HAL
open science

# Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme

Wilfried Queyrel

## To cite this version:

Wilfried Queyrel. Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme. Sciences agricoles. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066566 . tel-01423856

**HAL Id: tel-01423856**

**https://theses.hal.science/tel-01423856**

Submitted on 4 Jul 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Agronomie, Hydrologie et Environnement

École Doctorale 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement
présentée par

**Wilfried Queyrel**

# Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme

devant le jury composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mme. | Véronique GOUY | IR HDR IRSTEA | Rapporteur |
| M. | Enrique BARRIUSO | DR INRA | Rapporteur |
| Mme. | Chantal GASCUEL ODOUX | DR INRA | Examinatrice |
| Mme. | Nicole BARAN | CR BRGM | Examinatrice |
| Mme. | Florence HABETS | DR CNRS | Directrice de thèse |
| Mme. | Hélène BLANCHOUD | MCF EPHE | Co-directrice de thèse |
| M. | Jean-Marie MOUCHEL | PR UPMC | Examinateur |

# Résumé

Le module de transfert de pesticide PeStics a été intégré au sein du modèle agronomique STICS (Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard) afin de simuler le transfert de pesticides dans les sols agricoles. Par la suite une évaluation sur trois sites expérimentaux a été effectuée. L'approche par modélisation est considérée pertinente pour étudier le devenir des pesticides à l'échelle de bassins versants. Les simulations concernant 4 herbicides (l'atrazine, la simazine, l'isoproturon, le chlortoluron) et un métabolite (la DEA) ont été réalisées à l'aide du modèle STICS sur une période de 23 ans (1990-2012). L'application du modèle a été mise en oeuvre pour une culture de blé et de maïs, à partir de pratiques agricoles réelles fournies par la base de données APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area). Les objectifs de ces travaux étaient :i) de mettre en évidence les principaux processus impliqués dans la dissipation et le transfert de pesticides à long terme ; ii) d'évaluer l'influence de la dynamique des stocks en pesticide dans les sols, sur le transport en phase dissoute, vers le reste de l'hydrosystème ; iii) de déterminer les paramètres du modèle les plus sensibles aux pertes par lixiviation sur la période de 1990-2012. Les données simulées telles que le rendement, le transfert hydrique, les concentrations en nitrates et en pesticides ont été en un premier temps comparées aux observations sur l'ensemble de la période. Cette comparaison a été réalisée en fonction de la disponibilité de la mesure. Par la suite, la détermination des principaux processus contrôlant le transfert des pesticides a été effectuée sur la base de données moyennes annuelles et l'étude de la dynamique de transport en fonction de valeurs moyennes sur l'ensemble de la période étudiée. L'analyse des variations moyennes mensuelles s'est orientée sur l'influence des traitements, du transfert hydrique et des processus de transformation sur la lixiviation des pesticides. L'évolution du stock de pesticide restant dans les sols, se distingue en fonction de son état liquide, adsorbé (à l'équilibre) ou de résidu lié (associé à la fraction en non équilibre). Ces différentes phases ont été étudiées afin d'évaluer l'impact des pesticides stockés dans les sols sur la part mobilisable pour le transfert. Enfin, un test de sensibilité a été mis en oeuvre pour déterminer les paramètres les plus sensibles au regard du stock restant dans les sols et des pertes par lixiviation. Les résultats mettent en avant la nécessité de prendre

en considération la dynamique des stocks restants dans les sols pour comprendre le transfert des pesticides sur le long-terme. Une attention particulière doit également être portée sur les paramètres qui influencent la rétention et la disponibilité des pesticides à la lixiviation. En conclusion, les différences obtenues entre les flux lixiviés simulés pour une culture de blé et de maïs montrent l'intérêt des modèles agronomiques dans la modélisation du devenir des pesticides à l'échelle du bassin versant.

**Mots clés** : pesticide, modélisation, modèle agronomique, sol, long terme.

# Pesticide fate modelling in soils with a crop model: model evaluation at long term


## Abstract

A pesticide fate module was implemented in the crop model STICS (Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard) in order to simulate pesticide transfer in agricultural soils. Then the model has been evaluated with three study sites datasets. Pesticide fate modelling is assumed to be a relevant approach to study pesticide dissipation at the catchment scale. Simulations of four herbicides (atrazine, simazine,isoproturon chlortoluron) and one metabolite (DEA) were carried out with the crop model STICS over a 23-year period (1990-2012). The model application was performed with two crops wheat and maïze using real agricultural practices extracted from the database APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area).

The objectives of the study were i) to highlight the main processes implied in pesticide fate and transfer at long-term; ii) to assess the influence of the dynamics of the remaining mass of pesticide in soil on transfer; iii) to determine the most sensitive parameters related to pesticide losses by leaching over a 23-year period.

The simulated data related to crop yield, water transfer, nitrates and pesticide concentrations were first compared to observations over the 23-year period, when measurements were available at the catchment scale. Then, the evaluation of the main processes related to pesticide fate and transfer was performed using long-term simulations at a yearly time step and monthly average variations. Analyses of the monthly average variations were oriented on the impact of pesticide application, water transfer and pesticide transformation on pesticide leaching. The evolution of the remaining mass of pesticide in soil, including the mobile phase (the liquid phase) and non-mobile (adsorbed at equilibrium and non-equilibrium), was studied to evaluate the impact of pesticide stored in soil on the fraction available for

leaching. Finally, a sensitivity test was performed to evaluate the more sensitive parameters regarding the remaining mass of pesticide in soil and leaching.

The findings of the study show that the dynamic of the remaining mass of pesticide in soil is a relevant issue to understand pesticide dissipation at long term. Attention must be paid on parameters influencing sorption and availability of the pesticide for leaching.

To conclude, the significant discrepancies in the simulated pesticide leaching for the two types of crops (maize and wheat) highlight the interest of using a crop model to simulate the fate of pesticides at the catchment scale.

**Keywords:** pesticide, modelling, crop model, soil, long term.

# Table des matières

**Résumé** **i**

**Table des matières** **v**

**Introduction** **1**

**1 Etat des lieux sur le devenir des pesticides et leur modélisation** **3**
1.1 Devenir des pesticides dans l'environnement . . . . . 4
1.1.1 La rétention des pesticides et de leurs métabolites dans le sol 4
1.1.1.1 L'adsorption/désorption . . . . . 5
1.1.1.2 Les facteurs influençant la sorption . . . . . 6
1.1.1.3 Mesure du potentiel de sorption d'un sol . . . . . 8
1.1.1.4 Phénomène de stabilisation : les résidus liés . . . . 8
1.1.2 Processus de transformation . . . . . 9
1.1.2.1 La dégradation . . . . . 9
1.1.2.2 Les facteurs influençant la dégradation . . . . . 10
1.1.2.3 Dégradation et biodisponibilité . . . . . 11
1.1.3 Autres processus intervenant dans le devenir des pesticides : volatilisation et absorption par la plante . . . . . 12
1.1.3.1 La volatilisation . . . . . 12
1.1.3.2 Absorption par la plante . . . . . 13
1.1.4 Le transfert des pesticides . . . . . 13
1.1.4.1 Transfert en surface : le ruissellement . . . . . 13
1.1.4.2 Transfert en profondeur : la lixiviation . . . . . 14
1.2 Etat des lieux sur le devenir dans l'environnement des herbicides . 15
1.2.1 Les phénylurées : l'isoproturon . . . . . 15
1.2.2 Les triazines : l'atrazine et la DEA . . . . . 17

1.3 Etat des lieux sur la modélisation du transfert des pesticides dans l'environnement . . . 21
1.3.1 Les principaux modèles . . . 21
1.3.1.1 Les modèles de type Richards . . . 22
1.3.1.2 Les modèles de type capacitif . . . 25
1.3.1.3 Les modèles agronomiques . . . 27
1.4 Modélisation à l'échelle du bassin versant . . . 31
1.4.1 Les principaux modèles de transfert à l'échelle du bassin versant . . . 31
1.4.2 Etat des lieux sur la modélisation du transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant sur le long terme . . . 33
1.5 Justification du choix de développement d'un module de transfert de pesticide . . . 36

**2 Développement et intégration du module de transfert de pesticides PeStics dans le modèle agronomique STICS 39**
2.1 Le modèle agronomique STICS : contexte général . . . 39
2.1.1 Contexte général . . . 39
2.1.2 Les applications du modèle STICS . . . 40
2.2 Fonctionnement général du modèle . . . 40
2.2.1 Le développement de la plante . . . 42
2.2.1.1 La croissance aérienne . . . 42
2.2.1.2 La croissance racinaire . . . 42
2.2.2 Le rendement . . . 42
2.2.3 La température du sol et de la plante . . . 43
2.2.4 Intéraction entre techniques culture et sol . . . 43
2.2.5 Le Bilan azoté . . . 43
2.2.6 Bilan hydrique . . . 44
2.2.6.1 Le sol . . . 44
2.2.6.2 La plante . . . 45
2.2.6.3 Transfert de l'eau . . . 46
2.2.6.4 Transfert des solutés . . . 48
2.2.7 L'implémentation du module de transfert des pesticides . . . 48
2.3 Intégration des formalismes associés au devenir des pesticides dans les sols . . . 49
2.3.1 Les processus ciblés par le module de PeStics . . . 49
2.3.2 Description des formalismes choisis dans le module PeStics . 51
2.3.2.1 Les apports en pesticides . . . 51
2.3.2.2 Adsorption et désorption . . . 54
2.3.2.3 Transformation et dégradation . . . 59
2.3.2.4 Le transfert des pesticides et de leurs métabolites . 62

2.4 Les nouveaux paramètres d'entrée de STICS en lien avec le module PeStics . . . 63
2.4.1 Les nouveaux paramètres . . . 63
2.4.2 Les variables et paramètres de STICS qui peuvent influencer le module de transfert . . . 63
2.4.2.1 Les variables et paramètres qui influencent directement le module . . . 64
2.4.2.2 Les facteurs qui influencent indirectement le module 64

**3 Evaluation du modèle STICS version pesticide sur différents sites expérimentaux 67**
3.1 Introduction . . . 67
3.2 Materials and methods . . . 69
3.2.1 The STICS agronomic model . . . 69
3.2.2 The new pesticide transfer module . . . 70
3.2.3 Study sites . . . 72
3.2.4 Model set up . . . 74
3.2.5 Model evaluation methodology . . . 75
3.3 Results and discussion . . . 76
3.3.1 Agronomic and hydrologic results . . . 77
3.3.2 Soil water profiles and drainage . . . 78
3.3.3 Bromide content . . . 81
3.3.4 Pesticide content . . . 83
3.3.5 Pesticide mass recovery budget . . . 85
3.3.6 Comparison with other pesticide fate models . . . 88
3.4 Conclusion . . . 90
3.5 Conclusion du chapitre . . . 95
Points clés . . . 105

**4 Modélisation du devenir des pesticides dans les sols sur le long terme : présentation de la méthodologie de mise en oeuvre du modèle 107**
4.1 Présentation de la zone d'étude : le bassin versant de l'Orgeval . . . 108
4.1.1 Localisation . . . 108
4.1.2 Occupation des sols et topographie . . . 108
4.1.3 La géologie et les eaux souterraines . . . 109
4.1.4 Les sols du bassin . . . 110
4.1.5 L'hydrologie du bassin . . . 112
4.1.5.1 Le climat . . . 112
4.1.5.2 Les écoulements de surface . . . 114
4.1.6 Les dispositifs de suivi sur le bassin versant . . . 115
4.1.7 Le suivi des pesticides sur le bassin . . . 116

4.2 Les données disponibles pour le modèle . . . . . 118
4.2.1 Les données pédo-climatiques . . . . . 119
4.2.1.1 Les données pédologiques . . . . . 119
4.2.1.2 Les données météorologiques . . . . . 120
4.2.2 Les pratiques agricoles : la base de données de l'Orgeval . . 121
4.2.2.1 L'élaboration de la base de données . . . . . 121
4.2.2.2 Les pratiques agricoles générales . . . . . 123
4.2.2.3 Les pratiques phytosanitaires . . . . . 124
4.3 Choix des données pour l'application du modèle au bassin de l'Orgeval 126
4.3.1 La méthodologie . . . . . 126
4.3.1.1 Les paramètres du sol . . . . . 126
4.3.1.2 Les cultures et leurs itinéraires techniques . . . . . 127
4.3.1.3 Les matières actives et leur application . . . . . 129
4.3.1.4 Les caractéristiques physico-chimiques des matières actives . . . . . 131
4.3.1.5 Les hypothèses de la simulation de référence . . . . 132
4.4 Conclusion partielle . . . . . 133

**5 Modélisation du devenir des pesticides dans les sols sur le long terme : les résultats 135**
5.1 Bilan agronomique . . . . . 135
5.1.1 Les rendements des cultures . . . . . 135
5.1.2 La croissance de la plante . . . . . 138
5.2 Le Bilan Hydrique . . . . . 139
5.2.1 Le Bilan hydrique simulé sur la période 1990-2012 . . . . . 139
5.2.2 Le bilan hydrique au cours du cycle cultural . . . . . 140
5.2.3 Bilan à l'échelle du bassin . . . . . 142
5.3 Le transfert de nitrates . . . . . 145
5.3.1 Concentration simulée en nitrate sur la période 1990-2012 . 145
5.3.2 Le transfert des nitrates au cours du cycle cultural . . . . . 146
5.3.3 Flux en nitrate exporté à l'échelle du bassin . . . . . 147
5.3.4 Comparaison avec une précédente étude réalisée avec STICS 150
5.3.5 Conclusion sur l'analyse des flux de nitrates . . . . . 152
5.4 Test de sensibilité sur le long terme . . . . . 153
5.4.1 Sensibilité du modèle sur le devenir de l'isoproturon . . . . . 154
5.4.2 Sensibilité du modèle sur le devenir de l'atrazine et de la DEA 156
5.4.3 Amélioration de la paramétrisation du modèle à partir des résultats du test de sensibilité . . . . . 158
5.5 La famille des phénylurées : l'isoproturon et le chlortoluron . . . . . 159
5.5.1 Bilan global de la simulation . . . . . 159

5.5.2 Evolution des stocks en isoproturon et chlortoluron dans les sols . . . 161
5.5.3 Évolution des concentrations en isoproturon et chlortoluron sur l'ensemble de la chronique . . . 163
5.5.4 L'évolution et le transfert des pesticides à l'échelle du cycle annuel . . . 166
5.5.5 Evolution de l'isoproturon et du chlortoluron dans les différentes phases du sol . . . 169
5.5.6 Bilan sur l'étude du transfert de l'isoproturon et du Chlortoluron . . . 174
5.5.7 Comparaisons aux données disponibles dans la littérature . 175
5.5.7.1 Le Chlortoluron . . . 175
5.5.7.2 L'isoproturon . . . 176
5.6 La famille des triazines : l'atrazine, la simazine, la DEA . . . 178
5.6.1 Bilan global de la simulation . . . 178
5.6.2 Évolution des stocks sur l'ensemble de la chronique . . . 180
5.6.3 Evolution des concentrations en atrazine, simazine et DEA sur l'ensemble de la chronique . . . 182
5.6.4 L'évolution et le transfert des pesticides à l'échelle du cycle annuel . . . 185
5.6.5 Evolution de l'atrazine, la DEA et la simazine dans les différentes phases du sol . . . 189
5.6.6 Bilan sur l'étude du transfert des triazines . . . 193
5.6.7 Comparaison avec les données disponibles dans la littérature 194
5.6.7.1 L'atrazine et son métabolite la DEA . . . 194
5.6.7.2 La simazine . . . 197
5.7 Conclusion du chapitre simulation du transfert des pesticides sur le long terme: application au bassin de l'Orgeval . . . 199

**Conclusion générale et perspectives** **203**

**Annexes** **207**

**A Limites de potabilité : les pesticides** **209**

**B Le chlortoluron** **211**

**C La simazine** **213**
C.0.1 La simazine . . . 213

**D Les principaux formalismes** **215**
D.1 Adsorption à l'équilibre . . . . . 215
D.1.1 Formalisme de Freundlich . . . . . 215
D.1.2 Le formalisme de Langmuir . . . . . 216
D.1.3 Le Formalisme linéaire . . . . . 216
D.1.4 Modèle à équilibre local et deux sites d'adsorption . . . . . 216
D.2 L'adsorption en non-équilibre . . . . . 217
D.2.1 Adsorption en non équilibre associée au formalisme linéaire . 217
D.2.2 Adsorption en non équilibre associée au formalisme non-linéaire . . . . . 218
D.2.3 Formalisme avec des cinétiques rapides et lentes . . . . . 218
D.3 Résidus liés . . . . . 219
D.4 Dégradation . . . . . 220
D.4.1 Cinétique d'ordre 1 . . . . . 220
D.4.2 Modèle de Gompertz . . . . . 220
D.4.3 Cinétique de Monod . . . . . 221
D.5 Transfert de l'eau et des solutés . . . . . 221
D.5.1 Transfert hydrique . . . . . 222
D.5.1.1 Le formalisme conceptuel . . . . . 222
D.5.1.2 Les formalismes mécanistiques . . . . . 222
D.5.2 Le transfert des solutés . . . . . 223
D.5.2.1 L'équation de convection dispersion . . . . . 223
D.5.2.2 Approche conceptuelle de l'équation de convection-dispersion . . . . . 224

**E Rendement moyen du maïs irrigué et non irrigué en Seine-et-Marne** **225**

**F Tests de sensibilité de la simazine et du chlortoluron** **227**

**G Comparaison des simuations à long terme avec des données locales dans le bassin de l'Orgeval** **229**
G.0.3 Comparaison à des données locales du Mélachez . . . . . 229
G.0.4 Comparaison aux sorties de drain . . . . . 230
G.1 Concentration annuelle moyenne en Atrazine, Simazine et DEA simulée et osbervée à l'exutoire du bassin versant de Choqueuse . . 232

**Bibliographie** **233**

**Bibliographie** **233**

# Introduction

## Contexte général

L'intensification et le maintien d'une production agricole conséquente, nécessite l'usage de produits phytosanitaires destiné à protéger les cultures contre des agents extérieurs non désirables. La France, premier producteur agricole en Europe, est le plus important consommateur de pesticides de l'Union Européenne [UIPP, 2012]. A l'échelle nationale, les pesticides les plus utilisés sont les herbicides, suivis des fongicides et des insecticides [UIPP, 2012]. Le principal usage des pesticides est d'origine agricole.

Lors des applications en plein champ, une partie des pesticides est transférée vers le milieu naturel. En 2011, un inventaire de la qualité des eaux de surface en France fait état de la présence de pesticides sur plus de 90% des points de mesurés [SOES, 2014]. De la même manière, un état des lieux sur les eaux souterraines recense la présence de pesticides sur 63% des 1862 points de surveillance [SOES, 2014]. Cette contamination n'est pas sans incidence sur la qualité de la ressource utilisée pour la production d'eau potable. Le cadre législatif fixé par les directives 98/83/CE et 75/440/CEE impose des seuils maximums de concentration pour la production et la consommation d'eau (cf. Annexe A). Afin d'améliorer les pratiques phytosanitaires, des programmes de réduction des usages de pesticides ont également été élaborés (ECOPHYTO 2018 [ATE, 2014]).

Face à la dégradation exercée par les pesticides sur la ressource en eau, des captages se retrouvent menacés voire dépassent les seuils de potabilité [Kaliop, 2014]. Les zones les plus vulnérables se trouvent dans des régions de grandes cultures ou de vignobles. Une partie des pesticides retrouvés dans les eaux sont des molécules interdites depuis plus de 10 ans, comme l'atrazine. Ce constat soulève la question de la contamination à long terme des masses d'eau et du stock de pesticide encore présent dans l'environnement. A cela s'ajoute la nécessité de préserver la ressource et de connaître le devenir des pesticides dans le milieu naturel en amont des filières de production d'eau potable.

## La Problématique

Face aux besoins de connaissances nouvelles, notre objectif est d'étudier le devenir des stocks en pesticide présents dans les sols sur le long terme, afin de déterminer qu'elles en sont les conséquences sur la ressource en eau.

Nous proposons une approche par modélisation à l'aide d'un modèle agronomique, afin d'intégrer le développement de la culture et des pratiques agricoles en relation avec le devenir des molécules dans les sols. L'échelle d'étude est la parcelle, qui est ensuite adaptée à une application au bassin versant.

## L'organisation de la thèse

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une revue bibliographique des principaux processus impliqués dans le devenir des pesticides détaillée à partir d'exemples issus de deux familles d'herbicides : les phénylurées et les triazines. elle est ensuite complétée par une synthèse des connaissances dans le domaine de la modélisation à l'échelle de la parcelle et du bassin versant. Cet état des lieux sert de base au choix du modèle agronomique STICS (Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard) et au choix des formalismes destinés à simuler la dissipation des pesticides dans les sols.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation de STICS et du module de transfert de pesticides PeSTICS intégré au sein du modèle agronomique.

Le troisième chapitre concerne l'évaluation du modèle sur le court terme (de quelques mois à deux années), à partir de données observées issues de différents sites expérimentaux. Le chapitre 4 est consacré à la présentation de la méthodologie mise en oeuvre pour l'évaluation du modèle sur le long terme, à partir de chroniques de mesures à l'échelle d'un bassin versant agricole.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à la présentation et l'analyse des résultats de STICS sur le long terme. Ce chapitre est destiné à définir l'impact de l'évolution des stocks de pesticides dans les sols sur la ressource en eau.

Enfin, une synthèse de l'ensemble des travaux réalisés est proposée ainsi que les différentes perspectives envisageables à la suite de cette thèse.

# Chapitre 1

# Etat des lieux sur le devenir des pesticides et leur modélisation

Les pesticides dès leur application dans l'environnement, vont être soumis à de nombreux processus qui vont contribués à leur dissipation. Ces principaux mécanismes sont présentés dans figure 1.0.1.

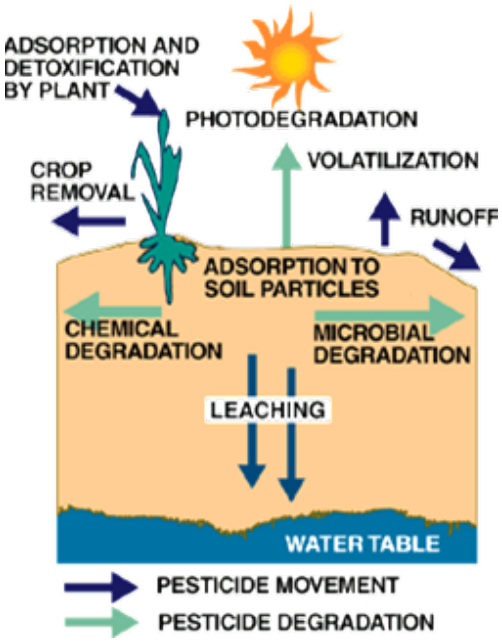



FIGURE 1.0.1 – Schéma du devenir des pesticides dans l'environnement (Wyoming Deparment of Agriculture)

Une brève description des processus de dispersion lors du traitement des pesticides sera tout d'abord réalisée. Les mécanismes de rétention comme l'adsorption,

la formation et la remobilisation de résidus liés seront détaillés section 1.1.1. Nous évoquerons les différents mécanismes de dégradation biotique et abiotique dans la partie 1.1.2. Nous aborderons le transfert des matières actives en surface et dans le sol 1.1.4. Enfin, d'autres mécanismes de dissipation, tels que la volatilisation et l'adsorption par la plante seront évoqués.

## 1.1 Devenir des pesticides dans l'environnement

Dans la volonté de protéger les cultures contre des parasites ou le développement d'adventices indésirables, des pesticides sont appliqués sur les parcelles agricoles. L'entrée des pesticides dans l'environnement se fait généralement lors de l'application en plein champ. Les modalités de leur utilisation lors de l'application vont conditionner la manière dont la matière active va se dissiper dans l'environnement. En effet, si le pesticide est apporté par incorporation dans le sol, pulvérisation ou sous forme d'enrobage de semence, sa propagation sera différente. Par ailleurs son comportement est égalemement influencé par la formulation utilisée [Dubey et al., 2009, Shirley et al., 2001, Chevillard et al., 2012, Katagi, 2008, Blanco et al., 2009]

Lors de l'application d'un pesticide en condition de plein champs, des pertes peuvent se produire. En effet au cours d'une pulvérisation, une partie du traitement est détournée de sa cible par le vent ou l'évaporation et constitue les pertes appellées « dérives » [Gil & Sinfort, 2005, Bahrouni, 2010].

Une fois appliqué, le pesticide va être soumis à un ensemble de mécanismes qui vont conditionner sa dissipation dans les différents compartiments de l'environnement de la parcelle jusqu'au cours d'eau. Les phénomènes de rétention et transformation vont fortement affecter le devenir des pesticides dans les sols.

### 1.1.1 La rétention des pesticides et de leurs métabolites dans le sol

La sorption des pesticides dans les sols est le principal processus permettant de constituer un stock. Elle est complexe et peut être appréhendée de facon très différente dans les modèles. Le terme rétention recouvre l'ensemble des phénomènes qui contribuent au passage des molécules de la phase liquide à la phase solide [Barriuso et al., 2000]. Les mécanismes impliqués dans les processus de rétention sont d'origines multiples, physico-chimiques et biologiques. La rétention est majoritairement caractérisée par la sorption [Boivin, 2003].

#### 1.1.1.1 L'adsorption/désorption

##### Définition

L'adsorption peut être décrite de manière générique comme : « un processus d'attraction ou de répulsion entre une molécule en phase liquide ou gazeuse et la surface d'un solide. L'attraction ou la répulsion est le résultat d'interactions entre le champs de force de la surface de l'adsorbant et la molécule ou de l'ion adsorbé » [Bailey & White, 1964]. De manière plus spécifique les phénomènes d'adsorption dans les sols sont définis par [Calvet, 1989] comme : « le passage d'un soluté de la phase liquide, à la surface d'un adsorbant solide. C'est un phénomène réversible qui aboutit à un équilibre entre les molécules adsorbées sur la phase solide et les molécules libres dans la solution. La désorption est le processus inverse ».

Les processus de sorption se manifestent dans la phase solide du sol

[Bailey & White, 1964, Von Oepen et al., 1991] mais également sur la matière organique dissoute présente dans la solution du sol [Spark & Swift, 2002]. La rétention prend en compte les mécanismes à la surface des solides (forces de van der Waals, liaisons hydrophobes, hydrogènes, ioniques...) [Von Oepen et al., 1991], mais également des processus de diffusion à l'intérieur des agrégats de sol [Xing et al., 1996, Pignatello, 1999].

Bien que le phénomène d'adsorption/désorption soit défini comme réversible, la désorption des pesticides est souvent marquée par un phénomène d'hystérèse. Il est fréquemment observé une dissymétrie entre les isothermes de sorption et de désorption. Elle traduit une réversibilité incomplète du phénomène [Barriuso et al., 1992, Boivin et al., 2005, Koskinen et al., 2006]. Selon [Pignatello, 1999], le taux de désorption est conditionné par la taille et la forme de la particule de sol dans laquelle le transfert des molécules se fait par diffusion. Selon [Gao et al., 1998], l'hystérèse est associée à la matière organique et la taille des particules de sol. A une échelle plus fine, l'hystérèse semble attribuée à des processus stériques et de déformation des nanopores

[Pignatello, 1999, Lu & Pignatello, 2002].

##### Evolution temporelle des processus de sorption

L'adsorption/désorption est un processus dynamique qui évolue dans le temps. Le temps nécessaire pour atteindre un équilibre entre la phase liquide et solide peut varier de l'heure à la journée voire au delà [Von Oepen et al., 1991, Pignatello & Xing, 1996, Mamy & Barriuso, 2007].

[Pignatello & Xing, 1996] distinguent deux phases dans l'évolution de la cinétique de sorption : une première dite rapide et une deuxième plus lente. La phase rapide correspond à l'adsorption des matières à la surface des agrégats de sol facilement accessibles. La seconde est caractérisée comme une migration des solutés à

l'intérieur de l'agrégat par diffusion dans les nanopores. La diffusion lente est attribuée à la tortuosité des nanopores. [Wauchope et al., 2002] distinguent quant à eux, trois échelles temporelles dont les deux premières sont proches des phases définies par [Pignatello & Xing, 1996]. La troisième phase concerne des processus plus lents associés à la formation de résidus liés. Ces processus sont généralement considérés comme irréversibles. Le pas de temps de ce phénomène peut aller de plusieurs mois à plusieurs années. Les processus de sorption dépendant du temps sont assimilés à des mécanismes en non-équilibre [Xing & Pignatello, 1996, Guo et al., 2000].

#### 1.1.1.2 Les facteurs influençant la sorption

##### *Les propriétés de la molécule*

La nature et l'intensité de l'adsorption est fonction des propriétés intrinsèques de la matière active. Des caractéristiques physicochimiques distinctes entre deux molécules peuvent entrainer un comportement significativement différent dans un même milieu [Bailey & White, 1964, Boivin, 2003].

Les propriétés impliquées dans la rétention des molécules dans le sol sont pour l'essentiel associées à la structure chimique, la polarité, la solubilité, le pKa et la taille de la molécule[Bailey & White, 1970]. La formulation des matières actives peut également jouer un rôle important sur leur mobilité [Chaplain et al., 2001, Bromilow et al., 2003]. Les surfactants en particulier semblent favoriser la désorption de certaines molécules [Iglesias-Jimenez et al., 1996, Rodriguez-Cruz et al., 2006, Sanchez-Camazano et al., 2003]. La complexité des propriétés de chaque molécule rend donc difficile leur intégration dans la modélisation. Si la solubilité ou le poids moléculaire sont des données facilement obtenues, certains paramètres seront difficiles à renseigner pour toutes les molécules.

##### *La nature du sol*

Le sol constitue un compartiment clé dans le devenir des pesticides. La composition (granulométrie) et la structure du sol vont conditionner le transfert hydrique (conductivité hydraulique) et celui des pesticides. Certains paramètres peuvent également influencer directement la sorption des pesticides sur les éléments solides : matière organique, argiles, métaux, pH...

L'influence de la matière organique sur l'adsorption des pesticides est rapportée par de nombreux auteurs

[Wershaw et al., 1969, Payá-Pérez et al., 1992, Benoit et al., 1996, Benoit et al., 2008]. Le potentiel d'adsorption d'un sol est souvent corrélé au contenu en matière organique [Payá-Pérez et al., 1992, Torrents et al., 1997]. L'intensité et la nature de l'interaction des pesticides avec la fraction organique varie selon la composition de la matière organique. En effet, [Dousset et al., 1994] ont mis en évidence une

affinité de certaines matières actives avec la fraction humifiée de la matière organique. Par ailleurs, [Madrigal Monarrez, 2004] montre que les matières organiques fraiches présentes dans la litière de surface participent également de manière significative à l'adsorption et peuvent avoir une capacité de rétention supérieure à la fraction humifiée. Le même auteur montre que la rétention est par conséquent plus importante en surface qu'en profondeur. La matière organique dissoute peut également contribuer à l'adsorption. Son influence varie selon les matières actives. Elle semble peu influente sur des pesticides comme l'atrazine ou l'isoproturon [Spark & Swift, 2002] alors qu'elle semble favoriser l'adsorption des pyrethroïdes.

La fraction minérale participe également à l'adsorption des pesticides dans le sol, en particulier les argiles. L'impact de l'argile est généralement observable dans des sols à faible teneur en matière organique [Torrents & Jayasundera, 1997]. Le potentiel de rétention de l'argile varie en fonction de l'affinité entre la matière active et l'argile [Sheng et al., 2001, Sheng et al., 2002]. Il apparaît que le potentiel de rétention d'un argile est fonction de sa capacité d'échange en cations [Sheng et al., 2002, Li et al., 2004]. D'autres éléments de la fraction minérale comme le quartz ou les oxydes de fer peuvent participer à l'adsorption des matières actives [Chaaieri Oudou & Bruun Hansen, 2002, Vischetti et al., 2010].

Le pH de la solution peut influencer de manière directe ou indirecte la sorption des pesticides. En effet, une variation de ce dernier modifie les propriétés des surfaces adsorbantes de la fraction minérale (les argiles) [Peng et al., 2009] et du pool de matière organique (acides humiques et fulviques) [Iglesias et al., 2009].

#### *Les facteurs environnementaux*

Au cours des saisons, le sol va subir des variations d'humidité et de température. L'effet de la teneur en eau sur l'adsorption des molécules est non négligeable. L'impact de la variation de l'humidité sur l'adsorption des molécules soulève encorce certaines questions. En effet, [Yaron, 1989] avancent que la diminution de la teneur en eau favoriserait l'adsorption des pesticides sur les argiles alors que [Margoum et al., 2006] mettent en évidence une diminution de l'adsorption lorsque le rapport solide/liquide diminue. Par ailleurs ce rapport (solide/liquide) constitue un élément fondamental lors de la mesure de l'adsorption [Boesten, 1990]. Enfin l'alternance des cycles d'humection dessication dans le sol semble jouer en faveur de l'augmentation de l'adsorption [García-Valcárcel & Tadeo, 1999].

L'influence de la température sur l'adsorption est difficilement généralisable à l'ensemble des pesticides. En effet, l'impact de la température varie selon la nature chimique de la matière active. [Mervosh et al., 1995] indiquent que l'adsorption de la clomazone est peu influencée par la température ce qui semble l'inverse pour le fipronil [Bobé et al., 1997].

#### *Les facteurs liés aux pratiques agricoles*

Les pratiques agricoles peuvent avoir un effet sur la rétention des pesticides. La différence de gestion entre le labour et le non labour semble avoir un action non négligeable sur la rétention des pesticides[Alletto et al., 2010]. Le semis direct semble favoriser la présence de matière organique et tend à augmenter la rétention des matières actives [Alletto et al., 2012, Alletto et al., 2013]. Il apparaît cependant que l'action est très contrastée selon les matières actives et le contexte pédoclimatique [Alletto et al., 2010]. Par ailleurs, la mise en place de bandes enherbées ou de couvert végétal semble favoriser la rétention des pesticides [Madrigal et al., 2007, Pot et al., 2005, Lacas et al., 2005, Dousset et al., 2010].

La rétention des pesticides est une propriété caractérisée par une forte variabilité spatiale [Coquet, 2003, Coquet & Barriuso, 2002]qui serait plutot associée à la teneur en matière organique pour les horizons de surface [Coquet & Barriuso, 2002]et les teneurs en argile dans la zone non saturée [Coquet et al., 2004].

### 1.1.1.3 Mesure du potentiel de sorption d'un sol

Les processus d'adsorption et de désorption sont complexes et contrôlés par de nombreux facteurs associés aux propriétés intrinsèques des molécules ou aux conditions environnementales [Torrents & Jayasundera, 1997, Delle Site, 2001]. Les méthodes de mesure reposent sur la comparaison entre un état initial et un état final. L'adsorption est quantifiée par soustraction en fonction des concentrations retrouvées dans la phase liquide. Ces mesures permettent de définir le coefficient de partition à l'équilibre, Kd, si on considère une relation linéaire et Kf, si l'équilibre n'est pas linéaire (Annexe D). Cependant, ces valeurs étant très variables pour un même pesticide en fonction du sol considéré, ils sont généralement pondérés à la fraction de carbone organique du sol (Koc et Kfoc), ce qui permet de limiter l'intervale de valeurs. Cette approximation qui consiste à dire que toute la fraction adsorbée est faite sur le carbone organique n'est cependant pas exacte car d'autres constituants du sol peuvent intervenir dans les interactions de sorption ([Coquet et al., 2004]. Ces paramètres restent les seuls disponibles pour la modélisation afin de caractériser le processus de sorption dans les sols.

### 1.1.1.4 Phénomène de stabilisation : les résidus liés

Avec l'augmentation du temps de résidence, des liaisons se forment entre la matrice et les molécules et entraînent une diminution de la désorption voire l'irréversibilité de l'adsorption [Gevao et al., 2000, Barriuso et al., 2008]. Les résidus liés sont en partie à l'origine des phénomènes d'hystérèse [Barriuso et al., 2008]. Les résidus liées sont définis comme : « des composés dans le sol, la plante ou un animal qui restent dans la matrice sous la forme originelle ou de métabolite

après extraction »[Führ et al., 1998]. De manière générale, la présence de résidus liés est considérée comme un processus de stabilisation, cependant ils peuvent être remobilisés [Barriuso & Houot, 1996] .

#### Les facteurs influençant la formation de résidus liés

La formation de résidus liés est difficile à appréhender car ceux ci ne peuvent pas etre directement mesurés, ce stock étant non extractible. Il est donc soit estimé par différence avec le stock mesurable, soit mesuré expérimentalement à partir de molécules marquées. Les résultats dépendent donc fortement des conditions expérimentales. Les résidus liés sont en général associés à la matière organique [Benoit et al., 1996, Benoit et al., 2000, Loiseau & Barriuso, 2002]. Ces liaisons sont généralement de nature covalentes [Senesi, 1992]. L'interaction entre la formation de résidus et la dégradation dépend de la nature du résidu non extractible[Barriuso et al., 2008]. La formation de résidus liés peut être associée à l'activité biologique [Charnay et al., 2004, Nowak et al., 2011, Nowak et al., 2013]. Cependant, leur formation entraîne une diminution de la biodisponibilité

[Walker et al., 2005, Regitano et al., 2006, Lerch et al., 2009a]. En revanche l'alternance de cycles d'humectation dessication contribue au relargage de résidus liés [Jablonowski et al., 2012]. Il est difficile de pousser plus avant la réflexion sur la formation et surtout sur la remobilisation de ces résidus liés. De facon très générale, certains facteurs semblent avoir une influence comme la teneur en eau[Barriuso et al., 2008], la température [Barriuso et al., 2008] ou meme la dose d'application[Racke & Lichtenstein, 1985]. Par contre, très peu d'information concerne la remobilisation des résidus liés, les études sont généralement effectuées dans des délais trop courts pour la mettre en évidence [Barriuso et al., 2008].

### 1.1.2 Processus de transformation

#### 1.1.2.1 La dégradation

La dégradation est un processus clé dans le devenir des pesticides dans le sol. Elle est due à de nombreuses transformations abiotiques (physico-chimique) ou biotiques (biologique). Ces modifications peuvent être partielles, par l'élimination d'un groupe fonctionnel ou complète jusqu'à la production de molécules minérales (la minéralisation) [Calvet et al., 2005]. Lorsque la transformation est partielle elle se traduit par l'apparition de nouvelles molécules : les métabolites, aux propriétés différentes des molécules mères [Yaron, 1989].

La dégradation abiotique est essentiellement associée à des réactions d'hydrolyse [CAO et al., 2013] qui peuvent être induites par les radiations solaires

[Zapata et al., 2009] mais ce processus reste négligeable dans les sols au regard de la biodégradation.

#### La biodégradation

Malgré la présence de processus abiotiques, la dégradation est dominée par l'activité biologique qui joue un rôle important dans le devenir des matières actives [Alexander, 1981, Singh & Walker, 2006]. Parmi les nombreux microorganismes impliqués dans la dégradration des pesticides, les plus représentés sont les bactéries et les champignons [Singh & Walker, 2006, Rodriguez-Rodriguez et al., 2013]. Selon leur matériel enzymatique, les microorganismes vont pouvoir dégrader partiellement ou totalement les pesticides présents dans le sol [Van Eerd et al., 2003]. Parmi les différents mécanismes de transformation, on distingue la dégradation métabolique et la dégradation co-métabolique[Soulas, 1985, Van Eerd et al., 2003, Lucas et al., 2008].

La dégradation métabolique concerne les organismes qui ont le matériel enzymatique nécessaire pour utiliser la matière active comme source de carbone et/ou d'azote entrainant la dégradation totale du pesticide [Soulas, 1985].

Dans le cas de la dégradation co-métabolique, les microorganismes utilisent un autre substrat dans le milieu pour dégrader la molécule. Ce processus génère une dégradation partielle du pesticide et entraîne la formation de métabolites [Soulas, 1985].

Indépendement des processus impliqués dans la transformation des pesticides, ils vont être influencés par différents facteurs associés aux propriétés de la molécule, aux populations de microorganismes et aux conditions du milieu [Arias-Estevez et al., 2008, Navarro et al., 2013].

### 1.1.2.2 Les facteurs influençant la dégradation

#### *La nature du sol*

Le type et le contenu du sol vont influencer de manière notable la transformation des pesticides[Hussain et al., 2013]. La présence de matière organique permet de servir de support aux microorganimes qui vont dégrader les pesticides [Kah et al., 2007, Rodríguez Cruz et al., 2008, Horemans et al., 2013]. En dépit de ce constat, les apports en amendements organiques semblent avoir une action contrastée sur la dissipation [Rodríguez Cruz et al., 2008, Sopeña & Bending, 2013, Larsbo et al., 2013].

La teneur en argile va diminuer la disponibilité des pesticides [Jacobsen et al., 2008]. [Besse-Hoggan et al., 2009] montrent également que la biodégradation de l'atrazine varie selon le type d'argile présent dans le sol.

Le pH peut jouer sur la répartition de la biomasse microbienne et donc sur la dégradation [El Sebai et al., 2007]. Il peut également modifier la spéciation de la molécule, ses propriétés d'adsorption en relation avec la dégradation[El Sebai et al., 2007].

#### *Les facteurs environnementaux*

L'activité des microorganismes est également conditionnée par les facteurs tels que la température et l'humidité du sol. Selon [Alletto et al., 2006, Bouseba et al., 2009], la dégradation semble plus sensible au contenu en eau qu'a la température. Par ailleurs, [Dechesne et al., 2010] indiquent que la dégradation est corrélée de manière positive avec la teneur en eau du sol.

La température conditionne l'activité enzymatique, ainsi [El Sebai et al., 2010], ont estimé que l'optimum de dégradation de l'isoproturon en milieu méditerranéen se situe entre 21,9 et 27,9°C. L'effet de la température peut cependant prévaloir sur l'humidité du sol, selon la matière active considérée et des travaux du sol effectués sur la parcelle agricole [Alletto et al., 2008].

#### *Les facteurs biologiques*

La biodégradation est également conditionnée par la diversité microbienne [Soulas, 1993]. En effet, la dégradation d'une molécule peut résulter de l'action sucessive de différentes communautés de microorganismes [Lerch et al., 2009b]. Par ailleurs, la répartition très hétérogène des populations microbiennes assosiées à la diversité des potentiels de dégradation entraîne la présence de « hot spots » qui constituent des zones de transformation préférentielles [Grundmann et al., 2007]. La présence de pesticides dans le sol entraîne des changements dans la structure des populations et une dominance des microorganismes spécialisés dans la dégradation de la matière active [Shi & Bending, 2007, Jason Krutz et al., 2010, Krutz et al., 2008]. L'adaptation des populations à la présence d'un pesticide peut se traduire par une dégradation plus rapide liée à l'historique d'application [Barriuso & Houot, 1996]. D'autres processus peuvent également intervenir comme la dose appliquée [Crouzet et al., 2010] ou la compétition entre population de microorganismes [Qiu et al., 2009].

La dégradation est caractérisée par une très forte variabilité spatiale à la surface du sol [Ghafoor et al., 2011, Charnay et al., 2005] et plus en profondeur [Sørensen et al., 2003, Bending & Rodriguez-Cruz, 2007, Rodríguez Cruz et al., 2008].

### 1.1.2.3 Dégradation et biodisponibilité

La biodisponibilité est l'un des facteurs clé dans le devenir des matières actives [Aly & Dauterman, 1992, Barriuso et al., 2008]. La disponibilité des matières ac-

tives aux microorganismes est le résultat d'une compétition entre les mécanismes de dégradation et de rétention des matières actives dans le sol [Bollag et al., 1992, Gevao et al., 2000]. La biodisponibilité des matières actives dimnue avec le temps lorsque la stabilisation du pesticide se renforce [Koskinen et al., 2001, Walker et al., 2005, Regitano et al., 2006].

Une fois la matière active sous forme de résidus, la rémobilisation par désorption devient le facteur principal de contrôle de la biodégradation [Bolan & Baskaran, 1996, Koskinen et al., 2001, Koskinen et al., 2002].

#### Estimation et mesure de la dégradation

La dégradation peut être estimée à partir d'études en microcosme (batch) ou en plein champs [Navarro et al., 2013]. Ces études ont généralement pour objectif de mesurer la cinétique de dégradation ou dissipation. Dans le cas des analyses en laboratoire, les conditions sont contrôlées et permettent de mesurer l'évolution de la dégradation. En revanche, les mesures en plein champs sont influencées par d'autres processus et correspondent plutôt à une cinétique de dissipation [on Plant Protection Products & their Residues (PPR)., 2010].

Les résultats de ces études permettent de définir la DT50 ou demi-vie qui correspond au temps nécessaire pour dissiper ou dégrader 50% de la quantitée initiale appliquée [Beulke & Brown, 2001]. Différentes méthodes d'ajustement permettent ainsi de déterminer la demi-vie qui sert par la suite dans la paramétrisation des modèles [Beulke & Brown, 2001]. La méthode couramment utilisée est une cinétique d'ordre 1 [Beulke & Brown, 2001] (Annexe D)

D'autres méthodes à partir de molécules marquées [Barriuso & Houot, 1996, Lerch et al., 2009a, Lerch et al., 2009b] permettent de mesurer les quantités de pesticides minéralisées, d'étudier plus en détail les processus impliqués et d'estimer la fraction de résidus liés

[Benoit et al., 2000, Gevao et al., 2000, Loiseau & Barriuso, 2002, Barriuso et al., 2008].

### 1.1.3 Autres processus intervenant dans le devenir des pesticides : volatilisation et absorption par la plante

#### 1.1.3.1 La volatilisation

La volatilisation correspond au processus physico-chimique par lequel un composé passe en phase gazeuse. La volatilisation peut être le résultat de l'évaporation de la phase liquide, la sublimation d'un solide et la désorption à partir de la matrice du sol [Bedos et al., 2002]. Elle peut avoir lieu lors du traitement et plusieurs semaines après l'application. Elle se manifeste sur sol nu ou à partir du couvert

d'une culture [Wolters et al., 2003]. La volatilisation dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques de la molécules et des conditions à la surface du sol [Yates, 2009].

Bien que les pertes par volatilisation de certaines molécules peuvent atteindre 90% des applications [Bedos et al., 2002], les transferts par volatilisation ne seront pas pris en considération dans la suite du manuscrit. En effet les molécules traitées au cours de la thèse sont peu sensibles à ce processus. Par conséquent il sera considéré négligeable pour les pesticides choisis. Cependant la volatilisation peut être intégrée de manière indirecte dans la valeur de DT50 issue de mesures en plein champs.

#### 1.1.3.2 Absorption par la plante

Après l'application de pesticide, une fraction peut être absorbée par la plante, par le feuillage ou les racines [Cunningham S. D. et al., 1997, Schroll & Kuehn, 2004, Juraske et al., 2009]. L'estimation de la quantité prélevée par les plantes est délicate et nécessite d'utiliser des molécules marquées [Lin et al., 2003, Lin et al., 2008, Grundmann et al., 2011]. Les quantités de matières actives ou métabolites prélevées par le système racinaire sont variables. Elle dépendent à la fois de la molécule et de l'espèce végétale considérée, moins de 4% pour l'atrazine jusqu'à 13% pour l'isoproturon[Lin et al., 2003, Lin et al., 2008, Grundmann et al., 2011]. Bien que non négligeable, ce processus ne sera pas traité dans la suite de la thèse, mais il sera pris en considération de manière indirecte comme pour la volatilisation.

### 1.1.4 Le transfert des pesticides

Le déplacement des pesticides dans l'environnement est intimement associé au transfert hydrique. Le mouvement des pesticides peuvent se faire soit par ruissellement, soit par lixiviation vers la zone non saturée [Corwin et al., 1999].

#### 1.1.4.1 Transfert en surface : le ruissellement

Les pesticides présents dans les premiers centimètres du sol peuvent être transférés par l'eau sous forme dissoute ou particulaire

[Bailey et al., 1974, Louchart & Voltz, 2006]. Le transfert par ruissellement va dépendre à la fois de l'état hydrique du sol, des propriétés hydrauliques de celui-ci, de l'intensité de la pluie et des caractéristiques des matières actives

[Gouy & Belamie, 1993, Gril et al., 1999, Dur et al., 1998].

#### 1.1.4.2 Transfert en profondeur : la lixiviation

Lorsque l'eau s'infiltre, elle entraîne avec elle les matières actives dissoutes dans la solution du sol [Calvet et al., 2005]. Ce transfert s'effectue sous l'action de trois processus majeurs : la diffusion moléculaire, la convection et la dispersion hydrodynamique [Calvet et al., 2005].

Le sol est un milieu multiphasique caractérisé par une forte hétérogénérité. Le sol est caractérisé par son espace poral qui correspond à l'ensemble des vides présents entre les agrégats. L'espace poral est divisé en différentes porosités selon leur géométrie, leur capacité de rétention ou leur origine [Calvet, 2003, Jarvis, 2007, Köhne et al., 2009a]. Une distinction est généralement réalisée entre une fraction de la porosité appelée microporosité et l'autre macroporosité. Selon [Jarvis, 2007], les macropores correspondent à des pores dont le diamètre est supérieur à 0,3 ou 0,5 mm avec un potentiel matriciel de l'odre de -10 à -6 cm de colonne d'eau. Dans la microporosité une partie de l'eau est immobile et ne participe pas à l'écoulement [Schoen et al., 1999b]. Le transfert des matières actives va donc dépendre de la structure du sol et de son état hydrique. Le transfert dans la microporosité est généralement considéré comme convectif-dispersif alors que la macroporosité est le lieu de transfert préférentiel par phénomène de bypass [Jarvis, 2007, Köhne et al., 2009a].

Le transfert préférentiel entraîne un déplacement plus rapide des matières actives de la surface du sol vers la zone non saturée [Tindall & Vencill, 1995, Lennartz, 1999, Schoen et al., 1999a]. Ce passage rapide vers la profondeur ne permet pas l'établissement d'un équilibre entre la solution et la phase solide du sol, ce qui tend à limiter l'impact des processus d'adsorption et de dégradation[Schoen et al., 1999a, Borggaard & Gimsing, 2008].

Les pertes par lixiviation sont majoritairement contrôlées par les processus de rétention des pesticides [Gevao et al., 2000, Arias-Estevez et al., 2008]. En effet, la rétention via les mécanismes d'adsorption entraîne un retard dans leur transfert [Boesten & van der Linden, 1991, van Beinum et al., 2006]. La rétention des matières actives se renforce avec l'augmentation du temps de contact

[van Beinum et al., 2006, Mamy & Barriuso, 2007, Walker et al., 2005], la présence d'argile [Sakaliene et al., 2007] et le contenu en matière organique

[Benoit et al., 2000, Madrigal Monarrez, 2004].

Par ailleurs, les méthodes développées pour limiter le lessivage des matières actives reposent sur l'épandage de matière organique en surface ou incorporée dans le sol [Larsbo et al., 2013, Marín-Benito et al., 2013].

## 1.2 Etat des lieux sur le devenir dans l'environnement des herbicides

L'ensemble des processus de transformation et de transfert des pesticides va interagir simultanément dans le milieu naturel. Leur comportement sera très différent en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques. Outre les usages actuels et passés, les niveaux de contamination dans les principaux compartiments (air, sol, eau) vont dépendre de ces facteurs. Dans le milieu naturel, les observations de terrain se font principalement à la parcelle et au bassin versant. Des études à plus petite échelle (batch, colonne de sol, lysimètre) permettent de compléter ces études pour mieux représenter le devenir des pesticides et hiérarchiser les processus précédemment décrits.

Dans le cadre de cette étude, certaines molécules ont été sélectionnées en fonction des applications sur la zone étudiée, des données de terrain disponibles et des possibilités de renseigner les paramètres de modélisation. Il semblait donc important de rassembler les données pour chacune de ces molécules. Deux familles d'herbicides ont été choisies pour notre étude : les phénylurées et les triazines. Une molécule est présentée par famille : l'isoproturon et l'atrazine. Un métabolite de l'atrazine, la déséthylatrazine (DEA) est également présenté. Les données sur les autres molécules étudiées, le chlortoluron et la simazine sont disponibles en annexes B et C.

### 1.2.1 Les phénylurées : l'isoproturon

Les informations disponibles dans la littérature sur l'isoproturon sont plus conséquentes que pour le chlortoluron tant par le nombre que par la diversité des études.

L'étude sur colonne permet d'approcher les conditions de transfert dans la partie superficielle (<0,8 m)[Larsbo et al., 2013]. L'étude réalisée sur le transfert dans les 20 premiers cm de sol indique des quantités exportées par lixiviation de 0.072% à 2.5 % pour un sol argileux et 0.81% à 0.97% pour un sol limoneux après trois épisodes pluvieux. La variation dans un même sol est liée à l'incorporation d'un amendement organique. [Renaud et al., 2004] étudient quant à eux le transfert dans 4 sols différents, à partir de colonnes de 30 cm de longueur. Les pertes par lixiviation mesurées au bout de deux mois varient entre 2.7 et 16.2 % des applications. Le transfert dans la subsurface est fortement influencé par l'intensité et la variation des précipitations [Pot et al., 2005].

Le suivi des pertes par lixiviation sur lysimètre à 1 m de profondeur effectué par [Brown et al., 2000] sur 4 sols différents de 1994 à 1996 indique des quantités exportées variant de 0.31 à 1.01% de la dose appliquée pour un sol argileux et 0.04 à 0.18% pour des sols limoneux et limono-sableux. Des flux lixiviés de même ordre

de grandeur sont mesurés lors d'un suivi de 4 ans (1997-2001) sur lysimètres plus profonds (2m) par [Dörfler et al., 2006], 0,13 à 0,31 % des traitements. Bien que ces informations permettent d'évaluer les pertes en isoproturon, elles ne fournissent pas d'information sur le devenir de l'isoproturon dans le sol.

Dans des travaux détaillés, [Grundmann et al., 2011], ont pu, à partir d'un suivi de molécules marquées sur lysimètres mis en culture, déterminer la répartition de la molécule dans les différentes fractions du sol et de la plante.

| pesticide | minéralisation (% App.) | volatilisation (% App.) | adsorption par la plante (% App.) | résidus extractibles (% App.) | résidus non extractibles (% App.) |
|---|---|---|---|---|---|
| Isoproturon | 2.59 à 57.95 | 0.04 à 0.37 | 2.01% à 13.65 | 13.01 à 22.57 | 22.19 à 67.44 |

Table 1.1 – Dissipation de l'isoproturon sur 4 lysimètres 56 jours après application [Grundmann et al., 2011]

Ces informations compilées dans le tableau 1.1 sont importantes pour fournir un ordre de grandeur de la dissipation de la molécule. Cependant, elles donnent une vision à très court terme, seulement deux mois après l'application.

Les études à l'échelle de la parcelle permettent de mieux prendre en compte la variabilité spatiale du milieu. [Alletto et al., 2006] ont mis en évidence la forte variabilité spatiale dans la dégradation et la formation de résidus liés en fonction de la profondeur du sol. En effet, ils rapportent des valeurs de DT50 de 11 à 223 jours en surface contre 106 à 990 jours plus en profondeur. Il en est de même pour les résidus liés qui oscillent entre 12,6 et 56% des aplications en surface et diminuent avec la profondeur de 16,2 à 3,3%. Par ailleurs, les auteurs montrent l'importance du contrôle de la dégradation par la température et l'humidité (avec la prépondérance de l'effet de l'humidité). Les pertes par drainage sur parcelles agricoles sont estimées de l'ordre de 1% par [Johnson et al., 1994].

Les informations relatives au transfert de l'isoproturon à l'échelle choisie pour cette étude, le bassin versant, sont rares dans la littérature. Le suivi le plus long répertorié concerne un bassin d'une superficie de 50 km$^2$ sur une période de 18 ans (1989-2006) [Baran et al., 2008]. Les auteurs mettent en évidence la complexité des processus impliqués dans le transfert de l'isoproturon à cette échelle spatiale. Le flux exporté est estimé à 0.6% des applications par années. Les concentrations mesurées à l'exutoire évoluent entre 0.01 et 2.5 µg/l sur l'ensemble de la chronique

et de 0.01 à 0.17µg/l en fin de chronique (de 2001 à 2006). Selon [Baran et al., 2008] deux facteurs contrôlent le transfert des molécules à l'échelle du bassin versant : les propriétés de la molécule et le transfert hydrique.

La variabilité des propriétés des matières actives telle que l'adsorption a été étudiée à l'échelle d'un bassin versant de 1.5 km² par [Coquet & Barriuso, 2002, Coquet, 2003, Coquet et al., 2004] . Les résultats soulignent la relation entre l'intensité de l'adsorption dans la partie superficielle des sols et le contenu en matière organique. Les auteurs rapportent des variations de coefficient de partition liquide solide (Kd) de 16 à 35 %. Cette variabilité se manifeste également en profondeur et dépend non seulement du contenu en matière organique mais également de la proportion d'argile [Coquet et al., 2004].

De même que les propriétés d'adsorption, [Charnay et al., 2005] illustrent la forte variabilité spatiale de la dégradation et de la formation de résidus liés. Ainsi sur 14 sols de ce même bassin versant la part moyenne de résidus liés évolue entre 58.2 et 39.6 % des applications. Il en est de même pour la DT50 qui varie dans une gamme comprise entre 34 et 294 jours. Enfin, une étude effectuée par [Blanchoud et al., 2009] sur la dissipation de l'isoproturon dans la zone non saturée reporte de fortes variabilités dans le comportement de la molécule : les Kd, 1 à 4 ($l.kg^{-1}$), la fraction minéralisée, 3 à 0,5 % de la masse appliquée, ainsi que la proportion de résidus liés, 5 à 10% de la masse appliquée.

### 1.2.2 Les triazines : l'atrazine et la DEA

L'atrazine est l'une des matières actives les plus étudiées dans la littérature. En revanche, les informations concernant son métabolite, la DEA, sont plus fragmentaires. De part la masse importante d'informations récoltées sur l'atrazine, nous proposons ici une comparaison non exhaustive avec les études disponibles dans la littérature.

Parmi les différents processus, la formation de résidus liés est incontournable pour comprendre l'évolution des pesticides sur le long terme dans les sols

[Gevao et al., 2000]. L'étude du devenir des résidus liées est complexe et nécessite des suivis sur le long terme [Barriuso et al., 2008], difficiles à mettre en place. L'atrazine comme la majorité des pesticides est sensible à ce phénomène. L'étude réalisée en batch par [Loiseau & Barriuso, 2002] met en évidence la présence de résidus liés deux mois après l'application à hauteur de 10 à 40% de la masse appliquée. Par ailleurs, ce pool de résidus est composé d'atrazine et de ces dérivés.

L'expérimentation sur colonne permet d'intégrer l'évolution du transfert associée à la lixiviation. Cette approche expérimentale renseigne ainsi sur la dissipation des matières actives dans la partie superficielle du sol.

Un suivi réalisé sur des colonnes de sol de 28 cm par [Cherrier et al., 2005] indique des pertes en atrazine proches de 7% des quantités appliquées seulement

deux mois après le traitement. Par ailleurs, l'auteur indique que la majorité du transfert se manifeste au cours du premier mois après l'application. Cette étude est complétée par un suivi des résidus liés dans les colonnes de sol. Les auteurs indiquent que 15% de la masse appliquée est stockée sous forme de résidus liés à la fin des deux mois de suivi. Par ailleurs, [Cherrier et al., 2005] mettent en évidence la formation de ce stock dans le premier mois après l'application. De plus ils rapportent un Koc de 142 (+/-13) et des valeur de DT50 de 6 à 77 jours pour l'atrazine. Ces résultats mettent en avant la forte variabilité de l'adsorption via le Koc et de la DT50 pour un même type de sol. La DEA semble également dominer dans les premiers centimètres de sols deux mois après l'application.

Des données supplémentaires sur la formation de DEA sont fournies par l'étude sur colonne de sol effectuée par [Fava et al., 2007]. Les auteurs indiquent que la DEA est le métabolite de l'atrazine le plus persistant avec une DT50 estimée à 72 jours contre 25,6 pour l'atrazine. Par ailleurs, [Fava et al., 2007] fournissent des informations sur la répartition des produits de dégradation entre la DEA et la DIA (deisopropylatrazine) dans les lixiviats. Ainsi 53% de l'atrazine appliquée est présente contre 9% de DEA et 2% de DIA.

Le lysimètre quant à lui permet d'être au plus proche des conditions de plein champs tout en affinant les connaissances sur le transfert en profondeur dans le sol des matières actives.

L'étude réalisée par [Schoen et al., 1999a] attire l'attention sur les principaux mécanismes impliqués dans le transfert de pesticide dans les sols tels que les écoulements préférentiels et les zones d'eau immobile. Ils estiment ainsi que 20% de l'eau présente dans le lysimètre est immobile et ne participe pas à l'écoulement. Par ailleurs, les auteurs indique que 60 % de l'atrazine appliquée atteint le bas du lysimètre à un mètre de profondeur deux mois et demi après l'application en surface.

[Bowman, 1991] à partir d'un suivi sur lysimètres met en évidence la différence de comportement entre la DEA et l'atrazine. En effet, la DEA apparaît plus mobile que la molécule mère.

Au vue des connaissances fragmentaires de la dissipation à long terme de l'atrazine, sa persistance ne peut être estimée. En outre, [Jablonowski et al., 2009] ont mis en lumière la présence d'atrazine dans un lysimètre 22 ans après son application. La formation de résidus liés entraîne une augmentation du temps de résidence des pesticides dans le sol. La persistance des matières actives va donc dépendre de la biodisponibilité de l'atrazine et de la capacité des microorganismes à dégrader celles-ci [Jablonowski et al., 2008, Jablonowski et al., 2010a, Jablonowski et al., 2010b]. En effet 25% de l'activité de la molécule marquée a été retrouvée, cependant seulement une infime partie a pu être identifiée comme de l'atrazine issue de l'application (0,09% de la masse appliquée). Les auteurs rapportent la présence de la

2-hydroxy-atrazine à hauteur de 1,4 %, les autres métabolites, DEA et DIA (désisopropylatrazine) étant sous la limite de détection.

Dans le cas de lysimètres végétalisés, il est possible d'estimer l'impact du couvert végétal sur les pertes par lixiviation. [Lin et al., 2003] ont comparé le comportement de l'atrazine dans des lysimètres végétalisés avec 5 espèces de graminée et sur sol nu.

Les résultats montrent que la part d'atrazine lixiviée évolue entre 2,52 et 5,55% des applications contre de 2,95 à 4,16% pour la DEA. La présence de végétaux semble favoriser la formation de métabolites par rapport au sol nu. La différence entre les flux de transpiration des différentes plantes influe sur la variabilité de la lame d'eau percolée. Les mêmes auteurs rapportent que la part d'atrazine prélevée par le système racinaire des plantes est inférieure à 4% des quantités appliquées [Lin et al., 2008]. Parmi les molécules absorbées par les plantes, les métabolites sont majoritaires au regard de la molécule mère. Par ailleurs, le stock d'atrazine non dégradée varie entre 19,0 et 44,7% de la dose totale, 25 jours après l'application. La DEA est également présente entre 6,3 à 19% des quantités appliquées. Bien que non négligeable, la part associée aux végétaux reste inférieure aux quantités lixiviées.

Les données à l'échelle parcellaire, sont souvent partielles ou lacunaires. Un suivi effectué sur une période de 4 ans par [Hall et al., 1991] atteste de pertes par lixiviation comprises entre 0,01 % à 4,69% de la masse appliquée. Les auteurs soulignent que ces pertes sont fonction de la présence ou l'absence de travail du sol. En effet, les sols labourés ont des pertes qui évoluent entre 0,01 et 0,54% de la dose appliquée contre 0,53 à 4,69 % pour les sols en non-labour.

A l'inverse les pertes en atrazine par ruissellement sont plus fortes en sol labouré : 0,01% à 0,36% contre 0,01 à 0,1 % pour les sol non labourés. Ainsi dans cette étude, la somme de la composante ruissellement et infiltration des pertes en atrazine est inférieure à 1% pour les sols labourés.

Une campagne de mesures réalisée à la parcelle dans la vallée du Po en Italie par [Persicani et al., 1995] mentionne des pertes plus importantes de 7,6 à 8,2% des applications. Cette différence peut s'expliquer en partie par le dispositif expérimental qui peut favoriser le transfert préférentiel.

Une étude plus complète réalisée par [Tasli et al., 1996] permet de réaliser un bilan plus détaillé du devenir de l'atrazine dans le premier mètre de sol après un cycle cultural. Les auteurs reportent des pertes par lixiviation de l'ordre de 0,6% des applications pour l'atrazine seule et de 5% pour la somme de l'atrazine et ses métabolite (DEA+ DIA). La répartition de l'atrazine et des métabolites restant dans le sol à la fin du cycle cultural est de 15% pour l'atrazine, 12,5% pour la DEA et la DIA et 4% environ pour les résidus liés.

Les pertes par lixiviation observées sont du même ordre que les valeurs précé-

demment rapportées par [Hall et al., 1991].

La connaissance de la dissipation à l'échelle parcellaire nécessite d'appréhender la variabilité de la dégradation. Plusieurs études effectuées sur parcelles mettent en évidence l'importance de l'historique des applications et de la répartition des populations de microorganismes sur la transformation des pesticides [Krutz et al., 2008, Jablonowski et al., 2010a, Cheyns et al., 2012].

A partir d'une large gamme d'étude [Krutz et al., 2010] ont défini des valeurs moyennes de DT50 pour l'atrazine et ses métabolites en tenant compte du caractère adapté des populations de microorganismes (tableau 1.2).

| Matière active ou métabolite | DT50 micro-organismes adaptés (jours) | DT50 micro-organismes non adaptés (jour) |
|---|---|---|
| ATRAZINE | 6 | 60 |
| DEA | 10 | 52 |
| DIA | 8 | 36 |

Table 1.2 – Dégradation en fonction de l'adaptation des populations de microorganismes [Krutz et al., 2010]

L'approche à l'échelle du bassin versant est plus complexe car elle doit tenir compte de mécanismes de transfert au delà de la parcelle comme le transfert en subsurface.

Les pertes annuelles mesurées aux l'exutoires des bassins versants varient en fonction de la géologie et du contexte agro-pédo-climatique, mais restent cependant dans une gamme de valeurs comprises entre 0,6 et 3% des quantités appliquées [Müller et al., 1997, Baran et al., 2008, Morvan et al., 2006].

La complexité des processus nécessite souvent une approche multidisciplinaire [Gutierrez & Baran, 2009] préliminaire à l'application de modèles de transfert.

A l'échelle du bassin, les sols sont souvent considérés comme des zones tampons où sont stockés et remobilisés les pesticides. Malgré l'interdiction de l'atrazine et les faibles teneurs retrouvées dans les sols agricoles, les quantités présentes dans le premier mètre de sol rapportées à l'échelle d'un bassin versant peuvent être non négligeables.[Amalric et al., 2008] reportent dans un bassin agricole de 3 $km^2$, la présence de 1,4 kg d'atrazine 0,52 kg de DEA et 0,25 kg de DIA, sept années après l'interdiction de l'usage de l'atrazine.

L'une des principales difficultés dans l'étude à l'échelle du bassin versant est la forte variabilité spatiale de la dégradation. [Charnay et al., 2005] attestent de variations de la DT50 de l'atrazine de 39 à 25 jours.

Les même auteurs rapportent des quantités minéralisées de l'ordre de 8,9 à 18,3 % de la masse appliquée et des résidus liés représentant de 42,4 à 19 % pour

les résidus liés. Selon [Loiseau et al., 2002], la forte variabilite de la formation de résidus liés dans les sols est attribuée au type de matière organique.

## 1.3 Etat des lieux sur la modélisation du transfert des pesticides dans l'environnement

La précédente partie a été consacrée à la description des processus de dissipation des pesticides dans l'environnement. Elle a mis en évidence la complexité dans la compréhension des mécanismes de dissipation et de leurs interactions avec les différents facteurs du milieu naturel. Par ailleurs, la comparaison entre les molécules ciblées a mis en lumière une grande variabilité de leur comportement dans l'environnement. Le niveau de connaissance des mécanismes de dissipation est fonction des méthodes analytiques et de la précision des mesures qui peuvent être réalisées en laboratoire ou sur le terrain. Nous avons constaté que les connaissances sur les processus restent encore fragmentaires, en particulier pour les résidus liés. En effet, peu de données expérimentales associées à la remobilisation des résidus liés sont disponibles dans la littérature. Ce constat s'expliquerait par les limites des appareils de mesure et la complexité des dispositifs expérimentaux à mettre en oeuvre.

L'état des lieux réalisé sur le devenir des pesticides a permis d'établir une hiérarchisation entre les principaux mécanismes. Trois grands processus ont ainsi été distigués : la rétention, la dégradation et le transfert. De part la complexité des interactions entre ces familles de processus et l'impact des facteurs environnementaux, une approche par modélisation est nécessaire.

La modélisation a pour principal objectif d'intégrer ces différents mécanismes de dissipation, ainsi que leur variation en fonction des conditions du milieu, et des spécificités propres à chaque molécule appliquée. Pour ce faire, les modèles de transfert de pesticides s'appuient sur une batterie de formalismes destinée à reproduire de manière simplifiée les principaux mécanismes imliqués dans le devenir des molécules. Afin de connaître le niveau actuel des connaissances en matière de modélisation, un état des lieux des principaux modèles est nécessaire.

### 1.3.1 Les principaux modèles

Le domaine de la modélisation du transfert des pesticides est caractérisé par une grande variété de modèles, tant par le nombre que par la diversité des approches utilisées. L'attention sera mise sur l'approche de type mécanistique, c'est à dire les modèles qui décrivent les processus à partir d'une base physique. Les autres méthodes par régression, indice de risque ou stochastique ne seront pas abordées

ici.

La liste des modèles présentée par la suite n'est pas exhaustive. Elle correspond en majeure partie aux modèles évalués dans le cadre du programme Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their USe (FOCUS) [FOCUS, 1996, FOCUS, 2009, FOCUS, 2010]. L'ensemble des modèles présentés dans cette partie ont pour unité spatiale la parcelle. Il ne s'agit pas ici de détailler leur fonctionnement, mais plutôt de les comparer afin de définir la meilleure approche pour notre étude. L'ensemble des principaux formalismes présents dans différents modèles est détaillé en annexe D.

Malgré un nombre conséquent de modèles recensés (tableaux1.3, 1.4, 1.5, 1.6), les formalismes utilisés pour représenter les processus de rétention et de dégradation sont relativement proches. Les modèles se distinguent essentiellement sur les formulations mathématiques choisies pour décrire le transfert de l'eau et des solutés. Parmi les 17 modèles retenus, on distingue deux groupes : les modèles dits « capacitifs » (1.5 et 1.6) et les modèles basés sur l'équation de Richards (1.3 et 1.4) dont le détail est présenté Annexe D (paragraphe D.5.1.2). Dans le cadre de cette thèse nous avons distingué un troisième groupe qui correspond aux modèles agronomiques intégrant le transfert des pesticides (tableau 1.7). Cette synthèse s'est appuyée sur les travaux de [Vanclooster & Boesten, 2000, Jarvis, 2007, Köhne et al., 2009a, Köhne et al., 2009b].

#### 1.3.1.1 Les modèles de type Richards

Les modèles de type Richards sont ceux qui possèdent les formalimes de transfert hydrique les plus raffinés et basés directement sur les lois de la physique du sol. Une comparaison plus détaillée peut être faite sur la base du transfert hydrique. En effet, tous les modèles de type Richards ne prennent pas en compte les écoulements superficiels liés au ruissellement comme PEARL, WAVE, SIMULAT ou LEACHP (1.3 et 1.4). En revanche, l'ensemble des modèles de Richards retenus dans cet état des lieux intégre le transfert préférentiel de l'eau et des solutés (nitrates ou pesticides) dans le sol. Les approches utilisées diffèrent cependant entre les modèles. De manière générale, les modèles considèrent deux à plusieurs niveaux de porosité : la microporosité avec des écoulements lents sur la base de l'équation de Richards et la macroporosité avec des écoulements plus rapides. Cette distinction permet de simuler des transferts rapides vers la zone sous-racinaire, ce qui est parfois observé sur le terrain [Brown et al., 2000, van Beinum et al., 2006].

##### Le transfert hydrique

Une première méthode, l'une des plus simples, est l'approche eau mobile/immobile. Certaines zones du sol participent à l'écoulement alors que d'autres sont considé-

rées immobiles. Cette formalisation peut être déclinée pour prendre en compte des vitesses de transfert différentes dans le sol, c'est la cas du modèle WAVE [Vanclooster et al., 2000] tableau 1.4.

La seconde méthode, appelée double porosité, consiste à décrire le transfert dans les macropores comme gravitaire. Le transfert entre la micro et la macroporosité se fait alors selon une différence de charge hydraulique pondérée par un coefficient de masse (annexe D paragraphe D.5.1.2). Ce formalisme est utilisé dans la majorité des modèles de type Richards. Il est représenté dans les tableaux (1.3 et 1.4) par la « dénomination double porosité écoulement gravitaire ».

La troisième méthode, dite à double perméabilité, considère que le transfert dans la macroporosité se fait selon la relation de Richards. Seul le modèle Hydrus-1D [van Genuchten et al., 2012], parmi les différents modèles sélectionnés, utilise ce formalisme (annexe D paragraphe D.5.1.2).

Le type de formalisme utilisé pour décrire le transfert préférentiel a des conséquences directes sur le transport des pesticides dans la macroporosité. Le transfert des molécules dans la microporosité est basé sur l'équation de convection dispersion, commune aux différents modèles (annexe D paragraphe D.5.1.2).

### L'adsorption

Contrairement au transfert hydrique, la variabilité des formalismes concernant l'adsorption est plus réduite. Parmi l'ensemble des modèles (tableaux 1.3 et 1.4), une distinction est faite entre les sites où l'adsorption est à l'équilibre et les sites en non-équilibre. L'adsorption à l'équilibre est décrite soit de manière linéaire avec un coefficient de partition (Kd ou Koc), soit de manière non linéaire par l'intermédiaire du formalisme de Freundlich ou Langmuir. Le détail de ces formalisations mathématiques est présenté annexe D paragraphe D.1.

La prise en considération des processus de sorption en non-équlibre est relativement similaire pour l'ensemble des modèles. Elle se base sur une cinétique d'ordre 1 (annexe D paragraphe D.2). Une distinction est à faire pour le modèle Agriflux qui utilise une double cinétique : l'une pour l'adsorption l'autre pour la désorption. La formation de résidus liés est également prise en compte selon une cinétique d'ordre 1. Le modèle RZWQM [Malone et al., 2004a] possède également ce type de formalisme parmi les modèles ici présents.

