

Développement d'un module de transfert des pesticides vers les eaux de surface dans un petit bassin versant élémentaire de l'Orgeval

Hélène Blanchoud¹, Elodie Guigon¹, Anne Cécile Limagne², Anne Motelay-Massei¹, Sandrine Bertolino² et Valérie Plagnes²

¹ Laboratoire Hydrologie et Environnement EPHE/UMR Sisyphe 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 5, helene.blanchoud@ccr.jussieu.fr,

² Université Pierre et Marie Curie/UMR Sisyphe 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 5

Développement d'un module de transfert des pesticides vers les eaux de surface dans un petit bassin versant élémentaire de l'Orgeval.....	1
1. Introduction.....	1
2. Objectifs.....	2
3. Description de la capacité du sol à la dégradation de 4 herbicides.....	3
3.1. Echantillonnage et protocole expérimental.....	3
3.2. Comparaison des cinétiques de dégradation entre les deux sols.....	4
3.3. Points à retenir pour la modélisation.....	6
4. Rôle des échanges rivière – nappe dans la dispersion des pesticides dans une forêt riveraine.....	6
4.1. Fonctionnement hydrodynamique de la nappe.....	7
4.2. Contamination de la nappe par les pesticides.....	9
4.3. Points à retenir pour la modélisation.....	10
5. Répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire dans le compartiment atmosphérique.....	10
5.1. Méthode d'échantillonnage.....	10
5.2. Contamination du compartiment atmosphérique.....	11
5.3. Points à retenir pour la modélisation.....	14
6. Introduction du compartiment atmosphérique dans le module de transfert des pesticides.....	14
7. Conclusions et perspectives.....	15
8. Bibliographie.....	17

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 est 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.

Les paramètres hydrologiques ont été calés pour un petit bassin versant élémentaire de l'Orgeval, les bassins emboîtés de Goins et de Choqueuse, car la contamination de ce site a été suivie pendant 2 ans lors de la précédente phase du Piren Seine, montrant notamment le rôle des zones ripariennes sur la rétention de l'atrazine (H. Blanchoud et al., 2001). Le choix de ce bassin versant élémentaire pour le développement du module est également motivée par la présence à l'amont d'une zone cultivée d'une taille élémentaire (1.7 km²) permettant un passage raisonnable de la parcelle au bassin versant. Les parcelles sont dans la majorité drainées et l'écoulement s'effectue vers le fossé de drainage constitué par le ru de Choqueuse. Le deuxième bassin emboîté est entièrement forestier et un suivi de la contamination a également été réalisé à la station de Choqueuse. Cette configuration nous permet d'une part de connaître le transfert des pesticides du sol vers les eaux de surface et d'autre part de vérifier leur comportement dans le cours d'eau.

2. Objectifs

Afin de valider la démarche à différentes échelles, les études seront menées conjointement sur le bassin versant de Choqueuse et le bassin versant de la Vesle. Le choix du bassin versant de la Vesle résulte des études antérieures réalisées par le BRGM et le Frédonca (Frédonca, 2002). Un recensement des molécules utilisées et l'état de contamination de la Vesle a déjà été évalué. De plus, ce bassin versant permet d'intégrer le comportement des pesticides sur la vigne, non prise en compte jusqu'à présent dans le cadre du Piren Seine. La taille de ce bassin versant nécessite un couplage avec un SIG, afin de repérer les différentes petites régions agricoles et spatialiser les données d'entrée de pesticides. Ces travaux seront également étoffés par la participation de nouvelles équipes de Reims dans le cadre du programme Aqual (voir site atelier de la Vesle).

Etant donné la bonne connaissance du bassin de Choqueuse, les travaux en cours sur le développement du module « phytos » se poursuivront sur ce bassin versant. Les améliorations pourront ainsi être réalisées et adaptées au fur et à mesure à la modélisation couplée au SIG sur le bassin versant de la Vesle.

L'objectif de cette année était de préciser les paramètres d'entrée du modèle et d'intégrer le compartiment atmosphérique au module de transfert. Les premiers travaux ont été orientés afin de comprendre le comportement du sol forestier par rapport au sol agricole vis à vis des traitements phytosanitaires. Les expériences en laboratoire ont été menées afin de tester la capacité de dégradation de l'atrazine dans ces deux sols. Par ailleurs, les niveaux piézométriques et leur contamination a fait

l'objet d'un suivi au cours de deux périodes de l'année correspondant au pré et post traitement par l'atrazine.

Les études précédentes réalisées sur le bassin versant de la Marne montraient que les retombées atmosphériques étaient négligeables par rapport à l'agriculture ou au milieu urbain. Pourtant, les méthodes expérimentales mises en œuvre pour les quantifier ne permettaient une extrapolation réaliste que pour l'atrazine. Cette très large sous estimation peut être réévaluée par le biais de la modélisation, c'est pourquoi des campagnes de mesures ont été réalisées cette année sur le site de Boissy le Chatel et le compartiment atmosphérique a été intégré dans le schéma de modélisation.

3. Description de la capacité du sol à la dégradation de 4 herbicides

Dans le cas d'un pesticide, son destin dans l'environnement est régi par des phénomènes de rétention, de transformation, de transport et de l'interaction de ces processus. Il est généralement admis que dans les conditions de sols cultivés, la rétention des pesticides par le sol est plus particulièrement due à son contenu en matière organique en comparaison avec d'autres propriétés du sol (González-Pradas E. *et al.*, 1998).

Nous savons que les triazines et la trifluraline sont peu solubles et qu'elles sont rapidement absorbées par la matière organique du sol : elles constituent un « pool labile », adsorbé sur des agrégats, susceptible d'être biodégradé rapidement en condition de bonne aération. Cependant, une partie est incorporée au sein des micro-agrégats, où elle est inaccessible aux organismes et peut alors subsister longtemps (Barriuso *et al.*, 1996). Il est donc particulièrement important que ces deux processus, biodégradation et stabilisation, interviennent rapidement de façon à prévenir toute contamination des nappes.

Pour notre étude, nous avons opté pour le dopage des échantillons en produits phytosanitaires pour pouvoir observer la réaction de la microflore naturellement présente dans les deux types de sols : agricole et forestier.

3.1. Echantillonnage et protocole expérimental

Nous avons récolté les échantillons des deux types de sol (agricole et forestier) à la fin du mois de février 2003 (le 21/02/03) sur le bassin versant de l'Orgeval, à la fin de la période d'infiltration hivernale. Grâce à une tarière, nous avons prélevé un minimum de 3 kg pour chaque sol entre 20 et 30 cm de profondeur, en homogénéisant 6 prises de terres de 500g effectuées sur un rayon de 3m (<http://www.sadef.fr>). Ceci nous permet d'avoir suffisamment de matière pour le traitement mais aussi d'avoir des échantillons représentatifs de la zone de prélèvement. Pour le sol agricole, nous avons échantillonné à plus de 20 m de la bordure du champ et pour le sol de la zone forestière, nous étions à une quinzaine de mètres du ru de Choqueuse.

