

Etude du transfert de pesticides sur le bassin de la Vesle: intrants agricoles et modélisation du transfert vers les eaux de surface et souterraines

A. Rat¹, E. Guigon², C. Schott³, H. Blanchoud², P. Mercier⁴, E. Ledoux¹, M. Benoit³

¹ CIG-Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 35, rue Saint-Honoré, 77305 FONTAINEBLEAU cedex, rat@cig.ensmp.fr

² UMR Sisyphe Tour 46-56, 4ème étage BC 1234, place Jussieu 75252 PARIS cedex 5,

³ INRA-SAD 662, avenue Louis Buffet 88500 MIRECOURT,

⁴ AESN, délégation de l'Oise, 2 rue Docteur Guérin 60200 COMPIEGNE.

Etude du transfert de pesticides sur le bassin de la Vesle: intrants agricoles et modélisation du transfert vers les eaux de surface et souterraines	1
1. Introduction	1
2. Définition des intrants agricoles	2
3. Modélisation vers les eaux souterraines	4
3.1. Vers quel modèle ?	4
3.2. Analyse des données	6
3.3. Choix du site atelier	8
3.4. Conclusion et perspectives	8
4. Prise en compte du compartiment atmosphérique dans les transferts superficiels de phytosanitaires	9
4.1. Etude de la contamination atmosphérique	9
4.2. Modélisation du transfert des pesticides vers les eaux superficielles	12
4.3. Conclusion et Perspectives	19
5. Conclusion générale	19
6. Bibliographie	20

1. Introduction

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

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

exports ont été quantifiés en utilisant les connaissances du comportement de l'atrazine dans ce bassin versant (M. Garmouma, 1996). En effet, ces travaux avaient permis de dresser un bilan global de transfert de l'atrazine à l'échelle du bassin versant et de montrer notamment que seulement 0.5 % des traitements en atrazine rejoignaient la Marne par an. Au regard de ces résultats, un premier calcul des exports avait été réalisé en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules par rapport à celles de l'atrazine. Les coefficients d'exportation annuels ont été calculés en tenant compte des paramètres globaux d'adsorption (K_{oc}) et de dégradation (durée de demi-vie). Les quantités totales de pesticides d'origine agricole étaient alors estimées entre 13 et 18 tonnes par an dans la Marne.

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

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

La première étape a consisté à vérifier si le module de transfert vers les eaux de surface simulait raisonnablement la contamination d'un cours d'eau élémentaire de l'orgeval. Le nombre de données disponibles tant au niveau hydrologique (CEMAGREF) que de la contamination par l'atrazine a permis de mettre en évidence la bonne représentation de la concentration en atrazine ainsi que les limites du module. La poursuite des études s'effectue simultanément dans plusieurs directions : d'une part, le module de transfert est amélioré pour s'adapter à d'autres molécules que l'atrazine, ces travaux sont présentés dans le site atelier du Grand Morin pour la partie expérimentale et dans la partie hydrologie et agriculture pour la partie modélisation, d'autre part le module sera adapté à une plus grande échelle par le couplage avec une base de données SIG, ces travaux s'intégreront dans le site atelier de la Vesle et comprendra notamment des interactions avec les équipes rémoises dans le cadre du programme AQUAL. Parallèlement, le transfert de quelques pesticides vers les eaux souterraines est modélisé en utilisant le couplage STICS-MODCOU modifié pour les phytosanitaires. Ces approches sont complémentaires et utilisent une démarche similaire qui consiste à modéliser des processus simples pour s'adapter à plusieurs molécules. Cependant, elle nécessite la constitution d'une base de données élaborée selon deux principes ; le transfert vers les eaux souterraines est lent et progressif et concerne quelques molécules persistantes utilisées pendant les 30 dernières années alors que seuls transitent vers les eaux de surface les pesticides ayant été utilisés pendant les 3 dernières années. La constitution de cette base de données représente un travail considérable et est présenté dans l'action « collecte des données de pratiques phytosanitaires sur le bassin versant de la Vesle ».

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

2. Définition des intrants agricoles

L'objet de cette étude vise à aboutir à une connaissance approfondie de l'organisation spatiale des systèmes de cultures et pratiques culturales actuelles et passées du bassin de la Vesle amont. En effet, il s'agit pour les chercheurs de l'INRA-SAD de Mirecourt de contribuer :

- Au contrat d'objectifs AQUAL mis en place avec le soutien d'Europôle Agro et la participation scientifique de chercheurs de l'Université de Reims et d'équipes du PIREN.

- à la thèse d'A. RAT sur la modélisation des transferts de phytosanitaires vers les eaux souterraines en y renseignant les paramètres agricoles tels que l'occupation du sol et les pratiques phytosanitaires pour l'atrazine, la simazine et le terbuméton depuis 1970.
- à la thèse d'E. GUIGON sur la modélisation des phytosanitaires vers les eaux de surface en ciblant l'enquête sur les 3 dernières années pour tous les pesticides.

L'enquête nécessite le regroupement d'informations provenant d'organismes différents. Notamment, les chambres d'agriculture, les coopératives agricoles et les agriculteurs eux mêmes peuvent nous renseigner. Il s'agit de connaître alors la précision des informations, leur fiabilité et le moyen d'extrapolation de chaque approche.

2.1.1 L'utilisation de l'enquête SCEES 2001 sur les pratiques culturales sur grandes cultures.

Cette enquête est réalisée par le service statistique du Ministère de l'Agriculture directement auprès d'un échantillon d'agriculteurs sur l'ensemble du territoire national. Les questions posées portent sur l'ensemble de l'itinéraire technique et donc également sur les pratiques phytosanitaires. Les parcelles enquêtées situées sur le bassin de la Vesle sont trop peu nombreuses pour être fiables statistiquement (13 parcelles pour la betterave, 14 pour le blé, 8 pour le colza, 3 pour l'orge de printemps et pour l'escourgeon, 7 pour le pois), mais donne déjà un bon aperçu de la diversité des pratiques sur une échelle si réduite.

2.1.2 Les autres enquêtes agricoles

Il existe d'autres sources d'information à exploiter comme les fiches de conseil adressées aux agriculteurs par la Chambre d'agriculture de la Marne ou les coopératives agricoles. Il s'agit alors de recueillir les prescriptions plus que les pratiques réelles, mais d'autres organismes ont probablement réalisé des enquêtes directes auprès des agriculteurs.

2.1.3 Les enquêtes à dire d'expert auprès des prescripteurs

Le bassin de la Vesle, quoique de taille réduite, ne permet cependant pas de réaliser des enquêtes directes auprès des agriculteurs dans le temps imparti. De plus, dans le cas des pratiques phytosanitaires remontant à plus de 10 ans, il peut être délicat de demander aux agriculteurs de se remémorer avec précision des produits et des dosages utilisés alors. Nous avons donc orienté notre enquête vers les prescripteurs, à savoir les conseillers de Chambre d'Agriculture ou de coopérative agricole qui ont prodigué du conseil technique au cours des trente dernières années. Dans le cas des produits phytosanitaires, nous pouvons supposer que l'influence des coopératives est plus importante que celle de la Chambre d'Agriculture de la Marne. Nous pouvons également supposer qu'à cette échelle spatiale, les diversités dans les pratiques phytosanitaires des agriculteurs seront plus liées à l'influence de la coopérative à laquelle ils appartiennent, qu'à des influences du milieu. Il est donc important de bien connaître le maillage du territoire du bassin de la Vesle par les coopératives afin de connaître leur aire potentielle d'influence. Auprès de chacune de ces coopératives, il faudra chercher à savoir s'ils prodiguent du conseil de manière différente selon le «secteur» auquel ils appartiennent, en fonction du dépôt, en fonction du conseiller, etc. Ceci nous permettra de dessiner ensuite des aires d'influence autour des différents dépôts représentés sur cette carte. Une fois établie la zone d'influence de la coop., il s'agira ensuite de demander au conseiller de décrire les pratiques phytosanitaires conseillées pour les différentes cultures de la zone concernée. Pour chaque culture, il s'agira de connaître le nombre de passages de désherbant, de fongicide, d'insecticide, etc... et leur date. Pour chaque passage, la dose conseillée de produit(s) commercial(-aux) et/ou de matière(s) active(s). Il serait également intéressant de connaître certains critères qui permettent de définir la date d'apport en fonction de la météo.