Comme nous avons pu le voir lors de l'état des lieux sur les processus de dissipation, la compréhension des phénomènes de rétention et de remobilisation des pesticides reste encore fragmentaire. Les paramètres nécéssaires pour renseigner les modèles, en particulier les constantes de cinétique d'adsorption sont difficiles à mesurer. Les mesures étant rares, ces paramètres sont souvent définis par inversion ou calage.

| Modèles | PEARL | MACRO | RZWQM | HYDRUS-1D |
|---|---|---|---|---|
| Références | 1,2 | 3 | 4 | 5 |
| Transfert hydrique microporosité | Equation de Richards | Equation de Richards | Equation de Richards | Equation de Richards |
| Transfert des solutés | convection dispersion | convection dispersion | convection dispersion | convection dispersion |
| Ecoulements préférentiels | Approche géométrique + transfert gravitaire | double porosité écoulement graviatire | double porosité écoulement graviatire | double perméabilité équation de Richards |
| Ruissellement | non | oui | oui | oui |
| Sorption à l'équilibre | Freundlich | Freundlich | Freundlich + linéaire | Freundlich + linéaire + Langmuir |
| Sorption en non-équilibre | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre 1 + processus résidus liés | cinétique d'ordre 1 |
| Dégradation | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité |
| Prélèvement par la plante | oui | oui | oui | oui |
| Volatilisation | oui | non | oui | oui |

TABLE 1.3 – Récapitulatif des princpaux modèles de trasnfert avec un transfert hydrique mécanistique I ; [Leistra et al., 2001, Tiktak et al., 2012][1,2] ; [Larsbo & Jarvis, 2003][3] ; [Malone et al., 2004a][4] ; [van Genuchten et al., 2012][5]

#### La dégradation

La dégradation est décrite de manière identique pour l'ensemble des modèles. Elle se fonde sur une cinétique d'ordre 1 associée à la demi-vie de la matière active (cf. annexe D paragraphe D.4.1). L'effet des facteurs environnementaux tels que la teneur en eau ou la température sont pris en compte de manière relativement similaire entre les modèles : sur la base de lois empiriques pour la teneur en eau et la loi d'Arrhénius pour la température.

Cette approche de la dégradation est simple. Elle est cependant limitée pour intégrer la dynamique des populations de microorganismes. D'autres formalismes plus raffinés existent comme le modèle de Gompertz ou de type cinétique de Mono (cf. annexe D paragraphe D.2 et D.3). Ces derniers nécéssitent cependant un nombre de paramètres plus important, plus difficiles à renseigner.

Les autres processus tels que l'absorption racinaire n'est pas pris en compte dans SIMULAT. De la même manière la volatilisation n'est pas intégrée par MACRO et WAVE. Bien que ces processus ne soient pas présents dans tous les modèles, ils peuvent être intégrés de manière indirecte à partir de la valeur de la demi-vie de la molécule. En effet, la demi-vie est souvent définie à partir de la mesure de la dissipation à la parcelle de façon à mieux intégrer les conditions du milieux.

#### Bilan intermédiaire

La comparaison des modèles à base Richard permet de mettre en évidence des modèles généralistes comme WAVE [Vanclooster et al., 2000],

SIMULAT [Aden & Diekkrüger, 2000], LEACHP [Dust et al., 2000], AGRIFLUX [Larocque et al., 1998] et des modèles plus spécialisés comme

PEARL [Leistra et al., 2001] pour la volatilisation, MACRO [Jarvis et al., 2000] et

HYDRUS-1D [van Genuchten et al., 2012] pour le transfert dans la macroporosité et RZWQM [Wauchope et al., 2004] pour les techniques d'application et les processus de rétention (la formation de résidus liés). En dépit de ces spécificités, les modèles partagent des formalismes très proches pour simuler la rétention et la dégradation des matières actives.

### 1.3.1.2 Les modèles de type capacitif

Les modèles capacitifs reposent sur un formalisme qui consiste à décrire le sol comme une succession de réservoirs. Suite à un apport d'eau par précipitation ou irrigation, le réservoir superieur se remplit jusqu'à atteindre son seuil maximal (généralement la capacité au champ), puis un drainage est généré vers la couche inférieure. Chaque réservoir est caractérisé par une série de paramètres tels que : l'humidité à la capacité au champ, l'humidité au point de flétrissement,

| Modèles | WAVE | SIMULAT | LEACHP | Agriflux |
|---|---|---|---|---|
| Références | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Transfert hydrique microporosité | Equation de Richards | Equation de Richards | Equation de Richards | Equation de Richards (simplifiée) |
| Transfert des solutés | convection dispersion | convection dispersion | convection dispersion | convection dispersion |
| Ecoulements préférentiels | prise ne compte indirecte approche eau mobile/immobile | double porosité écoulement graviatire | double porosité écoulement graviatire | double porosité écoulement graviatire |
| Ruissellement | non | non | non | oui |
| Sorption à l'équilibre | Freundlich | Freundlich | Freundlich+ linéaire | Linéaire |
| Sorption en non-équilibre | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre 1 | double cinétique d'ordre 1 |
| Dégradation | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ humidité |
| Prélèvement par la plante | oui | non | oui | oui |
| Volatilisation | non | non | oui | oui |

TABLE 1.4 – Récapitulatif des princpaux modèles de trasnfert avec un transfert hydrique mécanistique II) ; [Vanclooster et al., 2000][6] ; [Aden & Diekkrüger, 2000][7] ; [Dust et al., 2000][8] ; [Larocque et al., 1998][9]

l'humidité résiduelle, la densité apparente [Carsel et al., 1985, Nicholls et al., 2000, Klein et al., 1997].

Cette formulation a été très largement utilisée dans les premiers modèles de transfert développés dans les années 1980 : comme PRZM ou

LEACHM [Carsel et al., 1985, Hutson & Wagenet, 1989]. Elle a l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre et nécessite moins de paramètres par rapport aux modèles à base physique.

De même, les modèles capacitifs se distinguent sur la base du transfert hydrique. En effet, seulement deux d'entre eux prennent en considération le transfert de surface, GLEAMS [Rekolainen et al., 2000]et PRZM2 [Trevisan et al., 2000a]. Par ailleurs, seuls deux modèles PLM [Nicholls et al., 2000] et CRACK_NP

[Armstrong et al., 2000] prennent en compte le transfert préférentiel.

Pour la majorité des modèles capacitifs, le transfert des solutés se fait dans la microporosité selon un formalisme assimilable dans certaines conditions à l'équation de convection dispersion [Van Der Ploeg et al., 1995].

Par ailleurs, les formalismes d'adsorption en équilibre sont moins rafinés que dans les modèles de type Richards. En effet, l'adsorption linéaire est le seul formalisme pour 50% des modèles présents dans les tableaux (1.5 et 1.6).

L'adsorption en non équilibre est également nettement moins représentée, seul le modèle PELMO [Klein et al., 1997] intègre ce formalisme.

De même, la dégradation est simulée de manière identique entre les différents modèles capacitifs.

Enfin, seuls deux modèles prennent en compte la volatilisation PRZM2

[Trevisan et al., 2000b] et PELMO [Klein et al., 1997, Klein et al., 2000].

Bien que les modèles capacitifs soient plus faciles à renseigner que les autres, ils sont souvent limités dans leurs simulations par la présence d'écoulements préférentiels. Certains d'entre eux comme PRZM et PELMO sont encore utilisés dans le cadre de FOCUS, car ils ont fait l'objet de nombreuses évaluations qui ont permis de constituer un jeu de paramètres robuste.

#### 1.3.1.3 Les modèles agronomiques

L'intérêt des modèles agronomiques réside dans leur représentation détaillée de la plante et des pratiques agricoles. Dans le cadre de la simulation de pesticides, de tels modèles permettraient d'intégrer de manière approfondie l'impact de pratiques agricoles telles que le labour, le couvert du sol ou les techniques de traitement. Les modèles de transfert présentés dans la partie précédente sont pour l'essentiel focalisés sur le transfert dans le sol. La plante est seulement simulée à partir de formalismes très simplifiés.

Les modèles agronomiques retrouvés dans la littératures sont présentés tableau 1.7. Parmi les différents modèles, la dissipation est intégrées dans leur structure

| Modèles | CRACK-NP | GLEAMS | PELMO |
|---|---|---|---|
| Références | 10 | 11 | 12 |
| Transfert hydrique | capacitif | capacitif | capacitif |
| Transfert des solutés | convection microporosité difusion dans la macroporosité | pseudo convection dispersion | pseudo convection dispersion |
| Ecoulements préférentiels | infiltration Philip Loi de Poiseuil | non | non |
| Ruissellement | non | oui | non |
| Sorption à l'équilibre | linéaire + Freundlich | linéaire | Freundlich+ facteur temporel |
| Sorption en-non équilibre | non | non | cinétique d'ordre 1 |
| Dégradation | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre1 +facteur température+ facteur humidité |
| Prélèvement par la plante | non | oui | oui |
| Volatilisation | non | non | oui |

TABLE 1.5 – Récapitulatif des principaux modèles avec un transfert hydrique capacitif I) ; [Armstrong et al., 2000][10] ; [Rekolainen et al., 2000][11] ; [Klein et al., 2000][12] ; [Nicholls et al., 2000][13]

| Modèles | PLM | PRZM2 | VARLEACH |
|---|---|---|---|
| Références | 13 | 14 | 15 |
| Transfert hydrique | capacitif | capacitif | capacitif |
| Transfert des solutés | pseudo convection dispersion | pseudo convection dispersion | pseudo convection dispersion |
| Ecoulements préférentiels | modèle eau mobile/immobile | non | non |
| Ruissellement | non | oui | non |
| Sorption à l'équilibre | linéaire | linéaire | linéaire + facteur temporel |
| Sorption en non-équilibre | non | non | non |
| Dégradation | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité | cinétique d'ordre 1 +facteur température+ facteur humidité |
| Prélèvement par la plante | oui | oui | oui |
| Volatilisation | non | oui | non |

TABLE 1.6 – Récapitulatif des principaux modèles avec un transfert hydrique capacitif ; [Trevisan et al., 2000a][14] ; [Trevisan et al., 2000b][15] ;

interne pour EPIC, CERES et DAISY. Le transfert des pesticides est quant à lui externalisé pour le modèle WOFOST [Boogaard et al., 2013].

Comme pour les autres modèles, ces derniers se distinguent essentiellement par les formalismes du transfert hydrique. Peu de résultats d'étude du transfert des pesticides ont été recensés pour les modèle CERES, DAISY et EPIC en revanches les étude effectuées avec PEARL sont plus nombreuses.

| modèles | CERES | EPIC | DAISY | Wofost (couplé à PEARL) |
|---|---|---|---|---|
| référence | 17 | 18 | 19 | 1,2 |
| transfert hydrique | capacitif | capacitif | Equation de Richards | Equation de Richards |
| transfert des solutés | pseudo convection dispersion | convection | convection dispersion | convection dispersion |
| écoulement préférentiel | modeèle eau mo-bile/immobille | non | double porosité écoulement graviatire | Approche géométrique + transfert gravitaire |
| ruissellement | non | oui | non | non |
| Sorption à l'équilibre | Freundlich | linéaire | linéaire, Freundlich, Langmuir | Freundlich |
| Sorption en non équilibre | non | non | cinétique d'ordre1 | cinétique d'ordre1 |
| dégradration | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre 1 | cinétique d'ordre1 +facteur tempéra-ture+ | cinétique d'ordre1 +facteur tempéra-ture+ |
| prélèvement par la plante | oui | _ | facteur humidité | facteur humidité |
| volatilisation | non | non | non | oui |

Table 1.7 – Récapitulatif des modèles agronomiques comprenant le transfert des pesticides ; [Gerakis & Ritchie, 1998][17] ; [Sabbagh et al., 1992][18] ; [Hansen et al., 2012][19] ; [Leistra et al., 2001, Tiktak et al., 2012][1,2]

En effet, les modèles agronomiques nécessitent un plus grand nombre de paramètres en particulier sur les pratiques agricoles, qui ne sont pas toujours dispo-

nibles.

## 1.4 Modélisation à l'échelle du bassin versant

Les modèles précédemment présentés ont été développés pour être appliqués à l'échelle de la parcelle. D'autres modèles ont été développés pour l'application au bassin versant et prennent en compte des processus de transfert vers les eaux souterraines et les rivières. Nous proposons dans cette partie du chapitre de faire un bref état des lieux sur les modèles utilisés à l'échelle du bassin versant. Comme pour la modélisation à l'échelle de la parcelle, de nombreuses approches existent pour appréhender la modélisation du transfert des pesticides :

— l'approche mécanistique [Boithias et al., 2011, Parker et al., 2007] ;
— l'approche statistique[Payraudeau & Gregoire, 2012, Ghafoor et al., 2013] ;
— des approches combinées pour l'aide à la décision [Gascuel-Odoux et al., 2009, Salmon-Monviola et al., 2011, Trépos et al., 2012].

Une grande variété de modèles existe. Nous focaliserons notre attention sur la manière dont les modèles mécanistiques intègrent l'impact des pratiques agricoles dans le transfert des matières actives.

### 1.4.1 Les principaux modèles de transfert à l'échelle du bassin versant

Un nombre important de modèles est disponible dans la littérature, cependant peu d'entre eux intègrent de manière détaillée les pratiques agricoles. Par ailleurs, peu d'études comparatives de modélisation à l'aide de modèles agronomiques à l'échelle des bassins versants ont été répertoriées dans la littérature. L'analyse la plus détaillée a été effectuée par [Mottes et al., 2014]. Les principaux modèles mécanistiques comparés par ces auteurs sont regroupés dans le tableau 1.8. Sur 6 modèles mécanistiques répertoriés, 4 d'entre eux sont directement couplés à des modèles agronomiques fonctionnant à l'échelle parcellaire.

[Mottes et al., 2014] ont ainsi réalisé une classification des modèles en fonction du niveau d'intégration de l'effet des pratiques agricoles sur le transfert des molécules : tant sur le nombre de processus pris en compte que sur le raffinement du formalisme. Les auteurs ont comparé les modèles sur la base de trois pratiques agricoles :

— les techniques d'application ;
— le labour ;
— la prise en compte du mulch.

Parmi les 6 modèles présentés dans le tableau 1.8, SWAT et HSPF sont les modèles qui prennent le plus de processus en considération, tout en intégrant l'impact des

| Modèles à l'échelle du bassin versant | Modèles de transfert de pesticide à l'échelle parcellaire | Modèles agronomiques à l'échelle parcellaire |
|---|---|---|
| annAGNPS [Yuan et al., 2006] | CREAMS [Gouy & Belamie, 1993] | EPIC [Stockle et al., 1992] |
| geoPEARL [Nie et al., 2002] ; [Van der Linden et al., 2003] | PEARL [Leistra et al., 2001] | WOFOST [Boogaard et al., 2013] |
| HSPF [Wang et al., 2000] | PRZM [Carsel et al., 1985] ; [Trevisan et al., 2000b] | générique |
| MIKE SHE [Fauser et al., 2008] | MIKE SHE + MACRO/DAISY [Jarvis et al., 1994] ; [Hansen et al., 2012] | DAISY [Hansen et al., 2012] |
| MHYDAS [Lagacherie et al., 2010] | inclue dans le modèle | aucun |
| SWAT [Luo & Zhang, 2009] ; [Boithias et al., 2011] | GLEAMS [Rekolainen et al., 2000] | EPIC |

TABLE 1.8 – Les principaux modèle appliqués à l'échelle de bassin versant associés à un modèle agronomique [Mottes et al., 2014]

pratiques agricoles sur le transfert des pesticides. Par ailleurs, les auteurs ont comparé les modèles à l'échelle des bassins versants avec les modèles à l'échelle de la parcelle. Selon [Mottes et al., 2014], les modèles à l'échelle de la parcelle comme GLEAMS [Rekolainen et al., 2000] ou RZWQM [Malone et al., 2004b] ont une meilleure prise en compte des pratiques agricoles que les modèles à l'échelle du bassin versant. Cet état des lieux dresse une première évaluation du niveau de prise en compte des pratiques agricoles sur la modélisation du transfert à l'échelle du bassin versant.

### 1.4.2 Etat des lieux sur la modélisation du transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant sur le long terme

Dans cette partie notre principal objectif est de réaliser un premier inventaire de la modélisation du transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant sur le long terme. Nos critères de sélection ont porté majoritairement sur la durée de la simulation et l'utilisation de modèles mécanistiques.

Parmi les différents résultats obtenus, 18 articles répondaient aux critères fixés précédement. Ces différentes études sont regroupées dans le tableau 1.9. L'analyse de ces articles a mis en lumière une forte variabilité des échelles temporelles considérées. En effet, les durées de simulation évoluent de 6 mois à 67 ans. Afin de pouvoir distinguer les différentes études entre elles, nous avons effectué une classification basée sur la durée des simulations. Nous avons ainsi distingué trois catégories : les études inférieures à 5 ans, inférieures à 10 ans et supérieures ou égale à 10 années.

Les études inférieures à 5 ans concernent des thématiques spécifiques telles que : le transfert préférentiel dans la macro-porosité [Christiansen et al., 2004], ou par drainage [Tediosi et al., 2012, Tediosi et al., 2013] ; le transfert rapide en surface lors de crues [Rabiet et al., 2010] ; l'effet de l'occupation du territoire sur le transfert des matières actives. [Barra et al., 2000, Leu et al., 2004].

Les études supérieures à 5 années permettent de réaliser une évaluation plus précise des modèles sur le long terme. [Rosenbom et al., 2009] montrent ainsi les difficultés rencontrées lors de l'évaluation du module MACRO [Jarvis, 1995] sur le long terme. En effet, ces mêmes auteurs rapportent une grande sensibilité du modèle à la paramétrisation utilisée. [Rosenbom et al., 2009] reportent que les résultats du modèle peuvent varier de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux données observées. Enfin, [Rosenbom et al., 2009] démontrent l'intérêt et la nécessité d'intégrer l'adsorption en non équilibre pour simuler le devenir des pesticides sur le long terme. [Zanardo et al., 2012] ont mis en place une méthode simplifiée de modélisation du transfert des pesticides sur le long terme. Ces auteurs, indiquent que le comportement de pesticides peut être appréhendé de manière pertinente à

| Durées | inférieure à 5 ans | inférieure à 10 ans | 10 ans et plus |
|---|---|---|---|
| Nombre d'études | 10 | 3 | 5 |
| Réf. | [Leu et al., 2004], [Christiansen et al., 2004], [Fauser et al., 2008], [De Bruyn et al., 2006], [Barra et al., 2000], [Tediosi et al., 2012], [Tediosi et al., 2013], [Bach et al., 2010], [Rabiet et al., 2010], [Farlin et al., 2013]. | [Rosenbom et al., 2009], [Vazquez-Amabile et al., 2006], [Zanardo et al., 2012]. | [Boithias et al., 2011], [Dong et al., 2010], [Eason et al., 2004], [Gigleux, 2009], [Lerch et al., 2011]. |

TABLE 1.9 – Récapitulatif d'applications de modèle au bassin versant

l'aide d'un modèle de transfert simplifié.

Parmi l'ensemble des articles ou thèses sélectionnés, les études supérieures à 10 ans ont retenu notre attention. Sur 5 applications de longue durée répertoriées, seules trois d'entre elles ont été confrontées aux observations [Boithias et al., 2011, Lerch et al., 2011].

Malgré l'absence d'observations, des informations peuvent être mises en avant. En effet, les résultats obtenus par [Dong et al., 2010] indiquent que 97% du DDT simulé est dégradé au bout de 67 années de simulation, et près de 99,8% de la fraction non dégradée simulée, reste stockée dans le sol.

Pour les études en présence d'observations, ils nous a semblé intéressant de comparer les quantités de pesticides exportées simulées et observées à l'exutoire du bassin versant. Les simulations à long terme effectuées par [Lerch et al., 2011] nous permettent d'apréhender les quantités exportées à la sortie du bassin versant tableau 1.10.

Dans le cadre de l'étude de [Vazquez-Amabile et al., 2006], les quantités appliquées en atrazine ont été estimées à partir de la dose moyenne utilisée (1,45 Kg/ha). Les résultats du modèle ont été confrontés aux observations et sont présentées dans le tableau 1.10. Les quantités exportées à l'exutoire du bassin observées et simulées sont inférieures à 1% des quantités appliquées, mise à part pour la première année de simulation. Par ailleurs, ces mêmes auteurs indiquent que les périodes et les quantités appliquées ont été des facteurs clés lors de la calibration du modèle. Ce constat souligne l'importance de connaître les calendriers et les doses d'application pour renseigner les modèles.

| Années | Observation (%) | Simulation avec SWAT(%) |
|---|---|---|
| 2000 | 1.15 | 1.55 |
| 2001 | 0.82 | 0.44 |
| 2002 | 0.58 | 0.29 |
| 2003 | 0.77 | 0.87 |
| moyenne | 0.83 | 0.79 |

Table 1.10 – Quantité annuelle d'atrazine exportée observée et simulé avec SWAT (% de la masse totale appliquée)[Vazquez-Amabile et al., 2006]

La démarche proposée par [Lerch et al., 2011] sur un autre bassin versant est complémentaire. En effet, les auteurs ont utilisé des données d'application et des chroniques de concentration mesurées à l'exutoire du bassin, pour estimer avec SWAT les quantités exportées.

Parmi les études long terme supérieures à 10 ans, les résultats obtenus sur le bassin de la Save par [Boithias et al., 2011] indiquent que dans ce contexte, le transfert des pesticides peut s'effectuer majoritairement pendant les périodes de

crue et représente 61 à 51% des quantités de métolachlore ou de trifluraline appliquée. De tels mécanismes sont difficiles à modéliser car ils nécessitent une bonne simulation du transfert rapide à la surface du sol sur l'ensemble du bassin.

L'étude la plus raffinée parmis les simulations à long terme a été réalisée à l'échelle d'un bassin versant hydrogéologique par [Gigleux, 2009]. Cette étude éffectuée sur une période de 21 ans se base sur un couplage entre un modèle de transfert de pesticide à la parcelle et un modèle de transfert dans la zone non saturée et la nappe [Gigleux, 2009]. L'auteur a éffectué deux couplages, un premier entre AGRIFLUX [Larocque et al., 1998] et le modèle MARTHE [Thiery & Amraoui, 2001, Golaz et al., 2003]et un second entre le modèle MACRO [Jarvis, 1995] et MARTHE. Les résultats de cette étude mettent en évidence la difficulté du modèle à reproduire la dynamique d'évolution de l'atrazine malgré une bonne simulation du transfert des nitrates. Malgré une différence dans la dynamique, les niveaux de concentrations simulés à l'exutoire, (ici une source) restent dans le même ordre de grandeur que les observations. Enfin l'intercomparaison réalisée par [Gigleux, 2009] entre les résultats obtenus avec MACRO et AGRIFLUX montrent que des formalismes de transfert hydrique préférentiels différents donnent des résultats sur le transfert de l'eau et des pesticides très contrastés.

Parmi les différents articles associés à des simulations à long terme, seule une étude évoque l'évolution des stocks de pesticides dans les sols [Dong et al., 2010]. A notre connaissance nous n'avont pas trouvé de simuation longue durée du stock de pesticide dans les sols associé à des observations.

## 1.5 Justification du choix de développement d'un module de transfert de pesticide

Ce chapitre a été l'occasion de mettre en évidence la complexité des intéractions entre processus impliqués dans le devenir des pesticides dans les sols. La difficulté d'appréhender la complexité du transfert des pesticides dans sa globalité et la compréhension encore fragmentaire des mécanismes de rétention tels que la formation de résidus liés renforce l'intérêt d'une approche par modélisation.

Malgré une grande diversité des modèles, les formalismes associés à la rétention et la transformation des pesticides sont relativement similaires d'un modèle à l'autre. Seuls les formalismes en lien avec le transfert hydrique en surface et les écoulements préférentiels dans le sol permettent de faire une distinction nette entre les modèles. Les mécanismes de transfert préférentiels pouvant représenter dans certains contextes agro-pédo-climatiques une voie préférentielle de transfert [Boithias et al., 2011]. Le nombre important et la forte variabilité des paramètres nécéssaires aux modèles, soulèvent la question de la spatialisation de la donnée à

l'échelle du bassin versant [Coquet & Barriuso, 2002, Hansen et al., 2007].

Les pratiques agricoles peuvent influer sur le transfert des pesticides. Elles peuvent être prisent en compte grâce aux modèles agronomiques. Ces derniers simulent également l'évolution du stock de matière organique dans les sols, principal réservoir impliqué dans la rétention des molécules.

La mise en oeuvre de tels modèles nécessite de renseigner un nombre important de pramètres et de données d'entrée sur les pratiques agricoles. Dans le cadre du Programme de Recherche Interdisciplinaire sur l'Environnement de la Seine, la modélisation du transfert des nitrates à l'échelle du bassin versant de la Seine est réalisée par l'intermédiaire d'un couplage entre le modèle agronomique STICS [Brisson et al., 1998] (Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard) et un modèle hydrogéologique MODCOU [Ledoux et al., 2007]. Ces études montrent la nécessécité de renseigner les pratiques agricoles et le suivi de la contamination dans le milieu (eau sol). Dans un soucis d'homogénéité et de cohérence, il a été choisi d'utiliser le modèle STICS comme support pour le transfert des pesticides. Ce choix est conforté par l'étude comparative des modèles de transfert. En effet, elle met en évidence une ressemblance dans les formalismes spécifiques à la dissipation des pesticides (sorption et dégradation) entre les modèles.

La connaissance détaillée des informations agro-pédo-climatiques recueillis sur le bassin expérimental de l'Orgeval, associée à une connaissance détaillée des pratiques phytosanitaires motive le choix de l'intégration d'un module de transfert des phytosanitaires dans le modèle agronomique STICS. Ce choix est non seulement conforté par la présence de mesures de la contamination à long terme sur le bassin mais également par une longue expérience acquise sur le modèle agronomique dans le cadre de la simulation des nitrates sur le bassin de la Seine.

# Chapitre 2

# Développement et intégration du module de transfert de pesticides PeStics dans le modèle agronomique STICS

Ce chapitre a pour objectif de présenter la genèse et l'implémentation du module de transfert de pesticides PeStics, au sein du modèle agronomique STICS (Simulateur mulTIdisciplinaire pour les Cultures Standard). Le choix des formalismes du module et leur intégration dans le modèle STICS sont détaillés tout au long du chapitre.

## 2.1 Le modèle agronomique STICS : contexte général

Le modèle STICS, créé en 1996 par [Brisson et al., 1998] a été très largement utilisé dans le cadre du Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine (PIREN Seine), plus particulièrement en relation avec le modèle hydrogéologique MODCOU [Gomez, 2002, Ledoux et al., 2007, Philippe et al., 2011, Bellier, 2013]. Par ailleurs, le modèle STICS à déjà fait l'objet de travaux préliminaires dans l'implémentation d'un module de transfert de pesticides [Rat et al., 2006a].

### 2.1.1 Contexte général

Dans la partie suivante sont présentés le fonctionnement général du modèle agronomique STICS et les réflexions préalables à l'implémention du module de

transfert de pesticides : PeStics.

STICS est un modèle de simulation de cultures annuelles et pérennes à pas de temps journalier [Brisson et al., 1998].

Les premiers développements du modèle ont été réalisés en 1996, à l'unité de bioclimatologie de l'INRA d'Avignon (Agroclim), avec l'appui de l'unité d'Agronomie de l'INRA de Laon (Agroimpact). Les principales qualités du modèle résident dans :

— sa généricité et son adaptabilité à de nombreuses cultures (blé, maïs, soja, sorgho, lin, prairies, tomate, betterave, tournesol, pois, colza, fraisier, carotte, laitue, vigne ;
— sa robustesse, capacité à simuler des conditions pédoclimatiques variées sans générer de biais importants ;
— sa modularité, possibilité d'ajouter de nouveaux modules (volatilisation de l'ammoniac, fixation symbiotique de l'azote, mulch végétal, sols caillouteux, résidus organiques multiple dans la dernière version).

La modularité a pour objectif de faciliter les évolutions et les développements au sein du modèle. Les différentes qualités évoquées ci-dessus ont conduit de nombreux instituts techniques ou de recherche (CETIOM, ARVALIS, IRSTEA, UPMC, CIRAD) à choisir STICS comme principal outil de modélisation ou association avec des outils plus spécifiques à un champ de compétence donnée (hydrologie, hydrogéologie, climat, économie).

### 2.1.2 Les applications du modèle STICS

Le modèle agronomique STICS a fait l'objet de nombreuses évaluations :

— à l'échelle de l'exploitation agricole [Beaudoin et al., 2008] ;
— sur la base de différentes méthodologies de calibrations [Guillaume et al., 2011] ;
— couplé avec d'autres modèles [Gervois et al., 2008, Ledoux et al., 2007] ;
— évalué à de longues chroniques de suivi agronomique [Constantin et al., 2010] ;
— comparé avec d'autres modèles agronomiques [Palosuo et al., 2011].

Des améliorations du modèle ont permis la prise en compte de cultures pérennes comme la prairie permanente ou la vigne [Garcia de Cortazar Atauri, 2006]. Les derniers développements réalisés sur le modèle permettent de prendre en compte l'effet de certaines maladies sur le développement du couvert végétal des cultures [Caubel et al., 2012].

## 2.2 Fonctionnement général du modèle

Le fonctionnement général de STICS est illustré dans la figure 2.2.1. A partir de données climatiques, d'itinéraires techniques, des carctéristiques du sol et de

la culture considérée, le modèle simule des variables agronomiques (rendement, croissance de la plante) et environnementales (transfert hydrique, lessivage des nitrates, pertes vers l'atmosphère). L'objet simulé est la parcelle agricole pour laquelle on peut définir de façon déterministe un milieu physique et un itinéraire technique homogènes. Les formalismes utilisés dans le modèle reposent le plus souvent sur des analogies connues, ou sur la simplification de formalisations plus complexes issues de la littérature. La limite du modèle est l'atmosphère et la borne inférieure correspond à l'interface sol/sous-sol (figure 2.2.1).

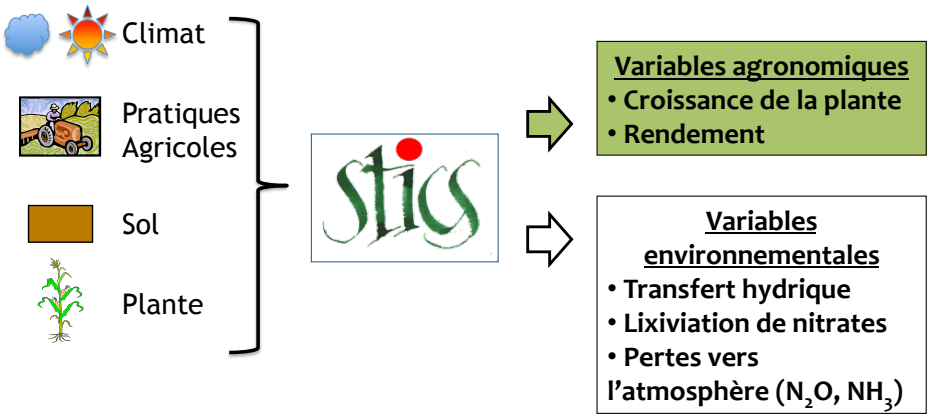



FIGURE 2.2.1 – Fonctionnement global du modèle de culture STICS

STICS est structuré de manière modulaire, où chacun des modules correspond à un mécanisme spécifique comme la croissance, l'élaboration du rendement ou le transfert hydrique. Une brève description des principaux mécanismes simulés par STIC est proposée par la suite. Le détail des formalismes n'est pas présenté dans cette thèse, mais il est disponible dans l'ouvrage « Conceptual basis, formalisations and parametrization of the STICS crop model » [Brisson et al., 2009]. Seules les parties du modèle en lien direct avec le développement du module de transfert de pesticides PeStics seront détaillées.

### 2.2.1 Le développement de la plante

Dans STICS, le développement de la plante est contrôlé par différents stades phénologiques qui pilotent au cours de la simulation la croissance végétative et le remplissage des fruits ou des grains. Les premiers stades de développement, du semis à la levée sont décrits sur un système basé sur une somme de températures. Lorsqu' un seuil est atteint, le processus physiologique débute : la germination puis l'élongation des racines, des tiges et des feuilles au cours de la levée. Le développement post levée se fait sur la base d'unités de développement dérivées du concept de degrés-jour.

#### 2.2.1.1 La croissance aérienne

Dans STICS le module croisance aérienne gère la croissance du feuillage et de la biomasse. Le taux de couverture du sol par les feuille est calculé en fonction d'une courbe aux caractéristiques assymptotiques qui tend vers un taux de recouvrement maximum. La biomasse est quant à elle définie en fonction du rayonnement intercepté et de l'éfficience de la plante à le convertir en matière organique.

#### 2.2.1.2 La croissance racinaire

La croissance racinaire dans le modèle STICS est déconnectée de la croissance aérienne. Les racines dans le modèle sont considérées simplement pour leur rôle d'absorbeur d'eau et d'azote. Le modèle calcule à la fois la croissance racinaire et la densité des racines. La vitesse de croissance des racines est proportionelle à la température. Elle est modulée en fonction de l'humidité du sol et de la densité apparente qui permet de définir une contrainte à la pénétration des racines. D'une manière générale STICS module la croissance de la plante en fonction de facteurs environnementaux par l'intermédiaire d'indices de stress hydrique et azoté.

### 2.2.2 Le rendement

L'élaboration du rendement dans STICS vise à simuler la quantité de biomasse qui va être intégrée dans les organes récoltés. Le nombre d'organes récoltés est fixé pendant une phase de latence qui précède le remplissage des grains. Il est déterminé en fonction de la croissance de la plante lors de la période végétative et des caractéristiques génétiques de la culture. Le nombre de grains peut être limité par l'effet du gel. La matière sèche accumulée dans les grains est définie par l'intermédiaire d'un indice de récolte. La quantité d'azote présente dans les grains est ainsi proportionnelle à la quantité d'azote dans la biomasse aérienne de la plante.

### 2.2.3 La température du sol et de la plante

La température du sol et de la culture sont des paramètres clés impliqués dans la croissance de la plante, l'élaboration du rendement ou la minéralisation de la matière organique. La température de la plante peut être déterminée : soit par une approche simplifiée du bilan radiatif, soit par une approche empirique. Les deux approches sont basées sur une estimation du flux de chaleur sensible, à partir du rayonnement global et de l'évaporation [Seguin & Itier, 1983]. La température du sol est ensuite calculée en utilisant la moyenne et l'amplitude journalière de la température de la culture. La répartition de la température dans le profil de sol est basée sur le formalisme de McCann [McCann et al., 1991] où la diffusivité thermique est considérée indépendante du contenu en eau du sol.

### 2.2.4 Intéraction entre techniques culture et sol

Une partie importante du modèle agronomique est dédiée aux pratiques culturales. STICS simule différents travaux du sol tels que : le labour, les travaux supperficiels et les apport d'amendements organiques. Par ailleurs, le modèle intègre la fertilisation azoté en fonction du calendrier d'application, du type d'engrais et de la dose apportée. La gestion de l 'irrigation dans STICS prend en considération les techniques d'apport et peut être pilotée à partir d'un calendrier d'irrigation ou de manière automatique en fonction du stress hydrique de la culture.

D'autre techniques plus spécifiques comme la fauche des prairies, le rognage de la vigne ou la présence d'un mulch font également partie intégrante du modèle.

### 2.2.5 Le Bilan azoté

Le bilan azoté est une partie importante du modèle. Il intégre à la fois les processus d'évolution de la matière organique du sol (dégradation, nitrification) et l'adsorption de l'azote par la plante.

#### L'évolution de la matière organique

STICS distingue trois pools de matière organique : l'humus, les résidus organiques et la biomasse microbienne. Ces trois types de matière organique sont caractérisés par le rapport C/N. Le principal mécanisme d'évolution de la matière organique dans STICS est la minéralisation. Cette dernière entraîne la production d'ammonium et de nitrate. Au cours de la minéralisation, STICS va également intégrer les pertes vers l'atmosphère de $N_2O$. La minéralisation est effectuée à partir de l'humus et des résidus organiques. Elle est modulée par l'humidité, la température et le type de matière organique.

#### L'absorption de l'azote par la plante

L'absorption racinaire est calculée par STICS en comparant chaque jour l'offre du sol et la demande de la culture. L'offre du sol est estimée en fonction du potentiel de transfert du nitrate d'une partie du sol vers la racine et de l'absorption active de la culture. Le modèle prend en considération la fixation symbiotique de l'azote. Par ailleurs, l'absorption de la plante varie selon un indice de stress azoté.

### 2.2.6 Bilan hydrique

Le bilan hydrique constitue la partie du modèle en lien direct avec le module de transfert des pesticides. L'objectif est de présenter dans les grandes lignes, la manière dont le bilan hydrique est effectué dans le modèle. Le détail de l'ensemble des calculs est disponible dans la notice du modèle STICS , « Conceptual basis, formalisations and parametrization of the STICS crop model » [Brisson et al., 2009].

La réalisation de ce bilan, basée sur le calcul de l'offre et de la demande pour le sol et la plante permet de connaître l'état hydrique de ces deux composantes.

Le calcul du bilan au sein du système sol-plante-atmosphère, nécessite de renseigner le modèle sur : les précipitations, l'irrigation et l'évapotranspiration potentielle.

L'objectif de ce calcul est double :

1. estimer la teneur en eau du sol et de la plante ;
2. calculer les indices de stress hydrique qui pilotent le fonctionnement de la culture.

#### 2.2.6.1 Le sol

L'évaporation du sol est calculée en deux étapes, d'abord l'évaporation potentielle liée à la quantité d'énergie disponible à la surface du sol, puis l'évaporation réelle associée à la quantité d'eau disponible [Lebonvallet, 2008].

L'évaporation potentielle du sol tient compte de la demande climatique (ETP) et de la couverture végétale au dessus du sol (LAI).

##### *Evaporation potentielle*

L'évaporation potentielle peut être calculée selon deux modalités :

— une approche simplifiée équivalente à la loi de Beer avec un coefficient d'extinction appliqué à une évapotranspiration potentielle de type Pennman ($k \times ETP$) ;

— une approche de type résistive, basée sur un bilan énergétique simplifié.

#### *Evaporation réelle*

L'évaporation réelle est basée sur les concepts développés par[Ritchie, 1972] et dont le calcul est décrit en détail dans [Brisson & Perrier, 1991]. Après une pluie, l'évaporation réelle du sol se fait en deux phases. Elle est potentielle jusqu'à ce que le cumul d'évaporation journalière atteigne un seuil dépendant de la texture et de la structure du sol. Lorsque le seuil est dépassé, l'évaporation réelle est limitée selon le climat et le type de sol.

#### Répartition de l'évaporation dans le sol

Le calcul de la distribution de l'évaporation du sol journalière dans le profil est similaire au formalisme utilisé dans le modèle LIXIM [Mary et al., 1999], qui s'effectue par couche élémentaire de sol. Le calcul de la répartition dans le profil est basé sur une décroissance exponentielle de la contribution de chaque couche élémentaire de sol, depuis la surface jusqu'à une profondeur maximale, en dessous de laquelle il n'y a aucune évaporation.

### 2.2.6.2 La plante

#### *La demande de la plante*

Les besoins en eau de la plante, au même titre que l'évaporation du sol, sont calculés par une approche de type coefficient cultural ($K \times ETP$) [Brisson et al., 1992] en deux temps. L'évaporation potentielle de la culture est tout d'abord calculée en supposant que l'ensemble des surfaces sol et plante n'est pas limité en eau. Cette évaporation est une fonction linéaire du taux de couverture qui fait intervenir le coefficient cultural maximal. La transpiration maximale, qui dépend de l'énergie disponible au niveau du couvert, est ensuite estimée par la différence entre l'évaporation potentielle de la culture et celle du sol. Elle dépend également des conditions atmosphériques au sein du couvert, une sécheresse du sol sous la végétation entraînant une augmentation de la demande de la plante .

#### *La transpiration réelle*

La transpiration réelle de la plante est supposée égale à l'absorption racinaire, qui est calculée globalement puis distribuée par couche de profil du sol selon la densité racinaire. Le rapport entre cette transpiration réelle et la transpiration maximale est fonction de la teneur en eau disponible dans la zone racinaire entre le point de flétrissement et la capacité au champ. Le seuil de teneur en eau séparant la transpiration maximale de la transpiration réelle dépend à la fois de la densité racinaire, du fonctionnement stomatique de la plante et de la demande climatique [Brisson, 1999]. Les indices de stress hydrique jouent sur la croissance foliaire, la

croissance en biomasse et la transpiration. Le rapport entre transpiration réelle et maximale représente l'indice de stress stomatique.

L'absorption d'eau par la plante est répartie dans la zone racinaire en fonction du profil racinaire efficace.

#### 2.2.6.3 Transfert de l'eau

Pour représenter le transfert de l'eau dans le modèle STICS, le sol est divisé en deux compartiments : la microporosité et la macroporosité (figure 2.2.2). Le transfert de l'eau dans la microporosité du sol est calculé par couche élémentaire en utilisant une analogie de type réservoir.

Le sol est ainsi assimilé à une succession de réservoirs matérialisés ici par les couches élémentaires. Suite à un apport d'eau par précipitation ou irrigation, la couche élémentaire supérieure se remplit jusqu'à atteindre la capacité au champ, puis un drainage est généré vers la couche élémentaire inférieure. Les caractéristiques des couches élémentaires, humidité à la capacité au champ, humidité au point de flétrissement et densité apparente, ainsi que les teneurs en eau initiales, sont déduites de celles de l'horizon du sol auquel elles appartiennent.

L'eau excédentaire par rapport à la capacité au champ dans chaque couche élémentaire est ainsi affectée au drainage. Par ailleurs, le sol peut se dessécher jusqu'à l'humidité résiduelle, de la surface à la profondeur maximale atteinte par l'évaporation.

Le compartiment macroporosité est quant à lui discrétisé par horizon et non par couche élémentaire. Au niveau de chaque discontinuité pédologique est défini un paramètre assimilable à une infiltrabilité journalière (figure 2.2.2).

Entre deux discontinuités, la circulation « descendante » se fait par « débordement » d'une couche vers la suivante comme pour la microporosité. Au niveau de cette discontinuité, la quantité d'eau infiltrée issue de la microporosité est limitée par son paramètre d'infiltration, alimentant ainsi la macroporosité et génèrant une circulation « ascendante ». Des remontées capillaires depuis le sous-sol peuvent également se produire en fonction de l'état hydrique de la base du sol et participer ainsi au transfert ascendant (figure 2.2.2).

Le fonctionnement du modèle STICS permet à l'utilisateur d'activer ou non les différents compartiments du sol, en particulier la macroporosité et les fentes. Le compartiment macroporosité du modèle étant simplement dédié au mouvement de l'eau sans les solutés, nous avons choisi la configuration de transfert hydrique la plus simple basée uniquement sur la microporosité et la circulation par débordement entre les couches élémentaires.

Dans le cas des modèles capacitifs, lors du transfert hydrique, le temps n'est pris en compte que de façon implicite, le déplacement de l'eau étant décrit en fonction des différents apports à la surface du sol, de l'évaporation et du prélèvement par

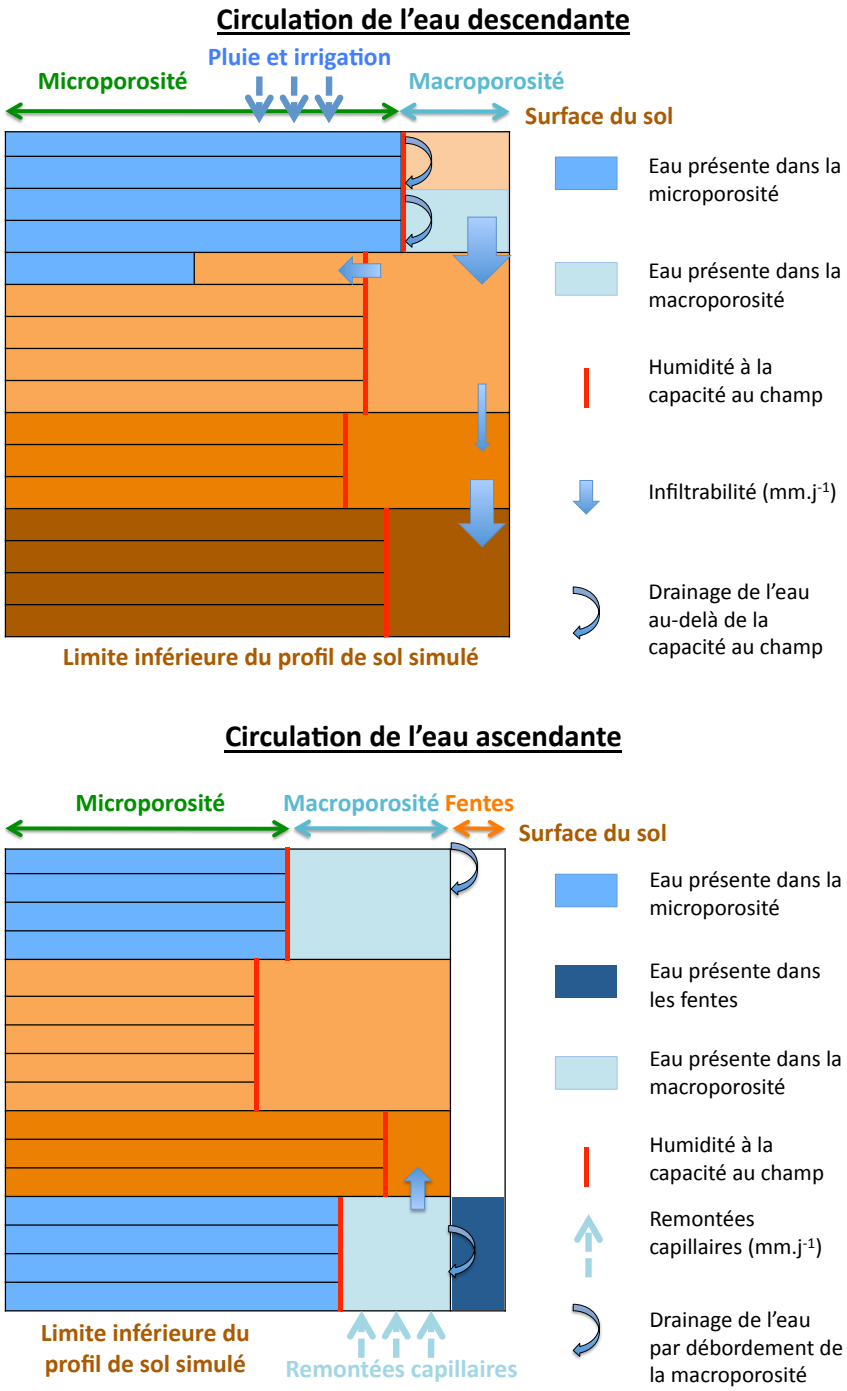



FIGURE 2.2.2 – Schéma de fonctionnement du transfert hydrique dans le modèle STICS ; transfert descendant, transfert ascendant

la plante [Calvet, 1988]. Les paramètres du modèle décrivant les caractéristiques physiques du profil de sol, particulièrement la capacité au champ permettent de connaître la quantité maximale d'eau pouvant être retenue dans chaque couche élémentaire.

#### 2.2.6.4 Transfert des solutés

Le transfert des solutés dans le modèle STICS s'appuie sur le formalisme utilisé pour le transfert hydrique à l'échelle des couches élémentaires, complété par une formulation basée sur le principe de mélange parfait.

Le formalisme associé à la circuation de l'eau dans le sol présenté précédemment à un fonctionnement proche des modèles dit « à Piston ». Ce type de modèle permet de prédire le déplacement de l'eau dans le sol, en supposant qu'il est égal au rapport D/HCC dans un profil déjà à la capacité au champ, où D est le drainage (mm) et HCC l'humidité volumique à la capacité au champ ($g_{eau}.cm_{sol}^{-3}$) [Inra, 2012]. Cette description n'est cependant pas adaptée au transfert de solutés .

Dans le modèle STICS, le transfert des solutés repose sur le concept de cellule de mélange [Van Der Ploeg et al., 1995], utilisé par le modèle de transfert LIXIM [Mary et al., 1999]. En régime d'infiltration, le soluté se déplaçant de la couche i-1 à la couche i est supposé se mélanger de manière homogène avec le soluté contenu dans la couche i. Il s'équilibre avant de poursuivre sa descente dans le profil. Cette représentation discrète génère un phénomène de dispersion du soluté qui dépend de l'épaisseur des couches de mélange. [Van Der Ploeg et al., 1995] ont montré que cette représentation donne les mêmes résultats que le modèle dispersif convectif classique à condition que l'épaisseur des couches soit égale à 2 fois la longueur de dispersivité. Cette dispersivité varie selon les sols, en fonction de la texture ou de la compaction du sol, et doit donc être ajustée pour chaque nouveau site étudié [Valé, 2006].

Le transfert des pesticides est effectué de la même manière. En effet, le pesticide est transféré dans le sol à l'aide de la subroutine du modèle STICS qui gère le transfert du nitrate.

### 2.2.7 L'implémentation du module de transfert des pesticides

Le développement du module PeStics s'inscrit dans la continuité des précédents travaux menés dans le cadre du PIREN Seine, sur la modélisation du transfert de pesticides. Un premier développement de modèle sur la base de STICS (STICS-Phytos) a été réalisé par [Rat et al., 2006b, Rat, 2007]. En parallèle de ces travaux, un modèle simulant les transferts vers l'atmosphère a été conçu (Phytodel, [Guigon-Moreau, 2006]). Par la suite, l'intégration du transfert de matières actives dans la Zone Non Saturée a été effectuée sur la base de ces travaux par

[Bacchi et al., 2009].

Le module PeStics contrairement au modèle STICS-Phytos [Rat et al., 2006b] est conçu comme une option de STICS, pour être inclu dans les futures versions. Par ailleurs, PeStics se distingue de STICS-Phytos, car il prend en compte l'ensemble des fonctionnalités de STICS, alors que le précédent n'intégrait pas la culture dans son fonctionnement. L'intégration du module PeStics dans le modèle STICS permet d'élargir le panel de substances simulées par le modèle. La prise en considération du devenir des pesticides dans les sols au sein du modèle nécessite de fournir de nouvelles informations en entrée du modèle :

— le calendrier des apports en pesticides ;
— les caractéristiques physico-chimiques des matières actives ;
— le profil détaillé en carbone organique du sol.

L'ensemble des nouveaux paramètres en entrée du modèle sera détaillé par la suite.

En tant que partie intégrante de STICS, le module PeStics est conçu de manière cohérente avec l'ensemble du modèle agronomique. Le module répond aux trois contraintes imposées par STICS : généricité, robustesse, modularité.

En effet, les formalismes choisis dans le modèle sont issus de la littérature scientifique et ont été appliqués dans des contextes divers, pour des molécules aux propriétés très contrastées. Par ailleurs, les nombreux retours d'expérience disponibles dans la littérature, en particulier issus des travaux du groupe FOCUS [FOCUS, 1996, Boesten et al., 1997, FOCUS, 2010] ont permis d'évaluer la robustesse de ces formulations. Enfin, le modèle a été intégré de manière peu intrusive dans le code de STICS, afin de respecter la modularité souhaitée par les référents du modèle.

## 2.3 Intégration des formalismes associés au devenir des pesticides dans les sols

### 2.3.1 Les processus ciblés par le module de PeStics

Nous avons effectué un choix parmis ces principaux processus pour l'élaboration du module PeStics. Cette décision a été prise en relation avec les suivis de matières actives réalisés dans le cadre du PIREN Seine.

Les molécules recherchées sont en grande majorité des herbicides, en particulier les molécules présentées dans les travaux de cette thèse :

— l'atrazine
— la simazine
— la DEA
— le chlortoluron

— l'isoproturon.

Par conséquent, les processus ciblés sont associés au compartiment sol et sont présentés figure 2.3.1. La transformation et la dégradation sont incontournables pour simuler le devenir des pesticides et leur persitance dans les sols. La prise en compte de la transformation permet d'intégrer la création et l'évolution de métabolites. L'adsorption et la désorption sont également importantes pour tenir compte des phénomènes de rétention des matières actives dans les sols. La formation de résidus liés est une composante majeure qui permet d'expliquer le devenir des pesticides sur le long terme. En effet, leur formation et leur remobilisation conditionnent grandement l'évolution du stock des pesticides dans les sols et par la même leur temps de résidence. La perte en pesticides par lixiviation constitue l'une des cibles environnementales majeures de ce travail de thèse. Il en résulte la nécessité de considérer le tranport sous forme dissoute.

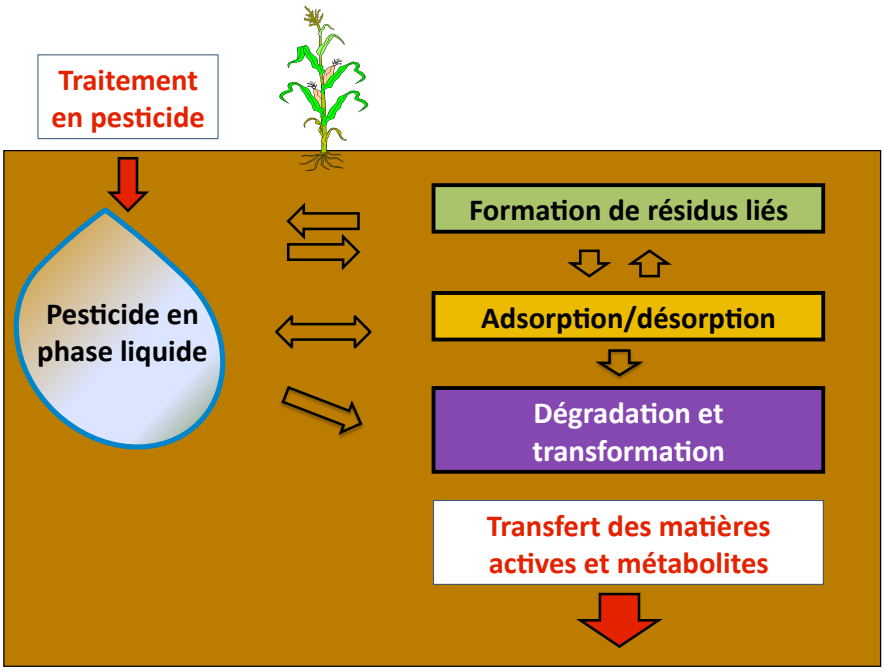



FIGURE 2.3.1 – Les processus impliqués dans le devenir des pesticides ciblés dans le modèle

### 2.3.2 Description des formalismes choisis dans le module PeStics

Les formalismes intégrés dans le module PeStics vont ainsi chercher à reproduire les processus ciblés. En revanche, les mécanismes comme les pertes vers l'atmosphère par volatilisation, l'interception foliaire, la photodégradation et l'adsorption racinaire ne sont pas pris en compte par le module. Par ailleurs, les molécules traitées au cours de la thèse ont une faible propension à la volatilisation, par conséquent les pertes vers l'atmosphère peuvent être considérées négligeables pour ces matières actives.

Il est important de souligner que les processus de dissipation tels que la volatilisation l'adsorption racinaire ou la photodégradation peuvent dans une certaine mesure être pris en compte de façon indirecte. En effet, si la valeur de DT50 est définie à partir de données en plein champ, elle correspond à une constante de dissipation et intègre de manière implicite certains facteurs associés à la diminution du stock initial de pesticide appliqué.

Les formalismes implémentés dans le module PeStics sont associés à la composante sol du modèle agronomique. Le sol, élément essentiel du modèle remplit des fonctions multiples :

— support au développement de la plante ;
— source d'eau et de nutriments ;
— transfert de l'eau et de solutés vers le sous-sol ou l'atmosphère.

Le sol est délimité dans sa partie supérieure par l'interface avec l'atmosphère et dans sa partie inférieure par la profondeur maximale colonisable par les racines. Le fonctionnement du modèle agronomique nécessite de connaître un ensemble de paramètres qui permettent de décrire les caractéristiques hydriques et agronomiques du sol.

La description du sol dans le modèle STICS suit le schéma présenté figure 2.3.2. Le compartiment sol est divisé en horizons qui correspondent à des zones aux caractéristiques physiques et hydriques homogènes. Pour le bon fonctionnement du modèle, le sol est discrétisé en couches élémentaires assimilables à des réservoirs, qui contituent l'unité d'action de base pour l'ensemble des processus simulés en lien avec le sol.

Dans la suite de la présentation du module, nous raisonnerons à l'échelle de la couche élémentaire.

#### 2.3.2.1 Les apports en pesticides

La première étape gérée par le module est l'entrée des pesticides dans le système via les traitements. Il existe différentes méthodes d'apports à l'échelle de la parcelle agricole. Les pratiques mises en oeuvre varient selon le mode d'action et

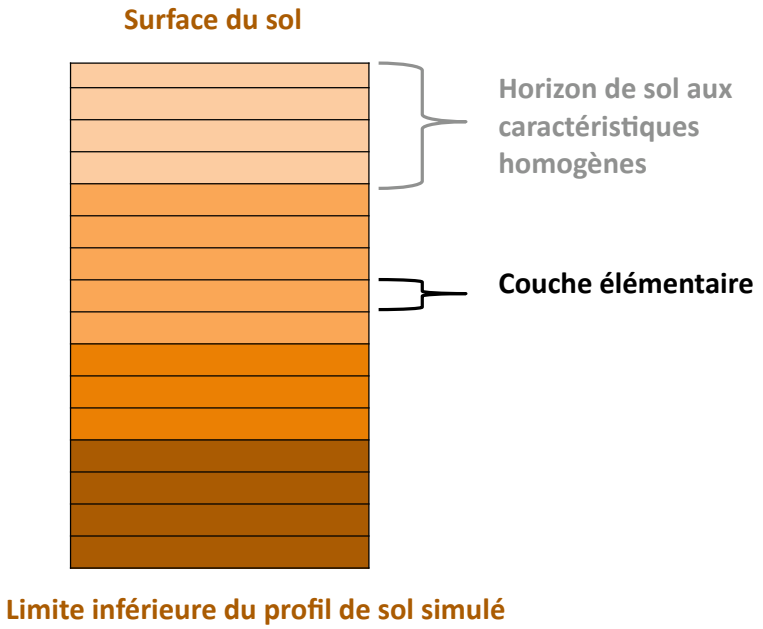



FIGURE 2.3.2 – Description du sol dans le modèle STICS

la formulation de la matière active. Deux techniques sont généralement utilisées : la pulvérisation et l'incorporation dans le sol des matières actives. L'apport en pesticide est considéré par le module homogène sur l'ensemble de la parcelle. La profondeur d'incorporation varie selon le mode d'application et le matériel utilisé. Lors d'une pulvérisation, le pesticide est intégré uniquement dans la première couche élémentaire du sol. En revanche, lors d'une incorporation, le pesticide peut être réparti entre 10 et 30 cm de profondeur. Cela fait parti des paramètres du compartiment sol.

Une fois incorporée dans le sol, la matière active se dissout au contact de l'eau présente dans le sol. Cette dissolution varie en fonction de la solubilité des pesticides et de la quantité de matière active apportée. La dissolution des pesticides dans le sol est décrite à l'échelle de chaque couche élémentaire par l'équation suivante :

$$C_{res} = \frac{Mp_{res}}{V_{eau\,res}} \tag{2.3.1}$$

avec :
$C_{res}$ : concentration en pesticide dans le réservoir ($\mu g.l^{-1}$) ;
$Mp_{res}$ : masse de pesticide dans le réservoir ($\mu g$) ;
$V_{eau\,res}$ : volume d'eau du réservoir ($mm.m^{-2}$ équivalent à des litres).

La quantité maximale de pesticide dissous est fonction de la solubilité $S_w$ ($\mu g.l^{-1}$). Tant que la concentration (en phase liquide) dans le réservoir est inférieure à la solubilité, l'ensemble de la masse de pesticide dissous est égale à :

$$Mp_{liqu} = Mp_{res} \tag{2.3.2}$$

avec :
$Mp_{liqu}$ : masse de pesticide dissous dans le réservoir ($\mu g$) ;

Dans le cas contraire, le pesticide n'est pas intégralement dissous et la quantité restant à l'état solide est calculée de la manière suivante :

$$Mp_{solide} = (C_{res} - S_w) \times V_{eau\,res} \tag{2.3.3}$$

avec :
$Mp_{solide}$ : masse de pesticide à l'état solide ($\mu g$).

La solubilité du pesticide est considérée constante au cours du temps dans le module. L'effet de la variation de température et de pression sur la solubilité des pesticides n'est pas pris en compte par le module et il est considéré comme négligeable au regard de la valeur de référence à 20°C.

#### 2.3.2.2 Adsorption et désorption

L'adsorption et la désorption sont considérées comme des processus dominants dans le transfert des pesticides. Elles constituent la résultante de nombreux phénomènes physico-chimiques entre l'adsorbant et l'adsorba. La description des différents formalismes présents dans les modèles existants dans la litérature ont été présentés chapitre 1.

La solution choisie pour le module est fondée sur le formalisme développé dans le cadre du modèle Agriflux [Larocque et al., 1998]. Ce choix est motivé par deux raisons majeures. La première est associée à la difficulté d'implémentation des combinaisons i) et ii) dans le modèle. En effet, les solutions i) et ii) entraînent des difficultés de stabilité numérique lors de sa mise en oeuvre (en particulier la combinaison ii)). La seconde raison est en relation avec les précédents travaux effectués dans le cadre du PIREN. Les modèles développés par [Rat et al., 2006b] et [Bacchi et al., 2009] sont basés sur ce même formalisme. Ces précédents travaux nous ont donc permis d'avoir des retours d'expérience sur cette formulation, ainsi que les contraintes associées à la paramétrisation du modèle en particulier pour l'atrazine [Rat et al., 2006b].

Les processus d'adsorption sont ainsi décrits selon deux approches :

— l'adsorption/désorption à l'équilibre (ads equ)

— l'adsorption désorption en non-équilibre (ads neq) (cf. chapitre 1).

##### L'adsorption/désorption à l'équilibre

L'adsorption à l'équilibre est prise en considération dans le modèle par l'intermédaire d'un formalisme d'adsorption linéaire :

$$Q_{ads} = K_{oc} \times f_{co} \times C_{liqu\,equ} \tag{2.3.4}$$

avec :

$Q_{ads}$ **:** teneur en pesticide adsorbé sur les sites d'adsorption à l'équilibre ($\mu g.kg^{-1}_{(sol)}$) ;

$K_{oc}$ **:** coefficient de partition solide/liquide pondéré à la fraction de carbone organique du sol ($l.g^{-1}$) ;

$f_{co}$ **:** fraction de carbone organique ($g_{(carbone)}.100g^{-1}_{(sol)}$) ;

$C_{liqu\,equ}$ **:** concentration en pesticide dans la phase liquide à l'équilibre ($\mu g.l^{-1}$).

Le formalisme linéaire a été choisi pour les raisons suivantes :

— très largement utilisé et évalué dans de nombreux modèles décrits dans la littérature ;

— robustesse de l'équation, facile à mettre en oeuvre dans le module ;

— déjà utilisé dans le cadre du Piren Seine (Phytodel [Guigon-Moreau, 2006]).

Par ailleurs, le formalisme linéaire a été préféré à la formulation de Freundlich, car il pose moins de problèmes de stabilité numérique (Van der Berg com. pers., 2012).

La formulation linéaire implique une partition constante entre la phase liquide et solide, quelle que soit la concentration en pesticide. Le phénomène de saturation des sites d'adsorption ne peut donc pas être pris en considération à partir de cette relation mathématique. Selon [Giles et al., 1960] , trois conditions favorisent l'observation d'isothermes d'adsorption linéaires :

— un substrat solide poreux constitué de phases cristallines différentes ;
— un soluté ayant une affinité plus prononcée pour le substrat que pour le solvant ;
— une grande capacité de pénétration du soluté dans la phase solide.

Dans le cas du transfert de pesticides dans le sol, les deux premières conditions sont respectées [Calvet, 1989, Calvet et al., 2005] .

#### *Résolution numérique*

Afin de calculer la quantité de pesticides adsorbés sur les sites d'adsorption facilement accessibles, le modèle résout le système d'équation suivant composé de l'équation de conservation de la masse, de la dilution et de l'adsorption linéaire. A chaque pas de temps lors du transfert de l'eau et de pesticides, un nouvel équilibre s'établit entre les phases dissoute et adsorbée. Pour établir une situation d'équilibre il est nécessaire de calculer la concentration entre les deux phases.

L'équation de conservation de la masse :

$$Mp_{dispo} = Mp_{liqu} + Mp_{ads\,equ} \tag{2.3.5}$$

avec :

$Mp_{dispo}$ **:** masse de pesticide disponible pour l'adsorption à l'équilibre ($\mu g$) ;

$Mp_{liqu}$ **:** masse de pesticide dissous ($\mu g$) ;

$Mp_{ads\,equ}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre ($\mu g$).

L'équation de dilution à l'équilibre peut être décrit de la manière suivante :

$$M_{liqu} = C_{liqu\,equ} \times V_{eau\,res} \tag{2.3.6}$$

$V_{eau\,res}$ : volume d'eau du réservoir ($mm.m^{-2}$ équivalent à des litres).

Le système d'équation résolu est le suivant :

$$\begin{cases} Mp_{dispo} = Mp_{liqu} + Mp_{ads\,equ} \\ Mp_{liqu} = C_{liqu\,equ} \times V_{eau\,res} \\ Mp_{ads\,equ} = \rho_{sol} \times V_{sol} \times C_{liqu\,equ} \times K_{oc} \times F_{co} \end{cases} \tag{2.3.7}$$

avec :

$\rho sol$ **:** masse volumique du sol ($kg.dm^{-3}$)

$V_{sol}$ **:** volume de sol ($dm^3$)

Après résolution du système d'équation, il est possible de calculer la concentration à l'équilibre :

$$C_{liqu\,equ} = \frac{Mp_{dispo}}{\rho_{sol} \times V_{sol} \times K_{oc} \times F_{co} + V_{eau\,res}} \tag{2.3.8}$$

La masse de pesticide dissous est recalculée à partir de l'équation 2.3.6.

La masse adsorbée à l'équilibre peut ainsi être calculée sur l'ensemble du profil de sol par différence :

$$Mp_{equ\,ads} = \sum_{i=1}^{nb_{couches}} Mp_{dispo\,(i)} - Mp_{liqu\,(i)} \tag{2.3.9}$$

avec :

$nb_{couches}$ **:** nombre de réservoirs élémentaires sur l'ensemble du profil de sol simulé.

#### *Adsorption et variation du contenu en matière organique*

Le module prend en compte la variation de l'adsorption à l'équilibre en fonction du contenu en matière organique entre la surface et la base du profil de sol. Ainsi, le profil de carbone organique doit être renseigné en début de simulation. Celui-ci est considéré par la suite comme constant sur l'ensemble de la simulation.

### Adsorption/désorption en non-équilibre

Le formalisme d'adsorption-désorption en non-équilibre permet de prendre en considération les processus de formations et l'évolution des résidus liés de manière simplifiée. Ces mécanismes de formation et de remobilisation des résidus liés sont caractérisés par une hystérèse prononcée. Par ailleurs, selon [Xing & Pignatello, 1996, Xing et al., 1996, Xing & Pignatello, 1998] le comportement des matières actives peut être approché par une relation d'ordre 1. D'une manière générale, les formalisations issues de la littérature se basent sur une relation d'ordre 1 en association avec des formalismes d'adsorption à l'équilibre.

#### *Description du formalisme et résolution numérique*

Dans la présentation et la résolution numérique du formalisme, nous raisonnons à l'échelle du réservoir élémentaire (unité de base du compartiment sol du modèle STICS). L'hypothèse de départ considère l'ensemble des pesticides présents dans

le réservoir élémentaire comme potentiellement mobilisables pour l'adsorption en non-équilibre (pesticides non dissous mis à part).

Ainsi, l'équation d'adsorption en non-équilibre est appliquée à l'ensemble des pesticides dissous et adsorbés à l'équilibre présents dans le réservoir élémentaire.

L'adsorption en non-équilibre est décrite de la manière suivante :

$$Mp_{ads\,neq\,(i)} = Mp_{dispo} \times (1 - exp(-k_{ads\,neq} \times f_{co} \times t) \tag{2.3.10}$$

avec :

$Mp_{ads\,neq\,(i)}$ **:** masse de pesticide adsorbée en non-équilibre à l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{dispo}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre + dissoute ($\mu g$) ;

$k_{ads\,neq}$ **:** contante de cinétique d'adsoption ($j^{-1}$) ;

$f_{co}$ **:** fraction de carbone organique ($g_{(carbone)}.100g^{-1}_{(sol)}$) ;

**t :** le pas de temps (j).

La désorption en non-équilibre est ensuite effectuée sur l'ensemble du stock adsorbé en non-équilibre. Il est donc nécessaire de réaliser au préalable un bilan de l'ensemble de la quantité adsorbée en non équilibre présente dans le réservoir élémentaire avant de définir la quantité désorbée.

Le bilan est exprimé de la manière suivante :

$$Mp_{ads\,neq\,(i)} = Mp_{ads\,neq(i)} + Mp_{ads\,neq\,(i-1)} \tag{2.3.11}$$

avec :

$Mp_{ads\,neq\,(i)}$ : masse de pesticide adsorbée en non-équilibre à l'itération i avant la désorption ($\mu g$) ;

$Mp_{ads\,neq\,(i-1)}$ : masse de pesticide adsorbée en non-équilibre à l'itération i-1, équivalent au stock restant de l'itération précédente ($\mu g$).

La masse de pesticide désorbée en non-équilibre est calculée de la manière suivante :

$$Mp_{des\,neq\,(i)} = Mp_{ads\,neq\,(i)} \times (1 - exp(-k_{des\,neq} \times f_{co} \times t) \tag{2.3.12}$$

avec :

$Mp_{des\,neq\,(i)}$ : masse de pesticide désorbée en non-équilibre à l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{ads\,neq\,(i)}$ : masse de pesticide adsorbée en non-équilibre à l'itération i, avant désorption ($\mu g$) ;

$k_{des\,neq}$ : contante de cinétique de désorption ($j^{-1}$) ;

$f_{co}$ : fraction de carbone ($g_{(carbone)}.100g^{-1}_{(sol)}$) ;

**t** : le pas de temps (j).

A cette étape du calcul, il est difficile de déterminer la proportion de pesticides qui se désorbe vers le réservoir liquide ou vers le réservoir adsorbé à l'équilibre. Deux solutions semblent envisageables. La première est de considérer la désorption uniquement dans le réservoir liquide. La masse de pesticide désorbée serait ensuite répartie entre les réservoirs adsorbé à l'équilibre et liquide en fonction de l'isotherme d'adsorption linéaire à l'équilibre. La seconde serait de définir un coefficient de répartition des pesticides entre les deux phases (adsorbée et liquide) constant dans le temps. La deuxième solution a été choisie. Dans cette approche, le rapport entre les deux phases après la désorption en non-équilibre est considéré identique à celle à l'équilibre. Ce formalisme a été développé par [Bacchi et al., 2009].

Les rapports sont définis à partir de la masse de pesticide disponible pour l'adsorption en non-équilibre en début d'itération.

Le rapport avec la phase liquide est décrit selon :

$$Rap_{liqu} = \frac{Mp_{liqu}}{Mp_{dispo}} \tag{2.3.13}$$

avec :

$Rap_{liqu}$ **:** pourcentage de pesticide dissous par rapport à la masse totale disponible (%) ;

$Mp_{dispo}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre + dissoute en début de l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{liqu}$ **:** masse de pesticide dissout ($\mu g$).

Le rapport avec la phase adsorbée à l'équilibre est décrit selon :

$$Rap_{ads\ equ} = \frac{Mp_{ads\ equ}}{Mp_{dispo}} \tag{2.3.14}$$

avec :

$Rap_{ads\ equ}$ **:** pourcentage de pesticide adsorbé à l'équilibre par rapport à la masse totale disponible (%) ;

$Mp_{dispo}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre + dissoute en début de l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{ads\ equ}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre ($\mu g$).

Un bilan final de la masse adsorbée à l'équilibre en fin d'itération est effectué :

$$Mp_{ads\ neq} = Mp_{dispo} - Mp_{ads\ neq(i)} - Mp_{des\ nequ\ (i)} \tag{2.3.15}$$

avec :

$Mp_{des\ neq}$ : masse de pesticide désorbée en non-équilibre à la fin de l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{dispo}$ **:** masse de pesticide adsorbée à l'équilibre + dissoute en début de l'itération i ($\mu g$) ;

$Mp_{des\,neq\,(i)}$ : masse de pesticide désorbée en non-équilibre à l'itération i ($\mu g$).

La répartition de la masse désorbée en non-équilibre entre la phase liquide et adsorbée en non-équilibre est effecutée de la manière suivante :

$$Mp_{liqu} = \frac{Mp_{des\,neq\,(i)} \times R_{liqu}}{100} \tag{2.3.16}$$

et

$$Mp_{ads\,equ} = \frac{Mp_{des\,neq\,(i)} \times R_{ads\,equ}}{100} \tag{2.3.17}$$

.

#### 2.3.2.3 Transformation et dégradation

La transformation constitue le processus majeur dans le devenir des pesticides dans le sol. Elle est appliquée dans le module sur les pesticides en phase liquide et adsorbée à l'équilibre. Les pesticides adsorbés en non-équilibre, par analogie avec les résidus liés sont considérés non biodisponibles et ne subissent pas la dégradation. La formation de métabolites est directement associée au formalisme de la dégradation dans le module.

##### La transformation

Dans la grande majorité des modèles, la transformation est représentée par une cinétique d'ordre 1 (cf. chapitre 1). Nous avons donc choisi ce formalisme dans le module PeStics :

$$Mp_{trans(liq,ads)} = \sum_{i=1}^{nb_{couches}} \frac{ln(2)}{DT50} \times ft_i \times f\theta_i \times Mp_{(liq,ads)i} \tag{2.3.18}$$

avec :

$Mp_{trans(liq,ads)}$ : masse de pesticide transformé, en phase liquide ou adsorbée à l'équilibre ($\mu g$) ;

$Mp_{(liq,ads)}$ **:** masse de pesticides biodisponibles ($\mu g$) ;

$DT50$ **:** demie-vie (j) ;

$f\theta_i$ **:** facteur d'humidité (SD) ;

$ft_i$ **:** facteur température (SD) ;

$nb_{couches}$ **:** nombre de réservoirs élémentaires sur l'ensemble du profil de sol simulé.

#### *Le facteur température*

Le facteur de température est basée sur la loi d'Arrhénius. Le formalisme utilisé est identique à celui développé dans PEARL [Leistra et al., 2001]. Cette formalisation permet d'améliorer la précision du facteur de température en dehors des limites de validité de la loi d'Arrhénius. La limite basse est fixée à 278 K (5°C) et la limite haute à 308 K (35°C). Cette relation décrit de manière plus précise l'évolution du facteur de température entre 278 et 273 K (le point de gel). L'évolution du facteur de température selon les différents seuils de température est décrite de la manière suivante :

$$si : \ T_0 \leq T_{sol} \leq T_{A,b}; \ ft - \left(\frac{T_{sol} - T_0}{T_{A,b} - T_0}\right) \exp\left[\frac{-\Delta Ht}{R}\left(\frac{1}{T_{A,b}} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{2.3.19}$$

$$si \ : T_{A,b} \leq T_{sol} \leq T_{A,h}; \ ft - \exp\left[\frac{-\Delta Ht}{R}\left(\frac{1}{T_{sol}} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{2.3.20}$$

$$si \ : \ T_{sol} < T_0; \ ft = 0 \tag{2.3.21}$$

avec :

$T_{sol}$ : température du sol (K) ;

$T_0$ : température de gel (273 K ou 0°C) ;

$ft$ : facteur de température ;

$T_r$ **:** température de référence (293 K ou 20°C) ;

$T_{A,b}$ **:** température de la limite inférieure de validité de la loi d'Arrhénius (278 K) ;

$T_{A,h}$ : température de la limite supérieure de validité de la loi d'Arrhénius (308 K) ;

$\Delta Ht$ **:** enthalpie molaire de transformation (J mol$^{-1}$) ;

**R :** constante des gaz parfaits (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$).

Dans le cadre de cette approche, la dégradation est considérée nulle lorsque la température du sol atteint 273 K. Par ailleurs, nous considérons que la limite supérieure de température est rarement atteinte sous des latitudes tempérées.

