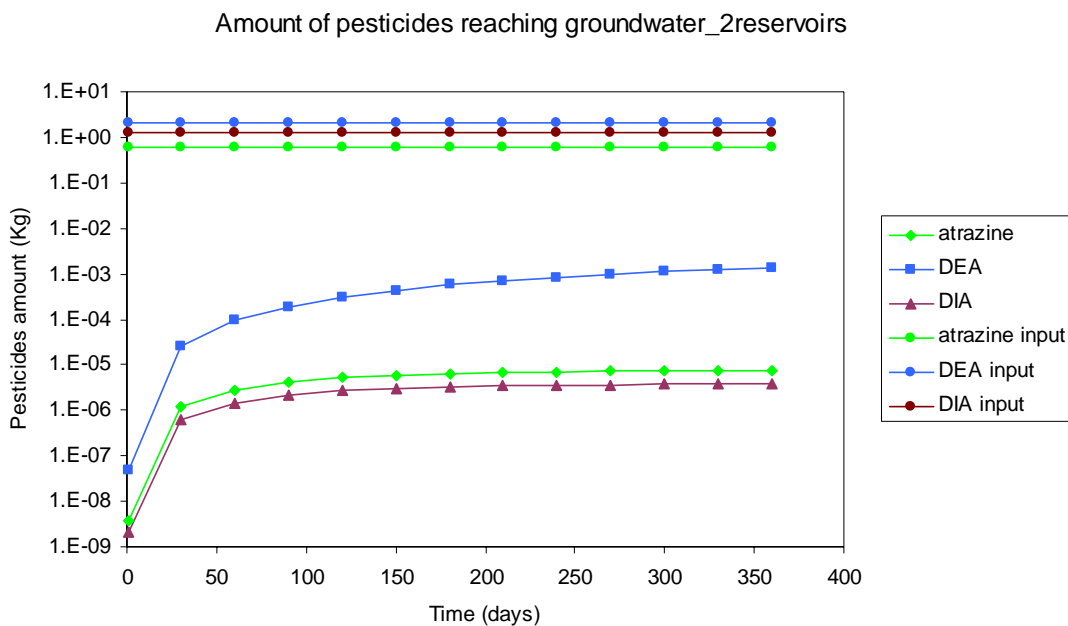


Figure 6: Quantité de pesticide atteignant la nappe

On constate que c'est le DEA qui arrive en plus grande quantité à la nappe. Cela est lié au fait que c'est également lui qui arrive en plus grande masse dans la ZNS (2.1 Kg), mais, aussi au fait qu'il a peu d'affinité avec la matière organique (faible valeur de K_{oc} (72 mg/l)). Cela est cohérent avec les études qui ont montré que le DEA était le pesticide le plus souvent détecté dans les nappes (Schottler et al., 1994; Dupas et al., 1996).

Par contre, l'atrazine qui est l'élément dont les apports en entrée sont les plus faibles (0.6 Kg) a des flux en sortie de la ZNS supérieurs à ceux du DIA, du fait d'une valeur plus faible de K_{oc} .