3. Modélisation vers les eaux souterraines

Ce travail s'intègre dans le cadre d'une thèse débutée en novembre 2002, répondant à une demande de l'antenne de Compiègne de l'AESN. Il consiste à mettre en place un modèle intégré simulant le transfert de pesticides depuis le sol vers les eaux souterraines selon la démarche développée par Eric GOMEZ dans le programme Piren Seine. La démarche consiste à coupler un modèle qui simule les flux de pesticides en sortie de zone racinaire avec des modèles de transport et d'écoulement souterrains (type MODCOU). Le programme de recherche de l'année 2003 tient en trois étapes :

- Réalisation d'un bilan des modèles de transfert de pesticides existants.
- Analyse des données disponibles en phytosanitaires sur l'ensemble du bassin Seine Normandie.
- Sélection d'un site atelier où les enquêtes sont réalisées et qui servira ultérieurement pour la modélisation.

3.1. Vers quel modèle ?

Afin de choisir vers quel modèle s'oriente cette étude, il était nécessaire de faire un bilan des processus essentiels régissant le transfert des pesticides depuis le sol vers les eaux souterraines.

3.1.1 Bilan des processus

Dans le but de synthétiser mais aussi d'avoir une vision globale du transfert des pesticides dans l'environnement, il est nécessaire de définir chaque zone où les processus seront considérés comme homogènes.

L'application phytosanitaire peut s'effectuer soit par pulvérisation, soit par incorporation dans le sol sous forme de matière solide. Dans le premier cas, la volatilisation et le lessivage de surface seront prédominants. Ici, le premier événement pluvieux après traitement sera déterminant dans la contamination des eaux de surface par des pesticides. Par contre, l'incorporation des pesticides dans le sol favorisera l'infiltration.

La zone racinaire :

Les principaux processus intervenant dans la zone racinaire sont l'adsorption, la dégradation et l'absorption par les plantes. Ces processus très variables dans le temps et l'espace se produisent dans le premier mètre du sol car ils sont fortement conditionnés par la présence de matière organique et de bactéries (Barriuso *et al.*, 1996). Les cinétiques d'adsorption sont très différents selon les matières actives, le type de sol et la vitesse de circulation de l'eau. Ainsi dans le cas de circulations préférentielles empruntant des macropores, ces processus seront atténués. L'absorption par les plantes sera dans un premier temps négligé. Dans le cas de l'atrazine, les flux au-delà de la zone racinaire sont faibles. En effet les expériences en laboratoire ou sur lysimètre ont montré que les quantités de pesticides traversant le sol étaient de l'ordre de 1% de la quantité introduite et peuvent atteindre jusqu'à 5% lors d'événements pluvieux intenses après application. Malgré la faible infiltration de l'atrazine, la contamination généralisée des eaux souterraines par cet herbicide en France montre l'intérêt de mieux comprendre ces processus.

Zone non saturée (hors zone racinaire) :

Si les études concernant le devenir des pesticides dans les sols sont nombreuses, celles concernant la zone non saturée sont plus rares, l'essentiel des travaux étant axés sur la recherche agronomique. La dégradation biologique et l'adsorption sont fortement ralentis en profondeur, la matière organique et la flore n'étant plus aussi denses. Il existe toutefois quelques études sur des échantillons de roches profondes (Dictor et Mouvet, 2001 cité dans Amalric *et al.*, 2002) montrant la présence de micro-flore participant à une dégradation très lente des produits. De plus, il existe aussi une adsorption réduite réalisée non plus par la matière organique mais plus par la présence d'argile, d'oxyde de fer et de manganèse, les valeurs d'adsorption sont donc très variables localement.

Zone saturée :

Dans ce compartiment, en anaérobie, la dégradation n'a presque plus lieu et la majorité des 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 soit dégradée. En ce qui concerne l'adsorption, 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 être transportés par convection et dispersion ou, si le temps de renouvellement est plus court, transportés en fonction des conditions hydrauliques vers les eaux de surface. A l'échelle du bassin versant, les échanges nappe/rivière ont été maintes fois démontrés. Ainsi, de nombreuses études prouvent l'existence de contamination de la nappe par la rivière à l'aide de traceurs comme l'atrazine ou bien encore le DAR (Rapport entre la dééthylatrazine et l'atrazine). Toutefois, elles ont eu lieu pour la plupart sur des sites américains en régime plutôt aride. La transposition à un régime tempéré comme le bassin de la Marne, exclut, du moins en partie, de trop grands apports par les rivières. Garmouma (1996) précise 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.

Synthèse

Il est ainsi très clair que la majeure partie des transformations des produits se réalise dans la zone racinaire. Les processus essentiels peuvent se résumer à :

- La volatilisation,
- L'adsorption,
- La dégradation.

Toutefois, les possibilités de stockage en zone non saturée ne sont pas à exclure. L'ensemble des phénomènes en jeu, même à l'échelle globale, est très important puisqu'il implique différentes échelles de travail dans l'espace et dans le temps. Il est à noter, qu'en fonction des molécules étudiées, il peut être utile de s'intéresser aux apports urbains (Blanchoud H., 2001).

3.1.2 Les modèles existants

Il existe de nombreux modèles décrivant le devenir des pesticides dans les sols. Il est très important de souligner que ces modèles sont développés localement 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 une même base de données, ce qui démontre l'importance du choix des paramètres à prendre en compte. Les incertitudes concernant les valeurs des paramètres comme le Koc ou le DT50 ainsi que la méconnaissance de la ZNS augmentent cette variabilité. L'ensemble de ces modèles sont généralement validés à l'échelle de la parcelle mais ne sont généralement pas transposables à l'échelle du bassin versant ou à d'autres molécules. Il sera donc primordial de favoriser l'élaboration d'un modèle adaptable en s'appuyant sur les avantages des modèles existants.

Toutefois, l'ensemble des modèles ont été essentiellement développés pour décrire le comportement et le devenir des pesticides dans les sols. Très peu d'études présentent aujourd'hui des résultats, que ce soit en laboratoire ou sur lysimètre, permettant de juger de la qualité et de pouvoir comparer les performances des différents modèles en ce qui concerne les flux de pesticides parvenant au-delà de la zone racinaire. C'est pourquoi des études expérimentales d'infiltration seront menées en parallèle.

3.1.3 Axe de modélisation

Les conclusions précédentes démontrent qu'une étude des transferts des pesticides vers les eaux souterraines doit être menée en gardant toujours à l'esprit que les connaissances et les données actuelles ne permettent pas de décrire finement tous les processus à l'échelle de grands bassins versants. L'objectif général est de mettre en place un modèle intégré simulant les transferts de pesticides depuis le sol vers les eaux souterraines (démarche déjà mise en place dans le cadre de la

thèse d'Eric Gomez pour les nitrates). Il s'agit de coupler un modèle qui simule les flux de pesticides en sortie de zone racinaire avec des modèles de transport et d'écoulement souterrains (type MODCOU).

Dans ce cadre une solution a été retenue : s'inspirer du modèle agronomique (STICS) et l'agréments de la possibilité de simuler les transferts de pesticides. Cette démarche consiste à conserver les bilans hydriques de STICS en intégrant des nouveaux modules permettant la transformation des produits phytosanitaires. Le modèle LEACHP propose une approche simple et transposable quant à la simulation du devenir des pesticides dans le sol. Il a de plus l'avantage de proposer des sources Fortran modifiables. Dans ce cadre et afin de conserver la cohérence du modèle déjà développé, une solution est d'ajouter un module pesticide à la structure de STICS (provenant de LEACHP), pour profiter du bilan hydrique déjà validé (Gomez, 2002). En effet, la représentation du sol dans STICS est très semblable à celle de LEACHP (découpage en couches de 1 cm), cela offrant la possibilité d'intégrer plus facilement les différents modules pesticides. Le pas de temps de simulation sera journalier. L'avantage est d'assurer une bonne cohérence avec l'ensemble du modèle déjà existant. Par contre, il faudra s'assurer de la bonne adéquation avec les nouveaux modules et de le valider par une comparaison avec d'autres modèles.

3.2. Analyse des données

Les données rapportées par l'IFEN de 440 000 prélèvements sur 3 000 points de mesure confirme l'ampleur 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 sont contaminés par les pesticides. 148 matières actives ont ainsi été détectées, essentiellement des herbicides de la famille des triazines, qui sont interdits à la vente depuis septembre 2002. Ce constat amène à multiplier les molécules à étudier.

Il a ainsi été établi une base de donnée sur les analyses de produits phytosanitaires. A ce jour les données proviennent essentiellement de deux sources :

- L'agence de l'eau (Réseau RNB)
- Les DDASS appartenant au bassin versant de la Marne pour le suivi des forages d'alimentation en eau potable.