#### *Le facteur associé à la teneur en eau du sol*

Le facteur d'humidité est basé sur celui mis en oeuvre par [Rat et al., 2006b]. Ce formalisme est également utilisé dans le modèle LEACHP [Dust et al., 2000]. Le facteur évolue de manière linéaire proportionnellement au contenu en eau du réservoir élémentaire à la capacité au champ.

Le facteur est calculé selon :

$$f\theta = \frac{\theta_r - \theta_{min}}{\theta_{cc} - \theta_{min}} \tag{2.3.22}$$

avec :

$\theta r$ : teneur en eau réelle du réservoir élémentaire $(mm.cm^{-1})$ ;

$\theta min$ : teneur en eau minimale du réservoir élémentaire $(mm.cm^{-1})$ ;

$\theta cc$ : teneur en eau à la capacité au champ du réservoir élémentaire $(mm.cm^{-1})$.

A partir de ce formalisme le facteur d'humidité est maximal (égale à 1) lorsque le contenu en eau de la couche élémentaire atteint la capacité au champ.

### La formation de métabolites

Une matière active peut se transformer en une ou plusieurs molécules filles appelées métabolites selon le schéma suivant :

$$Matière\ Active\ i; \Rightarrow x\ Métabolite\ i + y\ Métabolite\ j \tag{2.3.23}$$

avec :

x et y : facteurs de conversion de la matière active en métabolite ;

$x + y \leq 1$.

La formation de métabolites est effectuée dans le modèle grâce à un facteur de conversion qui permet de déterminer la proportion de métabolites produits à partir de la masse de molécule mère dégradée. Un facteur de conversion en métabolite est associé à chaque molécule mère en fonction du métabolite produit selon l'approche définie par [Bacchi et al., 2009]. Les valeurs de ce facteur sont issues de la littérature scientifique et de bases de données sur les propriétés physico-chimiques des molécules [PPDB, 2013]. Le facteur de partition de la molécule mère en différents métabolites est renseigné en entrée du modèle sous une forme similaire au tableau 2.1.

Le tableau 2.1 à double entrées permet de gérer un nombre important de matières actives et la formation d'un métabolite à partir de différentes molécules mères.

La masse de métabolite est déterminée selon :

$$Mp_{conv(liqu,\,ads)} = Mp_{trans(liqu,\,ads)} \times F_{conv} \tag{2.3.24}$$

avec :

$Mp_{conv(liqui,\,ads)}$ : masse de pesticide transformée convertie en métabolite, en phase liquide ou adsorbée à l'équilibre $(\mu g)$ ;

$Mp_{trans(liq,ads)}$ : masse de pesticide transformé, en phase liquide ou adsorbée à l'équilibre $(\mu g)$ ;

| | **Matière active i** | **Métabolite i** | **Métabolite j** | **Matière active k** |
|---|---|---|---|---|
| **Matière active i** | 0 | 0.15 | 0.3 | 0 |
| **Métabolite i** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| **Métabolite j** | 0 | 0 | 0 | 0 |
| **Matière active k** | 0 | 0 | 0.2 | 0 |

TABLE 2.1 – Gestion de la formation de métabolites à partir des molécules mères ; (en bleu les molécules pouvant être transformées ; en rouge les produits de potentiellement générés)

$F_{conv}$ : facteur de conversion d'une molécule mère en métabolite ($SD$).

Dans le cas des pesticides, il est possible qu'un métabolite soit également commun à plusieurs matières actives. C'est pourquoi ces éventualités sont intégrées dans le tableau de conversion (tableau 2.1). Une fois transformés les produits sont considérés comme des molécules et peuvent être adsorbés, lixiviés ou à nouveau dégradé.

#### La minéralisation

La quantité de pesticide minéralisée est déduite à partir des quantités transformées et convertie en métabolite $(1 - x - y)$. La masse de pesticide minéralisée est définie de la manière suivante :

$$Mp_{min(liqu,\,ads)} = Mp_{trans(liqu,\,ads)} - Mp_{conv(liqu,\,ads)} \tag{2.3.25}$$

avec :

$Mp_{min(liqu,\,ads)}$ : masse de pesticide minéralisé ($\mu g$).

Lorsque le facteur de conversion matière active/métabolite n'est pas connu, la masse minéralisaée est égale à la masse transformée.

### 2.3.2.4 Le transfert des pesticides et de leurs métabolites

Le module PeStics s'appuie sur les formalismes de circulation de l'eau et des solutés déjà présents dans le modèle STICS pour simuler le déplacement des molécules (cf. paragraphe . Le tranport des matières actives et des métabolites s'effectue dans le modèle STICS à l'état dissous de la même manière que les autres solutés

(cf. partie 2.2.6.4). Le transfert de l'eau et des solutés sont étroitement liés au bilan hydrique du modèle agronomique.

## 2.4 Les nouveaux paramètres d'entrée de STICS en lien avec le module PeStics

L'intégration du module de transfert de pesticide PeStics dans le modèle STICS nécessite de fournir de nouvelles informations en entrée

### 2.4.1 Les nouveaux paramètres

L'ensemble des nouveaux paramètres nécessaires au fonctionnement du module de transfert sont présentés dans le tableau 2.2.

| Catétgorie | Paramètres |
|---|---|
| Les caractéristiques physico-chimiques | la solubilité<br>le Koc<br>les constantes de cinétique d'adsorprion et désorption<br>la DT50<br>le facteur de conversion<br>l'énergie d'activation |
| Les traitements | le type de traitement<br>la profondeur d'incorporation<br>la date<br>la dose appliquée |
| Le sol | le Profil de fraction en carbone organique |

Table 2.2 – Tableau récapitulatif des nouveaux paramètres dans le modèle STICS

### 2.4.2 Les variables et paramètres de STICS qui peuvent influencer le module de transfert

Le module de transfert va être influencé par différentes variables et paramètres du modèle STICS. Cette influence peut être directe ou indirecte. La liste des différentes variables et paramètres présentée par la suite n'est pas exhaustive, elle reprend simplement les principaux.

#### 2.4.2.1 Les variables et paramètres qui influencent directement le module

Les principaux facteurs qui vont agir sur le module sont associés au sol :
— l'épaisseur du sol ;
— la capacité au champ ;
— la profondeur maximale d'évaporation ;
— la fraction en carbone organique ;
— la teneur en eau ;
— la température.
Les autres éléments sont liés pour la plupart au climat :
— les précipitations ;
— la tempéraure de l'air.
La dernière catégorie de variables et de paramètres concerne les pratiques agricoles :
— l'irrigation ;
— les travaux du sol.

#### 2.4.2.2 Les facteurs qui influencent indirectement le module

Parmi les variables et paramètres qui vont influencer indirectement l'évolution et le transfert des matières actives, on trouve l'ensemble des variables associées au développement de la culture et au bilan hydrique.

L'impact des principales variables et paramètres sur le module sera présenté et discuté par la suite au cours de différents tests de sensibilité réalisés avec le modèle.

### Conclusion du chapitre

L'intégration du module de transfert de pesticide PeStics s'inscrit dans la suite de travaux préliminaires, effectués dans le cadre du PIREN Seine. Ce développement s'appuie non seulement sur l'important retour d'expérience dans l'utilisation de STICS dans le cadre du programme de recherche, mais également sur les travaux de modélisation du transfert des pesticides déjà effectués [Rat et al., 2006a, Guigon-Moreau, 2006, Bacchi et al., 2009]. L'objectif de l'intégration du module de transfert des pesticides n'est pas de se substituer aux nombreux modèles de transfert déjà présents dans la littérature, mais d'apporter une approche complémentaire axée sur le développement de la culture et la prise en compte de manière détaillée des pratiques agricoles dans la continuité des travaux réalisés sur d'autres modèles agronomiques : CERES [Gerakis & Ritchie, 1998], EPIC [Sabbagh et al., 1992], DAISY[Hansen et al., 2012].

L'intégration du modèle a été réalisée dans le respect des contraintes imposées par le modèle STICS :
— sa généricité, adaptabilité à de nombreuses matières actives ;

— sa robustesse, capacité à simuler des conditions pédoclimatiques variées sans générer de biais importants ;
— sa modularité, possibilité d'ajouter de nouveaux modules, volatilisation, prélèvement des pesticides par la plante.

Enfin, le modèle a été développé dans l'optique d'être appliqué à l'échelle du bassin versant et d'être intégré, à une plateforme de modélisation en hydrologie/hydrogéologie. Ce dernier point a conditionné l'ensemble de la thèse en particulier la méthodologie d'évaluation du modèle présentée dans la suite de ce manuscrit.

# Chapitre 3

# Evaluation du modèle STICS version pesticide sur différents sites expérimentaux

Le chapitre suivant à pour objectif de présenter l'intégration du module de transfert des pesticides PeStics dans le modèle agronomique STICS et son évaluation à partir des données de trois sites expérimentaux. Ce chapitre est consitué de la version de l'article soumis à Pest Management Science.

### « INTEGRATION OF A PESTICIDE FATE MODULE IN THE CROP MODEL STICS : EVALUATION ON THREE EXPERIMENTAL SITES »

Wilfried Queyrel[1,2], Florence Habets[1,2], Hélène Blanchoud[1], Marie Launay[3], Dominique Ripoche[3]

1. UMR Metis UPMC/EPHE/CNRS, Paris, France
2. Mines Paristech, Fontainebleau, France
3. INRA Agroclim, Avignon, France

## 3.1 Introduction

Pesticide applications lead to risks of contamination of environmental compartments and can have harmful effects on water resource used for drinking water in Europe. The Water Framework Directive of the European Union[1] provides objectives and guidelines for ensuring supply of good quality water supplies and stipulates that the concentration of a single pesticide in drinking water must not

exceed 0.1µgl-1. In the European Union, France is the country that uses the largest amounts of pesticide agricultural production. Pesticide concentrations exceeding the environmental quality standards recommended by the European Council (2008/105/EC) have already been reported in groundwater and water bodies in intensive farming production areas such as the Seine River basin. 25% of the groundwater gages measured concentrations exceeding 0.1µgL$^{-1}$ in the Seine area in 2009. [2] The PIREN Seine research program (http ://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/), has been monitoring the diffuse contaminations from agriculture within the Seine river basin have been considered for the past 20 years. [3] A database describing the agricultural practices in homogeneous districts of 100 km$^2$ has been created at the Seine River Basin scale. [4] A modeling chain based on the linking the crop model STICS[5] with the hydrological model MODCOU[6] has been established to simulate the occurrence of nitrate in the hydrosystem at the scale of the Seine basin. [7,8] The crop model STICS[5] is a generic crop model ables to simulate annual and perennial crops such as cereals, [9–11] vineyards, and grassland. [12,13] The model has been compared to other agronomic models in the context of national and international projects.[14,15] In addition, pesticides sources were quantified in small areas of the Seine basin to estimate the contribution of urban areas, [16,17] atmospheric fallout[18] and agricultural areas to rivers. [19,20] The STICS model was chosen to integrate the pesticide transfer in the STICS/MODCOU modeling chain in order i) to be consistent with previous works on nitrogen diffuse pollution modeling , ii) to take advantage of the availability of the soil, crops and agricultural databases over the whole Seine River Basin and iii) to take advantage of the recent developments in the crop model including the simulation of foliar disease dynamics in order to better define pesticide applications[21]. This approach is consistent with previous implementation of pesticide fate modules in crop models such as DAISY, [22] EPIC[23] or CERES.[24] Pesticide fate and transport models are assumed to be relevant tools for pesticide environmental risk assessment and pesticide registration. The formalisms to describe pesticide processes in soils, i.e. sorption and degradation are relatively similar in all the pesticide transfer models. The main differences between models are usually related to water transfer, as capacity models such as PELMO, [25,26] PRZM[27] and PLM [28] or Richards type models such as PEARL, [29,30] MACRO, [31,32] LEACHP, [33] Wave, [34] AGRIFLUX [35] and RZWQM. [36] Most physically based models included a dual porosity module in order to take preferential flow into account. [37,38] The implementation of pesticide fate processes in the crop model STICS were derived from the models cited above. However, the difficulty of obtaining the input parameters with sufficient accuracy for model evaluation and the model parameterization strategy[39] make using mechanistic models a tedious task. The methodology for model parameterization and evaluation used for this work, is derived from guidance established by the FOrum for the Co-ordination of

pesticide fate models and their Use (FOCUS). [40,41] The objectives of this paper are i) to present the development of the pesticide module in the crop model STICS and ii) to evaluate the capability of the model to simulate the fate of three herbicides using different field datasets and model comparisons. The evaluation is based on a non-calibration approach in order to illustrate the ability of the model to predict the pesticide behavior with the measurements or pesticide properties available in a database. [42] After a brief description of the model basis, the implementation of the pesticide scheme is described. Results are discussed on the basis of observation data and compared to the performance of previous pesticide models previously run for the three study sites.

## 3.2 Materials and methods

### 3.2.1 The STICS agronomic model

STICS is a daily time step crop model that uses climate, soil, and agricultural practices data to simulate yield and environmental variables such as carbon or nitrate flux. [5,43,44] Soil evaporation is calculated in two steps : potential evaporation related to the energy available at the soil level and then actual evaporation related to water availability. It is then distributed over the soil profile. The potential evaporation is related to plant cover above the ground (using the Leaf Area Index LAI) and can be either calculated according to a Beer Law equivalent approach, applied to the potential evaporation/reference evapotranspiration ratio (Penman) with a constant extinction coefficient, or computed by a simplified daily energy balance approach. The partition of actual evapotranspiration between transpiration and bare soil evaporation is then computed based on LAI. The plant uptake is distributed in the soil profile based on the root depth and density. [45,46] The soil profile is simulated using 1cm elementary layers. The soil water transfer is based on a reservoir analogy. The net infiltration fills the reservoir, and a downward flux occurs as soon as the field capacity is reached. The drainage flow is assumed to be fast enough for the soil moisture to be usually limited to the field capacity, except when some options are activated. [46] Soil properties (wilting point, field capacity and soil density) may not be vertically uniform, with at most 5 different values at given soil horizons. Crop and soil temperatures are key variables as they are involved both in the plant growth and yield, and in the mineralization of organic matter. The crop temperature is determined either by a simple energy balance method or by an empirical approach, both approaches being based on an estimation of the sensible heat flux from the net radiation and evaporation. [47] The soil temperature is then computed using the mean and amplitude of the daily crop temperature. The distribution of soil temperature with depth is based on the formalization of

McCann[48] where the thermal diffusivity is assumed to be independent of soil water conditions. The solute transfer is based on the mixing cells principle, a mixing cell being the integration of several elementary layers. [49] The mass of solute applied at the soil surface is first transferred by convection with water in the elementary layers. The solute is then mixed with the solute already contained in the reservoir. The solutes are finally disaggregated at the elementary layer scale. This method is similar to a convection-dispersion model, if the mixing cell thickness is set to twice the dispersivity. [45] A minimum concentration threshold can be set that prevents leaching below that point (especially for nitrogen).

### 3.2.2 The new pesticide transfer module

The pesticide module was implemented within STICS to simulate the main processes involved in the pesticide fate, i.e. linear and non-equilibrium adsorptions, degradation, and transfer. As already stated, classical formalisms are used in this pesticide module. Liquid transfer relies on the STICS solute transfer formalism. Linear sorption onto soil particles is calculated with a linear isotherm according to the equation :

$$Cpest_{ads} = Kd \times Cpest_{liq} \tag{3.2.1}$$

where $Cpest_{liq}$and $Cpest_{ads}$are the concentrations of liquid at the equilibrium and linearly adsorbed pesticide respectively, Kd is the soil sorption coefficient (L kg$^{-1}$) deduced from the carbon fraction foc and the soil organic carbon sorption coefficient Koc (L kg$^{-1}$) as follows :

$$Kd = Koc \times foc \tag{3.2.2}$$

The soil sorption coefficient Kd can thus vary with depth according to the distribution of the organic matter along the soil profile. Non-equilibrium sorption is expressed following the Agriflux equations according to Larocque et al, [35] such representations being based on the experimental works of Xing and Pignatello[50,51] who observed time dependent isotherm shape for sorption processes of organic compounds. The non-equilibrium sorption in STICS is assumed to be a reversible phenomenon including the desorption process :

$$Mp_{ne\,ads} = Mp_{av} \times \left[1 - e^{(-K_{ads} \times foc \times t)}\right] \tag{3.2.3}$$

$$Mp_{ne\,des} = Mptot_{ne\,ads} \times \left[1 - e^{(-K_{des} \times foc \times t)}\right] \tag{3.2.4}$$

Where : $Mp_{av}$is the mass of pesticide available for non-equilibrium sorption, which includes both the liquid and linearly adsorbed phases,

$Mptot_{ne\,ads}$(µg) is the total mass of pesticide adsorbed onto non-equilibrium sorption sites, $K_{ads}$ and $K_{des}$ ($d^{-1}$) are the sorption and desorption rates to and from the non-equilibrium phase, t being the time in days. Moreover, the pesticides adsorbed onto the non-equilibrium sorption sites are assumed to be compounds not available for biodegradation.

Biodegradation is described with first-order kinetics and depends on the soil temperature and moisture. The moisture effect is partly based on an equation developed in the LEACHP model. [52] The biodegradation is greatest when the soil water content is close to the field capacity and decreases linearly to the wilting point. The soil moisture factor $f\theta$is expressed as :

$$f\theta = \frac{\theta - \theta_{wp}}{\theta_{fc} - \theta_{wp}} \tag{3.2.5}$$

where : $\theta$,$\theta_{fc}$ and $\theta_{wp}$ are the soil water content ($m^3/m^3$) at time t, at field capacity and at the wilting point respectively. The effect of temperature is based on the Arrhenius relationship used in the pesticide fate model PEARL : [53]

$$if:\ T_0 \leq T_{soil} \leq T_{A,l};\ ft - \left(\frac{T_{soil} - T_0}{T_{A,l} - T_0}\right) \exp\left[\frac{-\Delta Ht}{R}\left(\frac{1}{T_{A,l}} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{3.2.6}$$

$$if: T_{A,l} \leq T_{soil} \leq T_{A,u};\ ft - \exp\left[\frac{-\Delta Ht}{R}\left(\frac{1}{T_{soil}} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \tag{3.2.7}$$

$$if:\ T_{soil} < T_0;\ ft = 0 \tag{3.2.8}$$

where : $T_{soil}$ is the soil temperature (K), $T_0$ is the freezing point (273. K), $ft$ is the temperature factor, $T_r$ is the reference temperature (293 K), $T_{A,l}$ is the lower temperature limit for the Arrhenius range (278K), $T_{A,u}$ is the upper temperature limit for the Arrhenius range (308K), $\Delta Ht$ is the molar enthalpy for transformation (J $mol^{-1}$) and R is the molar gas constant (J $mol^{-1}$ $K^{-1}$). This relation helps to enhance the precision of the temperature factor, which may deviate from the Arrhenius relation in a range of temperatures above the freezing point. [54] The mass of pesticide Mdeg transformed at each time step in the whole soil profile for liquid and linearly sorbed pesticide is then expressed as :

$$Mp_{deg(liq,ads)} = \sum_{i=1}^{nb_{layer}} \frac{ln(2)}{DT50} \times ft_i \times f\theta_i \times Mp_{(liq,ads)i} \tag{3.2.9}$$

where : $nb_{layer}$ is the number of elementary layers in the soil profile, $Mp_{(liq,ads)i}$ is the mass of pesticide either in liquid (liq) or linearly sorbed (ads) phases in the soil

layer i, $Mp_{deg(liq,ads)}$ is the degraded mass of pesticide from liquid (liq) or linearly sorbed (ads) phases, and $DT50$ is the half life (in day) of the pesticide.

The difference with the previous version of the pesticide module implemented in the STICS model [20] is that, the new version includes the variation of Koc with depths and the Arrhenius formulation for degradation. Moreover, the code is able to manage as many pesticide and metabolites as required. In addition to the classical STICS parameters, the pesticide module requires 6 parameters : the pesticide linear sorption coefficient, the sorption and desorption coefficient for the non-equilibrium phase, the half life, and the molar enthalpy and the solubility (to determine the maximum mass of pesticide that water can contain).

### 3.2.3 Study sites

In order to assess the ability of the model to simulate the fate of various pesticides in contrasted climate and soil, we used the data from three experimental sites : Vredepeel in the Netherlands, and Kerlavic and Thiverval-Grignon in France. The main characteristics of these sites are summarized in Table 3.1.

The three sites are also characterized by different experimental designs : deep soil profiles, lysimeter and micro-lysimeter. Bromide was used on the three sites as a conservative tracer. The Vredepeel experimental farm is located in the southeast of the Netherlands. [55] The field consists of 16 plots, each divided into 27 subplots 3.3 m long and 3 m wide. Each subplot was sampled only once during the duration of the experiment. One specificity of this site is the presence of a shallow aquifer. The field was growing winter wheat during the two years of interest, with mustard as a catch crop in between. bentazon, a selective contact post-emergence herbicide and bromide were successively applied a few hours after sowing in winter. Soil profiles were sampled several times over 16 months from one randomly selected subplot. Soil moisture, bromide and bentazone contents were analyzed on samples whith sizes ranging from 7.5 cm at the top to 30 cm in the deeper soil. The Kerlavic experimental farm is located in western France. [56] The experiment was performed on 1-m-deep lysimeter boxes, with 3 replicates. The lysimeter boxes were filled with soil, the structureof which was preserved as far as possible. After one year of stabilization, the three replicates were cropped with winter wheat for 2 years. The isoproturon herbicide and bromide were successively sprayed a few days after sowing. Monitoring was performed during autumn and winter, by collecting the drainage flow at the bottom of the lysimeter box daily. Pesticide and bromide were analyzed in the accumulated drainage flow every four days. The experimental site of Thiverval-Grignon [57,58] is located close to Paris, France. The experiment was performed on a 0.5 hectare field equipped with micro-lysimeters, composed of 20-cm-diameter cylinder 35 cm deep. The cylinders were first driven into the soil and the 5 cm at the soil bottom was replaced by a layer of activated carbon and a layer

| | Vredepeel | Kerlavic | Thiverval-Grignon |
|---|---|---|---|
| **Location** | The Netherlands<br>Lat: 51° 32' 29.”<br>Long: 5° 52' 09."E | France<br>Lat: 48° 02' 59.0" Long: -4° 01' 18.2" | France<br>Lat: 4° 50' 30 " Long: 2° 00' 0” |
| **Soils** | Sandy soil<br>Gleypodzol | Stagnic Luvisols | Loamy soil<br>Orthicluvisol |
| **Experiments type** | Profiles | Lysimeter | Micro lysimeter & profiles |
| **Crop-rotation** | Winter wheat<br>Mustard | Winter wheat<br>Winter wheat | Maize<br>Maize |
| **Sowing dates** | 1990/22/11<br>1991/09/15 | 2002/10/29<br>2003/11/05 | 1993/04/22<br>1994/03/05 |
| **Experimental Period** | Nov 1990-Mar 1992 | Nov 2002-March 2004 | April 1993-1994 |
| **Tracer application** | KBr: 111(kg/ha) | Br:59,6 (kg/ha)<br>Br 61,5(kg/ha) | Br:125(kg/ha)<br>Br: 225(kg/ha) |
| **Pesticide application** | Bentazone 0.8 (kg/ha) | Isoproturon 1.25(kg/ha)<br>Isoproturon 1.25(kg/ha) | Atrazine 1.00(kg/ha)<br>Atrazine 0.90(kg/ha) |
| **Application date** | 1990/09/22 | 2002/11/26<br>2003/12/12 | 1993/04/22<br>1994/05/03 |
| **Sampling depth (m)** | 0.0-2.0 | 1.0 | 0.0-0.3 |
| **Sampling dates** | 22/42/104/214/253/253/474 DAA | Daily water,<br>4-day accumulation for solute | Monthly |
| **References** | 55 | 56 | 57 |

Table 3.1 – Description of sites. DAA stands for Day After Application

of anionic resin. Several micro-lysimeters were used and were randomly distributed in the experimental field. At each sampling date two replicates were collected and analyzed. Maize was seeded in spring, and the atrazine herbicide was sprayed separately from bromide. The Bromide and Atrazine contents were analyzed on 5-cm-deep samples in each lysimeters collected. Pesticide on the activated carbon could not be analyzed because of extraction problems.

### 3.2.4 Model set up

Three kinds of parameters have to be prescribed for the model : soil parameters, crop parameters including cultural practices (sowing and harvest dates, crop management), and pesticide parameters (Table 3.2).

| Study site | Soil horizon | Depth (cm) | FC ($m^3.m^{-3}$) | WP ($m^3.m^{-3}$) | Bulk density kg m-3 | foc (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vredepeel** | 1 | 0.-30 | 0.21 | 0.12 | 1330 | 2.3 |
| | 2 | 30-60 | 0.24 | 0.15 | 1550 | 1 |
| | 3 | 60-100 | 0.22 | 0.04 | 1690 | 1 |
| **Kerlavic: soil of Lorraine** | 1 | 0-20 | 0.309 | 0.123 | 1280 | 1.1 |
| | 2 | 20-35 | 0.321 | 0.122 | 1370 | 0.9 |
| | 3 | 35-60 | 0.350 | 0.145 | 1550 | 0.4 |
| | 4 | 60-100 | 0.341 | 0.146 | 1530 | 0.3 |
| **Thiverval-Grignon** | 1 | 0.-30 | 0.271 | 0.128 | 1300 | 1.1 |
| | 2 | 30-120 | 0.221 | 0.115 | 1300 | 1.1 |

Table 3.2 – Soil characteristics used in STICS : Fc : field capacity (m3/m3), wp : wilting point (m3/m3), foc : fraction of organic carbon (%)

As the main objective of the study was to assess the STICS model in a configuration that could be acquired in an experimental basin, the model was not calibrated, and the parameters were set according to :measurements in situ, literature review, or default values. For the soil parameters, the field capacity, wilting point and organic carbon profiles were derived from field data, except for the field capacity and the wilting point at Vredepeel, for which we used the parameters suggested by Nicholls et al., [28]. These authors made a study using PLM (Pesticide Leaching Model) that used a similar approach for soil water transfer to that of STICS, and had to modify the soil parameters in order to be able to capture the observed variability of the soil moisture which was affected by the evolution of a water table, processes that cannot be properly handled by a capacity model. The plant parameters used for the simulations at the different study sites were specific

and used cultivar values recommended for STICS[46] while the agricultural practises were prescribed according to the experimental data available. Pesticide properties were set according to measured data when possible (Table 3.3).

| Pesticide | Solubility $mg/dm^{-3}$ | Koc $dm^3kg^{-1}$ | $Kne_{ads}$ $d^{-1}$ | $Kne_{des}$ $d^{-1}$ | $\Delta H_t$ $KJmol^{-1}$ | DT50 d |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atrazine** | 35 | 70 | 0.9 | 0.6 | 45.4 | 26 |
| references | 42 | 57 | 20 | 20 | 60 | 57 |
| **Isoproturon** | 70.2 | 40 | 0.85 | 0.085 | 46.8 | 25 |
| references | 42 | 42 | 59 | 59 | 60 | 56 |
| **bentazone** | 570 | 5.5 | 0.0 | 0.0 | 73.8 | 62 |
| references | 42 | 55 | - | - | 60 | 62 |

Table 3.3 – Pesticide characteristics used : Koc soil organic carbon sorption coefficient, non-equilibrium sorption (Kneads) and disorption (knedes) coeefficient, the molar enthalpy for transformation, DT50 degradation time for 50% opf compound

The Koc value for Bentazone was graphically determined from the laboratory measurements provided by Boesten and Van der Pas. [55] The non-equilibrium sorption was not taken into account for bentazon because of the weak sorption of the bentazon onto the soil particles. Non–equilibrium sorption rate are difficult to measure and data available in the literature are very scarces. The values selected for atrazine were provided by Rat. [20] For isoproturon, as suggested by Guimont, [56] we used a ratio of 10 between desorption and sorption at non-equilibium, and the sorption rate was set to 0.85 according to the adsorption rate recommended for chlortoluron by Altfelder. [59] The DT50 for the three pesticides selected were established from batch experiments in the laboratory. The molar enthalpy values were taken from EFSA. [60] A 3-year spin-up was used to reach realistic initial values for soil moisture.

### 3.2.5 Model evaluation methodology

The methodology for evaluatingthe model is divided into two approaches, the firstbeing a graphical display comparison and the second is a statistical analysis with the criteria detailed in this subsection. The statistical indicators selected for the model assessment are the Root Mean Square Error (RMSE), The Modelling Efficiency (EF), the Bias (ERR) and the Pearson Correlation Coefficient (CR).

$$RMSE = \left(\frac{100}{\bar{O}}\right) \times \sqrt{\frac{\sum(P_i - O_i)}{n}} \tag{3.2.10}$$

$$EF = \frac{\left[\sum(O_i - \bar{O})^2 - \sum(P_i - O_i)^2\right]}{\sum\left[\left(O_i - \bar{O}\right)^2\right]} \tag{3.2.11}$$

equation 3.2.10 et 3.2.11 are extracted from (Loague et al., 1991)[70] where $P_i$ are the predicted values ; $O_i$ are the observed values ; n is the number of samples ; $\bar{O}$ is the mean of observed data The bias is expressed in % and normalized by the mean of observed data.

| site | Model | Ref. |
|---|---|---|
| **Vredepeel** | Pestla | 62 |
| | PLM | 28 |
| | PELMO | 26 |
| | PRZM | 63 |
| | GLEAMS | 65 |
| | PESTRAS | 66 |
| | WAVE | 34 |
| | SIMULAT | 67 |
| | LEACHP | 33 |
| | MACRO | 68 |
| | 10models[a] | 69 |
| **Kerlavic** | AGRIFLUX | 56 |
| **Thiverval-Grignon** | PRZM<br>VARLEACH<br>LEACHP | 58 |

TABLE 3.4 – Pesticide fate model application at Vredepeel, Kerlavic and Thiverval-Grignon and associated references. a) is a compilation of the results obtained with 10 models at Vredepeel

The STICS model predictions were first compared to observed data and then compared to previous application of several pesticide fate models on the three datasets. The different model application and associates references are summarized in Table 3.4.

## 3.3 Results and discussion

As one specificity of the model is to be able to simulate the plant growth and its impact on the water budget, the results are first analyzed on the basic of the

agronomic and water balance compartments. The simulations of the soil water profiles or soil water drainage and of the conservative transfer of solute using bromide are then compared with the observations. Finally, the model is assessed on pesticide transfer and fate.

### 3.3.1 Agronomic and hydrologic results

The contrasting climate of the three sites led to large differences in the water balance (Table 3.5) : the ratio of infiltration to precipitation is ranges from 58% at Vredepeel to 24% at Thiverval-Grignon. Estimated evaporation is lower at the northern site, Vredepeel, and is in the lower range of the values estimated by ten pesticide fate models[71] (349mm over a 474-day period compared to a range of 362 to 549mm[71]).

| | unit | Vredepeel | Kerlavic | | Thiverval-Grignon | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **year** | | 1990/1991 | 2002/2003 | 2003/2004 | 1993 | 1994 |
| **Prec.** | mm/year | 697.0 | 1101,4 | 1046,2 | 522,5 | 562,5 |
| **Infil.** | mm/year | 402.0 | 542.0 | 545,3 | 123,8 | 135,8 |
| **Evap** | mm/year | 324,9 | 492,7 | 495,3 | 416,3 | 492.0 |
| **BareSoilE** | mm/year | 221,1 | 407,6 | 384,5 | 208,2 | 245,4 |
| **Trans.** | mm/year | 103,8 | 85,1 | 110,8 | 208,1 | 246,6 |
| **ΔS** | mm/year | -30,3 | 68,6 | 4,9 | -17,3 | -65,0 |
| **Infil/Precip** | % | 57,7 | 49,2 | 52,1 | 23,8 | 24,1 |
| **Transp/Evap** | % | 32,0 | 17,3 | 22,4 | 50,0 | 50,1 |
| **Yield** | T/ha | 8.3 | 7.5 | 10.0 | 12.0 | 13.0 |
| **LAImax** | m²/m² | 3.0 | 2.1 | 2.4 | 5.0 | 4.7 |
| **Max Root depth** | m | 0.9 | 0.6 | 0.7 | 1.2 | 1.2 |

TABLE 3.5 – Annual water budget and main crop variables simulated by the model at the three sites, Prec. : precipitation ; Infil. : infiltration ; Evap. : evaporation ; Trans. : transpiration ; $\Delta S$ soil moisture variation, Infil/Precip : ratio of the infiltration to precipitation, Transp/Evap :ratio of transpiration to evaporation, $LAI_{max}$ : maximum leaf area index

The different crops have a strong impact on the partition of the evaporation : The highest transpiration is simulated for the maize at Thiverval-Grignon (50% of the total evaporation) and the lowest for the wheat at Kerlavic (20%), which is consistent with the LAI values. As the observed crop yields and LAI were not provided, the simulated values can only be compared to the literature. The yields

are within the range of the crops statistics at the European scale[72] for the wheat sites of Vredepeel and Kerlavic, and a bit high for the maize at the Thiverval-Grignon site. The maximal LAI are in the range of those observed for winter wheat and maize by Serrano et. al. [73] It can be noted that, although the wheat yields are comparable at Vredepeel and Kerlavic, the maximum Leaf Area Index and maximaum root depth are about 30% higher at Vredepeel.

### 3.3.2 Soil water profiles and drainage

Fig. 3.3.1 compare the observed and simulated soil water profiles several days after application (DAA) or the time evolution of the drainage flows. At Vredepeel, the values are plotted for 4 different dates (from December to August). The model represents the temporal evolution of the soil water content poorly (especially on August 278DAA).

Table 3.6 presents the mean statistical scores calculated at 22, 42, 103, 214 and 474 DAA : the full amount of water is underestimated by 5% and the efficiency is negative.

Similarly to Klein et al.'s findings, [26] the simulated soil moisture stays close to the field capacity at each depth except during a short period in summer when the evaporation creates a soil moisture depletion, while observations show a larger and longer depletion in summer. This is probably associated with the inability of the model to take the impact of the seasonal fluctuations of the shallow aquifer into account. The soil parameters used in the model (see Table 3.2) were set according to the study of Boesten and Van der Pas[55] and lead to quite different values for the wilting point and field capacity compared to classical pedological functions associated with soil texture. [74,75] This allows the model to store more water in the soil, indirectly accounting for the dampening effect due to the presence of the watertable. However, the watertable dynamic is not simulated, and thus the temporal evolution of the soil moisture is not correct. At Kerlavic, the accumulated drainage flow is underestimated by the model from 21% to 25% in the model compared to the average value of the lysimeters (Table 3.6). As previously mentioned the 3 lysimeters were filled with disturbed soil one year prior to the monitoring and cracks at the surface of the lysimeter boxes have been reported by Guimont. [56] Consequently, the drainage flow observation is probably influence by preferencial flow. Moreover, the 3 lysimeters give contrasted results in terms of bromide and isoproturon leaching (see below) and thus, it is not clear how the simulation can be compared to the average observation. Although the STICS model can consider cracks, which can lead to preferential flow, [46] we did not have enough data to constrain this parameterization. Nevertheless the flow is well correlated with the observations (Table 3.6). Soil water contents at Grignon were only observed at 5cm, and thus, are not representative of the first meter of soil. The observations

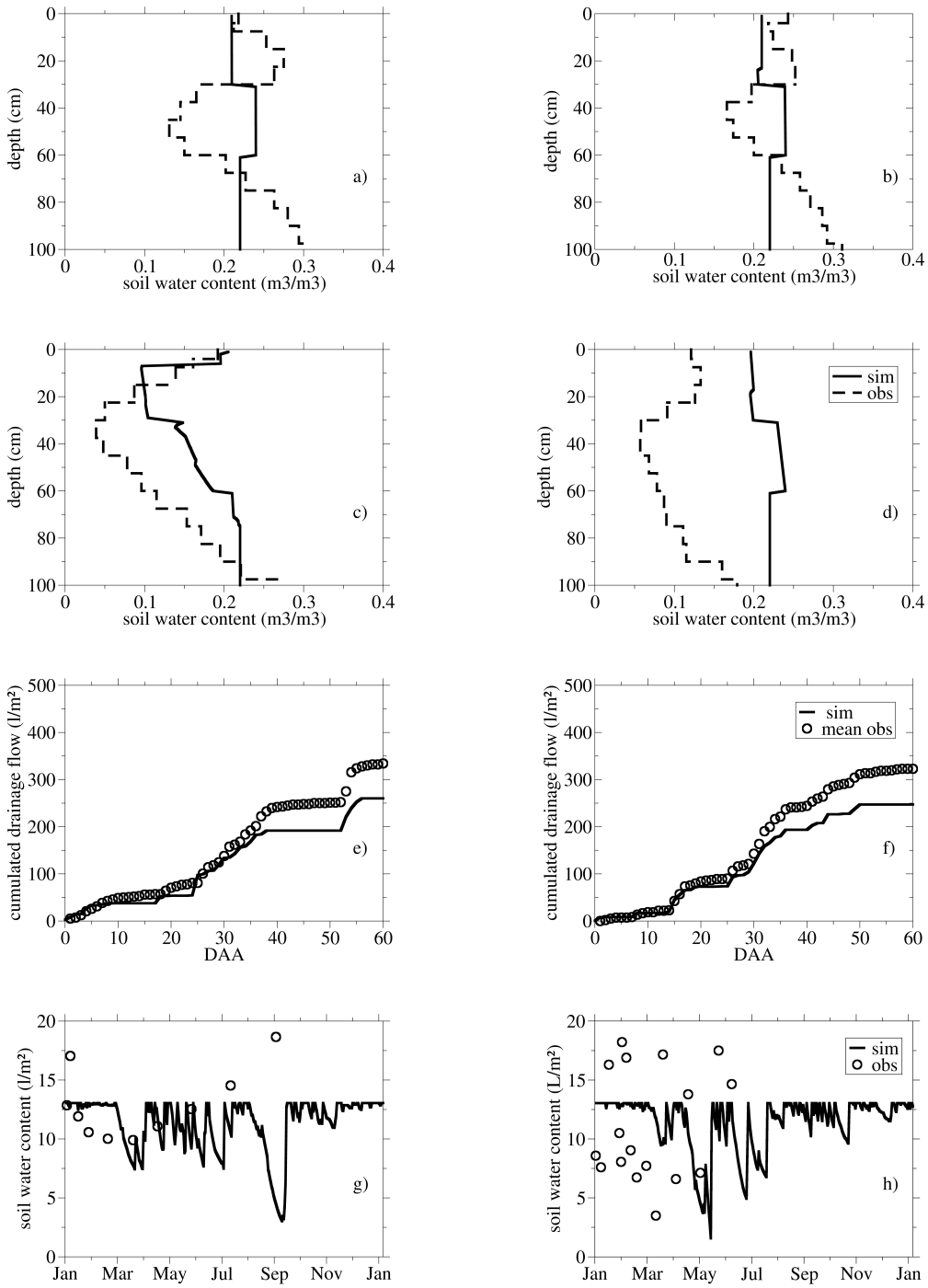



FIGURE 3.3.1 – Comparison of observed and simulated soil water variables : a) to d) water content profiles at Vredepeel for 22. 103. 214 and 278 DAA respectively ; e) and f) cumulative drainage flow at Kerlavic for 2002/2003 and 2003/2004 respectively. g) and h) water content in the first 5 cm at Thiverval-Grignon in 1993 and 1994 respectively. The time is expressed in months or days after application (DAA).

| | Period | NRMSE (%) | Efficiency | $R^2$ | Bias (%) | $\overline{Obs}$ | $\overline{Sim}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Vredepeel (6 sampling dates)** | | | | |
| Water content ($m^3/m^3$) | 1990/1992 | 54.37 | -1.00 | 0.05 | -5.43 | 0.19 | 0.18 |
| Bromide (µg/$dm^3$) | 1990/1992 | 117.56 | 0.47 | 0.69 | -0.34 | 7.15E+04 | 7.12E+04 |
| Bentazone (µg/$m^3$) | 1990/1992 | 141.31 | 0.22 | 0.49 | 44.68 | 51.02 | 37.79 |
| | | | **Kerlavic** | | | | |
| Water Infiltration cum (mm) | 2002/2003 | 26.50 | 0.74 | 0.99 | -22.88 | 337.34 | 260.16 |
| | 2003/2004 | 28,55 | 0.72 | 1.00 | -25.35 | 331.12 | 247.17 |
| | | | **Kerlavic Lysimeter #4** | | | | |
| Bromide cum (µg) | 2002/2003 | 82.94 | -4.42 | 0.86 | -43.20 | 3.45E+06 | 1.71E+06 |
| | 2003/2004 | 98.67 | -8.78 | 0.93 | -62.75 | 3.98E+06 | 1.51E+06 |
| Isoproturon cum (µg) | 2002/2003 | 108.80 | -573.07 | 0.87 | -91.45 | 1095.52 | 113.00 |
| | 2003/2004 | 136.17 | -322.38 | 0.99 | -92.42 | 262.82 | 33.72 |
| | | | **Kerlavic Lysimeter #8** | | | | |
| Bromide cum (µg) | 2002/2003 | 89.04 | -3.09 | 0.88 | -44.38 | 3.45E+06 | 1.71E+06 |
| | 2003/2004 | 105.31 | -14.63 | 0.94 | -69.14 | 3.98E+06 | 1.51E+06 |
| Isoproturon cum (µg) | 2002/2003 | 129.92 | -388.99 | 0.97 | -92.31 | 1095.52 | 113.00 |
| | 2003/2004 | 72.50 | 0.35 | 0.93 | -39.03 | 262.82 | 33.72 |
| | | | **Kerlavic Lysimeter #12** | | | | |
| Bromide_cum (µg) | 2002/2003 | 103.40 | -8.70 | 0.89 | -60.00 | 3.45E+06 | 1.71E+06 |
| | 2003/2004 | 80.12 | -2.25 | 0.95 | -49.76 | 3.98E+06 | 1.51E+06 |
| Isoproturon_cum (µg) | 2002/2003 | 112.46 | -24.29 | 0.98 | -77.25 | 1095.52 | 113.00 |
| | 2003/2004 | 132.61 | -112.89 | 0.99 | -88.30 | 262.82 | 33.72 |
| | | | Thiverval-**Grignon** | | | | |
| Atrazine (µg/$m^2$) | 1993 | 30.78 | 0.92 | 0.97 | -13.58 | 3.68E+04 | 3.18E+04 |
| | 1994 | 61.89 | 0.48 | 0.74 | -1.87 | 3.64E+04 | 3.57E+04 |
| Bromide conc (µg/$m^2$) | 1993 | 28.52 | 0.65 | 0.81 | -3.62 | 3.37E+06 | 4.91E+06 |
| | 1994 | 56.97 | -1.21 | 0.59 | 45.76 | 5.65E+06 | 8.23E+06 |

TABLE 3.6 – Statistical scores between observed and simulated concentrations and fluxes : NRMSE : Normalised root mean square error (%), Efficiency [70], , : mean observed and simulated fluxes or concentrations (units are given in the 1st column)

present large variations with no clear seasonal signal. As in the model, the water is drained above the field capacity ; the simulation presents fewer variations than the observation especially during rain events. Overall, the simulation of the water profile and drainage flux shows some discrepancies compared to the observations, although the drainage flow dynamic is caught by the model. This will certainly impact the solute transfer, either conservative or reactive. As capacity model have simplified water transfer scheme, more complex processes such as preferential flow ore capillary rise are not taken into account. The field capacity is the most influential parameter for water transfer and must be defined with accuracy. [67] Moreover the soil parameters measured by Boesten and Van der Pas[55] were only extracted from one plot in the field at the beginning of the monitoring and did not take the spatial variability at the field scale into consideration. The discrepencies between the predictions of STICS and water drainage measurements at Kerlavic are in the same range as previous results obtained with the capacity model Pelmo at Tor Mancia[26] or with the Richards type models LEACHP and WAVE at Weiherbach. [33,34]

### 3.3.3 Bromide content

As presented in section 2.3, the bromide was used at the three sites as a conservative tracer. The observed and simulated bromide profiles or fluxes were compared to assess the solute transport. At Vredepeel, a solution of Bromide was applied at the end of November 1990 using a pesticide sprayer. bromide distribution profiles at three sampling dates are presented in Fig. 3.3.2. The simulated bromide profiles are more in agreement with the observations than the soil water profiles (Table 3.6) : over the full 6 sampling dates, there is almost no bias, the correlation reaches 0.65 and the efficiency is 0.43. The model represents the bromide dynamics : a peak of bromide concentration at the top of the soil 22 days after applications (DAA) and a flatter peak around 80cm deep at 214 DAA. The discrepancy was larger at 278 DAA (August 27), where the observations show a flat bromide profile, even in the top 40 cm, while the simulated profile is similar to that of 214DAA. This is certainly linked to the error in the soil water profile (section 3.3.1).

At Kerlavic, the observed bromide leaching fluxes vary considerably between replicates for the 2 years. The first year bromide is detected in the leachate of the lysimeter 4 few days after application, while no bromide is detected for the other two replicates. The bromide is not detected in the leachate during the earlier time after application on year 2003/2004. Such discrepancies are commonly observed in pesticide fate studies performed with lysimeters and are attributed to spatial variability of soil hydraulic properties. [77-79] But, in Kerlavic, as a restructured soil was used, such behaviour may also indicate the occurrence of preferential flow. Consistently with the underestimation of the drainage by the model, the simula-

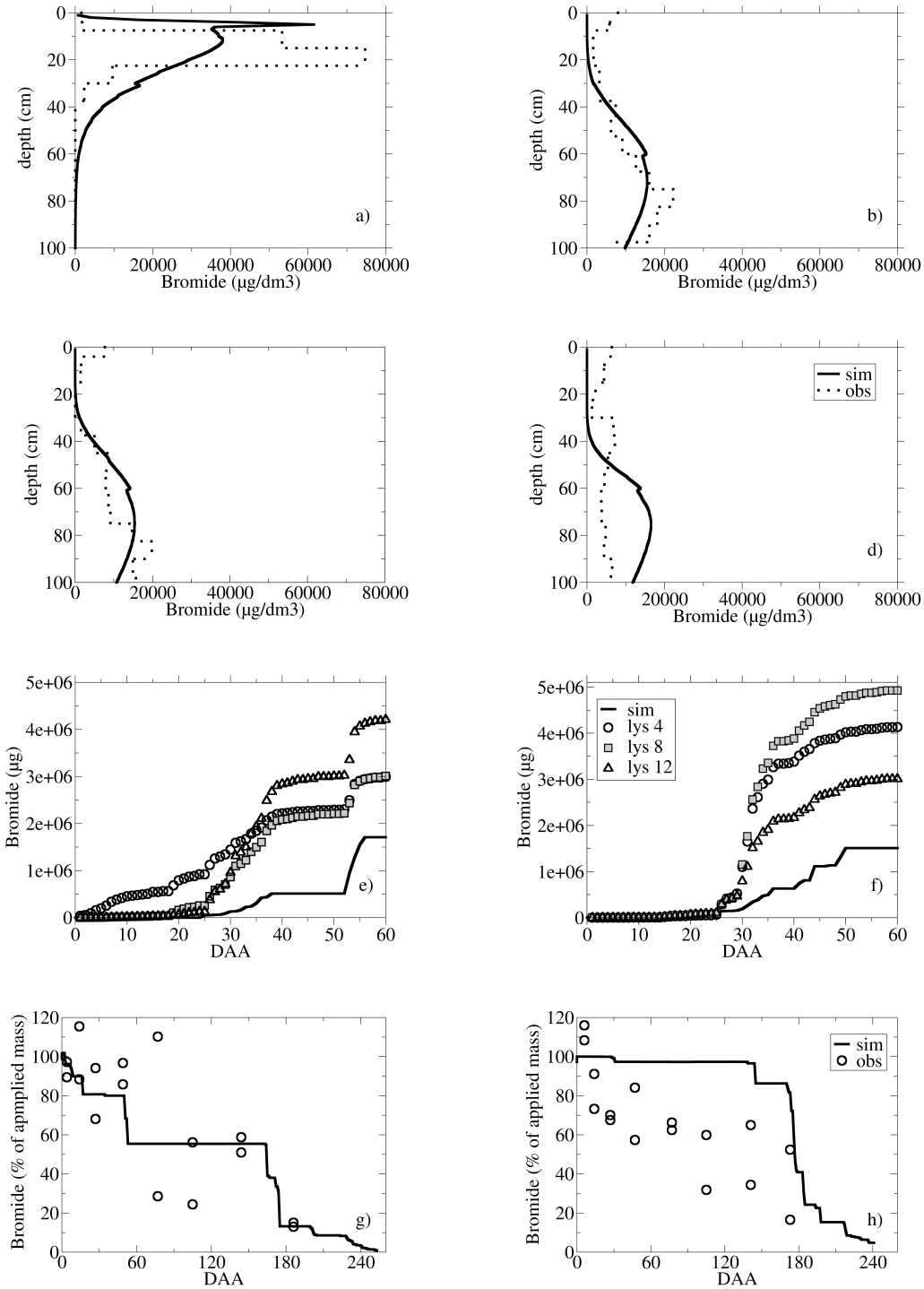



FIGURE 3.3.2 – Comparison between observed and simulated Bromide concentration or leaching flux : a) to d) Bromide concentration profiles at Vredepeel for 22.103. 214 and 278 DAA respectively ; e) and f) Cumulative bromide loads in the leachate at Kerlavic for 2002/2003 and 2003/2004 respectively ;. g) and h) Soil bromide content in the top 30cm at Thiverval-Grignon in 1993 and 1994 respectively (in Fig 2e and 2f lys 4, lys 8, lys 12 are replicates of lysimeter filled with the same soil type). The time is expressed in days after application (DAA).

ted bromide leaching is underestimated. The bias ranges from -50 to -70% (Table 3.6), but it should be noticed that the observations can vary by up to 60%. As for the water drainage, the correlation between observed and simulated accumulated bromide leaching is correct (above 0.86) but due to the underestimation, the efficiency is negative. Despite the underestimation of drainage flow predicted by the model, the bias is within the range of model performances found in a similar context with WAVE and LEACHP at Weiherbach. [33,34]

At Thiverval-Grignon, the bromide content was monitored in the top 30cm (while the water content was monitored in the top 5cm) by analysing two samples. The discrepancies between the two samples could be linked to spatial variability at the scale of the filed. There is better agreement between the simulated and measured bromide content in the first year (absolute bias lower than 10% and efficiency above 0.48) than in the second year (overestimation by more than 40%, negative efficiency). These results might be linked to a fast leaching of the bromide in 1994, wich is not represented. However, this cannot be confirmed by the experimental data since the water content was only observed in the top soil before the bromide application. Overall the bromide simulations are correct (bias <10%, Nash>0) on two sites, Vredepeel and Thiverval-Grignon in 1993, but poor in Kerlavic for both years, and poor in Thiverval-Grignon for 1994. However, as illustrated by the comparison of models made by Francaviglia, [80] good prediction of the bromide leaching does not necessary imply appropriate prediction of the pesticide loads in the leachate.

### 3.3.4 Pesticide content

At Vredepeel, the bentazone was applied in late November (Table 3.1). As this pesticide is weakly adsorbed to soil, the solute transfer is expected to dominate and the simulated bentazon profiles are indeed, quite close to thepredicted bromide residue profiles (Fig. 3.3.3). Nevertheless, the bentazon transfer is slower thanthat of bromide, because of adsorption. Some sharp variations in the simulated profiles are associated with initial conditions. Although the bias on bromide was low, the bentazon residue is overestimated by 44%.

This suggests that the degradation of bentazon simulated by the model is too weak. The degradation parameter used was set according to the measurements made in the laboratory, which do not represent the degradation at the field scale poorly. [62] Isoproturon is assumed to be more strongly adsorbed in soil than bentazon. Consequently, slower pesticide transfer can be expected at Kerlavic. However, in the first year, isoproturon is detected only a few days after application (Fig. 3.3.3) which might be linked to a preferential flow. Isoproturon leaching varies in a considerable range between replicates (400% compared to 60% for bromide in second year). There are also a large differences between years, as the isoprotu-

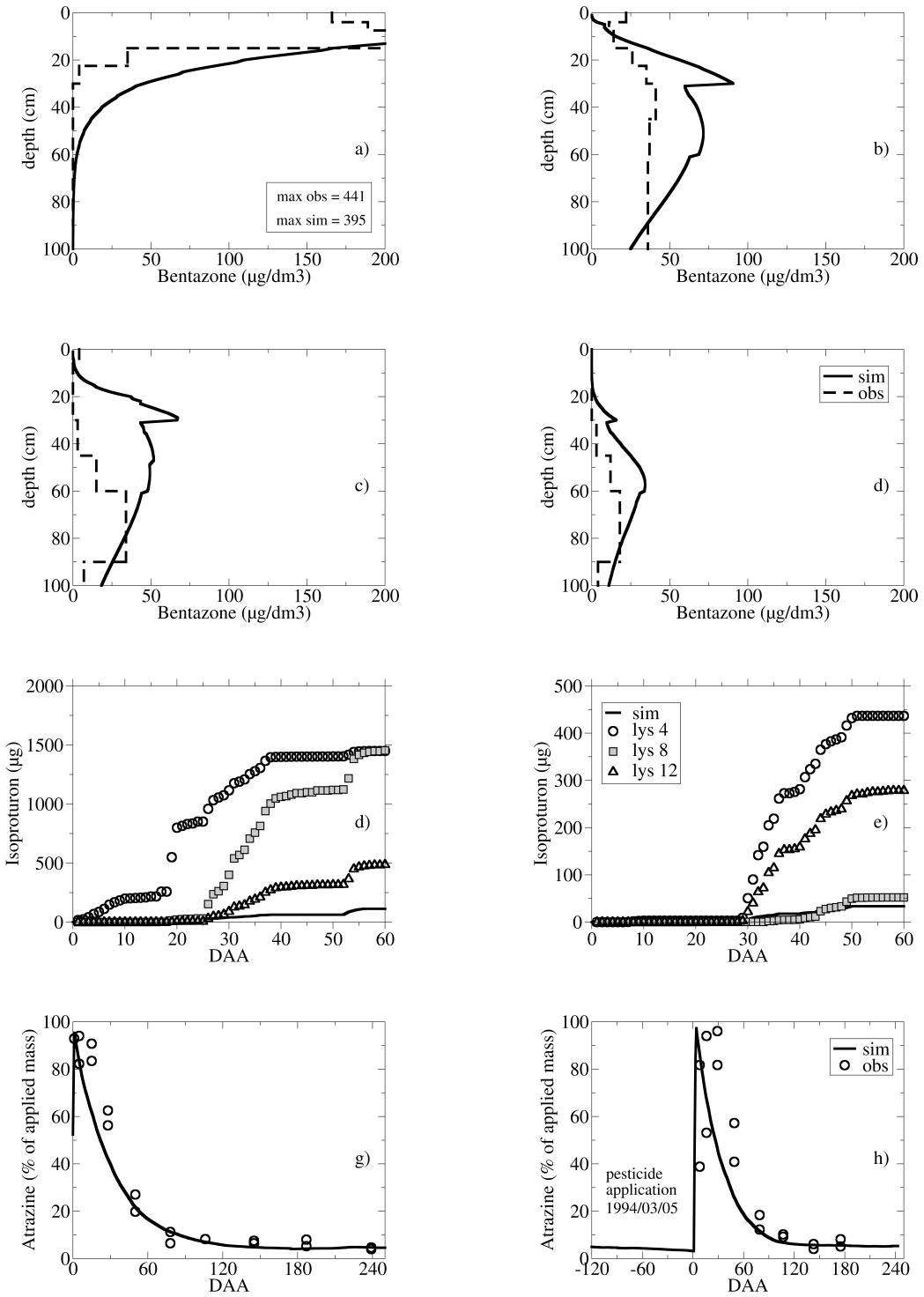



FIGURE 3.3.3 – Comparison between observed and simulated pesticide concentration or accumulation in leachate : a) to d) bentazone concentration profiles at Vredepeel for 22. 103. 214 and 278 DAA respectively ; e) and f) Accumulated isoproturon loads in the leachates at Kerlavic in 2002/2003 and 2003/2004 respectively. g) and h) Atrazine content in the top 30 cm at Thiverval-Grignon in 1993 and 1994 respectively (in Fig 3e and 3f lys 4, lys 8, lys 12 are replicates of lysimeter filled wit the same soil type. The time is expressed in days after application (DAA).

ron leaching is about 3 times greater in the 1st year than in the 2nd. Although the model strongly underestimates the isoproturon leaching (from about -60% to -90%), it is able to capture the dynamics between years. The higher flux in the 1st year is linked to two major precipitation events leading to large drainage. The STICS predictions for isoproturon are not within the spread of the observed data in 2002/2003, whereas the predicted isoproturon leaching is close to the lowest value of the observed data in 2003/2004. In addition, the model reproduces the isoproturon leaching dynamics satisfactorily lysimeter 8 is excluded in year 2002/2003 in consistence with Table 3.6.

Atrazine is assumed to be more strongly adsorbed onto soil particles than isoproturon. At the Thiverval-Grignon site, the dissipation of atrazine was previously simulated by a former version of STICS integrating a pesticide fate module. [20] The results we obtained are fairly similar : the simulated data match the measured ones with good accuracy (efficiency ranging between 0.2 and 0.8,Table 3.6) with almost no bias in the second year and an underestimation of12% to 25% the 1st year.

Overall, the pesticide simulated fates show different patterns depending on the sites : quite good results (efficiency above 0.2) in Thiverval-Grignon for both years although this was not the case for the bromide, reasonable results in Vredepeel (efficiency of 0.22, overestimation by 44%) and poor in Kerlavic (negative efficiency, underestimation by more than 60%). These results seem to be more connected to the ability of the model to reproduce the water flow than to the pesticide properties.

### 3.3.5 Pesticide mass recovery budget

The model gives a similar representation of the processes and the partition between degradation, leaching, and the two sorption processes for the 3 sites whereas this is not possible based on the observations. Fig. 3.3.4 presents the simulated mass balance of pesticide for the 3 sites over a similar duration and at two integrated depth, of 30cm and one meter.

Table 3.7 compares the mass balance of the 3 sites over the first meter a similar time after application of 250 days. The recovery mass (sum of liquid and adsorbed pesticide at equilibrium masses) can be compared to the observations when available. The mass balance for bentazone at Vredepeel is clearly different from the other two. A small fraction of applied pesticide is kept in the soil after a 15 months period (1%), while a large part is leached (25%). For the top soil, the liquid phase is dominant at Vredepeel during the first 30 days after application (47%) while it is much lower in the other two sites (less than 8%). The large amount of Bentazone in the liquid phase in Vredepeel is linked to two processes i) weaker linear adsorption and ii) a weaker degradation (Table 3.4). Although the degradation is the dominant process on the three sites over a long period (Table 3.7), it has a slower dynamic at Vredepeel, only 7% of the applied pesticide being degraded on

| site | year | Mass app (kg/ha) | Trans (%) | Sys (%) | Leach (%) | Err (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vredepeel** | 1990/91 | 0,63 | 73.97 | 1.02 | 25.08 | 0,07 |
| **Kerlavic** | 2002/03 | 1.25 | 80.80 | 18.80 | 0.15 | 0,15 |
| | 2003/04 | 1.25 | 83.20 | 16.98 | 0,05 | 0.23 |
| **Thiverval-Grignon** | 1993 | 0.94 | 82.50 | 17.52 | ≈ 0.00 | 0.02 |
| | 1994 | 0.90 | 98.00 | 2.03 | ≈ 0.00 | 0.03 |

TABLE 3.7 – Mass balance of pesticide at the three study sites at 1m depth : Mass app : Mass of pesticide applied, Trans : percentage of mass of pesticide transformed (degradation) ; Sys : percentage left in the system (liquid+adsorbed) ; Leach : percentage of liquid pesticide leached at the bottom of the soil profile Err : numerical mass balance error

the top soil 90 DAA compared to 52 and 72 % for isoproturon and atrazine. The lower impact of degradation is linked to the higher value of the DT50 (Table 3.4). In addition, the low temperature during winter at Vredepeel mayhave significantly reduce the degradation rate.

The evolution of the aeric mass of isoproturon and atrazine is first dominated by the linear adsorption process at Kerlavic and Thiverval-Grignon sites. However degradation becomes dominant at both sites 90 days after application with 52 and 73% of the pesticides degraded respectively. Although the DT50 of isoproturon and atrazine are fairly similar, the dynamic of the degradation is different. This may be due firstly, to the slow adsorption process and secondly, to the temperature effect with warmer temperature at Thiverval-Grignon as the atrazine was applied in late spring. The non-equilibrium process used in the model takes the creation of bound residues into account. Consequently, this process has a larger impact on the fate of isoproturon and atrazine on long time period. Although it is a long-term process, the non-equilibrium adsorption shows different dynamics for isoptruron at Kerlavic and atrazine at Thiverval-Grignon.The larger Kneq_ads for atrazine first lead to a more larger fraction of adsorbed pesticide being adsorbed in the Neq phase (18% compared to 7% for isoproturon 30 DAA), but this is then compensated by a larger desorption, so that 120 DAA, the ratios are 19.5 and 15.4% respectively. Comparison of the mass balance at 30 cm and 1m depth (Fig. 3.3.4) shows quite similar results for isoproturon and atrazine, but rather different results for Bentazone. As isoproturon and atrazine are mostly adsorbed and then degraded, most of the processes occur in the top soil. In contrast, the liquid fraction dominates for bentazon and is transferred rapidly to the deeper soil (10% 30 DAA and 70% 90 DAA). The mass balance at 1m depth is more

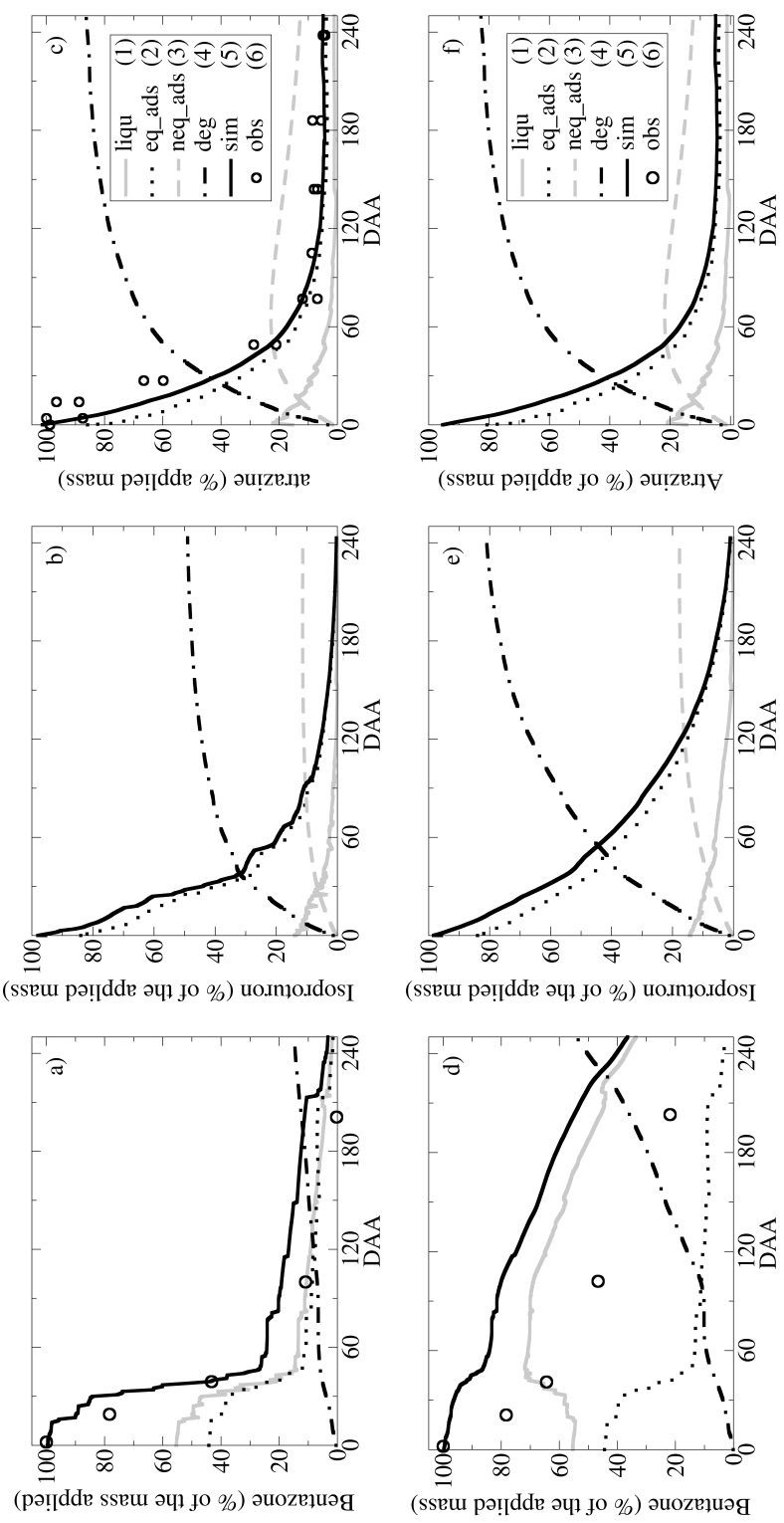



FIGURE 3.3.4 – a,d) : bentazone content in the first 0.3 m and 1m at Vredepeel, b,e) : isoproturon content in the first 0.3 m and 1m at Kerlavic and c,f) : atrazine content in the first 0.3 m and 1m at Grignon. The time is expressed in days after application (DAA);1 to 5 are pesticide content simulated by the model, (1)liqu : pesticide fraction in liquid phase ; (2)equ_ads : pesticide adsorbed at equilibrium ; (3)neq_ads : pesticide adsorbed at non-equilibrium ; (4)deg : pesticide transformed ; (5)sim : total mass of pesticide ; (6)obs : observation (total mass of pesticide). The time is expressed in days after application (DAA).

similar for the 3 pesticides, since above 60% of pesticides have been degraded by 120 DAA. The fraction of pesticide that is not degraded is either mostly stored in a non-equilibrium phase (for isoproturon and atrazine,) or leached downward (for bentazon). The behavior simulated between the top soil and the 1st soil meter is consistent with the observations at Vredepeel (Fig. 3.3.4), although the recovery mass is overestimated at 1m depth.

### 3.3.6 Comparison with other pesticide fate models

Several pesticide models have already been tested with the dataset from Vredepeel, Kerlavic or Grignon. The results obtained previously with the different pesticide transport models are compared to the STICS predictions below.

| | | NRMSE (%) | | | Efficiency | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Vredepeel** | STICS | (Min Max)[1] | (Median)[1] | Stics | (Min Max)[1,2] | (Median)[1,2] |
| water | 73.66 | 18.06 to 112.91 | 47.29 | -2.72 | -7.34 to 0.76 | -0.46 |
| | | [9.8 to 93.9] | [23.03] | | [-4.77 to 0.94] | [0.66] |
| Bromide | 103.35 | 44.71 to 237.36 | 79.76 | 0.13 | -7.87 0.69 | 0.01 |
| | | [38.12 to 122.29] | [54.34] | | [-1.36 to 0.77] | [0.54] |
| Bentazone | 119.34 | _ | _ | -2.87 | -5.7 to 0.6 | -0.9 |
| | | | | | [-1 to 0.8] | [0.5] |
| **Thiverval-Grignon** | STICS | (Min Max)[3] | (Median)[3] | Stics | (Min Max)[3] | (Median)[3] |
| Atrazine | 41.85 | 51.0 to 78.0 | 65.0 | 0.85 | 0.51 to 0.79 | 0.67 |
| | | Bias[4] | _ | _ | _ | _ |
| **Kerlavic** | STICS | (Min Max) | _ | _ | _ | _ |
| Drainage | -22.9 | -14.9 to 8.7 | _ | _ | _ | _ |
| Isoproturon | -92-77 | -42.4 to 11.6 | _ | _ | _ | _ |

TABLE 3.8 – Comparison of the statistical results obtained by Stics with other pesticides models based on literature review analysis ; At Vredepeel model efficiency and NRMSE are computed using only 3 sampling dates the 103, 278 and 474 DAA ; and the values presented in brackets are the results of the simulations carried out with calibration ; at Thiverval-Grignon, the values are computed on the top 10 cm ; at Kerlavic, bias is provided for year 2002/2003. References are indicated : 1(Boesten and Vanclooster 2000)71, 2 (Tiktak 2000)69, 3 (Baer, 1997), 4(Guimont, 2005)56.

Table 3.8 presents the comparison between the normalised root mean square error and the efficiency scores obtained by STICS and the minimum, maximum and median values obtained at Vredepeel from 10 models, [69] for the sampling dates (103, 278 and 474 DAA) , and at Thiverval-Grignon from 3 models. [58] The results at Vredepeel are given for both calibrated and uncalibrated runs. Compared to other capacity models tested at Vredepeel, STICS predicts bentazon residues that are better reproduced (i.e. less overestimated). [64,65] The statistical scores obtained by STICS are in the same range as for Richards type models. An exception is found for the efficiency on the bentazon profiles, which is within the range of uncalibrated values but not in the range of calibrated values. This is also consistent with the fact that the reference run in STICS was not calibrated. A detailed comparison is first made with 2 capacity models, PELMO and PLM, and then with the Richard's type model PESTLA. The bromide concentration profiles simulated with the PELMO model are close to the STICS simulation at day 103 and 278, whereas there is greater discrepancy between the two models for the soil water content and bentazon concentration profile. [26] The discrepancies between the STICS and PELMO predictions for Bentazone profiles are mainly attributed to DT50 values and sorption parameters. Moreover, the Bentazone profiles estimated by STICS are relatively close to simulations performed with PLM, [28] which is linked to the use of the same value for field capacity and wilting point. However, the deviations between the two models are attributed to the different value of DT50 , i.e. 62 day for STICSa and 44 or 100 days for PLM. [28] In accordance with the results obtained with PELMO and PLM, the poor predictions of the soil moisture profile and bromides have a weak effect on the accuracy of the bentazon prediction regarding pesticide properties. The STICS parametrization for DT50 is similar to the value chosen by JB for the PESTLA application at the Vredepeel site. [62] Despite the use of the same value for DT50, and a weak sorption parameter, a large discrepancy is found between the two models in the Bentazone predictions at day 103 and 278 DAA. The maximum concentration peaks predicted by STICS are close to PESTLA results, but the Bentazone distributions along the profile are differents. The difference can mainly be attributed to the formalism used to simulate water transfer, since the PESTLA model is able to simulate the variation of the shallow ground water. Nevertheless a good match between observed and simulated concentration profiles do not necessary imply an accurate simulation of pesticide losses via leaching. [62] At Kerlavic, only the Agriflux model was used for year 2002/2003 , [56] which restricted the comparison to one year. The drainage flow and the loss of isoproturon by leaching is poorly predicted by STICS compared to Agriflux. The bias on drainage flows predicted by Agriflux ranges from -15 to 9 %, whereas the bias obtained with STICS is close to 25%. Moreover the isoproturon flow simulated with Agriflux is less underestimated with bias from -42 to 12%56as

the Agriflux model was calibrated to provide a better estimation of the drainage flow. This was not done in STICS resulting in a significant underestimation of water drainage and isoproturon flow. At Thiverval-Grignon, the simulation of the atrazine is slightly better by STICS than by LEACHP, PRZM or VARLEACH. [58] As mentioned by Baer and Calvet[58]only linear sorption was activated for the three model applications. The discrepancies between STICS and the other models are probably due to the non-equilibrium sorption implemented in STICS. Only STICS is able to simulate the presence of atrazine 6-month after application in an amount comparable to the observations (Fig. 3.3.3).

## 3.4 Conclusion

The aim for the pesticide module included in STICS is to apply it at the basin scale in order to estimate the diffuse pollution associated with pesticides in addition to the simulation of the nitrogen transferred to the hydrosystem. The assessment presented above with 3 different sites and 3 different pesticides provides an idea of the model strengths (genericity) and weaknesses (mostly concerning soil water transfer in complex sites with shallow aquifer or preferential flow). However, these results were obtained mostly using parameters measured in situ or parameters extracted from a literature review of the experimental site. Such in-situ data will not be available at catchment-area scale. In order to gain an idea of the error that could be associated with a poor determination of the parameters, a simple one-at-time sensitivity test was performed (Appendix A). As widely reported in the litterature DT50 and Koc are the most sensitive parameter for pesticide properties (Boesten, [81] Dubus et al. ,[82] and Heuvelink et al.), [83] whereas the field capacity has most influence on solute transfer. These findings clearly reinforce the necessity to obtain quality estimates of Koc and DT50 in various soil types and climates for a spatially distributed application of the model. [84,85] To sum up, the model provided results as reasonable as those of other pesticides fate models. As a capacity model STICS encountered the same difficulties in representing the water transfer at Vredepeel owing to the presence of a fluctuating shallow water table, and at Kerlavic where preferential flows seem to occur on the reconstructed soil contained in the lysimeters. However, even at those sites, STICS was able to correctly represent the difference in behavior between the conservative tracer and the pesticides, which is assumed to be associated to a realistic representation of the pesticide sorption and degradation processes. This study is an additional illustration of the difficulty of assessing the behavior of pesticides in soil by means either soil profile samples or lysimeters, due to the uncertainty associated with the experimental approach, variation among replicates, and the partial vision of the whole processes, as only soil pesticide content profiles or leaching fluxes (but not both)

were available. Therefore, different experimental approaches are now used in the experimental basin of the Orgeval, [86]completed by the design of an agricultural practices database oriented towards pesticide application. [87] All these data will be used to apply the STICS model, and also the study of Flipo et al., [88] who focused only on nitrogen pollution in the hydrosystem, in order to treat the two main sources of agronomic diffuse pollution, nitrogen and pesticides.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the PIREN SEINE and the EC2CO Phyt'Oracle project fundedby the CNRS. The Naturalia and Biologia association and Alterra are thanked for supporting the collaboration between UPMC and WUR universities. The authors also wish to thank Frederik Van Den Berg and Jos Boesten for supplying the Vredepeel field-data and for their advices on the model application. The authors would like to thanks the AgroImpact team of INRA for their advices and explanations, and more especially Elsa Coucheney, Nicolas Beaudoin and Bruno Mary for providing field data from Kerlavic and guidances for the crop model parametrization.