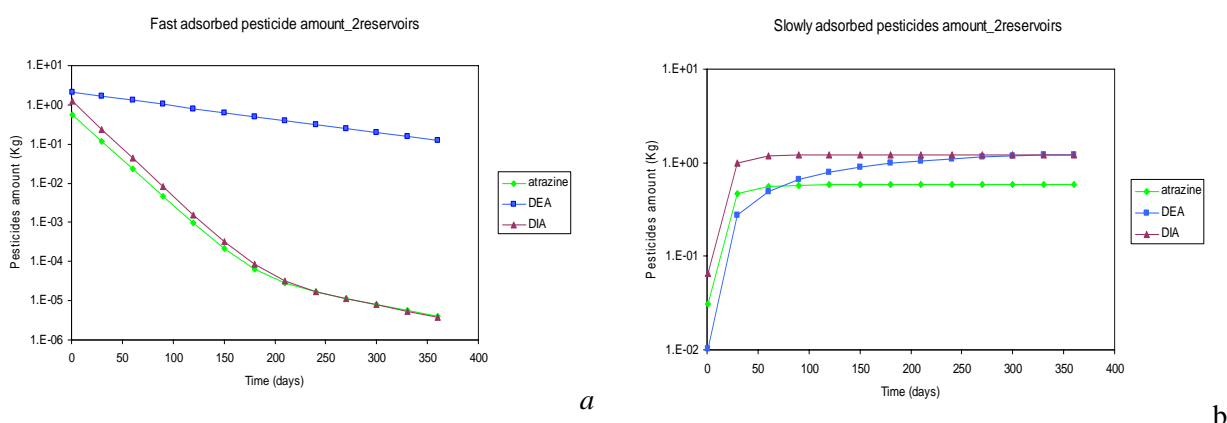


Figure 7 : masses de pesticides adsorbée sur les sites rapides (a) et lents (b) : en vert:atrazine ; bleu : DEA ; rouge : DIA

Le DIA étant fortement adsorbé, on le retrouve moins souvent présent sous forme dissous (figure 8)

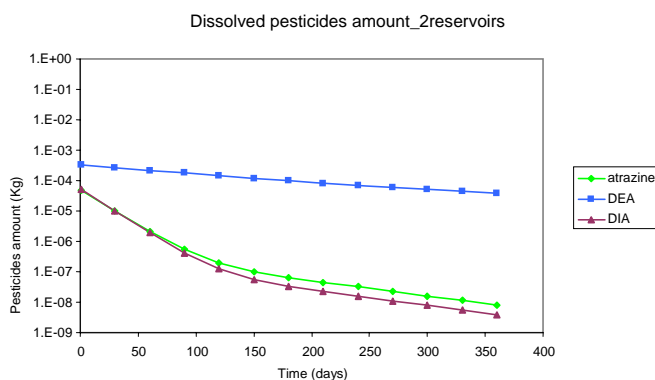


Figure 8 : Quantité de pesticide dissous

Dans la suite, on se propose de faire des tests de sensibilité aux paramètres

5.2.2 Test de sensibilité à l'épaisseur de la zone non saturée.

Le premier test consiste simplement à faire varier la profondeur de la ZNS, avec des profondeurs de 10, 25 et 50m. Le tableau ci-dessous indique les masses (Kg) de pesticide dissous atteignant la nappe après avoir traverser la ZNS au bout de 10 ans.

Tableau 3: Quantité de pesticides atteignant la nappe au bout de 10 ans en fonction de la profondeur de la ZNS

Profondeur\masse atteignant la nappe	Atrazine	DEA	DIA
Atteint la ZNS	0.6	2.1	1.3
Après 10m	0.756 e-5	0.318e-2	0.386e-5
Après 25m	0.363 e-13	0.332e-7	0.224e-14
Après 50m	0.904e-27	0.259e-15	0.724e-29

On voit que même après 10 ans, les pesticides restent dans la zone non saturée sous forme adsorbée. Ces pesticides sous forme adsorbée peuvent ainsi contaminer la nappe des années après leur application en surface. C'est ce que Lapworth and Goody (2006) ont observé: une augmentation des concentrations des pesticides dans la nappe après une augmentation des pesticides.

5.2.3 Tests de sensibilité à K_{oc}

Le paramètre K_{oc} traduit l'affinité du pesticide pour le carbone organique présent dans le sol. Plus sa valeur est faible, moins l'élément chimique est susceptible d'être adsorbé sur les sites rapides. En fait, les quantités de polluant adsorbé sur les sites rapides sont directement proportionnelles à la fraction de carbone organique, en accord avec l'équation ci-dessous :

$$Q_{ads} = K_{oc} \times f_{co} \times C_{liq} \quad (31)$$

Dans ce test, on a choisi de prendre en compte des valeurs de K_{oc} plus faibles : 2 fois, 4 fois ou 10 fois plus faibles. Les résultats sont présentés dans les figures ci-dessous.