Ces données permettront de valider le modèle, en s'assurant notamment si les variations de concentrations sont bien simulées et d'affiner les processus de transfert. 15 molécules ont ainsi été retenues : L'atrazine, la déséthyl-atrazine, l'atrazine-déisopropyl, 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. Parmi cet ensemble, 8 molécules présentent une signature des méthodes d'analyse des laboratoires par l'observation des seuils de quantification ou de détection (*cf. Figure 1*). La représentativité statistique n'est aucunement assurée. Toutefois ces molécules sont bien présentes dans les eaux souterraines mais en faible quantité. Parmi ces molécules, certaines ne sont plus utilisées depuis plusieurs années comme par exemple le terbuméton. Ces données serviront de référence dans le fonctionnement global du modèle. En effet, l'objectif sera ainsi de retranscrire des concentrations avec des gammes de valeurs cohérentes. Les 7 autres molécules présentent quand à elles des valeurs plus significatives, toutefois, il est difficile de dégager des tendances tant les données sont hétérogènes aussi bien dans l'espace que dans le temps (*cf. Figure 2*).

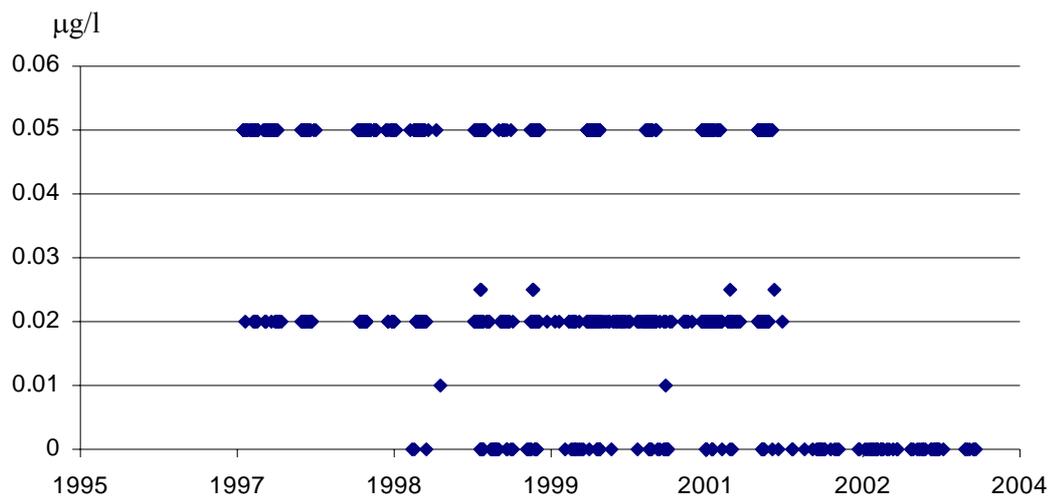


Figure 1: Concentration du Sebuméton dans les eaux souterraines pour 2242 analyses

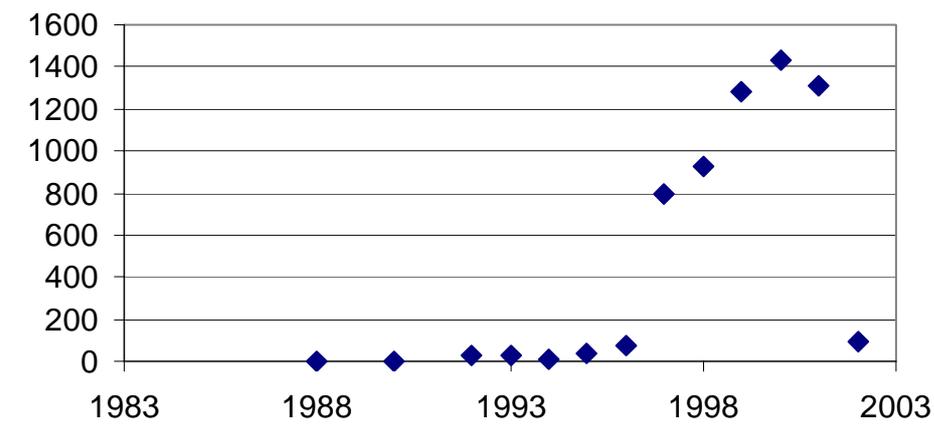


Figure 2: Evolution temporelle du nombre annuel d'analyses disponibles pour l'atrazine

Cette première analyse apporte donc de nouveaux éléments :

- Il existe au sein des molécules différentes familles dont certaines présentent des valeurs de concentration très faibles dans les eaux souterraines lié soit à un emploi très peu développé au des caractéristiques de rétention ou de dégradation importantes.
- Les molécules dont les concentrations sont significatives devront être abordée à une échelle plus locale, captage par captage.
- Il est nécessaire d'orienter le modèle vers une un système simple et globale afin de pouvoir retranscrire en premier lieu des concentrations cohérentes.

3.3. Choix du site atelier

Le bassin de la Vesle, situé en Champagne Crayeuse, a été choisi pour tester le modèle sur un bassin versant de taille moyenne (1482 km²) permettant d'intégrer une variabilité des type de cultures tout en limitant la zone d'enquête. Ce bassin a été retenu pour plusieurs raison :

- Il s'inscrit dans un partenariat avec le programme AQUAL ou des Unités de REIMS créent une dynamique de recherche permettant de s'intégrer dans une démarche pluridisciplinaire et visant à l'amélioration de le la qualité des eaux.
- La structure géologique est homogène avec un l'aquifère de la craie (Crétacé) dominant dans le bassin, surmonté au niveau de la montagne de Reims par des formations tertiaires.
- Il n'existe que deux types de PRA, une de grande culture dominante, en particulier à l'amont du bassin, l'autre viticole, implantée sur la Montagne de Reims.

La zone d'étude comprend toute la partie du bassin en amont de Reims. Cette zone est d'une surface de 607 km², d'environ 50 km de long, 12 de large dans la quelle sont intégrées totalement ou partiellement 58 communes. L'intérêt d'un tel découpage est de limiter la diversité de pratiques agricoles et d'étudier la partie du bassin qui recharge, directement ou indirectement les champs captant de Courraux où est prélevée l'eau d'alimentation pour l'agglomération de Reims.

Afin de mieux comprendre l'impact de la pollution par les pesticides et son mode de diffusion au sein des eaux souterraines, l'Agence de l'Eau Seine Normandie a financé une campagne d'analyse. L'objectif des analyses complémentaires est de faire un suivi à pas de temps plus fin dans le but :

- de mieux comprendre les temps de transfert ;
- de visualiser l'impact des saisons ;
- d'identifier la variabilité des concentrations en pesticides à l'échelle d'un « petit » bassin ;
- d'affiner les données d'un point de vue spatial et temporel.

Il est donc envisagé un suivi mensuel sur 16 captages et deux points en eau superficielle . Les sites de prélèvements ont ainsi été sélectionnés tout en respectant une homogénéité sur la répartition spatiale et une variété dans le type de culture, l'épaisseur de zone non saturée et la position sur le bassin.

La modélisation sur le bassin de la Vesle poursuit plusieurs buts :

- Travailler sur un système simple ou du moins plus simple puisque la géologie régionale est assez homogène tout comme les systèmes culturaux.
- Valider le modèle à l'échelle d'un petit bassin versant, en s'assurant notamment de la bonne cohérence des flux sous racinaires et des concentrations dans les eaux souterraines.
- Retranscrire, si elles existent, les variations saisonnières de concentration en pesticides dans les eaux souterraines.

3.4. Conclusion et perspectives

Il apparaît donc judicieux de faire évoluer, en collaboration étroite avec l'INRA, le modèle STICS simulant le système sol-eau-plantes. Il sera ainsi possible de conserver tous les acquis du modèle spatialisé MODCOU-STICS en y incorporant la phénoménologie la plus pertinente et la plus simple qui soit. Une campagne de suivi temporel sur les eaux souterraines d'un petit bassin (la Vesle) a été lancée afin de disposer à l'avenir de données homogènes interprétables sur ce système. La géologie régionale étant connue, il sera ainsi possible d'identifier de nouveaux paramètres influant sur le transfert 'spécifique' Vesle eaux souterraines.

Les objectifs à court et moyen terme sont donc de développer et valider le module STICS « phytos » et d'analyser les données de la campagne d'analyse complémentaire sur la Vesle.