### Appendix A : sensitivity test

The aims of tthe pesticide trasnfer module (PeStics) included in STICS is to be applied at the basin scale in order to estimate the diffuse pollution associated to agriculture, either linked to the N sources [5,9-11] and pesticides that is transferred to the hydrosystem. The assessment presented above on 3 different sites and 3 different pesticides allows getting an idea of the model forces (generecity) and weaknesses (mostly associated to soil water transfer in complex sites with shallow aquifer or preferential flow). However, these results were obtained mostly using in-situ measured parameters or parameters extracted from literature review from the experimental site. Such in-situ data won't be available at the catchment scale. In order to get an idea of the error that could be associated to a poor determination of the parameters, a sensitivity test is performed. The targeted output used to estimate the sensitivity is the cumulative areic mass lost via leaching, which is the one that can reach the hydrosystem. A one-at-a-time sensitivity analysis similar to Dubus et al.,[82] is performed, by varying one input parameter, the others being kept to their reference values. The sensitivity of two pesticide parameters (KOC and DT50) is tested by using the minimum, maximum and mean values provided by Footprint [42] (Table 3.9).

As already stated, the DT50 used in Vredepeel was determined based on laboratory experiment, and is about 3 times larger than the maximum values from Footprint, while for the 2 other sites, the reference value is close to the mean. Koc is close to the minimum value for Isoproturon in Kerlavic, and smaller than the minimum value for the two other sites. Three additional tests were performed in order to test the impact of non-equilibrium sorption for isoproturon and atrazine,

| Input parameter | Vredepeel | Kerlavic | Grignon |
|---|---|---|---|
| DT_50_min (d) | 4 | 12 | 6 |
| DT_50_max (d) | 21 | 33 | 108 |
| DT_50_mean (d) | 13 | 23 | 29 |
| Koc_min (L $kg^{-1}$) | 11 | 36 | 89 |
| Koc_max (L $kg^{-1}$) | 176 | 241 | 513 |
| Koc_mean (L $kg^{-1}$) | 55 | 122 | 100 |
| Neq_ads( $d^{-1}$) | $1.10^{-3}$ and $1.10^{-4}$ | 0 | 0 |
| Constant OM (%) | 0.84 | 2 | _ |

TABLE 3.9 – Pesticide input parameter values selected for the sensitivity test

as well as the impact of having an organic content profile and finally, the impact of soil parameters is tested, since, as explained section 3.2.4, in Vredepeel, the soil characteristic were set according to the one from Nicholls et al. [28], but differs strongly from what could be expected from classical pedostransfer function. As such in-situ values may not be available at the basin scale, the wilting point and field capacity were set according to Noilhan and Mahfouf [89] which provide a continuous relationship from Clapp et al. [74] data set. Such approach is also used in Grignon, while in Kerlavic, 3 different soils studied by Guimont [56] were tested.

Table 3.10 shows the impact on the annual leached pesticide flux. The impact is large, with variation from +130% to -99%, with a similar spread for the three pesticides. As expected, two tests have less impact on the leaching flux, the constant profile of organic matter, and the one without non-equilibrium sorption. Soil properties, DT50, and Koc have a very large impact on the flux. More precisely, even if the reference Koc is closed to the minimum values from Footprint 42 for the 3 pesticides, using these minimum values leads to a variation of the flux by +26% to -27%, while using the mean values leads to a decrease of the flux from -35% to -88 %. Using the mean DT50 values lead to 4% to –73% of variation compared to the reference flux, while using the maximum values lead to a decrease by more than 91%. Such results are consistent with the litterature [81-,83,90] and reinforce the urge to get quality estimates of Koc and DT50 in various soil types and climate [84,85,91,92]. Thus, it is clear that a blind application of such model in a basin will be associated to a large uncertainty on the pesticide leaching flux if the pesticide properties are not obtained from field experiments, but derived from pesticide databases like Footprint. Because the parameter precaunised in such databases are compiled from a large number of sources, the input parameter value varie within a broad range. In order to reduce the user subjectivity on the simulation, differents guide lines for good practices are used from the EFSA [60], or FOCUS [93]. Indeed,

| site_name | Vredepeel | Kerlavic | Grignon |
|---|---|---|---|
| DT_50_min | -88.4 | -51.1 | -48.4 |
| DT_50_max | -65.8 | 18.9 | 43.4 |
| DT_50_mean | -72.7 | -5.8 | 3.9 |
| Koc_min | -24.9 | 26.4 | -27.3 |
| Koc_max | -99.1 | -96.0 | -91.0 |
| Koc_mean | -88.1 | -88.8 | -37.5 |
| Neq_ads | -7.2 | 12.8 | 15.0 |
| Constant_OM | -8.4 | -11. 6 | NA |
| Soil_param | 130.4 | -37.2 | 106.6 |
| Br_variation | 0.96 | -13 to -25 | 7066.2 |

TABLE 3.10 – impact of sensitivity tests on the accumulated pesticide leaching at the soil bottom.Value is expressed as a evolution compared to the reference in %

the collect of in-situ data is a difficult and almost impossible task when considering the large amount of pesticide applied in the field and their associated metabolites. For instance, in the Orgeval basin, a 100 km2 basin in the Northern France, 84 chemical pesticide families were used during the last 20 years [87].

Determining the soil properties according to the soil texture and classical pedotransfer function can double the flux, while taking into account some soil variabilities can lead to a 30% variation. Soil properties do not only affect the pesticide transfer, but any solute. Thus, the evolution of the leaching of pesticide was compared to the one of Bromure. The differences between passive solute and pesticide fluxes are strong, and vary according to the pesticide. Indeed, change of the field capacity and wilting point affects about 100 times more the Bentazone accumulated leachate at Vredepeel than the bromure one, while it is almost the opposite for the Atrazine in Grignon. Quite similar impacts are found for the Isoproturon and bromure in Kerlavic. Such large differences are difficult to anticipate, but are linked to the adsorption and degradation properties of the pesticide. Such sensitivity underlines again the need for in-situ determination of the soil properties.

To complete these sensitivity tests, the comparison with the observed bentazone profiles at Vredepeel was also performed and the statistical results summarized in Table 3.11 can be compared to the reference simulation.

Although Koc and DT50 have rather similar impact on the leaching flux, the Koc has a dominant impact on the quality of the model prediction, all tested value leading to a larger overestimation of the pesticide content (liquid + linearly adprobed bentazone) and a negative Nash. In the opposite, the three tested values of DT50 lead to larger degradation, which tends to reduce the error on the reaming part of pesticide in the soil profile. The increase of model efficiency suggested that DT50 values measured in the laboratory do not reflected the transformation dynamics in the field, in accordance with the results already presented in part 3 . Surprisingly, the use of constant organic profile, although having weak impact on the leaching flux, provides the best Nash and lower NRMSE. As organic matter is mainly located in the top soil, such results might be surprising. The improvements are linked to a more homogeneous sorption, and may compensate for error on the soil parameter input. The influence of soil parameterization has a weaker impact on the statistical comparison with the observed pesticide profile than on the leaching flux, although it leads to a lower concentration. Such analysis highlights the difficulty to assess the leaching flux based on concentration profile, since concentration is affected both by degradation and leaching.

As several intercomparison of pesticide fate models was done at Vredepeel, similar statistical results on similar dates were computed with STICS.

Table 3.11 presents for the root mean square error and the efficiency the scores obtain by Stics and the minimal, maximal and median value of the 10 models

| | NRMSE | NASH | ERR | Mean_Obs | Mean_Sim | SD_Obs | SD_Sim |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ref. | 139.79 | 0.21 | 44.76 | 52.19 | 45.33 | 82.16 | 59.59 |
| DT_50_min | 138.37 | 0.23 | -49.99 | | 15.66 | | 40.35 |
| DT_50_max | 133.74 | 0.28 | 8.40 | | 33.94 | | 57.69 |
| DT_50_mean | 132.41 | 0.29 | -7.84 | | 28.86 | | 55.01 |
| Koc_min | 197.11 | -0.57 | 53.36 | | 48.02 | | 82.30 |
| Koc_max | 605.92 | -13.81 | 130.42 | | 72.16 | | 243.30 |
| Koc_mean | 424.87 | -6.28 | 91.55 | | 59.98 | | 171.95 |
| Constant OM | 113.90 | 0.48 | 42.32 | | 44.57 | | 48.65 |
| Hydraulic param | 141.25 | 0.19 | 12.96 | | 35.37 | | 55.08 |

TABLE 3.11 – statistical score obtained at Vredepeel for the sensistivity test ; NRMSE (%) ;err (%) ; Mean ($\mu g/dm^3$) ; SD Standard Deviation ($\mu g/dm^3$)

tested in Tiktak [69] and Vanclooster [71], for both the calibrated and uncalibrated run, for 3 over the 6 available profiles. Bentazone profile estimated by Stics are relatively close to simulations performed with PLM [28], which might be linked to the use of the same value for field capacity and wilting point. However, there are some deviations between the two models which may partly be attribute to the different adsorption and degradation parameters [28]. As already stated, the soil transfer in Stics is based on a capacity models (drainage occurs as soon the filed capacity is reached). Compared to other capacity models tested at Vredepeel, the bentazone residues predicted by Stics are better reproduce (i.e., less overestimated [64,65]). The statistical score obtained by Stics are in the range of the other ones, with the exception of the efficiency on the bentazone profiles that is in the range of uncalibrated values, but not in the range of the calibrated value, which is also consistent with the fact that the reference run with STICS was not calibrated.

## 3.5 Conclusion du chapitre

Les résultats et les discussions présentés dans ce chapitre ont mis en évidence la difficulté associée à l'évaluation du modèle sur différents sites et molécules aux caractéristiques contrastées.

Par ailleurs, la complexité de l'évaluation est renforcée par le caractère lacunaire des jeux de données et la variété des méthodes d'acquisition utilisées sur les différents sites d'études.

Ce travail souligne également le manque de données sur les sites expérimentaux

pour renseigner le modèle agronomique sur les pratiques agricoles.

De même, l'évaluation du modèle agronomique nécessite un panel d'observations sur le développement de la culture et les rendements qui ne sont pas toujours disponibles sur les sites étudiés.

La nécéssité de valider le fonctionnement du modèle de culture entraîne une contrainte supplémentaire qui n'est pas autant prédominante lors de l'application des autres modèles de transfert.

Bien que la diversité des sites expérimentaux permette d'évaluer le comportement du modèle dans des contextes contrastés, le modèle est confronté à la forte spécificité des sites d'étude associée à la présence d'une nappe perchée ou d'un sol remanié.

Les résultats obtenus par le modèle font ressortir les points forts de ce dernier (sa généricité) et ses faiblesses (les écoulements préférentiels et la nappe perchée)

Malgré un écart aux observations, les résultats fournis par STICS sur les différents sites sont comparables aux performances des autres modèles de transfert de pesticides dont le formalisme est de type capacitif.

Le test de sensibilité vient compléter l'évaluation du modèle en mettant en lumière l'influence des paramètres du sol du Koc et de la DT50 sur les pertes par lixiviation. Les résultats obtenus soulignent le faible impact de l'adsorption en non équilibre sur le transfert des matières actives.

Le test effectué sur le site de Vredepeel amène une réflexion sur les limites de l'approche du transfert par lixiviation à l'aide de profils de concentration mesurés dans le sol. Les résultats des simulations acquis à l'aide des différentes paramétrisations de DT50 confortent la nécessité de mesures de terrain pour renseigner eu mieux les paramètres d'entrée du modèle.

Les résultats issus de ces travaux permettent d'avoir une idée sur l'erreur associée à une simulation effectuée à partir de paramètres standards sans données locales au préalable. Cette connaissance est importante pour l'application par la suite du modèle à l'échelle du bassin versant où les données de terrain ne sont pas aussi exhaustives que pour les sites d'étude.

Ainsi, ce chapitre a été l'occasion de confronter le modèle à des données locales sur le court terme et de faire un premier état des lieux de sa capacité à simuler des matières actives aux propriétés physico-chimiques contrastées.

Les informations obtenues permettent d'introduire l'application du modèle sur le long terme à l'échelle du bassin versant.

## REFERENCES

1. EU. Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Dir. 200060ec 10,( 2000).

2. Comité de bassin. le SDAGE 2010.2015 Tableau de bord 2010 du schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux, Seine Normandie Water Agency, Nanterre, France,(2010)
3. Billen G, Garnier J, Némery J, Sebilo M, Sferratore A, Barles S, et al. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum.Sci Total Environ .375 :80–97 (2007).
4. Mignolet C, Schott C, Benoît M. Spatial dynamics of farming practices in the Seine basin : Methods for agronomic approaches on a regional scale. Sci Total Environ. 375 :13–32 (2007).
5. Brisson N, Gary C, Justes E, Roche R, Mary B, Ripoche D, et al. An overview of the crop model STICS. Eur. J. Agron.18 :309–32 (2003).
6. Ledoux E, Girard G, Villeneuve J. Proposition d'un modèle couplé pour la simulation conjointe des écoulements de surface et des écoulements souterrains sur un bassin hydrologique. Houille Blanche. 1-2 :101–20 (1984).
7. Gomez E, Ledoux E, Viennot P, Mignolet C, Benoit M, Bornerand C, et al. Un outil de modélisation intégrée du transfert des nitrates sur un système hydrologique : application au bassin de la Seine
8. Ledoux E, Gomez E, Monget JM, Viavattene C, Viennot P, Ducharne A, et al. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS–MODCOU modelling chain. Sci Total Environ. 375 :33–47 (2007).
9. Beaudoin N, Launay M, Sauboua E, Ponsardin G, Mary B. Evaluation of the soil crop model STICS over 8 years against the "on farm" database of Bruyères catchment. Eur. J. Agron. 29 :46–57 (2008).
10. Guillaume S, Bergez J-E, Wallach D, Justes E. Methodological comparison of calibration procedures for durum wheat parameters in the STICS model. Eur. J. Agron. 35 :115–26 (2011).
11. Constantin J, Beaudoin N, Laurent F, Cohan J-P, Duyme F, Mary B. Cumulative effects of catch crops on nitrogen uptake, leaching and net mineralization. Plant Soil.341 :137–154 (2011).
12. Di Bella C, Faivre R, Ruget F, Seguin B. Using VEGETATION satellite data and the crop model STICS-Prairie to estimate pasture production at the national level in France. Agrometeorol..30 :3–9(2005).
13. De Cortazar-Atauri IG, Daux V, Garnier E, Yiou P, Viovy N, Seguin B, et al. Climate reconstructions from grape harvest dates : Methodology and uncertainties. Holocene. 20 :599–608 (2010).
14. Gervois S, Ciais P, de Noblet-Ducoudré N, Brisson N, Vuichard N, Viovy N. Carbon and water balance of European croplands throughout the 20th century. Glob. Biogeochem. Cycles.22 :GB2022 (2008).

15. Palosuo T, Kersebaum KC, Angulo C, Hlavinka P, Moriondo M, Olesen JE, et al. Simulation of winter wheat yield and its variability in different climates of Europe : A comparison of eight crop growth models. Eur. J. Agron. 35 :103–14 (2011).
16. Blanchoud H, Farrugia F, Mouchel JM. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. Chemosphere. 55 :905–13 (2004).
17. Botta F, Fauchon N, Blanchoud H, Chevreuil M, Guery B. Phyt'Eaux Cités : Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. Chemosphere. 86 :166–76 (2012).
18. Blanchoud H, Garban B, Ollivon D, Chevreuil M. Herbicides and nitrogen in precipitation : progression from west to east and contribution to the Marne river (France). Chemosphere. 47 :1025–31 (2002).
19. Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuil M, Mouchel JM. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. Sci Total Environ. ;375 :168–79 (2007).
20. Rat A, Ledoux E, Viennot P. Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle),PIREN Seine, Paris, France, pp116, (2006)
21. Caubel J, Launay M, Lannou C, Brisson N. Generic response functions to simulate climate-based processes in models for the development of airborne fungal crop pathogens. Ecol. Model. 242 :92–104 (2012).
22. Hansen S, Abrahamsen P, Petersen CT, Styczen M. DAISY : Model use, Calibration,and validation. Trans. Asabe. 55 :1315–1333(2012).
23. Sabbagh G, Norris P, Geleta S, Bernardo D, Elliott R, Mapp H, et al. Environmental and economic-impact of pesticide and irrigation practices_ EPIC-PST silmulation. J. Prod. Agric. 5 :312–317 (1992).
24. Gerakis A, Ritchie JT. Simulation of atrazine leaching in relation to water-table management using the CERES model. J. Environ. Manage. 52 :241–258 (1998).
25. Klein M, Müller M, Dust M, Görlitz G, Gottesbüren B, Hassink J, et al. Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. Chemosphere.35 :2563–2587 (1997).
26. Klein M, Hosang J, Schäfer H, Erzgräber B, Resseler H. Comparing and evaluating pesticide leaching models : results of simulations with PELMO. Agric. Water Manag.44 :263–81 (2000).
27. Carbone JP, Havens PL, Warren-Hicks W. Validation of pesticide root zone model 3.12 : Employing uncertainty analysis. Environ. Toxicol. Chem. 21 :1578–1590(2002).

28. Nicholls PH, Harris GL, Brockie D. Simulation of pesticide leaching at Vredepeel and Brimstone farm using the macropore model PLM. Agric. Water Manag.44 :307–315 (2000).
29. Bouraoui F. Testing the PEARL model in the Netherlands and Sweden. Environ. Model. Softw. 22 :937–50 (2007).
30. Tiktak A, Hendriks RF, Boesten JJ. Simulation of movement of pesticides towards drains with a preferential flow version of PEARL. Pest Manag. Sci. 68 :290–302 (2012).
31. Jarvis NJ. Simulation of soil water dynamics and herbicide persistence in a silt loam soil using the MACRO model. Ecol. Model.81 :97–109 (1995).
32. Rosenbom AE, Kjaer J, Henriksen T, Ullum M, Olsen P. Ability of the MACRO Model to Predict Long-Term Leaching of Metribuzin and Diketometribuzin. Environ. Sci. Technol.43 :3221–3226 (2009).
33. Dust M, Baran N, Errera G, Hutson JL, Mouvet C, Schäfer H, et al. Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model. Agric. Water Manag.44 :225–245 (2000).
34. Vanclooster M, Ducheyne S, Dust M, Vereecken H. Evaluation of pesticide dynamics of the WAVE-model. Agric. Water Manag.44 :371–388 (2000).
35. Larocque M, Banton O, Lafrance P. Simulation par le modèle AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré. Rev. Sci. Eau 11 :191– 208. (1998)
36. Malone RW, Ahuja LR, Ma L, Don Wauchope R, Ma Q, Rojas KW. Application of the Root Zone Water Quality Model(RZWQM) to pesticide fate and transport : an overview. Pest Manag. Sci. 60 :205–221 (2004).
37. Köhne JM, Köhne S, Šimůnek J. A review of model applications for structured soils : a) Water flow and tracer transport. Prefer. Flow. 104 :4–35 (2009).
38. Köhne JM, Köhne S, Šimůnek J. A review of model applications for structured soils : b) Pesticide transport. Prefer. Flow.104 :36–60 ( 2009).
39. Vanclooster M, Boesten J, Trevisan M, Brown CD, Capri E, Eklo OM, et al. A European test of pesticide-leaching models : methodology and major recommendations. Agric. Water Manag.44 :1–19 (2000).
40. FOCUS. Soil persistence models and EU registration. FOCUS report, EC document reference No 7617/VI/96.( 1996).
41. Assessing Potential for Movement of Active Susbtances and their Metabolites to Ground Water in the EU. FOCUS report, EC document reference Sanco/13144/2010, version 1. (2009).

42. PPDB. The Pesticide Propertiezs DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire ; http ://www.eu-footprint.org/ppdb.html, (2013).
43. Giacomini SJ, Recous S, Mary B, Aita C. Simulating the effects of N availability, straw particle size and location in soil on C and N mineralization. Plant Soil.301 :289–301 (2007).
44. Constantin J, Beaudoin N, Laurent F, Cohan J-P, Duyme F, Mary B. Cumulative effects of catch crops on nitrogen uptake, leaching and net mineralization. Plant Soil. 341 :137–154 (2011).
45. Mary B, Beaudoin N, Justes E, Machet JM. Calculation of nitrogen mineralization and leaching in fallow soil using a simple dynamic model. Eur. J. Soil Sci.50 :549–66 (1999).
46. Conceptual Basis, Formalisations and Parametrization of the STICS Crop Model, ed. by Brisson, N, Launay M, Mary B, Beaudoin N, editors.,Update Sciences & Technologies, éditions Quae.,pp 297, (2008).
47. Seguin B, Itier B. Using midday surface temperature to estimate daily evaporation from staellite thermal IR data. International Journal of Remote Sensing.4 :371–383 (1983).
48. McCann IR, McFarland M.J., Witz JA. Near-Surface Bare Soil Temperature Model for Biophysical Models. Trans. Am. Soc. Agric. Eng.34 :748–755 (1991).
49. Van Der Ploeg RR, Ringe H, Machulla G. Late fall site-specific soil nitrate upper limits for groundwater protection purposes. J. Environ. Qual.24 :725–733 (1995).
50. Xing B, Pignatello JJ, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environ. Sci. Technol.30 :2432–2440 (1996).
51. Xing B, Pignatello JJ. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly (vinyl chloride) and soil organic matter. Environ. Sci. Technol.31 :792–799 1997.
52. Hutson JL, Wagenet RJ. LEACHM, Leaching Estimation And Chemistry Model, a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Department of Soil, Crop and Atmosperic Sciences,Corneel University, NY, USA ; (1992).
53. Leistra M, van der Linden AM., Boesten J, van der Berg F. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil_plant systems ; Description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1. Report No. : 711401 009,.Bilthoven

, : National Institute of Public Health and the Environment. Wageningen Alterra, Green World Research ; The Netherlands (2001).

54. Jarvis NJ, Stähli M, Bergström L, Johnsson H. Simulation of dichlorprop and bentazon leaching in soils of contrasting texture using the MACRO model. J. Environ. Sci. Heal. Part Environ. Sci. Eng. Toxicol. 29 :1255–1277 (1994).
55. Boesten J, Van der Pas LJT. Movement of water, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil : the Vredepeel data set. Agric. Water Manag.44 :21–42 (2000).
56. Guimont S. Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Institut National Polytechnique de Lorraine ; Nancy, France ( 2005).
57. Baer U. Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. .Ph.D. thesis INA PARIS GRIGNON ;Paris, France, pp 155, (1996).
58. Baer U, Calvet R. Simulation and Prediction of Dissipation Kinetics of Two Herbicides in Different Pedo-climatic Situations. Int. J. Environ. Anal. Chem. 68 :213–237 (1997).
59. Altfelder S, Streck T, Richter J. Nonsingular sorption of organic compounds in soil : The role of slow kinetics. J. Environ. Qual.29 :917–925 (2000).
60. EFSA. Scientific Opinion of the Panel on Plant Protection Products and their Residues on a request from EFSA related to the default Q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates in soil. EFSA Journal.622 :1–32(2007).
61. Novak SM. Dynamique de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux supperficielles : de l'étude de terrain à l'approche modélisatrice.Ph.D. thesis, Nancy University, Nancy, France, pp 285, (1999).
62. Boesten J, Gottesbüren B. Testing PESTLA using two modellers for bentazone and ethoprophos in a sandy soil. Agric. Water Manag.44 :283–305 (2000).
63. Trevisan M, Errera G, Goerlitz G, Remy B, Sweeney P. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. Agric. Water Manag.44 :317–335 (2000).
64. Trevisan M, Errera G, Vischetti C, Walker A. Modelling pesticide leaching in a sandy soil with the VARLEACH model. Agric. Water Manag.44 :357–69 (2000).
65. Rekolainen S, Gouy V, Francaviglia R, Eklo O-M, Bärlund I. Simulation of soil water, bromide and pesticide behaviour in soil with the GLEAMS model. Agric. Water Manag.44 :201–224 (2000).

66. Tiktak A, van der Linden AMA, van der Pas LJT. Application of the pesticide transport assessment model to a field study in a humic sandy soil in Vredepeel, The Netherlands. Pestic. Sci.52 :321–36 (1998).
67. Aden K, Diekkrüger B. Modeling pesticide dynamics of four different sites using the model system SIMULAT. Agric. Water Manag. 44 :337–355 (2000).
68. Jarvis NJ, Brown CD, Granitza E. Sources of error in model predictions of pesticide leaching : a case study using the MACRO model. Agric. Water Manag. 44 :247–262 (2000).
69. Tiktak A. Application of pesticide leaching models to the Vredepeel dataset : II Pesticide fate. Agric. Water Manag.44 :119–134 (2000).
70. Loague K, Green RE. Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models : Overview and application. J. Contam. Hydrol. 7 :51–73 (1991).
71. Vanclooster M, Boesten J. Application of pesticide simulation models to the Vredepeel dataset : I. water, solute and heat transport. Agric. Water Manag.44 :105–117 (2000).
72. Eurostat : Crops products - annual data . European Council ; 2013.
73. Serrano L, Filella I, Penuelas J. Remote sensing of biomass and yield of winter wheat under different nitrogen supplies. Crop Sci.40 :723–31(2000).
74. Clapp RB, Hornberger GM. Empirical equations for some soil hydraulic properties. Water Resour. Res.14 :601–604 (1978).
75. Wösten JHM, Finke PA, Jansen MJW. Comparison of class and continuous pedotransfer functions to generate soil hydraulic characteristics. Geoderma. 66 :227–237 (1995).
76. Trevisan M, Errera G, Goerlitz G, Remy B, Sweeney P. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. Agric. Water Manag.44 :317–35 (2000).
77. Schierholz I, Schäfer D, Kolle O. The Weiherbach data set : An experimental data set for pesticide model testing on the field scale. Agric. Water Manag.44 :43–61 (2000).
78. Renaud F., Brown C., Fryer C., Walker A. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. Environ. Pollut. 131 :81–91 (2004).
79. Van Beinum W, Beulke S, Fryer C, Brown C. Lysimeter Experiment To Investigate the Potential Influence of Diffusion-Limited Sorption on Pesticide Availability for Leaching. J. Agric. Food Chem. 54 :9152–9159 (2006).

80. Francaviglia R, Capri E, Klein M, Hosang J, Aden K, Trevisan M, et al. Comparing and evaluating pesticide leaching models : results for the Tor Mancina data set (Italy). Agric. Water Manag.44 :135–51 (2000).
81. Boesten JJTI. Sensitivity analysis of a mathematical model for pesticide leaching to groundwater. Pestic. Sci.31 :375–388 (1991).
82. Dubus IG, Brown CD, Beulke S. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. Pest Manag. Sci. 59 :962–982 (2003).
83. Heuvelink GBM, Burgers SLGE, Tiktak A, Den Berg FV. Uncertainty and stochastic sensitivity analysis of the GeoPEARL pesticide leaching model. Geoderma. 155 :186–92 (2010).
84. Beulke S, Brown C. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. Biol. Fertil. Soils. 33 :558–564 (2001).
85. Moeys J, Bergheaud V, Coquet Y. Pedotransfer functions for isoproturon sorption on soils and vadose zone materials. Pest Manag. Sci. 67 :1309–1319 (2011).
86. Blanchoud H, Barriuso E, Bergheaud V, Schott C, Tournebize J, Nicola L, et al. Pesticide transfer in the unsaturated zone : sorption and degradation processes in geological stratum. Proceedings of the 13th Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy, (2011).
87. Nicola L, Schott C, Mignolet C. Dynamique de changement des pratiques agricoles dans le bassin versant de l'Orgeval et création de la base de données APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area), PIREN Seine report, Paris, France (2011).
88. Flipo N, Even S, Poulin M, Théry S, Ledoux E. Modeling nitrate fluxes at the catchment scale using the integrated tool CAWAQS. Sci Total Environ 375 :69–79 (2007).
89. Noilhan J, Mahfouf J-F. The ISBA land surface parametrisation scheme. Glob. Plan. Chang. 13 :145–159 (1996).
90. McQueen DAR, Farenhorst A, Allaire S., Cessna A. J. Automation and evaluation of three pesticide fate models for a national analysis ofg leaching risk in Canada. Can. Jour. Soil. Sci. 87 :203–212 (2007).
91. Mamy L. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation. Institut National Agronomique Paris-Grignon ; Paris, France ( 2004).
92. Beulke S, Brown CD, Dubus I, Freyer CJ, Walker A. Evaluation of probabilisatic modelling approaches against data on leaching of isoproturon thrught undisturbed lysimeter. Ecol. Mod. 179 :131–144 (2004).

93. FOCUS. Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. FOCUS report, EC document reference No Sanco/13144/2010. (2010).

# Points clés

**BACKGROUND :**

A pesticide fate module was implemented in the crop model STICS in order to enhance the components of the diffuse agricultural pollution already simulated by the model. The pesticide fate process developed in the model is based on formalisms currently used in the literature. The objectives of the study were i) to evaluate the model performances using experimental data from three sites, one in the Netherlands and two in northern France and ii) to compare the simulations to predictions based on the same datasets and made with several pesticide fate models. The evaluation was carried out with three different herbicides : bentazone, isoproturon and atrazine. As the design of the field measurements varied, the model assessment was performed either on chemicals concentration profiles or on pesticide losses at the bottom of lysimeters. The strategy applied in this study used observed or recommended values for the pesticide properties instead of performing a model calibration.

**RESULTS :**

The improved version of the STICS model was able to reproduce the observed order of magnitude of the pesticide content or flux, even though the pesticides used had contrasting properties. The range of results compared well with the other pesticide fate models.

**CONCLUSION :**

The STICS model is now able to simulate nitrogen and pesticide fluxes, with reasonable accuracy at three different experimental sites and can be applied to experimental basins to estimate the relative leaching potential due to agricultural practices.

# Chapitre 4

# Modélisation du devenir des pesticides dans les sols sur le long terme : présentation de la méthodologie de mise en oeuvre du modèle

La première et la seconde partie de cette thèse ont été consacrées au développement du module de transfert de pesticides dans les sols PeSTICS et à son évaluation sur différents sites expérimentaux en France et aux Pays-Bas.

Des jeux de données à court terme (deux ans maximum) ont été utilisés pour évaluer le modèle. D'après les premiers résultats, il semble intéressant de poursuivre l'application du modèle sur le temps long. La seconde partie de cette thèse est dédiée à l'application du modèle sur 23 ans à l'échelle du bassin versant de l'Orgeval. Ce site a fait l'objet de différents suivis de la contamination en pesticides de la fin des années 1970 à aujourd'hui. La diversité des informations récoltées tant sur le transfert de pesticides dans différents compartiments de l'hydrosystème (sol, nappe, rivière)que sur les pratiques agricoles (culturales et phytosanitaires) [Nicola et al., 2012], en font un site approprié pour l'utilisation du modèle.

### Objectifs de la troisième partie :

Le premier objectif de cette partie est d'analyser le devenir des pesticides dans les sols sur le long terme, et leur transfert vers le reste de l'hydrosystème. Nous proposons une approche par modélisation agronomique à partir de pratiques agricoles réelles. Trois étapes permettent de répondre à cet objectif :

— Vérifier la cohérence des résultats simulés avec les données disponibles à grande échelle sur le bassin (rendements, débits et concentrations de nitrates et de pesticides en rivière) ;
— Déterminer si la dynamique des stocks de pesticides dans les sols permet d'expliquer les tendances observées à l'exutoire du bassin ;
— Vérifier la cohérence des résultats simulés avec les données observées à un niveau local (mesures dans des drains agricoles et une source à l'échelle de la parcelle ou d'un groupement de parcelles).

Le second objectif est d'analyser la sensibilité des principaux paramètres liés au transfert de pesticides. Cet objectif se décline en deux parties :
— Vérifier l'adéquation des paramètres physico-chimiques utilisés pour une évaluation à court terme avec l'application du modèle à long terme ;
— Identifier les paramètres les plus sensibles en vue d'une application spatialisée sur le long terme du modèle à l'échelle du bassin versant.

Le troisième objectif est de démontrer l'intérêt d'un modèle agronomique pour simuler l'évolution des pesticides dans les sols dans le cas d'un bassin versant agricole.

L'objectif du chapitre 4 se décline en trois parties :

1. la description du bassin de l'Orgeval et l'état des lieux des principaux suivis effectués sur ce site ;
2. les observations et données disponibles pour l'application du modèle ;
3. la présentation de la méthodologie utilisée pour la mise en oeuvre du modèle sur le bassin de 1990 à 2012.

## 4.1 Présentation de la zone d'étude : le bassin versant de l'Orgeval

### 4.1.1 Localisation

Le bassin versant de l'Orgeval est situé entre 3°00 et 3°15 de longitude Est, et entre 48°47 et 48°55 de latitude Nord. Il est au cœur du bassin de la Seine, à 60 km à l'Est de Paris, sur le plateau de la Brie en Seine-et-Marne (77).

### 4.1.2 Occupation des sols et topographie

Le bassin, d'une surface de 103 km$^2$, est couvert à 81% de parcelles agricoles, 18% par la forêt et 1% par les routes et zones urbanisées cf. 4.1.2. Le ru de l'Or-

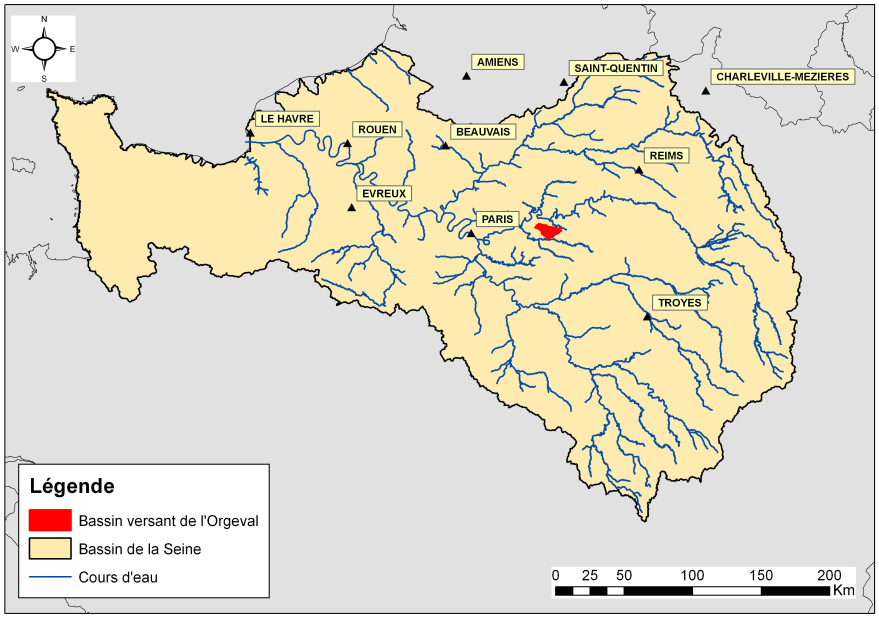



FIGURE 4.1.1 – Localisation du bassin versant de l'Orgeval

geval d'une longueur de 1.7 km, est constitué par la réunion de deux ruisseaux principaux :

— le ru de Rognon à l'Ouest, d'une longueur de 15,6 km et drainant un bassin de 57 km$^2$ ;
— le ru des Avenelles à l'Est, d'une longueur de 11,2 km et drainant un bassin de 46 km$^2$.

Les altitudes décroissent du Nord (173 m NGF) au Sud, de 173 m NGF à 74 m NGF au niveau de l'exutoire. Les pentes sont peu accentuées dans la moitié Nord du plateau, avec un réseau hydrographique peu encaissé qui s'enfonce plus profondément dans la partie Sud [Kao et al :, 2002].

### 4.1.3 La géologie et les eaux souterraines

Le sous-sol du bassin est de nature sédimentaire d'âge tertiaire (Oligocène et Éocène). La formation de Brie (l'Oligocène) est constituée d'une alternance de blocs de meulière, d'argile (argile à meulière) et de bancs de calcaire de Brie dans sa partie basale[Thiry & Simon-Coinçon, 1996]. A ces formations se superposent quelques résidus sableux (Butte de Doue) et les limons des plateaux. La formation

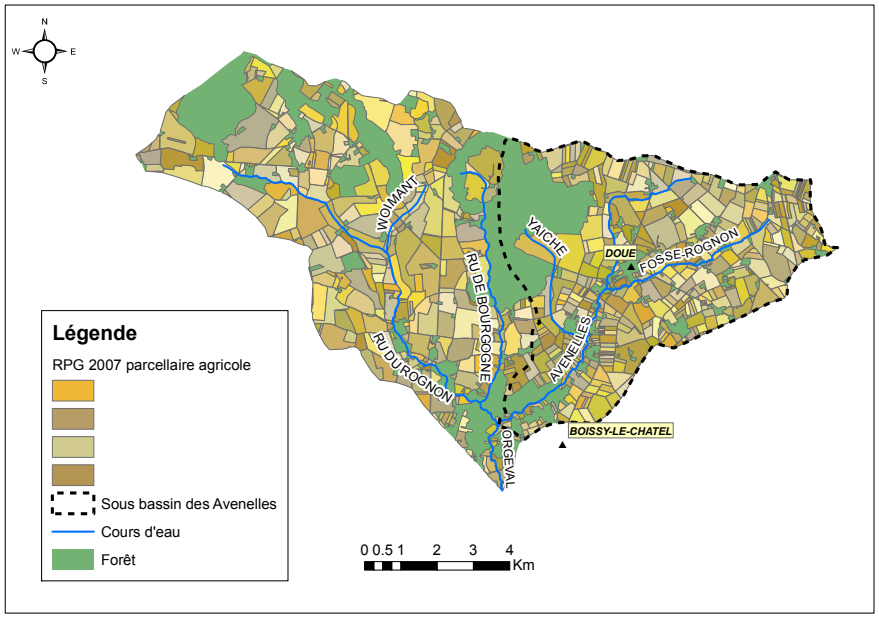



FIGURE 4.1.2 – Carte du parcellaire agricole du bassin versant de l'Orgeval

de Brie repose sur des argiles vertes d'une épaisseur de 5 à 8 m [Canipelle, 1964]. La formation de Brie ( 6 à 10 m d'épaisseur) constitue un aquifère caractérisé par une nappe libre superficielle [Mouhri et al., 2013]. L'Éocène supérieur et moyen est composé, de haut en bas, par les marnes supragypseuses (peu perméables), le calcaire de Champigny (Batonien) et le calcaire marneux de Saint Ouen. L'aquifère de Champigny comprend ces deux formations qui sont séparées par une transition marneuse. Ces formations constituent un aquifère de perméabilité de fissures, recouvert sur les plateaux par des argiles vertes. Cette nappe est partiellement libre, bien que coiffée d'une couche argileuse. Elle est alimentée par les flancs de vallée, et, localement, par des zones poreuses et des gouffres [Campinchi & Morisseau, 1983]. Un transect géologique d'Amont en Aval est présenté dans la figure 4.1.3 sur la base des travaux de [Mourhi et al., 2013] .

### 4.1.4 Les sols du bassin

Le bassin est recouvert de dépôts éoliens quaternaires (jusqu'à 10 m d'épaisseur) essentiellement constitués de lentilles de sable et de limon peu perméables. Le sol des plateaux est de type brun lessivé de texture limono-sableuse à limono-argileuse, présentant des caractères d'hydromorphie temporaire. Les sols bruns lessivés, différentiables par la texture de leurs horizons de surface et leur taux d'argile se distinguent par un phénomène d'érosion, en trois sous-unités [Gomendy, 1996].

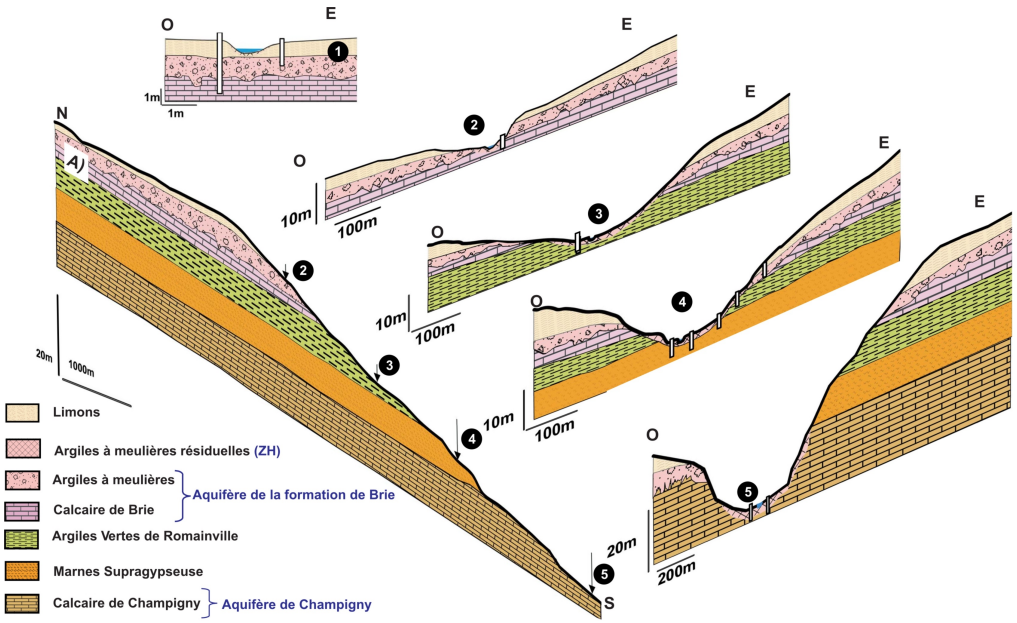



FIGURE 4.1.3 – Synthèse géologique, réalisée à partir des données de carottage et des prospections géophysiques, de la caractérisation du contact entre le cours d'eau et les différentes unités géologiques le long du corridor alluvial de la vallée des Avenelles. A) : Coupe idéalisée Nord-Sud suivant le cours d'eau des Avenelles ; Coupe Ouest-Est n°1 représentative de la connexion cours d'eau-aquifère sur la zone amont recouverte de limons des plateaux ; coupes Ouest-Est n°2,3,4,5 : représentent l'évolution amont-aval de la connexion nappe-rivière, le long de l'incision de la vallée des Avenelles [Mourhi et al., 2013]

Ces dernières se retrouvent le long d'une topo-séquence de faible pente présentée en figure 4.1.4, avec du Nord au Sud :

— les limons blancs de plateau : une sous-unité de sol lessivé typique,
— les rougettes : une sous-unité de sol lessivé tronqué par l'érosion,
— les limons blancs colluviaux : une sous-unité de sol lessivé épaissie par des apports colluviaux.

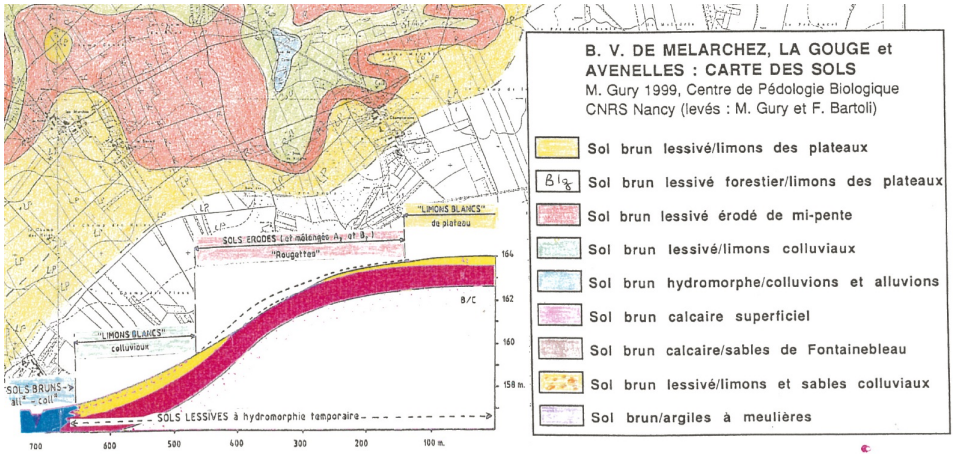



FIGURE 4.1.4 – Coupe schématique de la topo-séquence de l'Orgeval (Bartoli et al, 2000)

## 4.1.5 L'hydrologie du bassin

### 4.1.5.1 Le climat

Le bassin de l'Orgeval est soumis à un climat océanique tempéré. La pluviométrie moyenne annuelle est de 670 mm et l'évapotranspiration potentielle de 723 mm sur les périodes 1963-2009 et 1972-2012 respectivement. Les variabilités inter-annuelles des précipitations et de l'évapotranspiration potentielle sont relativement faibles cf. (figures 4.1.5 et 4.1.6 ).

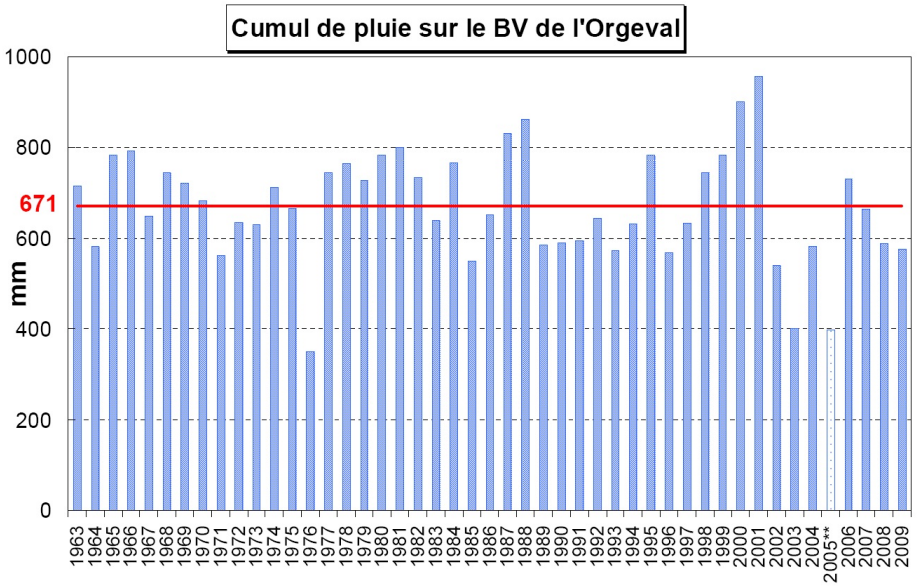



FIGURE 4.1.5 – Pluie cumulée annuelle sur le bassin versant de l'orgeval [Tallec et al., 2012]

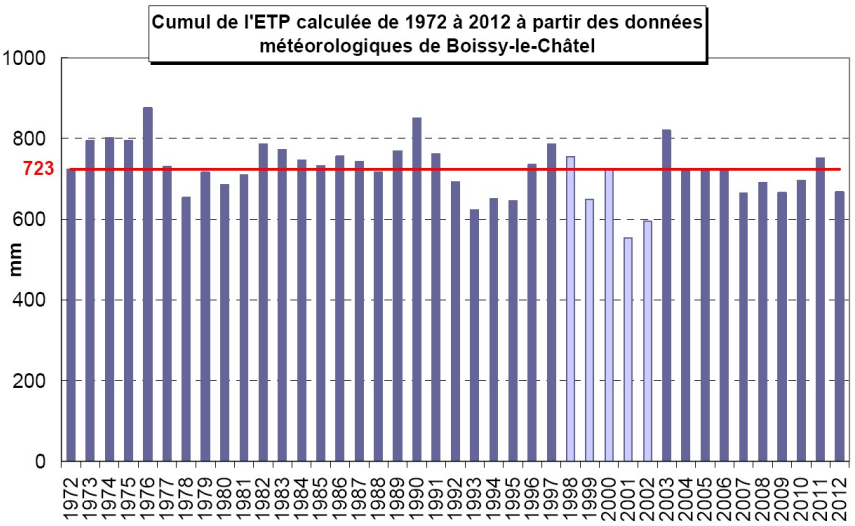



FIGURE 4.1.6 – ETP cumulées annuelles, calculées à partir des données mesurées à la station de Boissy-le-Châtel et moyenne (courbe rouge) sur l'ensemble de la période d'observation de 1972 à 2012. (en clair, années de données de Qualité médiocre)[Tallec et al., 2012]

#### 4.1.5.2 Les écoulements de surface

Le régime hydrologique est de type pluvial avec des débits maximums en période hivernale et des étiages en fin de période estivale. Le comportement hydrologique du bassin et des sous bassins respectifs est relativement homogène (cf. figure 4.1.7). La saisonnalité des écoulements est essentiellement associée à l'évolution de l'évapotranspiration au cours de l'année. Par ailleurs, le caractère peu perméable des sols des plateaux entraîne une forte réactivité du bassin aux pluies. Celle-ci se traduit par des crues soudaines et de courtes durée [Riffard et al., 2002].

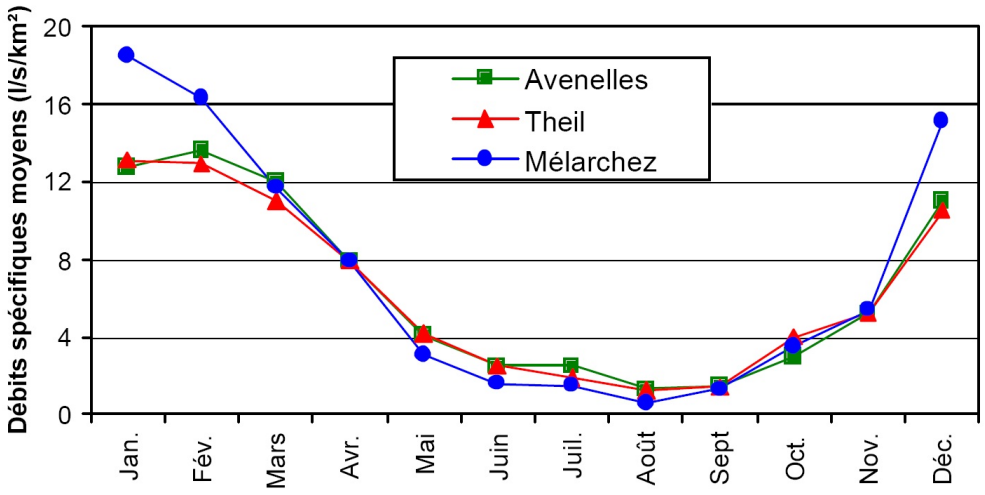



FIGURE 4.1.7 – Débits spécifiques du bassin de l'Orgeval (104 km²) à la station du Theil ; des sous bassins des Avenelles (45.7 km²) et du Mélarchez (7.1 km²) de 1962 à 2002 [Riffard et al., 2002]

Malgré son caractère rural, le bassin est fortement anthropisé, la majeure partie des terres agricoles est drainée :

— 41.5 % de la surface totale du bassin est drainée ;
— 25 % est non drainée ;
— et 33.5 % de la superficie n'est pas renseignée [Riffard et al., 2002].

Le réseau de drainage peut avoir une influence plus ou moins marquée sur le transfert hydrique au niveau du bassin. Son impact varie selon les événements pluvieux et le taux de saturation des sols [Henine et al., 2012].

### 4.1.6 Les dispositifs de suivi sur le bassin versant

Le bassin expérimental de l'Orgeval a été créé en 1962 [Tallec, 2012]. Il a fait l'objet de nombreuses études sur la ressource en eau, tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Le bassin est constitué de différents dispositifs de suivi des précipitations, des eaux de surfaces et souterraines. L'ensemble du réseau de mesure est présenté figure4.1.8.

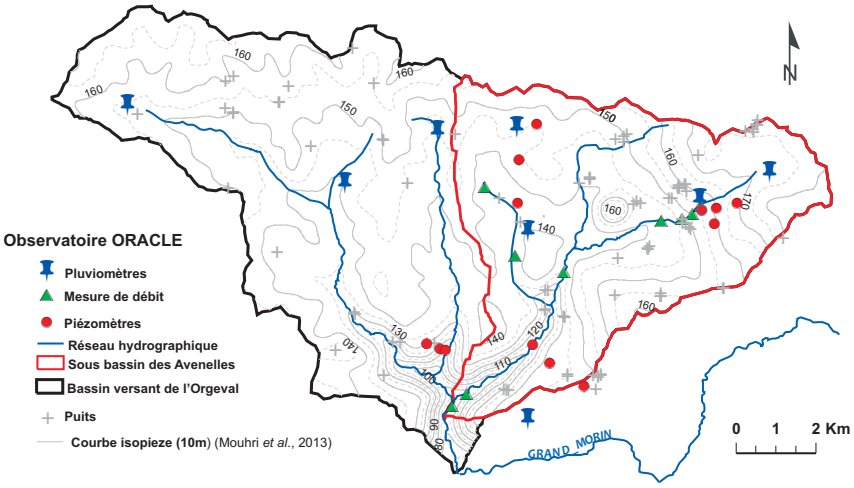



FIGURE 4.1.8 – Carte de l'ensemble du réseau de mesures du bassin expérimental de l'Orgeval

Le réseau comprend différents outils d'acquisition tels que :

- 12 stations limnimétriques pour le suivi des débits (7 en cours d'eau, 3 sur des collecteurs de drain et 1 sur une source)
- 8 pluviomètres
- 14 piézomètres
- une station météo
- une sonde de mesure de la teneur en eau des sols
- de nombreux puits du bassin.

Un suivi de la qualité des eaux est réalisé sur les critères suivants :

- l'azote (NO3, NH4..),
- le carbone, Carbone Organique Dissous (COD), Carbone Inorganique Dissous (CID)
- le phosphore
- et les pesticides.

Les prélèvements sont réalisés de manière hebdomadaire voire mensuelle ou ponctuelle selon les besoins. Les suivis sont effectués dans les cours d'eau au niveau des stations de mesure de débits, à la sortie de collecteurs de drainage, dans les piézomètres et les puits présentés figure 4.1.8.

### 4.1.7 Le suivi des pesticides sur le bassin

Le suivi de la contamination par les pesticides a débuté à la fin des années 1970. La chronologie des différentes études réalisées sur le bassin est synthétisée dans le tableau 4.1. Ce tableau illustre le caractère fragmentaire de l'information recueillie sur les matières actives ciblées. En outre, de la fin des années 70 jusqu'en 2008, les mesures en pesticides ont été ponctuelles et réalisées sur des périodes d'une durée maximale de 3 ans. Depuis 2008, un suivi en continu de la contamination des eaux de surface du ru des Avenelles a été instauré. Il permet ainsi d'obtenir une information continue dans le temps sur une durée supérieure à 3 ans.

En 2009 une campagne d'échantillonnage des principaux sols du bassin et un carottage du sous-sol dans les 40 premiers mètres ont été effectués. Des campagnes de prélèvements et de mesures en laboratoire ont été mises en œuvre pour déterminer les KOC, les DT50 et les cinétiques de dégradation (la formation de résidus liés et minéralisation). Deux molécules ont été ciblées lors de cette étude : l'Atrazine et l'Isoproturon. Ce projet a eu pour objectif d'acquérir les informations nécessaires en vue d'une modélisation du transfert des pesticides dans le continuum Sol/ Zone Non Saturée/ Nappe à l'échelle du bassin versant. Parmi les jeux de données présentés dans le tableau 4.1 trois ont été retenus. La campagne de mesure de 2009 réalisée dans le cadre du projet PHYT'ORACLE de [Blanchoud et al., 2009] a permis de renseigner le modèle sur des paramètres d'entrée et de confronter les résultats du modèle à l'évolution du stock de résidus liés dans le sol mesuré en laboratoire.

Les deux autres jeux de données choisis pour l'étude correspondent à des suivis pluriannuels de concentration en pesticides à l'exutoire de deux sous-bassins versants de l'Orgeval. Ces deux jeux de données ont été utilisés car ils fournissent des observations sur une partie de la période ciblée (1990-2012).

Le premier jeu de données est associé à la campagne de mesures de 1991-1993 réalisée par [Garmouma et al., 1997]. Le suivi effectué par les auteurs correspond à des mesures ponctuelles mensuelles. Bien que ces informations permettent de renseigner sur l'évolution de la concentration elles ne permettent qu'une interprétation qualitative car les mesures ne sont pas asservies au débit. Une partie des mesures a été effectuée en rivière à l'exutoire du bassin du Mélarchez. Une seconde

| Années | Mesures effectuées | Auteurs |
|---|---|---|
| 1976-1977 | Triazines[1] dans les eaux souterraine de la formation de Brie (source de Doue) | Chevreuil M.[a] |
| 1991-1993 | Triazines[2] dans les sols du Bassin du Mélachez<br>Triazines[3] dans les eaux de drainages<br>Triazines et de Phénylurées[4] dans les eaux de surface (Ru du fossé Rognon, les Avenelles, l'Orgeval)<br>Triazines[2] dans les eaux de souterraines (sources de Mélarchez et Doue) | Garmouma M. [b] |
| 1999-2000 | Triazines[5] à la sortie d'un réseau de drainage (sous bassin de Goins)<br>Triazine dans un Ru temporaire (Ru de Choqueuse) | Blanchoud H.[c] |
| 2008-actuel | Triazines, Phénylurées, Chloroacetamides dans les eaux de surface (Ru des Avenelles)<br>Triazines[2] Chloroacetamides dans les eaux souterraines (sous bassin des Avenelles) | Blanchoud et al.[d] |
| 2009 | Coefficient de partition (KOC) de l'Atrazine et l'Isoproturon dans les sols de surface et dans une carotte de sur 40m de profondeur.<br>Durée de demie vie (DT50) de l'Atrazine et l'Isoproturon dans les sols de surface et dans le sous-sol (40m)<br>Etude de la minéralisation en surface et en profondeur de l'Atrazine et l'Isoproturon (Bassin des Avenelles) | Blanchoud et al.[e] |
| 2012-actuel | Sulfonylurées[7] dans les eaux de percolation de microlysimètre sur parcelle (sous bassin des Avenelles)<br>Sulfonylurées[7] dans les sols ; carottes de sol réalisées à la parcelle<br>Sulfonylurées[7] dans les eaux d'un collecteur de drainage | Blanchoud et al. |

[1]Atrazine, DEA ; [2]Atrazine, Simazine, DEA ;
[3]Simazine,Atrazine,Amétryne,Terbutryne,DEA ;
[4]Simazine,Atrazine,Amétryne,Terbutryne,Cyanazine/Isoproturon,Chlortoluron,Linuron ;
[5]Atrazine, DEA, DIA et Simazine ; [6]Atrazine,
Simazine,DEA/Isoproturon,Chlortoluron/Métolachlore ; [7] Prosulfuron,Nicosulfuron ;
[a][Chevreuil, 1978] ;[b][Garmouma, 1996] ;[c][Guivarc'h Blanchoud, 2001] ;
[d][Blanchoud et al., 2008] ;[e][Blanchoud et al., 2009]

Table 4.1 – Récapitulatif des différents suivis de pesticides effectués ou en cours de réalisation sur le bassin de l'Orgeval

partie est constituée par le suivi mensuel des concentrations en pesticides à la sortie d'un collecteur de drainage sur le bassin du Mélarchez.

Le second jeu de données est associé au suivi en continu mis en place dans le cadre du PIREN Seine depuis 2008 par [Blanchoud et al., 2008]. Ce suivi donne une vision globale de la contamination en herbicide du sous-bassin des Avenelles. Cette chronique de mesures permet de comparer les sorties du modèle aux observations de terrain. Les données du suivi en micro-lysimètre à la parcelle n'ont pas pu être utilisées, car elles concernent des molécules pour lesquelles les usages sont trop peu représentatifs du bassin versant. Bien que lacunaire, l'ensemble des différents jeux de données acquis sur l'Orgeval constitue une source d'information sur l'évolution de la contamination en pesticide sur une longue période à l'échelle d'un bassin versant. De tels jeux de données sont difficiles à acquérir.

A titre de comparaison, les mesures réalisées dans le cadre du programme de surveillance des masses d'eau par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN), permettent de fournir une information qualitative sur l'évolution de la contamination. Des prélèvements sont effectués deux fois par an par station de mesure. Ce suivi, bien que nécessaire ne permet pas de réaliser des bilans de masse à l'échelle des bassins versants car les prélèvements ne sont pas asservis aux débits.

## 4.2 Les données disponibles pour le modèle

STICS est un modèle agronomique destiné à réaliser des prévisions à l'échelle de la parcelle agricole. La mise en œuvre du modèle STICS nécessite d'effectuer des simulations sur des unités spatiales homogènes du point de vue des paramètres d'entrée. La version utilisée pour ces travaux n'étant pas encore spatialisée, le modèle est appliqué sur une seule Unité de Simulation (US). En référence à la partie 2, quatre niveaux d'information doivent être renseignés dans le modèle :

— le sol ;
— la culture ;
— les pratiques agricoles associées à la culture ;
— les données météorologiques.

Dans le cadre de cette étude, les pratiques culturales sont définies en deux catégories distinctes. La première concerne le travail du sol et la fertilisation associée au développement de la culture. La seconde regroupe les choix et l'application de pesticides à la parcelle. Les informations indispensables au fonctionnement du modèle ont été extraites de différentes bases de données.

## 4.2.1 Les données pédo-climatiques

### 4.2.1.1 Les données pédologiques

Les données pédologiques ont été extraites de la base de données géographiques des sols de France de l'INRA au 1/1 000 000 [Laroche, 2012]. Les sols sont définis dans la base selon des unités typologiques de sol (UTS) établies à partir de la classification de la FAO. La base de données est une représentation simplifiée de la diversité spatiale de la couverture des sols. Le territoire est découpé en unités cartographiques de sols (UCS) dans lesquelles est défini un certain nombre d' UTS classées selon leur pourcentage relatif en surface. Les principales caractéristiques des sols utilisées dans STICS sont dérivées des UTS :

— le taux de carbonate de calcium ;
— l'albédo ;
— la limite d'évaporation maximale du sol nu (q0) ;
— le taux d'argile ;
— la densité apparente (da), la capacité au champ (hcc) et le point de flétrissement, épaisseur pour chaque horizon (hpf).

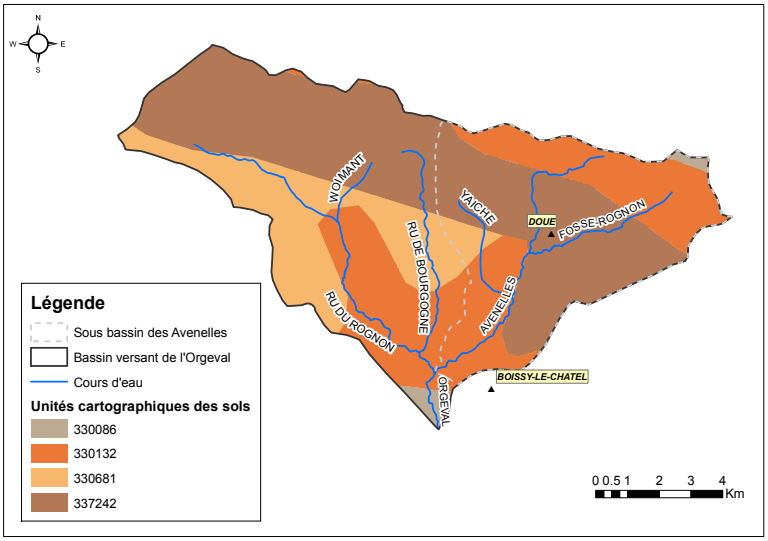



FIGURE 4.2.1 – Carte pédologique du Bassin versant de l'Orgeval issue de la base de données géographique des sols de France au 1/1000000

Le bassin de l'Orgeval est caractérisé par 4 principales UCS regroupant 12 UTC présentées dans la figure 4.2.1. La typologie des différents sols recensés sur le

bassin et leur taux de couverture respectifs sont présentés dans le tableau 4.2. Parmi les différents sols, trois semblent dominer : Orthic Rendzina, Orthic Luvisol et Podzoluvisol. Le regroupement des types de sol dans la base de données au 1/1000000 ne permet cependant pas de spatialiser la couverture pédologique sur l'ensemble du bassin (figure 4.1.4).

| UCS | Type de sol | Occupation des sols (%) |
|---|---|---|
| 330132 | Orthic Rendzina | 70 |
| | Calcic Cambisol | 30 |
| 330086 | Eutric Fluvisol | 70 |
| | Mollic Gleysol | 20 |
| | Dystric Histosol | 10 |
| 330681 | Orthic Luvisol | 70 |
| | Eutric Fluvisol | 20 |
| | Gleyic Luvisol | 5 |
| | Luvic Arenosol | 3 |
| | Rendzina | 2 |
| 337242 | Podzoluvisol | 50 |
| | Orthic Luvisol | 20 |
| | Gleyic Luvisol | 15 |
| | Eutric Cambisol | 15 |

Table 4.2 – Typologie des sols présents sur le bassin versant

#### 4.2.1.2 Les données météorologiques

Les données météorologiques ont, dans un premier temps, été établies à partir des données de la station météo de Boissy-le-Châtel située en bordure du bassin. Une analyse de la chronique météorologique 1990-2012 a mis en évidence des lacunes dans les données, ainsi que certains biais sur les valeurs de rayonnement global et d'évapotranspiration potentielle, particulièrement pendant la période 1998-2002 (figure 4.1.6).

Les données météorologiques du modèle SAFRAN ont donc été utilisées afin d'établir des chroniques complètes et de réduire les biais présents dans le jeu de données. Les données d'évapotranspiration potentielle du modèle SAFRAN ont été corrigées à partir de l'évaporation annuelle moyenne sur les 40 années de chroniques météo disponibles à la station de Boissy. Le facteur correctif a été établi en fonction de la relation ci-dessous :

$$F_{corr\,etp} = \frac{Moy\,SAFRAN}{Moy\,Boissy}$$

— *Moy SAFRAN* : ETP moyenne annuelle sur la chronique 1990-2012
— *Moy Boissy* : ETP moyenne annuelle sur la période 1972-1990

Ce facteur correctif a permis de garder la dynamique d'évolution de l'ETP du modèle SAFRAN tout en restant cohérent avec la valeur moyenne annuelle observée à la station de Boissy.

### 4.2.2 Les pratiques agricoles : la base de données de l'Orgeval

Les pratiques agricoles utilisées pour la mise en œuvre de cette étude sont issues d'une base de données établie pour l'ensemble du bassin versant.

#### 4.2.2.1 L'élaboration de la base de données

La base de données a été réalisée dans le cadre du programme CNRS Phyt'Oracle et du PIREN Seine afin de renseigner le modèle STICS sur les pratiques agricoles passées à l'échelle du bassin versant de l'Orgeval. La base de données APOCA (Agricultural Practices of the Orgeval Catchment Area) regroupe les données sur les pratiques agraires en général et plus particulièrement les traitements phytosanitaires entre 1990 et 2009 [Nicola et al., 2011, Nicola et al., 2012]. Elle est constituée de pratiques agricoles réelles recueillies auprès des agriculteurs du bassin.

La base de données a été réalisée à partir des carnets de plaine des agriculteurs et des données issues des déclarations des surfaces cultivées dans le cadre de la PAC (Politique Agricole Commune). Les carnets de plaine correspondent aux documents dans lesquels les agriculteurs enregistrent les opérations techniques qu'ils ont réalisées sur les différentes cultures de leur exploitation.

Ces enquêtes ont permis de regrouper les informations sur l'itinéraire technique et l'assolement (figure 4.2.2) qui recouvrent 25 et 50% de la SAU (Surface Agricole Utile) du bassin respectivement.

La base de données est constituée d'un ensemble de tables regroupées en trois niveaux d'informations :

— la structure spatio-temporelle de l'occupation des parcelles ;
— les pratiques agricoles générales ;
— les pratiques phytosanitaires.

Le détail de la méthodologie mise en œuvre pour décrire la variabilité de l'assolement et des rotations ne sera pas détaillé dans le manuscrit.

La structure spatio-temporelle définie dans la base de données s'appuie sur un maillage spatial en îlots de cultures basé sur le RPG (Registre Graphique Parcellaire) dont l'année 2007 nous a servi de référence. Il s'agit de la forme sous laquelle les déclarations PAC des agriculteurs sont numérisées pour être diffusées ensuite au

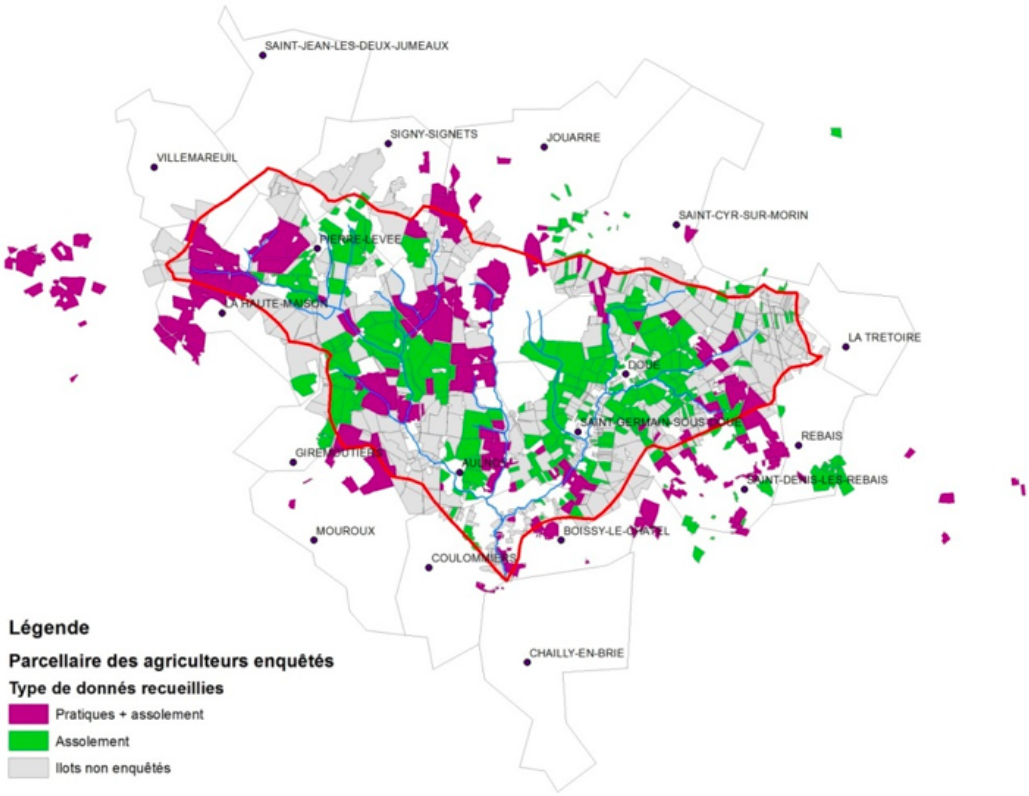



FIGURE 4.2.2 – Localisation des îlots enquêtés sur le bassin de l'Orgeval

grand public depuis 2006 pour représenter les principales cultures présentes. L'îlot de culture est l'unité de base du RPG et représente un regroupement de parcelles contiguës appartenant au même exploitant. Comme l'assolement et les pratiques agricoles ont été acquis à l'échelle de la parcelle agricole, il a fallu ensuite attribuer à chaque îlot une ou plusieurs parcelles représentées par un pourcentage de surface dans l'îlot et une culture définie (quand cela était possible) pour chaque année de la période d'étude. C'est grâce à cette information que l'on peut reconstituer l'assolement annuel à l'échelle du bassin versant.

#### 4.2.2.2 Les pratiques agricoles générales

La base regroupe 37 cultures différentes caractérisées par un assolement, un précédent cultural et un itinéraire technique. Les pratiques agricoles ont été définies pour l'essentiel à partir des carnets de plaine de 19 exploitations du bassin représentant l'équivalent de 31% de la SAU du bassin (mais les îlots enquêtés réellement inclus dans le bassin représentent 22% de la SAU du bassin). Les pratiques « générales »

— le travail du sol ;
— le semis ;
— la récolte ;
— la fertilisation minérale azotée ;
— les amendements organiques.

Ces informations sont renseignées par culture et par année en fonction du précédent cultural. Il s'agit de pratiques moyennées à partir de l'ensemble des données recueillies, afin de préserver la confidentialité des données. Cependant, concernant les dates de certains descripteurs, comme la fertilisation, le travail du sol ou l'application de produits phytosanitaires, une date moyenne pouvant parfois ne correspondre à aucune réalité, il a été prévu de proposer différentes dates de passage probables en affectant à chacune un % d'occurence et un jour moyen exprimé en jour julien.

La table inter culture comprend :

— les dates et densité de semis ;
— les dates de récoltes ;
— les rendements moyens.

La table de fertilisation intègre les renseignements concernant les apports en engrais :

— la quantité totale apportée en unité d'azote [1] par hectare ;
— le fractionnement des apports.

Les doses en engrais sont renseignées par culture et par année.

1. Une unité d'azote correspond à un kg d'azote, elle est généralement exprimé par hectare

Le fractionnement des apports est caractérisé à la fois par le nombre de passages, le numéro de passage, la date d'apport et le pourcentage de la dose totale appliquée.

Les informations en lien avec les travaux du sol sont compilées dans une table qui comporte :

— les dates de passage de labour ;
— les dates des travaux de préparation de semis ;
— le nombre de passages sur les travaux superficiels.

Le niveau d'organisation de l'ensemble des ces informations facilite par la suite l'exploitation des données pour l'application du modèle STICS.

#### 4.2.2.3 Les pratiques phytosanitaires

Les pratiques phytosanitaires sont au cœur de la base de données APOCA. La base recense 253 matières actives appartenant à 84 familles chimiques et leurs adjuvants associés. Ce raffinement permet d'approcher au mieux la composition des solutions commerciales utilisées par les agriculteurs. L'information est organisée à partir de :

— la table des matières actives ;
— la table des adjuvants ;
— la table des pesticides.

La table des matières actives recense les différentes molécules retrouvées dans les carnets de plaine en fonction de leur mode d'action et de leur famille chimique. Les champs d'action répertoriés correspondent aux insecticides, aux herbicides, aux fongicides et aux régulateurs de croissance.

En raison d'un souci de confidentialité, les données fournies par les agriculteurs sur les applications en pesticides ne sont donc pas disponibles à l'échelle de l'îlot de culture. Les doses appliquées renseignées dans la base correspondent à des doses moyennes de matière active pour l'ensemble du bassin versant. Elles sont exprimées en kg/culture/an.

Cette dose moyenne est calculée sur la base des enquêtes réalisées auprès des agriculteurs en tenant compte de l'assolement annuel sur l'ensemble de la SAU du bassin versant.

De la même manière que pour les pratiques générales, les dates de traitement en phytosanitaires sont définies à partir de périodes homogènes. Une période homogène correspond à une période de l'année où un traitement peut avoir lieu.

Elle est constituée au maximum de 30 jours. La période homogène est définie par une date de début de fin de période et une date moyenne. Un champ renseigne également sur le nombre de périodes homogènes par an.

Cette base de données donne des informations seulement sur les pratiques agricoles, les caractéristiques physico-chimiques étant déterminées à partir de données

de terrain, de la base de données des propriétés des pesticides (PPDB,[PPDB, 2013]) ou issues d'articles scientifiques.