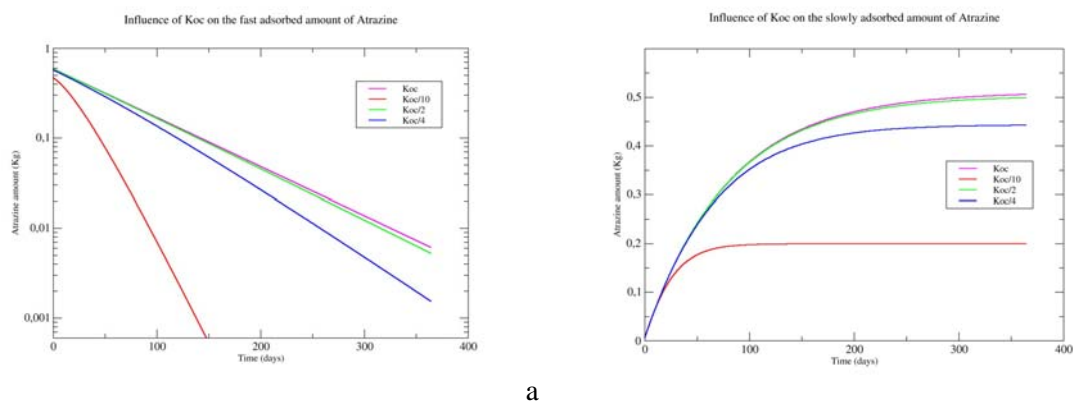


Figure 9: impact des valeurs de K_{oc} sur les quantités d'atrazine adsorbées sur les sites rapides (a) et sur les sites lents (b)

Les faibles valeurs de K_{oc} conduisent à une quantité plus élevée en phase liquide, et donc à des transferts plus importants vers la nappe.

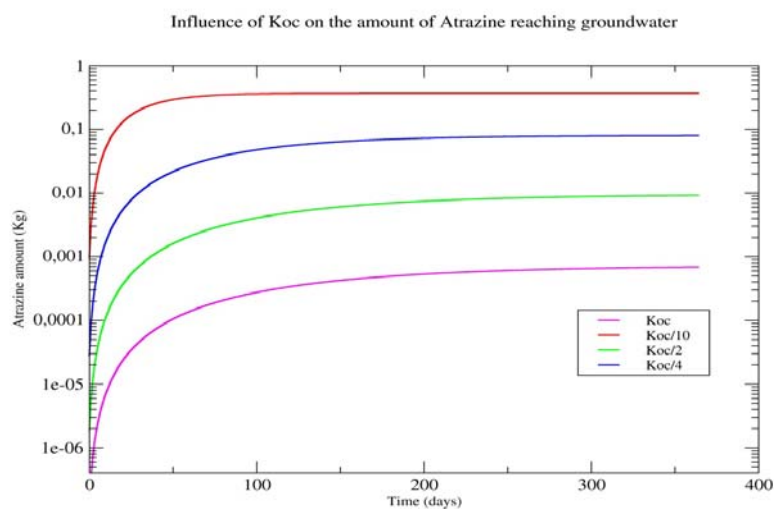


Figure 10: Impact des valeurs de K_{oc} sur la quantité d'atrazine atteignant la nappe

5.2.4 Tests de sensibilité à la valeur de f_{CO}

Nous avons utilisé les valeurs de $1e-4$, $2e-4$ et $3e-4$.

Logiquement, on retrouve des sensibilités comparables à celles obtenues avec le paramètre K_{oc} : plus la valeur de f_{CO} est faible, plus la quantité de pesticide sous forme liquide est importante, et plus les transferts vers la nappe sont importants. Les résultats sont résumés figure 11 pour l'atrazine.