4. Prise en compte du compartiment atmosphérique dans les transferts superficiels de phytosanitaires

Au cours des études précédentes effectuées au sein du programme Piren-Seine, un bilan global a été établi concernant les apports et les transferts des pesticides sur le bassin de la Marne. Suite à ce travail, une première étape de modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface a été réalisée (Blanchoud, *et al.*, 2002). Le modèle est, en fait, un module de transfert des phytosanitaires qui sera intégré dans le modèle SENEQUE. Ce module a été calé avec l'atrazine sur le sous-bassin de Goins appartenant au bassin versant de l'Orgeval pour l'année 1999. Les premiers essais montrent que l'assèchement du fossé ainsi que le pic de concentration en atrazine dans le fossé sont bien simulés. Cette année, un effort plus particulier a été mené sur l'amélioration de ce module de transfert par l'intégration du compartiment atmosphérique. Dans ce but, une étude sur la contamination des pesticides dans l'atmosphère a été entreprise cette année ainsi que la prise en compte des processus de volatilisation, de lessivage et de dégradation dans le compartiment atmosphérique au sein du modèle (Guigon, 2003).

4.1. Etude de la contamination atmosphérique

Cette étude a été réalisée en effectuant des prélèvements d'air et de retombées totales en milieu agricole sur le bassin versant de Choqueuse, à Boissy le Châtel près de Coulommiers. Afin de pouvoir travailler à des échelles de temps comparables entre ces deux types de prélèvements, le laboratoire s'est équipé d'un préleveur d'air haut débit permettant de réaliser un échantillonnage sur 4 jours. Les prélèvements de retombées totales sont réalisés à l'aide d'un entonnoir en inox et d'un bidon de 25 litres en aluminium. La fréquence des prélèvements a été fixée à un par mois pendant la période maximale d'application des produits phytosanitaires, c'est à dire de mars à juillet. L'heure de début et la durée de la pluie ne pouvant pas être définie au moment du lancement du préleveur d'air, il est possible d'avoir un léger décalage de temps entre les deux échantillons.

Les échantillons ont été ensuite extraits, et analysés par chromatographie en phase gazeuse à détecteur NPD

Durant cette période, 18 molécules ont été détectées dans l'air, leurs concentrations s'étalant de 0,01 à 1,34 ng.m⁻³, et dans la pluie 13 pesticides ont été mesurés avec des concentrations allant de 0,15 à 360 ng.l⁻¹.

4.1.1 Dans l'air

Les deux composantes de l'air : la phase gazeuse et la phase particulaire, ont été analysées. Nous avons constaté que la contamination de la phase gazeuse de l'air est plus importante que celle contenue dans la phase particulaire. En effet, 15 molécules ont été détectées dans la première, et seulement 7 dans la seconde (Tableau 1).

De plus, ce n'est pas forcément les mêmes molécules qui sont détectées dans les deux phases. Les molécules présentes uniquement dans l'air gazeux sont le chlortoluron (1,35 ng.m⁻³), la trifluraline (1,18 ng.m⁻³), le métolachlore (0,35 ng.m⁻³), la terbutryne (0,24 ng.m⁻³), la cyanazine (0,23 ng.m⁻³), le tébutam (0,09 ng.m⁻³) et le DEA (produit de dégradation de l'atrazine : 0,01 ng.m⁻³). Le tébutam étant normalement utilisé au cours de l'hiver, nous observons donc un reliquat du traitement de l'année dernière. Les concentrations en malathion, méthyl-parathion, DEA et atrazine dans la phase particulaire sont faibles. Les deux premières molécules sont des organophosphorés qui sont très rapidement dégradés et qui sont également peu employés. Le triallate est présent dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire de l'air car c'est une molécule très volatile et très adsorbable mais également peu soluble.

Tableau 1 : Concentrations en pesticides dans la phase gazeuse et particulaire de l'air à Boissy le Châtel

Coulommiers ng.m ⁻³	Du 26 au 31 mars		Du 30 avril au 6 mai		Du 4 au 11 juin	
	Gaz	Particule	Gaz	Particule	Gaz	Particule
isoproturon		0,3508				
linuron		0,031				
chlortoluron			1,3477		0,0512	
DEA	0,0128					
trifluraline	1,176				0,7142	
tébutam	0,0949					
terbuthylazine	0,1979	0,0345				
atrazine						0,0037
triallate	0,6096	0,0884	0,5964	0,0412		
méthyl-parathion	0,114	0,0015	0,0285		0,0126	0,0001
prométryne						
terbutryne	0,2443		0,1434		0,0621	
malathion	0,0005				0,0095	
métolachlore	0,3495					
cyanazine	0,2336					
γ HCH					0,0289	
α endosulfan			0,1323		1,1471	
β endosulfan			0,0113	0,0022	0,3816	
DDT					0,2793	

4.1.2 Dans les précipitations

Nous remarquons que les concentrations en atrazine, DEA et terbuthylazine (Figure 2) sont plus faibles que celles des années précédentes (Blanchoud, *et al.*, 2002b). En effet, la concentration en atrazine dans l'eau de pluie ne dépasse pas 60 ng.l⁻¹, alors qu'en 2000, elle a atteint près de 300 ng.l⁻¹. Seule l'alachlore montre un pic similaire aux années antérieures mais nous aurions pu nous attendre à observer une augmentation. En effet, en raison de l'interdiction de l'atrazine, l'alachlore devient une des molécules de remplacement.

Suite aux conditions météorologiques inhabituelles cette année, il semble que les cultures céréalières ne se soient pas développées normalement. Le retard de croissance aurait perturbé la planification des traitements agricoles et il est possible que les applications soient plus faibles que les années précédentes.

Les composés organochlorés (HCB, γ-HCH, α-β endosulfan) montrent une concentration stable au cours de l'étude sur les deux sites, cela serait alors un « bruit de fond » atmosphérique qui proviendrait du transport à longue distance, ou d'une faible contamination due à des émissions de résidus dans les sols.

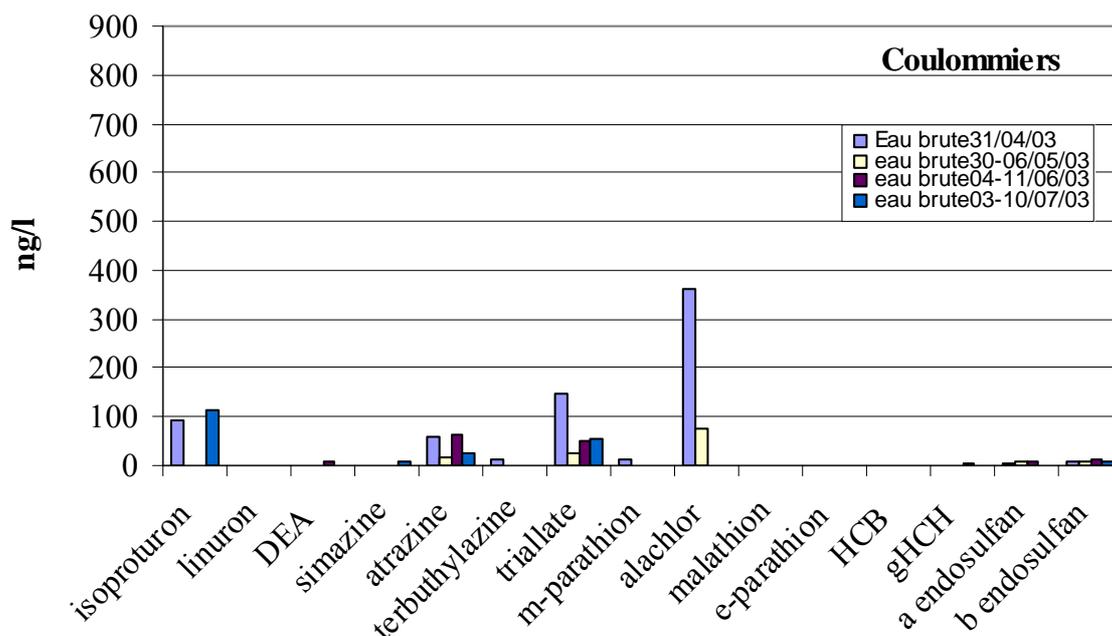


Figure 2: concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Boissy le Châtel

En parallèle, une étude similaire a été effectuée en milieu urbain sur les toits de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris) (Figure 3).