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons plus particulièrement aux herbicides. Le tableau 4.3 présente les quantités appliquées cumulées pour l'ensemble du bassin de l'Orgeval sur la période 1990-2009. Les résultats du tableaux indiquent que l'isoproturon le chlortoluron et l'atrazine font partie des principaux herbicides utilisés sur le bassin.

| Matières actives | Quantité appliquée cumulée pour l'ensemble du bassin de l'Orgeval (kg) |
|---|---|
| isoproturon | 39202 |
| chlortoluron | 19000 |
| methabenzthiazuron | 17000 |
| atrazine | 15000 |
| aclonifen | 14800 |
| glyphosate | 14500 |
| bentazone | 14000 |
| metamitrone | 13000 |
| pendimethaline | 12000 |
| néburon | 10000 |
| dichlorprop | 6000 |
| trifluraline | 5000 |
| terbutryne | 4000 |
| tebutame | 3900 |
| pyridate | 3000 |
| simazine | 2500 |
| 2,4-MCPA | 2200 |
| mecoprop-D | 2100 |
| sulcotrione | 2000 |
| métolachlore + S-metolachlore | 1950 |
| mecoprop-P | 1000 |

Table 4.3 – Quantité cumulées des principaux herbicides appliqués sur le bassin de 1990 à 2012

## 4.3 Choix des données pour l'application du modèle au bassin de l'Orgeval

L'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie et les différentes hypothèses réalisées dans l'application de STICS à l'échelle du bassin versant de l'Orgeval. Cette étude est nécessaire avant l'application spatialisée plus complexe du modèle (en tenant compte de l'ensemble des rotations de cultures et de l'assolement).

L'évolution des résultats du modèle sur une longue période temporelle à partir de pratiques agricoles et phytosanitaires réelles et la confrontation aux données disponibles sur le bassin versant seront privilégiés.

### 4.3.1 La méthodologie

La méthodologie choisie dans le cadre de cette étude se base sur une simulation de référence à l'échelle du bassin versant des Avenelles. Le modèle est alors appliqué sur une seule unité de simulation. Le bassin est donc assimilé à une parcelle unique, supposée homogène.

#### 4.3.1.1 Les paramètres du sol

Le sol de la simulation de référence a été défini à partir de l'UCS 337242 majoritaire dans la partie Est du bassin (figure 4.2.1). Les autres sols ont été utilisés pour des simulations effectuées dans le cadre du test de sensibilité sur le long terme. Le sol utilisé pour la simulation de référence recouvre près de 50% des surfaces de l'unité cartographique. Les caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.4. Les données extraites de la base sont fragmentaires et ne permettent pas de renseigner l'ensemble des caractéristiques du sol dans STICS. Les valeurs des autres paramètres du sol ont été définies par défaut à partir de la paramétrisation préconisée dans la notice STICS.

Le choix de valeurs par défaut peut engendrer des biais importants, en particulier pour les paramètres les plus sensibles tels que la teneur en azote organique du sol (Norg). En effet, une faible variation du contenu en azote organique entraîne des changements de rendements non négligeables (>10%). Une première approche de l'estimation de ce paramètre à grande échelle a été développée lors de l'application de STICS à l'échelle du bassin versant de la Seine par [Gomez, 2002]. Dans le cadre de notre étude une valeur moyenne de 0.14 % a été établie à partir de carottes réalisées sur 7 sols représentatifs du bassin de l'Orgeval. Ces échantillons ont été prélevés en surface dans les 10 premiers cm de sol au cours de l'année 2009 dans le cadre du projet PHYT'Oracle [Blanchoud et al., 2009].

| paramètre sol STICS | valeur issue de l'UTC |
|---|---|
| taux de CaCO3 (%) | 0 |
| taux d'argile (%) | 20 |
| albédo (SD) | 1.8 |
| q0 (mm) | 9 |
| épaisseur H1 (cm) | 30 |
| épaisseur H2 (cm) | 80 |
| da H1 (g.$cm^{-3}$) | 1.40 |
| da H2 (g.$cm^{-3}$) | 1.50 |
| hcc H1 (% poids) | 25.7 |
| hcc H2 (% poids) | 22.1 |
| hpf H1 (% poids) | 12.9 |
| hpf H2 (% poids) | 11.5 |

TABLE 4.4 – Caractéristiques du sol de référence issues de la bddsol

En complément du fichier sol présent dans la version standard de STICS, le nouveau module de transfert de pesticides nécessite une description détaillée du contenu en carbone organique (CO) du sol. Un profil de référence en CO a été élaboré à partir de données collectées en différents points d'un versant du sous-bassin des Avenelles par [Billy et al., 2010] présenté dans la figure 4.3.1. Le carbone organique est majoritairement localisé dans les 50 premiers cm de sol. Le contenu en CO semble peu variable à partir d'un mètre de profondeur.

#### 4.3.1.2 Les cultures et leurs itinéraires techniques

Le choix des cultures pour le scénario de référence a été orienté en fonction des surfaces cultivées et/ou de l'impact de la culture sur la contamination en pesticide observée à l'exutoire.

Le blé d'hiver, culture majoritaire sur le bassin, représente plus de 45% de la SAU sur l'ensemble de la chronique. Le maïs ne représente que 16% de la SAU sur 20 ans. Cependant, les impacts des pratiques phytosanitaires sur la qualité de l'eau sont reconnus, particulièrement pour les herbicides. Ces deux cultures ont donc été choisies pour la simulation de référence. Afin de simplifier la mise en place du modèle sur une longue chronique, un itinéraire technique moyen a été élaboré à partir des données annuelles. Les dates présentées dans les différents tableaux sont décalées d'une journée lors des années bissextiles (tableaux4.5 et 4.6).

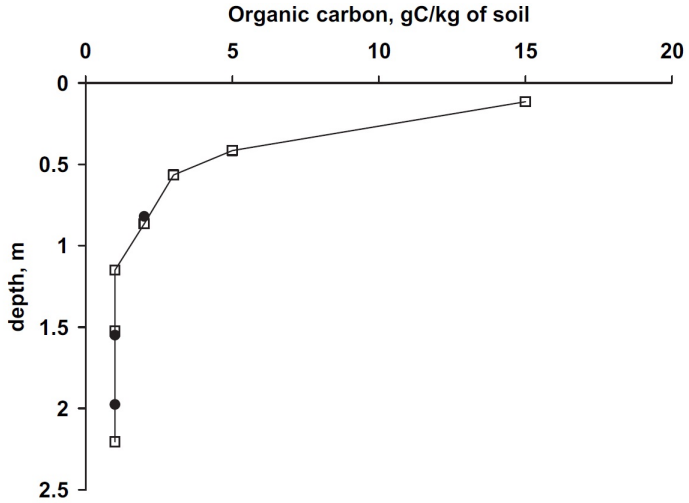



FIGURE 4.3.1 – Contenu en carbone organique dans une parcelle agricole du bassin des Avenelles ; les points noirs correspondent aux prélèvements en haut de pente et les carrés blancs en bas de pente d'après ([Billy et al., 2010])

| Cultures | | dech. | lab. | prep. sem. | sem. | rec. but. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Blé** | **dates (j)** | 30/08 | 17/10 | 18/10 | 19/10 | 15/08 |
| **Mais** | **dates (j)** | _ | 01/03 | 13/04 | 25/04 | 23/10 |

TABLE 4.5 – Calendrier moyen des travaux du sol du blé et du maïs ; dech. :déchaumage ; lab. : labour ; prep.sem. : préparation du semis ; sem. :semis ; rec.but. : date de récolte butoir

Dans le cadre du maïs, un ajustement des dates des travaux du sol a été réalisé par rapport aux dates proposées dans la base de données, car elles n'étaient pas en accord avec la date moyenne de semis.

| **Cultures** | | **res. cult.** | **appts. N** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Blé** | **dates (j)** | 30/08 | 21/02 | 23/03 | 27/04 |
| | **qtté ( kg/ha)** | 2000 | 40 | 100 | 52 |
| **Mais** | **dates (j)** | 01/01 | 13/04 | 08/05 | _ |
| | **qtté (kg /ha)** | 2000 | 60 | 140 | _ |

TABLE 4.6 – Calendrier moyen de la fertilisation et des amendements du blé et du maïs ; res. cult. : :résidus de culture ; appts. N : apports d'engrais azoté

La quantité totale d'engrais apportée s'élève à 192 (kg/ha/an) pour le blé et 200 (kg/ha/an) pour le maïs. Une attention particulière a été portée au fractionnement des apports d'engrais. Bien que les doses totales apportées soient proches entre les deux cultures, leur répartition est différente. Les dates et les quantités appliquées ont été définies à partir des pratiques majoritaires sur chaque culture. Pareillement aux travaux du sol, les apports en résidus organiques du maïs s'effectuent au premier janvier afin de faciliter l'actualisation des pratiques agricoles lors de l'exécussion du modèle.

#### 4.3.1.3 Les matières actives et leur application

##### Le choix des molécules

La base de données APOCA regroupe 253 matières actives. Nous avons effectué un choix parmi l'ensemble des molécules répertoriées dans la base. Un premier niveau de sélection a été réalisé en fonction du mode d'action : les pesticides les plus utilisés sur le bassin sont les herbicides. Un second niveau de sélection des matières actives s'est appuyé sur trois principaux critères :

— la fréquence de détection de la molécule ;
— la fréquence de quantification ;
— la quantité totale appliquée sur le bassin.

Les molécules les plus fréquemment détectées à l'exutoire du bassin de 2008 à nos jour sont :

— l'Atrazine ;
— l'Isoproturon ;

— Le chlortoluron ;
— la Simazine ;
— la DEA (Deethylatrazine).

Elles ont donc été choisies pour réaliser la simulation sur le long terme.

Un classement des 21 herbicides les plus appliqués sur le bassin est présenté dans le tableau 4.7. Les matières actives sont classées par quantité cumulée sur la période d'étude appliquée décroissante. Les molécules en gras correspondent à la sélection effectuée pour la simulation.

| Matières actives | Quantité appliquée cumulée pour l'ensemble du bassin de l'Orgeval (kg) | Classement par quantité appliquée décroissante |
|---|---|---|
| **isoproturon** | **39202** | **1** |
| **chlortoluron** | **19000** | **2** |
| methabenzthiazuron | 17000 | 3 |
| **atrazine** | **15000** | **4** |
| aclonifen | 14800 | 5 |
| glyphosate | 14500 | 6 |
| bentazone | 14000 | 7 |
| metamitrone | 13000 | 8 |
| pendimethaline | 12000 | 9 |
| néburon | 10000 | 10 |
| dichlorprop | 6000 | 11 |
| trifluraline | 5000 | 12 |
| terbutryne | 4000 | 13 |
| tebutame | 3900 | 14 |
| pyridate | 3000 | 15 |
| **simazine** | **2500** | **16** |
| 2,4-MCPA | 2200 | 17 |
| mecoprop-D | 2100 | 18 |
| sulcotrione | 2000 | 19 |
| métolachlore + S-metolachlore | 1950 | 20 |
| mecoprop-P | 1000 | 21 |

TABLE 4.7 – Classement des herbicides les plus utilisés sur le bassin de l'Orgeval de 1990 à 2009 extrait d'APOCA (les noms en gras sont les molécules choisies)

#### Le calendrier des apports

Le calendrier des apports est structuré à partir de la date moyenne par période homogène d'application (cf.4.2.2.3). Les quantités appliquées par traitement correspondent à une dose moyenne calculée pour l'ensemble du bassin, exprimées en kg par hectare de bassin versant.

Afin d'allonger la durée de simulation, la chronique des traitements a été étendue sur trois années supplémentaires : 2010, 2011 et 2012. Les apports ont été établis à partir de la moyenne des trois dernières années disponibles dans la base : 2007, 2008 et 2009. Les pratiques phytosanitaires ainsi définies ont été mises en œuvre de manière identique pour le blé et le maïs. Bien que les traitements en herbicides soient différents entre les deux cultures dans la réalité, nous avons choisi ici de simuler les mêmes pratiques, afin d'évaluer l'impact de la culture sur le transfert des pesticides simulé dans le modèle.

#### 4.3.1.4 Les caractéristiques physico-chimiques des matières actives

Les caractéristiques physico-chimiques des matières actives ont été définies à partir de différentes sources et sont présentées dans le tableau 4.8. Les propriétés l'Isoproturon sont identiques à celles utilisées dans l'évaluation du modèle [Queyrel et al., 2013].

| Matière Actives | Solubilité (µg/l) | Koc (l/kg) | Kne_ads (jour-1) | Kne_des (jour-1) | $\Delta H$ (j/mol) | DT50 (jour) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Atrazine | 35000[a] | 70[d] | 0.1488[e] | 0.01488[e] | 45400[g] | 49[b] |
| Isoproturon | 70200[a] | 40[i] | 0,85[f] | 0.0858[f] | 46700[g] | 25[h] |
| Simazine | 5000[a] | 130[a] | 0.1488[e] | 0.01488[e] | 75100[g] | 90[a] |
| Chlortoluron | 74000[a] | 196[a] | 0.0775[f] | 0.00775[f] | 49580[g] | 34[a] |
| DEA | 300000[a] | 50[c] | 0.9[c] | 0.6[c] | 45400[g] | 60[c] |

Table 4.8 – Caractéristiques physico-chimiques choisies pour la mise en oeuvre du modèle ;[a][PPDB, 2013],[b][Hardy et al., 2002] ;[c][Rat et al., 2006a] ;[d] [Baer, 1996] ;[e] [Suárez et al., 2013] ;[f][Altfelder et al., 2000] ;[g][EFSA, 2007] ;[h] [Guimont, 2005] ; [i][Moeys, 2007]

Les autres molécules n'étant pas présentes dans l'étude, les propriétés physico-chimiques ont été définies à partir de la base de données de propriétés des pesticides

[PPDB, 2013]. Certaines données spécifiques comme l'énergie d'activation ont été paramétrisées à partir de recommandations d'experts publiées par l'EFSA (European Food Safety Authority). Il n'existe pas encore de base de données qui prenne en considération les valeurs des constantes d'adsorption en non-équilibre. Les valeurs présentées ici sont issues de différentes études spécifiques à chaque matière active. Par ailleurs les données concernant la DEA sont issues de l'étude réalisée par Rat et al. 2006 [Rat et al., 2006a].

#### 4.3.1.5 Les hypothèses de la simulation de référence

La simulation élaborée dans le cadre de cette étude comporte différentes hypothèses présentées dans la figure 4.3.2.

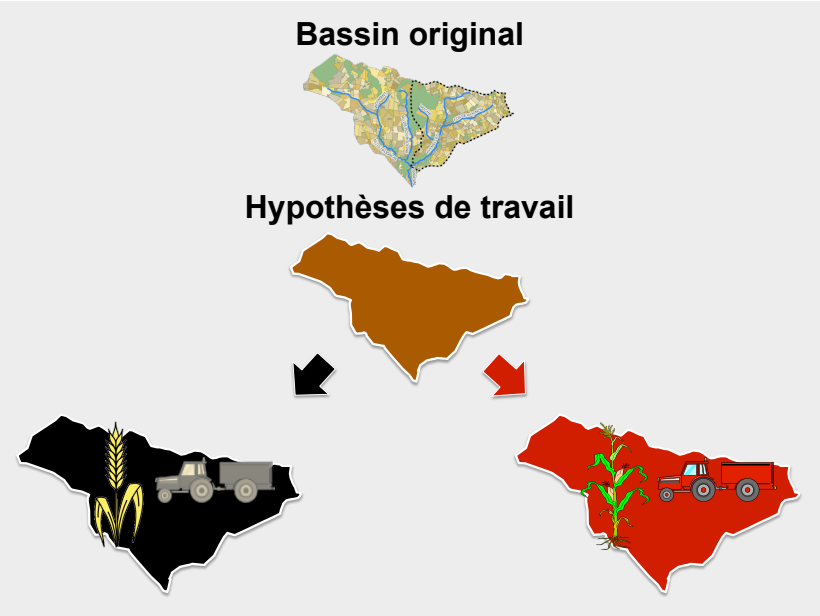



FIGURE 4.3.2 – Hypothèses de travail de la simulation de référence (blé noir ; maïs rouge)

Les hypothèses de la simulation de référence comprennent :

- Un seul type de sol a été choisi parmi la typologie dominante sur le bassin ;
- Seuls le blé et le maïs ont été sélectionnés en fonction de leur surface respective ou de leur impact sur la qualité des eaux ;
- Un seul itinéraire technique par culture a été établi par culture et répété sur l'ensemble de la chronique ;
- L'assolement a été défini comme invariant au cours du temps et les rotations ont été établies sur un modèle de monoculture ;

— L'ensemble des matières actives a été appliqué sur chacune des cultures choisies ;
— Un seul profil de CO a été défini pour l'ensemble du bassin ;
— Les écoulements simulés à l'échelle de la parcelle unique de la taille du bassin sont considérés représentatifs du débit annuel observé à l'exutoire du bassin versant.

Ces hypothèses reviennent à considérer que les quantités totales de pesticides sont réparties sur l'ensemble du bassin. Pour les simulations, chacune des deux cultures est testée en considérant le bassin entièrement cultivé en blé d'hiver, puis en maïs, ceci afin de connaitre l'éffet de la culture sur le stock de pesticide simulé.

## 4.4 Conclusion partielle

Les limites de la méthodologie utilisée pour l'application du modèle sont pour l'essentiel imposées par l'absence d'une structure spactialisée afin de gérer les rotations et les assolements à l'échelle du bassin versant dans la nouvelle version de STICS.

Cette méthode a permis de définir l'ensemble des conditions de la simulation effectuée sur le long terme de 1990 à 2012.

Les résultats présentés dans le chapitre 5 correspondent à une étude préliminaire à l'application spatialisée de STICS et du module PeStics sur l'ensemble de l'Orgeval.

Conscient de la difficulté de cette mise en oeuvre, nous avons effectué ici une première étape destinée à affiner nos connaissances sur le comportement du modèle sur le long terme à partir d'une paramétrisation standard des propriétés physico-chimiques des matières actives.

# Chapitre 5

# Modélisation du devenir des pesticides dans les sols sur le long terme : les résultats

Les résultats de cette partie de la thèse sont pour l'essentiel présentés au pas de temps annuel. Cette échelle temporelle nous a paru adaptée pour représenter les résultats du modèle sur l'ensemble de la chronique. De plus, le temps de transfert de l'eau est estimé inférieur à l'année dans la formation de Brie qui constitue l'un des principaux aquifères du sous-bassin versant des Avenelles (Mouhri com pers. 2013).

## 5.1 Bilan agronomique

L'analyse du bilan agronomique permet de vérifier si la croissance et le développement de la culture simulée sont en adéquation avec les données observées sur le bassin. Cette synthèse effectuée pour le blé et le maïs, s'appuie sur l'évaluation du rendement et du développement du couvert végétatif de 1990 à 2012. Cette étape préliminaire est essentielle pour vérifier la cohérence de la simulation avant tout autre analyse sur le transfert de l'eau, des nitrates et des pesticides.

### 5.1.1 Les rendements des cultures

Le rendement permet de quantifier la biomasse récoltée à la fin du cycle cultural. Les rendements simulés par le modèle sont comparés aux rendements moyens observés sur le bassin de l'Orgeval dans la figure 5.1.1. Ceux-ci sont issus des statistiques agricoles du bassin complétées par des enquêtes auprès des agriculteurs. Les rendements issus du modèle sont exprimés en fonction du taux d'humidité des

grains : 0% et 14% pour le blé et 0% et 40% pour le maïs. Les taux d'humidité des grains à la récolte sont généralement compris entre 8 et 12% pour le blé et 15 à 20% pour le maïs. La norme d'humidité pour la commercialisation et le stockage des céréales a été fixée à 15% [AGRESTE, 2013].

Les rendements du blé simulés par le modèle sont surestimés sur la période 1990-2002 et se rapprochent des observations vers la fin de la chronique (Figure 5.1.1A). La surestimation des rendements pour le blé peut être probablement associée à la manière dont le modèle a été initialisé.

Dans le cas du maïs, seule la moyenne pluri annuelle est disponible entre 1990 et 2000. Il n'est donc pas possible de comparer la variabilité annuelle avec la simulation. Les rendements sont cependant plus bas pour les années à faible pluviométrie, inférieure à 600 mm, particulièrement 1996, 2002 et 2007. Comme pour le blé, les rendements plus faibles la première année peuvent être en partie imputés à l'initialisation du modèle, en particulier à la quantité d'azote organique présente dans le sol (Norg).

| culture | rendement moy. (q/ha) | rendement min. (q/ha) | rendement max. (q/ha) | rendement moy. sim (q/ha) |
|---|---|---|---|---|
| blé tendre | 80 | 69 | 91 | 85.0 (0%h.)<br>98.8 (12%h.) |
| maïs | 87 | 55 | 107 | 73.7 (0%h.)<br>123.0 (40%h.) |

Table 5.1 – Comparaison des rendements moyens simulés avec les rendements agricoles moyens, minimal, maximal en Seine et Marne de 1989 à 2009 (DRIAAF 2010) ; %h. : pourcentage d'humidité

Malgré une bonne représentation des exploitations enquêtées sur le bassin de l'Orgeval, les observations sont trop peu nombreuses concernant le rendement de cultures comme le maïs. Nous avons souhaité élargir la comparaison aux données agricoles départementales de la Seine et Marne [DRIAAF, 2010]. Les rendements moyen, maximum et minium pour le blé et le maïs en Seine et Marne sont synthétisés dans le tableau 5.1. Les rendements moyens simulés du blé sont surestimés par rapport aux observations sur la même période. Ils restent cependant dans un intervalle raisonnable au regard du rendement maximal observé. Dans le cas du maïs, la gamme des rendements simulés est plus large que celle du blé. Les résultats du modèle sont comparables aux rendements observés en Seine et Marne de 1989 à

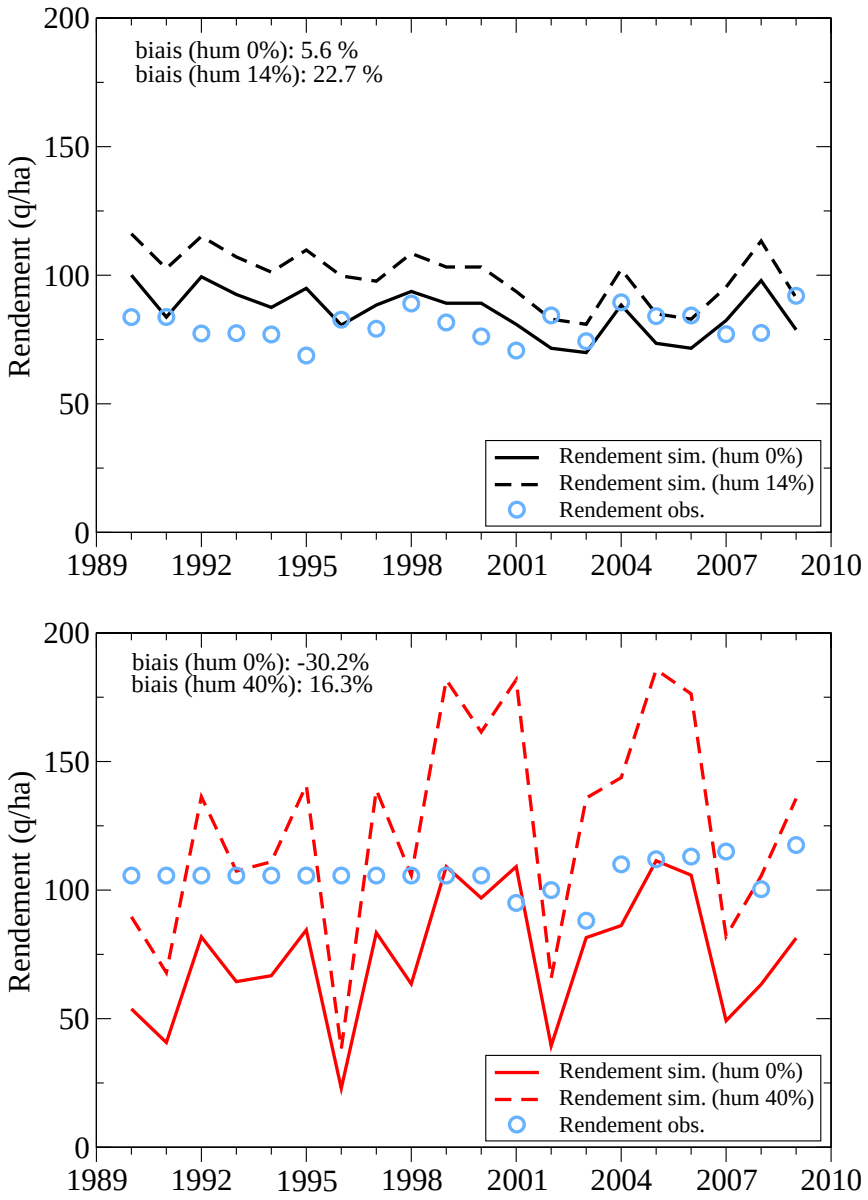



FIGURE 5.1.1 – Rendements moyens du blé et du maïs sur la période 1990-2009 ; les rendements simulés sont exprimés en fonction des taux d'humidité des grains : 0 et 4% pour le blé (en noir) ; 0 et 40 % pour le maïs (rouge) ;

2009. Seules les années 1996, 2002 et 2007 sont inférieures aux plus faibles valeurs. Ceci pourrait être lié à un manque d'eau pour la croissance de la plante. En effet, l'irrigation n'a pas été prise en compte dans la simulation. Lors des années sèches, les rendements observés en Seine et Marne sont de l'ordre de 102 quintaux pour le maïs irrigué, contre 96 en non irrigué (annexe E).

### 5.1.2 La croissance de la plante

Parmi les nombreuses variables du modèle, l'indice foliaire ou LAI (Leaf Index Area) a été choisi pour caractériser l'évolution de la croissance de la plante. Il est calculé de la manière suivante :

$$LAI = \frac{Surface\ Foliaire\ (m^2)}{Surface\ du\ sol\ (m^2)} \tag{5.1.1}$$

L'évolution du LAI simulé du blé et du maïs au cours d'un cycle cultural moyen sur la période 1990 2012 est présentée figure 5.1.2. Les valeurs correspondent aux moyennes mensuelles du LAI.

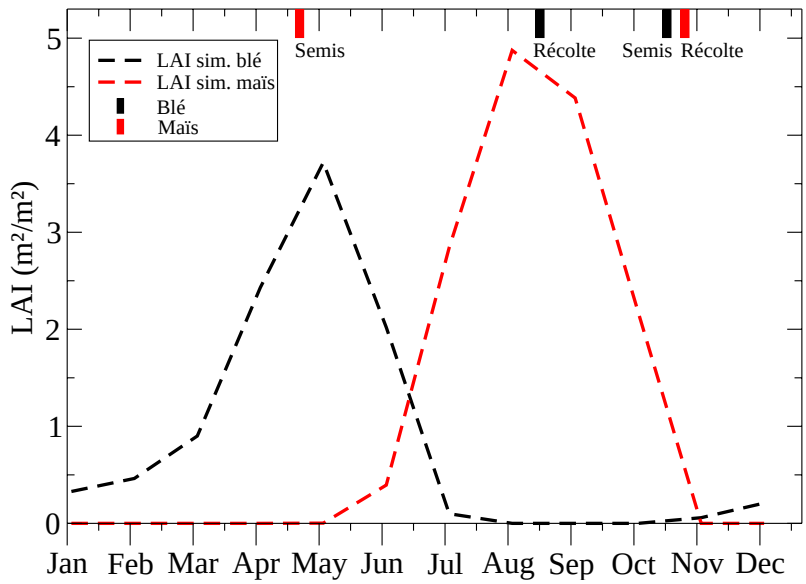



FIGURE 5.1.2 – LAI mensuel moyen simulé sur la période 1990-2012 : Blé (noir) et Maïs (rouge)

Les variations de LAI des deux cultures sont cohérentes avec les tendances généralement observées sur le terrain. Le maïs a un LAI plus élevé que le blé. Les cycles végétatifs des deux cultures diffèrent par la durée et l'étendue du couvert végétal. Le cycle du blé, plus long, entraîne la présence d'un couvert de végétation de décembre à juillet. La surface foliaire est maximale entre avril et juin. Le cycle cultural du maïs, plus court, débute en avril et se termine en octobre. Les périodes de sol nu sont plus longues en hiver. La surface foliaire augmente plus rapidement que le blé et atteint son maximum pendant la période estivale. La forte surface foliaire pendant l'été a des conséquences sur la transpiration du végétal et plus largement sur le bilan hydrique.

Le bilan agronomique met en évidence une relative cohésion entre les rendements simulés par le modèle et les données observées. Il semble également mettre en évidence la sensibilité du modèle à l'initialisation lors des premières années de la simulation. Par ailleurs, les chroniques de LAI soulignent un développement cohérent des cultures sur l'ensemble de la période considérée. Ces résultats confortent la stratégie choisie pour l'itinéraire technique des deux cultures. Cette méthodologie apparaît adaptée pour une première approche de la modélisation agronomique à long terme sur le bassin de l'Orgeval. Les cycles de croissance différents du couvert végétal des deux cultures a des conséquences sur le bilan hydrique.

## 5.2 Le Bilan Hydrique

Le bilan hydrique permet de faire un état des lieux de la répartition des précipitations entre l'évapotranspiration, le ruissellement, l'infiltration ou la rétention à des échelles spatiales et temporelles données. L'objectif de cette partie est de réaliser un bilan sur l'ensemble de la simulation, complété par une comparaison entre les deux cultures, blé et maïs. Les processus dominants sont tout d'abord identifiés et détaillés au cours du cycle cultural. Les flux d'eau écoulés simulés par STICS (liés à l'infiltration) sont ensuite comparés à l'échelle du bassin aux mesures en rivière à l'exutoire.

### 5.2.1 Le Bilan hydrique simulé sur la période 1990-2012

Le bilan global sur l'ensemble de la simulation est présenté dans le tableau 5.2. Sur l'ensemble de la période, 75% des précipitations retourne dans l'atmosphère par évapotranspiration et près de 25% sont drainés à la base du sol. L'écoulement, composé uniquement de l'infiltration, (car STICS ne simule pas les écoulements de surface), représente 25% des précipitations. La variation de stock est considérée comme négligeable ($< 0.1\%$).

| culture | precip. moy. (mm) | infil. prof. (% p.) | evapo transpi. (% p.) | evap. sol (% p.) | transpi. _ (% p.) | delta stock (% p.) | err _ (% p.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| blé | 734.0 | 25.3 | 74.7 | 50.1 | 24.7 | ≈0.0 | ≈0.0 |
| maïs | 734.0 | 23.4 | 76.6 | 41.8 | 34.9 | ≈0.0 | ≈0.0 |

TABLE 5.2 – Bilan hydrique du blé et du maïs sur l'ensemble de la période 1990-2012 (% p. : pourcentage des précipitations moyennes annuelles)

L'infiltration profonde est plus élevée pour le blé, donc l'évapotranspiration est plus forte pour le maïs. Bien que la répartition entre l'évapotranspiration et l'infiltration soit relativement équivalente entre les deux cultures, la partition entre transpiration et évaporation du sol nu diffère. L'évapotranspiration dans le modèle est divisé en deux composantes : évaporation du sol nu et transpiration de la plante. La part de transpiration est 10 points plus élevée pour le maïs.

La figure5.2.1 permet de d'illustrer l'évolution de la partition entre évapotranspiration et infiltration au cours du temps. L'évapotranspiration des deux cultures varie peu au regard des précipitations. La variabilité de l'infiltration profonde est majoritairement associée aux précipitations. Des différences sur l'infiltration sont notables entre le blé et le maïs particulièrement pour les années les plus sèches et les plus humides ici 1996 et 2001. L'évapotranspiration du maïs est alors plus élevée. La part disponible pour l'infiltration profonde devient alors plus faible que celle du blé.

Lors de la première année (1990) la différence entre les deux cultures est imputable au mode d'initialisation de la culture. En effet le blé est initialisé après 5 mois de simulation, le cycle cultural débutant à la fin du mois d'août 1989. Le maïs est initialisé par défaut au 1er janvier 1990 à l'aide de données de terrain.

### 5.2.2 Le bilan hydrique au cours du cycle cultural

La partition des précipitations entre évaporation et infiltration évolue au cours du cycle cultural. La figure 5.2.2 représente l'évolution mensuelle moyenne de la transpiration et de l'infiltration profonde. Les précipitations mensuelles moyennes évoluent peu au cours de l'année. La disponibilité de l'eau pour l'infiltration profonde dépend majoritairement de la variabilité de l'évapotranspiration. Les périodes d'évapotranspiration maximale diffèrent entre le blé et le maïs. Les maximums d'évapotranspiration coïncident avec les périodes de fortes transpirations (cf. figure 5.2.3), lorsque le couvert de végétation est à son summum (figure 5.1.2).

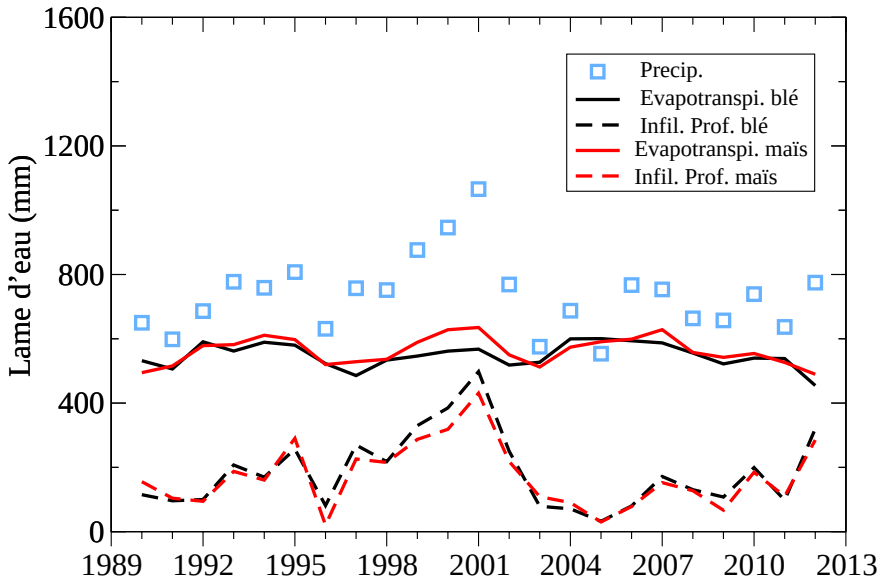



FIGURE 5.2.1 – Evolution de la partition évapotranspiration/infiltration du blé et du maïs de 1990 à 2012.

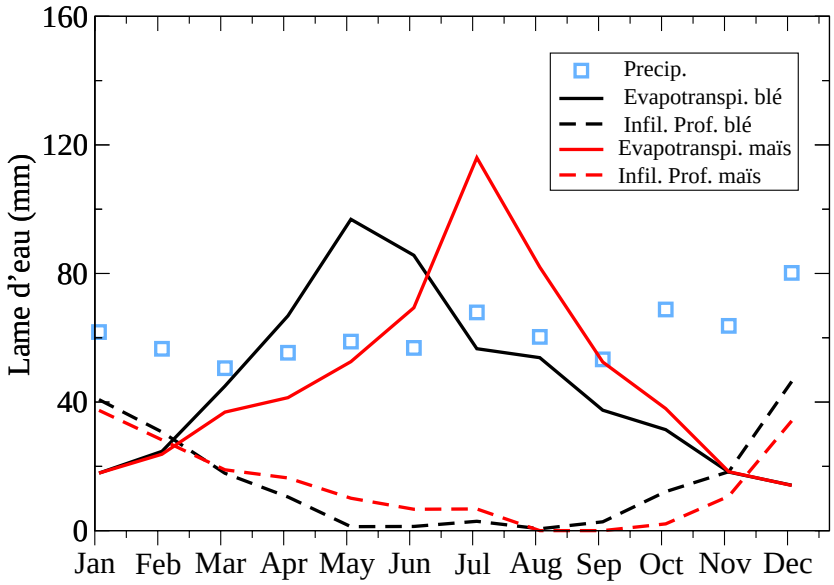



FIGURE 5.2.2 – Évolution mensuelle moyenne sur la période 1990 2012 de la partition évapotranspiration/infiltration profonde pour la culture du blé et du maïs.

L'infiltration profonde est globalement plus élevée en période hivernale et diminue à la fin du printemps pour s'estomper en été. La part d'eau percolée est plus faible pour le blé d'avril à juillet et inversement en période automnale. L'écart entre le blé et le maïs est conditionné par la répartition entre l'évaporation du sol nu et la transpiration au cours du cycle cultural. La part transpirée par le blé d'avril à juin réduit le drainage. De la même manière, les pertes par transpiration du maïs pendant l'été limitent considérablement le stock d'eau disponible et diminuent la part infiltrée en période automnale.

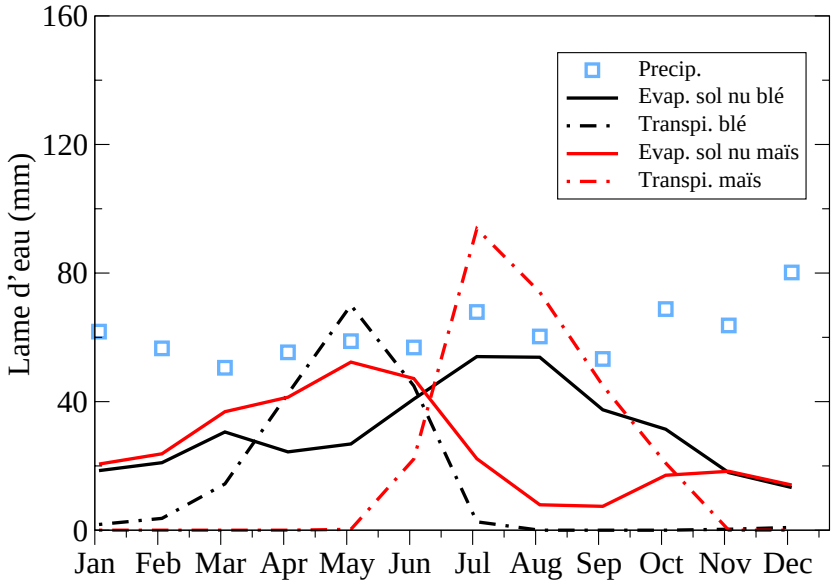



FIGURE 5.2.3 – Partition entre évaporation du sol nu et transpiration au cours du cycle cultural, blé et maïs.

Le bilan hydrique à l'échelle du cycle cultural met en évidence la capacité du modèle à simuler une répartition différente de l'eau disponible en fonction de la culture considérée. Le transfert d'eau vers la ZNS est ainsi conditionné par les périodes de sol nu et l'état de développement du couvert végétatif.

### 5.2.3 Bilan à l'échelle du bassin

Après avoir décrit le transfert hydrique et les paramètres dominants dans le modèle, les résultats vont être étudiés à l'échelle du bassin de l'Orgeval. L'objectif

est d'évaluer la cohérence entre le bilan hydrique simulé par le modèle à partir d'un scénario simplifié (cf chapitre 4) et les flux observés à l'exutoire du bassin. Les données d'observation sont issues de la base de données ORACLE [Guerin, 2012]. Nous faisons l'hypothèse que l'intégralité de l'infiltration simulée par le modèle est comparable à l'ensemble des écoulements observés à l'exutoire du bassin. Les flux simulés par le modèle ont donc été comparés aux débits en rivière à l'exutoire du bassin versant. Un premier niveau de comparaison des volumes d'eau infiltrés cumulés est présenté dans la figure 5.2.4. Les volumes d'eau simulés par le modèle semblent cohérents avec les volumes observés. A la fin de la période les quantités sont surestimées de 14% pour le blé et 5% dans le maïs. Les flux simulés sont proches des observations sur la première moitié de la période puis un écart se créé à partir de 2001. Il semblerait que le modèle surestime les flux infiltrés lors des années les plus humides. Il est cependant difficile d'interpréter plus en détail les résultats car le compartiment eau souterraine est négligé dans le cadre de cette comparaison.

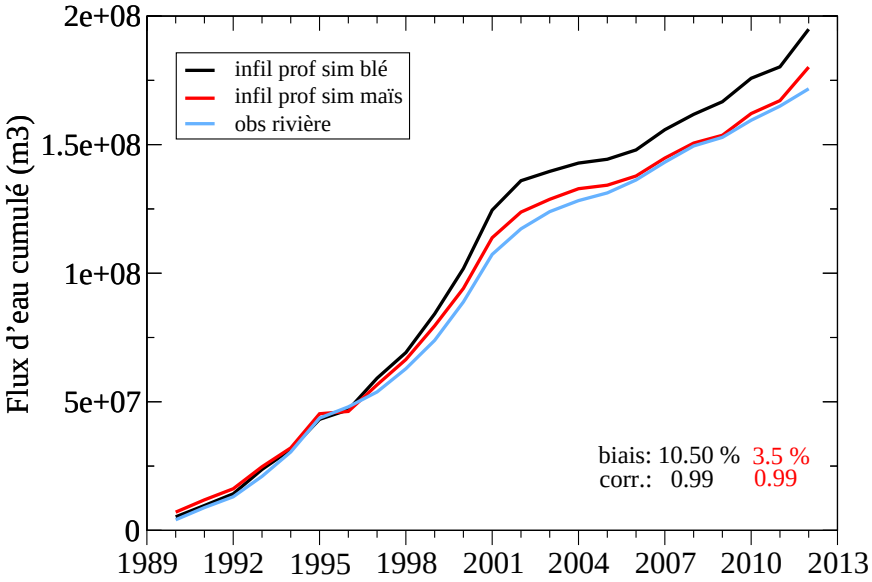



FIGURE 5.2.4 – Infiltration profonde simulée et débits en rivière cumulés de 1990 à 2012

Un second niveau d'analyse est proposé figure 5.2.5. La variation des flux annuels simulés et observés illustre la capacité du modèle à reproduire de manière

satisfaisante la variation interannuelle du flux d'eau écoulé sur le bassin. Une distinction est observée sur les années les plus humides ou les plus sèches. Lors des années pluvieuses, l'infiltration profonde est nettement plus élevée pour le blé. En revanche lors des années sèches, les flux simulés pour le maïs sont plus restreints. Les différences observées entre le maïs et le blé sont associées aux périodes où la transpiration de la plante est maximale.

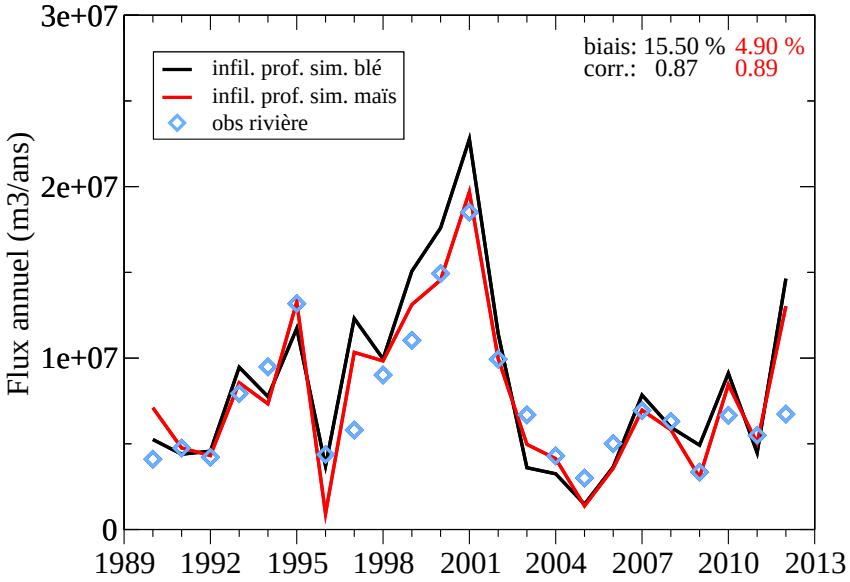



FIGURE 5.2.5 – Infiltration profonde annuelle simulée et débits en rivières observée sur la période 1990-2012

Malgré une hypothèse de départ forte, le bilan réalisé pour l'ensemble du bassin, souligne la cohérence des simulations avec les flux observés en rivière. Par ailleurs, la méthodologie basée sur des pratiques agricoles moyennes semble adaptée pour une première application long terme du modèle sur le bassin de l'Orgeval.

L'étude détaillée du bilan hydrique a également permis d'illustrer la capacité du modèle à simuler un transfert d'eau différent entre deux cultures. La variabilité de l'infiltration simulée par le modèle est essentiellement associée à l'évolution de l'évapotranspiration en fonction du développement du couvert végétatifs et du stock d'eau restant dans le sol à la fin de l'été. La différence de la part d'eau infiltrée entre les cultures va également conditionner le transfert de solutés tels que les nitrates ou les pesticides.

## 5.3 Le transfert de nitrates

Le nitrate constitue l'une des principales pollutions agricoles diffuses. C'est un élément soluble et facilement mobilisable dans l'eau du sol. Le modèle STICS a la capacité de simuler l'évolution de l'azote dans le sol et sa lixiviation. Bien que le nitrate ne soit pas l'objet de cette thèse, son transfert par lixiviation est abordé dans cette partie. L'objectif de réaliser un bilan du transfert de nitrate sur l'ensemble de la simulation, complété par une comparaison entre les deux cultures, blé et maïs. Les processus dominants sont en un premier temps identifiés et détaillés au cours du cycle cultural. Les flux lixiviés simulés par STICS sont ensuite comparés aux mesures en rivière à différents points du bassin. Enfin, les résultats de la simulation sont comparés à une précédente étude réalisée à l'aide du modèle en Seine et Marne sur le bassin d'alimentation de captage de la fosse de Melun.

### 5.3.1 Concentration simulée en nitrate sur la période 1990-2012

L'évolution des concentrations en nitrate simulées et observées sont détaillées figure 5.3.1. Les résultats simulés pour le blé et le maïs correspondent aux concentrations sous-racinaires liées aux pertes par lixiviation. Les observations disponibles sont les concentrations en rivière et à la sortie d'une source dans le bassin du Mélarchez, sous-bassin amont de l'Orgeval. La chronique des observations contient des lacunes pour les années 1996, 2001, 2002, 2003 et 2004. L'évolution des concentrations en rivière est semblable à celle observée dans nappe. Bien que les concentrations observées dans la nappe soient légèrement supérieures à celle de la rivière. D'après ce constat, l'alimentation de la rivière est probablement associée à la nappe dans cette partie du bassin. Contrairement aux concentrations simulées, la variabilité des observations est faible sur l'ensemble de la période 1990-2012. Les concentrations sous-racinaires simulées sont nettement plus variables en particulier lors d'années faiblement pluvieuses (1996, 2003, 2005, 2009) ou à forte pluviométrie (1999, 2000, 2001).

La faible variation des concentrations dans la nappe est certainement liée à un phénomène de dilution entraînant une diminution de l'amplitude de variation des concentrations. Les concentrations observées sont plus proches de celles obtenues pour le blé que pour le maïs. Ce constat est cohérent avec l'assolement du bassin où le blé représente plus de 50% de la SAU. La sous-estimation des concentrations

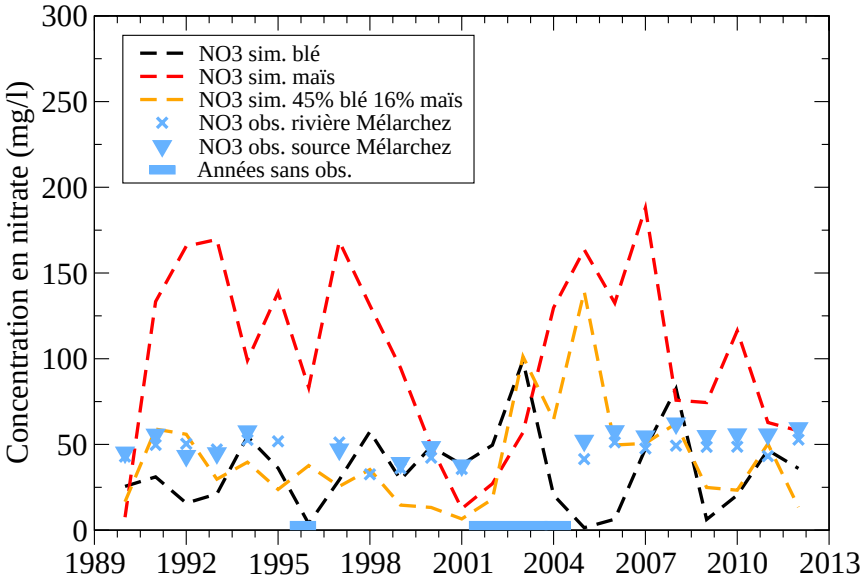



FIGURE 5.3.1 – Évolution de la concentration en nitrates pour le blé et le maïs (1990-2012)

simulées du blé au regard des observations est certainement imputable à l'initialisation. Le modèle à été initialisé à 0 en début de simulation alors qu'un stock d'azote est présent dans le sol.

Les concentrations simulées pour le maïs sont nettement plus élevées que celles du blé. La dynamique est également très différente entre les deux cultures : les tendances s'inversent certaines années en particulier lors de la seconde moitié de la simulation de 2003 à 2007 et l'année 2010. La dynamique du flux d'eau percolé présentée en figure 5.2.5 est proche pour les deux cultures alors que les concentrations en nitrates diffèrent. Le contraste entre les deux cultures est probablement attribuable aux pratiques culturales. Les facteurs dominants sont détaillés dans la partie suivante.

### 5.3.2 Le transfert des nitrates au cours du cycle cultural

L'évolution des flux sous-racinaires d'eau et de nitrate au cours du cycle cultural moyen est présentée dans la figure 5.3.2A. Les flux correspondent à la moyenne mensuelle des lames d'eau percolées et des pertes en nitrates sur la période 1990-2012. La dynamique des flux de nitrates est proche de celle du transfert hydrique pour le maïs et le blé. Le transfert des nitrates est donc fortement associé au transfert hydrique dans le modèle ce qui est généralement observé sur le terrain

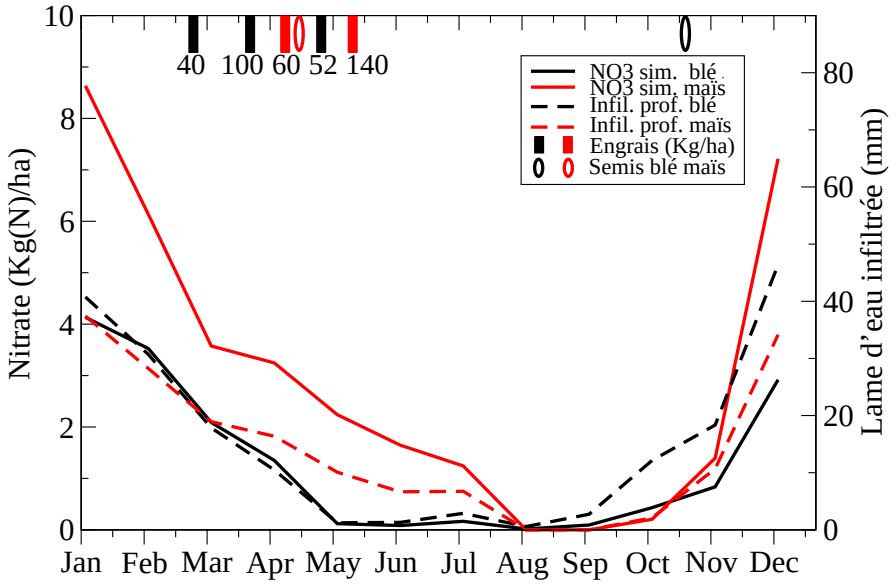
[Akkal-Corfini et al., 2010, Billen et al., 2007, Tournebize et al., 2012]. Dans le cas du blé, le transfert des nitrates est présent de septembre à mai. Il est quasi inexistant en période estivale. L'essentiel du flux est transféré en période hivernale et au printemps (d'octobre à avril). Les pertes en nitrate simulées pour le maïs sont échelonnées de fin septembre à fin juillet. Le transfert de nitrate est proche de zéro seulement en août et septembre. Le flux de nitrate lixivié simulé pour le maïs est globalement deux fois plus élevé que celui du blé.

En période hivernale (de janvier à mars), le transfert hydrique du blé et du maïs sont proches alors que le transfert de nitrate varie d'un facteur deux. Ce contraste est imputable aux fortes concentrations sous-racinaires simulées pour le maïs 5.3.2B. Les quantités totales d'engrais appliquées sont proches, 192 kgN pour le blé et 200 kgN pour le maïs. Le transfert de nitrates simulé est donc sensible aux dates et au fractionnement des applications en engrais. En effet, les quantités d'engrais apportées au blé sont divisées en trois apports alors que seulement deux apports sont réalisés pour le maïs. Par ailleurs, les applications d'engrais sont effectuées à un stade végétatif plus avancé pour le blé par rapport au maïs. La présence du blé en hiver permet également de retenir une partie des nitrates présents alors que le sol est nu dans le cas de la culture du maïs. Cette partie a permis de mettre en évidence l'influence du calendrier d'application des engrais et du stade de développement du couvert végétatif sur le transfert des nitrates dans le modèle. Cela conduit le modèle à simuler des pertes très contrastées de nitrate entre deux cultures, malgré un transfert hydrique relativement similaire.

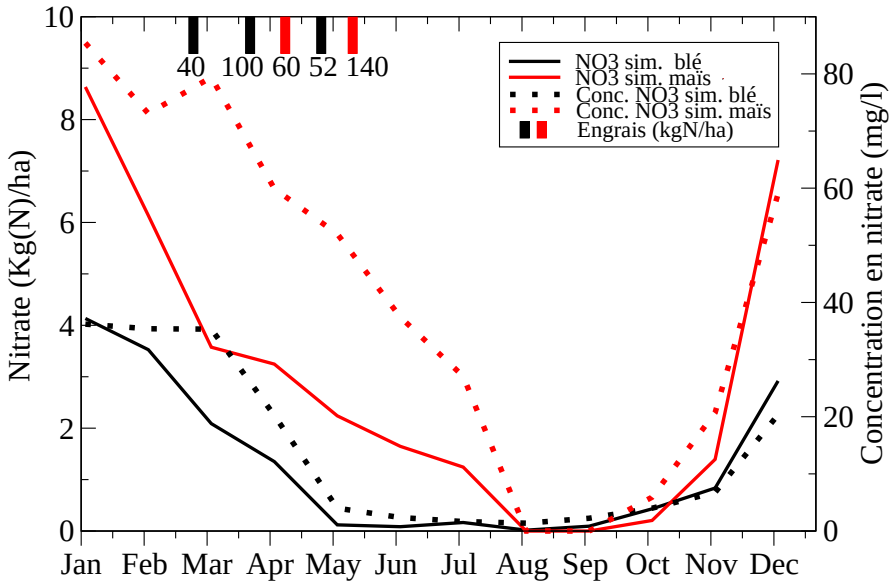
### 5.3.3 Flux en nitrate exporté à l'échelle du bassin

L'évolution des concentrations présentées dans la partie 5.3.1 a permis de réaliser une évaluation qualitative des simulations du modèle. Dans cette partie une comparaison est proposée entre les pertes en nitrates sous-racinaires simulées et les quantités de nitrates exportés mesurées sur deux sites de l'Orgeval. La méthodologie se base sur les mêmes hypothèses que pour le transfert hydrique : conservation des nitrates entre la zone sous-racinaire et l'exutoire. Le tableau 5.3 présente la comparaison entre les flux sous-racinaires simulés et les flux exportés observés entre l'été 2005 et l'hiver 2006/2007 [Tournebize et al., 2012]. Les observations ont été réalisées pour l'ensemble du bassin de l'Orgeval (104 km$^2$) et le sous-bassin des Avenelles (46 km$^2$).

Une analyse préliminaire des observations met en évidence le caractère non-conservatif du transfert des nitrates entre le sous-bassin des Avenelles et le bassin de l'Orgeval. Cette différence est attribuée à différent processus d'élimination (notamment la dénitrification) et de rétention des nitrates par [Billy et al., 2013] (133




A) Evolution du transfert hydrique et du nitrate au cours d'une année moyenne




B) Evolution du flux et de la concentration en nitrate au cours d'une année moyenne

FIGURE 5.3.2 – Flux de nitrate moyen mensuel sur la période 1990-2012

| | Flux de nitrate exporté (kgN/ha) | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bassin | été 2005 | hiver 2005/2006 | été 2006 | hiver 2006/2007 |
| Obs. NO3 Avenelles | 2.90 | 8.25 | 4.57 | 16.90 |
| Obs. NO3 Orgeval | 1.12 | 4.28 | 1.86 | 12.10 |
| Obs. L. E. Avenelles (mm) | 15.00 | 41.00 | 20.00 | 48.30 |
| Obs. L. E. Orgeval (mm) | 29.50 | 66.70 | 40.60 | 138.70 |
| Sim. 45 % maïs + 16 % blé | 0.00 | 1.12 | 0.00 | 15.52 |
| Sim. blé (% flux tot.) | 0.00 | 5.62 | 0.00 | 41.09 |
| Sim. maïs (% flux tot.) | 0.00 | 94.38 | 0.00 | 58.91 |

TABLE 5.3 – Flux de nitrate moyen exporté simulé pour l'ensemble du bassin et observé sur le bassin des Avenelles et de l'Orgeval (kgN/ha)

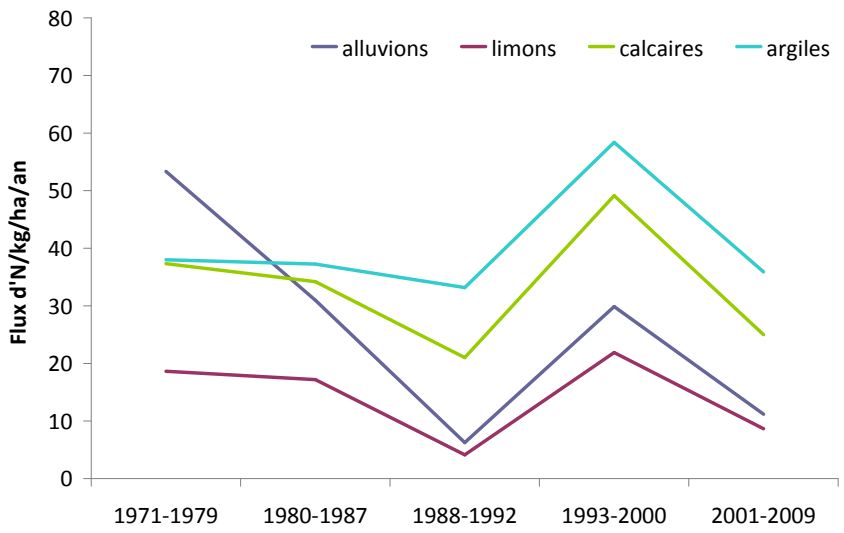
et 210 kg pour les Avenelles en 2005 et 2006, contre 116 et 193 kg pour l'Orgeval. Les flux simulés pour le blé sont sous-estimés l'hiver 2005 et 2006 et surestimés en 2006/2007 par rapport aux observations des deux bassins. Lors de l'hiver 2006/2007 les flux simulés sont proches des flux exportés sur le bassin des Avenelles. Dans le cas du maïs les flux sont fortement surestimés. La ligne mais+blé du tableau correspond à un flux pondéré en fonction de l'assolement global du bassin de l'Orgeval :

— blé 45% de la SAU ;
— maïs 16% de la SAU.

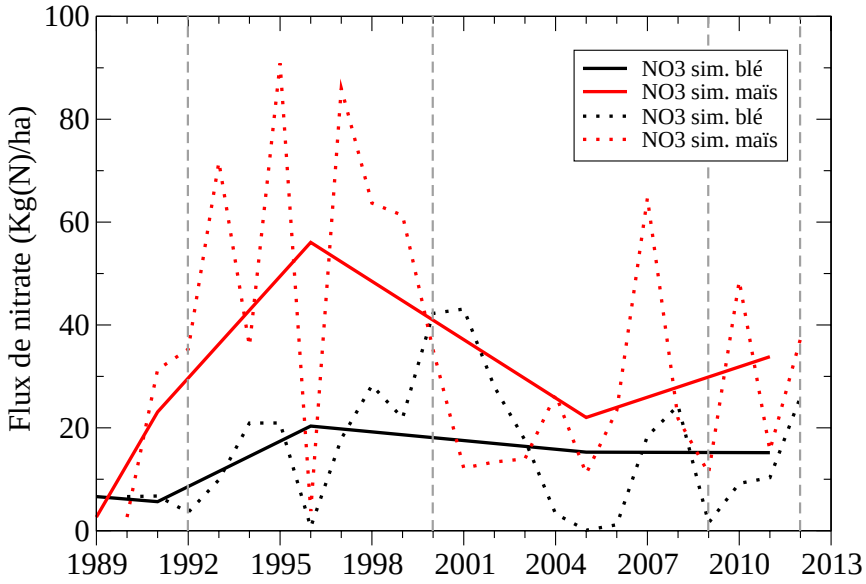
La pondération des flux de nitrates exportés simulés en fonction de l'assolement permet de se rapprocher d'un cas de figure plus proche de la réalité. Les flux ainsi calculés se rapprochent des valeurs observées pour les années 2005 et 2006. Le flux 2006/2007 reste cependant surestimé. Avec cet assolement, nous avons également à partir de ce calcul estimé la part de chacune des cultures au flux global simulé. Ces résultats sont présentés sur les deux dernières ligne du tableau. Le maïs malgré une surface occupée nettement plus faible que le blé a une contribution majoritaire dans le flux global de nitrate exporté. Par ailleurs la part associée au maïs varie fortement suivant les années. En 2005 et 2006 la part du maïs est supérieure à 80% puis diminue à 55.6 % en fin 2006 début 2007. La part associée au blé est nettement plus faible. Elle est également caractérisée par une variabilité inter-annuelle forte de 2005 à 2006. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution des concentrations présentée figure 5.3.1.

### 5.3.4 Comparaison avec une précédente étude réalisée avec STICS

Cette partie est dédiée à la comparaison des résultats obtenus sur le bassin versant de l'Orgeval avec une étude réalisée par [Bellier, 2013] sur le bassin d'alimentation de captage de la fosse de Melun et la basse vallée de l'Yerres en Seine et Marne (77). Les résultats de l'étude de la fosse de Melun sont présentés dans la figure 5.3.3A et comparés aux simulations réalisées sur l'orgeval 5.3.3B. Bien que le contexte pédo-climatique des deux études soit proche, certaines modalités d'application du modèle diffèrent. Dans le cas de la fosse, les résultats présentés correspondent à une unité de simulation comprenant un ensemble de cultures dont la rotation dominante est betterave-blé. Les résultats de la figure 5.3.3A sont présentés pour les différentes catégories de sol présents dans l'unité de simulation. Les limons et les argiles sont ceux qui s'apparentent le plus au sol de l'Orgeval. Les figures 5.3.3A et B permettent de comparer les flux d'azote exportés sur la fosse de Melun et l'Orgeval par hectare de parcellaire agricole.




**A)** Flux d'azote annuels moyens sous-racinaires par période de pratiques agricoles homogènes en fonction du type de sols
et pour une rotation (Betterave + Blé)




**B)** Évolution du flux de nitrates annuel exporté pour le blé et le maïs de 1990 à 2012 ;
(les lignes continues correspondent à
la concentration moyenne sur la période homogène ; les pointillés rouges et noirs
correspondent aux flux annuels ;
les lignes verticales en pointillés gris sont les limites des périodes homogènes)

FIGURE 5.3.3 – Flux d'Azote sous-racinaires simulés par STICS : 2 cas d'étude ;
A) [Bellier, 2013] ; B) Orgeval

La comparaison entre les deux études porte sur le blé (5.3.3B) et les sols limoneux et argileux (5.3.3A). Les dynamiques sont différentes entre les deux cas d'études, cependant les gammes de variation des flux de nitrates sous-racinaires lixiviés sont du même ordre (comprise entre 5 et 40 kg/ha). Une analyse plus approfondie des deux cas d'étude est difficile car les pratiques agricoles ne sont pas constantes dans le temps dans le cadre de la fosse de Melun. Bien que succincte, cette confrontation des résultats permet de mettre en évidence un comportement homogène du modèle pour une même culture.

### 5.3.5 Conclusion sur l'analyse des flux de nitrates

L'ensemble de cette partie consacrée au nitrate a permis de mettre en lumière les capacités du modèle à simuler le transfert azoté avec les hypothèses de simulation choisies. Les simulations ont une variabilité plus importante que les observations en rivière ou dans la nappe. Les concentrations simulées pour le blé restent cependant dans une gamme de valeur proche des mesures. L'étude des pertes en nitrates simulées au cours d'un cycle annuel montre l'influence des modalités d'applications des engrais sur les pertes en nitrates, tant sur les dates d'apports que sur les doses appliquées.

Le transfert est également fortement influencé par la présence d'un couvert végétatif développé lors des apports d'engrais. Le bilan à l'échelle du bassin illustre la capacité du modèle a fournir des flux de nitrates exportés comparables aux observations. La prise en considération de l'assolement dans le calcul des exportations montre également l'impact du maïs sur le flux global lixivié. En conclusion malgré les hypothèse faites dans la comparaison des simulations aux observations le modèle arrive à simuler de manière satisfaisante le transfert d'un élément très mobile, le nitrate, et prend en considération l'impact de la culture et des pratiques culturales sur le transfert sous-racinaire.

## Les phytosanitaires

Le devenir des pesticides sur le long terme à partir de pratiques agricoles réelles est au coeur de cette partie de la thèse.

Le premier objectif est ici d'analyser le devenir des pesticides simulés par le modèle dans les sols, et leur transfert vers le reste de l'hydrosystème. Nous proposons une approche en quatre étapes :

— Analyser l'évolution des pesticides dans les différentes phases du sol (liquide, adsorbée à l'équilibre et en non-équilibre), leur transformation et leur transfert par lixiviation ;

— Vérifier la cohérence des résultats simulés avec les données disponibles à grande échelle sur le bassin ;
— Définir les processus dominants impliqués dans la simulation du devenir des pesticides et leur transfert dans les sols à long terme ;
— Déterminer si la dynamique des stocks de pesticides dans les sols permet d'expliquer les tendances observées à l'exutoire du bassin.

Le second objectif consiste à comparer les résultats simulés avec des données à un niveau plus local dans le bassin et discuter des limites de la méthodologie utilisée dans la mise en place du modèle.

Les résultats sont présentés par familles chimique :
— Les phénylurées : l'isoproturon et le chlortoluron,
— Les triazines, :l'atrazine, la simazine et la DEA.

## 5.4 Test de sensibilité sur le long terme

Un premier test de sensibilité a été présenté dans le chapitre 2 sur la base de trois sites expérimentaux. Ce test était destiné à analyser la sensibilité du modèle sur le court terme (une à deux années maximum). Le test présenté ici a pour objectif de renseigner sur la sensibilité du modèle à long terme. A cet effet nous avons sélectionné trois variables cibles :

1. les pertes par lixiviation ;
2. la quantité dégradée ;
3. le stock non dégradé restant en fin de simulation.

L'évolution de ces mêmes variables en fonction des principaux paramètres d'entrée va permettre d'analyser la sensibilité du modèle. Le procédé utilisé est identique à celui présenté dans le chapitre 3. Un seul paramètre varie à la fois pour chaque simulation (test one at time). Les résultats obtenus avec le paramètre modifié sont comparés à la simulation de référence (simulation réalisée avec le blé).

Le choix des paramètres d'entrée a été effectué sur la base du test à court terme (cf. chapitre 3) et complété pour le long terme. Les paramètres choisis intègrent les propriétés physico-chimiques des molécules, les caractéristiques du sol (capacité au champ et point de flétrissement), et le développement de la culture. Un test supplémentaire a été réalisé pour définir l'influence du stock initial sur le devenir à long terme des matières actives.

A partir des tests effectués sur le modèle Agriflux par

[Novak et al., 2003, Guimont, 2005] et les recommandations des développeurs de ce même modèle [Larocque et al., 1998], nous avons modifié les modalités d'évaluation de l'adsorption en non équilibre.

Dans le test, la valeur de la constante d'adsorption en non équilibre reste fixe, seule la constante de désorption varie en fonction du ratio suivant ;

$$Ratio = \frac{K_{ads\,neq}}{K_{des\,neq}}$$

avec :
— $K_{ads\,neq}$ : Constante d'adsorption en non équilibre ;
— $K_{des\,neq}$ : Constante de désorption en non équilibre.

Le test a été mis en oeuvre pour les ratios 10, 100 et 1000. Le ratio pour les différentes simulations de référence est de 10. La gamme de variation du ratio conseillée par [Larocque et al., 1998, Novak et al., 2003, Guimont, 2005] est prise entre 10 et 100.

En complément de ces tests, des simulations effectuées pour le sol 1 et 2 sont destinées à intégrer la variabilité des sols. Les sols retenus correspondent à des sols majoritaires sur le bassin. Le sol 1 est de type rendzine peu profond (50cm). Le sol 2 est un sol de type brun plus profond 1,40 m et de nature argilo-limoneuse.

La prise en compte du stock initial est faite à partir de la simulation de référence. Le stock choisi correspond à la quantité restante non dégradée présente dans le sol à la fin de l'année 2001. L'année 2001 à été choisie pour deux raisons majeures :

1. elle se situe au milieu de la période (12 ans après l'initialisation) ;
2. l'atrazine et la simazine sont encore appliquées à ce moment là.

Par ailleurs les paramètres d'entrée utilisés pour la simulation avec le stock initial sont identiques à ceux de référence.

Au regard du nombre important de résultats générés par ce test, seuls l'isoproturon, l'atrazine et la DEA sont ici présentés. Les résultats obtenus pour les autres molécules sont présentés en annexe F.

### 5.4.1 Sensibilité du modèle sur le devenir de l'isoproturon

L'ensemble des résultats associés à l'isoproturon sont compilés dans le tableau 5.4. La sensibilité du modèle est très contrastée en fonction de la variable cible et des paramètres d'entrée considérés. Les pertes par lixiviation simulées par le modèle semblent très sensibles à la nature du sol et plus particulièrement à son épaisseur. L'augmentation des pertes par lixiviation sur le sol 1, peu épais, est significative.

L'influence des paramètres physico-chimiques tels que la DT50 et le Koc est également importante mais dans une moindre mesure.

Dans le cas de l'adsorption lente le Ratio 10 n'a aucun impact sur l'isoproturon car il correspond à la paramétrisation de la simulation de référence.

La sensibilité des pertes par lixiviation aux paramètres d'entrée peut être résumé par ordre décroissant de la manière suivante :

Sol>DT50>KOC>Ratio>Initialisation du stock>Plante.

A partir de ce classement, nous pouvons constater que la plante semble avoir peu d'influence sur les pertes en isoproturon pendant les 23 années de simulation. Il est cependant probable que la sensibilité liée à la plante augmente en prenant en considération l'absorption racinaire.

| Test | Matière active | Pertes par lixiviation (%) | Dégradation (%) | Stock non dégradé (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ratio 10 | ISOPROTURON | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ratio 100 | | -39.20 | -28.37 | 304.17 |
| Ratio 1000 | | -48.03 | -39.22 | 419.99 |
| KOC ×2 | | -72.38 | 0.25 | 0.36 |
| KOC ÷2 | | 128.41 | -0.31 | -0.71 |
| DT50 ×2 | | 307.51 | -8.21 | 76.16 |
| DT50÷2 | | -75.09 | 4.46 | -45.11 |
| SOL 1 | | 2296.62 | -6.98 | -100.00 |
| SOL 2 | | -87.99 | 0.21 | 0.50 |
| Initialisation stock initial | | 19.77 | 10.61 | 3.43 |
| Test référence du maïs | | 6.34 | -0.11 | -0.08 |

Table 5.4 – Test de sensibilité de l'isoproturon ; les résultats sont exprimés en % de variation par rapport à la simulation de référence

La phase dégradée semble être particulièrement sensible à l'adsorption en non équilibre. En effet, dans le modèle le stock adsorbé en non équilibre assimilable aux résidus liés est considéré non biodisponible. L'impact de la remobilisation des résidus semble dominer par rapport à la DT50 dans l'intervalle des valeurs de demie-vie testée. De plus les DT50 choisies restent dans une gamme inférieure à 60 jours, ce qui ne semble pas impacter outre mesure les quantités dégradées sur le long terme.

La fraction dégradée est également sensibles à la présence d'un stock initial. Le classement par ordre décroissant de sensibilité est le suivant : Ratio>Stock initial>DT50>Sol>KOC> Plante. Le même constat associé aux pertes par lixiviation peut être effectué ici sur l'influence de la plante dans la dégradation.

Le stock non dégradé est également sensible à l'adsorption non équilibre pour les mêmes raisons évoquées dans le cadre de la dégradation. La situation diffère

cependant pour les sols peu épais, où le stock restant est quasiment nul au bout des 23 ans. Par ailleurs, l'influence de la DT50 sur le stock restant est nettement plus marquée par rapport à la fraction dégradée. Le stock initial semble jouer un rôle mineur sur le devenir du stock restant. Le classement par ordre d'influence décroissant est le suivant Ratio>Sol>DT50>Stock initial>Koc>plante.

Bien qu'influant sur les pertes par lixiviation, le Koc semble avoir peu d'impact sur la dégradation et le stock en isoproturon restant dans les sols.

### 5.4.2 Sensibilité du modèle sur le devenir de l'atrazine et de la DEA

Les résultats du test pour l'atrazine et son métabolite la DEA sont présentés dans les tableaux 5.5 et 5.6.

| Test | Matière active | Pertes par lixiviation (%) | Dégradation (%) | Stock non dégradé (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ratio 10 | ATRAZINE | -23.3 | -1.41 | 66943.86 |
| Ratio 100 | | -80.99 | -30.26 | 1407497.75 |
| Ratio 1000 | | -90.51 | -39.19 | 1823385.27 |
| KOC ×2 | | -80.5 | -0.07 | -56.76 |
| KOC ÷2 | | 206.2 | -0.21 | 91.08 |
| DT50 ×2 | | 752.41 | -0.79 | 1113.1 |
| DT50÷2 | | -91.23 | 0.01 | -92.43 |
| SOL 1 | | 2155.4 | -2.04 | -100.00 |
| SOL 2 | | -85.94 | 0.05 | -2.25 |
| Initialisation stock initial | | 5.65 | 2.39 | 1.41 |
| Test référence du maïs | | 9.37 | -0.09 | 8.2 |

TABLE 5.5 – Test de sensibilité de l'atrazine les résultats sont exprimés en % de variation par rapport à la simulation de référence

Un constat relativement similaire à l'isoproturon peut être fait sur la sensibilité du modèle sur les pertes en atrazine par lixiviation.

Le modèle semble être très sensible à l'épaisseur du sol. Par ailleurs les résultats soulignent l' influence importante de la DT50 et du KOC. Les paramètres peuvent êtres classés par ordre décroissant de sensibilité selon : Sol>DT50>KOC>Ratio>Plante >Initialisation du stock.

| Test | Matière active | Pertes par lixiviation (%) | Dégradation (%) | Stock non dégradé (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ratio 10 | DEA | -8.76 | -1.58 | 477.64 |
| ratio 100 | | -81.82 | -61.57 | 39556.6 |
| Ratio 1000 | | -87.18 | -71.11 | 40116.98 |
| KOC ×2 | | -67.17 | 2.09 | -31.04 |
| KOC ÷2 | | 93.98 | -2.78 | 27.11 |
| DT50 ×2 | | 326.72 | -10.59 | 600.1 |
| DT50÷2 | | -85.3 | 2.63 | -90.07 |
| SOL 1 | | 525.02 | -16.85 | -100.00 |
| SOL 2 | | -71.86 | 2.17 | 19.28 |
| Initialisation stock initial | | 13.03 | 8.89 | 2.2 |
| Test référence du maïs | | 4.73 | -0.12 | 9.02 |

Table 5.6 – Test de sensibilité de la DEA ; les résultats sont exprimés en % de variation par rapport à la simulation de référence

La principale différence dans le classement avec l'isoproturon réside dans le rôle joué par la plante. En effet, l'impact de la culture semble dominer sur l'initialisation. Ce contraste entre atrazine et l'isoproturon est très probablement associé à la constante de désorption élevée de l'atrazine qui entraîne une remobilisation rapide des résidus.

