

Transfert de pesticides dans le système sol-nappe-rivière : Etude du comportement de l'atrazine et de l'isoproturon dans le bassin versant de l'Orgeval

Hélène Blanchoud^{1*}, Valérie Bergheaud², Laurine Nicola³, Guillaume Vilain⁴, Sylvain Bardet¹, Gaëlle Tallec⁵, Fabrizio Botta¹, Enrique Barriuso², Céline Schott³, Annet Laverman⁴, Florence Habets⁴, Patrick Ansart⁵, Annie Desportes¹ et Marc Chevreuil¹

¹ EPHE- UMR Sisyphe, 4, place Jussieu, BC105, 75252 Paris cedex 5

² UMR EGC, Bat. EGER BP1, 78850 Thiverval-Grignon

³ INRA SAD ASTER, 662, avenue Louis Buffet, 88500 Mirecourt

⁴ UPMC CNRS - UMR Sisyphe, 4, place Jussieu, BC105, 75252 Paris cedex 5

⁵ CEMAGREF Unité HBAN, Parc de Tourvoie BP 44, 92163 Antony

* helene.blanchoud@upmc.fr

1 Objectifs

Il y a de nombreuses études qui ont été menées sur les sols de surface mais très peu en zone non saturée. Dans le cadre de la modélisation, les premiers essais développés dans le cadre de la thèse d'A. Rat ont concerné uniquement des processus dans le sol, par l'intermédiaire de STICS-Phytos. Une fois l'atrazine arrivée à la zone sous racinaire, son transfert était considéré comme passif, c'est-à-dire que la molécule se comportait comme les nitrates avec une contamination progressive des horizons profonds par effet piston tel que décrit par Gomez, 2002.

Une des premières étapes a consisté 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. Les tentatives de représentation du transfert des pesticides dans la zone non saturée dans le modèle NONSAT ont été réalisées l'année dernière selon deux approches assez différentes (Bacchi et al., 2009) :

- La première approche privilégiait 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.
- La deuxième approche privilégiait 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.

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. Ces 2 méthodes ont donné des résultats très différents et ne peuvent pas être comparés à des données réelles de terrain par manque d'étude sur la zone non saturée.

Des tests de sensibilité ont été réalisés pour quantifier l'impact de ces hypothèses sur le transfert des pesticides dans la zone non saturée. Ces 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.

C'est pour cela que des études complémentaires de terrain ont été lancées en 2008 et 2009. L'objectif est de

(i) caractériser le transfert des pesticides dans la zone non saturée et en définir les paramètres pour la modélisation, (ii) de valider son importance au regard des processus qui ont lieu au niveau des sols de surface et (iii) d'acquérir des données de terrain afin de permettre le calage du modèle. Pour cela, une carotte de la zone non saturée (ZNS) a été prélevée dans le BV de l'Orgeval. Le carottage a été financé par la Fire et une série de piézomètres permettent d'acquérir les données de base qui sont mises à disposition par le GIS Oracle. Les informations sont ainsi mutualisées pour les différentes études qui y sont menées.

Pour les pesticides, il s'agit d'évaluer le comportement des pesticides dans les différents horizons. On a donc réalisé des mesures de capacité d'adsorption et de cinétique de dégradation dans les horizons allant de 1 m à 40 m de profondeur. Des analyses complémentaires ont été faites sur ces matières afin de définir la composition de chaque horizon identifié. Parallèlement, un suivi de la contamination des piézomètres installés et du cours d'eau a été mis en place. Ce projet a reçu un financement CNRS dans le cadre de l'appel à projet EC2CO Cytrix : PHYT'ORACLE.

2 Matériels et méthodes

Le site du bassin versant de l'Orgeval nécessitait une instrumentation complémentaire à celle qui était disponible au GIS Oracle. Le choix s'est porté sur un carottage de la zone non saturée (ZNS) au niveau du plateau des Avenelles ainsi que le forage d'une série de piézomètres selon un transect perpendiculaire au cours d'eau : le ru des Avenelles d'une part et le Grand Morin d'autre part. Des expérimentations sur les prélèvements au niveau des différents horizons ainsi que le suivi de la contamination des eaux de surface et dans les piézomètres ont ensuite été réalisés.

2.1 Le carottage

Il a été réalisé le janvier 2008 sur environ 40 m de profondeur au niveau du plateau des Avenelles (figure 1). Les échantillons ont été réalisés au niveau de chaque horizon visuellement différenciables. 28 échantillons ont été envoyés pour analyse de la composition au Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras pour détermination de la composition (teneur en matières organiques, calcaires, et autres éléments permettant de faire la relation avec le comportement des pesticides. L'analyse granulométrique initialement demandée n'a pu être réalisée par ce laboratoire.



Figure 1 : Photo du carottage sur le plateau des Avenelles

2.2 cartographie des piézomètres

Deux transects ont été réalisés : un vers le ru des Avenelles et un vers le Grand Morin. Des problèmes de fonctionnement des piézomètres ne nous ont pas permis de suivre régulièrement le transect du Grand Morin (assèchement des piézomètres notamment) et nous nous sommes donc focalisés sur celui des Avenelles (figure 2) : Z1 qui correspond au piézomètre Avenelles, Z2 qui correspond au piézomètre mi-pente et Z3 qui correspond au piézomètre plateau. Ces piézomètres sont situés dans la nappe de Brie.

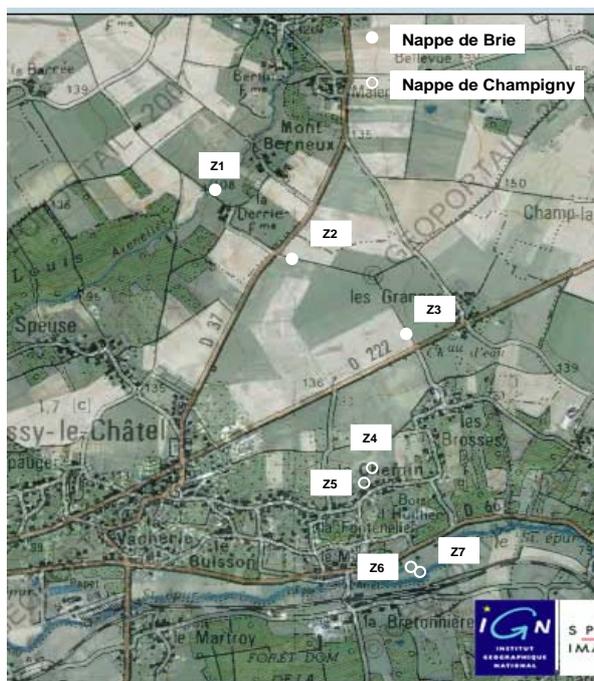


Figure 2 : Localisation des piézomètres

2.3 Les analyses d'adsorption

Pour la mesure des coefficients d'adsorption, 16 échantillons de matériaux sont extraits de cette carotte aux profondeurs en mètre suivantes: (1,60-1,85), (4,90-5,20), (10,1-10,2), (10,80-11,50), (12,50-15,20), (13,00-13,50), (16,30-16,35), (16,65-16,7), (18,20-18,25), (18,60-19,40), (21,30-22,35), (23,95-26,95), (29,05-29,10), (29,65-33,50), (36,65-37,30), (38,10-38,15). Après avoir été séchés à l'air 4 jours, ces échantillons ont été broyés manuellement dans un mortier en porcelaine, puis tamisés à 2 mm avec un tamis mailles carrées en inox (Saulas, Paris, FR).

Pour l'étude de dégradation, 5 échantillons de matériaux sont extraits de cette carotte aux profondeurs en mètre suivantes: (1,60-1,85), (12,50-15,20), (21,30-22,35), (29,60-31,15), (37,25-38,15). Ces échantillons sont tamisés, sans être séchés, à 5 mm avec un tamis mailles carrées en inox (Saulas, Paris, FR).

Pour la mesure des coefficients d'adsorption, les sols ont été tamisés humides à 2 mm avec un tamis mailles carrées en inox (Saulas, Paris, FR).

Pour l'étude de dégradation, les échantillons sont tamisés, après un léger séchage, à 5 mm avec un tamis mailles carrées en inox (Saulas, Paris, FR).

2.3.1 Les molécules

Les pesticides choisis sont l'atrazine et l'isoproturon dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau

suyvant (tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques et fournisseurs des molécules.

Molécules	Log Kow	S eau en mg/l	Fournisseur Molécule 14C	Position du marquage	Fournisseur Molécule non marquée
Atrazine	2,5	33	Sigma (St-Louis, MU, USA)	U-ring	C.I.L. (Saint-Foye, FR)
Isoproturon	2,48	65	Amersham (Little Chalfont, UK)	U-ring	C.I.L.

*Kow est le coefficient de partage octanol -water
Seau est la solubilité dans l'eau (Roberts, 1998)*

Pour la mesure de l'adsorption, deux solutions de pesticides marqués au carbone 14 sont faites dans de l'eau contenant du Chlorure de Calcium à 0,01 mole/l. La première d'atrazine a une concentration de 2,04 mg/l et une activité de 172 103 Bq/l. La seconde d'isoproturon a une concentration de 2,04 mg/l et une activité de 173 103 Bq/l. Les fournisseurs et caractéristiques des pesticides sont précisés dans le tableau 1. Les apports de pesticides sont respectivement de 10,9 et 10,8 mg/Kg de sol sec pour l'isoproturon et l'atrazine.