Après avoir homogénéisé la totalité des échantillons de sols agricole et forestier nous avons préparé 7 récipients contenant 20g de sol pour chaque échantillon et un de plus qui servira de témoin. Les échantillons sont conservés dans une étuve, à une température constante de 26°C avec un récipient d'eau qui permet de conserver une certaine humidité des sols. Pour évaluer les quantités d'herbicides à ajouter, on a estimé une épaisseur de sol de 10 cm et une densité de 1,5. Les ajouts de pesticides ont été réalisés en respectant la dose homologuée (ACTA, 1999) ; on a ainsi traité les deux sols par de l'atrazine (1 kg/ha, soit 660 µg/kg), l'alachlor (2.5 kg/ha soit 1660 µg/kg), la trifluraline (1 kg/ha soit 660 µg/kg) et le métolachlor (3 kg/ha soit 2000 µg/kg) en considérant une épaisseur de sol de 10 cm et une densité de 1.5. Ces pesticides ont l'intérêt de représenter des propriétés physico-chimiques très différentes (Tableau 1). La trifluraline est un herbicide qui s'adsorbe sur le sol et dont la pression de vapeur est forte, alors que l'alachlor et le métolachlor sont très solubles et assez volatils. L'atrazine est la molécule dont la pression de vapeur est la plus faible.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des molécules étudiées (Tomlin, 1997)

Molécules	Demi-vie (jours)	Solubilité (mg/L)	KOC	Pression de vapeur (mPa)
Atrazine	16 - 77	33	39 - 173	$3,85 \cdot 10^{-2}$
Alachlore	1 - 30	242	200	2,1
Métolachlore	20	488	121 - 309	4,2
Trifluraline	57 - 126	0,1	640 - 13400	6,1

Les expériences ont été menées du 10 mars au 5 mai 2003 avec le prélèvement d'un récipient environ par semaine pour chaque sol. La cinétique de disparition a ainsi pu être mesurée par l'évaluation des quantités de pesticides dans chaque récipient en fonction du temps.

Une étude granulométrique et la quantification de la teneur en matières organiques des deux sols a été réalisée par le laboratoire départemental d'analyse et de recherche de l'Aisne. On remarque qu'ils sont d'une composition très similaire, avec cependant une teneur un peu plus élevée de particules fines d'argiles et de limons fins (56%) dans le sol forestier que dans le sol agricole (50%). La teneur moyenne en eau résiduelle est plus élevée pour le sol forestier (13 g/kg) que pour le sol agricole (10g/kg) montrant ainsi le rôle du couvert végétal sur l'évaporation et laissant donc supposer des conditions plus anaérobies.

De plus, les analyses quantitatives des éléments organiques dans chaque échantillon de 1kg montrent une teneur plus importante de matière organique dans le sol forestier avec 24 g/kg que dans le sol agricole avec 19,9 g/kg. Pour un sol forestier ce taux de 24 g/kg est toutefois un peu faible. Ces résultats seront pris en compte dans la modélisation.

3.2. Comparaison des cinétiques de dégradation entre les deux sols

Les résultats présentés dans les figures 1 et 2 montrent une tendance générale à la diminution des concentrations, pour chaque échantillon, sachant qu'on prend en compte une marge d'erreur de 20 % représentative de toute la chaîne de manipulation. Malgré cette incertitude, il est possible d'observer plusieurs défaut à nos mesures. En effet, dès le premier prélèvement, nous dosons de très faibles quantités d'herbicides malgré le dopage de l'eau effectuée en début d'expérience d'environ 600 à 2000 µg/kg. Il semble donc qu'une très grande partie de la quantité appliquée ne soit plus mesurable avant la première mesure (figures 1 et 2). La marge d'erreur expérimentale nous permet d'atténuer en partie les variations provenant des erreurs analytiques mais il semble que les incertitudes dues au dopage (erreurs sur la mesure de la quantité ajoutée) soient sous estimées.

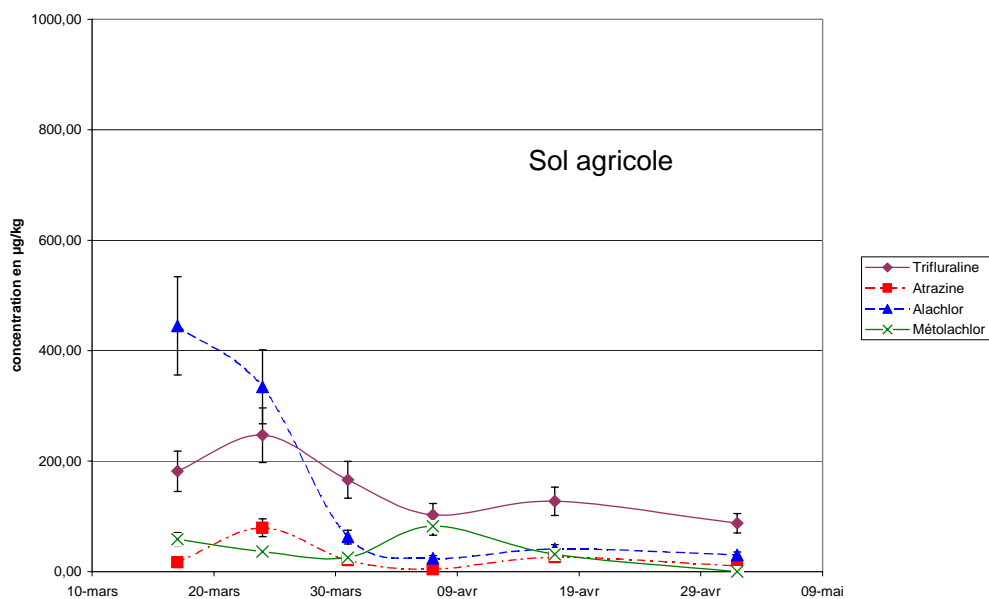


Figure 1: cinétique de dégradation des 4 herbicides dans le sol agricole

Dans le cas du sol agricole, les teneurs de pesticides dans le sol décroissent en fonction du temps pour toutes les molécules sauf pour l'atrazine, qui se situe à la limite de détection dès le premier dosage. Ceci peut s'expliquer soit par une dégradation extrêmement rapide, ce qui est improbable au vue de ses propriétés physico-chimiques, soit l'adsorption de l'atrazine sur le sol est telle qu'il y a formation de résidus liés non extractibles. L'absence totale d'atrazine dans le sol forestier semble confirmer cette deuxième hypothèse (figure 2).

Le comportement particulier de l'atrazine reste difficilement explicable si on compare son K_{oc} avec celui de la trifluraline (tableau 1). Malgré une dose recommandée similaire à celle de l'atrazine et une adsorption très forte sur les particules, la trifluraline est présente entre 80 et 540 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dans les sols pendant l'expérience. Le K_{oc} ne semble donc pas définir exactement la désorption des molécules. L'atrazine serait beaucoup plus difficilement désorbable que la trifluraline et pourrait alors expliquer sa rémanence dans les sols, plusieurs années après l'arrêt de traitement.