Par ailleurs le comportement du métabolite DEA est en grande partie conditionné par celui de l'atrazine. Malgré de similitudes avec l'atrazine sur la sensibilité au sol, à la DT50 et au Koc, l'influence du stock initial semble prédominer sur l'impact de la culture pour la DEA.

De même que pour l'isoproturon, l'adsorption en non équilibre et le stock initial sont les paramètres les plus influants sur la dégradation. En revanche l'atrazine apparaît plus sensible à l'épaisseur du sol que la variation de DT50.

La DEA se distingue de l'atrazine par une sensibilité plus accrue au sol par rapport au stock initial. Ce comportement peut être mis en relation avec la DT50 plus élevée pour la DEA.

Dans le cas du stock non dégradé, l'adsorption en non équilibre domine. Cependant la DT50 semble jouer un rôle prédominant chez l'atrazine et la DEA. L'importance de l'impact de la DT50 sur le stock restant d'atrazine et de DEA est directement associée à la remobilisation des résidus liés via la désorption en non équilibre. Enfin contrairement à l'isoproturon, le stock initial en pesticide en début

de simulation semble négligeable sur la quantité non dégradée en fin de simulation.

Le test de sensibilité sur le long terme a pu mettre en avant la différence de sensibilité du modèle en fonction de la variable ciblée (pertes par lixiviation, dégradation ou stock dégradé).

Par ailleurs, les résultats ont pu révéler un comportement contrasté de la sensibilité des différentes molécules simulées par le modèle.

De la même manière que pour le test à court terme, les pertes par lixiviation sont très sensibles aux caractéristiques du sol. Bien que le Koc soit influant, la DT50 semble être prédominante sur le long terme.

La différence majeure entre l'évaluation à court terme et long terme concerne l'importance du rôle joué par l'adsorption en non équilibre.

Le test met en évidence la prépondérance de l'adsorption lente sur le devenir du stock non dégradé et le contrôle de la remobilisation des résidus. Les résultats confirment l'action combinée de la DT50 et de la remobilsation du stock de résidus sur le devenir de la matière active sur le long terme. Enfin, la comparaison réalisée entre les tests à court et long termes illustre la nécessité d'effectuer une paramétrisation adaptée à l'échelle temporelle considérée.

### 5.4.3 Amélioration de la paramétrisation du modèle à partir des résultats du test de sensibilité

Le test sur le long terme a mis en évidence une sensibilité des pertes par lixiviation, en particulier pour l'atrazine, aux paramètres du sol d'une part et à la demi-vie d'autre part. Par ailleurs, les résultats obtenus pour l'atrazine montrent l'importance du ratio adsorption/désorption en non-équilibre sur le stock de matières actives non dégradé présent dans le sol.

Fort de ce constat, nous avons choisi de mettre en place une paramétrisation plus générique de l'atrazine par rapport aux paramètres d'entrée définis pour la simulation à court terme (cf chapitre 3 site de Thiverval-Grignon). Afin de rester le plus cohérent possible avec une valeur de DT50 générique, nous nous sommes appuyés sur les recommandations faites par le comité d'expert de la commission européenne [Hardy et al., 2002]. Notre choix s'est arrêté sur la valeur de 49 jours recommandée pour l'atrazine à l'échelle de l'Union Européenne dans le cadre des scénarios FOCUS [Hardy et al., 2002].

Les paramètres de l'adsorption en non équilibre pour la simulation à court terme sont issus d'un simple ajustement [Rat et al., 2006a]. Nous avons donc choisi de prendre pour cette nouvelle simulation, les paramètres utilisés pour la simazine par [Suárez et al., 2013], validés à partir de données expérimentales. La simazine étant de la même famille chimique que l'atrazine, il nous a semblé plus pertinent d'utiliser cette nouvelle paramétrisation.

Les résultats obtenus avec la paramétrisation à court terme et celle plus générique à long terme sont présentés figure 5.4.1.

Les résultats figure 5.4.1 A, soulignent une sous-estimation notable des concentrations simulées par rapport aux observations disponibles. En revanche, les données simulées obtenues avec la paramétrisation générique pour le long terme s'approchent de la gamme des concentrations observées, en particulier sur les cinq dernières années de la chronique.

Ainsi, les informations issues du test de sensibilité auront permis d'affiner la paramétrisation du modèle pour l'atrazine. A partir de la comparaison effectuée entre les deux simulations, nous avons choisi la paramétrisation dite générique comme simulation de référence.

## 5.5 La famille des phénylurées : l'isoproturon et le chlortoluron

L'isoproturon et le chlortoluron sont des herbicides systémiques inhibiteurs de la photosynthèse. Ces herbicides ont été appliqués chaque année sur l'ensemble de la chronique simulée.

### 5.5.1 Bilan global de la simulation

Le tableau 5.7 présente le bilan de l'évolution de l'isoproturon et du chlortoluron par culture. Les résultats sont exprimés en pourcentage afin de omparer les deux molécules entre elles.

| Pesticide | Culture | Applications pour l'ensemble du BV (kg) | Fraction Dégradée (% des applications) | Fraction Lixiviée (% des applications) | Fraction Restante (% des applications) |
|---|---|---|---|---|---|
| IPU. | blé | 45082 | 91,1 | 0,3 | 8,6 |
| | maïs | 45082 | 91,1 | 0,4 | 8,5 |
| CHLO. | blé | 21850 | 87.5 | $< 0{,}1$ | 12,5 |
| | maïs | 21850 | 87.5 | $< 0{,}1$ | 12,5 |

Table 5.7 – Bilan de l'évolution de l'isoproturon et du chlortoluron sur l'ensemble de la simulation ; (IPU : isoproturon ; CHLO : chlortoluron)

La bilan général (cf. tableau 5.7) met en évidence le caractère dominant de la transformation des molécules. La fraction dégradée est supérieure ou égale à 88% de la fraction apportée pour les deux herbicides. En revanche, la part lixiviée est

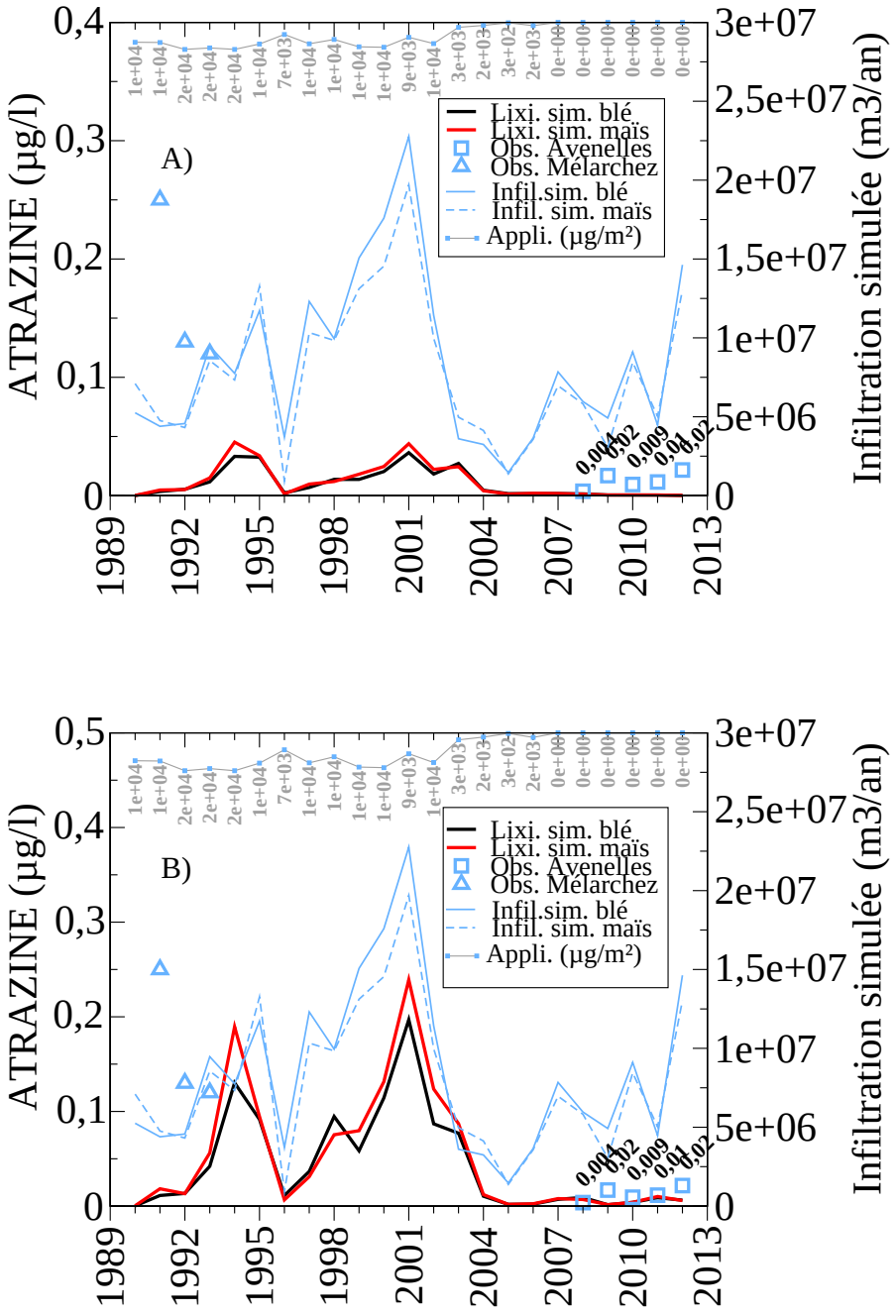



FIGURE 5.4.1 – Evolution des concentrations lixiviées simulées et observées en atrazine : A) DT50 26 jours ; B) DT50 49 jours

très minoritaire, inférieure à 0.5%. La quantité de pesticide encore présente en fin de simulation est non négligeable et représente de 8 à 12.5 % de l'ensemble des apports.

L'influence de la culture sur l'évolution du stock global de pesticide semble faible et impacte seulement la partie lixiviée pour l'isoproturon. L'effet de la culture sur l'évolution des pesticides dans le modèle est pour l'essentiel associée au transfert de la matière active dans le sol.

La part de pesticide lixiviée étant faible, le contraste entre les deux pesticides est essentiellement associé à la dégradation. En effet la partie dégradée du chlortoluron est plus faible (87.5%). La différence au niveau de la part transformée peut être expliquée par les DT50 de l'isoproturon et du chlortoluron : 25 et 34 jours (cf. tableau 4.8 chapitre 4). Par ailleurs, la faible lixiviation du chlortoluron est en relation avec une valeur élevée du Koc 196 contre 40 pour l'isoproturon.

Bien que le bilan soit relativement proche entre les deux molécules avec une dominance de la dégradation, une fraction restante conséquente et des pertes par lixiviation faibles, le modèle retranscrit des différences entre les deux molécules. Une analyse plus détaillée des résultats du modèle est nécessaire pour identifier les processus dominants impliqués dans les transfert des pesticides.

### 5.5.2 Evolution des stocks en isoproturon et chlortoluron dans les sols

Dans cette partie nous proposons d'étudier la dynamique d'évolution des deux herbicides en fonction des traitements réalisés au long de la simulation. Les variations annuelles des fractions dégradée, lixiviée et restante dans le sol sont présentées figures 5.5.1 A et B.

Figure 5.5.1, dans le cas de l'isoproturon, la courbe de la dégradation illustre une évolution synchrone entre la fraction dégradée et les applications en pesticide. La fraction restante semble atteindre un certain pallier à partir de l'année 2000 malgré une fluctuation dans les apports. La présence du stock adsorbé en non équilibre semble limiter les effets de la dégradation sur le stock restant de pesticide. Les fluctuations des pertes par lixiviation sont associées aux maximums d'infiltration. Les transferts sont plus élevés lors des années pluvieuses comme 1995 et 2001.

L'évolution du chlortoluron est caractérisée par une variabilité importante des applications au cours des 23 ans (de 1e+04 à 4.2e+05 µg/m$^2$). La courbe de la

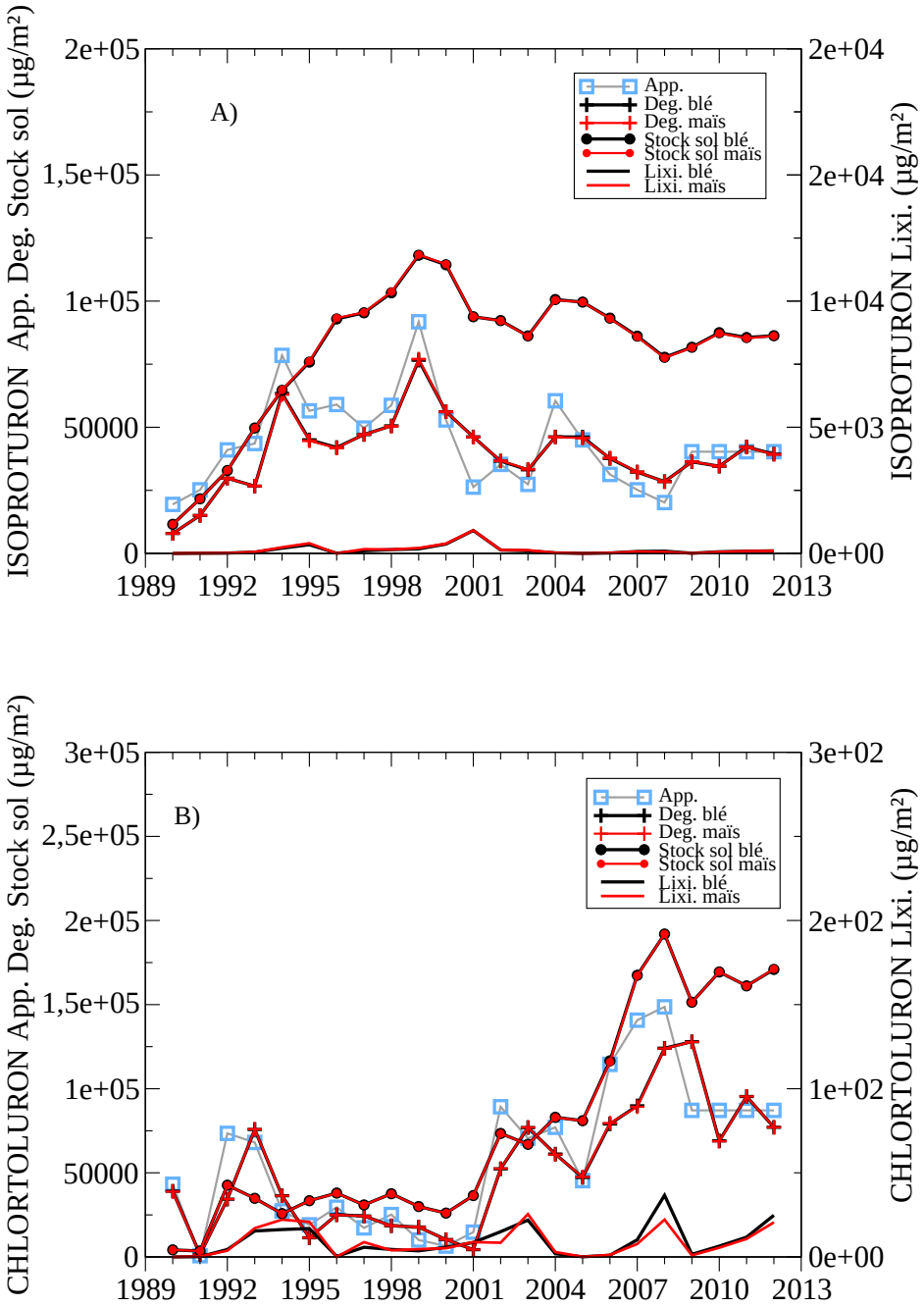



FIGURE 5.5.1 – Evolution des apports, des pertes et de la fraction restante en isoproturon A) et chlortoluron B) (App. : masse apportée ; Deg. quantité de pesticide dégradée ; Stock sol : masse restante dans le sol ; Lixi. : pertes par lixiviation ;l'axe de droite fraction lixiviée axe de gauche fractions dégradée, lixiviée et apportée ; blé en noir ; maïs en rouge)

dégradation est déphasée par rapport aux traitements. Ce déphasage, d'une année sur l'autre peut être associé à la DT50 et la paramétrisation choisie pour les processus d'adsorption en non-équilibre. L'évolution des quantités dégradées reste cependant liée au calendrier des applications.

Les flux lixiviés sont faibles au regard des quantités apportées (>0.1%). La dynamique inter-annuelle des flux lixiviés de chlortoluron semble également plus sensible aux doses apportées qu'aux précipitations. En effet, les flux maximums ne sont pas en phase avec les années les plus humides comme 1995 ou 2001.

Les résultats de la figure 5.5.1 mettent en évidence des points communs entre les deux matières actives :

— peu de différence entre le blé et le maïs ;
— sensibilité du stock au calendrier des applications ;
— contrôle du stock de pesticide par la dégradation.

Bien que la part lixiviée soit fortement minoritaire, les flux en isoproturon sont 25 fois plus élevés que ceux du chlortoluron. Par ailleurs la dynamique de l'évolution des pertes par lixiviation diffère entre les deux matières actives. Cet aspect est détaillé dans les parties suivantes.

### 5.5.3 Évolution des concentrations en isoproturon et chlortoluron sur l'ensemble de la chronique

La concentration en pesticide dans les écoulements, dans les sols ou en rivières sont des variables ciblées dans cette étude. Les simulations présentées figures 5.5.2 sont confrontées aux données de terrain disponibles à l'échelle du bassin ou du sous-bassin versant de 1990 à 2012.

Bien que le jeu de données observées regroupe 6 années de mesure dont 4 consécutives, il reste cependant fortement lacunaire au cours de la période simulée. Les mesures à l'échelle des bassins versanst sont difficiles à acquérir et d'une durée souvent inférieure à 10 années. De part les différentes hypothèses effectuées, la comparaison des données simulées aux observations ne peut être que d'ordre qualitatif et non quantitatif. L'objectif est donc d'évaluer si la dynamique et les concentrations sous-racinaires simulées par le modèle sont cohérentes avec les données disponibles sur le bassin.

La figure 5.5.2A présente les concentrations observées et simulées en isoproturon. Comme pour les nitrates la variabilité des concentrations simulées est plus importante que celle observée. Les concentrations simulées sont supérieures aux observations mais restent dans le même ordre de grandeur sur les périodes où les observations sont disponibles.

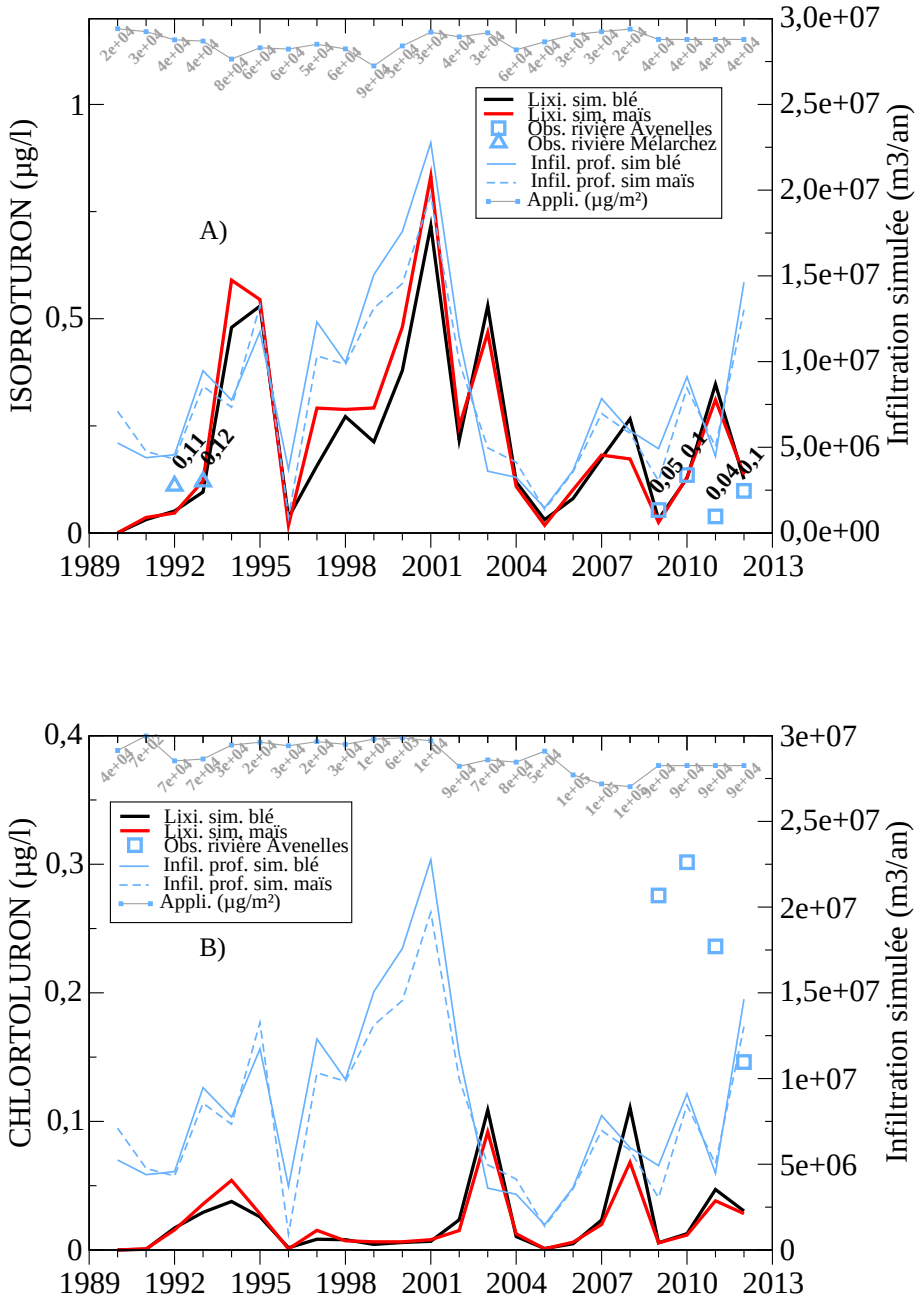



FIGURE 5.5.2 – Evolution des concentrations lixiviées et observées en Isoproturon A) et Chlortoluron B) ; (blé en noir, maïs en rouge, figurés bleues observations ; triangles concentrations ponctuelles ; carrées concentrations asservies au débits ;ligne blue continue infiltration simulée blé ; ligne bleu pointillée infiltration simulée maïs)

Les faibles valeurs des concentrations simulées en début de période sont sans doute associées au mode d'initialisation où le stock initial en isoproturon dans les sols est considéré comme nul. En effet, les résultats obtenus lors du test de sensibilité tableau 5.4 partie 5.4.1 indiquent que la présence d'un stock initial en isoproturon tend à favoriser la fraction restante en fin de simulation.

L'évolution des concentrations simulées suit la dynamique de la lame d'eau infiltrée hormis un léger déphasage en fin de période de 2007 à 2012. Ce décalage entre la dynamique des concentrations sur la période 2010-2012 pourrait être associé à la différence entre les traitements réels qui ne sont pas disponibles dans la base APOCA, mais estimés à partir des trois dernières années dans la base de données (2007, 2008 et 2009).

Au vu des résultats, il apparaît que l'évolution des concentrations simulées est moins sensible à la dynamique des apports. En effet, les maximums des applications ne sont pas en phase avec les pics de concentration. La figure 5.5.2 A, met en évidence la différence des résultats obtenus pour le blé et le maïs. Les concentrations du maïs sont supérieures à celles du blé dans la première partie de la chronique (1990-2002) alors que la tendance s'inverse dans la seconde (2002-2012). Le contraste entre les deux cultures est associé à leur bilan hydrique respectif.

La figure 5.5.2B illustre l'évolution des concentrations simulées et observées pour le chlortoluron. Contrairement à l'isoproturon les observations en début de chronique ne sont pas disponibles. Dans le cas du chlortoluron, les valeurs simulées sont nettement inférieures aux observations tout en restant dans le même ordre de grandeur. La sous estimation des concentrations par le modèle est sans doute associée à la valeur de DT50. Il est probable qu'elle soit sous estimée par rapport au contexte de l'Orgeval comme peut laisser supposer le test de sensibilité (tableau 5.4).

Par ailleurs, le déphasage dans l'évolution des concentrations observées et simulées est vraisemblablement inhérent au calcul des apports sur les trois dernières années.

Contrairement à l'isoproturon, les maximums de concentration sont associés aux périodes de plus forts apports en pesticide. L'évolution du transfert en chlortoluron semble donc plus sensible à la variation des apports qu'à la lame d'eau infiltrée.

La différence entre les deux cultures est également visible avec la dominance des concentrations du maïs en début de simulation et celles du blé par la suite.

Le contraste entre les deux molécules semble associé à deux composantes :

— les caractéristiques physico-chimiques de la molécule, (particulièrement le Koc) ;
— la variabilité des apports.

Le Koc du chlortoluron est 5 fois plus élevé que celui de l'isoproturon, par conséquent la fraction de pesticide en solution disponible pour la lixiviation est beaucoup

plus faible.

### 5.5.4 L'évolution et le transfert des pesticides à l'échelle du cycle annuel

Les chroniques des concentrations ont permis de décrire l'évolution du transfert tout au long de la période simulée. Nous nous intéressons ici aux principaux processus qui contrôlent les pertes par lixiviation à l'échelle d'un cycle annuel moyen. Les résultats présentés par la suite correspondent à des moyennes mensuelles sur la période 1990-2012, afin de nous affranchir de la variabilité inter-annuelle.

L'évolution mensuelle moyenne des quantités apportées, lixiviées et dégradées au cours d'un cycle annuel moyen est présentée dans la figure 5.5.3. Ces résultats permettent de mettre en lumière les différences dans le calendrier d'application des deux molécules. L'isoproturon est pour l'essentiel apporté en deux périodes :

— la première en automne (d'octobre à décembre) ;
— la seconde en hiver et au début du printemps (de janvier à fin avril).

Le chlortoluron est appliqué majoritairement en automne (d'octobre à décembre).

La variation mensuelle de la phase dégradée est moins accentuée pour le chlortoluron par rapport à l'isoproturon.

La dégradation de l'isoproturon semble être davantage influencée par la dynamique des applications que le chlortoluron.

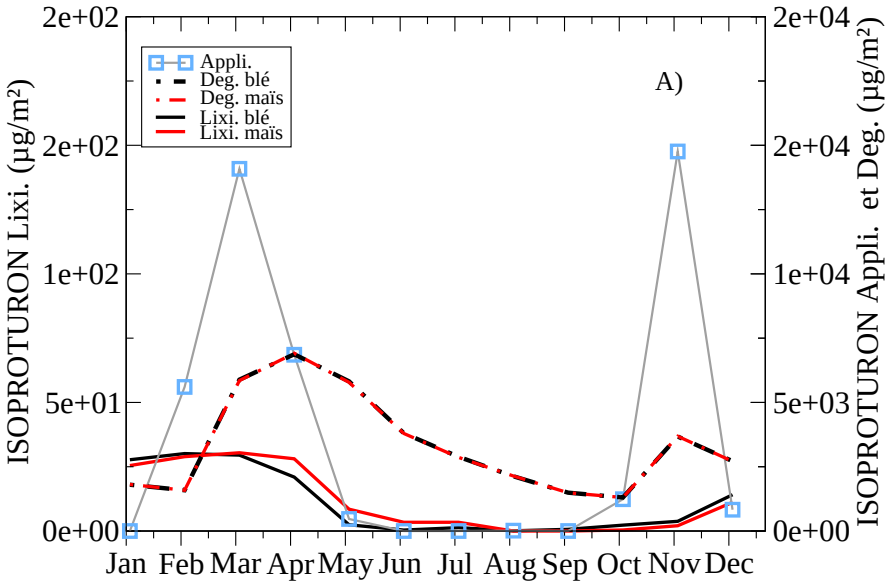
Ce contraste s'explique par deux facteurs :

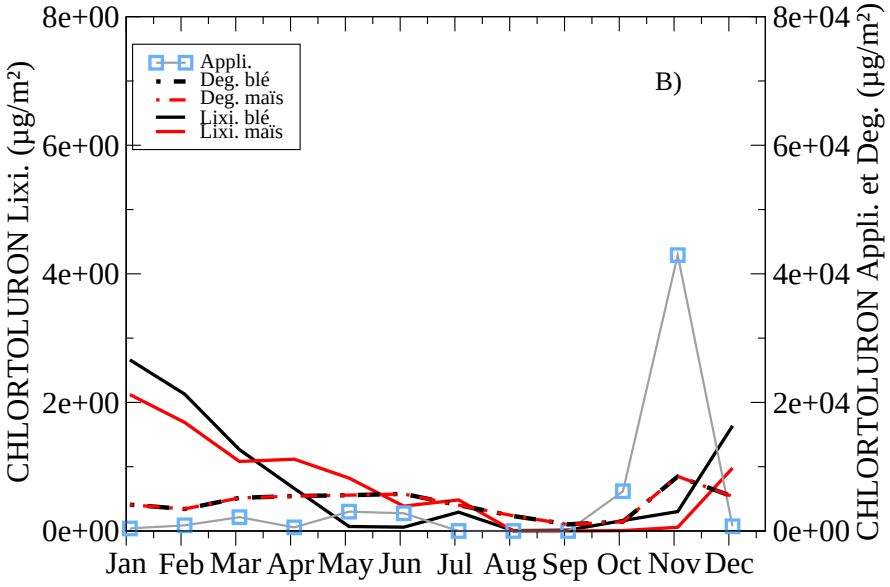
— une DT50 plus faible pour l'isoproturon ;
— deux périodes majoritaires d'application pour l'isoproturon contre une seule pour le chlortoluron.

L'évolution des quantités lixiviées est globalement similaire pour les deux matières actives. Les pertes majoritaires en période automnale et hivernale diminuent en été. Une distinction est cependant visible en hiver où les pertes en chlortoluron diminuent alors que celles de l' isoproturon restent stables.

L'analyse peut être approfondie à partir des figures 5.5.4 A et B. permet de déterminer l'influence des apports et du transfert hydrique sur les pertes en pesticide.

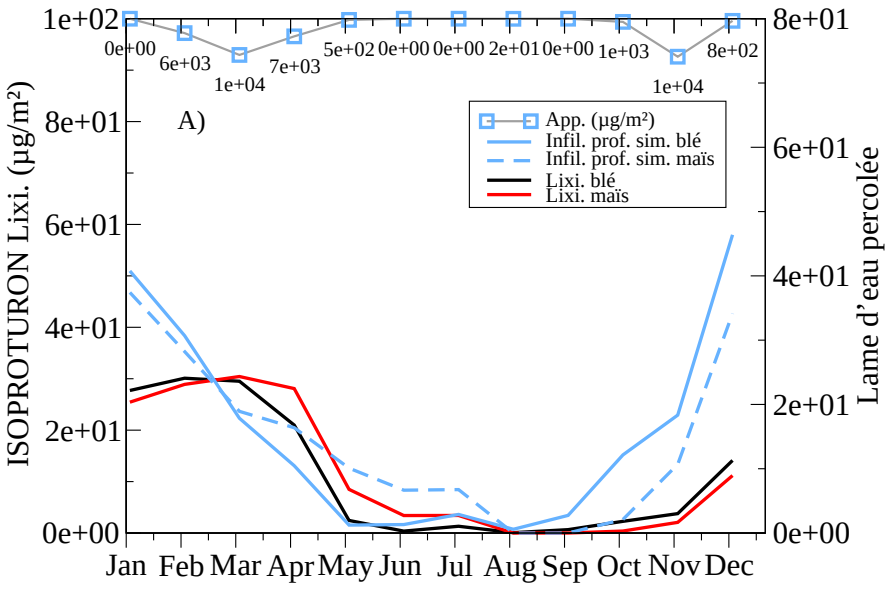
Le transfert en chlortoluron est pour l'essentiel contrôlé par le transfert hydrique. La dynamique des flux lixiviés suit la lame d'eau percolée. L'influence des apports




B) Evolution moyenne mensuelle des apports (Appli), de la lixiviation (Lixi.) et de la dégradation (Deg.) du chlortoluron
de 1990 à 2012

FIGURE 5.5.3 – Evolution mensuelle des quantités apportées (carrés bleus), dégradée (trait discontinu), lixiviése (trait continu axe de gauche) pour l'isoproturon (A) et le chlortoluron (B)



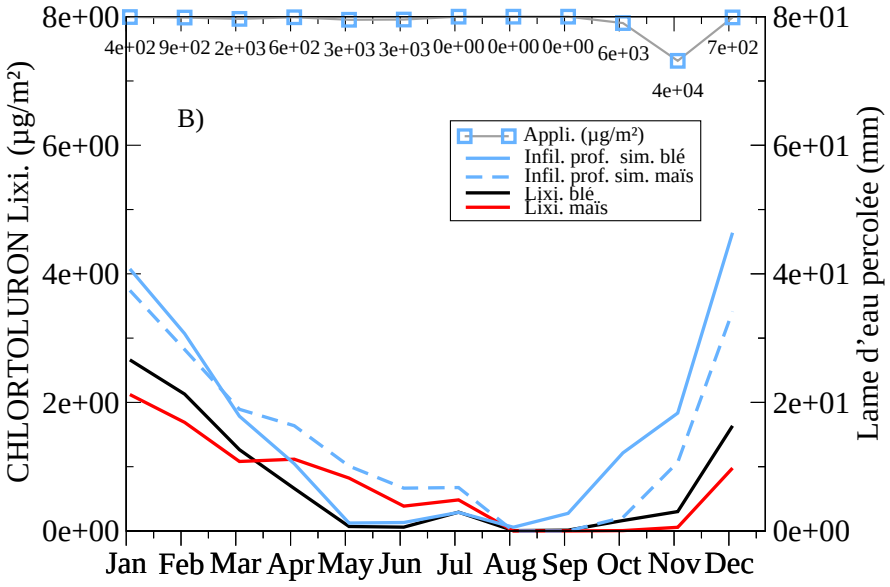




FIGURE 5.5.4 – Evolution mensuelle des quantités apportées (carrés bleus), lixiviées (trait continu axe de gauche) en fonction de la lame d'eau percolée (trait bleu axe de droite) pour l'isoproturon (A) et le chlortoluron (B) (noir blé,rouge maïs)

est peu visible. Bien que le transfert de l'isoproturon suive le transfert hydrique, il est également conditionné par les apports en hiver. De janvier à mars la lame d'eau diminue alors que les pertes en isoproturon restent stables. La réduction du flux infiltré est compensée par l'arrivée de matières actives liée au apports hivernaux.

Cette tendance est confirmée par la figure 5.5.5 A qui montre l'évolution de la concentration en fonction du transfert hydrique et des apports. De janvier à mai l'évolution de la concentration suit les applications et non la lame d'eau infiltrée. La figure 5.5.5 B vient également attester l'influence du transfert hydrique sur les pertes en chlortoluron.

De façon analogue à la chronique pluriannuelle 1990-2012, la différence observée sur les cycles moyens annuels entre le maïs et le blé est associée au bilan hydrique de la culture.

Les évolutions des transferts d'eau et de pesticides au cours d'un cycle moyen annuel a permis de s'affranchir des variabilités inter-annuelles et ainsi de mettre en évidence les facteurs dominants impliqués dans les pertes en pesticides par lixiviation.

Contrairement aux chroniques présentées en figure 5.5.2, l'évolution moyenne du flux de chlortoluron semble majoritairement influencée par la transfert hydrique. En effet, les variations des pertes en chlortoluron et de la lame d'eau infiltrée sont synchrones.

De la même manière, le comportement moyen de l'isoproturon diffère par rapport à la chronique sur 23 ans. En effet, le transport dissous, essentiellement contrôlé par le transfert hydrique sur l'ensemble de la période est davantage sensible au calendrier des apports lorsqu'on s'intéresse à une échelle de temps plus fine.

### 5.5.5 Evolution de l'isoproturon et du chlortoluron dans les différentes phases du sol

L'objectif de cette partie est d'étudier l'évolution du stock dans les différents compartiments du sol son influence sur les pertes par lixiviation. Une première analyse de la répartition des fractions transformée, lixiviée et restante a mis en évidence la dominance du processus de transformation dans le devenir du pesticide simulé par le modèle.

Nous allons ici nous intéresser à l'évolution du stock non transformé dans le sol et de son impact sur le transfert vers le reste de l'hydrosystème.

Un premier bilan réalisé en fin de simulation est résumé tableau 5.8. Il permet de connaître la composition du stock présent dans le sol et la répartition de la matière active entre les différentes phases.

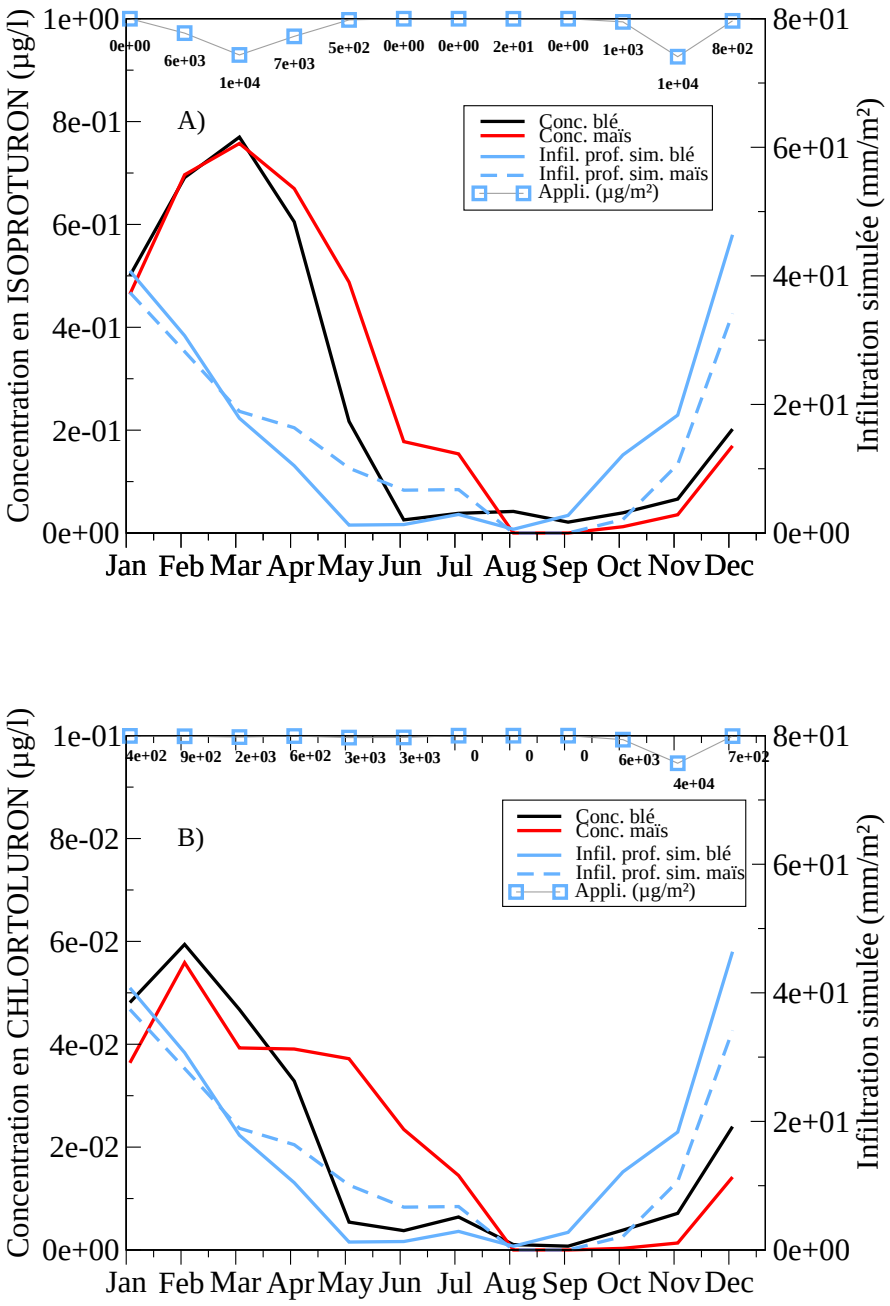



FIGURE 5.5.5 – Evolution mensuelle des concentrations dans les pertes par lixiviation (trait continu axe de gauche) en fonction des apports (carrés bleus) et de la lame d'eau percolée (trait bleu axe de droite) pour l'isoproturon( A) et le chlortoluron (B) (noir blé,rouge maïs)

Bilan de répartition du pesticide entre les différentes phases en fin de simulation

| Phase | Isoproturon (% du stock total restant) | Chlortoluron (% du stock total restant) |
|---|---|---|
| Liquide (mobile) | 8 | 4 |
| Ads. équilibre | 8 | 29 |
| Ads. non-équilibre | 84 | 67 |

TABLE 5.8 – Bilan en fin de simulation du stock de pesticide restant dans les sols et de sa répartition entre les différentes phases ; isoproturon et chlortoluron (stock simulé restant en fin de simulation à l'échelle du bassin versant : **isoproturon 3.4 t, chlortoluron 2.4 t**

La fraction adsorbée en non équilibre (Ads. Neq), assimilable aux résidus liés, est dominante pour les deux matières actives. Ces résultats semblent cohérents avec des mesures réalisées en laboratoire à partir de différents prélèvements de sol de surface du bassin de l'Orgeval [Blanchoud, 2011]. Les mesures indiquent la présence de résidus non extractibles pour l'isoproturon à hauteur de 20 à 60 % de la quantité apportée, seulement 7 jours après l'application. La proportion devient plus importante, de 70 à 80 % après 70 jours d'incubation [Blanchoud, 2011].

La comparaison des stocks simulés pour les deux molécules (tableau 5.8), met en avant une fraction adsorbée en non équilibre plus importante pour l'isoproturon. Ce contraste est majoritairement lié à la valeur de la constante d'adsorption en non équilibre de 0.85 $j^{-1}$ pour l'isoproturon contre 0.0775 $j^{-1}$ pour le chlortoluron.

La phase liquide correspond ici à la fraction mobile du stock restant dans les sols et non à la part perdue par lixiviation. Cette fraction est minoritaire pour les deux matières actives particulièrement pour le chlortoluron où elle ne représente que 4% du stock contre 8% pour l'isoproturon. La différence majeure entre les molécules porte sur la fraction adsorbée à l'équilibre. Elle représente près de 30% du stock en chlortoluron et seulement 8% pour l'isoproturon. Elle est imputable au Koc du chlortoluron qui est 5 fois plus élevé (196 l/kg) que celui de l'isoproturon. Le Koc de l'isoproturon, plus faible (40 l/kg), entraîne une proportion de pesticide plus importante dans la phase liquide. Par ailleurs, la répartition homogène entre la phase liquide et adsorbée à l'équilibre dans les stock simulés pour l'isoproturon est cohérente avec les observations réalisées à partir des sols de surfaces [Blanchoud, 2011].

Cette étape préliminaire permet d'évaluer la partition du stock en pesticide non dégradé entre les différentes phases du sol, mais ne renseigne pas sur l'évolution au cours de la chronique.

La dynamique de l'évolution du stock et des différentes phases du pesticide est représentée dans la figure 5.5.1. La fraction liquide correspond à la partie mobile du stock non dégradé et non la part lixiviée. La fraction dégradée prédominante dans la dissipation simulée par le modèle n'est pas ici représentée.

La figure 5.5.1 souligne l'importance de l'historique des traitements par l'accumulation de la fraction non dégradée des deux matières actives sur la période considérée. La fraction liquide minoritaire pour les deux molécules varie peu au cours du temps.

La phase adsorbée à l'équilibre, minoritaire pour l'isoproturon, évolue de manière similaire au stock liquide. La fraction adsorbée à l'équilibre, prépondérante pour le chlortoluron, suit l'évolution des apports et devient majoritaire les années de forte augmentation des applications (1992, 2001, 2006, 2007 et 2008).

La part en non-équilibre est prédominante pour l'isoproturon sur l'ensemble de la chronique. Le stock augmente de 1990 à 1999 puis se stabilise en fonction du calendrier des apports. Le caractère dominant de la fraction en non équilibre chez l'isoproturon est associé à une constante de cinétique d'adsorption (Kads. neq.) élevée (0.85 $j^{-1}$). Dans le cas du chlortoluron la fraction en non équilibre est moins prononcée. Contrairement à l'isoproturon, elle augmente tout au long de la chronique en fonction du calendrier des apports.

La fraction en non équilibre associée aux résidus liés devient majoritaire en fin de simulation.

La remobilisation du stock de résidus liés caractérisée dans le modèle par la constante de désorption en non équilibre est plus importante pour l'isoproturon que pour le chlortoluron. De cette manière, l'accumulation de la fraction non dégradée est compensée par la remobilisation, et atteint un certain pallier en 1999 lorsque la diminution des apports est amorcée.

La faible remobilisation du stock en chlortoluron est associée à une constante de désorption en non équilibre inférieure d'un facteur 10 à celle de l'isoproturon. Par ailleurs, l'action combinée de la faible mobilisation du résidu lié et de l'augmentation des apports sur la période 2001 2008 entraîne un augmentation significative du stock de résidus liés.

Cette partie illustre ainsi l'influence de la paramétrisation des matières actives sur le comportement du stock de pesticide présent dans le sol et sa répartition entre les phases mobiles ou immobiles.

L'isoproturon avec des constantes de cinétique d'adsorption/désorption élevées (0.85 et 0.085), combinées à une valeur de Koc modérée (<50 l/kg) et à une

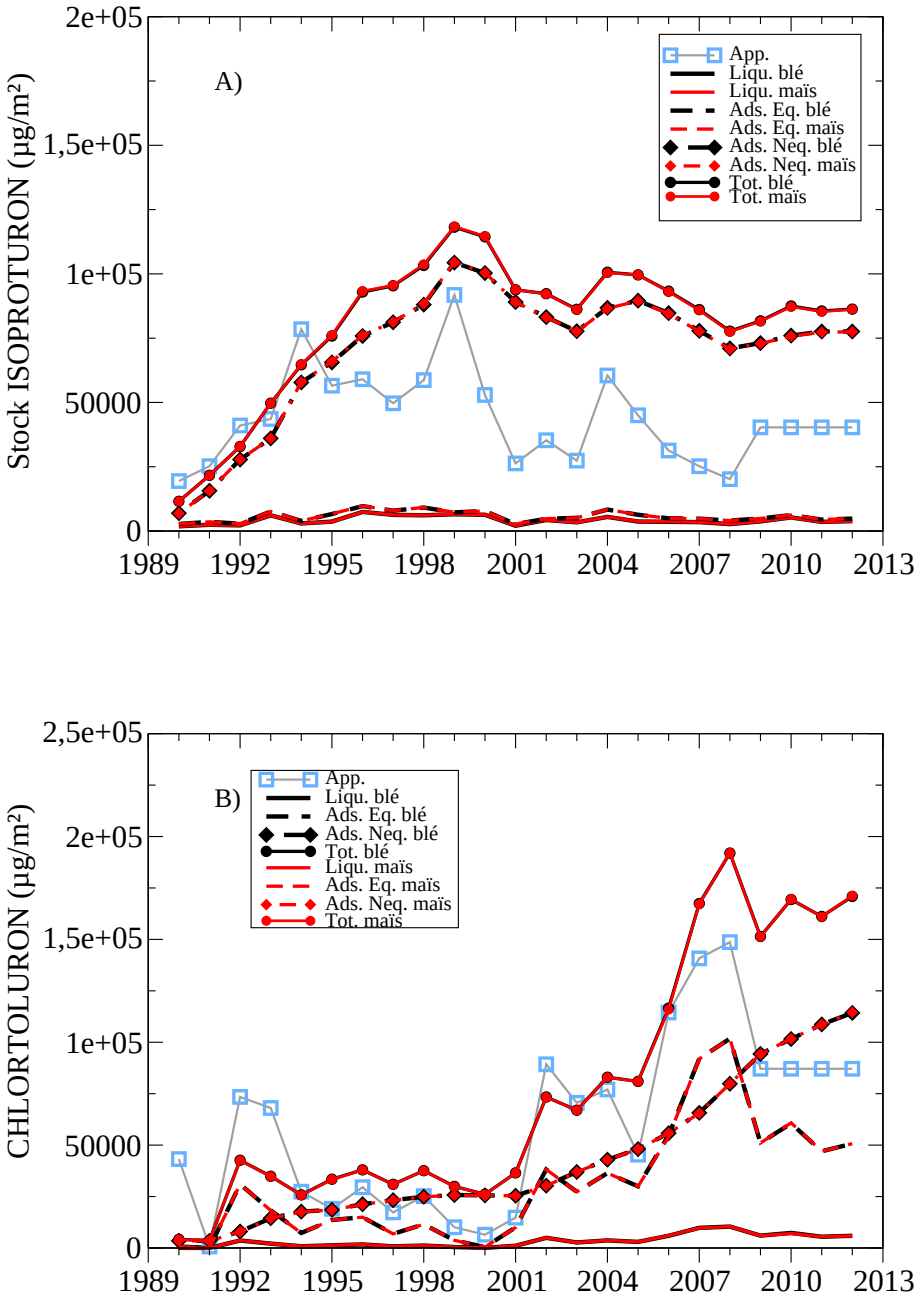



FIGURE 5.5.6 – Evolution de l'isoproturon A) et du chlortoluron B) dans les différentes phases du sol de 1990 à 2012 ; les apports (Appli) ; la fraction liquide (Liqu) ; la phase adsorbée à l'équilibre (Ads. Eq.) ; la phase en non équilibre (Ads. Neq.) ; le stock total, la somme des trois phases (Tot.).

variabilité modérée des applications est caractérisé par une fraction liquide mobile relativement constante tout au long de la chronique. La diminution des apports en pesticide est compensée par la remobilisation d'une partie du stock en non-équilibre par désorption. Les pertes par lixiviation de l'isoproturon sont ainsi plus sensibles aux variations du transfert hydrique par rapport au calendrier des apports.

La situation du chlortoluron est tout autre. En effet, les constantes de cinétiques (K ads. neq, Kdes. neq.) d'un ordre de grandeur inférieur à celles de l'isoproturon (0.0775 et 0.00775) associées à une valeur de Koc élevée (>150) limitent l'extension de la fraction liquide.

En revanche la constante Kads neq plus faible favorise les pertes par lixiviation et entraîne une sensibilité plus importante du chlortoluron aux fortes variations d'apports. En effet, en présence d'un fort accroissement des apports, la fraction liquide augmente de manière significative (2005 à 2009).

Par ailleurs, le stock de résidus liés augmente plus lentement par rapport à l'isoproturon mais se désorbe peu.

L'analyse des résultats ci-dessus permet de mettre en évidence l'influence de l'évolution du stock sur le transfert de pesticides vers le reste de l'hydrosystème. Le devenir de ce stock est conditionné à la fois par des paramètres extérieurs comme le calendrier des apports, les facteurs environnementaux et par les caractéristiques intrinsèques de la molécule. La simulation longue durée (23 ans) permet d'identifier les processus d'adsorption en non-équilibre en association avec la DT50 comme principaux facteurs contrôlant l'évolution du stock restant dans le sol sur le long terme dans le modèle. Ainsi la différence de paramétrisation engendre des comportements contrastés sur le temps long. Bien que le stock en isoproturon se crée rapidement, il commence à décroître dès que les traitements diminuent alors que le stock de chlortoluron se constitue plus lentement mais ne diminue pas lorsque les apports baissent. Il est probable que le chlortoluron reste plus longtemps dans les sols après un arrêt total des applications

### 5.5.6 Bilan sur l'étude du transfert de l'isoproturon et du Chlortoluron

L'étude du devenir des phénylurées simulés par le modèle a pu mettre en évidence des comportements différents des deux matières actives dans le transfert et la dissipation dans le sol.

La répartition plus homogène des apports en isoproturon tout au long de l'année, illustrée dans les cycles mensuels moyens, entraîne une plus grande sensibilité de la matière active au transfert hydrique. A l'inverse, la présence d'une seule période d'application pour le chlortoluron le rend plus sensible aux variations du calendrier des apports.

Par ailleurs, l'évolution du stock restant dans le sol diffère entre les deux matières actives. L'isoproturon a une fraction mobile plus conséquente que le chlortoluron. La phase en non équilibre, prépondérante chez l'isoproturon, est remobilisée plus rapidement que celle du chlortoluron. Ainsi un arrêt des applications impliquerait une persistance du stock en chlortoluron plus importante que celle de l'isoproturon.

### 5.5.7 Comparaisons aux données disponibles dans la littérature

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats du modèle STICS (version pesticide) avec les données disponibles dans la littérature. Pareillement à l'évaluation du modèle (cf. chapitre 3) et à la comparaison aux observations sur le bassin de l'Orgeval, nous sommes confrontés à la disponibilité des données. En effet, les jeux de données sont limitants pour deux raisons majeures :

— les caractères lacunaire de l'information
— la diversité des méthodologies dans l'étude de la dissipation et du transfert des matières actives dans l'environnement.

Les données, généralement récoltées pour une problématique précise, sont limitées par les approches utilisées sur un même site et renforce le caractère lacunaire de l'information. La diversité des échelles et des méthodes d'étude rend souvent difficile la comparaison entre les jeux de données. A cette dernière vient s'ajouter les spécificités intrinsèques au site d'observation complique l'intercomparaison et limite les possibilités d'extrapolation des résultats à d'autres situations données.

Fort de ce constat, nous proposons ici de réaliser un premier niveau de comparaison non exhaustif des résultats obtenus avec les données disponibles dans la littérature. Cette analyse a pour finalité de vérifier la cohérence des résultats du modèle avec les informations disponibles dans la littérature.

#### 5.5.7.1 Le Chlortoluron

Parmi les informations récoltées, une seule étude reporte les quantités exportées en chlortoluron à la base de lysimètre [Renaud et al., 2004] sur 4 sols différents. La fraction lixiviée varie entre 2 et 4.5% des applications. Les auteurs soulignent que la majorité du flux lixivié se produit dans les 10 premiers jours après l'application sous l'effet d'écoulements préférentiels.

A partir de ces informations, nous constatons que la valeur moyenne de DT 50 choisie pour paramétrer le modèle est comprise dans l'intervalle mesuré sur le terrain et en laboratoire. Bien que les échelles spatiales et temporelles soient difficilement comparables, la part de résidus non extractibles simulée par STICS (60%) reste dans des ordres de grandeurs analogues aux observations réalisées par [Renaud et al., 2004]. Ce constat est cependant à nuancer avec l'effet de vieillissement des molécules qui deviennent plus difficiles à remobiliser avec l'accroissement

du temps de résidence dans le sol [Lerch et al., 2009a]. Concernant la fraction exportée simulée par STICS, le rapprochement avec les données de la littérature est difficile car le modèle ne prend pas en compte les écoulements préférentiels, les doses appliquées dans l'étude (kg/ha) sont supérieures aux traitements réalisés sur le bassin de l'Orgeval et la période étudiée ne couvre que 2 mois contre 23 ans de chronique simulée avec STICS. Il est possible que la part simulée par le modèle soit sous estimée. Elle reste cependant dans un ordre de grandeur raisonnable au regard des résultats obtenus pour l'isoproturon.

#### 5.5.7.2 L'isoproturon

Contrairement au chlortoluron le niveau d'information concernant l'isoproturon est nettement plus important. Nous pouvons à partir de cet ensemble de connaissance approfondir la discussion sur les résultats obtenus avec le modèle.

L'une des principales variables ciblées dans la simulation est la perte en isoproturon par lixiviation. Les niveaux de comparaison avec les données disponibles dans la littérature varient selon l'échelle spatiale et temporelle étudiée. En effet, les résultats issus du modèle sont plus proches d'une étude longue durée sur lysimètre ou sur parcelle drainée que d'une expérience sur colonne de sol.

Les résultats obtenus sur colonne de sol montrent que les quantités exportées sont comparables aux sorties du modèle et restent du même ordre de grandeur malgré la courte durée de l'expérience et la faible épaisseur de colonnes de sol. En revanche les flux mesurés sur des colonnes de sol plus profondes par [Renaud et al., 2004] sont supérieures d'un facteur 10 par rapport aux flux simulés par STICS. Ce contraste peut s'expliquer par la conjugaison de deux facteurs :

— une dose appliquée par les auteurs plus élevée que le calendrier de traitement de STICS
— la présence d'écoulements préférentiels.

La seconde composante n'étant pas intégrée dans le modèle, il semble que le problème soit similaire à celui rencontré sur le site d'étude de Kerlavic (chapitre 3).

En revanche, les flux simulés semblent cohérents au regard des observations obtenues sur une parcelle drainée par[Johnson et al., 1994] où 1% des quantités appliquées sont exportée pour des périodes inférieures à l'année.

Cette constatation est également valable pour des suivis de plus longue durée sur lysimètre où les pertes par lixiviation ne dépassent pas 1% des applications [Brown et al., 2000, Dörfler et al., 2006].

Par ailleurs les quantités exportées à l'échelle du bassin versant semblent également être dans la même gamme de valeur (<0.6% des applications) malgré des différences dans la géologie, et les conditions pédoclimatiques par rapport au bassin de l'Orgeval.

Une autre composante de la dissipation des pesticides concerne le devenir et la

répartition des matières actives entre les différents compartiments du sol. L'étude sur lysimètre effectuée par [Grundmann et al., 2011] nous permet de confronter les résultats du modèle avec des données de terrain présentées dans le tableau (cf partie 1).

Les mesures indiquent que la volatilisation est un processus minoritaire dans la dissipation de l'isoproturon. Il reste cependant du même ordre de grandeur que les pertes par lixiviation.

Par ailleurs, la prise en compte dans les observations de l'absorption par la plante nous permet d'appréhender le niveau d'erreur associé à la non prise en compte de ce processus de manière explicite par le modèle.

Dans un premier temps cette erreur peut être estimée entre 2 et 14%, cependant comme pour la volatilisation, l'absorption par la plante peut être indirectement intégrée dans la valeur de la DT50 mesurée au champ.

Si l'on considère que la DT50 choisie dans le modèle prend en compte indirectement l'ensemble de ces processus, les observations (absorption racinaire + minéralization) évoluent dans une gamme de valeurs comprises entre 4 et 72% de la masse totale appliquée. Ainsi la valeur de 91% calculée par le modèle, bien que probablement surestimée, se rapproche de la borne supérieure des valeurs observées.

En revanche, si l'on considère la valeur de DT50 choisie dans le modèle uniquement comme un paramètre de la dégradation les résultats obtenus par le modèle sont nettement surestimés. La valeur de DT50 choisie est dans la gamme de valeur des DT50 en plein champ préconisées dans [PPDB, 2013]. Il est important de mentionner que les mesures ont été réalisées seulement deux mois après l'application. Les échelles de temps entre observations et simulations sont très différentes.

Comme l'indique [Alletto et al., 2006, Charnay et al., 2005], la DT50 est soumise à une très forte variabilité en fonction des caractéristiques du milieu . La DT50 de par sa forte variabilité est difficile à estimer à une grande échelle spatiale.

La fraction d'isoproturon restant en fin de simulation calculée par le modèle (8.5%) est inférieure aux observations comprises entre 35 et 90% (somme des résidus extractibles +non extractibles)[Alletto et al., 2006, Charnay et al., 2005]. Un constat similaire peut être également fait à partir des mesures dans les sols du bassin de l'Orgeval [Blanchoud, 2011], où la part de résidus est comprise entre 70 et 80 % des quantités appliquées. Il est cependant important d'indiquer que les mesures ont été effectuées sur 2,5 mois seulement contre 23 ans pour la durée de la simulation. La valeur plus faible du stock simulée est probablement liée à une valeur du Koc faible au regard de la gamme de la littéraure comprise entre 36 et 241 (l/kg) combinée à une forte dégradation [Alletto et al., 2006, Charnay et al., 2005].

Cette différence se confirme également dans la répartition entre les résidus liés et extractibles observées. En effet la part de résidus extractible que l'on peut associer

à la phase adsorbée est nettement plus importante dans les observations que dans les simulations.

Par ailleurs la part de résidus liés associée à la phase en non équilibre est plus conséquente dans le modèle que dans les observations. Il est possible que la constante de cinétique d'adsorption soit surestimée.

## 5.6 La famille des triazines : l'atrazine, la simazine, la DEA

La famille des triazines fait partie des désherbants inhibiteurs de la photosynthèse. Leur action étant ciblée sur les plantes au cycle photosynthétique en C3, leur utilisation est possible sur le maïs ou autres cultures dont le cycle est de type C4. Nous porterons notre attention sur deux matières actives, l'atrazine et la simazine ainsi qu'un métabolite de l'atrazine la DEA.

La présentation et la discussion des résultats dans la partie ci-après sont basées sur une approche identique à celle utilisée pour les phénylurées. L'analyse sera complétée par une comparaison avec des observations à un niveau plus local du sous-bassin versant des Avenelles. Comme pour les phénylurées l'objectif de cette partie est multiple :

— évaluer la cohérence des résultats obtenus avec les chroniques mesurées à l'exutoire du bassin ;
— déterminer les facteurs dominants dans le transfert des pesticides ;
— évaluer l'impact de la dynamique à long terme des stocks d'herbicide restant dans le sol sur le transport en phase soluble vers le reste de l'hydrosystème ;
— discuter les résultats obtenus avec des observations à une échelle plus locale sur le bassin versant.

### 5.6.1 Bilan global de la simulation

Les deux molécules contrairement à l'isoproturon et au chlortoluron n'ont pas été appliquées de manière continue tout au long des 23 années. En effet, l'atrazine et la simazine ont fait l'objet d'une interdiction d'utilisation en 2003. Les deux molécules ont été appliquées sur le bassin sur la période :

— 1990 à 2006 pour l'atrazine ;
— 1991 à 2003 pour la simazine.

De cette manière il nous est possible d'appréhender à partir du modèle l'évolution d'une matière active après sont interdiction. Le bilan permet de donner une vision d'ensemble de la dissipation du pesticide sur la période 1990-2012. Les résultats sont synthétisés en fonction de la culture pour l'atrazine, la simazine et la DEA

dans le tableau 5.9. Les résultats sont exprimés en pourcentage et prennent en compte seulement les processus présents dans le modèle, les autres étant compensés par certains paramètres comme la DT50 ou négligés (cf. partie phénylurées).

| Pesticide ou métabolite | Culture | Applications pour l'ensemble du BV (kg) | Fraction dégradée (% des applications) | Fraction lixiviée (% des applications) | Fraction restante (% des applications) |
|---|---|---|---|---|---|
| ATR. | blé | 15000 | 93.6<br>*99.9* | 0.4<br>*0.1* | 6.0<br>*< 0.1* |
| | maïs | 15000 | 93.6<br>*99.9* | 0.4<br>*0.1* | 6.0<br>*< 0.1* |
| DEA. | blé | 2948<br>*3147* | 96.2<br>*97.1* | 3.3<br>*2.8* | 0.5<br>*0.1* |
| | maïs | 2948<br>*3147* | 96.1<br>*97.0* | 3.4<br>*2.9* | 0.5<br>*0.1* |
| SIM. | blé | 2500 | 83.6 | 1.6 | 14.8 |
| | maïs | 2500 | 83.7 | 1.6 | 14.7 |

TABLE 5.9 – Bilan de l'évolution de l'atrazine, la simazine et la DEA sur l'ensemble de la simulation ; (ATR. : atrazine ; SIMA. :simazine ; DEA : déséthylatrazine ; en italique, les résultats obtenus avec la paramétrisation de l'atrazine utilisée sur le site de Thiverval-Grignon chapitre 3)

A l'instar des Phénylurées, la dégradation est dominante dépassant les 83% pour l'ensemble des molécules. En revanche, la différence entre les matières actives est nettement plus élevée : 10 % entre l'atrazine et la simazine contre 3% pour les phénylurées. Ce contraste est essentiellement associé à la différence entre les valeurs de DT50 des deux triazines 49 jours pour l'atrazine et 90 jours pour la simazine soit un facteur de 1,84.

Par ailleurs, les bilans obtenus avec les paramètres utilisés dans l'étude sur le site de Thiverval-Grignon sont nettement plus contrastés pour l'atrazine que pour la DEA. En effet, la valeur plus faible de la DT50 entraîne une augmentation de la dégradation associée à une diminution significative des pertes lixiviées et du stock restant en fin de simulation. Le stock non dégradé se retrouve est le plus impacté par ce changement de DT50.

Malgré une DT50 supérieure à l'isoproturon, la fraction d'atrazine dégradée en fin de simulation est plus élevée. Ce constat peut être en partie expliqué par l'arrêt

des apports en atrazine à partir de 2006, alors que l'isoproturon est appliqué tout long de la période. Les résultats concernant la transformation de l'atrazine seront discutés plus en détail par la suite.

La DEA se distingue également par sa partie lessivée proche de 3%. Ainsi, la part non-dégradée est majoritairement lixiviée contrairement à l'atrazine et la simazine. La fraction de DEA restante dans le sol en fin de simulation est plus faible car la paramétrisation de la désorption en non équilibre entraîne une plus grande remobilisation.

La simazine se singularise par une faible dégradation et une masse restante conséquente (>10%). Contrairement au chlortoluron dont la part exportée en fin de simulation est faible, la simazine est nettement plus mobile et les pertes par lixiviation sont 10 fois supérieures par rapport à la quantité appliquée.

Ces résultats montrent les contrastes entre deux molécules différentes (atrazine et simazine), mais également entre la molécule mère l'atrazine et un de ces métabolites la DEA.

Enfin, les résultats obtenus pour les triazines diffèrent du bilan global des phénylurées ce qui semble indiquer des différences dans le comportement des matières actives simulées par le modèle.

### 5.6.2 Évolution des stocks sur l'ensemble de la chronique

Les premières analyses réalisées dans la partie précédente sont complétées par l'étude de la dynamique de l'évolution des triazine sur la période 1990-2012.

Les résultats présentés dans la figure 5.6.1A) confirment la dominance de la dégradation pour l'atrazine pendant sa période d'application. De même, la fraction dégradée évolue simultanément par rapport aux apports en pesticides. Parallélement à la dégradation, le stock restant non dégradé augmente de manière relativement constante de 1990 à 2002, puis diminue progressivement jusqu'en fin de simulation. Le stock se constitue pendant la période de fortes applications puis est remobilisé progressivement après l'interdiction de la molécule.

La part lixiviée bien que minoritaire a une variation nettement plus contrastée pendant la période des applications par rapport à la période post interdiction. Les maximums de pertes par lixiviation sont corrélées avec les années à forte pluviométrie. Le transport de l'atrazine semble majoritairement contrôlé par le transfert hydrique.

La dynamique d'évolution de la DEA est synchrone aux applications en atrazine (cf. figure 5.6.1B). Contrairement à la molécule mère (l'atrazine) la quantité restante en DEA est plus faible. Bien que la valeur de DT50 de la DEA soit supérieure à celle de l'atrazine, cette dernière est remobilisée plus rapidement après l'interdiction de matière active. Le stock non dégradé constitué pendant la période d'usage de l'atrazine décline rapidement de part une cinétique de désorption en

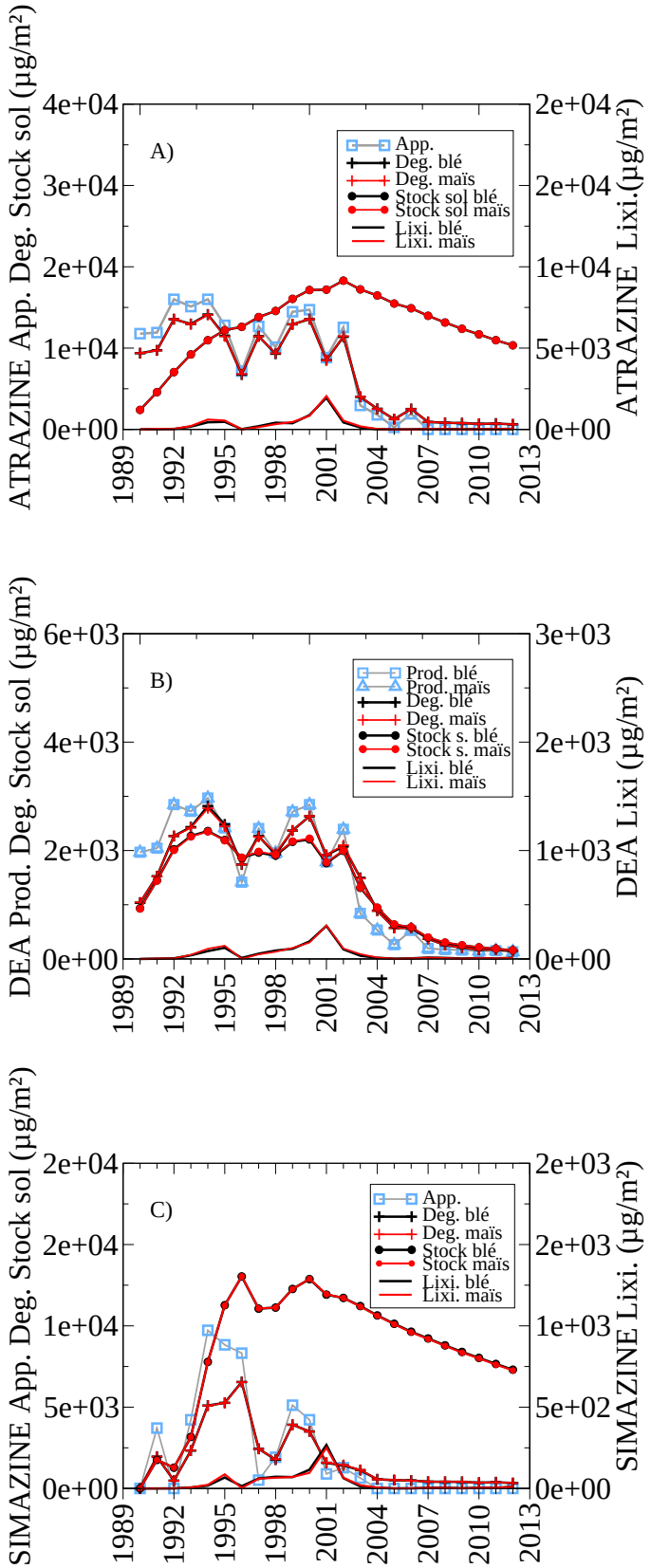





FIGURE 5.6.1 – Evolution des apports, des pertes et de la fraction restante en isoproturon et chlortoluron (App. : masse apportée ; Deg. quantité de pesticide dégradée ; Stock sol : masse restante dans le sol ; Lixi : pertes par lixiviation)

non équilibre plus rapide que celle de l'atrazine. De la même manière, les pertes par lixiviation en DEA semblent suivre la dynamique du transfert hydrique comme l'atrazine pendant sa période d'application.

La dynamique de dissipation de la simazine diffère de celles de l'atrazine et de la DEA. En effet la figure 5.6.1C) met en évidence une variabilité des apports plus prononcée tant par la variation des doses appliquées que par le calendrier des apports.

A ce constat s'ajoute une dégradation plus modérée et un stock de matière active restant dans le sol supérieur à la quantité dégradée dès la deuxième année d'application. Le stock restant dans le sol atteint son maximum en 1996 puis diminue de manière très progressive de 2001 à la fin de la simulation. Malgré une différence dans la dynamique d'application, le stock de simazine non dégradé évolue de manière identique à celui de l'atrazine. Le comportement semblable des deux molécules est atribuable à la paramétrisation de l'adsorption/désorption en non-équilibre, qui est identique pour les deux matières actives. Après 2001, la dynamique du transfert de la simazine semble être majoritairement attribuée au devenir du stock constitué pendant la période des apports.

Comme pour les deux molécules précédentes les pertes par lixiviations semblent associées au transfert hydrique prépondérant pendant la période d'application de la matière active. Par ailleurs les transferts de simazine vers la ZNS sont environ deux ordres de grandeur supérieurs à ceux de l'atrazine.

L'évolution des différentes composantes des triazines dans les sols met en lumière des similitudes entre les trois matières actives :

— la distinction de deux périodes majoritaires, pendant et après les apports en pesticide ;
— une dynamique des pertes par lixiviation associée au transfert hydrique lors des apports ;
— un contrôle des pertes par lixiviations par les stocks restant après l'arrêt des traitements.

Ainsi les triazines semblent se distinguer des phényl urées par une évolution des stock plus contrastée et une dynamique de la lixiviation relativement similaire entre les molécules. Par ailleurs l'impact des cultures sur les pertes en pesticide semble moins marqué chez les triazines en comparaison aux phénylurées.

### 5.6.3 Evolution des concentrations en atrazine, simazine et DEA sur l'ensemble de la chronique

L'objectif de cette partie est de vérifier la cohérence de la dynamique des concentrations simulées avec les observations disponibles sur le bassin. De la même façon que pour les phénylurées le jeu de données est fortement lacunaire de par le manque

de données de 1993 à 2008.

La chronique des concentrations observées en atrazine (figure 5.6.2A) met en évidence un fort contraste des niveaux de concentration entre les périodes 1991-1993 et 2008-2012. Les concentrations en fin de période diminuent d'un ordre de grandeur environ par rapport au début. Par ailleurs, la variabilité des observations est plus accentuée en début que vers la fin de la chronique.

La confrontation avec les résultats du modèle souligne une sous-estimation des concentrations simulées en atrazine et DEA par rapport aux observations disponibles en début de chronique (199, 1992, 1993). En revanche, les niveaux de concentration simulés en fin de période sont prochent des observations. Paraillement aux observations, la variation des concentrations simulées est plus contrastées sur la période 1990-2005 que 2006-2012.

Les résultats de la simulation varient d'un ordre de grandeur environ entre le début et la fin des 23 ans de la même manière que les observations.

Les niveaux plus faibles des concentrations simulées en début de période peutvent être attribuables en partie au mode d'initilisation du stock en pesticide dans le sol. En effet, l'absence de stock initial de pesticides dans le sol tant à limiter les pertes par lixiviation en début de simulation.

Bien qu'ils ne soient pas synchrones avec les observations, les niveaux maximums de concentration simulés sont proches des concentrations les plus élevées observées.

De la même manière que pour l'isoproturon, la dynamique des concentrations simulées semble associée à l'évolution des écoulements issus du modèle. En effet, les pics de concentration sont concordants avec les maximums du flux hydrique sur la période 1990-2004. Cette même dynamique est présente pour le reste de la période (2005-2012), mais n'est pas visible à l'échelle du graphique.

La confrontation entre la chronique des apports et les concentrations simulées souligne une diminution de la variabilité des concentrations pour la période 2005-2012 après l'arrêt de l'utilisation de l'atrazine sur le bassin.

Dans le cas de la DEA, la dynamique d'évolution des concentrations est proche de celle de l'atrazine, avec une sous-estimation moins marquée en début de période. De plus l'arrêt de l'application de l'atrazine semble impacter de manière significative les concentrations simulées en DEA.