Pour le suivi de la dégradation, deux autres solutions de pesticides marqués au carbone 14 sont faites dans de l'eau avec les mêmes sources. La première d'atrazine a une concentration de 10,9 mg/l et une activité de 658 103 Bq/l. La seconde d'isoproturon a une concentration de 11,0 mg/l et une activité de 642 103 Bq/l. Les apports de pesticides sont respectivement de 1,10 et 1,12 mg/Kg de sol sec pour l'isoproturon et l'atrazine.

2.3.2 Mesure de l'humidité

2 répétitions de chaque échantillon, entre 1 et 2 g de matériaux, sont pesées avec précision dans des coupelles en verre (Balance AB 204S, Mettler Toledo,). Elles sont ensuite, mises à sécher au moins 48 heures dans une étuve à 105°C (Jouan, St Herblain, FR), puis placées au moins 2 heures dans une enceinte déshydratée, en présence de silicagel (VWR, Fontenay-sous-Bois FR), avant d'être pesées à nouveau avec précision.

2.3.3 Mesure de l'adsorption

Dans un tube à centrifuger en verre de 25 ml, à 2 g d'échantillons sont ajoutés 10 ml d'une solution contenant un pesticide. Après une agitation de 24 heures à l'obscurité, à la température ambiante du laboratoire, le tube est centrifugé à 6000 RCF pendant 10 minutes (Evolution Rc, Sorvall, MA USA). Un aliquote de 1 ml du surnageant est prélevé, puis comptés (compteur Tri-Carb 2100TR Packard, Perkin Elmer, Waltham USA) après ajout de 10 ml de liquide scintillant (Ultima Gold, Perkin Elmer, Waltham USA). La comparaison de l'activité retrouvée dans cet aliquote à celle de la solution initiale permet de calculer la quantité de pesticide adsorbée sur le sol et ensuite le coefficient d'adsorption K_d qui est le rapport entre la concentration de pesticide à l'équilibre et la quantité adsorbée. Ces opérations sont menées sur 3 répétitions pour chaque échantillon de sol.

2.4 Les cinétiques de dégradation

Les cinétiques ont été mesurées jusqu'à 70 jours après incubation d'atrazine et d'isoproturon avec les échantillons. Cinq horizons ont été testés.

2.4.1 Mise en place de l'incubation

Des aliquotes de sols frais correspondants à 10 g de sol sec sont pesés dans des piluliers en verre de 100 ml. Pour chacun des 5 matériaux et chacune des 4 dates de sacrifice, 3 échantillons sont préparés avec un ajout de 1 ml de solution d'atrazine et 3 autres avec un ajout de 1 ml de la solution d'isoproturon. L'humidité de tous ces échantillons est ajustée à 32,2 %. Ces échantillons sont placés dans des bocaux d'incubation de 500 ml fermés avec des joints étanches. Un flacon de 20 ml contenant 10 ml d'eau est placé à côté du pilulier de l'échantillon afin de maintenir une humidité constante dans l'atmosphère du bocal. Les incubations sont réalisées à l'obscurité et à 28°C. Cette incubation est prévue pour une durée de 7, 14, 28 ou 70 jours.

2.4.2 Mesure de la minéralisation des pesticides

Dans chaque bocal, à côté du pilulier en verre contenant le matériau additionné d'un pesticide, est placé un flacon contenant 3 ml de NaOH 2N. Cette soude permet de piéger le $^{14}\text{CO}_2$ dégagé lors de la minéralisation des molécules marquées au ^{14}C . La soude est changée périodiquement au cours de l'incubation afin de suivre les cinétiques de minéralisation. La radioactivité contenue dans les pièges est mesurée par scintillation en milieu liquide (compteur Tri-Carb 2100TR Packard, Perkin Elmer, Waltham USA) en ajoutant 10 ml de liquide scintillant (Ultima Gold, Perkin Elmer, Waltham USA).

2.4.3 Suivi des résidus de pesticides

Trois répétitions par traitement sont sacrifiées après 7, 14, 28 ou 70 jours d'incubation pour évaluer l'extractibilité des résidus des pesticides. Les échantillons subissent 4 extractions successives à température ambiante. Pour ceci, ils sont introduits dans un tube à centrifuger en polypropylène de 250 ml, 60 ml d'une solution contenant CaCl_2 10-2 mole/l y sont ajoutés. Après une agitation par retournement de 24 heures à l'obscurité, à la température ambiante du laboratoire, le tube est centrifugé à 6000 RCF pendant 10 minutes (Evolution Rc, Sorvall, MA USA). Le surnageant est prélevé. Au culot restant, 60 ml de méthanol (qualité HPLC, CarloErba, Val de Reuil France) sont ajoutés pour le remettre en suspension, le tout est remis à agiter par retournement au moins 6 heures. Il est procédé ainsi à 3 extractions successives au méthanol. Dans chaque surnageant extrait, 1 ml est prélevé, puis comptés (compteur Tri-Carb 2100TR Packard, Perkin Elmer, Waltham USA) après ajout de 10 ml de liquide scintillant (Ultima Gold, Perkin Elmer, Waltham USA). Cette analyse permet de qualifier la quantité de résidus extractibles d'une part à l'eau et d'autre part au méthanol. Le dernier culot contient les résidus non extractibles.

Ensuite, sur chaque extrait, on procède à l'identification de la nature de la radioactivité par analyse en Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). Pour ceci, chaque échantillon aqueux est filtré à 0,45 μm avec un filtre en cellulose régénérée de 13 mm de diamètre (Alltech, Templemars France). Les extraits au méthanol successifs d'un même échantillon sont cumulés entre eux et avec les répétitions des mêmes cas et évaporés avec un évaporateur rotatif Buchi (), bain marie à 60 °C. Le résidu non sec est repris par 2 ml du mélange initial d'élution HPLC, avant d'être filtré à 0,45 μm avec les mêmes filtres que les extraits aqueux. L'analyse en CLHP (pompe 600E, passeur 717, détecteur barrette de diode 996, Waters, Milford, MA, USA) se fait avec une colonne C18 de 25 x 4.6 cm (Novapack, Waters) en injectant 300 μl . L'élution se fait par un gradient. Les analyses d'atrazine sont faites en milieu acide (pH 2,5 ajusté avec de l'HCl, Normapur, VWR, Fontenay-sous-Bois France), en présence de 0,005 mole/l de SDS (dodécylsulfate de sodium, GRP rectapur, VWR, Fontenay-sous-Bois, France). Le gradient passe d'une solution 100 % aqueuse à un mélange d'eau/méthanol 10/90 (V/V) en 30 min. Pour les analyses d'isoproturon, le gradient passe d'un mélange méthanol/eau 45/55 (V/V) à 100 % de méthanol en 35 min. La détection en sortie de colonne est assurée par un détecteur de radioactivité en flux continu (Radiomatic Flo One, A-500, Packard Perkin Elmer, Waltham USA) travaillant en scintillation en milieu liquide avec un rapport éluant/liquide scintillant (UltimaFlo AP, Perkin Elmer, Waltham USA) de 1/3 (V/V) couplé au détecteur à barrette de diodes Waters. Le résultat de l'analyse des chromatogrammes est donné pour chaque pic identifié en % de l'aire totale des pics.

La quantité de résidus radioactifs non extractibles est mesurée sur les sols après extraction. Chaque échantillon de sol est séché dans une étuve ventilée à 30°C pendant 48 heures. Après broyage de 10 min dans un broyeur à bille en agate (broyeur centrifuge Retch), une aliquote de 150 mg est soumise à une combustion

en présence d'oxygène dans un four (Oxidizer 307 Packard Perkin Elmer, Waltham USA). Le $^{14}\text{CO}_2$ produit est piégé dans 6 ml de solution Carbosorb (Perkin Elmer, Waltham USA) auxquels 12 ml de liquide scintillant (Permafluor, Perkin Elmer, Waltham USA) sont ajoutés. Le rendement de combustion est contrôlé avec des échantillons standards dont la teneur en ^{14}C est connue.

2.5 Le suivi de la contamination en rivière et dans les piézomètres

2.5.1 Les prélèvements

Les 1^{ers} prélèvements dans le ru des Avenelles ont été réalisés ponctuellement en juillet 2008, en même temps que le suivi de la contamination dans les piézomètres.

Un préleveur automatique a été installé à cette station en décembre 2008, date à laquelle les prélèvements intégrés hebdomadaires ont débuté. Les échantillonnages se sont poursuivis à cette fréquence jusqu'en septembre 2009, puis les prélèvements ont été congelés pour être moyennés sur 1 mois. Ainsi, le flux annuel de pesticides dans la rivière peut toujours être calculé de façon intégrée mais avec un espacement des analyses.

Le suivi de la contamination des piézomètres est réalisé mensuellement. Les échantillons sont récupérés à l'aide d'une pompe que l'on branche sur une batterie (Figure 3). L'eau est pompée pendant une dizaine de minutes afin de ne pas échantillonner de l'eau stagnante dans le piézomètre et pour avoir un échantillon le plus représentatif de la nappe. Les échantillons sont mis dans des bouteilles en aluminium et placés au congélateur en attendant d'être analysés afin qu'il n'y ait pas de perte de produits.