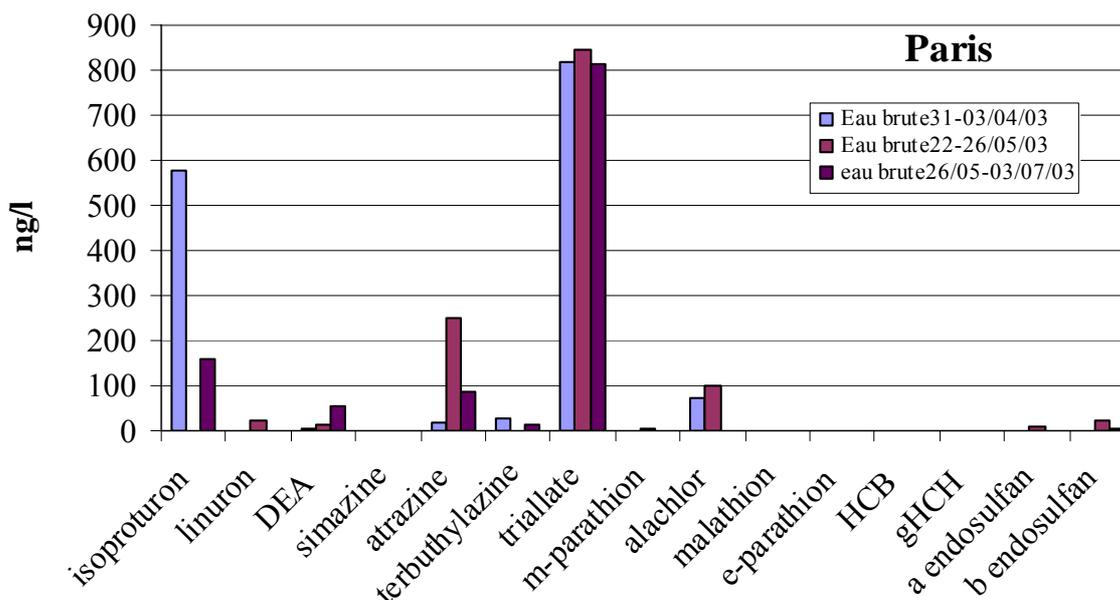


Figure 3: concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Paris

Nous remarquons que les concentrations y sont plus élevées qu'à Boissy le Châtel. Cela s'observe en particulier pour l'atrazine, l'isoproturon et le DEA mais surtout pour le triallate. A Boissy le Châtel, la concentration maximale en triallate est de 145 ng.l⁻¹ alors qu'elle atteint 800 ng.l⁻¹ à Paris. Cette substance active étant très adsorbée, il est possible que la contamination de l'eau de pluie à Paris provienne des particules. De plus, n'étant pas usitée en milieu urbain, cette molécule proviendrait du transport atmosphérique à moyenne distance.

Les substances actives que nous avons mesurées, peuvent être classées dans plusieurs catégories. Tout d'abord parmi les molécules recherchées, cinq sont interdites à la vente depuis le 30 septembre 2002. Ce sont l'atrazine, le métolachlore, la cyanazine, la terbuthyryne et le tébutam, elles sont donc moins présentes dans la contamination atmosphérique par rapport aux autres années.

Certains produits sont caractérisés par leur stabilité dans l'environnement. Par exemple, les organochlorés qui ne sont plus utilisés depuis quelques années, sont encore détectés à l'état de traces dans les différents compartiments de l'atmosphère à cause de leur grande stabilité. Les organophosphorés (malathion, ethyl- et methyl-parathion) sont également mesurés à l'état de traces mais à l'inverse des organochlorés, ils subissent une forte dégradation, sont employés peu souvent et à faible dose.

Trois autres pesticides montrent aussi des caractéristiques particulières, l'alachlore est très soluble et elle est détectée uniquement dans l'eau de pluie ; la trifluraline et le triallate sont très volatiles et possèdent aussi un coefficient d'adsorption élevé. Le triallate se trouve dans tous les compartiments (air, filtre, eau de pluie), en revanche la trifluraline étant très facilement dégradée, elle n'est présente que dans l'air.

4.1.3 Conclusion

Bien qu'en faible concentration dans l'air, les pesticides sont tout de même présents lors des périodes de traitement. La contamination de la phase gazeuse de l'air est plus importante que celle contenue dans la phase particulaire et les concentrations dans les précipitations sont plus faibles par rapport à celle observées les années précédentes, cela est sûrement dû aux conditions météorologiques inhabituelles cette année.

La dispersion des produits dans l'atmosphère semble fonction des propriétés physico-chimiques suivantes : la pression de vapeur, la solubilité, le coefficient d'adsorption et aussi le temps de dégradation. Ce sont ces paramètres qui seront utilisés dans le modèle. Un autre paramètre important : la quantité employée, sera pris en compte par l'intermédiaire de la dose recommandée et par le pourcentage de culture concernée.

L'étape de modélisation permettra alors de vérifier comment ces paramètres peuvent intervenir dans la contamination atmosphérique.

4.2. Modélisation du transfert des pesticides vers les eaux superficielles

Une première étape de modélisation du transfert des pesticides vers les eaux de surface a été réalisée (Blanchoud, *et al.*, 2002a) aux cours des précédentes études au sein du programme Piren-Seine. Le modèle est, en fait, un module de transfert des phytosanitaires qui sera intégré dans l'applicatif SENEQUE. Ce module a été calé avec l'atrazine sur le sous-bassin de Goins appartenant au bassin versant de l'Orgeval pour l'année 1999. Afin d'améliorer ce module, nous y avons intégré le compartiment atmosphérique. Plusieurs processus ont alors été pris en compte tels que la volatilisation des produits, le lessivage de la couche atmosphérique lors d'évènements pluvieux et la stabilité des molécules dans l'atmosphère (Figure 4).

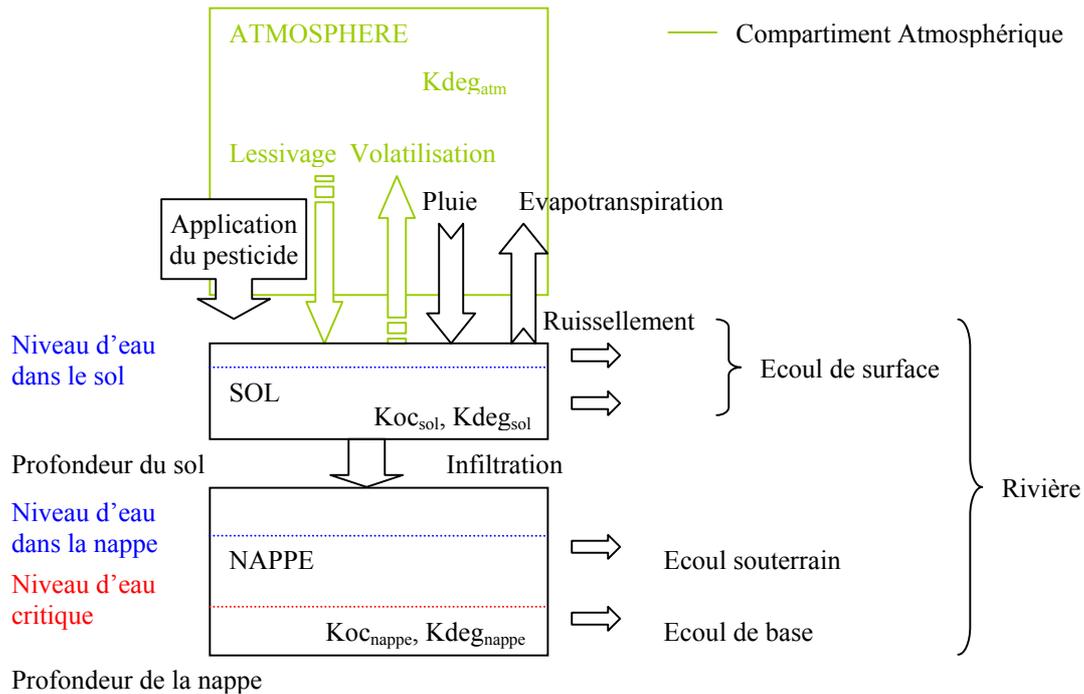


Figure 4: schéma de la modélisation

4.2.1 Description des formules utilisées dans le compartiment atmosphérique

Pour la volatilisation, la formule utilisée découle de l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide, défini ainsi :

$$\frac{C_{liq}}{C_{gaz}} = \frac{R * T}{Kh}$$

où C_{liq} est la concentration dans la phase liquide

C_{gaz} la concentration dans la phase gazeuse

Kh est la constante de Henry (= Pression de vapeur/ Solubilité)

R la constante des gaz parfaits

T la température

Le processus de lessivage est habituellement décrit par la formule suivante (Garmouma, 1996) :

$$C_p = C_{ag} * W_g + C_{ap} * W_p$$

où C_p est la concentration dans la pluie

C_{ag} la concentration dans la phase gazeuse de l'air

C_{ap} la concentration dans la phase particulaire de l'air

W_g le coefficient de lessivage expérimental de la phase gazeuse

W_p le coefficient de lessivage expérimental de la phase particulaire

En effet, l'air contient une phase gazeuse et une phase particulaire qui sont toutes les deux susceptibles d'être lessivées. Afin de simplifier l'équation, le terme concernant les particules est la plupart du temps négligé.