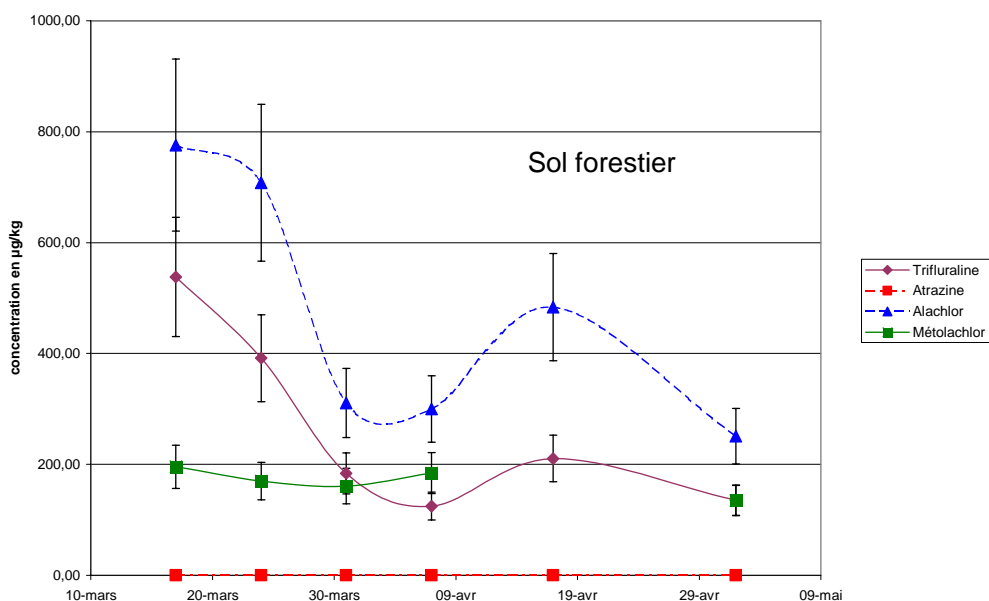


Figure 2: cinétique de dégradation des 4 herbicides dans le sol forestier

Pour chacune des autres molécules, une tendance similaire est observée dans les deux sols, avec une forte présence d'alachlor au début de l'expérience et une diminution rapide au cours du temps, puis la trifluraline a des teneurs et une disparition plus faibles, et enfin le métolachlor qui est faiblement présent dès le début de l'expérience et dont les teneurs restent relativement constantes. Cependant, les teneurs sont deux à quatre fois plus élevées dans le sol forestier que dans le sol agricole pour l'alachlor, la trifluraline et le métolachlor. La faible différence de teneur en matières organiques dans les deux sols ne peut pas expliquer les résultats obtenus. Par contre, nous n'avons pas d'information qualitative de cette matière organique. Il est donc possible que le sol forestier contienne une matière organique plus efficace pour la rétention mais que cette adsorption freine d'autres processus de dissipation des molécules tels que la volatilisation ou la dégradation.

Une étude plus approfondie des différences de comportement entre les molécules peut nous permettre de confirmer ces hypothèses. La durée de demi vie est alors calculée pour les 4 herbicides dans les deux sols et comparée à la valeur théorique (Tableau 2).

Tableau 2: 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

La durée de demi vie calculée dans les sols agricole et forestier est cohérente avec les valeurs de la littérature ; elle reste néanmoins plus longue pour le sol forestier sauf pour la trifluraline. La trifluraline étant très adsorbée sur les sols, il est possible qu'elle soit moins disponible pour la volatilisation et / ou la dégradation que les autres herbicides. Par contre, l'alachlor et le métolachlor ayant des solubilités supérieures à 200 mg/l, elles sont présentes dans la phase aqueuse du sol et sont donc plus disponibles pour la dégradation et surtout la volatilisation. Malgré les faibles teneurs relevées pour l'atrazine dans le sol agricole, la durée de demi vie est la plus longue des quatre herbicides. Ceci semble démontrer une adsorption temporairement irréversible qui ne permet pas l'extraction par la méthode utilisée.

3.3. Points à retenir pour la modélisation

Il semble donc que l'hypothèse selon laquelle l'adsorption des pesticides sur le sol forestier limite les autres processus de dispersion et/ou de dégradation soit confirmée. Cependant, il n'est pas possible de distinguer si ceci est dû à la composition même de la matière organique ou si la chimie de la molécule en question est l'élément principal pour l'explication du comportement des molécules dans les sols.

Par ailleurs, la volatilisation semble un paramètre important de la disparition des pesticides dans le sol. Même si les études précédentes ont montré que les retombées atmosphériques peuvent être négligées en région agricole, le compartiment atmosphérique doit être pris en compte dans la modélisation du transfert des pesticides. L'adsorption étant un critère limitant ce processus, seule la phase dissoute des pesticides dans le sol devra être mobilisable pour la volatilisation.

4. Rôle des échanges rivière – nappe dans la dispersion des pesticides dans une forêt riveraine

Cette partie de l'étude a été réalisée afin d'appréhender la dispersion des pesticides au cours de son transfert dans le cours d'eau. En effet, les études précédentes dans le bassin de Choqueuse nous avaient permis de mettre en évidence une disparition d'environ 20 % de l'atrazine entre les deux stations de mesure, soit sur un tronçon de 1.2 km linéaire (Blanchoud et al., 2000). Notamment, lors des périodes de crue, le débordement du cours d'eau pouvait avoir lieu temporairement et ainsi faciliter la rétention des pesticides dans la zone forestière.

Afin de comprendre le fonctionnement hydrodynamique de la nappe, un profil piézométrique perpendiculaire au cours d'eau avait été réalisé par le CEMAGREF en 1999 au milieu du tronçon, dans la forêt de Choqueuse :

- P0 : au niveau du ru,
- P1 : à 3.8 m du ru,
- P2 : à 9.1 m du ru,
- P3 : à 18.6 m du ru.

La première phase a consisté à étudier le comportement du niveau de la nappe alluviale en fonction du niveau du cours d'eau et de calculer la vitesse d'écoulement maximale observable en fonction des événements hydrologiques. A partir des événements types et de la période de traitement par les pesticides, le suivi de la contamination en triazines et acétanilides a été réalisé cette année à 3 dates différentes.