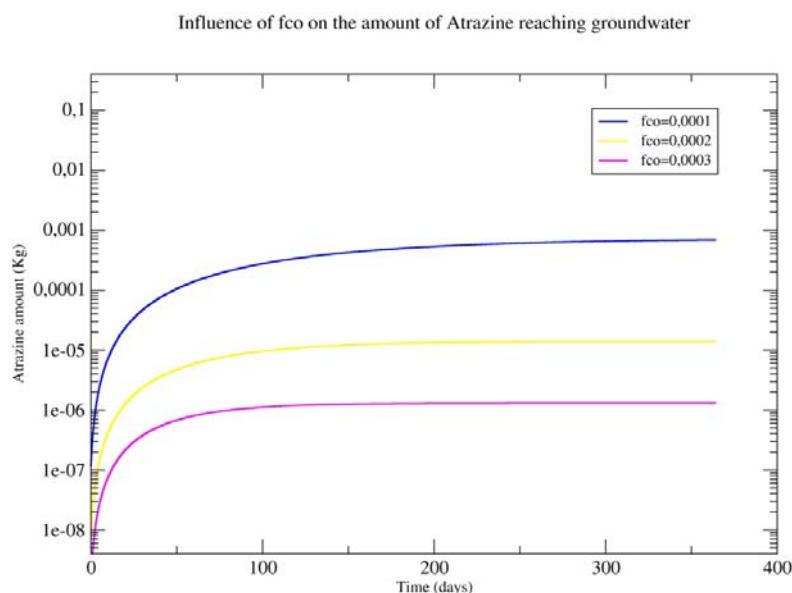


Figure 11: Impact des valeurs de f_{co} sur les quantités d'atrazine atteignant la nappe

5.3 Résultats des tests de sensibilité de la 2^{ème} approche

Dans cette approche, les réactions sont limitées à la dégradation des pesticides sous forme liquide. Par contre, le transfert passif des pesticides dissous est simulé de façon plus réaliste (avec un temps de transfert beaucoup plus long).

5.3.1 Analyse d'une simulation

On s'intéresse ici à un ZNS de 10m, avec les paramètres par défaut définis tableau 2. La figure 12 donne l'évolution des masses en entrée, dans les réservoirs, dégradés et en sortie vers la nappe.

On constate que les premières sorties de pesticides vers la nappe se produisent au bout d'environ 3 ans, soit, au bout d'un temps nettement plus long que dans la 1^{ère} approche. De ce fait, une grande quantité d'atrazine se dégrade.

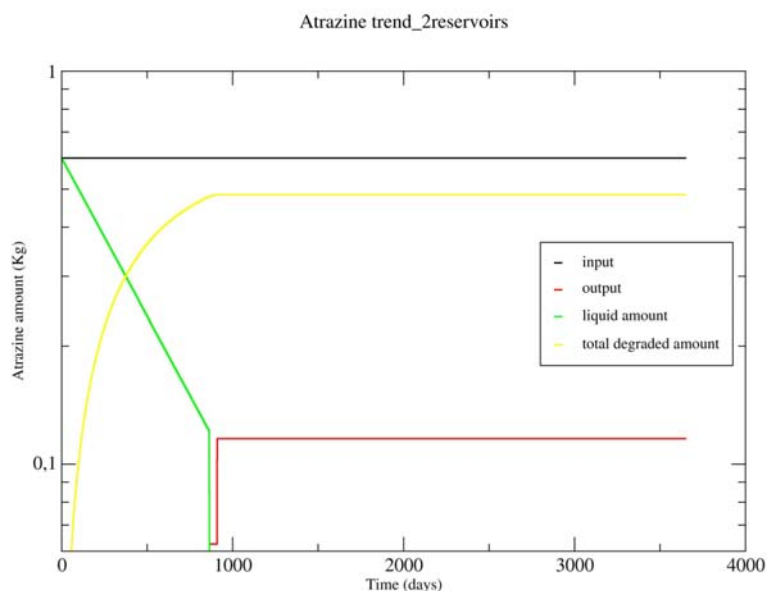


Figure 121: Evolution des quantités d'atrazine dans le temps lors d'une traversée d'une ZNS de 10m

Ainsi, si la dynamique des transferts est différente, les quantités qui atteignent la nappe au bout de 10 ans sont également très supérieures à ce qui est obtenu avec la 1^{ère} approche (tableau 4). Cela est dû au fait que dans cette approche, les pesticides sont toujours en phase liquide, et ne sont pas immobilisés en phase solide dans la ZNS.