La formule devient alors :

$$W_g = \frac{C_p}{C_{ag}}$$

Comme peu de données existent concernant le coefficient de lessivage expérimental de la phase gazeuse, il est donc remplacé par un coefficient de lessivage théorique α .

$$\alpha = \frac{R * T}{Kh}$$

Cette formule est utilisée par beaucoup de modèles tels que LEACHM (Hutson, 2003), PEM (Scholtz, *et al.*, 2002) et celui de Van Pul (van Pul, *et al.*, 1998).

La volatilisation s'effectue à partir des molécules dissoutes du compartiment Sol. Seules les molécules contenues dans les premiers cm de sol sont concernées par ce processus. Pour le modéliser, nous avons décidé de définir un coefficient de restriction. La progression verticale des substances actives dans le sol étant expliquée par le taux d'infiltration, c'est donc le facteur « 1- taux d'infiltration » qui simule la quantité de molécules disponibles.

Dans le modèle, la formule de volatilisation est exprimée de la manière suivante :

$$\text{volatilisation} = c_{XDsol} * (1 - \text{taux d'infiltration}) * \frac{Kh}{R * T} * \text{hautatm}$$

Où c_{XDsol} est la concentration en pesticides dissous dans le sol

Hautatm la hauteur de l'atmosphère considérée

Une fois dans l'atmosphère, les molécules sont dégradées et peuvent être lessivées par la pluie. Nous avons choisi, en première approche, de définir le lessivage sous sa forme simplifiée c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la phase particulaire de l'air. Le lessivage est donc modélisé par la formule inverse de la volatilisation :

$$\text{lessivage} = \frac{XA}{\text{Hautatm}} * \frac{R * T}{Kh} * \text{pluie}$$

Où XA est la quantité de molécules dans l'atmosphère par m² de bassin versant

Pluie est le volume de pluie

Il n'existe pas de données bibliographiques sur la dégradation des pesticides dans l'atmosphère. Elle est donc estimée par une constante de dégradation ($K_{d\text{egrad}}$). Cette constante est calculée dans le cas de l'atrazine de la manière suivante:

Le calcul a été effectué à l'aide des concentrations en atrazine et en DEA (produit de dégradation de l'atrazine) dans l'eau de pluie.

Pour faire cela, nous supposons donc que ces deux molécules se comportent de la même façon lors du lessivage et que leurs proportions dans la pluie sont similaires à ceux dans la phase gazeuse.

La formule de dégradation utilisée est :

$$C = C_0 * e^{-\frac{\ln 2}{\tau} \Delta t}$$

où C est la concentration mesurée, c'est-à-dire $C = C_0 - F$

C_0 la concentration initiale

τ le temps de demi-vie

Δt le temps entre t et t_0

F la concentration en molécules filles

Le temps de demie-vie est donc :

$$\tau = \ln\left(1 - \frac{F}{C}\right) * \Delta t$$

Dans le cas de l'atrazine, le rapport des concentrations DEA sur atrazine est appelé DAR. Le temps de demie-vie devient donc :

$$\tau = \ln(1 - \text{DAR}) * \Delta t$$

Ce temps est calculé avec les analyses de pluie hebdomadaires de l'année 1999, et est égale à 2,3 jours. La constante de dégradation (Kdégrad) est alors :

$$\text{Kdégrad (j}^{-1}\text{)} = 1 - e^{\left(-\frac{\ln 2}{\tau}\right)}$$

Dans le modèle, la quantité de molécules dégradées est simulée par :

$$\text{dégradation} = \text{Kdégrad} * \text{XA}$$

La quantité de produits par m² de bassin versant est déterminée ainsi :

$$\text{XA}(t) = \text{XA}(t - 1) + \text{volatilisation} - \text{lessivage} - \text{dégradation}$$

La quantité totale de molécules dans le sol doit maintenant tenir compte d'une nouvelle sortie (la volatilisation) et d'une nouvelle entrée (le lessivage).

4.2.2 Résultats

Le module de transfert permet de visualiser les concentrations dans le cours d'eau, l'atmosphère et les retombées totales (pluies). Ici, les résultats de simulation ne concernent que le compartiment atmosphérique.

La partie atmosphérique du modèle a tout d'abord été testée avec l'atrazine car c'est la molécule où nous avons le plus de données, puis avec deux autres produits : l'alachlore et le triallate (Tableau 2). Le choix de ces deux molécules a été fait en tenant compte d'une part de l'interdiction d'utilisation de l'atrazine et d'autre part des propriétés physico-chimique de celle-ci. L'alachlore a été choisi car c'est une des molécules de remplacement de l'atrazine, et le triallate car ses caractéristiques physico-chimiques sont très différentes.

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques des molécules utilisées lors de la modélisation

	Alachlore	Atrazine	Triallate
Pression de vapeur (10 ⁻⁶ Pa)	2900	40	15000
Solubilité (mg.l ⁻¹)	148	30	3
Coefficient d'adsorption sur le carbone organique	125	80	2800
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	269,77	215,69	304,66

La pression de vapeur est la pression qui règne, dans un état saturé, dans la phase gazeuse au dessus d'une substance solide ou liquide ; elle caractérise l'aptitude d'une substance active à se volatiliser. Pour les pesticides, la pression de vapeur est très variable et dans le tableau, elle est inférieure à 1 Pa. Ce sont des substances semi volatiles (Bedos, *et al.*, 2002). La solubilité dans l'eau est la concentration d'une substance à l'état saturé dans l'eau distillée à une température déterminée. Elle traduit la phase préférentielle dans laquelle le produit se trouve et détermine donc sa mobilité. Le coefficient d'adsorption Koc caractérise indirectement la mobilité de la substance active pour une teneur en carbone organique du sol donnée. C'est en fait le coefficient de partage d'un composé entre la fraction organique des particules et la phase dissoute : Koc = K/foc. Où foc est la fraction de carbone organique de la phase particulaire et K est un coefficient de distribution du composé entre la phase particulaire et la phase dissoute : K = Cpart/Cdiss (Garmouma, 1996).

Dans ce modèle, nous considérons une hauteur atmosphérique de 400 m. Nous supposons que cette couche est homogène, qu'elle est représentative de l'atmosphère au-dessus du bassin versant et

qu'elle n'est pas contaminée par les couches voisines (le vent, et le transport horizontal n'est pas pris en compte). Cette première approximation semble peu réaliste mais elle permet de tester la réactivité du modèle à la variation des paramètres.

L'application de pesticides sur le sol s'effectue dans les conditions d'application relevées en 1999 sur le bassin versant, c'est à dire en une seule fois le 100^{ème} jour de l'année. La température de l'air est constante dans le modèle et est fixée à 20°C. Nous ne tiendrons pas compte, pour l'instant, de l'évolution de la température au cours de l'année et donc de la saisonnalité ni du gradient de température vertical, mais elle sera envisagée ultérieurement.

Les doses à l'hectare utilisées dans le modèle sont celles recommandées cette année là : 1500 g/ha pour l'atrazine et le triallate et 2400 g/ha pour l'alachlore.

Description des premiers résultats de simulations

La Figure 5(a) indique l'évolution de la concentration dans l'air et la pluie au cours du temps des trois molécules. Le modèle simule bien la période de présence des produits qui s'étend d'avril à août-septembre, bien que nous ne tenions pas compte de la température. Nous observons un pic de concentration des molécules dans l'air et la pluie dès le lendemain de l'application, puis les concentrations diminuent de manière exponentielle suite à la dégradation atmosphérique.