Figure 3 : Photo du prélèvement en piézomètre

2.5.2 Les analyses de pesticides

Les pesticides recherchés sont principalement les molécules régulièrement détectées dans les eaux souterraines à savoir les triazines. D'autres molécules sont également recherchées comme les phénylurées, le métolachlor, l'alachlor, la trifluraline, le tébutame et le triallate.

Pour mesurer la concentration des phénylurées dans les eaux, on utilise la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC waters) équipé d'un détecteur DAD à barrette de diode. 500ml d'échantillon est filtré sur filtre GF/F et est extrait sur cartouche Oasis HLB (Waters) préalablement conditionnée avec 5ml de méthanol suivi de 5ml d'eau MilliQ. Une fois que l'échantillon est fixé dans la cartouche, le vide est

maintenu pendant une heure à l'aide de la pompe à vide. Enfin, on récupère les phénylurées fixés sur la cartouche par élution avec 4ml de méthanol. Les échantillons de 4ml sont alors évaporés à 40° C et 200mb afin d'obtenir un volume de 0,5 ml (soit une concentration de 1000 fois celle de départ). Parallèlement, une gamme de standards externes est réalisée à des concentrations en phénylurées différentes (5000 mg/l, 1000 mg/l, 500 mg/l, 100 mg/l, 50 mg/l) afin de créer une courbe de calibration. Les échantillons et les standards sont passés en HPLC. Grace aux standards, on calcule la concentration de produits phytosanitaires dans les échantillons de départ.

Pour mesurer la concentration en triazines, métolachlor, alachlor, trifluraline, triallate et tébutame dans les échantillons, la méthode est une extraction liquide-liquide. On place un litre d'échantillon à analyser dans une ampoule à décanter et on y ajoute un dixième de ce volume en dichlorométhane. L'ampoule est ensuite passée 45 minutes à l'agitateur rotatif. Le dichlorométhane ainsi que l'émulsion sont récupérés dans un erlenmayer. Cette étape est renouvelée trois fois. Du sulfate de sodium anhydre y est ajouté pour absorber l'eau restante dans les échantillons. Les échantillons sont ensuite évaporés à 30°c à une pression de départ de 700 mbar puis transvasés dans un vial à un volume compris entre 0,7 et 1 ml (concentration de 1000 à 1500 fois celle de départ). Parallèlement, des standards externes sont réalisés à des concentrations de triazines différentes (500 µg/l, 100 µg/l, 50 µg/l et 20µg/l) afin de créer une courbe de calibration. Les échantillons et les standards sont passés à la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermoïonique.

3 Résultats et discussion

3.1 L'hydrologie dans le bassin versant

Le bassin versant de l'Orgeval est formé de différents sous bassins versants emboîtés. On y trouve le bassin de Goins (1,3 km²), qui est un bassin agricole. Celui de Choqueuse (1,7 km²) comprend le sous-bassin de Goins plus un complément entièrement forestier de 0,4 km². Celui de Quatre Cents (1,1 km²) est un bassin entièrement forestier. Celui de Mélarchez (7,1 km²) est un bassin entièrement agricole. Celui de La Loge (9,6 km²) est un bassin versant mixte dans lequel sont emboîtés les bassins de Goins, Choqueuse et des Quatre Cents. Ces bassins sont emboîtés dans le bassin des Avenelles (45,7 km²), lui même inclus dans le bassin de l'Orgeval au Theil (104 km²). Différents appareils de mesures y sont placés (Figure 4)

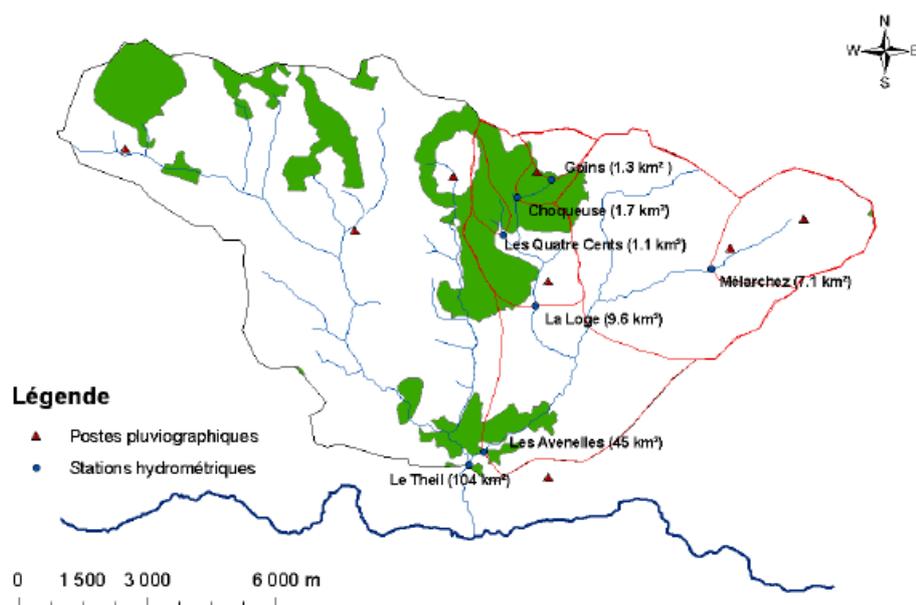


Figure 4 : Taille et localisation des bassins versants emboîtés sur l'Orgeval

Dans ce bassin versant, on y trouve deux nappes: la nappe de Brie, situé dans le calcaire de Brie (à quelques mètres du sol) et la nappe de Champigny (situé à une trentaine de mètres en dessous de la nappe de brie). Afin de mieux comprendre le transfert de pesticides du sol jusqu'à la nappe et de la nappe jusqu'à la rivière, il faut comprendre le fonctionnement hydrologique de la nappe de Brie. Pour cela, j'ai réalisé un bilan hydrologique des années 1972 à 2004.

L'équation de bilan hydrologique est :

$$P = Q + ETP + DR$$

P: pluie en mm/j ($l/m^2/j$)

Q: Débit en mm/j ($l/m^2/j$)

ETP: Evapotranspiration potentielle en mm/j ($l/m^2/j$)

DR: Variation de la réserve en eau en mm/j ($l/m^2/j$)

Une année hydrologique se déroule du 1er octobre de l'année "n", au 1er octobre de l'année "n+1". On peut découper cette année en deux périodes: la période de drainage (du 1er octobre au 1er avril), et la période d'étiage (du 1er avril au 1er octobre). Le bilan hydrologique a été réalisé sur le bassin de Mélarchez, sous bassin de l'Orgeval. On a choisit ce bassin car il est drainé sur sa quasi totalité, donc on sait quand le sol est saturé ou non. On a des données hydrologiques depuis 1972 sur ce bassin (Cemagref).

- En période d'étiage, les drains ne fonctionnent généralement pas quand il pleut (orage), car le sol n'est pas saturé. L'eau qui coule à cette période à Mélarchez n'est donc pas le résultat de précipitation. C'est donc la nappe qui est à l'origine du soutien du cour d'eau. Pendant la période d'étiage de 1972 à 2004, le débit journalier à Mélarchez est en moyenne de 0.094 (S. Bardet, 2009). Cette période d'étiage dure environ 180 jours, donc le cumul des débits sur cette période est de : $0.094 \times 180 = 16.92\text{mm}$.
- En période de drainage, le sol est saturé, la pluie contribue au débit, on peut donc utiliser la formule du bilan hydrologique $P = Q + ETP + DR$. De 1972 à 2003, la variation de la réserve en eau est en moyenne de **17.66mm**. DR correspond ici à l'infiltration dans la nappe de Brie.

On remarque que la moyenne de la recharge du Brie de 1972 à 2003 en période hivernale, qui est de 17.66mm, correspond à peu près au soutien à l'étiage, qui est de 16.92mm. Cela signifie que l'eau est emmagasinée dans la nappe en hiver et redistribuée en été. On vérifie cette théorie avec la figure 5, qui nous présente la profondeur du niveau d'eau au piézomètre de Mélarchez.