4.1. Fonctionnement hydrodynamique de la nappe

L'étude des chroniques piézométriques depuis 1999 a permis de montrer que, la rivière est généralement drainante, c'est à dire que la nappe alimente le cours d'eau (figure 3, a à d). Le niveau piézométrique de la nappe à 18 mètres du bord du cours d'eau est d'environ 1 mètre au dessus du niveau de l'eau en automne et en hiver (figures 3a et 3b). Le gradient piézométrique reste faible entre 4 et 18 mètres (40 cm) et le gradient hydraulique s'accroît au bord du ru (60 cm entre 4 mètres et le ru). Au cours du mois d'avril 2001, une diminution rapide du niveau de la nappe est mesurée en 9 jours (figure 3c) correspondant à l'effet conjugué des conditions météorologiques et de la reprise printanière de la végétation. La position de cette zone forestière en tête de bassin induit un assèchement du cours d'eau dès le mois de mai, avec quelques reprises de l'écoulement en fonction de la pluie. La reprise de l'écoulement n'est effective qu'à partir de décembre (figure 3e). Dans ce cas ou lors de crues (figure 3f), l'écoulement peut s'inverser, mais ces épisodes sont rares, limités dans le temps et s'observent uniquement à P1. En effet, la différence de niveau entre les points P0 et P1 est telle que l'inversion ne se produit que lorsque le niveau de la nappe est faible. L'effet conjugué de la petite taille du bassin versant et du réseau de drainage agricole développé se caractérise par la grande réactivité du cours d'eau. Les crues durent de 1 à 3 jours et débutent seulement quelques heures après la pluie. C'est pourquoi il faut un suivi hydrologique très fin pour appréhender le transfert de la contamination.

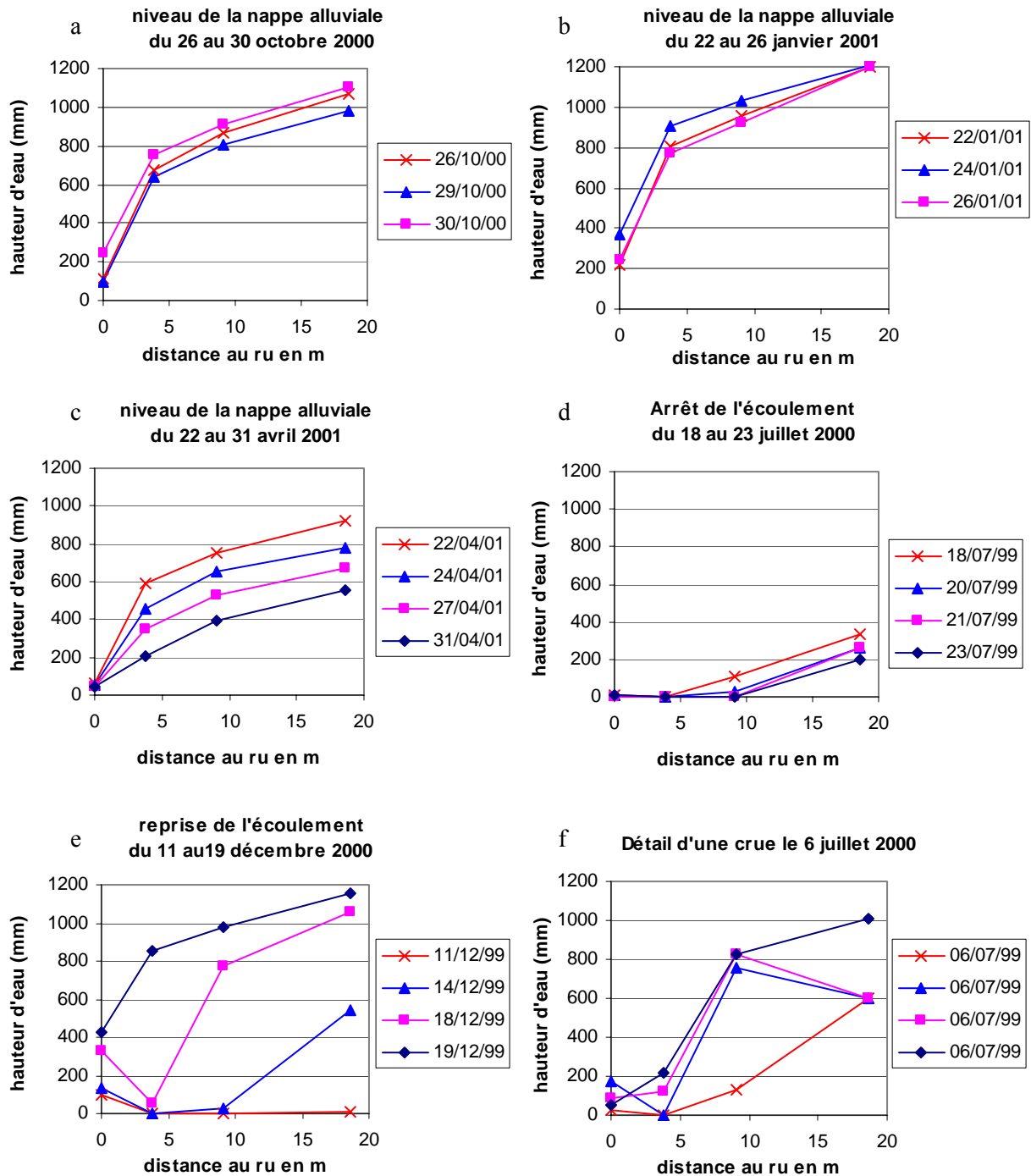


Figure 3 : Evolution du niveau piézométrique de la nappe alluviale à certaines périodes de l'année : en octobre, janvier et avril (a, b et c), et au cours d'événements particuliers ; au moment de l'arrêt de l'écoulement (d), de la reprise de l'écoulement (e) et d'une crue (f).

Afin d'évaluer les relations entre la rivière et la nappe, nous avons calculé la vitesse d'écoulement dans la nappe. Pour cela, on utilise la loi de Darcy

$$u^* = (K \Delta h) / (l Wc)$$

avec :

K : le coefficient de perméabilité en m/s,

Wc : la porosité cinématique,

Δh : la perte de charge d'eau entre deux points (P1 et P3) en m,

l : la distance entre ces deux points en m.

Dans cette équation, nous ne connaissons pas les valeurs de K et Wc qui sont propres aux matériaux étudiés. Les piézomètres sont situés dans des argiles à meulière; lesquelles sont surmontées d'une couche de limons de 35 cm dont l'épaisseur est trop fine pour intéresser l'écoulement de la nappe. Ne disposant pas des valeurs réelles de K et Wc de ces argiles, nous utiliserons les valeurs standards classiques pour ce type de formation:

- $Wc = 1 \%$

$K = 10^{-8}$ m/s; le fait que ces argiles soient des argiles à meulière n'améliore pas la perméabilité car les meulières se présentent sous forme de blocs non connectés peu perméables.

Dans ces conditions, en octobre 2000 (figure 3a), il faudrait 20 ans pour que l'eau transite entre P3 et P1 ; même en cas de fort gradient hydraulique (figure 3f), il faudrait 8 ans. Pour que les relations entre la nappe et le ru ne soient pas négligeables, il faudrait que Wc soit supérieur d'au moins un facteur 100. Cependant, il est possible que les échanges au niveau de la berge aient un impact très important sur la qualité du cours d'eau, au moment des crues. Le transfert des pesticides étant maximal pendant la première crue après traitement (jusqu'à 90 % de la contamination annuelle), l'inversion du gradient hydraulique peut entraîner un stockage des pesticides au niveau des berges, suivi d'un relargage progressif au moment de la décrue, comme nous avons pu l'observer en 1999. Nous avons constaté alors une disparition de 20 % de l'atrazine dans la zone forestière.