Dans le cas de l'atrazine, lors d'un événement pluvieux, la concentration dans l'air chute en raison du processus de lessivage. La volatilisation compense alors rapidement le phénomène. En revanche, nous remarquons qu'il y a une forte sous estimation des concentrations dans la pluie. En effet, en 1999, la concentration maximale en atrazine, observée à Boissy le Châtel, était de l'ordre de 300 ng.l⁻¹, c'est-à-dire 12 fois plus que dans la simulation. Cela pourrait s'expliquer par une concentration plus élevée en atrazine dans la masse nuageuse et dans une moindre mesure à sa présence dans la phase particulaire de l'air. Lors du lessivage, les particules étant également entraînées par la pluie, l'atrazine adsorbé participe alors à la concentration observée dans les pluies. La simulation de la contamination atmosphérique semble cohérente, même si nous n'avons pas détecté l'atrazine dans l'air cette année à cause des conditions météorologiques inhabituelles et de son interdiction. La prise en compte de cette partie atmosphérique a un effet négligeable sur la concentration en atrazine de l'eau du fossé de drainage. La différence est au maximum de 0,1%. Ce résultat est corroboré par le bilan des transferts d'atrazine qui a été réalisé précédemment dans le bassin versant de la Marne (Blanchoud, *et al.*, 2002a) mais ce résultat est confirmé car nous savons que les concentrations dans la pluie sont sous estimées.

L'alachlore réagit dans le modèle comme l'atrazine, tout de même nous observons une concentration dans l'air et dans la pluie simulée plus grande que pour l'atrazine. En effet, la concentration maximale de l'alachlore est de ~10 ng.m⁻³ dans l'air et de ~160 ng.l⁻¹ dans la pluie au lieu de, respectivement, ~0,5 et de 24 pour l'atrazine. Ces différences sont expliquées par les propriétés physico-chimiques de l'alachlore : elle est plus volatile mais également plus soluble que l'atrazine.

Le triallate possède des caractéristiques physico-chimiques très différentes de celles de l'atrazine. En effet, il possède une pression de vapeur beaucoup plus forte, par contre la solubilité est plus faible. La volatilisation sera donc plus forte pour le triallate. Le coefficient d'adsorption *K_{oc}* est également plus fort, cet herbicide sera adsorbé plus facilement dans le sol et donc sera moins disponible pour la volatilisation. Avec une constante de Henry plus forte, la concentration dans l'atmosphère est très importante (143 ng.m⁻³) et peu influencée par le phénomène de lessivage contrairement à l'atrazine, donc par rapport à l'atrazine, nous trouverons du triallate toute l'année dans l'atmosphère. En revanche si nous comparons les concentrations réelles et celles modélisées dans l'atmosphère et dans les précipitations, nous remarquons que les concentrations dans la pluie sont sous-estimées, et celles dans l'air sont surestimées. L'étude de la contamination atmosphérique a montré que cet herbicide est présent sur les aérosols (coefficient d'adsorption *K_{oc}* élevé) mais ces particules semblent n'avoir qu'un rôle partiel dans la contamination des précipitations, un autre processus est à prendre en compte : c'est le phénomène de rain-in (concentration des produits au sein des masses nuageuses).

Pour les molécules ayant des propriétés physico-chimiques extrêmes, le modèle actuel montre ses limites : notamment la prise en compte d'autres processus tels que le rôle des particules ou du rain-in.

Impact de la dégradation

Les premières simulations (Figure 5(a)) ont été effectuées avec les propriétés physico-chimiques décrites dans le Tableau 2. Ayant peu de données sur les constantes de dégradation, nous avons dans un premier temps affecté la même dégradation pour tous les produits en se basant sur celle de l'atrazine. Ensuite nous avons estimé une dégradation relative pour l'alachlore et le triallate. Connaissant le temps de demie-vie des trois molécules dans le sol par la littérature, nous avons pu rapporter le temps de demi-vie de l'alachlore et du triallate en fonction de celui de l'atrazine. Si le temps de demi-vie de l'atrazine est rapporté à 1 jour alors celui de l'alachlore est de 0,2 jour et celui du triallate de 1,4 jours.

Une étude a été réalisée au laboratoire sur la dégradation de 4 pesticides sur deux sols différents : agricole et forestier. Cette étude est développée dans le chapitre « Développement d'un module de transfert des pesticides vers les eaux de surface dans un petit bassin versant élémentaire de l'Orgeval » appartenant à la partie « Site atelier Grand Morin ». Les résultats sont résumés dans le Tableau 3. Les demie vies calculées correspondent à celle de la littérature et nous remarquons que la demie-vie de l'alachlore est bien 5 fois plus faible que celle de l'atrazine.

Tableau 3: Demi vies relevées dans la littérature et calculées pour les sols agricole et forestier

Demi vie (jours)	Atrazine	Alachlor	Métolachlor	Trifluraline
littérature	16-77	1-30	20	57-126
Sol agricole	62	12	35	30
Sol forestier	-	29	86	23

Les différentes constantes de dégradation (atmosphère, sol, nappe) sont donc affectées par les coefficients calculés. Le résultat de ces simulations est représenté dans la Figure 5(b).

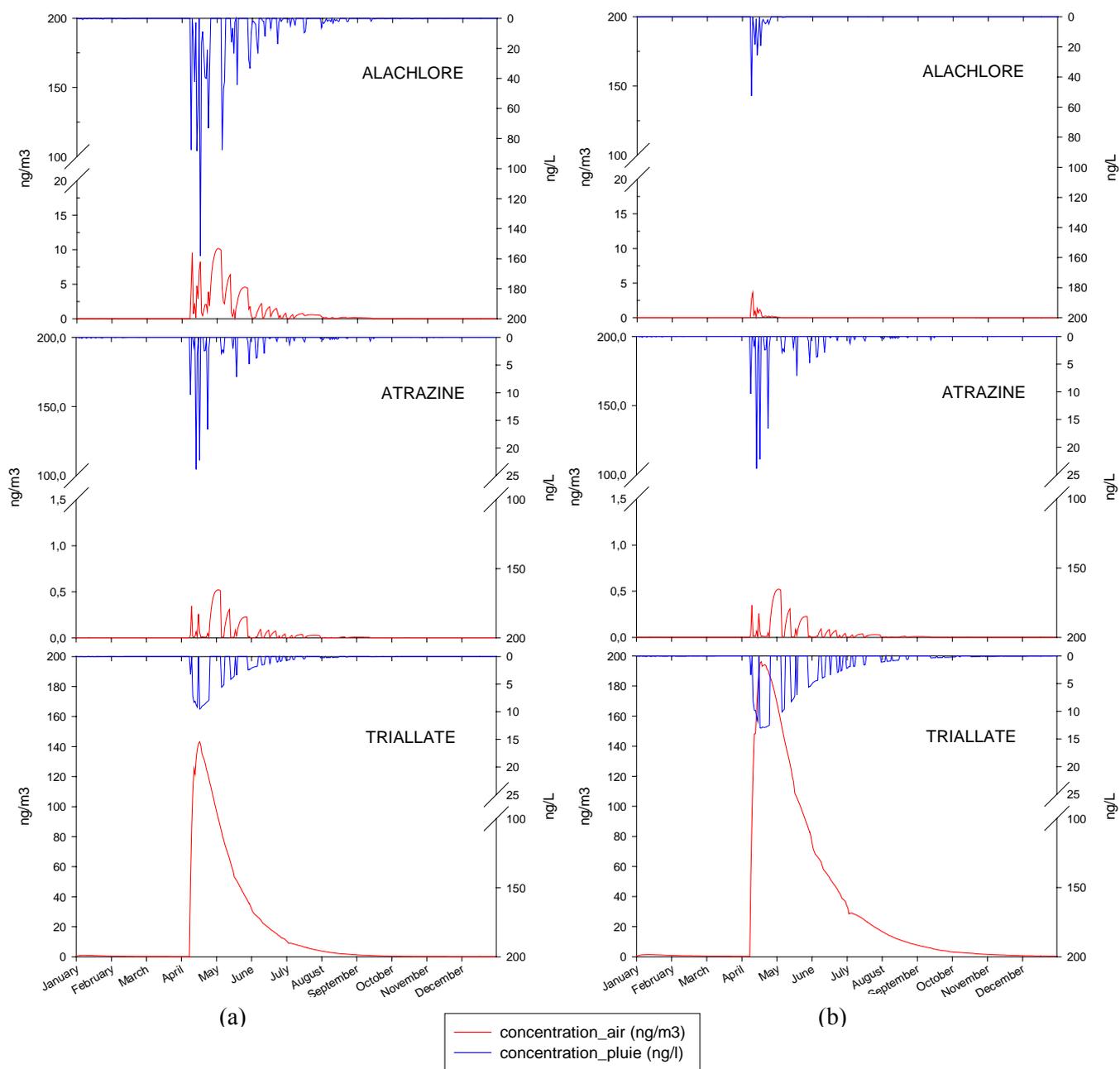


Figure 5: Résultats des simulations: (a) la dégradation est identique pour toutes les molécules et est celle de l'atrazine ; (b) la dégradation est calculée de manière relative par rapport à celle de l'atrazine.