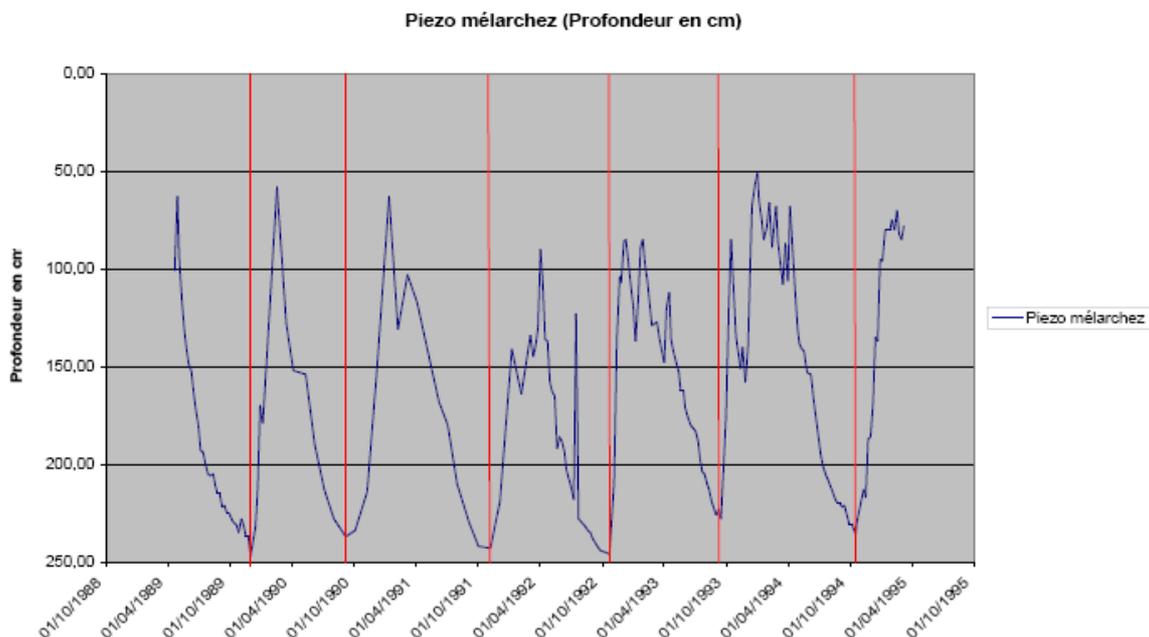


Figure 5 : niveau piézométrique à Mélarchez

On remarque dans ce graphique qu'il y a bien une recharge de la nappe en période de drainage, et une redistribution de l'eau en période d'étiage. La différence de hauteur entre ces deux périodes est en moyenne de 175 cm, donc il faut 17,66 millimètres d'infiltration souterraine pour élever la nappe de 175 cm. Donc 1 mètre d'eau dans la nappe correspond à 10 millimètres d'infiltration. La porosité est donc de 1%. En couplant la base de données réalisée à partir des données forages d'infoterre au MNT du bassin, la hauteur moyenne de la nappe de brie est de 4,4 mètres, ce qui correspond à 44 millimètres d'eau. Selon un rapport d'ADEME (2005), il faut 2 à 3 fois le volume d'eau pour conduire à un renouvellement de plus de 80 % de cette eau. Pour que toute l'eau de la nappe soit renouvelé, il faut donc au moins trois fois sont volume en infiltration ce qui équivaut à 132 millimètres (44mm x 3). On a vu précédemment qu'il y avait une infiltration moyenne de 17.66 millimètres d'infiltration d'eau par ans sur ce bassin. Donc il faut environ sept ans et demi pour que l'eau de la nappe soit renouvelée ($132 / 17.66 = 7,47$). Cela signifie que si on arrêta toute source de pollution dans la nappe, il faudrait au moins 7,5 ans pour ne plus retrouver ces traces dans l'eau souterraine et ce calcul ne prend pas en compte les produits de dégradation.

De plus, l'infiltration se fait assez rapidement dans ce bassin, on remarque dans la figure 6 que le temps entre le moment où l'infiltration commence et le moment où la nappe augmente est de l'ordre de 1 à 3 jours.

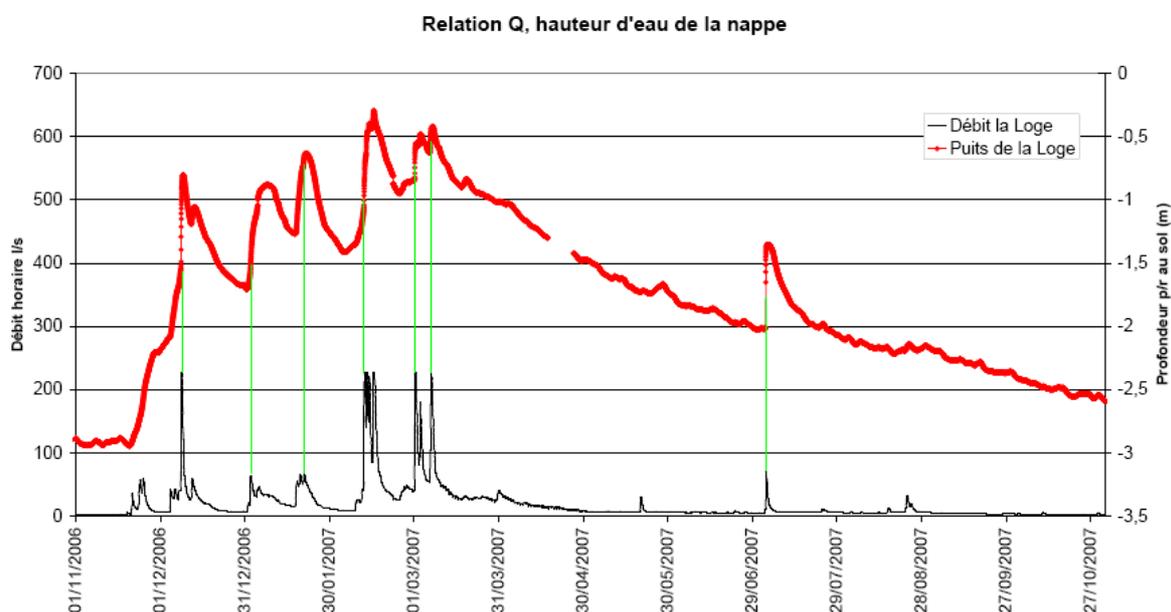


Figure 6 : Relation entre le niveau de la nappe de la brie au puits de la Loge et le débit associé à la station de la Loge

On a considéré dans notre étude que tout le bassin fonctionne de la même façon car la quasi-totalité de la surface agricole est drainée, cependant, il y a 13% de forêt sur la totalité du bassin de l'Orgeval. Nous n'avons pas pris en compte ces espaces forestiers dans notre étude. Maintenant que l'on a compris comment fonctionnait la nappe de brie, on peut maintenant se pencher sur le problème de pollution par les produits phytosanitaires et ainsi mieux comprendre le transfert sol-nappe-rivière au niveau de ce bassin versant. Il est difficile de quantifier précisément le temps de transfert car comme la montré Botta et al (2007), les caractéristiques granulométriques du sol et les propriétés physico-chimiques des molécules jouent un rôle important dans les transferts des pesticides et ceci est difficilement mesurable à l'échelle du bassin versant.

3.2 La composition des horizons

Les teneurs en CaCO₃, matière organique (MO), carbone organique (CO), azote total et l'humidité ont été analysées au Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras. De grandes quantités d'eau ayant été utilisées pour réaliser le carottage, l'humidité n'a pas été prise en compte et les teneurs sont exprimées en g/kg de poids sec. Les résultats des 28 échantillons ont été moyennés par type d'horizon identifié (figure 6).

La matière organique est présente dans tous les horizons prélevés. Les horizons de transition (limons,

calcaires et argile verte) sont pauvres en CO (environ 1g/kg, soit 0,1%), mais à partir de 13m de profondeur (horizon composé d'argile verte homogène), la teneur en CO augmente de manière significative à environ 3g/kg (0,3%). L'azote est très peu représenté mais présent (en moyenne à 0,1g/kg) et est plus abondant dans les argiles vertes homogènes où il atteint 0,4 g/kg (figure 7).

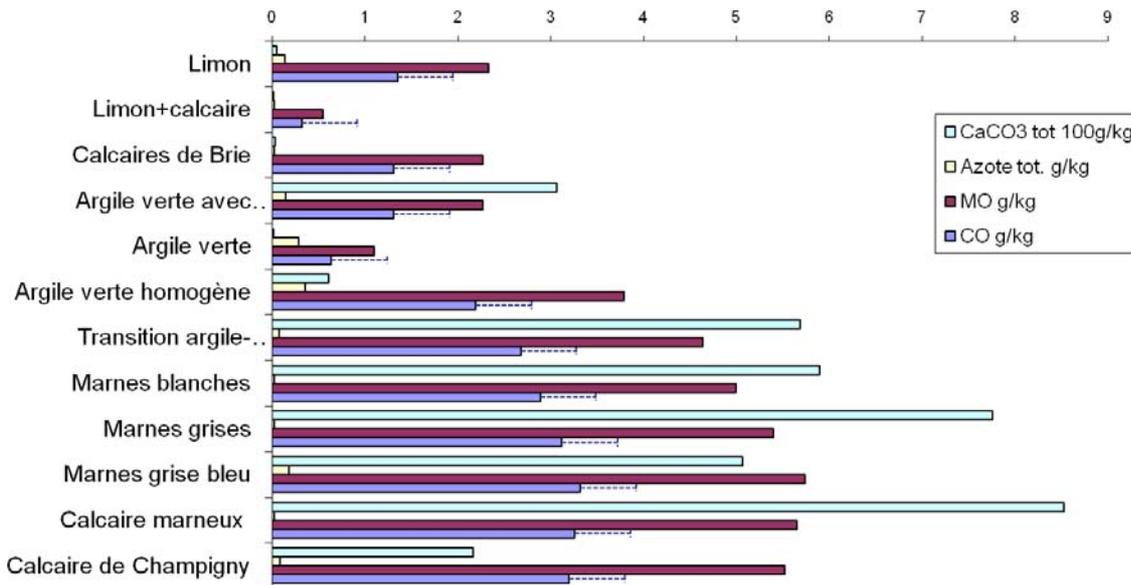


Figure 7 : composition des horizons de 1m à 39m de profondeur

Les tests de sensibilité du modèle de transfert des pesticides dans la ZNS avaient été réalisés avec des fractions de carbone organique *foc* variant de 0,05 à 0,01 % (Bacchi *et al.*, 2009). Les teneurs réelles sont bien au delà de ce qui avait été testé. Par contre, nous ne savons pas si cette matière organique a des propriétés de sorption des pesticides identique à celle de surface.