4.2. Contamination de la nappe par les pesticides

Afin de vérifier la contamination de la nappe, des prélèvements ont été effectués dans les piézomètres à trois dates au cours du printemps 2003 : le 21 février, le 30 mars et le 30 avril. Le 21 février, un suivi au fil de l'eau a également été réalisé afin de comparer les résultats avec ceux obtenus les années précédentes aux stations de Goins et Choqueuse. Les molécules recherchées sont des herbicides de la famille des triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine, cyanazine, amétryne, prométryne + des produits de dégradation : DEA et DIA) des chloroacétanilides (alachlor et métolachlore) la trifluraline et le tébutame.

Malgré son interdiction, la seule molécule présente dans le cours d'eau est l'atrazine et son principal produit de dégradation, la DEA (Tableau 3). L'alachlor et le métolachlor, des molécules susceptibles de remplacer l'atrazine pour le traitement du maïs, ne sont pas détectées. Les concentrations en atrazine sont faibles et diminuent progressivement d'amont vers l'aval de 15 ng/L à Goins à 6 ng/l au niveau de P0 et non détecté à la station de Choqueuse. Le DEA est seulement détecté à Goins (98 ng/l). Ceci montre une dilution et une dégradation progressive au moment de la traversée du cours d'eau dans la zone forestière.

Tableau 3 : concentration en atrazine dans les piézomètres à trois dates

Atrazine	21/02/03	30/03/03	30/04/03
P0 : cours d'eau	5.8	Nd	Nd
P1 : 3.8m du ru	12.1		Nd
P2 : 9.1 m du ru	3.5	Nd	Nd
P3 : 18.6 m du ru	36.0	8.8	13.4

Les prélèvements effectués dans le cours d'eau au printemps 2003 ne montrent pas de traitement par les herbicides recherchés. Les concentrations restent inférieures à la limite de détection au cours des 3 campagnes de prélèvement. Seule l'atrazine est mesurée dans le cours d'eau et les piézomètres en février. Cette très faible contamination est due aux traitements des années précédentes. Sa présence dans le seul piézomètre P3 en mars et avril associée à la faible vitesse d'écoulement ne nous permettent pas de conclure à une contamination de la nappe. On peut penser à une mauvaise isolation du piézomètre entraînant un écoulement préférentiel de l'eau le long du tube et une contamination par les retombées atmosphériques.

Par contre, l'absence de contamination est très certainement due en partie aux conditions climatiques particulières cette année. La sécheresse subie en début d'année a conduit à un dérèglement du calendrier de traitement. Le maïs a levé tardivement et il est probable que le désherbage a été retardé ou n'a pas eu lieu. Par ailleurs, il n'y a pas eu de crue sur le ru de Choqueuse à la période de suivi de la contamination de la nappe. Il est donc probable que même si des traitements sporadiques ont eu lieu sur le bassin versant, le transfert de ces pesticides vers le ru a été fortement ralenti.

4.3. Points à retenir pour la modélisation

Il semble que, d'une façon générale, les échanges entre la nappe et la rivière ne seront à prendre en compte que dans le sens de la nappe vers la rivière (processus de dilution de la contamination du ru). Cependant, les résultats seront à confirmer dans des conditions hydrologiques plus habituelles. Il s'agira notamment de définir la part de la contamination qui transite directement par la nappe alluviale et confirmer la faible vitesse d'écoulement dans le sol forestier de Choqueuse et d'évaluer l'absorption par les plantes.

Le rôle de la forêt ne pouvant pas être considéré comme négligeable au vu des résultats obtenus en 1999 et 2000, il faudra restreindre la zone d'étude au phénomène de berge. La charge hydraulique permet des échanges rapides dans les premiers centimètres de berge au moment des crues et pourrait expliquer la disparition de produits phytosanitaires par adsorption et/ou dégradation. Les résultats obtenus précédemment sur la capacité de rétention des sols du bassin versant (cf 3.2) tendent à montrer que le sol forestier a une plus grande capacité d'adsorption que de dégradation. Il faudra déterminer alors comment prendre en compte cette dynamique entre l'eau et les sédiments.

5. Répartition des pesticides dans les phases gazeuse, dissoute et particulaire dans le compartiment atmosphérique

Le transfert des pesticides vers les eaux de surface fait intervenir de nombreux processus biologiques, chimiques, d'échange et de transport entre les différents compartiments de l'environnement. Dans le cas de l'atrazine, seule la voie directe de ruissellement de surface et de subsurface avaient été pris en compte dans le modèle. Pourtant, les prélèvements de pluie montrent une contamination saisonnière des retombées (Blanchoud et al., 2002). Par ailleurs, la considération d'autres molécules que l'atrazine induit des propriétés physico-chimiques différentes et donc des voies préférentielles de transfert différentes. Afin de procéder à l'intégration du compartiment atmosphérique dans le modèle, un suivi préalable de la contamination de l'air, des particules et des retombées a été effectué en 2003. L'ensemble du protocole expérimental et de la méthode analytique est détaillé dans un rapport précédent (E. Guigon, 2003).

5.1. Méthode d'échantillonnage

Afin de pouvoir travailler à des échelles de temps comparables entre les prélèvements d'air et de pluie, le laboratoire s'est équipé d'un préleveur d'air haut débit permettant de réaliser un échantillonnage sur 4 jours (Figure 4). Parallèlement, des prélèvements d'eau de pluie ont été effectués. 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.