Dans le cas de la simazine, les concentrations simulées restent dans le même ordre de grandeur que les observations avec une sous estimation notable en début de simulation. Les concentrations plus faibles en début de simulation sont imputables aux modalités de l'initialisation. Comme pour l'atrazine les concentrations observées semblent avoir une variabilité plus marquée en début de chronique qui diminue vers la fin de la période.

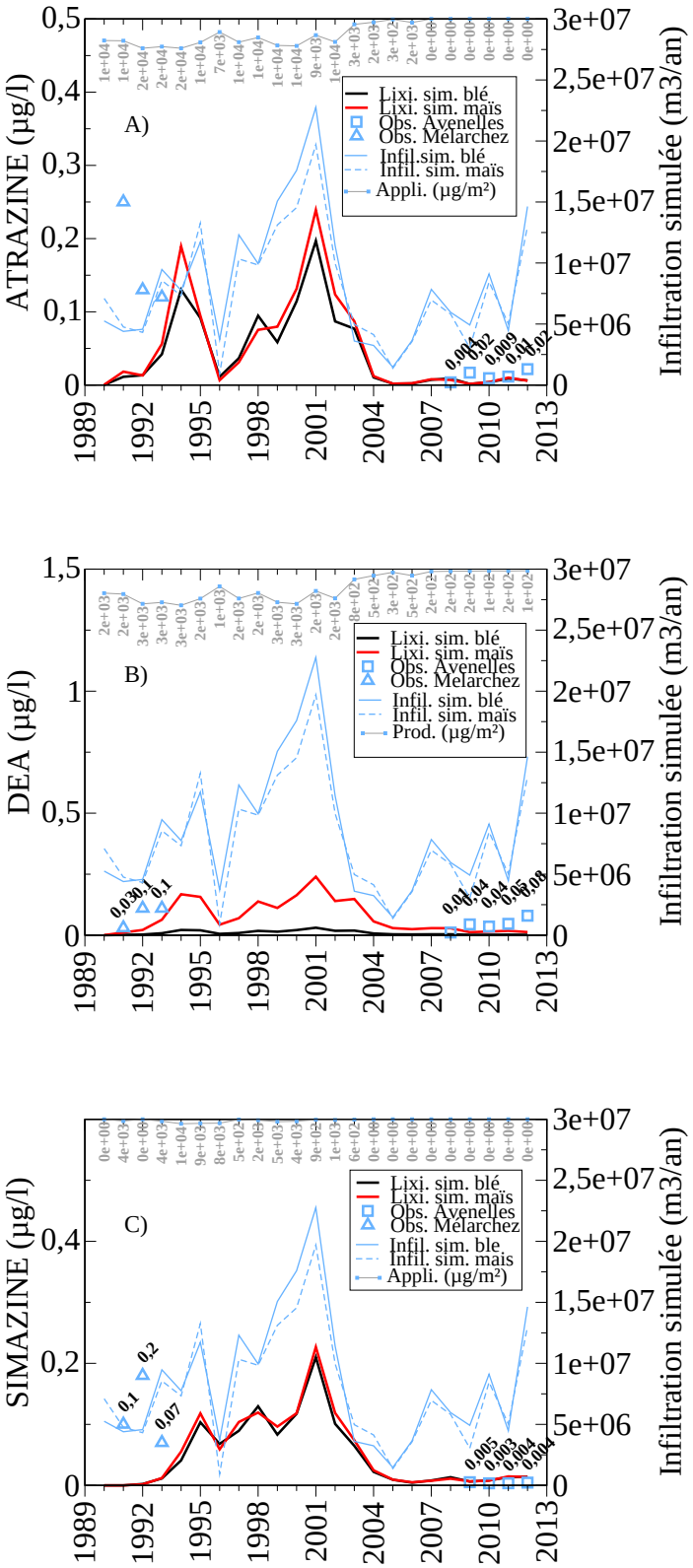





FIGURE 5.6.2 – Evolution des concentrations lixiviées à la base du profil de sol et les concentration observées à l'exutoire de bassin versant ; A) l'atrazine ; B) La DEA ; C) La simazine (en noir le blé ; en rouge le maïs ; en figuré bleu les observations)

De la même manière que pour l'atrazine, le modèle semble prendre en compte le changement dans la variabilité des concentrations entre le début et la fin de la simulation.

La figure 5.6.2 met en avant la similitude dans le comportement des trois molécules :

— l'évolution de la concentration en fonction du bilan hydrique ;
— la sous-estimation des concentrations en début de période ;
— la diminution de la variabilité de la concentration après l'arrêt de l'application de la matière active.

Des contrastes sont visibles entre les concentrations simulées pour le blé ou le maïs pour les trois triazines comme pour les phénylurées. La différence associée au culture est cependant nettement plus prononcée au pas de temps saisonnier (mensuel).

Enfin, nous pouvons donc supposer que sur la période, l'évolution de la lixiviation est contrôlée par d'autres facteurs que la dynamique des apports.

### 5.6.4 L'évolution et le transfert des pesticides à l'échelle du cycle annuel

Les précédentes parties ont mis en lumière l'évolution de la dissipation des matières actives et de leur transfert vers le reste de l'hydrosystème sur la période 1990-2012. Pareillement à la famille des phénylurées, les principaux processus contrôlant le transfert des pesticides vont être analysés à partir de données moyennes mensuelles. Cette représentation permet de s'affranchir de la variabilité inter annuelle et d'avoir une vision globale sur l'ensemble de la période. Il est cependant important de noter que le mode de calcul masque l'effet de l'arrêt des applications sur la dynamique de transfert et de dissipation des matières actives. Les traitements moyens présentés sont plus faibles que ceux réellement effectués pendant la période des apports.

La figure 5.6.3 présente l'évolution des apports, de la dégradation et des pertes à l'échelle d'un cycle annuel pour les deux matières actives et la DEA. La figure 5.6.3 permet de distinguer les modalités d'apport des deux matières actives. L'atrazine est appliquée sur une seule période homogène centrée sur les mois d'avril et de mai. La simazine est appliquée au cours d'une période homogène principale centrée sur les mois de mars et d'avril puis lors d'une seconde période homogène autour du mois de novembre avec des doses appliquées plus faibles. Contrairement aux phénylurées les périodes moyennes d'applications sont quasi identiques pour les deux triazines.

La courbe de l'évolution moyenne de la dégradation semble le processus le plus contrasté entre les trois molécules.

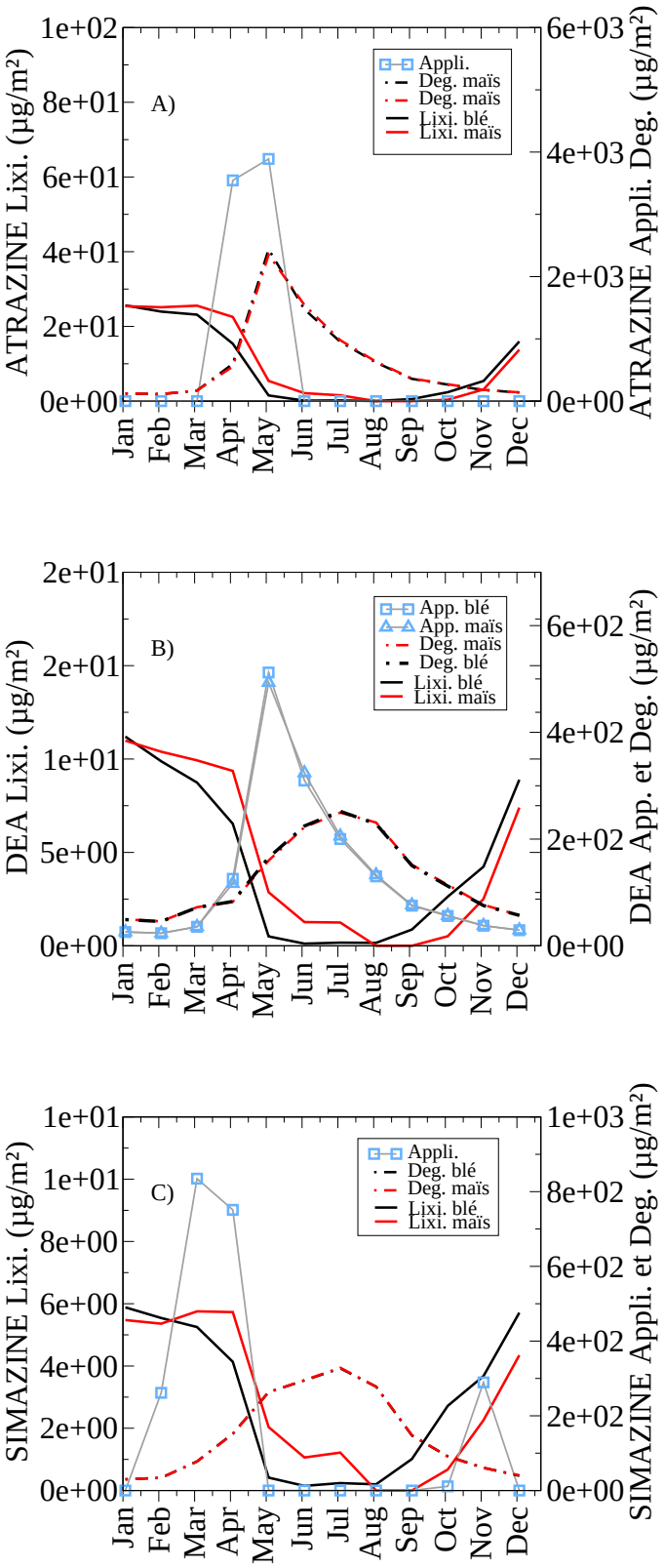





FIGURE 5.6.3 – Evolution mensuelle des quantités apportées (carrés bleus), dégradée (trait discontinu), lixiviées (trait continu axe de gauche) pour l'atrazine (A), la DEA (B) et (C) la simazine (noir blé, rouge maïs)

L'atrazine se distingue par une dégradation rapide avec un niveau maximal synchrone avec le maximum des traitements (figure 5.6.3A). La décroissance rapide de la quantité dégradée confirme le caractère rapide de la dégradation probablement associé à une forte biodisponibilité en relation avec une désorption en non équilibre élevée.

La Simazine a une DT50 nettement plus éleveé et la dégradation atteint son paroxysme 4 mois après le maximum des applications. La DEA se trouve dans une situation intermédiaire avec une DT50 comprise entre celle de l'atrazine et celle de la simazine. La formation de DEA issue de l'atrazine influence la dynamique globale de dégradation du métabolite.

La dynamique globale d'évolution des flux de lixiviation des trois molécules est proche. La majorité des pertes par lixiviation se manifeste en hiver et au printemps. Les transferts sont quasi nuls en période estivale. L'évolution du transfert de l'atrazine semble peu influencée par la dynamique des apports car lors de la période de traitement, les flux lixiviés diminuent.

Dans le cas de la simazine, les maximums de flux sont concomitants avec les périodes de traitement de la molécule. Enfin l'évolution synchrone entre les flux d'atrazine et de DEA souligne également l'intensité de la dégradation de l'atrazine simulée par le modèle.

L'évolution des flux lixiviés en fonction de la lame d'eau présentée dans la figure 5.6.4 illustre l'influence du transfert hydrique sur les variations saisonnières des pertes en pesticides. Une distinction est cependant visible pour l'atrazine et la DEA de janvier à mars. Malgré la diminution du flux hydrique, le transfert reste constant. Ce caractère constant n'est pas attribuable aux traitements car la période hivernale ne coïncide pas avec les traitements de fin de printemps. Il semble cependant que la diminution de flux hydrique soit compensée par une arrivée de pesticide en bas du profil. Cet afflux de pesticide est très probablement lié à la remobilisation d'un stock déjà présent dans le sol, caractérisé par la désorption en non-équilibre dans le modèle.

L'atrazine et la DEA ont une évolution similaire de transfert, alors que les deux molécules ont des valeurs de DT50 et de Koc contrastées. Ce comportement est vraisemblablement imputable à la dégradation rapide de l'atrazine associée à la paramétrisation utilisée pour les constantes d'adsorption/désorption en non équilibre (identiques pour les deux matières actives).

L'évolution des pertes par lixiviation de la simazine de février à mars semble plutôt influencée par les apports effectués au début du printemps. Le flux lixivié de janvier à avril reste soutenu et semble peu impacté par la baisse du transfert hydrique. La baisse du flux percolé est vraisemblablement compensée par les applications. Par ailleurs, la simazine est la matière active la plus sensible à l'influence de la culture.

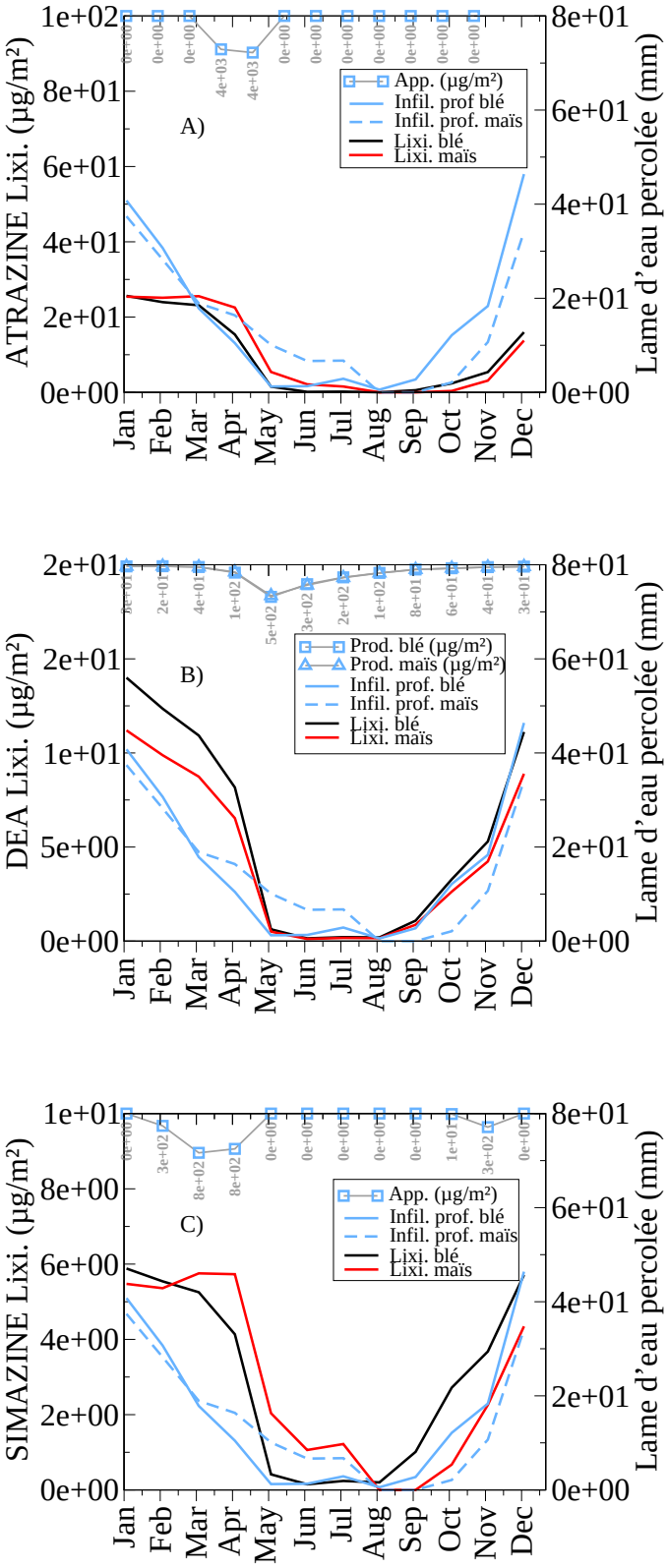





FIGURE 5.6.4 – Evolution mensuelle des quantités apportées (carrés bleus), lixiviées (trait continu axe de gauche) en fonction de la lame d'eau percolée (trait bleu axe de droite) pour l'atrazine (A), DEA (B) et simazine (C) (noir blé, rouge maïs)

Le transfert des deux pesticides et du métabolite est majoritairement contrôlé par le transfert hydrique, cependant la remobilisation du stock dans les sols associée aux apports printaniers semble jouer un rôle non négligeable.

L'évolution des concentrations au cours du cycle moyen annuel présentée en figure 5.6.5 permet de confirmer l'interprétation effectuée à partir des flux lixiviés. Les pics de concentration en atrazine et DEA de janvier à mars sont associés à un apport par remobilisation d'une partie du stock en atrazine présent dans le sol.

Le pic de concentration de la simazine confirme également un afflux de pesticide à la base du profil de sol lié aux apports de printemps et associé probablement à une remobilisation du stock restant dans le sol. La figure 5.6.5C met également en évidence un contraste important dans les concentrations entre le blé et le maïs au cours du mois de juin.

L'analyse des cycles moyens mensuels a permis de confirmer l'influence du transfert hydrique sur l'évolution des pertes par lixiviation. Les molécules se distinguent dans leur comportement essentiellement en période hivernale et au printemps.

En période hivernale, l'atrazine et la DEA semblent influencées par la remobilisation d'un stock présent dans le sol, alors que la simazine paraît plus sensible au calendrier des apports. Par ailleurs, la relative similitude de l'évolution du transfert au cours d'un cycle moyen des trois molécules peut être en partie associée aux périodes moyennes de traitements quasi identiques pour les triazines.

### 5.6.5 Evolution de l'atrazine, la DEA et la simazine dans les différentes phases du sol

L'objectif de cette partie est de définir le lien entre les variations des pertes par lixiviation et l'évolution du stock dans le sol en lien avec l'historique des applications.

Un premier bilan de la répartition du pesticide entre les différentes phases du sol (mobile et non mobile) est présenté dans le tableau 5.6.5.

Cet état des lieux effectué en fin de simulation souligne le caractère dominant de la phase en non équilibre pour les trois molécules. Le contraste entre atrazine, DEA et simazine est directement associé à la remobilisation du stock en non-équilibre, nettement plus élevé pour la DEA. La phase adsorbée en équilibre est inférieure à la fraction liquide pour l'atrazine et la DEA. La phase liquide minoritaire pour l'atrazine et la simazine tient une part plus conséquente pour la DEA. Cette différence entre les molécules est attribuable aux valeurs contrastées de Koc entre la simazine et les deux autres molécules, ainsi que la forte remobilisation en phase liquide de la DEA.

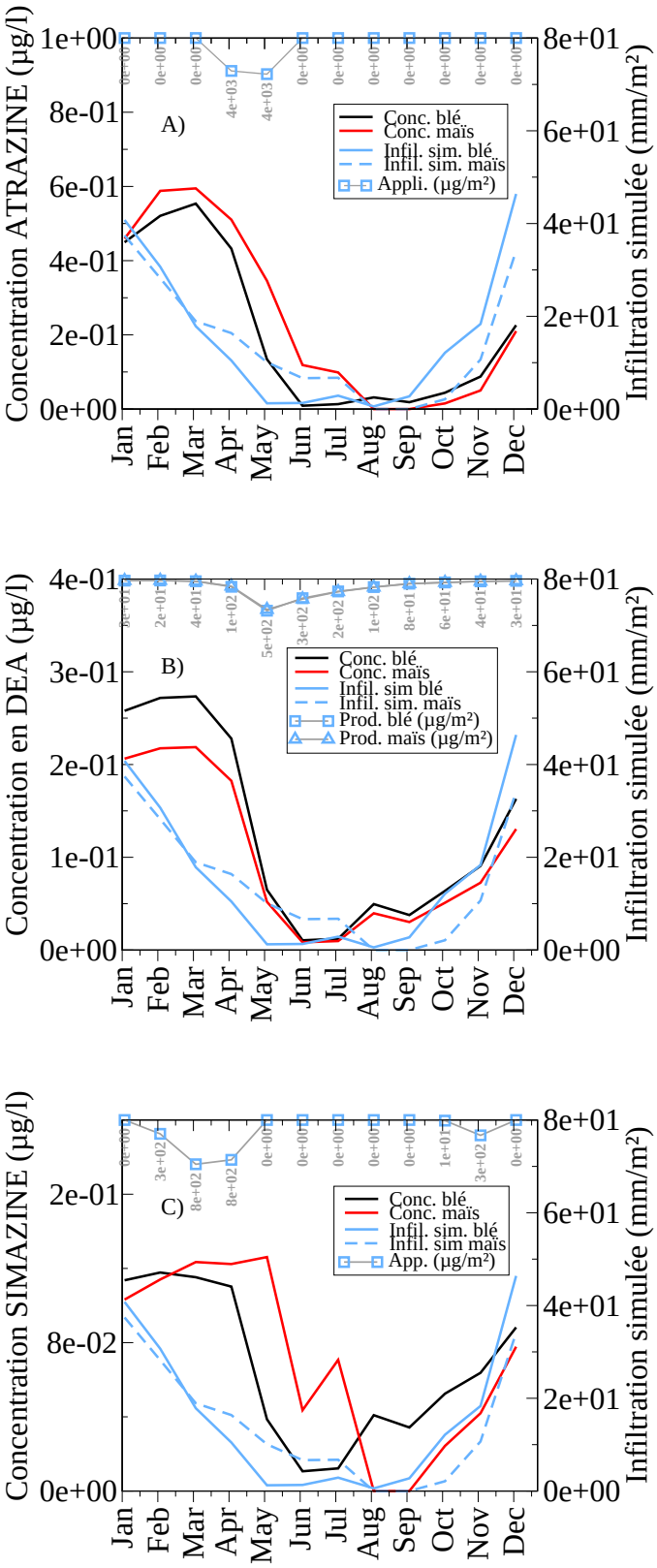





FIGURE 5.6.5 – Evolution mensuelle des concentrations dans les pertes par lixiviation (trait continu axe de gauche) en fonction des apports (carrés bleus) et de la lame d'eau percolée (trait bleu axe de droite) pour l'atrazine (A), la DEA (B) et la simazine (noir blé ; rouge maïs)

| Phases | Atrazine (% du stock total restant) | DEA (% du stock total restant) | Simazine (% du stock total restant) |
|---|---|---|---|
| Liquide (mobile) | 0.7 | 17.8 | 0.8 |
| Ads.équilibre | 1.4 | 16.6 | 2.8 |
| Ads. non-équilibre | 97.9 | 65.6 | 96.4 |

Table 5.10 : Bilan en fin de simulation du stock de pesticide restant dans les sols et sa répartition entre les différentes phases ; atrazine, DEA et simazine (stock simulé restant en fin de simulation à l'échelle du bassin versant : **atrazine $1.5\times10^{-3}$t ; DEA $1.5\times10^{-2}$t ; simazine $3.7\times10^{-1}$t**)

Cette premiere étape a permis de faire un état des lieux sur le devenir des pesticides et leur répartition dans le sol.

L'évolution des différentes phases présentée dans la figure 5.6.6 confirme le caractère dominant de la fraction en non-équilibre pour les trois molécules sur l'ensemble des 23 ans. Le comportement de l'atrazine et de la simazine se distingue par rapport à la DEA.

Dans le cas de l'atrazine, la fraction en non équilibre reste stable pour l'ensemble de la période des apports, puis diminue progressivement après 2002. Par ailleurs, le stock en non-équilibre est peu influencé par la variabilité des traitements de 1990 à 2002.

L'évolution de la DEA est basée sur celle de l'atrazine mais présente cependant des différences notables. Le stock de DEA non dégradé est plus important que celui de l'atrazine sur l'ensemble de la chronique. Il augmente de 1990 à 1993, se stabilise jusqu'en 2002, puis diminue de façon notoire jusqu'à la fin de la période simulée. Contrairement à l'atrazine, la fraction en non équilibre semble occupée seulement les 2/3 du stock total, le reste étant réparti de façon homogène entre les fractions adsorbées en équilibre et liquide.

La différence majeure entre les deux molécules est associée à la paramétrisation de l'adsorption/désorption en non-équilibre. Malgré une demi-vie plus faible de l'atrazine la désorption plus lente entraîne un stock non dégradé plus important et une dissipation beaucoup plus progressive de la fraction restante après l'arrêt des apports. La DEA quant à elle est plus dégradée et plus facilement mobile de part une valeur de Koc plus faible que celle de l'atrazine.

L'évolution de la simazine diffère des deux autres molécules. Le stock non dégradé semble plus sensible à la variabilité des apports entre 1990 et 2001. Il atteint

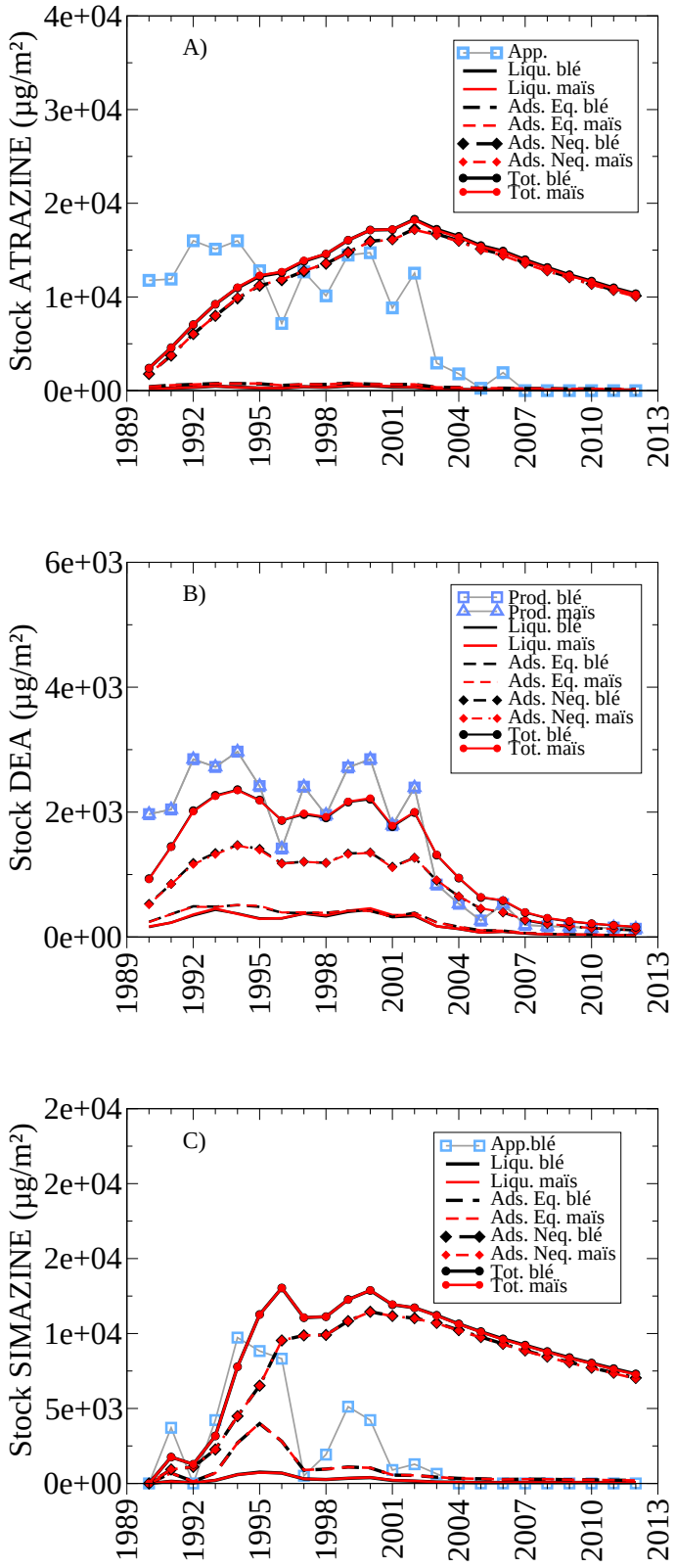





FIGURE 5.6.6 – Evolution de l'atrazine, la DEA et la simazine dans les différentes phases du sol ; les apports (Appli) ; la fraction liquide (Liqu) ; la phase adsorbée à l'équilibre (Ads. Eq.) ; la phase en non équilibre (Ads. Neq.) ; le stock total, la sommes des trois phase (Tot)

son maximum six ans après la première application puis diminue de manière progressive de 2001 à la fin de la simulation.

Le stock non dégradé est pour l'essentiel dominé par la fraction en non équilibre. La part adsorbée à l'équilibre augmente de manière significative seulement les années où les traitements sont les plus importants.

La fraction liquide (mobile) est minoritaire sur l'ensemble de la période.

La persistance du stock de simazine formé pendant la période d'application de la molécule est attribuable à la constante de désorption qui contrôle la diminution de la fraction adsorbée en équilibre combinée à une faible dégradation.

La répartition des trois molécules au sein des différentes phases du sol met en évidence l'importance du stock adsorbé en non équilibre et la façon dont il est remobilisé après l'arrêt des applications. Par ailleurs, la paramétrisation de l'adsorption/désorption en non équilibre de la DEA montre l'impact de la dégradation sur l'évolution du stock restant. La dégradation limite la formation du stock en non équilibre et entraîne une dissipation plus rapide après l'arrêt des apports.

L'impact du stock de pesticide dans le sol varie en fonction de l'intensité et la durée de la remobilisation de la matière active. Suite à cette analyse deux facteurs majeurs semblent contrôler la disponibilité de la matière active au transfert : la constante de cinétique de désorption en non-équilibre et la DT50 de la molécule.

### 5.6.6 Bilan sur l'étude du transfert des triazines

L'étude du transfert des triazines (atrazine, simazine et DEA) simulé par le modèle a mis en évidence des comportements différents entre les trois molécules. Contrairement aux phénylurées, les dynamiques de transfert des triazines sont proches, malgré des différences notoires dans les propriétés physico-chimiques des molécules.

Les pertes par lixiviation sont pour l'essentiel contrôlées par le transfert hydrique et la remobilisation du stock non dégradé après l'arrêt de l'utilisation des molécules sur le bassin versant. Cette similitude dans le transfert est probablement associée à la similarité des périodes d'application des deux molécules au cours de l'année (essentiellement au printemps).

En revanche, les triazines et le métabolite se distinguent sur l'évolution du stock de pesticide non dégradé dans le sol.

La simazine et l'atrazine se distinguent par une accumulation progressive de la fraction non dégradée. Le stock constitué pendant la période des apports est ensuite remobilisé très progressivement.

Bien que l'atrazine ai été interdite en même temps que la simazine sur le bassin l'évolution des stocks simulés par le modèle met en avant le caractère plus persistant de la simazine associé à une DT50 plus élevée.

Le stock en DEA est plus faible proportionnellement aux quantités d'atrazine appliquées dégradées. Par ailleurs, ce dernier est peu persistant après l'arrêt des traitements. Le faible maintient du stock en DEA est inhérent à l'action conjuguée d'une forte remobilisation de la fraction restante et de la dégradation de la molécule.

La simazine se distingue par une accumulation progressive de la fraction non dégradée. Le stock constitué pendant la période des apports est ensuite remobilisé très progressivement.

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus avec deux valeurs de DT50 différentes pour l'atrazine (26 et 49 jour), montre l'importance de ce paramètre dans la dissipation des molécules. Ces résultats souligent également la nécessité de définir correctement la valeur de DT50 en particulier pour une application sur le long terme.

Enfin ces résultats mettent en lumière la nécessité de connaître l'historique des différentes applications sur le long terme.

En effet la connaissance de l'historique des traitements permet d'estimer au mieux le stock en pesticide non dégradé pour prévoir son transfert vers le reste de l'hydrosystème sur le long terme.

### 5.6.7 Comparaison avec les données disponibles dans la littérature

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats de STICS avec les données dans la littérature. De part la diversité des informations récoltées, nous proposons d'utiliser la même approche que pour la famille des phénylurées ie, en fonction de l'échelle spatiale considérée :

— les microcosmes et les colonnes de sol ;
— le lysimètre ;
— la parcelle ;
— le bassin versant.

De la même manière que pour les phénylurées cette partie a pour finalité d'évaluer la cohérence entre résultats et données disponibles dans la littérature. Les limites de l'interprétation associées à la forte disparité des modes opératoires expérimentaux et la spécificité des sites d'études sont identiques à celles évoquées dans le cadre des phénylurées.

#### 5.6.7.1 L'atrazine et son métabolite la DEA

A partir des informations réunies sur le devenir de l'atrazine dans les sols, nous pouvons approfondir la discussion sur la comparaison des résultats avec les données disponibles dans la littéraure. La perte par lixiviation est l'une des principales

composantes du bilan de la simulation réalisée avec STICS sur le bassin versant de l'Orgeval.

La comparaison de nos résultats avec les observations sur colonnes de sol doit prendre en compte les différences de profondeur et la durée de l'investigation.

Les pertes par lixiviation simulées par STICS apparaissent fortement sous-estimées au regard des données bibliographiques. En effet [Cherrier et al., 2005] reportent des pertes de l'ordre de 7 % des quantités appliquées contre 0,4% avec STICS. Bien que les pertes par lixiviation simulées avec une DT50 de 49 jours soient supérieures d'un facteur 4 à celle obtenues avec une DT50 de 26 jours, elles restent très inférieures. Les conditions de l'expérimentation tendent cependant à favoriser le transfert par un apport important d'eau sur les colonnes pendant de courtes périodes qui génèrent des écoulements préférentiels. Les transferts rapides ne peuvent pas être pris en compte actuellement dans le modèle, il est donc difficile de reproduire de tels comportements.

Par ailleurs [Cherrier et al., 2005] indiquent que la majorité du stock de résidus liés se constitue dans le premier mois après l'application. Cette formation rapide de résidus liés semble en accord avec un constante d'adsorption en non équilibre élevée ($>0{,}5 j^{-1}$). De même la valeur de Koc mesurée par les auteurs 142 l/kg est deux fois plus élevée que la valeur choisi dans le modèle. Enfin, la gamme de DT50 indiquée par[Cherrier et al., 2005] 6-77 met en lumière la forte variabilité de la DT50 pour un même type de sol et illustre la difficulté à déterminer ce paramètre à des échelles spatiales plus grandes. Les valeurs de DT50 obtenues par [Fava et al., 2007] pour l'atrazine (25,6 jours) et la DEA (72 jours) sont relativement proches des valeurs choisies dans notre application 26 à 49 jours et 60 jours pour l'atrazine et la simazine respectivement.

La formation de résidus liés pour l'atrazine est une variable ciblée dans l'application du modèle. Peu d'études sur la formation des résidus liés sur le long terme sont disponibles, cependant des informations à plus court terme sont disponibles. Les données issues des études réalisées par [Loiseau & Barriuso, 2002, Cherrier et al., 2005] font état de la présence de résidus liés à hauteur de 10 à 40% des applications deux mois après l'apport d'atrazine. Les quantités simulées sur l'Orgeval au cours des 23 ans sont comprises entre 6 et 18% du total des applications et sont donc comparables avec la gamme des observations faites par [Loiseau & Barriuso, 2002]. En revanche, les quantités de résidus liés simulés par STICS sont inférieures aux quantités mesurées sur le bassin de l'Orgeval comprises entre 70 et 80 des quantités appliquée pour l'Isoproturon[Blanchoud, 2011].

La comparaison de nos résultats de simulation avec les études effectuées sur lysimètre nous permet de se rapprocher des conditions de plein champs. Les processus impliqués dans le transfert sont complexes. En présence d'une faible dégradation, [Schoen et al., 1999a] reportent des quantités en atrazine exportées attei-

gnant 60%. Ces surplus mesurés par [Schoen et al., 1999a] illustrent l'importance de ce processus dans le transfert de la matière active. Au travers de son étude [Bowman, 1991] met en avant la plus grande mobilité de la DEA par rapport à la molécule mère l'atrazine. Le contraste de mobilité entre différentes molécules peut être pris en compte via la valeur du Koc. La paramétrisation choisie dans le modèle pour la DEA (50 l/Kg) et l'atrazine (70 l/kg) est donc cohérente avec le constat effectué par [Bowman, 1991]. La situation est différente dans le cas de l'isoproturon. En effet la valeur de Koc choisie pour l'isoproturon dans la simulation est de 40 (l/Kg) alors que les valeurs mesurées dans les sols de l'Orgeval varient de 94 à 127 l/Kg [Blanchoud et al., 2011].

La présence de l'atrazine dans les sols mis en lumière par les travaux de [Jablonowski et al., 2009, Jablonowski et al., 2010b], souligne la persistance de la molécule 22 ans après son application. Les quantités d'atrazine restantes en fin de notre simulation semblent cohérentes avec ces résultats. En effet, la présence d'atrazine démontrée par les auteurs est associée à une application unique contrairement à la simulation effectuée sur l'orgeval en présence d'un historique de traitements.

L'impact de la végétation sur le devenir de l'atrazine peut être quantifié à partir des expérimentations réalisées sur lysimètre par [Lin et al., 2003, Lin et al., 2008]. Les quantités exportées observées en atrazine 2,52 à 5,5% sont nettement supérieures aux résultats issus de notre application. Ce constat est plus nuancé pour la DEA où la fraction exportée est de 3,3% contre 2,95 à 4,16% pour les observations. Par ailleurs les auteurs indiquent que la part d'atrazine prélevée par le système racinaire est inférieure à 4% des applications. Bien que non négligeable ce processus semble moins dominant que la dégradation. Cependant il peut être intégré indirectement dans le modèle par le choix de la valeur associée à la DT50. Enfin les stocks non dégradés en atrazine indiqués par les auteurs, de 19 à 45% des quantités appliquées sont supérieures à celles de STICS où les stocks varient entre 6 et 18% des applications.

Bien que l'approche sur lysimètre soit indispensable à la compréhension des phénomènes de transfert, l'étude à l'échelle de la pacelle est incontournable pour évaluer le devenir du pesticide en condition de plein champ.

Le suivi effectué sur parcelle au cours de 4 années par [Hall et al., 1991] souligne l'importance du travail du sol sur la dynamique du transfert. En effet le travail du sol semble favoriser les transferts par ruissellement. Les auteurs dans leurs travaux indiquent des pertes en atrazine à la parcelle comprises entre 0,01 et 4,69% de la masse appliquée. Lorsque l'on additionne la composante du ruissellement et des pertes par lixiviation, les quantités exportées pour les sols labourés sont inférieures à 1% des applications. Les sols du bassin de l'Orgeval sont majoritairement labourés, de plus les pertes en pesticides issus des résultats de simulation sont du même

ordre de grandeur, pour une DT50 de 49 jours.

Les pertes par lixiviation estimées à 0,6% des applications par [Tasli et al., 1996] confirment les précédents résultats obtenus par [Hall et al., 1991]. Par ailleurs, [Tasli et al., 1996] soulignent une plus grande part lessivée en DEA et DIA, de l'ordre de 4,4%. Les résultats obtenus pour la DEA par STICS avec des quantités exportées de 3,3% se rapprochent de ces observations.

Dans le cadre de l'application du modèle sur le long terme, l'unité spatiale ciblée est le bassin versant. Les surfaces considérées sont plus vastes qu'à l'échelle parcellaire et l'évaluation du transfert doit généralement tenir compte de mécanismes de transport en surface dans les cours d'eau ou plus en profondeur dans le milieu souterrain. Les observations au niveau du bassin versant sont rares de par la difficulté à mettre en oeuvre un dispositif expérimental. Les quantités annuelles exportées mesurées à l'exutoire de bassins versant sont comprises dans une gamme de 0,6 à 3% des quantités appliquées [Müller et al., 1997, Baran et al., 2008, Morvan et al., 2006] alors que les simulations sont de l'ordre de 0,4%. Cette comparaison met en avant une sous-estimation des pertes par STICS. Par ailleurs, l'estimation du stock en atrazine restant dans les 60 premiers cm de sol d'un petit bassin versant agricole réalisé par [Amalric et al., 2008]indiquent une quantité moyenne de 500 µg/m$^2$contre 10000 µg/m$^2$ pour le modèle. Le résultat obtenu par notre modèle est supérieur d'un facteur 20. Ce constat est cependant à nuancer. En effet la valeur simulée de 10000µg/m$^2$ correspond à la masse restante sur 1 mètre de profondeur contre 60 cm pour la profondeur explorée. De plus, les techniques d'extractions utilisées ne permettent pas d'extraire la totalité du résidu lié. Par ailleurs, le fort contraste entre nos résultats et les observations pourrait être expliqué par la constante de cinétique de désorption en non équilibre, qui limite la remobilisation du stock présent dans le sol.

D'autre part [Charnay et al., 2005] rapportent des quantités de résidus liés allant de 19 à 42% des quantités appliquées qui correspondent à des teneurs au mètre carré nettement supérieures à 500 µg/m$^2$.

#### 5.6.7.2 La simazine

Les informations disponibles dans la littérature permettent de mettre en perspective les simulations du modèle avec les résultats de précédentes études.

Bien que l'étude réalisée par [Regitano et al., 2006] corresponde à un suivi en condition de laboratoire sur un intervalle de temps restreint (2 mois), un premier niveau de comparaison des observations avec nos résultats est possible (cf. tableau 5.11). La part dégradée simulée est supérieure à la minéralisation observée en laboratoire. Ce constat semble cohérent car la fraction dégradée simulée par le modèle intègre la part minéralisée mais également la formation de métabolites qui ne sont pas observés. La fraction non dégradée simulée par le modèle se si-

tue au niveau de la limite inférieure des observations. Enfin la part adsorbée à l'équilibre reste inférieure aux observations (ici la fraction extraite au méthanol) [Regitano et al., 2006]. Cette part est compensée dans le modèle par l'adsorption en non équilibre. De manière plus globale la fraction de résidus liés est prépondérante par rapport à la part en non équilibre pour les observations comme pour les simulations.

| | Observations (% des applications) *site 1* | Simulations STICS (% des applications) *site 2* | Simulations Hydrus-2D (% des applications) *site 3* |
|---|---|---|---|
| Fraction dégradée ou minéralisée | 20 à 60 | 83.6 | 95.78 |
| Fraction non dégradée ou résidus liés | 15 à 60 | 14.7 | 4.19 |
| Fraction extraite au méthanol ou adsorbée à l'équilibre | 5 à 30 | 0.4 | 0.03 |
| Fraction adsorbés en non équilibre | NA | 14.29 | 1.50 |

TABLE 5.11 – Répartition de la Simazine entre fractions dégradée et non dégradée sur différents sites d'étude : Observations (site 1, [Regitano et al., 2006]) et Simulations (STICS, site 2), (Hydrus-2D, site 3,[Suárez et al., 2013])

Une analyse comparative peut également être réalisée entre les résultats de simulations effectuées avec Hydrus 2D et STICS (tableau 5.11). Il est important de mentionner que les contextes pédo-climatiques et les doses appliquées sont différentes. Les valeurs de Kd sont également contrastées 0,502 à 1,045 pour Hydrus contre 0,13 à 2,95 pour STICS. En revanche les constantes d'adsorption en non équilibre sont identiques mais le formalisme utilisé dans les deux modèles diffèrent.

Les résultats se distinguent par un fort contraste sur la fraction dégradée associé pour l'essentiel aux valeurs de DT50 choisies dans les modèles. Dans le cas du modèle hydrus la DT50 est seulement de 12 jours contre 90 pour STICS. La valeur

de 12 jours apparaît très faible au regard des valeurs généralement observées dans la littérature. La fraction restante est également plus faible pour Hydrus-2D, probablement associé à la forte dégradation. Bien que les deux modèles aient la même constante d'adsorption en non équilibre les partitions entre fraction à l'équilibre et non équilibre divergent. La différence se fonde dans un premier temps sur la dégradation plus imporante pour Hydrus-2D associée à une adsorption à l'équilibre plus faible. Par ailleurs, le formalisme implémenté dans STICS semble davantage favoriser l'adsorption en non équilibre au détriment de l'adsorption à l'équilibre.

Malgré les différences notoires entre les deux simulations l'ordre de prépondérance des différentes fractions du pesticide sont respectées pour les deux modèles : fraction dégradée>fraction restante>fraction lixiviée.

A l'échelle de la parcelle les pertes par lixiviation simulées par STICS (1,6% des application) restent cohérentes avec les observations sur sol labouré fournies par [Hall et al., 1991] (0,02 à 1,67% des applications). En revanche, la confrontation du flux simulé moyen (1,6 % des applications) avec les quantités exportées estimées par [Garmouma et al., 1997] (0,18 à 0,3 % des apports) indique une surestimation du transfert par le modèle. Ce constat est à nuancer avec les limites de l'estimation réalisée par les auteurs. En effet le flux est estimé à partir de mesures ponctuelles et non de concentrations asservies aux débits. Il est donc fortement probable que l'estimation soit inférieure au flux réellement exporté à l'exutoire du bassin.

## 5.7 Conclusion du chapitre simulation du transfert des pesticides sur le long terme : application au bassin de l'Orgeval

L'ensemble de cette partie a permis de mettre en évidence la nécessité de simuler le transfert des pesticides sur le long terme pour tenir compte à la fois de l'historique des applications et de la variabilité inter annuelle.

Ces résultats constituent une étape préliminaire nécessaire avant l'application spatialisée du modèle à l'échelle des îlots de parcelle sur le bassin. Bien que très simplifiée cette approche a nécessité une réflexion à différents niveaux, tant sur le choix du sol, des cultures, des pratiques agricoles que des traitements en herbicides.

Cette étude illustre, la complexité associée à l'application d'un modèle agronomique par rapport à un modèle de transfert de pesticide plus conventionnel.

Par ailleurs, le caractère lacunaire des observations soulève la question de l'acquisition de données en continu sur le long terme et illustre la nécessité de maintenir de tels dispositifs pour servir de support à la modélisation. Bien que très fragmentaire, le jeu de données utilisé regroupe 8 années de suivi sur l'Orgeval dont 5 avec des mesures asservies aux débits.

Les résultats obtenus pour la partie agronomique semblent cohérents avec les observations. De plus le bilan hydrique indique que l'hypothèse de la parcelle unique n'est pas abérrante au pas de temps annuel et que le modèle arrive à reproduire de manière satisfaisante les écoulements annuels observés à l'exutoire du bassin.

La comparaison avec les concentrations en nitrates effectuée à titre indicatif ne semble pas mettre en lumière d'incohérence majeure avec les observations.

Les résultats pour les phytosanitaires mettent en évidence certains comportements similaires entre les matières actives. En effet la dégradation domine alors que la part lixiviée est minoritaire. La fraction non dégradée en fin de simulation est plus contrastée entre les différentes molécules. L'importance de ce stock est fonction de l'action conjuguée de la répartition des traitements, de l'intensité de la dégradation et de l'importance de la remobilisation des résidus liés. Les résultats obtenus montrent l'importance du stock de pesticides non dégradés 10 années après leur interdiction comme l'atrazine et la simazine.

Par ailleurs le transfert des phytosanitaires apparaît fortement lié au transfert hydrique plus particulièrement au niveau des cycles mensuels moyens.

Malgré une évolution générale relativement semblable, chaque molécule se distingue par son comportement tant dans la dégradation que dans la formation de résidus ou les pertes par lixiviation. Par ailleurs, la variabilité inter annuelle est contrôlée par la variation des apports et du transfert hydrique. Les molécules sont plus ou moins sensibles à la variation des apports selon la répartition des périodes de traitements dans l'année.

La prise en compte dans la simulation de l'interdiction de molécules comme l'atrazine et la simazine permet de montrer le changement de comportement des pertes par lixiviation et du rôle joué par le stock de résidus liés dans la période post interdiction.

La prise en compte de l'évolution du stock de résidus met en évidence l'influence de l'effet historique des applications sur le devenir à long terme des pesticides dans les sols et leur remobilisation vers le reste de l'hydrosystème.

Malgré des différences parfois réduites à l'échelle annuelle entre les cultures simulées, l'étude montre l'intérêt de prendre en considération l'effet de la plante sur la dynamique du transfert à l'échelle saisonnière.

La comparaison des simulations avec les données locales permet de mettre en lumière les limites de l'approche utilisée dans cette étude.

Le test de sensibilité a permis de mettre en évidence l'importance des caractéristiques du sol sur le devenir des pesticides ainsi que la dégradation et la manière dont sont remobilisés les résidus liés. La comparaison avec l'évaluation à court terme soulève la nécessité de définir la paramétrisation du modèle en fonction de l'échelle spatiale et temporelle ciblée. Ainsi le test effectué avec différentes DT50

pour l'atrazine indique clairement qu'une paramétrisation adaptée à une problématique à court terme ne l'est pas forcément sur le long terme.

La comparaison des résultats de STICS sur le bassin versant de l'Orgeval avec ceux réalisés par [Gigleux, 2009] sur le bassin de Montreuil-sur-Epte permet de mettre en évidence la difficulté à reproduire sur le long terme l'évolution des concentrations en atrazine. Malgré une discrétisation spatiale plus fine et l'intégration du compartiment souterrain, les concentrations simulées par [Gigleux, 2009] ont un niveau de précision relativement semblable à celles obtenues par l'application simplifiée de STICS sur l'Orgeval. Cette constatation, soulève un questionnement sur le gain de précision de la simulation rapport au niveau de complexité des modèles à l'échelle du bassin versant.

# Conclusion générale et perspectives

## Bilan des travaux effectués

Cette thèse a eu pour objectif d'étudier l'évolution du stock de pesticides dans les sols sur le long terme et son impact sur la qualité de l'eau. Une approche par modélisation a été mise en oeuvre à partir des formalismes disponibles dans la littérature. L'originalité de cette démarche réside dans l'intégration des processus de dissipation des pesticides sur le long terme dans un modèle agronomique (STICS). Le choix des formalismes et leur intégration dans le modèle ont été fait en cohérence avec le fonctionnement général de STICS.

Par la suite, une première évaluation à court terme a été effectuée. Les objectifs étaient i) de confronter les résultats de STICS avec des jeux de données de trois sites expérimentaux, ii) de comparer ces mêmes résultats à de précédents travaux de modélisation. Selon le niveau d'information disponible, le modèle a été renseigné à partir des mesures in situ et/ou de paramètres issus de la base de données [PPDB, 2013]. Dans l'optique d'une application de STICS à l'échelle du bassin versant, aucune calibration n'a été effectuée. En effet, une telle opération est difficilement réalisable à l'échelle d'un bassin.

Une deuxième évaluation a été mise en place à partir des données disponibles à l'échelle du bassin versant de l'Orgeval. Elle était au départ prévue pour être distribuée sur l'ensemble du bassin, mais faute d'une structure spatialisée du modèle, nous avons choisi, en un premier temps, une approche simplifiée orientée sur le long terme. L'objectif de cette simulation longue durée était de définir l'évolution des stocks de pesticides dans les sols et leur impact sur le transfert des pesticides. Dans ce travail nous avons assimilé le bassin à une seule parcelle homogène.

En complément de ces applications nous avons effectué deux tests de sensibilités. Ils ont mis en évidence la sensibilité du modèle aux paramètres du sol, à la DT50, au KOC et aux constantes de cinétiques d'adsorption/désorption en non-équilibre. C'est résultats ont ainsi permis d'entamer une réflexion sur la paramétrisation sur le court et le long termes.

### Les principaux résultats

Les résultats issus de l'évaluation à court terme ont fait ressortir les difficultés rencontrées par STICS à simuler le transfert hydrique observé. Malgré ces différences, nos résultats sur les pesticides montrent la capacité du modèle à reproduire les ordres de grandeur des concentrations observées pour des molécules aux propriétés physico-chimiques contrastées. Par ailleurs, la comparaison aux résultats des autres travaux de modélisation montrent que les limites rencontrées par STICS sont similaires à celles des autres modèles de transfert de type capacitif. En effet, les concentrations simulées par les autres modèles sont dans la même gamme de valeurs que ceux obtenus avec STICS. Par ailleurs, les autres modèles ont également été confrontés aux spécificités des sites expérimentaux étudiés.

Dans le cas de l'évaluation à long terme, les résultats de STICS pour la partie agronomique semblent cohérents avec les observations. De plus, le bilan hydrique indique que l'hypothèse de la parcelle unique n'est pas aberrante au pas de temps annuel. Par ailleurs, STICS arrive à reproduire de manière satisfaisante les écoulements annuels observés à l'exutoire du bassin. De plus, les niveaux de concentration simulés en nitrates ne semblent pas montrer d'incohérences majeures avec les observations. Les concentrations simulées en pesticides sont dans le même ordre de grandeur que les observations. Les bilans effectués en fin de simulation indiquent que la majeure partie des pesticides appliqués sont dégradés. La fraction lixiviée est quant à elle très minoritaire (souvent inférieure à 1%) pour l'ensemble des molécules simulées. En revanche, les stocks de pesticides non dégradés restant dans les sols sont significatifs (supérieur à 5% des applications).

Ces résultats mettent en lumière la présence d'une quantité non négligeable de pesticides dans les sols plus de 10 ans après leur interdiction, comme l'atrazine et la simazine. Par ailleurs, les simulations indiquent un changement dans la dynamique de transfert de ces molécules. En effet, lors de la période d'application, les pertes par lixiviation semblent principalement contrôlées par les apports. En revanche, pour la période post application les pertes sont conditionnées par la remobilisation du stock présent dans le sol. Ce constat soulève la question du temps de résilience de ces matières actives dans l'environnement. Face à ce constat, il apparaît nécessaire de connaître avec précision l'historique d'application des matières actives afin de prévoir leur transfert sur le long terme.

L'application à l'échelle du bassin versant a également été l'occasion de définir l'impact de la culture sur le transfert des matières actives. Les résultats montrent que l'influence de la culture est réduite à l'échelle annuelle. En revanche le contraste est nettement plus marqué au pas de temps mensuel.

### Limites et adéquation du modèle

Au regard de l'ensemble des résultats de la thèse, nous pouvons définir les limites et adéquations du modèle. L'évaluation à court terme de STICS sur les différents sites expérimentaux a fait ressortir les limites du modèle sur la prise en compte des écoulements préférentiels dans le transfert hydrique. Ce constat a été particulièrement remarqué pour le site de Kerlavic en Bretagne. Il est cependant important de signaler les limites même de l'expérimentation sur ce site d'étude, où une très forte varibilité a été observée entre les réplicats.

Dans le cas des simulations à long terme, la situation est tout autre. En effet, la bonne adéquation entre les écoulements simulés et les débits observés semble indiquer que l'approche simplifiée du transfert hydrique dans STICS est applicable à l'échelle du bassin versant au pas de temps annuel. Il est donc probable que l'effet du transfert préférentiel soit moins marqué à l'échelle du bassin versant. Il est cependant important de préciser que le pas de temps annuel utilisé pour la comparaison aux observations tend à limiter l'effet des variations saisonnières.

Lors de l'application à long terme, les données simulées par STICS ont été confrontées à des mesures plus locales au niveaux de sous-bassins versants et de collecteurs de drainage. Les résultats présentés en annexe G confirment la cohérence des données simulées avec les observations au pas de temps annuel. En revanche, l'approche simplifiée de la parcelle unique semble atteindre ses limites en comparaison avec les observations des collecteurs de drains au pas de temps mensuel. Ce constat n'est pas abhérent puisque les transferts sur parcelle drainée sont moins affectés par un effet de retard.

L'ensemble des résultats obtenus avec STICS montre la capacité du modèle à simuler des molécules très différentes. Cependant, l'absence de certains formalismes comme la volatilisation ou l'effet du pH limite le panel de molécules pouvant être simulé par STICS.

De manière générale, la persistance des stocks de pesticides simulés par STICS sur le long terme est cohérente avec les observations réalisées par

[Jablonowski et al., 2009] qui reportent la présence d'atrazine dans le sol 22 ans après son application.

### Limites et adéquation des paramètres

L'analyse détaillée des résultats fait état de certains biais introduits par des paramétrisations non adaptées au contexte de simulation. Ces biais peuvent tout d'abord provenir de la mesure des paramètres, comme nous avons pu le constater pour la demi-vie de la Bentazone sur le site de Vredepeel (Cf. chapitre 3). Ils peuvent également être associés à la spécificité propre à un site d'étude. En effet, les simulations effectuées à partir de la DT50 du site de Thiverval-Grignon

ont entraînéeune forte sous-estimation des concentrations simulées. En revanche, la simulation de référence, réalisée avec la DT50 issue des recommandations du groupe FOCUS [Hardy et al., 2002] donne de meilleurs résultats. Cette situation illustre la nécessité de travailler avec des paramètres les plus génériques possible à l'échelle du bassin versant pour s'affranchir des effets de site.

### Perspectives

Le développement et l'intégration du module PeSTICS dans le modèle agronomique STICS constitue une première étape vers une simulation intégrée des pollutions diffuses agricoles de la parcelle au bassin versant. Les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent d'entrevoir différentes perspectives. En effet, l'intégration de nouveaux processus dans le module PeStics est envisageable. Ainsi, la prise en compte de l'absorption racinaire des molécules par la culture permettrait une meilleure définition de la part prélevée par la plante. De la même manière, l'implémentation des pertes vers l'atmosphère par volatilisation permettrait d'élargir le panel des molécules simulées. Le modèle STICS étant capable de simuler le devenir de la matière organique dans les sols, il pourrait être possible d'intégrer la variation du stock de matière organique dans le formalisme de l'adsorption à l'équilibre. En vue d'optimiser les traitements phytosanitaires face à la pression parasitaire sur les cultures, un couplage avec le module de développement de champignons pathogènes [Caubel et al., 2012] peut être réalisé.

Enfin, une approche spatialisée de STICS en relation avec des bases de données de pratiques agricoles associée à la mise en place d'un couplage avec des modèles hydrologiques et hydrogéologiques, permettrait d'intégrer les différents compartiments de l'hydrosystème dans la simulation du devenir des pesticides.

# Annexes

# Annexe A

# Limites de potabilité : les pesticides

| | Concentration maximale autorisée pour la production d'eau potable | Concentration maximale autorisée pour la consommation |
|---|---|---|
| Concentration pour chaque pesticide | 2 ($\mu g.l^{-1}$) | 0.1 ($\mu g.l^{-1}$) |
| Concentration pour le total des pesticides mesurés | 2 ($\mu g.l^{-1}$) | 0.5 ($\mu g.l^{-1}$) |

Table A.1 – Seuils réglementaires pour la production et la consommation d'eau potable (directives 98/83/CE et 75/440/CEE)[SOES, 2014]

# Annexe B

# Le chlortoluron

Parmi les différentes recherches réalisées sur le chlortoluron, peu d'informations ont été trouvées sur la dissipation ou les pertes par lessivage. Les études disponibles concernent des périodes de suivi courtes (inférieures à l'année) dans la partie superficielle du sol (les 30 premiers cm). Les données concernant la dégradation et la dissipation sont d'abord présentées avant d'aborder les pertes par lixiviation mesurées en colonnes de sol.

L'étude de la dissipation en batch et en lysimètre réalisée par [Rüdel et al., 1993] sur deux sols distincts met en évidence la présence de résidus non-extractibles en chlortoluron au bout de 100 jours. Cette fraction varie entre 25 et 41% des applications. Les auteurs rapportent des valeurs de DT50 comprises entre 14 et 52 jours.

La présence non négligeable de résidus est confirmée par une étude réalisée dans les 15 premiers cm de sol par [Kočárek et al., 2005]. Ils estiment que 46.1 à presque 100% de la fraction appliquée est sous forme de résidus liés 35 jours seulement après le traitement dans 5 sols aux caractéristiques très différentes.

# Annexe C

# La simazine

### C.0.1 La simazine

Les informations dans la littérature sur la simazine sont moins fournies que pour l'atrazine.

Peu d'études en microcosme ou colonne de sol ont été recensées pour la simazine. La formation de résidus liés joue un rôle central dans le devenir sur le long terme de la simazine. En effet, [Regitano et al., 2006] mettent en évidence l'influence du vieillissement de la simazine sur sa biodisponibilité. Ces mêmes auteurs constatent que l'augmentation de l'adsorption de la simazine est corrélée à l'effet de vieillissement. La part minéralisée évolue de 20 à 60% de la quantité appliquée. La fraction de résidus liés oscille entre 15 et 60% et la fraction extraite au méthanol varie de 5 à 30 % des applications. Les Koc mesurés ont une large gamme de variation comprise entre 70 et 365 l/kg en fonction de la nature très contrastée des sols étudiés.

L'étude réalisée par [Suárez et al., 2007] sur colonne de sol atteste de la présence de processus de sorption en non équilibre. Les auteurs à partir de mesures sur colonnes de sol combinées à une approche par inversion à l'aide du modèle Hydrus 1D, estiment une valeur moyenne de constante de cinétique de sorption en non équilibre de 3,2 $j^{-1}$. Par la même ils évaluent la fraction de sites de sorption associée à l'adsorption en non équilibre à 38%. Les auteurs reportent également des valeurs de Koc allant de 75 à 230 l/kg. La DT50 est quant à elle établie à 53,8 j. Dans une étude postérieure, les mêmes auteurs établissent une valeur moyenne de la constante de désorption lente à $0,1488.j^{-1}$ soit un ordre de grandeur inférieur à la valeur préalablement établie. L'écart entre les deux estimations est fonction du caractère remanié ou non de la colonne de sol. Les échantillons de sol en place ont des valeurs plus faibles par rapport aux sols remaniés.

A l'échelle du lysimètre, [Vink et al., 1997] mesurent lors d'un suivi de 9 mois, des pertes par lixiviation de 0,11% des quantités appliquées. Les auteurs établissent

des valeurs de DT50 comprises entre 20 et 25 jours associées à un Koc de 171 l/kg.

A l'échelle de la parcelle, le bilan des pertes en simazine effectué par [Hall et al., 1991] sur 5 années donne des valeurs plus contrastées des quantités exportées de pesticides (cf. tableau C.1).

| Type de parcelle | Perte par lixiviation (% des applications) | Perte par ruissellement (% des applications) |
|---|---|---|
| avec labour | <0.01 à 1.05 | 0.01< à 0.62 |
| sans labour | 0.54 à 4.30 | 0.01 à 0.18 |

Table C.1 – Pertes en pesticides mesurées à la parcelle sur 5 années en fonction du travail du sol [Hall et al., 1991]

Le suivi sur réseau de drainage de [Heppell & Chapman, 2006] révèle la présence de phénomènes d'hystérèse à la sortie du collecteur. Les chroniques établies par les auteurs révèlent également un synchronisme entre les pics de concentration et l'augmentation du débit des drains.

Une approche différente réalisée par [Garmouma* & Chevreuil, 1998] permet d'appréhender conjointement la dissipation de la simazine et de l'atrazine. Les auteurs indiquent une diminution de l'atrazine variant de 40 à 73 % des applications contre 40 à 44% pour la simazine. La simazine semble donc plus persistante.

Un état des lieux plus précis effectué à l'aide du modèle Hydrus 2D à l'échelle d'une parcelle expérimentale a été établi par [Suárez et al., 2013]. Les informations présentées par les auteurs permettent de préciser la répartition de la simazine entre les fractions dégradée, lixiviée ou adsorbée :

— 95,78% dégradé ;
— 4,19% adsorbée ;
— 0,03% lixivié.

Les résultats après calibration fournis par le modèle renseignent sur la partition de la fraction non dégradée dans la phase adsorbée. Ainsi sur l'ensemble de la fraction adsorbée, 36% sont adsorbées à l'équilibre contre 64% en non-équilibre.

Les données concernant le transfert de la simazine à l'échelle du bassin versant sont rares, en particulier pour la composante souterraine. Des estimations effectuées par [Garmouma et al., 1997]sur la base de suivis à l'exutoire d'un sous bassin versant de l'orgeval indiquent des quantités exportées de 0,18 à 0,3 % des apports.

Par ailleurs, [Freitas et al., 2008] soulèvent la question de la variabilité spatiale du transfert de simazine. Ils montrent que seulement 1% d'une surface traitée en pesticide peut contribuer à 30% des pertes d'un bassin versant.

# Annexe D

# Les principaux formalismes

## D.1 Adsorption à l'équilibre

L'adsorption est un des processus majeur dans le devenir des matières actives dans l'environnement. Le comportement entre une surface adsorbante et un soluté peut être décrit par un isotherme d'adsorption qui correspond à l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. Une classification des isothermes a ainsi été proposée par [Giles et al., 1960]. Elle repose sur la comparaison de la pente initiale de l'isotherme qui renseigne sur l'affinité des sites d'adsorption de l'adsorbant avec l'adsorba [Calvet, 1989].

Les équation les plus fréquement utilisées pour décrire les phénomènes d'adsorprion sont celle de Freundlich [Freundlich, 1906] et Langmuir [Langmuir, 1916].

### D.1.1 Formalisme de Freundlich

Le formalisme de Freudlich est généralement observé sur des surfaces hétérogènes [Calvet, 1989]. Il est décrit de la manière suivante :

$$Q_e = Kf \times C_e^{nf} \tag{D.1.1}$$

avec :

$Q_e$ **:** quantité adsorbée par unité de poid de sol $(mg.kg^{-1})$ ;

$C_e$ **:** concentration à l'équilibre $(mg.l^{-1})$ ;

$Kf$ **:** coefficient de Freundlich représente la capacité d'adsorption $\left(mg.^{1-nf}l^{nf}.kg^{-1}\right)$ ;

$nf$ : indice d'affinité de l'adsorbat (ici le pesticide) pour l'adsorbant (le sol) ;

**L'indice** d'affinité est souvent représenté dans léquation sous la forme (1/n).

### D.1.2 Le formalisme de Langmuir

Le formalisme de Langmuir est utilisé pour décrire un mécanisme d'adsorption sur une couche homogène avec une valeur seuil correspondant à la quantité maximale pouvant être adsorbée. L'équation est décrite de la manière suivante :

$$Qe = \frac{k \times K_l \times C_e}{1 + k \times C_e} \tag{D.1.2}$$

avec :

$Q_e$ **:** quantité d'asorbat adsorbée par unité de poid de sol $(mg.kg^{-1})$ ;

$C_e$ **:** concentration à l'équilibre $(mg.l^{-1})$ ;

$K_l$ et $k$ : coefficients de l'équation de Langmuir.

### D.1.3 Le Formalisme linéaire

Il arrive fréquemment que le coefficient de Freundliche (nf) soit proche de l'unité. Dès que l'indice (nf) est égal à 1 la relation peut être exprimée de manière linéaire :

$$Q_e = Kd \times C_e \tag{D.1.3}$$

avec :

$Kd$ **:** coefficent de partition liquide solide $(l.kg^{-1})$

La valeur de Kd est très variable en fonction de la molécule et des carctéristiques du sol. Afin de limitr la variabilité du kd, il est souvent pondéré à la fraction de carbone organique [Wauchope et al., 2002] :

$$K_{oc} = \frac{Kd}{F_{co}} \tag{D.1.4}$$

avec :

$K_{oc}$ **:** coefficent de partition liquide/solide pondéré à la fraction de carbone organique

$f_{co}$ **:** fraction de carbone organique $(gC.gsol^{-1})$

### D.1.4 Modèle à équilibre local et deux sites d'adsorption

Sur la base des formalismes linéaires et non linéaires des modèles à deux types de site d'adsorption ont été développés :

— une partie des sites suit une relation linéaire
— une autre partie suit une relation non-linéaire de type Freundlich.

Un formalisme de cette nature a été développé par [LeBoeuf & Weber, 1997] :

$$q_{e,T} = \sum_{i=1}^{k}(q_{e,L})i + \sum_{i=1}^{k}(q_{e,NL})i \ = \ K_{D,L}C_e + K_f C_e^n \tag{D.1.5}$$

avec :

$q_{e,T}$ **:** quantité totale adsorbée par unité de masse de sorbant ($\mu g.g^{-1}$) ;

$q_{e,L}$ **:** quantité adsorbée de manière linéaire par unité de masse de sorbant ($\mu g.g^{-1}$) ;

$q_{e,NL}$ **:** quantité adsorbée de manière non-linéaire par unité de masse de sorbant ($\mu g.g^{-1}$) ;

$K_{D,L}$ **:** somme des coefficients de distribution des sites d'adsorption linéaire ($l.g^{-1}$) ;

$C_e$ **:** concentration à l'équilibre ($\mu g.l^{-1}$) ;

$K_{f,}n$ **:** coefficient de Freundlich ($(mg/g)(l/mg)^n$).

Sur une approche similaire, un modèle à deux sites avec l'équation de Langmuir a été proposé par [Vieth & Sladek, 1965] :

$$q_{e,T} = \sum_{i=1}^{k}(q_{e,L})i + \sum_{i=1}^{k}(q_{e,NL})i \ = \ K_{D,L}C_e + \frac{Q_a^0 \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \tag{D.1.6}$$

avec :

$Q_a^0$ **:** facteur capacitif de la partie non linéaire ($\mu g.g^{-1}$) ;

$b$ **:** coefficient de Langmuir associé à l'énergie du site d'adsorption ($l.\mu g^{-1}$).

## D.2 L'adsorption en non-équilibre

Le formalisme associé à l'adsorption en non équilibre est basé sur une cinétique d'ordre 1. L'adsorption en non-équiibre est généralement associée à l'adsorption à l'équilibre avec deux sites d'adsorption : l'un à l'équilibre l'autre en non-équilibre.

### D.2.1 Adsorption en non équilibre associée au formalisme linéaire

Sur la base des travaux de [Valocchi, 1985, Van Genuchten & Wagenet, 1989] le modèle suivant a été établi :

$$S_L = Kd \times C_e \tag{D.2.1}$$

$$\frac{\partial S_{ne}}{\partial t} = \alpha_{ne} \times [(1 - F) \times Kd - S_{ne}] \tag{D.2.2}$$

avec :

$S_L$ **:** concentration dans la phase solide sur les sites adsorbés à l'équilibre de manière linéaire $(g.g^{-1})$ ;

$Kd$ **:** coefficent de partition liquide solide $(cm^3.g^{-1})$ ;

$S_{ne}$ **:** concentration dans la phase solide sur les sites d'adsorption en non-équilibre $(g.g^{-1})$

$F$ **:** fraction de site où l'adsorption est de type linéaire ;

$\alpha_{ne}$ **:** concente de cinétique d'ordre 1 $(s^{-1})$

Cette approche est utilisée dans différents modèles dont
Hydrus-2D [van Genuchten et al., 2012].

### D.2.2 Adsorption en non équilibre associée au formalisme non-linéaire

Sur une approche similaire au précédent formalisme, une formulation a été mise en place avec la relation de Freundlich dans le cadre du modèle PEARL[Leistra et al., 2001] :

$$S_{eq} = K_{F,eq} \times \left(\frac{C_L}{C_{L,R}}\right)^N \tag{D.2.3}$$

$$\frac{\partial S_{ne}}{\partial t} = \alpha_{ne} \times \left[K_{F,ne} \times \left(\frac{C_L}{C_{L,R}}\right)^N - S_{ne}\right] \tag{D.2.4}$$

avec :
$S_{eq}$ : concentration en pesticide dans la phase sorbée à l'équilibre $(kg.kg^{-1})$
$K_{F,eq}$ : coefficient de Freundlich pour la phase adsorbée à l'équilibre $(m^3.kg^{-1})$
$C_L$ : concentration dans la phase liquide $(kg.m^{-3})$
$C_{L,R}$ : concentration de référence dans la phase liquide $(kg.m^{-3})$
$N$ : coefficent de Freundlich
$K_{F,ne}$ : coefficient de Freundlich pour la phase adsorbée en non-équilibre $(m^3.kg^{-1})$
$\alpha_{ne}$ : coefficient de désorption $(jour^{-1})$
$S_{ne}$ : concentration en pesticide dans la phase sorbée en non-équilibre $(kg.kg^{-1})$
$t$ : temps $(jour)$

Bien que très rigoureux, ce formalisme est difficile à mettre en oeuvre et nécessite une dicrétisation pour ne pas avoir d'instabilités numériques (Van des Berg com pers., 2012).

### D.2.3 Formalisme avec des cinétiques rapides et lentes

Sur la base des travaux de [Pignatello & Xing, 1996], [Larocque et al., 1998]ont développé un formalisme basé sur deux cinétiques d'adsorption pour simuler l'adsorption en non-équilibre :

$$Mp_{ads,neq} = Mp_{site,eq}\,[1 - \exp(-k_{ads} \times f_{co} \times t)] \tag{D.2.5}$$

$$M_{des,neq} = M_{ads,neq}\,[1 - \exp(-k_{des} \times f_{co} \times t)] \tag{D.2.6}$$

avec :

$Mpsite, eq$ **:** masse de pesticide sur les site adsorbée à l'équilibre, en formalisme linéaire ($\mu g$) ;

$Mpads, neq$ **:** masse de pesticide adsorbée dans la phase en non-équilibre ($\mu g$) ;

$Mpdes, neq$ **:** masse de pesticide désorbée depuis la phase en non-équilibre ($\mu g$) ;

$kads$ **:** constante de cinétique d'adsorption en non-équilibre ($jour^{-1}$) ;

$kdes$ **:** constante de cinétique de désorption en-non équilibre ($jour^{-1}$) ;

$fco$ **:** fraction de carbone organique ($gC.g\,sol^{-1}$).

Ce formalisme simplifié permet de décrire des phénomènes d'adsorption en non-équilibre sans avoir à renseigner de paramètres associés à la géométrie des sites d'adsorption, comme la fraction de site dédiée aux mécanismes en non-équilibre.

Il exsite également des formlismes qui prennent en compte l'effet du pH dans l'adsoprtion de ceraines molécules [Leistra et al., 2001, Malone et al., 2004a, Wauchope et al., 2004]. Ils ne seront pas détaillé ici.

## D.3 Résidus liés

La prise ne compte de la formation de résidus liés et de stabilisation des molécules a été réalisé sur la base d'une cinétiqued'ordre un. Cette formlisation a été développée dans le cadre du modèle RZWQM

par [Malone et al., 2004a, Wauchope et al., 2004].

$$\frac{dC_s^{bound}}{dt} = k_{bind} \times C_w = \frac{ln2}{H_{bind}} \times C_w \tag{D.3.1}$$

avec :

$C^s_{bound}$ **:** concentration de résidus liés ($\mu g.g^{-1}$) ;

$k_{bind}$ **:** constante cinétique de liaison irréversible (jour-1) ;

$H_{bind}$ **:** demie vie des molécuels sous forme de résidus liés ($jour$) ;

$C_w$ **:** concentration dans la phase liquide ($\mu g.l^{-1}$).

Jusqu'à présent ce formalisme n'a pas été évalué à partir de données expériementales dans le cadre de l'utilisation et de l'évaluation du modèle RZWQM [Wauchope et al., 2004, Malone et al., 2004a, Sabbagh et al., 2007].

# D.4 Dégradation

## D.4.1 Cinétique d'ordre 1

Le formalime le plus largement répendu pour modéliser la dégradation des pesticides est basé sur un modèle cinétique de première ordre [Carsel et al., 1985, Soulas, 1985, Leistra et al., 2001, Jarvis et al., 1997, Hutson & Wagenet, 1992] :

$$\frac{dC}{dt} = -k \times C \tag{D.4.1}$$

$$k = \frac{ln2}{DT50} \tag{D.4.2}$$

avec :
$C$ : concentration en pesticide ($\mu g.g^{-1}$) ;
$k$ : constante de dégrdation d'ordre 1 ($jour^{-1}$) ;
$DT50$ : temps de demie-vie ($jour$).

La DT50 correspond à la durée nécessaire pour dégradée 50% de la concentration en pesticide initiale.