Tableau 4: Quantité de pesticides atteignant la nappe au bout de 10 ans en fonction de l'approche de modélisation utilisée

masse atteignant la nappe	Atrazine	DEA	DIA
Atteint la ZNS	0.6	2.1	1.3
1 ^{ère} approche	0.756 e-5	0.318e-2	0.386e-5
2 ^{ème} approche	0.116	0.175	0.569

5.3.2 Test de sensibilité à l'épaisseur de la zone non saturée

Dans cette approche, l'impact de l'épaisseur de la ZNS est encore plus important que dans la première approche. Ainsi, pour une profondeur de 50m, aucun pesticide n'atteint la nappe au bout de 10ans. De plus, la quasi-totalité de l'atrazine est dégradée (figure 13).

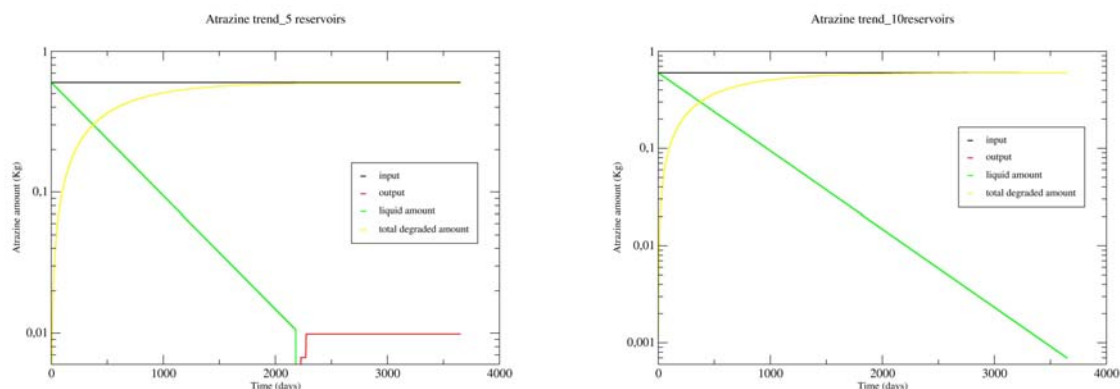


Figure 13: Sensibilité de l'épaisseur de la ZNS sur les quantités d'atrazine atteignant la nappe : (a) pour une ZNS de 25 m, (b) une ZNS de 50m

5.3.3 Test de sensibilité à la valeur de f_{CO}

Dans cette approche, seul le processus de dégradation est pris en compte. Celui-ci dépend du temps de demi-vie, qui s'exprime en fonction de la fraction de carbone organique f_{CO} .

Ainsi, nous avons réalisé des tests de sensibilité à la valeur de ce paramètre. Les quantités de pesticides traversant une ZNS de 10m, et transférées à la nappe au bout d'une période de 5 ans sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5: Quantité de pesticides atteignant la nappe au bout de 5 ans en fonction des valeurs de f_{CO} utilisées

Valeur de f_{CO} \ masse de pesticide	Atrazine	DEA	DIA
Masse en entrée	0.6	2.1	1.3
$f_{CO} = 3.e-4$	0.130 e -5	0.158 e -4	0.623 e -6
$f_{CO} = 2.e-4$	0.140 e -4	0.164 e -3	0.643 e -5
$f_{CO} = 1.e-4$	0.723 e -3	0.756 e -2	0.307 e -3

On constate que lorsque que la fraction de matière organique diminue, les quantités de pesticides transférées à la nappe sont plus importantes. Cela est cohérent avec les résultats obtenus dans la 1^{ère} approche.

6 Discussion

On a vu que les deux approches conduisent à des résultats relativement différents.

Ainsi, la première approche privilégie les transports réactifs par rapport à un transfert réaliste des polluants dissous, ce qui favorise en quelque sorte la phase adsorbée par rapport à la phase liquide. De cette première approche, on peut constater :

- Le rôle majeur des processus d'adsorption sur les sites lents : la majorité des pesticides restent immobilisés sur ces sites,
- Une faible quantité de pesticide dissous atteint la nappe, mais à une vitesse beaucoup trop rapide.