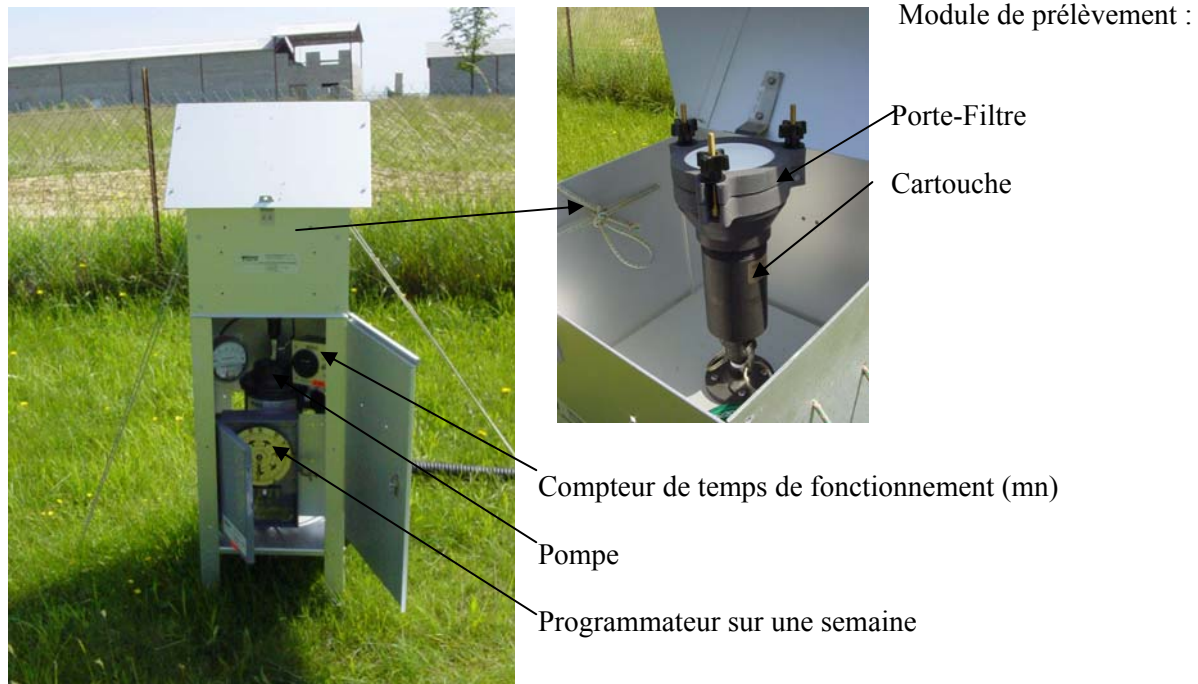


Figure 4 : le préleveur d'air modèle Tisch TE-1000

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 prélèvements de retombées totales sont réalisés à l'aide d'un entonnoir en inox et un bidon de 25 litres en aluminium.

5.2. Contamination du compartiment atmosphérique

Dans l'air, la limite de détection varie entre 0,003 à 0,005 ng.m^{-3} , les molécules détectées sont au nombre de 20 et leurs concentrations s'étalent de 0,013 à 8,016 ng.m^{-3} . Dans la pluie, la limite de détection varie de 3 à 5 ng.l^{-1} sauf pour les organophosphorés qui sont très bien détectés par l'appareil. Le nombre de pesticides est de 15 et la gamme des concentrations va de 0,15 à 845 ng.l^{-1} .

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 4). 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.

Tableau 4 : concentrations en pesticides dans l'air à Coulommiers (en ng.m³)

	Coulommiers					
	Du 26 au 31 mars		Du 30 avril au 6 mai		Du 4 au 11 juin	
	Air	Filtre	Air	Filtre	Air	Filtre
isoproturon		0,3508				
linuron		0,0310				
chlortoluron			1,3477		0,0512	
DEA	0,0128					
trifluraline	1,1760				0,7142	
tébutam	0,0949					
terbuthylazine	0,1979	0,0345				
atrazine						0,0037
triallate	0,6096	0,0884	0,5964	0,0412		
méthyl-parathion	0,1140	0,0015	0,0285		0,0126	0,0001
prométryne						
terbutryne	0,2443		0,1434		0,0621	
malathion	0,0005				0,0095	
métolachlore	0,3495					
éthyl-parathion						
cyanazine	0,2336					
αHCH					0,0289	
α endosulfan			0,1323		1,1471	
β endosulfan			0,0113	0,0022	0,3816	
DDT					0,2793	

Dans les précipitations, nous remarquons que les concentrations en atrazine, DEA et terbuthylazine (Figure 5) 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, les cultures céréalières ne se sont pas développées normalement. Le retard de croissance a 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 » qui proviendrait soit du transport à longue distance, soit d'une contamination locale due aux émissions de résidus dans les sols.

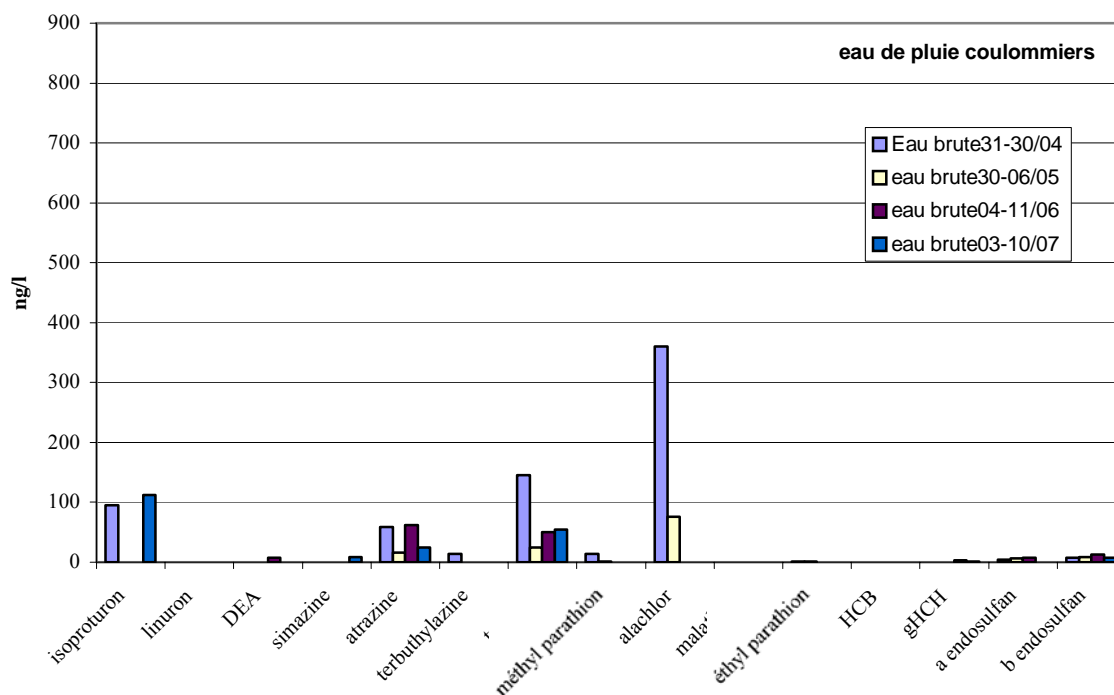


Figure 5 : concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Boissy le Châtel (ng/l)

En parallèle, une étude similaire a été effectuée en milieu urbain sur les toits de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris) (Figure 6).