Nous observons tout d'abord que la modification du temps de demie-vie a pour conséquence une variation de la période de présence des molécules ainsi que des concentrations dans l'atmosphère (air et pluie).

Dans le cas de l'alachlore, où nous avons une diminution du temps de demie-vie, cela se traduit par une réduction du premier pic de contamination dans l'air et la pluie. Le troisième pic, qui était précédemment légèrement plus important que le premier pic, n'est pas observé dans l'air et est fortement diminué dans la pluie. De plus la période de présence de la molécule dans l'atmosphère est aussi réduite : elle passe de cinq à un mois.

Dans le cas du triallate nous avons le comportement inverse puisque le temps de demie-vie est augmenté : une augmentation des concentrations dans l'air et la pluie et également de la période de présence. Elle passe de 6 à 8 mois environ.

Des tests de sensibilités du modèle ont également été réalisés sur les propriétés physico-chimiques des molécules, sur une caractéristique du sol et sur des pratiques culturales. Cette partie est traitée dans l'action « Intégration du compartiment atmosphérique dans le module de transfert des phytosanitaires vers les eaux de surface » du site atelier de la Vesle.

4.2.3 Conclusion

Cette modélisation a montré que la période de présence des pesticides semble être bien simulée malgré la non prise en compte des conditions météorologiques, notamment la température, le vent ... Le lessivage semble être un processus important pour le transfert des pesticides de l'atmosphère vers le sol. De plus, la présence des particules semble être non négligeable pour certaines molécules, celles qui ont un *Koc* fort car ces particules peuvent jouer pour le transfert atmosphérique des molécules. La prise en compte de la phase particulaire dans le calcul du lessivage est donc nécessaire. Par ailleurs, le modèle montre une sous-estimation des concentrations dans les retombées atmosphériques quelle que soit la molécule concernée. Cette différence ne peut pas s'expliquer uniquement par la prise en compte des particules. Le lessivage n'est donc pas le seul processus intervenant dans la contamination des précipitations. En effet, l'hypothèse selon laquelle certains produits seraient concentrés dans les masses nuageuses (rain-in) semble se confirmer. La contamination des retombées atmosphériques serait alors la résultante de ce rain-in et du lessivage de l'atmosphère tel que nous l'avons précédemment calculé (rain-out). Il sera donc important d'essayer d'intégrer ultérieurement le rain-in dans la modélisation.

4.3. Conclusion et Perspectives

Les prélèvements atmosphériques ont permis de vérifier la présence de pesticides dans l'atmosphère au cours des traitements agricoles. La répartition des substances actives semble régie par quelques propriétés physico-chimiques telles que la pression de vapeur, la solubilité, le coefficient d'adsorption et la dégradation. Ces paramètres ont été utilisés pour l'intégration du compartiment atmosphérique dans le modèle de transfert des pesticides vers les eaux de surface.

Notre modèle simule correctement la période de présence des produits dans l'atmosphère. La volatilisation des produits est bien modélisée, en revanche, le modèle sous-estime les concentrations dans les précipitations. La phase particulaire de l'air semble avoir un rôle dans la contamination des retombées atmosphériques, ainsi que le processus de rain-in c'est-à-dire la concentration des pesticides dans la masse nuageuse supérieure.

Ce modèle va être couplé à un système d'informations géographiques afin de le développer sur un bassin versant plus grand : le bassin de la Vesle. Dans le même temps des améliorations seront effectuées au modèle. Elles porteront sur la prise en compte de la température, des particules atmosphériques, sur l'ajout d'un second compartiment atmosphérique afin de modéliser le rain-in et le transport à distance, mais également sur le compartiment sol. Des expérimentations sur le ruissellement et sur l'infiltration, ainsi qu'une étude de la contamination atmosphérique seront mis en place afin de vérifier et de caler le modèle.

5. Conclusion générale

Cette première étape de modélisation des pesticides à l'échelle du bassin versant de la Vesle fait intervenir de nombreuses équipes de recherche dans différents domaines. La cohésion du travail mené dans le cadre du programme AQUAL permet le regroupement d'informations nécessaires à la modélisation. Les deux approches vers les eaux de surface et souterraines sont ainsi menée en parallèle en utilisant des bases de données communes élaborées par les autres équipes. Les deux modèles sont actuellement en cours d'élaboration et de test. Notamment, la vérification de la contamination des captages d'eau a permis de définir le choix des molécules prioritaires à suivre. De plus, la prise en

compte du compartiment atmosphérique et l'étude de sa contamination ont montré l'intérêt du suivi de certaines molécules plus volatiles.

A court terme, ces deux modèles seront développés et améliorés pour répondre aux caractéristiques du bassin versant de la Vesle. Le modèle superficiel sera couplé à un système d'informations géographiques et le modèle STICS sera adapté au transfert souterrain des pesticides.

Des expérimentations seront menées sur deux sites représentant les cultures principales sur le bassin versant de la Vesle : un site de grandes cultures dans la champagne crayeuse par des prélèvements en bougies poreuses et en cases lysimétriques, un deuxième site en milieu viticole. Ces expériences nous permettront de valider les processus d'infiltration et de ruissellement sur le bassin pour les deux modèles. Selon les résultats obtenus et la précision des événements à prendre en compte, il sera envisagé, pour le modèle de surface, un couplage avec le modèle STREAM qui simule le ruissellement et l'érosion à un pas de temps plus fin.

Dans le même temps et à moyen terme, des améliorations seront effectuées au modèle superficiel sur la modélisation du compartiment atmosphérique. Ces améliorations porteront sur la prise en compte de la température, des particules aérosols et sur l'ajout d'un second compartiment atmosphérique afin de modéliser le rain-in et le transport à moyenne distance. Ceci implique un suivi expérimental de la contamination de l'atmosphère et des retombées atmosphériques dans le bassin de la Vesle. Un premier secteur d'étude a été choisi sur la montagne de Reims.

6. Bibliographie

- 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
- Barrusio E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G. (1996) – Les pesticides et les polluants organiques des sols, Etude et gestion des sols, 3, 4, 1996, 279-296.
- Bedos C. and Calvet R. (2002).- Transfert dans l'atmosphère - Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement, 137-146, L. c. d. c. Crin, Paris: Ecrin.
- Blanchoud H. (2001).- Apports et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain dans le bassin versant de la Marne : vers une évaluation globale - Thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Paris: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 87 p.
- Blanchoud H., Benoit M., Billen G., Chevreuil M., Ledoux E. and Rat A. (2002a) - Modélisation du transfert des pesticides dans le bassin versant de la Marne -: Programme Piren-Seine, rapport d'activité.
- Blanchoud H., Garban B., Ollivon D. and Chevreuil M. (2002b) - Herbicides and nitrogen in precipitation: progression from west to east and contribution to the Marne river (France) - *Chemosphere*, **47** (9), 1025-1031.
- Garmouma M. (1996) - Transfert d'herbicides (triazines et phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne - Thèse, Paris: Université Pierre et Marie Curie, 217 p.
- Guigon E. (2003) - Répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire du compartiment atmosphérique : influence sur le transport à longue distance - Rapport de DEA: Université Pierre et Marie Curie, 54 p., www.cig.ensmp.fr/~hhgg/arch/memoires2003/Guigon2003.pdf.
- Hutson J. L. (2003) - Model description and user's guide - Adelaide: The Flinders University of South Australia.
- Scholtz M. T., Voldner E., McMillan A. C. and Van Heyst B. J. (2002) - A pesticide emission model (PEM) Part I: model development - *Atmospheric Environment*, **36** (32), 5005-5013.
- Vanclooster M., Boesten J.J.T.I, Trevisan M., Brown CD., Cpari E., Eklo O.M., Gottesbüren B., Gouy V., van der Linden A.MA. (2000) - A European test of pesticide-leaching models : methodology and major recommendations, *Agricultural Water Management*, 44, 1-19.
- van Pul W. A. J., de Leeuw F. A. A. M., van Jaarsveld J. A., van der Gaag M. A. and Sliggers C. J. (1998) - The potential for long-range transboundary atmospheric transport - *Chemosphere*, **37** (1), 113-141.