3.3 les mesures d'adsorption

Les coefficients d'adsorption mesurés expérimentalement (K_d en L/kg) sont présentés dans la figure 8. Les résultats indiquent que dans la zone non saturée, les K_d sont homogènes pour l'atrazine (entre 0.2 et 2 l/kg) et l'isoproturon (entre 1 et 3 L /kg). Seul le dernier horizon présente un K_d de 13.7 L /Kg pour l'atrazine.

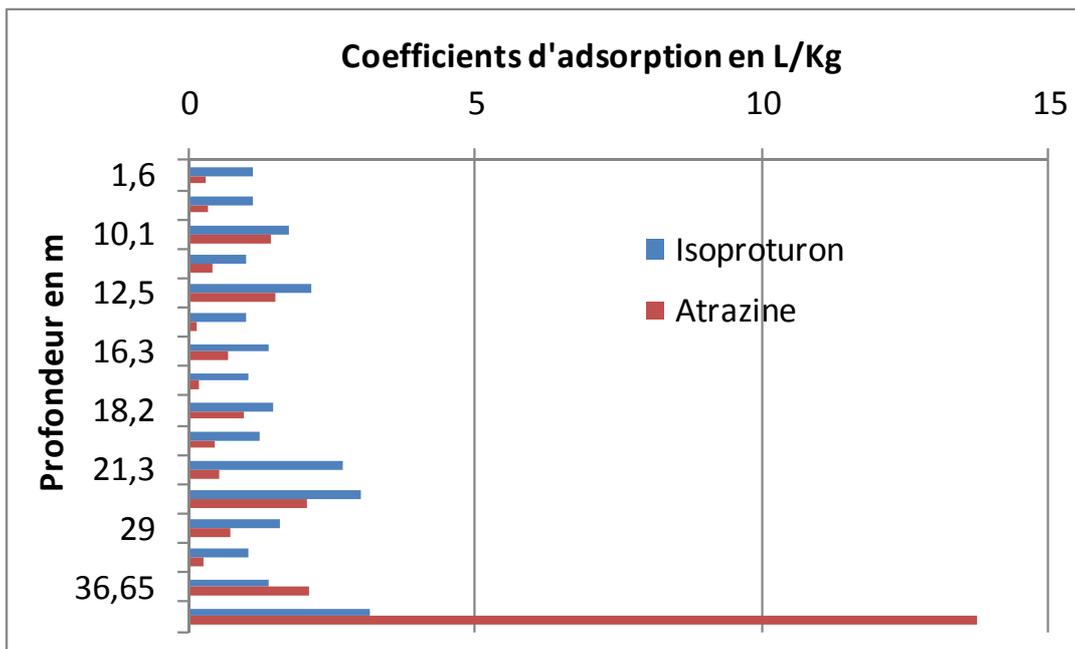


Figure 8 : coefficients d'adsorption mesurés pour l'isoproturon et l'atrazine aux différentes profondeurs de la ZNS

Ces valeurs obtenues dans la zone non saturée sont proches de celles de la littérature pour des sols de surface pour l'atrazine : entre 1 et 11 L/kg (Francioso et al., 1992) ; entre 0.5 et 1 L/kg (Abdelafid et al., 2000). Pour l'isoproturon, les valeurs dans la littérature pour des sols de surface sont de 2 à 6 l/kg (Cooke et al., 2004).

Ce résultat au niveau de la zone non saturée est peu décrit dans la littérature car le transfert de pesticides dans la zone non saturée est généralement exprimé en fonction de la teneur en eau des horizons et les méthodes de traçage sont très difficiles à mener car les traceurs deviennent rapidement indétectables (Gutierrez et Baran, 2009).

Le Koc étant considéré comme un paramètre plus stable que le Kd, c'est cette valeur qui est le plus souvent présentée. Concernant la littérature comparée ici, les Koc correspondant sont calculés pour l'atrazine : de 145 à 390 L/kg C (Francioso et al., 1992), de 20 à 50 l/kg C (Abdelhafid et al., 2000) et pour l'isoproturon environ 1.3 l/kg C (Cooke et al., 2004). Si on calcule le Koc de nos échantillons, on obtient des valeurs très différentes de la littérature : Koc de 43 à 4000 l/kg C pour l'atrazine et de 180 à 8500 l/kg C pour l'isoproturon.

Dans le cas de la zone non saturée, il est évident que le facteur influençant l'adsorption n'est pas la teneur en carbone organique. Cette matière organique contenue dans la ZNS ne possède pas les mêmes propriétés de sorption que celle de surface. Il convient donc de garder comme paramètre d'entrée au modèle le Kd pour définir le stock de pesticide contenu dans la ZNS plutôt que le Koc. Par ailleurs, il est nécessaire de représenter le processus de sorption dans ce compartiment.

3.4 les cinétiques de dégradation

La dégradation des molécules est généralement représentée par la durée de demi-vie, c'est-à-dire la durée nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité de pesticide. La dissipation du produit n'implique pas nécessairement sa minéralisation totale. La création de sous produits est la voie majoritaire de dégradation. Etant donné que dans la modélisation du transfert des pesticides, il est prévu de suivre les produits de dégradation, la distinction sera faite entre la minéralisation totale et la formation de sous produits.

3.4.1 La minéralisation de l'atrazine et de l'isoproturon

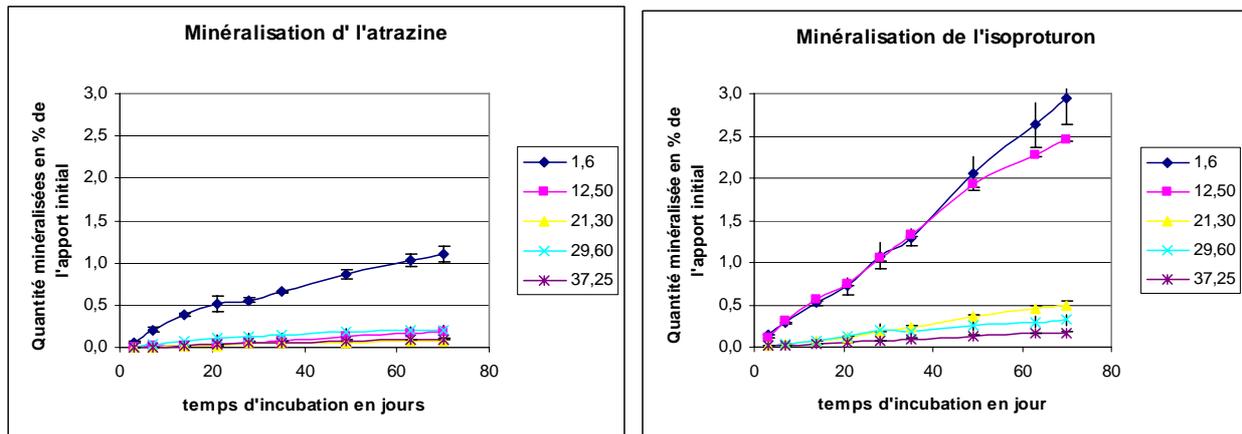


Figure 9 : Minéralisation de l'atrazine et de l'isoproturon aux différentes profondeurs jusqu'à 70 jours d'incubation

La minéralisation totale de l'atrazine en CO₂ a été mesurée entre 12 et 44 % de l'atrazine après 4 jours dans des conditions expérimentales favorables à sa dégradation (Stucki et al., 1995). Dans la zone non saturée étudiée ici, seuls les horizons de surface de 1 et 12m de profondeur montrent une légère dégradation d'atrazine (1 %) et d'isoproturon (3 %) pendant les 70 jours d'incubation. Dans les autres horizons, la dégradation atteint au maximum 0,5 % de la quantité initiale de produit après 70 jours d'incubation. Une majorité de produit mère et de sous produits persistent donc dans la ZNS.

3.4.2 Disponibilité des résidus

Les fractions extractibles à l'eau et au méthanol sont évaluées en % de quantité de produit initial. Elles sont mesurées au début puis après 7, 14, 28 et 70 jours pour l'atrazine (figure 9) et pour l'isoproturon (figure 10). Dans le cas de l'atrazine, le comportement initial montre un gradient d'extractibilité décroissante à l'eau entre les horizons de surface (90%) et en profondeur (40%). Ce gradient est similaire après les différents temps d'incubation testés.