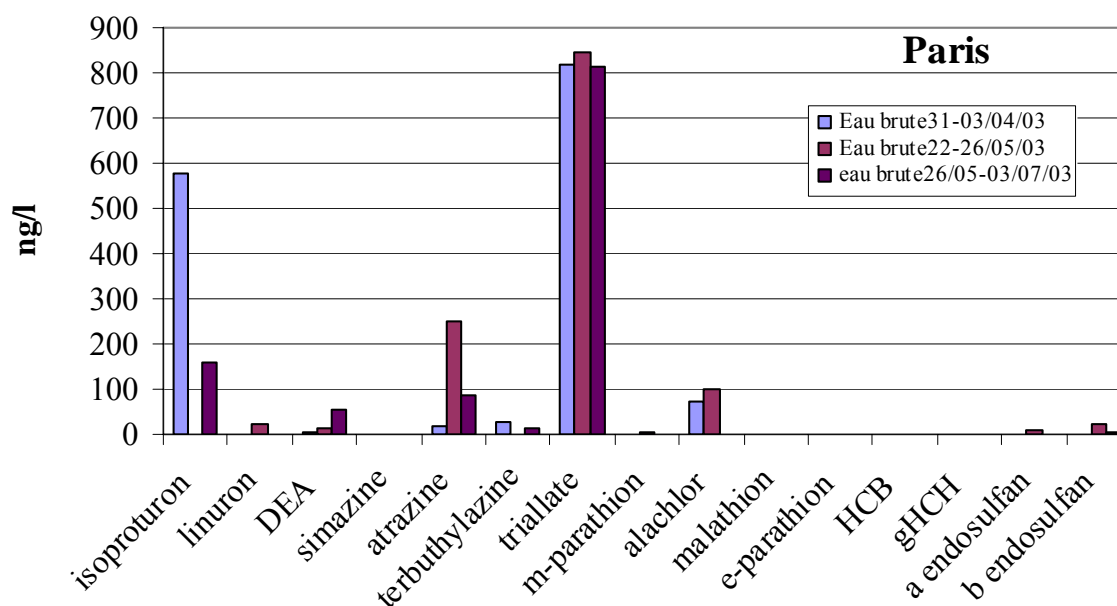


Figure 6 : concentration en pesticides dans l'eau de pluie à Paris (ng/l)

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 utilisée en milieu urbain, cette molécule proviendrait du transport atmosphérique à plus ou moins longue 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 terbutryne 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 ont une grande dégradabilité et sont peu employés.

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.

5.3. Points à retenir pour la modélisation

Les mesures dans l'atmosphère ont permis de mettre en évidence que pour certaines molécules, la prise en compte du compartiment atmosphérique est indispensable à la compréhension de la dispersion des pesticides dans l'environnement. Le cas du triallate en est l'exemple le plus flagrant. Cette étude a servi de base de travail pour l'amélioration du modèle cette année.

6. Introduction du compartiment atmosphérique dans le module de transfert des pesticides

Le compartiment atmosphérique a été ajouté à la version antérieure. 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 7). La description des processus impliqués est détaillée dans le thème « Hydrologie et agriculture », dans le chapitre sur la modélisation du transfert des produits phytosanitaires. Seule la simulation pour l'atrazine sera présentée ici pour l'année 1999.

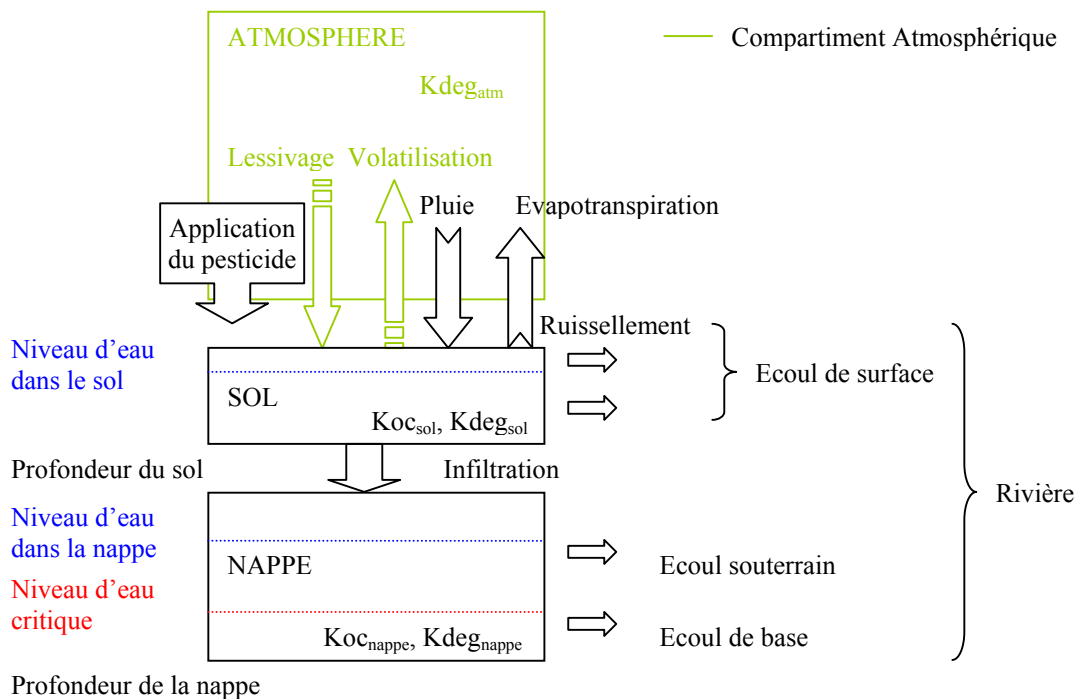


Figure 7 : Schéma de la modélisation vers les eaux de surface

Les simulations réalisées sur le bassin de Goins sur la contamination de l'air et de la pluie montrent que la répartition de l'atrazine dans l'année est correctement simulée (Figure 8). Elles montrent notamment l'importance du lessivage par la pluie sur la contamination de l'atmosphère, avec une chute des concentrations après chaque événement. Par contre, si la contamination de l'air est représentative de la contamination réellement mesurée en 1999, la contamination de la pluie est sous-estimée. En fait, les différentes simulations montrent que ce phénomène serait dû à la non prise en compte du transport à moyenne ou longue distance. Celui-ci sera intégré dans le modèle ultérieurement par la division du compartiment atmosphérique en couches plus représentatives de ce processus. Par ailleurs, le compartiment sol sera amélioré par l'isolation d'une couche de surface afin de mieux simuler la volatilisation. L'ensemble de ces modifications nous permettra également d'intégrer un gradient de température atmosphérique.