La deuxième approche privilégie une bonne qualité du transfert de contaminants passifs, aux dépens d'un

nombre limité de réactions. Ainsi, cette deuxième approche néglige complètement la phase adsorbée. Cette approche conduit alors :

- A des transferts de pesticides en phase liquide vers la nappe très lents, ce qui est certainement plus réaliste,
- Un rôle prépondérant de la dégradation qui conduit pour des ZNS profondes à la dégradation totale de l'atrazine, ce qui pourrait être cohérent, mais qui est rarement constaté.

Ainsi, on constate que les deux approches ont leurs points forts et leurs points faibles.

On peut donc imaginer que la meilleure solution serait de combiner les 2 approches. En conservant la logique d'un modèle relativement simplifié, il faudrait imaginer de conserver l'approche en strate pour le transfert des pesticides dissous, et une gestion des sorptions/désorptions lentes et rapides à l'échelle des réservoirs. La difficulté étant de définir comment calculer les concentrations de références qui seront utilisées pour ces changements de phase.

7 Conclusion

Cette étude se déroule dans le cadre du développement d'un modèle de transfert de pesticide dans l'air, le sol, les nappes et les rivières sur des sous bassins de la Seine. Il s'inscrit dans le cadre du développement du modèle STICS-Phytodel (Moreau-Guigon et al., 2008) et de la plateforme Eau-dyssée (Habets et al., 2008).

L'objectif de cette étude est d'aborder le transfert réactif des pesticides dans la zone non saturée. Ces phénomènes, bien que mal connus, sont supposés jouer un rôle important sur la contamination des nappes.

Pour cette étude, on s'est basé d'une part sur le module de transfert dans la zone non saturée de MODCOU (NONSAT) et sur les modèles de pesticides développés dans le cadre du PIREN-Seine (STICS-Phyto, Rat 2006, et Phytodel, Moreau-Guigon 2006).

Afin de conserver une cohérence sur la complexité des modèles utilisés, il apparaissait difficile d'intégrer l'ensemble des processus réactifs dans le module NONSAT le plus adapté, ie, celui gérant explicitement le transfert de polluant passif.

Ainsi, 2 approches ont été développées : la première approche propose un transfert de contaminant dissous très simplifié, mais simule l'ensemble des processus réactifs. La deuxième approche privilégie un bon transfert des pesticides dissous, aux dépens d'un nombre limité de réaction gérée.

Le développement des modules gérant les 3 réactions possibles (adsorption/désorption rapides et lentes, et dégradation) s'est basé sur les éléments disponibles dans la littérature. Cela a nécessité de régler un certain nombre de problèmes, et notamment, de prendre en compte le peu d'éléments caractéristiques disponibles. L'ensemble de ce travail a fait l'objet d'un rapport très détaillé (Bacchi, 2008)

Avec ces 2 approches, on a pu constater tout d'abord le rôle majeur de la phase solide lors du transfert des pesticides dans la ZNS, et l'importance de la bonne gestion des transferts dissous pour avoir une dynamique des transferts à la nappe réaliste.

Ainsi, il semble que la meilleure solution soit de fusionner ces deux approches, mais cela nécessite de résoudre les problèmes liés à la gestion des pesticides sous forme adsorbée dans un modèle de transfert conceptuel, gérant de façon assez simple les transferts d'eau via des strates d'eau + contaminant dissous.

Par ailleurs, les tests de sensibilité ont montré l'importance d'une bonne estimation de la fraction de carbone organique sur l'épaisseur de la zone non saturée.