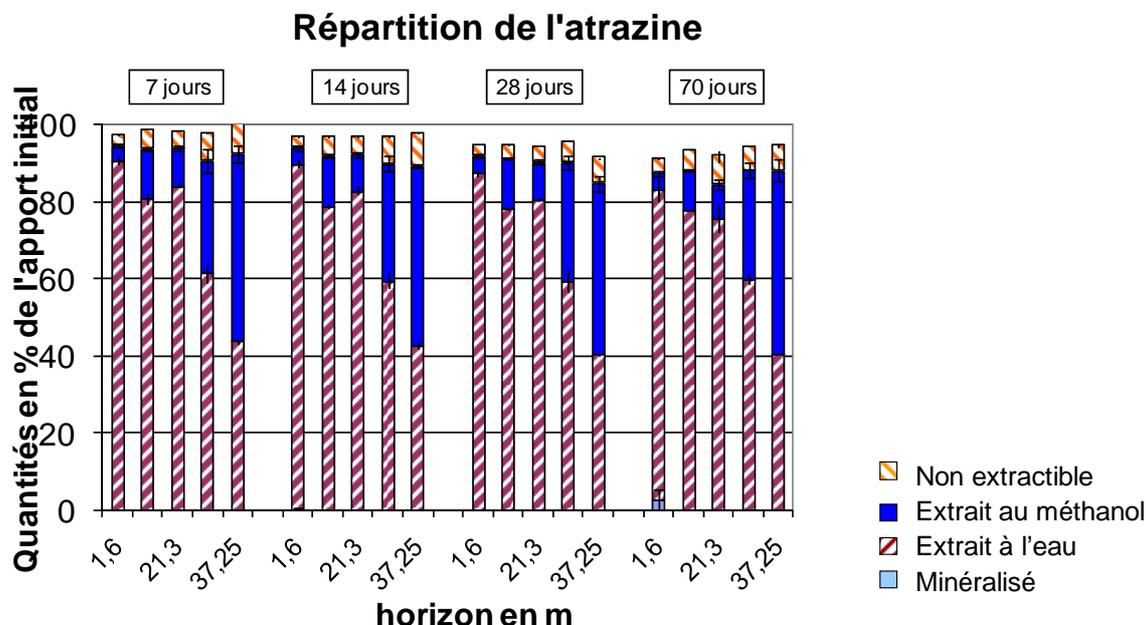


Figure 9 : Quantité de résidus d'atrazine et extractibilité aux profondeurs testées de la ZNS au début puis après 14, 28 et 70 jours d'incubation

Dans le cas de l'isoproturon (figure 10), l'extraction à l'eau des résidus est majoritaire pour tous les horizons. Elle est également constante aux différents temps d'incubation sauf après 70 jours pour les horizons de surface (1 et 12 m de profondeur) où le pourcentage de récupération diminue. Cette différence se fait avec les échantillons montrant la minéralisation la plus forte. Que ce soit pour l'atrazine ou l'isoproturon, le taux de résidus non extractibles reste faible (< 20% après 70 jours).

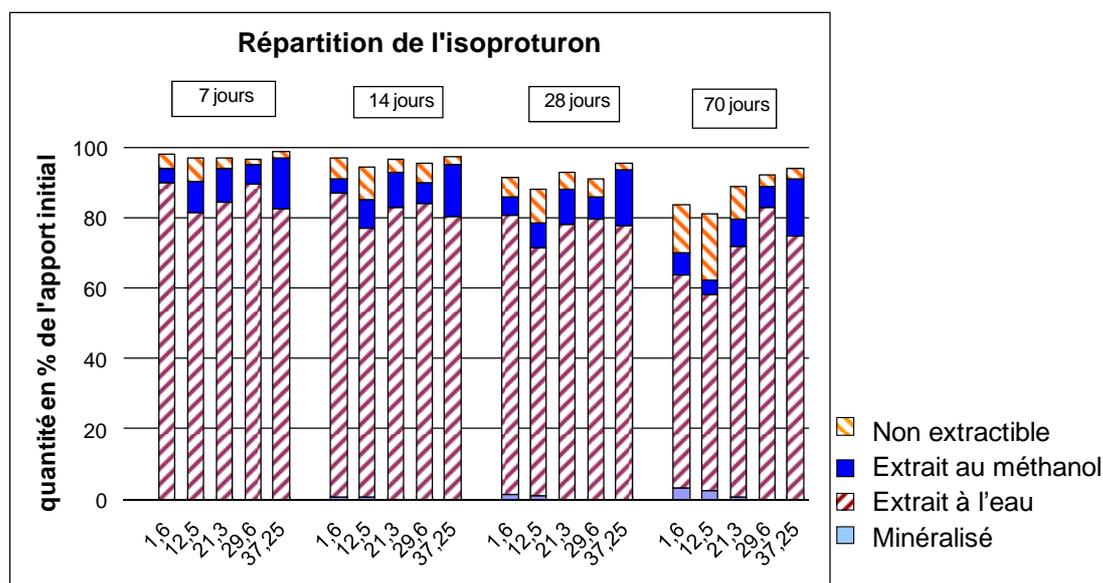


Figure 10 : Quantité de résidus d'isoproturon et extractibilité aux profondeurs testées de la ZNS au début puis après 14, 28 et 70 jours d'incubation

La notion de dégradation est difficile à appréhender. Elle est mesurée en laboratoire ou en champ et diffère grandement du sol testé. Dans la littérature, les durées de demi-vie (DT50) varie de 16 à 77 jours pour l'atrazine et de 6 à 28 jours pour l'isoproturon (Tomlin, . De façon plus générale, la DT50 de l'atrazine varie entre 28 à 150 jours en laboratoire et entre 6 à 108 jours en champs (FOOTPRINT, 2009). Il est donc difficile de faire un choix dans la représentation de la dégradation au niveau de la modélisation. Au niveau de la ZNS. La dégradation en milieu anaérobique pourrait être une piste mais il existe peu de données disponibles. Dans le cas de l'atrazine, la teneur en oxygène influence la dégradation (Nair & Schnoor, 1994). Dans le modèle NONSAT intégrant la dégradation de l'atrazine dans la ZNS, la durée de demi-vie avait été estimée à 375 jours pour l'atrazine (225 jours pour la DEA et 175 jours pour la DIA) dans la ZNS en prenant en compte les valeurs issues du travail de Helweg (1992).

Afin d'identifier les produits représentant les résidus extractibles à l'eau et au méthanol, les analyses ont été réalisées en HPLC pour l'atrazine (figure 11) et pour l'isoproturon (figure 12).

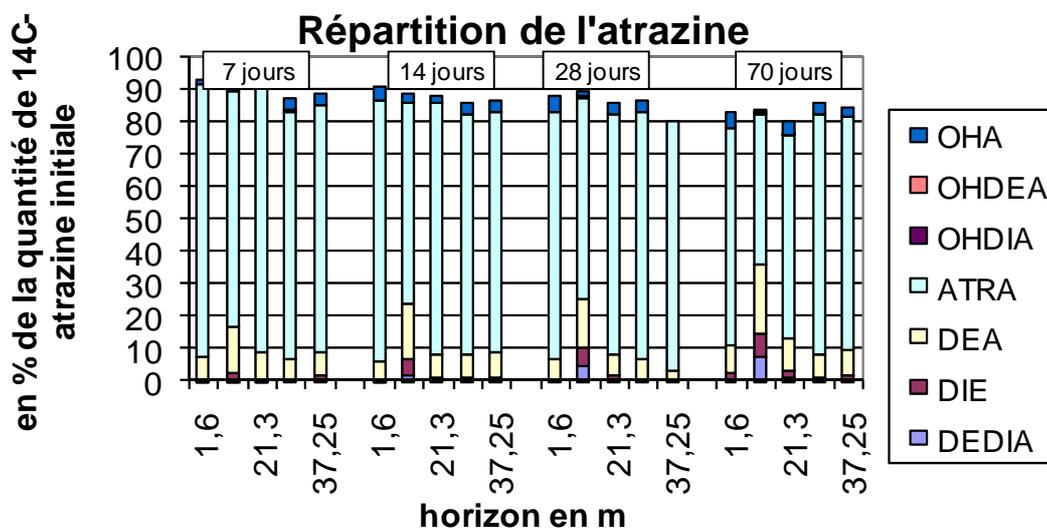


Figure 11 : Forme des résidus d'atrazine extraits à l'eau et au méthanol aux profondeurs testées de la ZNS au début puis après 7, 14, 28 et 70 jours d'incubation

La molécule majoritaire dans tous les horizons testés et après les différents temps d'incubation reste l'atrazine (figure 11) même après 70 jours d'incubation. Dans les horizons supérieurs (1 et 12 m) une part allant jusqu'à 35% de l'atrazine est dégradée en produits déalkylés (Dééthylatrazine (DEA), déisopropylatrazine (DIA) et didéalkylatrazine (DEDIA)). Il est à noter que l'hydroxyatrazine (OHA) est systématiquement présente dans la fraction extractible des échantillons à un pourcentage constant (environ 5%).

Dans le cas de l'isoproturon, sa dissipation commence dès 7 jours après incubation pour les horizons de surface et se poursuit jusqu'à 70 jours (figure 12).