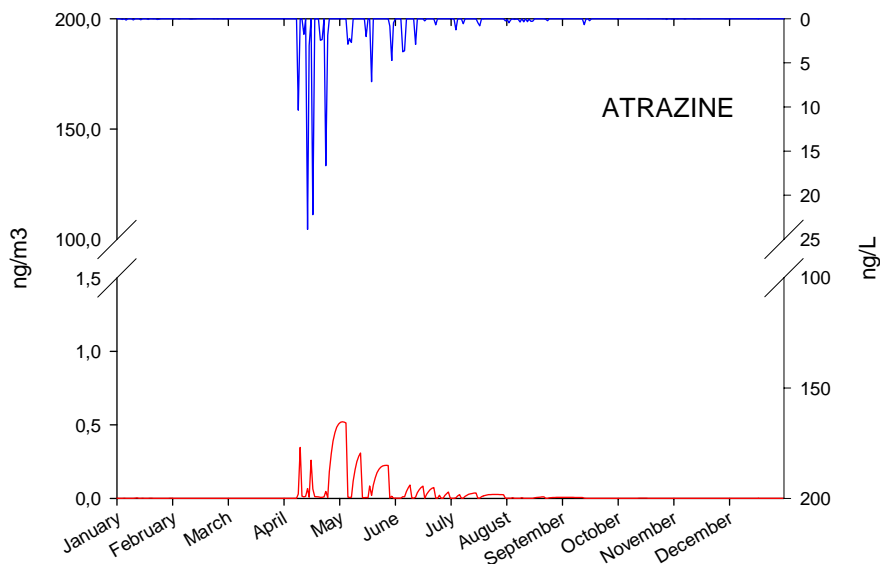


Figure 8 : simulation de la contamination de l'air (en rouge en ng/m³) et de la pluie (en bleu en ng/L) par l'atrazine

7. Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés cette année correspondent à une étape intermédiaire de test et d'amélioration du module de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. Les études expérimentales ont permis de mieux comprendre le comportement des pesticides dans le bassin élémentaire de Choqueuse et de justifier certains résultats. Notamment, les expériences de dégradation de quatre herbicides dans les sols forestier et agricole ont permis de valider le pourcentage de fraction de matière organique et les valeurs de durée de demi vie indiquées dans le modèle. Elles nous ont également permis de mettre en évidence une plus faible dégradabilité de certaines molécules dans la zone forestière, due à une adsorption plus importante. Ce processus induit un allongement de la durée de demi vie des pesticides mais sous une forme moins lessivable. La description qualitative de la matière organique est une notion qui n'avait jusqu'à présent pas été prise en compte et sera difficile à intégrer par la suite. En effet, une classification plus précise de la matière organique permettrait d'affiner les résultats de la modélisation, mais la variabilité pédologique serait alors trop importante pour que les résultats soient exploitables. Au cours des étapes ultérieures de la modélisation, il sera envisageable d'effectuer une différenciation des sols en fonction de leurs usages par la prise en compte de coefficients de dégradation différents.

La caractérisation des relations rivière - nappe effectuée cette année a été réalisée de façon à répondre à une question soulevée lors de la phase précédente du Piren Seine, à savoir si les échanges peuvent expliquer une diminution de 20 % du flux d'atrazine au cours de son passage dans la forêt de Choqueuse. Les conditions météorologiques exceptionnelles en 2003 n'ont pas permis de le vérifier, le retard dans les traitements phytosanitaires et la sécheresse pendant le printemps ayant entraîné une absence de contamination du ru de Choqueuse par les pesticides recherchés jusqu'au 30 avril. Cependant, l'étude du niveau piézométrique de la nappe alluviale nous a permis de calculer des vitesses d'écoulement très faibles (de 0.74 à 1.7 m/an). De plus, l'écoulement se fait de la nappe vers le ru avec une inversion du gradient hydraulique ponctuelle sur les 4 premiers mètres au moment de crues ou à la reprise de l'écoulement.

L'intégration du compartiment atmosphérique est une nouvelle approche dans l'évaluation globale de l'environnement et sera par la suite exploitée pour vérifier son impact sur la contamination des eaux de surface. Les deux approches seront prises en compte parallèlement. Le module de transfert phytos sera amélioré sur les données acquises dans le bassin versant de l'Orgeval avec la prise en compte de nouveaux paramètres tels que la température et l'humidité. En effet, le CEMAGREF possède de nombreuses données sur le site de Boissy le Chatel, par l'enregistrement en continu de ces paramètres à différentes profondeurs du sol.

L'ensemble de ces travaux ont permis de clarifier la démarche qui sera mise en place par la suite et de la valider. A partir des connaissances déjà acquises et des modèles mis en place à l'échelle du bassin versant de la Seine, il s'agit d'intégrer le transfert des pesticides vers les eaux de surface et souterraines. Pour cela, une enquête « à dire d'experts » est en cours de réalisation sur le même principe que celui développé pour la problématique des nitrates. Ces travaux sont plus spécifiquement détaillés dans le thème du « site atelier de la Vesle » : Organisation spatiale et systèmes de cultures sur le bassin de la Vesle. Les renseignements et le recul historique dépendent des données d'entrées qui seront nécessaires à la modélisation. Dans le cas du transfert vers les eaux de surface, un transfert rapide des pesticides utilisés dans l'année est à prévoir ; l'enquête mettra donc l'accent sur les matières actives employées les trois dernières années. Par contre, dans le cas du transfert vers les eaux souterraines, le recul historique choisi est de 30 ans. 3 molécules cibles ont donc été choisies : l'atrazine, la simazine et le terbuméton, car ces molécules sont celles créant le plus de problème de protection des captages. Parallèlement, la modélisation du transfert des produits phytosanitaires est réalisée en adaptant les modèles hydrologiques déjà utilisés dans le Piren Seine (MODCOU pour les eaux souterraines et SENEQUE pour les eaux de surface) par l'ajout d'un module spécifique. Ces modules doivent rester simples pour permettre une adaptation plus facile à d'autres molécules en fonction de la réglementation et des conditions d'usage du sol. Dans le cas des produits phytosanitaires, les paramètres d'adsorption et de dégradation sont les plus importants. L'intégration du compartiment atmosphérique est une nouvelle approche dans l'évaluation globale de l'environnement et sera par la suite exploitée pour vérifier son impact sur la contamination des eaux de surface. Les deux approches seront prises en compte parallèlement. Par ailleurs, la validation de la démarche se fera par l'intégration du module de transfert phytosanitaire dans l'applicatif SENEQUE sur le bassin versant de la Vesle. Ce couplage avec la base de données SIG permettra d'introduire une variabilité plus grande dans les cultures et notamment avec l'intégration de la vigne dans la problématique. Pour cela, il est envisagé un couplage avec STREAM qui permet de simuler plus finement le ruissellement au cours d'un événement pluvieux. Il s'agira par la suite de savoir comment il est possible d'améliorer le modèle, tout en gardant la fonctionnalité d'un modèle simpliste.

8. Bibliographie

ACTA Direction Technique, 1999. Index phytosanitaire, 35ème édition. 640p.

Barriuso E. & Houot S (1996). Rapid mineralization of the S-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1341-1348.

Blanchoud H., M. Chevreuil (2001) : Transfert des pesticides dans le bassin versant de l'Orgeval. Rapport d'activité « Programme PIREN Seine » 2000, pp.1.60-1.64.

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.

FREDONCA – BRGM (2002) Synthèse des études menées sur le bassin versant du champ captant de Couraux, CD rom

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.

González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Fernández-Pérez, M. Socias-Viciano and Urena-Amate, (1998). Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Water Research*, vol. 32, n°9, 2814-2820.

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, www.cig.ensmp.fr/~hhgg/arch/memoires2003/Guigon2003.pdf.

http://www.sadef.fr/contact/faire-analyse/prelevement_terre.htm

Tomlin C. D. S, (1997) The Pesticide Manual, 11ème Ed, British Crop Protection Council, 1606p