Références

- Alley W., 1994. Regional Groundwater Quality. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Bacchi A., 2008, Modelling of pesticides transfer kinetics into the unsaturated zone, rapport d'ingénieur de l'Université Sapienza de Rome, 209p
- Barriuso E., Soulas G. Schiavon M., 2000. Rétention et dégradation des pesticides dans le Sol. Hydrogéologie 1 : 49-56.
- Besbes M., 1978. L'estimation des apports aux nappes souterraines. Un modèle régional d'infiltration efficace. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Coquet Y., 2002. Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. Pest Management Science 59(1): 69-78.
- Dupas S., Scribe P. Dubernet J.F, 1996 On-line and off-line solid-liquid extraction and liquid chromatographic analysis at trace levels, for monitoring of herbicides and their degradation products in river and fluvio-estuarine freshwater-seawater interfaces. Journal of Chromatography A, 737 : 117-126.
- FOCUS, Working Group, 1995. Leaching models and EU registration: <http://viso.ei.jrc.it/focus/>
- FOOTPRINT (2007). The FOOTPRINT Pesticide Properties DataBase. Database collated by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704): <http://www.eufingerprint.org/ppdb.html>.
- Gomez E., 2002. Modélisation intégrée du transfert de nitrate à l'échelle régionale dans un système hydrologique ; Application au bassin de la Seine. Thesis, Ecole des Mines de Paris.
- Guigon-Moreau E., 2006. Transferts des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : Caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle. Thesis : Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 251 p.
- Habets, F, E. Ledoux, P. Viennot, E. Philippe, C. David, E. Moreau Guigon, H. Blanchoud, P-A. Jayet, A. Bacchi, P. Zakharov, 2008, Evolution du modèle hydrogéologique MODCOU et stratégie de couplage avec un modèle économique et un modèle de pesticide, Rapport du PIREN Seine.
- Helweg A., 1992. Degradation of pesticides in subsurface soil. Proceedings of the International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden p. 249-265.
- Johnson A.C., Hughes C.D., Williams R.J., Chilton P.J., 1998. Potential for aerobic isoproturon biodegradation and sorption in the unsaturated and saturated zones of a chalk aquifer. J. Contam. Hydrol., 30:281-297.
- Lapworth D.J., Gooddy D.C., 2006. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. Environmental Pollution, 144 (3): 1031-1044.
- Larocque M., Banton O., Lafrance P., 1997. Simulation par le modèle AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré. Reveu des sciences de l'eau (11): 191-208.
- Moreau Guigon E., Bacchi A., Botta F., Viennot P., Habets F. et Blanchoud H. 2008. Description du concept de fusion entre Phytodel et STICS-Phyto-MODCOU-NEWSAM pour la modélisation du transfert des pesticides vers l'atmosphère et les eaux de surface et souterraines. Rapport d'activité 2007 du PIRENSeine.
- Philippe E., Habets F., Ledoux E., Goblet P., Viennot P. ,2008. Transfert d'eau et de nitrate dans la zone non saturée : comparaison d'une modélisation simplifiée et d'une modélisation à base physique pour améliorer la simulation sur le bassin de la Seine. Rapport d'activité 2007 du PIREN Seine.
- Pignatello J.J, Xing B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environmental Science and Technology 30: 1-11.
- Pignatello J.J., 1989. Sorption dynamics of organic compounds in soil and sediments. In reactions and movement of organic chemicals in soils. SSSA Special Publication. Wisconsin USA: 45-80.

- Rat A., Ledoux E., Viennot P., 2006. Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant: cas d'étude du bassin amont de la Vesle. Report 2005 of Piren Seine recherche program: 116 p.
- 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.
- Schottler S.P., Eisenreich S.J. , Capel P.D. ,1994. Atrazine, Alachlor and Cyanazine in a large agricultural river system. Environ. Sci. Technol., 28 (6) : 1079-1089.
- Schulz M., Matthies M., 2007. Runoff of pesticides: Achievements and limitations of modeling agrochemical dislocation from non-point sources at various landscape related scale. Living Rev. Landscape Res., 1.
- Tasli S., Patty L., Boetti H., Ravanel P., Vachaud G., Scharff C., Favre-Bonvin J., Kaouadji Tissut M., 1996. Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of La Côte Saint André (Isère, France). Arch. Environ. Contam. Toxicol. 30 :203-212.