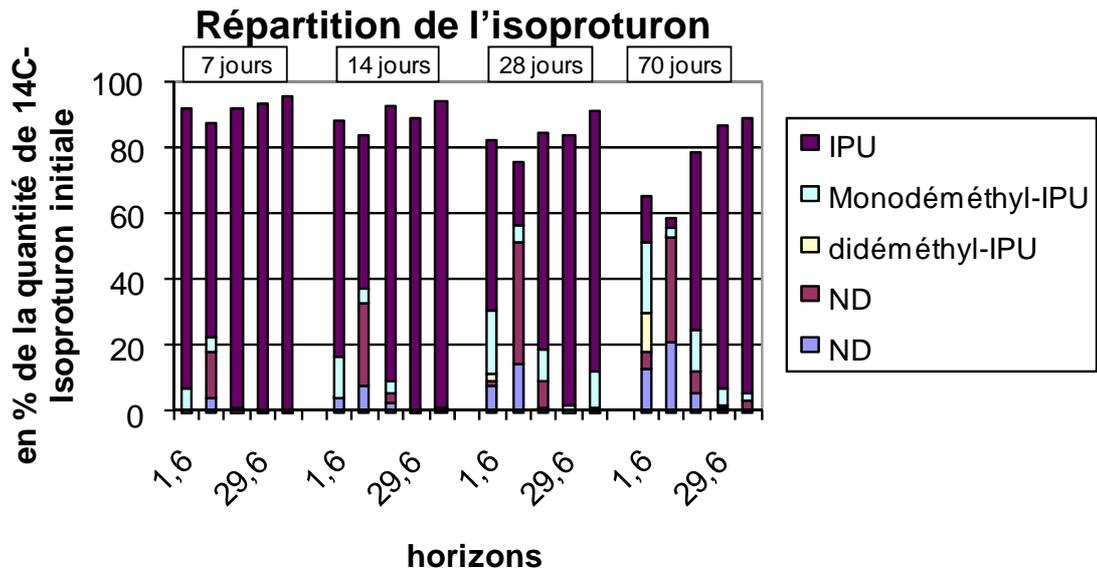


Figure 12 : Forme des résidus d'isoproturon extraits à l'eau et au méthanol aux profondeurs testées de la ZNS au début puis après 7, 14, 28 et 70 jours d'incubation

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

$$C(t + dt) = C(t) \times e^{-k \times t} \quad (1)$$

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

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

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.

On peut ainsi recalculer la durée de demi-vie de l'atrazine dans nos échantillons en tenant compte des taux de recouvrement aux différentes durées d'incubation (tableau 2).

Tableau 2 : calcul des durées de demi-vie de l'atrazine et de l'isoproturon en fonction des pourcentages en résidus obtenus après 70 jours d'incubation

Horizon (en m)	DT50 Atrazine	DT 50 Isoproturon
1,6	159	27
12,50	70	15
21,30	126	98
29,60	204	340
37,25	185	420

La variation des DT50 calculées sur la base des cinétiques de dégradation est très importante pour l'isoproturon en comparaison de l'atrazine (tableau 2). L'isoproturon serait alors dégradée suffisamment rapidement en surface pour l'empêcher de migrer vers les eaux souterraines. Par contre, la durée de demi-vie de l'atrazine est relativement constante dans la ZNS et est plus faible que celle intégrée dans le modèle. Cette donnée sera à corriger.

3.5 les mesures dans le ru des Avenelles

Ces mesures sont surtout vouées à acquérir des données de calibration du modèle. C'est pourquoi l'atrazine et ses produits de dégradation sont particulièrement étudiés malgré son interdiction en 2003 (2001 pour la Seine et Marne). En effet, ces molécules étant majoritairement détectées dans les eaux souterraines, elles permettront de valider le modèle de transfert avant l'étude du transfert d'autres molécules plus récentes.

La figure 13 montre l'évolution dans le temps de l'atrazine et de la DEA, son métabolite dans le ru des Avenelles mais aussi dans le piézomètre le plus contaminé qui se situe au point intermédiaire du transect, le piézomètre « mi-pente ». La DIA, métabolite également recherché, a été très rarement détectée. L'atrazine dans le ru des Avenelles montre une concentration stable et faible en 2009 (entre <5 et 40 ng/l). Par contre, la DEA fluctue entre <5 et 110 ng/l. Les minimums de concentration sont obtenus entre mars et avril, au moment du drainage agricole. Les valeurs obtenues dans les piézomètres sont faibles en 2009 (souvent inférieures à la limite de détection) et les campagnes n'ont pas toutes été exploitées.

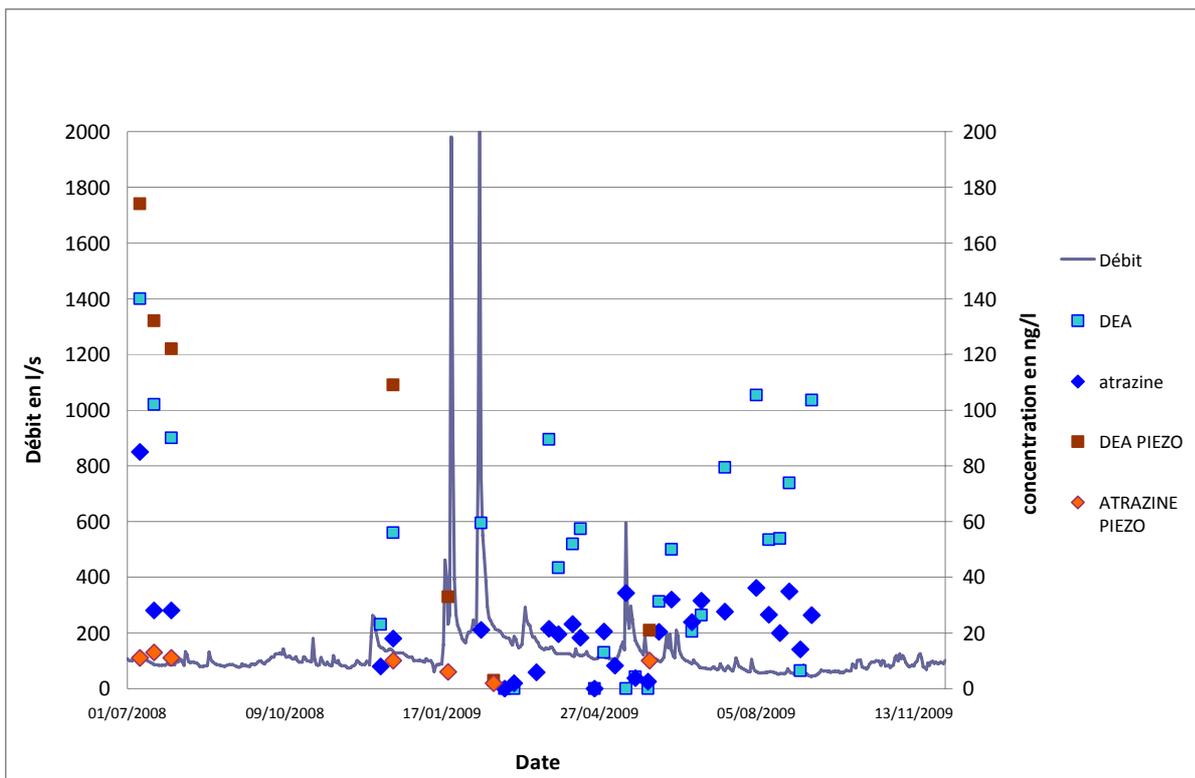


Figure 13 : Evolution du débit et des concentrations en atrazine et DEA dans le ru des Avenelles et le piézomètre mi-pente

D'autres molécules ont également été détectées dans le ru des Avenelles. C'est le cas notamment de l'isoproturon, le chlortoluron et le métolachlor. Le métolachlor a notamment été détecté pendant la crue du 14 mai 2009, avec des valeurs atteignant 1400ng/L (soit 1,4 µg/l) malgré son interdiction en France (figure 14).

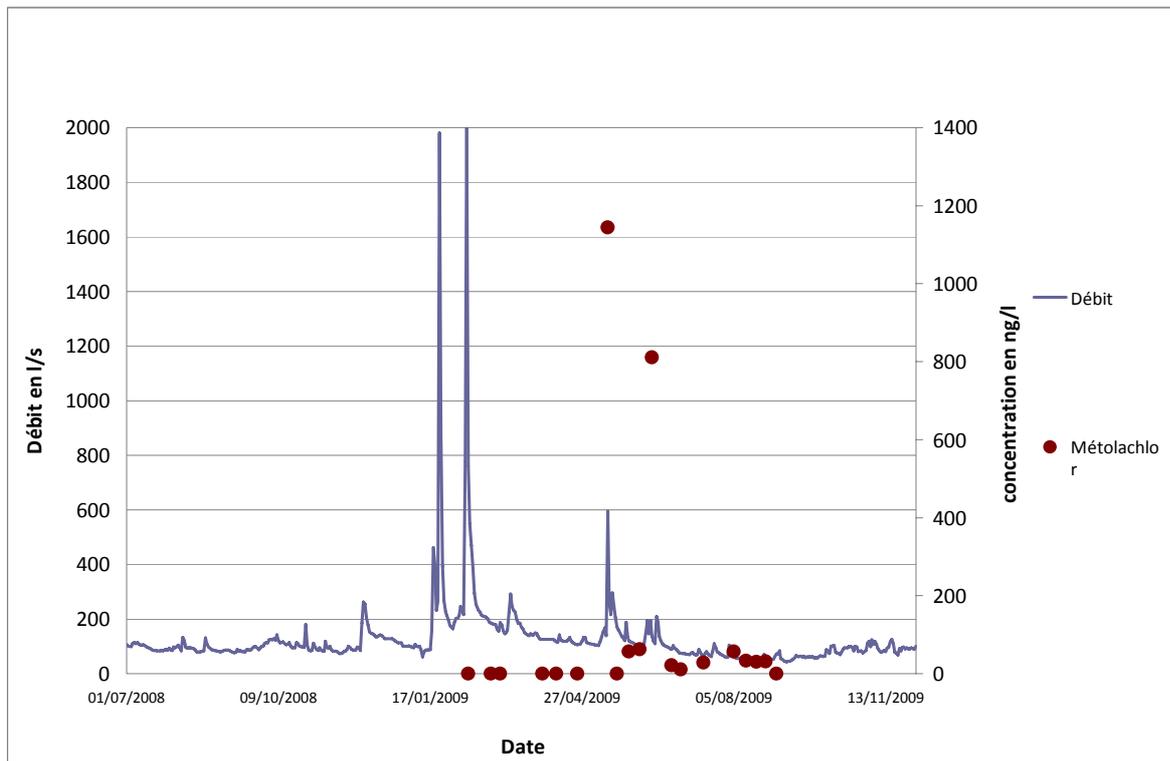


Figure 14 : Evolution du débit et des concentrations en métolachlor dans le ru des Avenelles

3.6 les niveaux de contamination dans les piézomètres

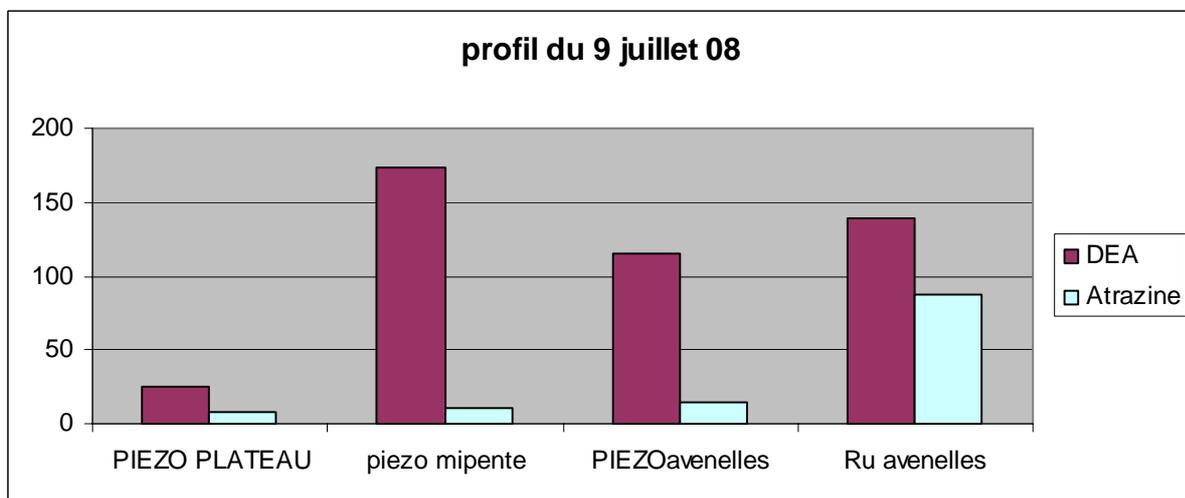


Figure 15 : concentration en ng/l de l'atrazine et la DEA dans les piézomètres selon un transect perpendiculaire au ru des Avenelles du plateau jusqu'au ru.

Les campagnes de prélèvement n'ont pas toutes été validées et ne sont donc pas présentées ici. Les seuls produits détectés sont l'atrazine, la simazine et la DEA. Le profil du 8 juillet entre le piézomètre plateau (le plus éloigné) et le ru des Avenelles est présenté figure 15. Dans le piézomètre du plateau, les concentrations sont faibles (20 ng/L pour la DEA et 5 pour l'atrazine). Les fréquences de détection sont également très faibles par rapport aux autres piézomètres. Le piézomètre mi-pente est plus contaminé que le ru des Avenelles pour cette date. Malgré qu'on se situe dans la même nappe de la Brie, on remarque qu'il est difficile d'expliquer les concentrations pas le simple transport horizontal dans la nappe. L'analyse des autres profils et la vérification des cotes NGF nous permettront de vérifier si le transport de sub-surface peut expliquer ces

résultats.

4 Conclusions et perspectives

Le paramétrage du modèle est une étape cruciale où les données peuvent influencer les résultats de simulation. La majorité des paramètres physico-chimiques nécessaires aux modèles de transfert des pesticides dans l'environnement est obtenue expérimentalement. Les données concernant leur comportement dans les sols (sorption, dégradation) sont dépendantes du sol testé et notamment de la teneur en matières organiques. Cette variabilité dans les données est diminuée en rapportant la valeur à une caractéristique explicative du sol. C'est le cas notamment à la teneur en carbone organique du sol pour caractériser l'adsorption (Koc au lieu de Kd). Pour autant, ce paramètre ne s'applique pas dans les modèles où il faut recalculer le Kd pour définir les stocks de pesticides dans les compartiments. Dans la zone non saturée, les résultats présentés ici montrent que le Koc n'a pas de cohérence et que le Kd est bien le paramètre à considérer. Il sera cependant nécessaire de caractériser la matière organique présente dans les horizons profonds et de vérifier son rôle dans l'adsorption des pesticides. En effet, la fraction de carbone organique est un paramètre majeur intervenant dans la modélisation du transfert des pesticides. Dans NONSAT, c'est la teneur en matière organique qui permet de définir le critère de profondeur et la biodégradation. Il conviendra donc de modifier le calcul pour que la dégradation apparaisse indépendante de cette teneur, ou plutôt caractériser la matière organique dite « fraîche » d'une matière organique « ancienne » qui ne posséderait pas le potentiel de biodégradation.

C'est dans cet objectif qu'une campagne d'échantillonnage de surface a été réalisée en novembre 2009 sur les différents sols apparaissant sur la carte pédologique du bassin versant de l'Orgeval (figure 16). Les cinétiques de dégradation ainsi que les coefficients d'adsorption seront mesurés et comparés à ceux de la ZNS. Par ailleurs, un autre carottage devrait avoir lieu afin de d'effectuer un profil vertical de l'activité microbienne entre le sol et le sous sol.

Par ailleurs, la nouvelle version de STICS étant disponible, elle sera modifiée pour réaliser les premières simulations de transfert sur le bassin versant de l'Orgeval.

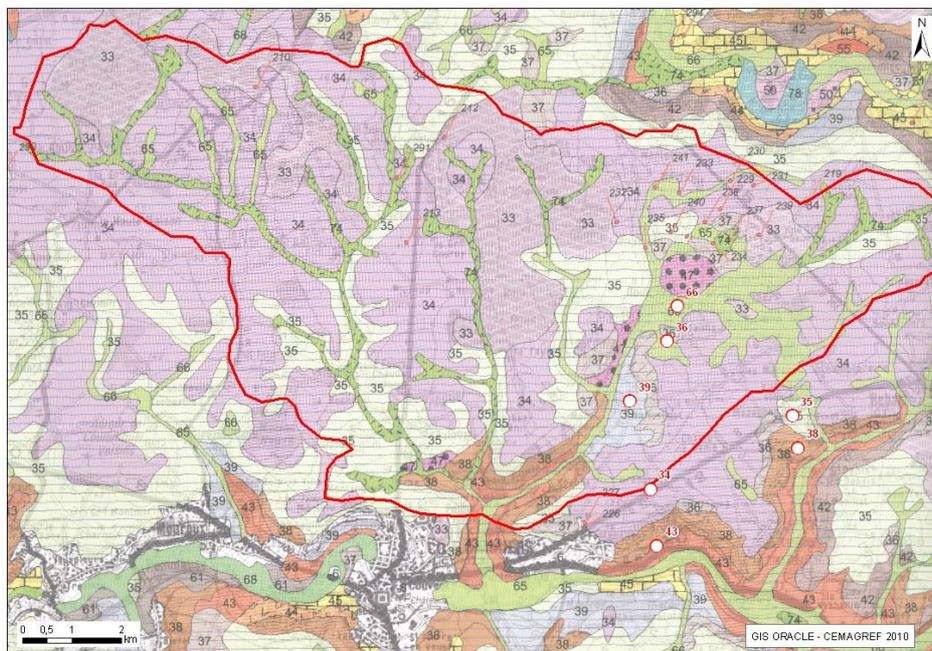


Figure 16 : carte pédologique du bassin versant de l'Orgeval et position des points échantillonnés pour définir le comportement des pesticides dans les sols

5 Bibliographie

Abdelhafid R. Houot S. & Barriuso E. (2000) Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 389-401.

ADEME, 2005 Représentativité des échantillons d'eau prélevés en forages de contrôle : Synthèse et conclusions.

Botta Fabrizio, Moreau-Guigon Elodie, Schott Céline, Chevreuil Marc, Blanchoud Helene (2007) Détermination de la fonction de ruissellement dans la modélisation du transfert des pesticides: simulations de Phytodel à l'échelle de placettes expérimentales. Rapport Piren-Seine. 9p. http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/138

Cooke C. M., Shaw G. & Collins C. D. (2004) Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution*, 132, 541-552.

FOOTPRINT (2009). 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>.

Francioso O., Bak E. & Sequi P. (1992) Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physico-chemical characteristics of selected soils. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 503-512.

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.

Gutierrez A. & Baran N. (2009) Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale: Respective role of soil, and the unsaturated and saturated zones (Bréville, France). *Journal of Hydrology*, 369, 381-391.

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, 249-265.

Nair D. R. & Schnoor J. L. (1994) Effect of soil conditions on model parameters and atrazine mineralization rates. *Water Research*, 28, 1199-1205.

Roberts, 1998

Stucki G., Yu C. W., Baumgartner T. & Gonzalez-Valero J. F. (1995) Microbial atrazine mineralization under carbon limited and denitrifying conditions. *Water Research*, 29, 291-296.

www.infoterre.fr