La durée de demi-vie est déterminée à partir d'ajustements statistiques sur des mesures en laboratoire [Beulke & Brown, 2001]. L'ajustement réalisé est généralement de type exponentiel, mais d'autres méthodes sont utilisée, comme l'ajustement polynomial [Beulke & Brown, 2001]. Bien que cette formulation soit facile à implémenter dans les modèles, elle ne prend pas en compte la dynamique des populations microbiennes comme, la phase de latence, la mortalité ou le renouvellement des microorganismes. Cependant, les effets sur la dégradation de la température peuvent être pris en compte via :

— la loi d'Arrhénius [Leistra et al., 2001]
— la méthode du Q10 [EFSA, 2007].

De la même manière, les effets de la teneur en eau peuvent être intégrés dans le formalisme par :

— la relation empirique de Walker [Walker & Zimdahl, 1981]utilisée dans RZWQM [Wauchope et al., 2004]
— la relation empirique de Hudson et Wagenet utilisée dans le modèle LEACHM [Hutson & Wagenet, 1989].

## D.4.2 Modèle de Gompertz

Sur la base du modèle de Gompertz est initialement utilisé en écologie animale pour décrire des cinétiques de croissance, [Soulas, 1993, El Sebai et al., 2007, El Sebai et al., 2010], ont modifié le formalisme pour simuler les cinétiques de dégradation :

$$y = A \times \exp\left[-\exp\left[1 + k \times exp(1) \times (\lambda - t)/A\right]\right] \tag{D.4.3}$$

avec :

$y$ : quantité de pesticide minéralisée (%) ;

k : taux maximalde minéralisation ($jour^{-1}$) ;

A : quantité maximale de pesticide minéralisable (%) ;

$\lambda$ : temps de latence (h).

Cette formulation permet de prendre en compte la dynamique de la biomasse microbienne en particulier son taux de renouvellement ou celui de la matière organique.

### D.4.3 Cinétique de Monod

Un modèle plus complexe, basé sur une cinétique de Monod est proposé par [Cheyns et al., 2010] :

$$\frac{dX}{dt} = \left(\mu_m \times \frac{C_l}{Ks + C_l}\right) X - k_{decay} \times X \tag{D.4.4}$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{Y} \times \left(\mu_m \times \frac{C_l}{Ks + C_l}\right) \times X \tag{D.4.5}$$

avec :

$X$ : masse de la biomasse qui dégrade le pesticide ($mg.l_{tot}^{-1}$) ;

$C_l$ : concentration de pesticide dans la phase liquide ($mg.l^{-1}$) ;

$\mu_m$ : taux de croissance de la masse microbienne ($jour^{-1}$) ;

$k_{decay}$ : taux de mortalité de la biomasse microbienne ($jour^{-1}$) ; ;

$Ks$ : constante de demi-saturation ($mg.l_{liq}^{-1}$)

$Y$ : le rendement (quantité de biomasse formée par quantité de pesticide dégradé)

Ce modèle a été évalué sur colonne de sol et donne des résultats de meilleure qualité que les formalismes de type cinétique d'ordre 1 [Cheyns et al., 2010]. Cependant cette formulation nécessite d'une un nombre plus important de paramètres à renseigner.

## D.5 Transfert de l'eau et des solutés

Les formalismes utilisés pour décrire le transfert de l'eau et des solutés sont fondamentaux pour prédire le comportement des pesticides dans le sol.

## D.5.1 Transfert hydrique

Dans le cadre du transfert hydrique deux grandes familles de formalismes se distinguent :
— conceptuels ;
— mécanistiques.

### D.5.1.1 Le formalisme conceptuel

Il consiste à décrire le sol comme une succession de réservoirs. Suite à un apport d'eau par précipitation ou irrigation, le réservoir suppérieur se remplit jusqu'à atteindre son seuil maximal (généralement la capacité au champ), puis un drainage est généré vers la couche inférieure. Chaque réservoir est caractérisé par :
— l'humidité à la capacité au champ ;
— l'humidité au point de flétrissement ;
— l'humidité résiduelle ;
— la densité apparente[Carsel et al., 1985, Nicholls et al., 2000, Klein et al., 1997].
Cette formulation à été très largement utilisée dans les premiers modèles de transfert comme PRZM ou LEACHM [Carsel et al., 1985, Hutson & Wagenet, 1989]. Elle a l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre et nécéssite peu de paramètres en entrée du modèle.

### D.5.1.2 Les formalismes mécanistiques

Les modèles mécanistiques existants décrivent une partie ou la totalité du transfert hydrique dans le sol à partir de l'équation de Richards

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z}+1\right)\right] - S \tag{D.5.1}$$

avec :

z : coordonnées verticales $[L]$

$\theta$ : teneur en eau volumique $[L^3.L^{-3}]$

K : conductivité hydraulique en milieu non saturé $[L.T^{-1}]$

h : charge hydraulique $[L]$

S : terme puit $[T^{-1}]$ [Simunek et al., 2003].

Les formalismes se distinguent ensuite en fonction de la présence ou non d'une porosité multiple.

#### Modèles à double porosité

Les modèles à double porosité reposent sur le concept d'eau mobile et immobile. Le transfert s'effectue entre les agrégats ou dans la macroporosité [Simunek et al., 2003]. L'équation de Richards devient alors [Gärdenäs et al., 2006] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z}+1\right)\right] - S_f - \Gamma_w \\ \frac{\partial \theta m}{\partial t} &= -S_m + \Gamma_w \end{aligned} \tag{D.5.2}$$

avec :

les indices f et m pour les deux régions, micro et macroporosité ;

Sf et Sm termes puits pour les deux régions $[T^{-1}]$ ;

$\Gamma w$ **:** taux de transfert entre la micro et macro porosité$[T^{-1}]$.

$$\Gamma_w = \alpha_w \times (h_f - h_m) \tag{D.5.3}$$

avec :

$\alpha_w$ : coefficient de transfert de masse d'ordre 1 ;

$h_f eth_m$ : charge hydraulique dans la microporosité et macroporosité [Gärdenäs et al., 2006].

Cette approche est utilisée dans le modèle macro(V5.0) et le modèle Hydrus-2D [Larsbo & Jarvis, 2003, van Genuchten et al., 2012].

Dans cette configuration le poteniel capillaire est négligé et le tranfert dans la macroporosité se fait uniquement de façon gravitaire.

#### Modèles à double perméabilité

Dans le cas des modèles à double perméabilité, on considère que l'équation de Richards s'applique dans les deux domaines de porosité (macro et microporosité). L'équation devient alors [Gärdenäs et al., 2006] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left[K_f(h)\left(\frac{\partial h_f}{\partial z}+1\right)\right] - S_f - \frac{\Gamma_w}{W} \\ \frac{\partial \theta m}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left[K_m(h)\left(\frac{\partial h_m}{\partial z}+1\right)\right] - S_m + \frac{\Gamma_w}{1-W} \end{aligned} \tag{D.5.4}$$

avec :

W : rapport du volume des macropore sur le volume total.

Cette approche est utilisée dans le modèle Hydrus [van Genuchten et al., 2012].

## D.5.2 Le transfert des solutés

### D.5.2.1 L'équation de convection dispersion

Dans les modèles mécanistiques l'équation du transfert des solutés est basée sur l'équation de convection-dispersion :

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\rho S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D_z \frac{\partial c}{\partial z}\right) - \frac{\partial qc}{\partial z} - \phi \tag{D.5.5}$$

avec :

C : concentration dans la phase liquide $[M.L^{-3}]$ ;

s : oncentration dans la phase solide $[M.M^{-1}]$ ;

$\rho$ **:** masse volumique du sol $[M.L^{-3}]$ ;

$D_z$ **:** dispersivité $[L^2.T^{-1}]$ ;

$\phi$ **:** terme puit associé à la dégrdation $[M.L^{-3}.T^{-1}]$.

L'équation de convection dispersion est ensuite déclinée en fonction du type de formalisme utilisé pour les modèles à porosité multiple présentés précédement.

#### D.5.2.2 Approche conceptuelle de l'équation de convection-dispersion

Dans le cas des modèles à réservoir le transfert par convection peut être approché par le principe de céllule de mélange. En régime d'infiltration, le soluté se déplaçant de la couche i-1 à la couche i est supposé se mélanger de manière homogène avec le soluté contenu dans la couche i. Il s'équilibre avant de poursuivre sa descente dans le profil. Cette représentation discrète génère un phénomène de dispersion du soluté qui dépend de l'épaisseur des couches de mélange. [Van Der Ploeg et al., 1995]ont montré que cette représentation donne les mêmes résultats que le modèle dispersif convectif classique à condition que l'épaisseur des couches soit égale à 2 fois la longueur de dispersivité [Valé, 2006].

Il existe d'autres formalismes associés au prélèvement racinaire par la plante, à la volatilisation, à l'interception foliaire ou à la photodégrdation, mais ils ne seront pas détaillés dans cette thèse.

# Annexe E

# Rendement moyen du maïs irrigué et non irrigué en Seine-et-Marne

| Géographie | 77 - Seine-et-Marne | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
| Maïs | 79 | 55 | 77 | 71 | 77 | 80 | 77 | 80 | 95 | 86 | 100 | 100 | 91 | 89 | 74 | 96 | 100 | 92 | 107 | 95 | 97 | 108 | 111 | 96 |
| Maïs irrigué | | | | | | | | | | | | 105 | 92 | 100 | 90 | 100 | 100 | 100 | 113 | 100 | 102 | 110 | 115 | 100 |
| Maïs non irrigué | | | | | | | | | | | | 100 | 91 | 87 | 72 | 95 | 100 | 91 | 107 | 95 | 97 | 108 | 110 | 96 |

Table E.1 – Rendement moyen du maïs irrigué et non irrigué en Seine et Marne [DRIAAF, 2010]

# Annexe F

# Tests de sensibilité de la simazine et du chlortoluron

| Test | Matière active | Pertes par lixiviation (%) | Dégradation (%) | Stock non dégradé (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ratio 10 | SIMAZINE | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ratio 100 | | -20.25 | -17.25 | 99.49 |
| Ratio 1000 | | -22.68 | -19.66 | 113.47 |
| KOC ×2 | | -79.77 | 0.14 | 7.95 |
| KOC ÷2 | | 181.47 | -1.72 | -10.36 |
| DT50 ×2 | | 302.44 | -17.16 | 63.67 |
| DT50 ÷2 | | -85.95 | 9.41 | -44.27 |
| SOL 1 | | 563.89 | -9.28 | -100.00 |
| SOL 2 | | -61.28 | 0.97 | 1.29 |
| Initialisation stock initial | | 31.42 | 19.72 | 56.16 |
| Test référence du maïs | | -2.91 | 0.12 | -0.55 |

Table F.1 – Test de sensibilité de la simazine sur le long terme ; résultats exprimés en pourcentage de variation par rapport à la simulation de référence.

| Test | Matière active | Pertes par lixiviation (%) | Dégradation (%) | Stock dégradé (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ratio 10 | CHLORTOLURON | 0.00 | 0,00 | 0.00 |
| Ratio 100 | | -2.19 | -2.46 | 17,02 |
| Ratio 1000 | | -2.19 | -2,.46 | 17.11 |
| KOC ×2 | | -85.70 | -0.46 | 3.42 |
| KOC ÷2 | | 509.55 | 0.64 | -5.11 |
| DT50 ×2 | | 496.65 | -6.94 | 47.98 |
| DT50 ÷2 | | -64.94 | 5.20 | -36.30 |
| SOL 1 | | 10499.89 | -1.47 | -100.00 |
| SOL 2 | | -92.65 | 0.00 | 0.14 |
| Initialisation stock initial | | 1.97 | 1.15 | 6.39 |
| Test référence du maïs | | -5.56 | -0.03 | 0.19 |

TABLE F.2 – Test de sensibilité du chlortoluron sur le long terme ; résultats exprimés en pourcentage de variation par rapport à la simulation de référence.

# Annexe G

# Comparaison des simuations à long terme avec des données locales dans le bassin de l'Orgeval

### G.0.3 Comparaison à des données locales du Mélachez

Un premier bilan est effectué à l'échelle annuelle sur le bassin versant du Mélachez, sous bassin versant des Avenelles d'une surface de 7 $km^2$. La comparaison est effectué sur la base du flux annuel de pesticide exporté du bassin versant. Ces estimations ont été réalisées par [Garmouma et al., 1997] sur la base de concentrations ponctuelles. De par les hypothèses effectuées, la comparaison à des données plus locales à un pas de temps mensuel n'est effectuée qu'à titre indicatif. Aucune conclusion quantitative ne peut être réalisée. L'ensemble des observations et simulations est résumé dans le tableau G.1. Le résultat de simulation de la simazine n'est pas présenté pour 1992, car il n'y a pas d'apport en simazine recensée cette année là dans les résultats extraits de la base APOCA.

Les pertes annuelles en atrazine simulées avec les paramètres court terme (DT50 26 jours) par le modèle apparaissent nettement inférieures aux observations. La forte sous-estimation des simulations peut être attribuée au stock initial considéré nul et à la forte dégradation associée à la DT50 choisie pour l'atrazine. En revanche les pertes simulées avec la DT50 à 49 jours sont nettement plus proches des observations.

Malgré la présence d'une seule année de comparaison, les quantités exportées simulées en simazine semblent du même ordre de grandeur que les observations. Ce constat est également valable pour l'isoproturon. Ces résultats semblent indiquer que les quantités exportées simulées par le modèle sont cohérentes avec les ordres de grandeur observés pour la simazine et l'isoproturon.

| | Atrazine (% des apports) | | | Simazine (% des apports) | | Isoproturon (% des apports) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Année | obs. | sim. DT50 26 jours | sim. DT50 49 jours | obs. | sim. | obs | sim |
| 1992 | 0.085 | 0.0009<br>0.008 | 0.021<br>0.019 | 0.18 | _ | 0.035 | 0.032<br>0.027 |
| 1993 | 0.28 | 0.041<br>0.047 | 0.147<br>0.177 | 0.3 | 0.142<br>0.136 | 0.083 | 0.116<br>0.133 |

TABLE G.1 – Quantités annuelles exportées observées et simulées pour le sous bassin versant de Mélarchez (noir blé ; rouge maïs)

### G.0.4 Comparaison aux sorties de drain

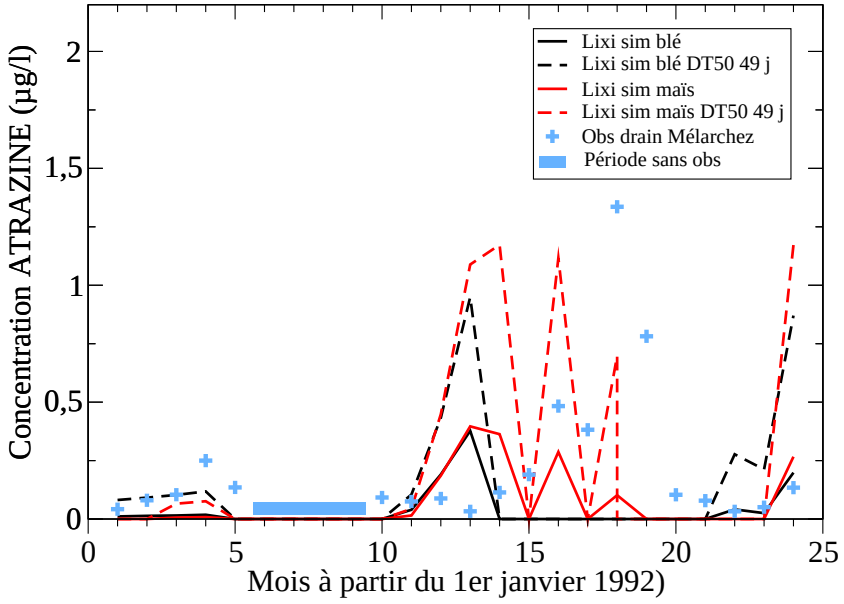
Dans cette partie nous confrontons les résultats du modèle à un suivi mensuel de la concentration en atrazine et simazine à la sortie d'un collecteur de drainage réalisé par [Garmouma et al., 1997] en 1992 et 1993. Dans un souci de cohérence avec les quantités appliquées sur le petit bassin versant, les doses appliquées ont été définies à partir des pratiques moyennes effectuées sur parcelle de maïs fournies par la base de données APOCA. Le calendrier d'application est le même que celui utilisé pour l'ensemble du bassin des Avenelles, mais les doses sont celles pratiquées à la parcelle. L'ensemble des données sont présentées dans la figure G.1.

La confrontation de la simulation avec les observations en atrazine indiquent une sous-estimation des niveaux de concentration pour une DT50 de 26 jours alors que les résultats obtenus avec une DT 50 de 49 jours sont plus proches des observations. Dans les deux cas de figure la dynamique mensuelle ne semble pas être reproduite. Le même constat peut être fait pour la simazine.

La différence dans la dynamique des concentrations simulées et observées peut être attribuable :

— au contraste entre le calendrier d'application fourni par la base APOCA et les traitements réels ;
— aux caractéristiques du sol de la parcelle par rapport aux paramètres choisis dans la simulation.

Ces résultats mettent en avant les limites atteintes par l'approche simplifiée à l'échelle du bassin. En effet les hypothèses réalisées pour l'ensemble du bassin ne sont pas valables à une échelle locale. Malgré ce biais, les niveaux de concentrations obtenus pour l'atrazine et la simazine semblent tout de même encourageants.



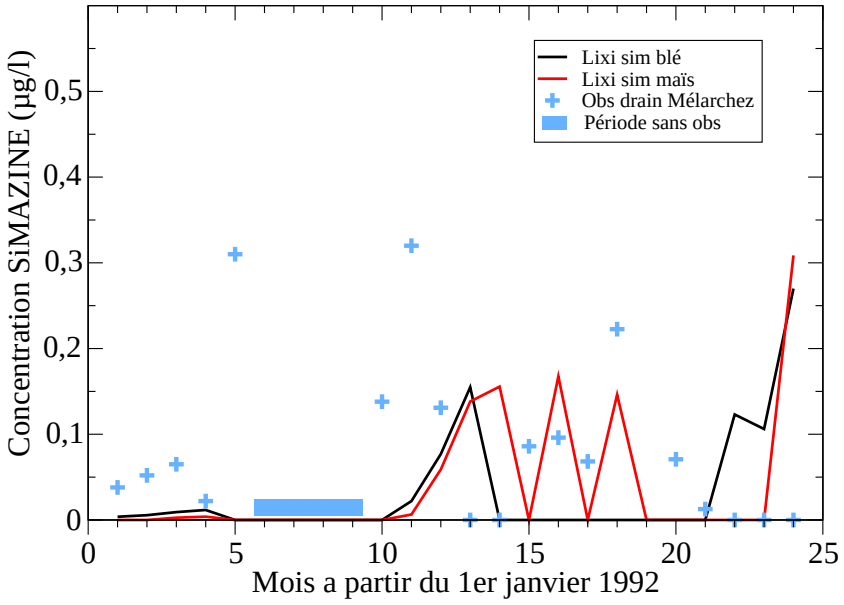




FIGURE G.1 – Evolution des concentrations mensuelles simulées et observées dans un collecteur de drain du bassin du mélachez entre 1992 et 1993 ; A) l'atrazine ; B) la simazine (blé noir ; maïs rouge)

## G.1 Concentration annuelle moyenne en Atrazine, Simazine et DEA simulée et osbervée à l'exutoire du bassin versant de Choqueuse

| Molécule | Obs ($\mu g/l$) | Sim ($\mu g/l$) | |
|---|---|---|---|
| | | blé | maïs |
| ATRAZINE DT50 (26 j) | 1.34 | **0.107** | 0.141 |
| DEA | 0.302 | **0.810** | 1.001 |
| SIMAZINE | 0.119 | **0.650** | 0.752 |
| ATRAZINE DT50 (49 j) | 1.34 | **0.834** | 1.053 |
| DEA | 0.302 | **1.370** | 1.383 |

TABLE G.2 – Comparaison des concentrations simulées avec deux DT50 différentes de l'atrazine en comparaison avec les concentration moyennes observées en Atrazine, DEA et Simazine à l'exutoire du bassin de Choqueuse de février 1999 à janvier 2000

# Bibliographie


[Aden & Diekkrüger, 2000] Aden, K. & Diekkrüger, B. (2000). Modeling pesticide dynamics of four different sites using the model system SIMULAT. *Agricultural Water Management*, 44(1), 337–355.

[AGRESTE, 2013] AGRESTE (2013). AGRESTE la statistique, l evaluation et la prospective agricole.

[Akkal-Corfini et al., 2010] Akkal-Corfini, N., Morvan, T., Menasseri-Aubry, S., Bissuel-Bélaygue, C., Poulain, D., Orsini, F., & Leterme, P. (2010). Nitrogen mineralization, plant uptake and nitrate leaching following the incorporation of (15N)-labeled cauliflower crop residues (brassica oleracea) into the soil : a 3-year lysimeter study. *Plant and Soil*, 328(1-2), 17–26.

[Alexander, 1981] Alexander, M. (1981). Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, 211(4478), 132–138.

[Alletto et al., 2008] Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., & Coquet, Y. (2008). Temperature and water pressure head effects on the degradation of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole in a loamy soil under two tillage systems. *Environmental Pollution*, 156(3), 678–688.

[Alletto et al., 2012] Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., & Coquet, Y. (2012). Variability of retention process of isoxaflutole and its diketonitrile metabolite in soil under conventional and conservation tillage. *Pest Management Science*, 68(4), 610–617.

[Alletto et al., 2013] Alletto, L., Benoit, P., Bolognési, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., & Barriuso, E. (2013). Sorption and mineralisation of s-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research*, 128, 97–103.

[Alletto et al., 2006] Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., & Bergheaud, V. (2006). Effects of temperature and water content on degradation of isoproturon in three soil profiles. *Chemosphere*, 64(7), 1053–1061.

[Alletto et al., 2010] Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Heddadj, D., & Barriuso, E. (2010). Tillage management effects on pesticide fate in soils. a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30(2), 367–400.

[Altfelder et al., 2000] Altfelder, S., Streck, T., & Richter, J. (2000). Nonsingular sorption of organic compounds in soil : The role of slow kinetics. *Journal of Environmental Quality*, 29(3), 917–925.

[Aly & Dauterman, 1992] Aly, M. & Dauterman, W. C. (1992). Bioavailability, biological activity and characterization of bound residues of fenvalerate in wheat. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 27(3), 223–233.

[Amalric et al., 2008] Amalric, L., Mouvet, C., Pichon, V., & Bristeau, S. (2008). Molecularly imprinted polymer applied to the determination of the residual mass of atrazine and metabolites within an agricultural catchment (brévilles, france). *Journal of Chromatography A*, 1206(2), 95–104.

[Arias-Estevez et al., 2008] Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.-C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4), 247–260.

[Armstrong et al., 2000] Armstrong, A., Aden, K., Amraoui, N., Diekkrüger, B., Jarvis, N., Mouvet, C., Nicholls, P., & Wittwer, C. (2000). Comparison of the performance of pesticide-leaching models on a cracking clay soil : results using the brimstone farm dataset. *Agricultural Water Management*, 44(1), 85–104.

[ATE, 2014] ATE (2014). ECOPHYTO 2018.

[Bacchi et al., 2009] Bacchi, A., Habets, F., Blanchoud, H., Guigon-Moreau, E., Ledoux, E., & Viennot, P. (2009). *Modélisation des transferts de pesticides dans la zone-non-saturée*. PIREN seine.

[Bach et al., 2010] Bach, M., Letzel, M., Kaul, U., Forstner, S., Metzner, G., Klasmeier, J., Reichenberger, S., & Frede, H. G. (2010). Measurement and modeling of bentazone in the river main (germany) originating from point and non-point sources. *Water Research*, 44(12), 3725–3733.

[Baer, 1996] Baer, U. (1996). *Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ*. PhD thesis, INA PARIS GRIGNON, Paris.

[Bahrouni, 2010] Bahrouni, H. (2010). *Caractérisation de l'efficacité technique des systèmes de pulvérisation et des pertes de pesticides appliqués aux cultures basses dans les régions méditerranéennes : cas de la Tunisie*. PhD thesis, Centre International d'Etudes Supérieures en Sciences Agronomique'Montpellier SupAgro'/INAT-Tunisie.

[Bailey et al., 1974] Bailey, G. W., Swank, R. R., & Nicholson, H. P. (1974). Predicting pesticide runoff from agricultural land : A conceptual model1. *Journal of Environment Quality*, 3(2), 95.

[Bailey & White, 1964] Bailey, G. W. & White, J. L. (1964). Soil-pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 12(4), 324–332.

[Bailey & White, 1970] Bailey, G. W. & White, J. L. (1970). Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soi. *Residue reviews*, 32, 29–92.

[Baran et al., 2008] Baran, N., Lepiller, M., & Mouvet, C. (2008). Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (trois fontaines, france) : Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *Journal of Hydrology*, 358(1–2), 56–69.

[Barra et al., 2000] Barra, R., Vighi, M., Maffioli, G., Di Guardo, A., & Ferrario, P. (2000). Coupling SoilFug model and GIS for predicting pesticide pollution of surface water at watershed level. *Environmental Science & Technology*, 34(20), 4425–4433.

[Barriuso et al., 2008] Barriuso, E., Benoit, P., & Dubus, I. G. (2008). Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil : Magnitude, controlling factors and reversibility. *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1845–1854.

[Barriuso & Houot, 1996] Barriuso, E. & Houot, S. (1996). Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biology & Biochemistry*, 28(10-11), 1341–1348. WOS :A1996WD81500009.

[Barriuso et al., 1992] Barriuso, E., Koskinen, W., & Sorenson, B. (1992). Modification of atrzine desorption during field incubation experiments. *Science of The Total Environment*, 123–124, 333–344.

[Barriuso et al., 2000] Barriuso, E., Soulas, G., & Schiavon, M. (2000). Rétention et dégradation des pesticides dans le sol. *Hydrogéologie*, 1(1), 49–56.

[Beaudoin et al., 2008] Beaudoin, N., Launay, M., Sauboua, E., Ponsardin, G., & Mary, B. (2008). Evaluation of the soil crop model STICS over 8 years against the “on farm” database of bruyères catchment. *European Journal of Agronomy*, 29(1), 46–57.

[Bedos et al., 2002] Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., & Gabrielle, B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants : overview. *Agronomie*, 22(1), 21–33. WOS :000174380500002.

[Bellier, 2013] Bellier, S. (2013). *Modélisation de la contamination nitrique de la nappe des calcaires de Champigny. Application à la protection des captages prioritaires de la fosse de Melun et de la basse vallée de l'Yerres.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.

[Bending & Rodriguez-Cruz, 2007] Bending, G. D. & Rodriguez-Cruz, M. S. (2007). Microbial aspects of the interaction between soil depth and biodegradation of the herbicide isoproturon. *Chemosphere*, 66(4), 664–671.

[Benoit et al., 2000] Benoit, P., Barriuso, E., Bergheaud, V., & Etiévant, V. (2000). Binding capacities of different soil size fractions in the formation of herbicide-bound residues. *Agronomie*, 20(5), 505–512.

[Benoit et al., 1996] Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., & Calvet, R. (1996). Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d). *European Journal of Soil Science*, 47(4), 567–578.

[Benoit et al., 2008] Benoit, P., Madrigal, I., Preston, C. M., Chenu, C., & Barriuso, E. (2008). Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *European Journal of Soil Science*, 59(2), 178–189.

[Besse-Hoggan et al., 2009] Besse-Hoggan, P., Alekseeva, T., Sancelme, M., Delort, A.-M., & Forano, C. (2009). Atrazine biodegradation modulated by clays and clay/humic acid complexes. *Environmental Pollution*, 157(10), 2837–2844.

[Beulke & Brown, 2001] Beulke, S. & Brown, C. (2001). Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6), 558–564.

[Billen et al., 2007] Billen, G., Garnier, J., Némery, J., Sebilo, M., Sferratore, A., Barles, S., Benoit, P., & Benoît, M. (2007). A long-term view of nutrient transfers through the seine river continuum. *Human activity and material fluxes in a regional river basin : the Seine River watershed Seine Special Issue*, 375(1–3), 80–97.

[Billy et al., 2010] Billy, C., Billen, G., Sebilo, M., Birgand, F., & Tournebize, J. (2010). Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(1), 108–117.

[Billy et al., 2013] Billy, C., Birgand, F., Ansart, P., Peschard, J., Sebilo, M., & Tournebize, J. (2013). Factors controlling nitrate concentrations in surface waters of an artificially drained agricultural watershed. *Landscape Ecology*, 28(4), 665–684.

[Blanchoud, 2011] Blanchoud, H. (2011). *Les pesticides dans le bassin de la Seine Comprendre les origines et le transfert des pesticides pour en evaluer l'impacte sur l'homme et l'environnement.* AESN 14.

[Blanchoud et al., 2011] Blanchoud, H., Barriuso, E., Bergheaud, V., Schott, C., Tournebize, J., Nicola, L., Tallec, G., Laverman, A., & Habets, F. (2011). : Piacenza (Italy).

[Blanchoud et al., 2009] Blanchoud, H., Bergheaud, V., Nicola, L., Vilain, G., Bardet, S., Tallec, G., Botta, F., Barriuso, E., Schott, C., Laverman, A., Habets, F., Ansart, P., Desportes, A., & Chevreuil, M. (2009). *Transfert de pesticides dans le systeme sol nappe riviere Etude du comportement de l'atrazine et de l'isoproturon dans le bassin versant de l'Orgeval.* PIREN seine.

[Blanchoud et al., 2008] Blanchoud, H., Tallec, G., Barriuso, E., Schott, C., Laverman, A., Habets, F., & Chevreuil, M. (2008). *Projet d'etude de la contamination par les pesticides d'eaux de rivieres et de nappes au niveau du bassin versant de l'Orgeval.* PIREN seine.

[Blanco et al., 2009] Blanco, M., Zamora, D., Planells, J., & Mulero, R. (2009). Analytical control of adjuvants in herbicide formulations by NIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(3), 839–844.

[Bobé et al., 1997] Bobé, A., Coste, C. M., & Cooper, J.-F. (1997). Factors influencing the adsorption of fipronil on soils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 45(12), 4861–4865.

[Boesten, 1990] Boesten, J. (1990). Influence of solid liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide soil systems. *Pesticide Science*, 30(1), 31–41. WOS :A1990ED97600004.

[Boesten et al., 1997] Boesten, J., Helweg, A., Businelli, M., Bergstrom, L., Schaefer, H., Delmas, A., Kloskowski, R., Walker, A., Travis, K., & Smeets, L. (1997). Soil persistence models and EU registration.

[Boesten & van der Linden, 1991] Boesten, J. J. T. I. & van der Linden, A. M. A. (1991). Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *Journal of Environment Quality*, 20(2), 425.

[Boithias et al., 2011] Boithias, L., Sauvage, S., Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.-L., & Sánchez Pérez, J. M. (2011). Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the save river agricultural catchment during floods. *Journal of Hazardous Materials*, 196(0), 210–219.

[Boivin, 2003] Boivin, A. (2003). *Disponibilité Spatio-temporelle et Transfert des pesticides dans les Sols.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

[Boivin et al., 2005] Boivin, A., Cherrier, R., & Schiavon, M. (2005). A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61(5), 668–676.

[Bolan & Baskaran, 1996] Bolan, N. & Baskaran, S. (1996). Biodegradation of 2,4-d herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils. *Soil Research*, 34(6), 1041–1053.

[Bollag et al., 1992] Bollag, J.-M., Myers, C. J., & Minard, R. D. (1992). Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Science of The Total Environment*, 123–124, 205–217.

[Boogaard et al., 2013] Boogaard, H., Wolf, J., Supit, I., Niemeyer, S., & van Ittersum, M. (2013). A regional implementation of WOFOST for calculating yield gaps of autumn-sown wheat across the european union. *Field Crops Research*, 143, 130–142.

[Borggaard & Gimsing, 2008] Borggaard, O. K. & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters : a review. *Pest Management Science*, 64(4), 441–456.

[Bouseba et al., 2009] Bouseba, B., Zertal, A., Beguet, J., Rouard, N., Devers, M., Martin, C., & Martin-Laurent, F. (2009). Evidence for 2,4-d mineralisation in mediterranean soils : impact of moisture content and temperature. *Pest Management Science*, 65(9), 1021–1029.

[Bowman, 1991] Bowman, B. T. (1991). Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plainfield sand using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(5), 573–579.

[Brisson, 1999] Brisson, N. (1999). An analytical solution for the estimation of the critical available soil water fraction for a single layer water balance model under growing crops. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2(2/3), 221–231.

[Brisson et al., 2009] Brisson, N., Launay, M., Mary, B., & Beaudoin, N., Eds. (2009). *Conceptual basis, formalisations abd parametrization of the STICS crop model*. Update Sciences & Technologies. Quae edition.

[Brisson et al., 1998] Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Jeuffroy, M. H., Ruget, F., Nicoullaud, B., Gate, P., Devienne-Barret, F., Antonioletti, R., & Durr, C. (1998). STICS : a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen balances. i. theory and parameterization applied to wheat and corn. *Agronomie*, 18(5-6), 311–346.

[Brisson & Perrier, 1991] Brisson, N. & Perrier, A. (1991). A semiempirical model of bare soil evaporation for crop simulation models. *Water Resources Research*, 27(5), 719–727.

[Brisson et al., 1992] Brisson, N., Seguin, B., & Bertuzzi, P. (1992). Agrometeorological soil water balance for crop simulation models. *Agricultural and Forest Meteorology*, 59(3–4), 267–287.

[Bromilow et al., 2003] Bromilow, R. H., Evans, A. A., & Nicholls, P. H. (2003). The influence of lipophilicity and formulation on the distribution of pesticides in laboratory-scale sediment/water systems. *Pest Management Science*, 59(2), 238–244.

[Brown et al., 2000] Brown, C. D., Hollis, J. M., Bettinson, R. J., & Walker, A. (2000). Leaching of pesticides and a bromide tracer through lysimeters from five contrasting soils. *Pest Management Science*, 56(1), 83–93.

[Calvet, 1988] Calvet, R. (1988). *Études sur les transferts d'eau dans le système sol-plante-atmosphère : comptes rendus des travaux effectués dans le cadre de l'Action Thématique Programmée "Eau"*. Editions Quae.

[Calvet, 1989] Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145–177.

[Calvet, 2003] Calvet, R. (2003). *Le sol : propriétés et fonctions*. France Agricole Editions.

[Calvet et al., 2005] Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P., & Coquet, Y. (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. France Agricole Editions.

[Campinchi & Morisseau, 1983] Campinchi, J. & Morisseau, M. (1983). *Etude bibliographique en vue du renforcement de l'alimentation en eau potable (haute vallée du Grand Morin)*. Technical report 83SNG 693 IDF, BRGM.

[Canipelle, 1964] Canipelle, A. (1964). *Gelologie du bassin versant de l'Orgeval affluent du grand Morin region de Coulommiers S et M Introdution a son etude hydrologique*. PhD thesis, Faculte des Sciences de l'Universite de Paris, Paris.

[CAO et al., 2013] CAO, J., DIAO, X.-p., & HU, J.-y. (2013). Hydrolysis and photolysis of herbicide clomazone in aqueous solutions and natural water under abiotic conditions. *Journal of Integrative Agriculture*, 12(11), 2074–2082.

[Carsel et al., 1985] Carsel, R. F., Mulkey, L. A., Lorber, M. N., & Baskin, L. B. (1985). The pesticide root zone model (PRZM) : a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling*, 30(1), 49–69.

[Caubel et al., 2012] Caubel, J., Launay, M., Lannou, C., & Brisson, N. (2012). Generic response functions to simulate climate-based processes in models for the development of airborne fungal crop pathogens. *Ecological Modelling*, 242(0), 92–104.

[Chaaieri Oudou & Bruun Hansen, 2002] Chaaieri Oudou, H. & Bruun Hansen, H. C. (2002). Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite. *Chemosphere*, 49(10), 1285–1294.

[Chaplain et al., 2001] Chaplain, V., Barriuso, E., Dur, J. C., & Vergnet, C. (2001). Influence of the formulation on the sorption and the mobility of diuron in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66(5), 0664–0670.

[Charnay et al., 2004] Charnay, M.-P., Mougin, C., Farrugia, A., & Barriuso, E. (2004). Incorporation of pesticides by soil micro-organisms as a way of bound residues formation. *Environmental Chemistry Letters*, 2(1), 27–30.

[Charnay et al., 2005] Charnay, M.-P., Tuis, S., Coquet, Y., & Barriuso, E. (2005). Spatial variability in 14C-herbicide degradation in surface and subsurface soils. *Pest Management Science*, 61(9), 845–855.

[Cherrier et al., 2005] Cherrier, R., Boivin, A., Perrin-Ganier, C., & Schiavon, M. (2005). Comparison of the leaching behaviour of two maize herbicides : atrazine and sulcotrione. *Agronomy for Sustainable Development*, 25(2), 293–299.

[Chevillard et al., 2012] Chevillard, A., Angellier-Coussy, H., Guillard, V., Gontard, N., & Gastaldi, E. (2012). Controlling pesticide release via structuring agropolymer and nanoclays based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 32–39.

[Chevreuil, 1978] Chevreuil, M. (1978). *Evolution et transfert des pesticides : exemple du bassin versant de l'Orgeval*. PhD thesis, Pierre et Marie Curie, Paris.

[Cheyns et al., 2012] Cheyns, K., Martin-Laurent, F., Bru, D., Aamand, J., Vanhaecke, L., Diels, J., Merckx, R., Smolders, E., & Springael, D. (2012). Long-term dynamics of the atrazine mineralization potential in surface and subsurface soil in an agricultural field as a response to atrazine applications. *Chemosphere*, 86(10), 1028–1034.

[Cheyns et al., 2010] Cheyns, K., Mertens, J., Diels, J., Smolders, E., & Springael, D. (2010). Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains atrazine fate in soil mini-columns : Implications for pesticide fate modelling. *Environmental Pollution*, 158(5), 1405–1411.

[Christiansen et al., 2004] Christiansen, J. S., Refsgaard, J. C., Skovdal Christiansen, J., Thorsen, M., Clausen, T., Hansen, S., & Christian Refsgaard, J. (2004). Modelling of macropore flow and transport processes at catchment scale. *Journal of hydrology*, 299(1-2), 136–158.

[Constantin et al., 2010] Constantin, J., Mary, B., Laurent, F., Aubrion, G., Fontaine, A., Kerveillant, P., & Beaudoin, N. (2010). Effects of catch crops, no till and reduced nitrogen fertilization on nitrogen leaching and balance in three long-term experiments. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 135(4), 268–278.

[Coquet, 2003] Coquet, Y. (2003). Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Management Science*, 59(1), 69–78.

[Coquet & Barriuso, 2002] Coquet, Y. & Barriuso, E. (2002). Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie*, 22(4), 389–398.

[Coquet et al., 2004] Coquet, Y., Ribière, C., & Vachier, P. (2004). Pesticide adsorption in the vadose zone : a case study on eocene and quaternary materials in northern france. *Pest Management Science*, 60(10), 992–1000.

[Corwin et al., 1999] Corwin, D. L., Loague, K., & Ellsworth, T. R. (1999). Introduction assessing nonpoint source pollution in the vadose zone with advanced information technologies. In L. Corwin, K. Loague, & R. Ellsworth (Eds.), *Geophysical Monograph Series*, volume 108 (pp. 1–20). Washington, D. C. : American Geophysical Union.

[Crouzet et al., 2010] Crouzet, O., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., Bonnemoy, F., Bardot, C., Poly, F., Bohatier, J., & Mallet, C. (2010). Response of soil microbial communities to the herbicide mesotrione : A dose-effect microcosm approach. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(2), 193–202.

[Cunningham S. D. et al., 1997] Cunningham S. D., Shann J. R., Crowley David E., & Anderson Todd A. (1997). Phytoremediation of contaminated water and soil. In *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*, volume 664 of *ACS Symposium Series* (pp. 2–17). American Chemical Society.

[De Bruyn et al., 2006] De Bruyn, B., Freissinet, C., & Vauclin, M. (2006). Un indicateur de vulnérabilité potentielle des eaux de surface aux produits phytosanitaires evaluation sur le bassin versant de la leysse (savoie). *La Houille Blanche*, (2), 106–112.

[Dechesne et al., 2010] Dechesne, A., Owsianiak, M., Bazire, A., Grundmann, G. L., Binning, P. J., & Smets, B. F. (2010). Biodegradation in a partially saturated sand matrix : Compounding effects of water content, bacterial spatial distribution, and motility. *Environmental Science & Technology*, 44(7), 2386–2392.

[Delle Site, 2001] Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. a review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187–439. WOS :000169043900003.

[Dong et al., 2010] Dong, J., Wang, S., & Shang, K. (2010). Simulation of the long-term transfer and fate of DDT in lanzhou, china. *Chemosphere*, 81(4), 529–535.

[Dousset et al., 1994] Dousset, S., Mouvet, C., & Schiavon, M. (1994). Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 28(3), 467–476.

[Dousset et al., 2010] Dousset, S., Thevenot, M., Schrack, D., Gouy, V., & Carluer, N. (2010). Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (morcille watershed, beaujolais). *Environmental Pollution*, 158(7), 2446–2453. WOS :000279063600013.

[DRIAAF, 2010] DRIAAF (2010). Evolution des rendements des frandes cultures en ile de france et en france 1989 2010.

[Dubey et al., 2009] Dubey, R., Shami, T. C., & Rao, K. U. (2009). Microencapsulation technology and applications. *Defence Science Journal*, 59(1).

[Dur et al., 1998] Dur, J.-C., Gouy, V., Calvet, R., Belamie, R., & Chaplain, V. (1998). Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 327(6), 405–411.

[Dust et al., 2000] Dust, M., Baran, N., Errera, G., Hutson, J. L., Mouvet, C., Schäfer, H., Vereecken, H., & Walker, A. (2000). Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model. *Agricultural Water Management*, 44(1), 225–245.

[Dörfler et al., 2006] Dörfler, U., Cao, G., Grundmann, S., & Schroll, R. (2006). Influence of a heavy rainfall event on the leaching of [14C]isoproturon and its degradation products in outdoor lysimeters. *Environmental Pollution*, 144(2), 695–702.

[Eason et al., 2004] Eason, A., Tim, U. S., & Wang, X. (2004). Integrated modeling environment for statewide assessment of groundwater vulnerability from pesticide use in agriculture. *Pest Management Science*, 60(8), 739–745.

[EFSA, 2007] EFSA (2007). Scientific opinion of the panel on plant protection products and their residues on a request from EFSA related to the default q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates in soil. (622), 1–32.

[El Sebai et al., 2010] El Sebai, T., Devers, M., Lagacherie, B., Rouard, N., Soulas, G., & Martin-Laurent, F. (2010). Diuron mineralisation in a mediterranean vineyard soil : impact of moisture content and temperature. *Pest Management Science*, 66(9), 988–995. WOS :000281368100009.

[El Sebai et al., 2007] El Sebai, T., Lagacherie, B., Soulas, G., & Martin-Laurent, F. (2007). Spatial variability of isoproturon mineralizing activity within an agricultural field : Geostatistical analysis of simple physicochemical and microbiological soil parameters. *Environmental Pollution*, 145(3), 680–690.

[Farlin et al., 2013] Farlin, J., Gallé, T., Bayerle, M., Pittois, D., Braun, C., El Khabbaz, H., Lallement, C., Leopold, U., Vanderborght, J., & Weihermueller, L. (2013). Using the long-term memory effect of pesticide and metabolite soil residues to estimate field degradation half-life and test leaching predictions. *Geoderma*, 207–208, 15–24.

[Fauser et al., 2008] Fauser, P., Thomsen, M., Sørensen, P. B., & Petersen, S. (2008). Predicted concentrations for pesticides in drainage dominated catchments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1-4), 149–156.

[Fava et al., 2007] Fava, L., Orrù, M. A., Scardala, S., & Funari, E. (2007). Leaching potential of carbamates and their metabolites and comparison with triazines. *Microchemical Journal*, 86(2), 204–208.

[FOCUS, 1996] FOCUS (1996). *Soil persistence models and EU registration.* FOCUS 7617/VI/96, UE.

[FOCUS, 2009] FOCUS (2009). *Assessing Potential for Movement of Active Susbtances and their Metabolites to Ground Water in the EU.* Sanco/13144/2010, version 1.

[FOCUS, 2010] FOCUS (2010). *Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU.* FOCUS Sanco/13144/2010.

[Freitas et al., 2008] Freitas, L. G., Singer, H., Müller, S. R., Schwarzenbach, R. P., & Stamm, C. (2008). Source area effects on herbicide losses to surface waters—A case study in the swiss plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 128(3), 177–184.

[Freundlich, 1906] Freundlich, H. (1906). uber die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.*, A(57), 385–470.

[Führ et al., 1998] Führ, F., Burauel, P., Dust, M., Mittelstaedt, W., Pütz, T., Reinken, G., & Stork, A. (1998). Comprehensive tracer studies on the environmental behavior of pesticides : The lysimeter concept. In F. Führ, R. J. Hance, J. R. Plimmer, & J. O. Nelson (Eds.), *The Lysimeter Concept*, volume 699 (pp. 1–20). Washington, DC : American Chemical Society.

[Gao et al., 1998] Gao, J. P., Maguhn, J., Spitzauer, P., & Kettrup, A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern germany). i : Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, 32(5), 1662–1672.

[Garcia de Cortazar Atauri, 2006] Garcia de Cortazar Atauri, I. (2006). *Adaptation du modèle STICS à la vigne (Vitis vinifera L. ) : utilisation dans le cadre d'une étude d'impact du changement climatique à l'échelle de la France.* Montpellier, ENSA.

[García-Valcárcel & Tadeo, 1999] García-Valcárcel, A. I. & Tadeo, J. L. (1999). Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(9), 3895–3900.

[Garmouma, 1996] Garmouma, M. (1996). *Transfert d'herbicides (Triazineset Phenylurees) et de produits de degradation dans le bassin versant de la Marne.* PhD thesis, Pierre et Marie Curie, Paris.

[Garmouma et al., 1997] Garmouma, M., Blanchard, M., Chesterikoff, A., Ansart, P., & Chevreuil, M. (1997). Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin : Mélarchez (france). *Water research*, 31(6), 1489–1503.

[Garmouma* & Chevreuil, 1998] Garmouma*, M. & Chevreuil, M. (1998). Triazine dispersion and distribution in the unsaturated zone of drained soils in the brie (france). *Water, Air, and Soil Pollution*, 108(1-2), 129–148.

[Gascuel-Odoux et al., 2009] Gascuel-Odoux, C., Aurousseau, P., Cordier, M.-O., Durand, P., Garcia, F., Masson, V., Salmon-Monviola, J., Tortrat, F., & Trepos, R. (2009). A decision-oriented model to evaluate the effect of land use and agricultural management on herbicide contamination in stream water. *Special issue on simulation and modelling in the Asia-Pacific region SI : ASIMMOD*, 24(12), 1433–1446.

[Gerakis & Ritchie, 1998] Gerakis, A. & Ritchie, J. T. (1998). Simulation of atrazine leaching in relation to water-table management using the CERES model. *Journal of Environmental Management*, 52(3), 241–258.

[Gervois et al., 2008] Gervois, S., Ciais, P., de Noblet-Ducoudré, N., Brisson, N., Vuichard, N., & Viovy, N. (2008). Carbon and water balance of european croplands throughout the 20th century. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(2), GB2022.

[Gevao et al., 2000] Gevao, B., Semple, K. T., & Jones, K. C. (2000). Bound pesticide residues in soils : a review. *Environmental Pollution*, 108(1), 3–14.

[Ghafoor et al., 2013] Ghafoor, A., Jarvis, N. J., & Stenström, J. (2013). Modelling pesticide sorption in the surface and subsurface soils of an agricultural catchment. *Pest Management Science*, 69(8), 919–929.

[Ghafoor et al., 2011] Ghafoor, A., Moeys, J., Stenstroem, J., Tranter, G., & Jarvis, N. J. (2011). Modeling spatial variation in microbial degradation of pesticides in soil. *Environmental Science & Technology*, 45(15), 6411–6419.

[Gigleux, 2009] Gigleux, S. (2009). *Modelisation du transfert des pesticides du sol jusqu'à l'aquifère :étude par approches de complexité croissante site de Montreuil sur Epte.* PhD thesis, Avignon, Avignon.

[Gil & Sinfort, 2005] Gil, Y. & Sinfort, C. (2005). Emission of pesticides to the air during sprayer application : A bibliographic review. *Atmospheric Environment*, 39(28), 5183–5193.

[Giles et al., 1960] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. studies in adsorption. part XI. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0), 3973–3993.

[Golaz et al., 2003] Golaz, C., Thiery, D., & Mouvet, C. (2003). *Comparison of LEACHP 4.0 and MARTHE 6.0 simulations in the unsaturated zone using the Vredepeel dataset*. 27100 Pavia : La Goliardica Pavese. WOS :000183790200051.

[Gomendy, 1996] Gomendy, V. (1996). *Variabilites spatiales et temporelles des proprietes structurales et hydriques des horizons de surface de la couverture limoneuse du bassin versant de l'Orgeval (Brie)*. PhD thesis, Université Nancy I, Nancy.

[Gomez, 2002] Gomez, E. (2002). *Modelisation integree du trasnfert de nitrate à l'échelle régionale dans un système hydrologique. Application au bassin de la Seine*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.

[Gouy & Belamie, 1993] Gouy, V. & Belamie, R. (1993). Using the creams pesticides transfer submodel at a rainfall simulation scale. *Water Science and Technology*, 28(3-5), 679–683. WOS :A1993MA14800077.

[Gril et al., 1999] Gril, J. J., Gouy, V., & Carluer, N. (1999). Processus de transfert superficiel des produits phytosanitaires, de la parcelle au bassin versant. *La Houille Blanche*, (5), 76–80.

[Grundmann et al., 2011] Grundmann, S., Doerfler, U., Munch, J. C., Ruth, B., & Schroll, R. (2011). Impact of soil water regime on degradation and plant uptake behaviour of the herbicide isoproturon in different soil types. *Chemosphere*, 82(10), 1461–1467.

[Grundmann et al., 2007] Grundmann, S., Fuß, R., Schmid, M., Laschinger, M., Ruth, B., Schulin, R., Munch, J. C., & Schroll, R. (2007). Application of microbial hot spots enhances pesticide degradation in soils. *Chemosphere*, 68(3), 511–517.

[Guerin, 2012] Guerin, A. (2012). Database of ORACLE research observatory.

[Guigon-Moreau, 2006] Guigon-Moreau, E. (2006). *Transferts des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

[Guillaume et al., 2011] Guillaume, S., Bergez, J.-E., Wallach, D., & Justes, E. (2011). Methodological comparison of calibration procedures for durum wheat parameters in the STICS model. *European Journal of Agronomy*, 35(3), 115–126.

[Guimont, 2005] Guimont, S. (2005). *Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

[Guivarc'h Blanchoud, 2001] Guivarc'h Blanchoud, H. (2001). *Apport et transfert de pesticides en milieux agricole et urbain sur le bassin versant de la Marne : vers une evaluation globale.* PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

[Guo et al., 2000] Guo, L., Jury, W. A., Wagenet, R. J., & Flury, M. (2000). Dependence of pesticide degradation on sorption : nonequilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43(1), 45–62.

[Gutierrez & Baran, 2009] Gutierrez, A. & Baran, N. (2009). Long-term transfer of diffuse pollution at catchment scale : Respective roles of soil, and the unsaturated and saturated zones (brévilles, france). *Journal of Hydrology*, 369(3–4), 381–391.

[Gärdenäs et al., 2006] Gärdenäs, A. I., Šimůnek, J., Jarvis, N., & van Genuchten, M. (2006). Two-dimensional modelling of preferential water flow and pesticide transport from a tile-drained field. *Journal of Hydrology*, 329(3-4), 647–660.

[Hall et al., 1991] Hall, J. K., Mumma, R. O., & Watts, D. W. (1991). Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 37(4), 303–314.

[Hansen et al., 2007] Hansen, J. R., Refsgaard, J. C., Hansen, S., & Ernstsen, V. (2007). Problems with heterogeneity in physically based agricultural catchment models. *Journal of Hydrology*, 342(1–2), 1–16.

[Hansen et al., 2012] Hansen, S., Abrahamsen, P., Petersen, C. T., & Styczen, M. (2012). DAISY MODEL USE, CALIBRATION, AND VALIDATION. *Transactions of the Asabe*, 55(4), 1315–1333. WOS :000309089900017.

[Hardy et al., 2002] Hardy, A., Koepp, H., Leskowiz, J., Papadopoulou-Mourkidou, Fernandez, S., Boesten, J. J. T. I., Carter, A. D., Hart, A., & Luttik, R. (2002). *Opinion of the Scientific Commitee on Plants on specific questions from the Commission concerning the evaluation of atrazine in the context of Council Directive 91/414/EEC.* Technical Report scp/atrazine/002-final, European Council.

[Henine et al., 2012] Henine, H., Chaumont, C., Tournebize, J., Augeard, B., Kao, C., & Nedelec, Y. (2012). Le role des reseaux de drainage agricole dans le ralentissement dynamique des crues : interpretation des donnees de l'observatoire orgeval. 3, 16–23.

[Heppell & Chapman, 2006] Heppell, C. M. & Chapman, A. S. (2006). Analysis of a two-component hydrograph separation model to predict herbicide runoff in drained soils. *Agricultural Water Management*, 79(2), 177–207.

[Horemans et al., 2013] Horemans, B., Vandermaesen, J., Vanhaecke, L., Smolders, E., & Springael, D. (2013). Variovorax sp.-mediated biodegradation of the phenyl urea herbicide linuron at micropollutant concentrations and effects of natural dissolved organic matter as supplementary carbon source. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(22), 9837–9846.

[Hussain et al., 2013] Hussain, S., Devers-Lamrani, M., Spor, A., Rouard, N., Porcherot, M., Beguet, J., & Martin-Laurent, F. (2013). Mapping field spatial distribution patterns of isoproturon-mineralizing activity over a three-year winter wheat/rape seed/barley rotation. *Chemosphere*, 90(10), 2499–2511.

[Hutson & Wagenet, 1989] Hutson, J. L. & Wagenet, R. J. (1989). *LEACHM : Leaching, Estimation and Chemistry Model : a Process-based Model of Water and Solute Movement, Transformations, Plant Uptake and Chemical Reactions in the Unsaturated Zone*. Department of Agronomy, Cornell University.

[Hutson & Wagenet, 1992] Hutson, J. L. & Wagenet, R. J. (1992). LEACHM, leaching estimation and chemistry model, a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone.

[Iglesias et al., 2009] Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., & Arce, F. (2009). Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere*, 76(1), 107–113.

[Iglesias-Jimenez et al., 1996] Iglesias-Jimenez, E., Sanchez-Martin, M. J., & Sanchez-Camazano, M. (1996). Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants. *Chemosphere*, 32(9), 1771–1782.

[Inra, 2012] Inra (2012). *Réduire les fuites de nitrate au moyen de cultures intermédiaires*. Synthese de l'étude realisee par l'INRA à la demande des ministères en charge de l'Eciologie et de l'Agriculture. L'Inra a présenté les conclusions d'une étude scientifique sur la gestion de l'interculture au moyen de cultures intermédiaires le 28 juin à Paris. En application de la directive Nitrate et en conformité avec les conclusions du Grenelle de l'Environnement, la généralisation de la couverture automnale des sols dans l'ensemble des.

[Jablonowski et al., 2010a] Jablonowski, N. D., Hamacher, G., Martinazzo, R., Langen, U., Koeppchen, S., Hofmann, D., & Burauel, P. (2010a). Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(24), 12869–12877.

[Jablonowski et al., 2009] Jablonowski, N. D., Koeppchen, S., Hofmann, D., Schäffer, A., & Burauel, P. (2009). Persistence of 14C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22years. *Environmental Pollution*, 157(7), 2126–2131.

[Jablonowski et al., 2012] Jablonowski, N. D., Linden, A., Köppchen, S., Thiele, B., Hofmann, D., & Burauel, P. (2012). Dry–wet cycles increase pesticide residue release from soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(9), 1941–1947.

[Jablonowski et al., 2008] Jablonowski, N. D., Modler, J., Schaeffer, A., & Burauel, P. (2008). Bioaccessibility of environmentally aged $^{14}$ c-atrazine residues in an agriculturally used soil and its particle-size aggregates. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 5904–5910.

[Jablonowski et al., 2010b] Jablonowski, N. D., Schäffer, A., & Burauel, P. (2010b). Still present after all these years : persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 328–331.

[Jacobsen et al., 2008] Jacobsen, C. S., van der Keur, P., Iversen, B. V., Rosenberg, P., Barlebo, H. C., Vosgerau, H., Torp, S., Juhler, R. K., Ernstsen, V., Rasmussen, J., Brinch, U. C., & Jacobsen, O. H. (2008). Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *Environmental pollution*, 156(3), 794–802.

[Jarvis et al., 1994] Jarvis, N., Stähli, M., Bergström, L., & Johnsson, H. (1994). Simulation of dichlorprop and bentazon leaching in soils of contrasting texture using the MACRO model. *Journal of Environmental Science and Health . Part A : Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 29(6), 1255–1277.

[Jarvis, 1995] Jarvis, N. J. (1995). Simulation of soil water dynamics and herbicide persistence in a silt loam soil using the MACRO model. *Ecological Modelling*, 81(1), 97–109.

[Jarvis, 2007] Jarvis, N. J. (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores : principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58(3), 523–546.

[Jarvis et al., 2000] Jarvis, N. J., Brown, C. D., & Granitza, E. (2000). Sources of error in model predictions of pesticide leaching : a case study using the MACRO model. *Agricultural Water Management*, 44(1), 247–262.

[Jarvis et al., 1997] Jarvis, N. J., Hollis, J. M., Nicholls, P. H., Mayr, T., & Evans, S. P. (1997). MACRO—DB : a decision-support tool for assessing pesticide fate and mobility in soils. *Environmental Modelling & Software*, 12(2), 251–265.

[Jason Krutz et al., 2010] Jason Krutz, L., Shaner, D. L., Weaver, M. A., Webb, R. M., Zablotowicz, R. M., Reddy, K. N., Huang, Y., & Thomson, S. J. (2010). Agronomic and environmental implications of enhanced s-triazine degradation. *Pest Management Science*, 66(5), 461–481.

[Johnson et al., 1994] Johnson, A. C., Haria, A. H., Bhardwaj, C. L., Völkner, C., Batchelor, C. H., & Walker, A. (1994). Water movement and isoproturon

behaviour in a drained heavy clay soil : 2. persistence and transport. *Journal of Hydrology*, 163(3), 217–231.

[Juraske et al., 2009] Juraske, R., Castells, F., Vijay, A., Muñoz, P., & Antón, A. (2009). Uptake and persistence of pesticides in plants : Measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 683–689.

[Kah et al., 2007] Kah, M., Beulke, S., & Brown, C. D. (2007). Factors influencing degradation of pesticides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(11), 4487–4492.

[Kaliop, 2014] Kaliop (2014). eaufrance.

[Katagi, 2008] Katagi, T. (2008). Surfactant effects on environmental behavior of pesticides. In D. M. Whitacre (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, number 194 in Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (pp. 71–177). Springer New York.

[Klein et al., 2000] Klein, M., Hosang, J., Schäfer, H., Erzgräber, B., & Resseler, H. (2000). Comparing and evaluating pesticide leaching models : results of simulations with PELMO. *Agricultural Water Management*, 44(1), 263–281.

[Klein et al., 1997] Klein, M., Müller, M., Dust, M., Görlitz, G., Gottesbüren, B., Hassink, J., Kloskowski, R., Kubiak, R., Resseler, H., & Schäfer, H. (1997). Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. *Chemosphere*, 35(11), 2563–2587.

[Koskinen et al., 2001] Koskinen, W., Cox, L., & Yen, P. (2001). Changes in sorption bioavailability of imidacloprid metabolites in soil with incubation time. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6), 546–550.

[Koskinen et al., 2006] Koskinen, W. C., Calderon, M. J., Rice, P. J., & Cornejo, J. (2006). Sorption–desorption of flucarbazone and propoxycarbazone and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Management Science*, 62(7), 598–602.

[Koskinen et al., 2002] Koskinen, W. C., Rice, P. J., Anhalt, J. A., Sakaliene, O., Moorman, T. B., & Arthur, E. L. (2002). Sorption desorption of aged sulfonylaminocarbonyltriazolinon herbicides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(19), 5368–5372.

[Kočárek et al., 2005] Kočárek, M., Kodešová, R., Kozák, J., Drábek, O., & Vacek, O. (2005). Chlortoluron behavior in five different soil types. 7(51), 304–309.

[Krutz et al., 2008] Krutz, L. J., Burke, I. C., Reddy, K. N., & Zablotowicz, R. M. (2008). Evidence for cross-adaptation between *s* -triazine herbicides resulting in reduced efficacy under field conditions. *Pest Management Science*, 64(10), 1024–1030.

[Krutz et al., 2010] Krutz, L. J., Shaner, D. L., & Zablotowicz, R. M. (2010). Enhanced degradation and soil depth effects on the fate of atrazine and major metabolites in colorado and mississippi soils. *Journal of Environment Quality*, 39(4), 1369.

[Köhne et al., 2009a] Köhne, J. M., Köhne, S., & Šimůnek, J. (2009a). A review of model applications for structured soils : a) water flow and tracer transport. *Preferential Flow*, 104(1–4), 4–35.

[Köhne et al., 2009b] Köhne, J. M., Köhne, S., & Šimůnek, J. (2009b). A review of model applications for structured soils : b) pesticide transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1-4), 36–60.

[Lacas et al., 2005] Lacas, J. G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., & Gril, J. J. (2005). Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water : a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 25(2), 253–266. WOS :000229978900012.

[Lagacherie et al., 2010] Lagacherie, P., Rabotin, M., Colin, F., Moussa, R., & Voltz, M. (2010). Geo-MHYDAS : a landscape discretization tool for distributed hydrological modeling of cultivated areas. *Computers & Geosciences*, 36(8), 1021–1032.

[Langmuir, 1916] Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART i. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295.

[Laroche, 2012] Laroche, B. (2012). Base de donnees géographique des sols de france.

[Larocque et al., 1998] Larocque, M., Banton, O., & Lafrance, P. (1998). Simulation par le modele AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du québec sous mais sucré. *Revue des sciences de l'eau*, 11(2).

[Larsbo & Jarvis, 2003] Larsbo, M. & Jarvis, N. (2003). *MACRO 5,0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description.* Swedish. Univ. of Agric. Sci., Dept. of Soil Sci, Div. of Env. Phys.

[Larsbo et al., 2013] Larsbo, M., Löfstrand, E., de Veer, D. v. A., & Ulén, B. (2013). Pesticide leaching from two swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of Contaminant Hydrology*, 147, 73–81.

[LeBoeuf & Weber, 1997] LeBoeuf, E. J. & Weber, W. J. (1997). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. sorbent organic domains : discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental science & technology*, 31(6), 1697–1702.

[Lebonvallet, 2008] Lebonvallet, S. (2008). *Implantation du quinoa et simulation de sa culture sur l'Altiplano Bolivien.* THESE, AgroParisTech.

[Ledoux et al., 2007] Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., & Mary, B. (2007). Agriculture and groundwater nitrate contamination in the seine basin. the STICS–MODCOU modelling chain. *Human activity and material fluxes in a regional river basin : the Seine River watershed Seine Special Issue*, 375(1–3), 33–47.

[Leistra et al., 2001] Leistra, M., van der Linden, A., Boesten, J., & van der Berg, F. (2001). *PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil_plant systems ; Description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1.* RIVM report,Alterra repport 013 711401 009, National Institute of Public Health and the Environment. Wageningen Alterra, Green World Research, Bilthoven , The Netherlands.

[Lennartz, 1999] Lennartz, B. (1999). Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma*, 91(3–4), 327–345.

[Lerch et al., 2011] Lerch, R. N., Sadler, E. J., Baffaut, C., Kitchen, N. R., & Sudduth, K. A. (2011). Herbicide transport in goodwater creek experimental watershed : II. long-term research on acetochlor, alachlor, metolachlor, and metribuzin1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 47(2), 224–238.

[Lerch et al., 2009a] Lerch, T., Dignac, M.-F., Nunan, N., Barriuso, E., & Mariotti, A. (2009a). Ageing processes and soil microbial community effects on the biodegradation of soil 13C-2,4-d nonextractable residues. *Environmental Pollution*, 157(11), 2985–2993.

[Lerch et al., 2009b] Lerch, T. Z., Dignac, M.-F., Nunan, N., Bardoux, G., Barriuso, E., & Mariotti, A. (2009b). Dynamics of soil microbial populations involved in 2,4-d biodegradation revealed by FAME-based stable isotope probing. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(1), 77–85.

[Leu et al., 2004] Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S. R., & Schwarzenbach, R. P. (2004). Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology*, 38(14), 3827–3834.

[Li et al., 2004] Li, H., Teppen, B. J., Laird, D. A., Johnston, C. T., & Boyd, S. A. (2004). Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5393–5399.

[Lin et al., 2008] Lin, C., Lerch, R., Garrett, H., & George, M. (2008). Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses : Transformation, uptake, and detoxification. *Journal of Environment Quality*, 37(1), 196.

[Lin et al., 2003] Lin, C. H., Lerch, R. N., Garrett, H. E., Johnson, W. G., Jordan, D., & George, M. F. (2003). Bioremediation and biodegradation. *J. Environ. Qual*, 32, 1992–2000.

[Loiseau & Barriuso, 2002] Loiseau, L. & Barriuso, E. (2002). Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 36(4), 683–689.

[Loiseau et al., 2002] Loiseau, L., Zegouagh, Y., Bardoux, G., Barriuso, E., Derenne, S., Mariotti, A., Chenu, C., & Largeau, C. (2002). Study of atrazine fate in silty loamy soils of the paris basin via a combination of isotopic and pyrolytic methods. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 173(3), 271–279.

[Louchart & Voltz, 2006] Louchart, X. & Voltz, M. (2006). Aging effects on the availability of herbicides to runoff transfer. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1137–1144.

[Lu & Pignatello, 2002] Lu, Y. & Pignatello, J. J. (2002). Demonstration of the "Conditioning effect" in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environmental Science & Technology*, 36(21), 4553–4561.

[Lucas et al., 2008] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., & Nava-Saucedo, J.-E. (2008). Polymer biodegradation : Mechanisms and estimation techniques – a review. *Chemosphere*, 73(4), 429–442.

[Luo & Zhang, 2009] Luo, Y. & Zhang, M. (2009). Management-oriented sensitivity analysis for pesticide transport in watershed-scale water quality modeling using SWAT. *Environmental Pollution*, 157(12), 3370–3378.

[Madrigal et al., 2007] Madrigal, I., Benoit, P., Barriuso, E., Real, B., Dutertre, A., Moquet, M., Trejo, M., & Ortiz, L. (2007). Pesticide degradation in vegetative buffer strips : Grassed and tree barriers : Case of isoproturon. *Agrociencia*, 41(2), 205–217. WOS :000244734700008.

[Madrigal Monarrez, 2004] Madrigal Monarrez, I. (2004). *Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés : rôle des matières organiques*. PhD thesis, Paris, Institut national agronomique Paris-Grignon.

[Malone et al., 2004a] Malone, R. W., Ahuja, L. R., Ma, L., Don Wauchope, R., Ma, Q., & Rojas, K. W. (2004a). Application of the root zone water quality model(RZWQM) to pesticide fate and transport : an overview. *Pest Management Science*, 60(3), 205–221.

[Malone et al., 2004b] Malone, R. W., Shipitalo, M. J., Wauchope, R. D., & Sumner, H. (2004b). Residual and contact herbicide transport through field lysimeters via preferential flow. *Journal of Environmental Quality*, 33(6), 2141–2148. WOS :000225240900019.

[Mamy & Barriuso, 2007] Mamy, L. & Barriuso, E. (2007). Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58(1), 174–187.

[Margoum et al., 2006] Margoum, C., Malessard, C., & Gouy, V. (2006). Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere*, 63(11), 1835–1841.

[Mary et al., 1999] Mary, B., Beaudoin, N., Justes, E., & Machet, J. M. (1999). Calculation of nitrogen mineralization and leaching in fallow soil using a simple dynamic model. *European Journal of Soil Science*, 50(4), 549–566.

[Marín-Benito et al., 2013] Marín-Benito, J. M., Brown, C. D., Herrero-Hernández, E., Arienzo, M., Sánchez-Martín, M. J., & Rodríguez-Cruz, M. S. (2013). Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil columns. *Science of The Total Environment*, 463–464, 589–599.

[McCann et al., 1991] McCann, I., M.J., M., & Witz, J. (1991). Near-surface bare soil temperature model for biophysical models. 34(3), 748–755.

[Mervosh et al., 1995] Mervosh, T. L., Sims, G. K., Stoller, E. W., & Ellsworth, T. R. (1995). Clomazone sorption in soil : incubation time, temperature, and soil moisture effects. *Journal of agricultural and food chemistry*, 43(8), 2295–2300.

[Moeys, 2007] Moeys, J. (2007). *Variabilite spatiale et determinismes agro-pedologique du devenir d'un herbicide dans l'horizon de surface application au cas de l'isoproturon dans un secteur agricole de Beauce chartraine.* PhD thesis, Paris Instutue og technology for life, food and environmental sciences, Paris.

[Morvan et al., 2006] Morvan, X., Mouvet, C., Baran, N., & Gutierrez, A. (2006). Pesticides in the groundwater of a spring draining a sandy aquifer : Temporal variability of concentrations and fluxes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(3–4), 176–190.

[Mottes et al., 2014] Mottes, C., Lesueur-Jannoyer, M., Bail, M. L., & Malézieux, E. (2014). Pesticide transfer models in crop and watershed systems : a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 34(1), 229–250.

[Mouhri et al., 2013] Mouhri, A., Flipo, N., Rejiba, F., de Fouquet, C., Bodet, L., Kurtulus, B., Tallec, G., Durand, V., Jost, A., Ansart, P., & Goblet, P. (2013). Designing a multi scale sampling system of stream aquifer interfaces in a sedimentary basin. *Journal of Hydrology*, 504(0), 194–206.

[Mourhi et al., 2013] Mourhi, A., Flipo, N., Vitale, Q., Bodet, L., Tallec, G., Ansart, P., & Rejiba, F. (2013). Influence du contexte hydrogeologique sur la

connectivite nappe riviere au niveau de la vallee incisee des avenelles. In *L'observation Long terme de l'environnement pour la recherche - cas du bassin versant de l'Orgeval. Partie 1* (pp. 40–48). Quae edition.

[Müller et al., 1997] Müller, S. R., Berg, M., Ulrich, M. M., & Schwarzenbach, R. P. (1997). Atrazine and its primary metabolites in swiss lakes input characteristics and long-term behavior in the water column. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2104–2113.

[Navarro et al., 2013] Navarro, S., Vela, N., & Navarro, G. (2013). Review. an overview on the environmental behaviour of pesticide residues in soils. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 5(3), 357–375.

[Nicholls et al., 2000] Nicholls, P. H., Harris, G. L., & Brockie, D. (2000). Simulation of pesticide leaching at vredepeel and brimstone farm using the macropore model PLM. *Agricultural Water Management*, 44(1), 307–315.

[Nicola et al., 2011] Nicola, L., Schott, C., & Mignolet, C. (2011). *Dynamique de changement des pratiques agricoles dans le bassin versant de l'Orgeval et creation de la base de données APOCA (Agricultural Practices o the Orgeval Catchment Area).* PIREN seine.

[Nicola et al., 2012] Nicola, L., Schott, C., & Mignolet, C. (2012). *Dynamique de changement des pratiques agricoles dans le bassin versant de l'Orgeval et création de la base de donnees APOCA (Agricultural Pratictices of the Orgeval Catchment Area).* Rapport piren seine.

[Nie et al., 2002] Nie, D. D., Tiktak, A., De Nie, D., & Kruijne, R. (2002). Modelling the leaching and drainage of pesticides in the netherlands :the GeoPEARL model. *Agronomie*, 22(4), 373–387.

[Novak et al., 2003] Novak, S. M., Banton, O., & Schiavon, M. (2003). Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern france). *Journal of Hydrology*, 270(3–4), 295–308.

[Nowak et al., 2013] Nowak, K. M., Girardi, C., Miltner, A., Gehre, M., Schäffer, A., & Kästner, M. (2013). Contribution of microorganisms to non-extractable residue formation during biodegradation of ibuprofen in soil. *Science of The Total Environment*, 445–446, 377–384.

[Nowak et al., 2011] Nowak, K. M., Miltner, A., Gehre, M., Schäffer, A., & Kästner, M. (2011). Formation and fate of bound residues from microbial biomass during 2,4-d degradation in soil. *Environmental Science & Technology*, 45(3), 999–1006.

[on Plant Protection Products & their Residues (PPR)., 2010] on Plant Protection Products, E. P. & their Residues (PPR). (2010). Guidance for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of plant protection products in soil. *EFSA Journal*, 8(12), 67pp.

[Palosuo et al., 2011] Palosuo, T., Kersebaum, K. C., Angulo, C., Hlavinka, P., Moriondo, M., Olesen, J. E., Patil, R. H., Ruget, F., Rumbaur, C., Takac, J., Trnka, M., Bindi, M., Caldag, B., Ewert, F., Ferrise, R., Mirschel, W., Saylan, L., Siska, B., & Rotter, R. (2011). Simulation of winter wheat yield and its variability in different climates of europe a comparison of eight crop growth models. *European Journal of Agronomy*, 35(3), 103–114. WOS :000294106000001.

[Parker et al., 2007] Parker, R., Arnold, J., Barrett, M., Burns, L., Carrubba, L., Neitsch, S., Snyder, N., & Srinivasan, R. (2007). Evaluation of three watershed-scale pesticide environmental transport and fate models1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 43(6), 1424–1443.

[Payraudeau & Gregoire, 2012] Payraudeau, S. & Gregoire, C. (2012). Modelling pesticides transfer to surface water at the catchment scale : a multi-criteria analysis. *Agronomy for Sustainable Development*, 32(2), 479–500.

[Payá-Pérez et al., 1992] Payá-Pérez, A. B., Cortés, A., Sala, M. N., & Larsen, B. (1992). Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere*, 25(6), 887–898.

[Peng et al., 2009] Peng, X., Wang, J., Fan, B., & Luan, Z. (2009). Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 210–214.

[Persicani et al., 1995] Persicani, D., Gasparetti, G., Siro, P., & Bonvini, M. (1995). Measurement and simulation of atrazine and alachlor leaching into two field soils. *Journal of contaminant hydrology*, 19(2), 127–144.

[Philippe et al., 2011] Philippe, E., Habets, F., Ledoux, E., Goblet, P., Viennot, P., & Mary, B. (2011). Improvement of the solute transfer in a conceptual unsaturated zone scheme : a case study of the seine river basin. *Hydrological Processes*, 25(5), 752–765.

[Pignatello, 1999] Pignatello, J. J. (1999). The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *ADVANCES IN AGRONOMY, VOL 69*, 69, 1–73.

[Pignatello & Xing, 1996] Pignatello, J. J. & Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 1–11.

[Pot et al., 2005] Pot, V., Šimůnek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A., & Martínez-Cordón, M.-J. (2005). Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81(1-4), 63–88.

[PPDB, 2013] PPDB (2013). The pesticide propertiezs DataBase (PPDB) developed by the agriculture & environment research unit (AERU).

[Qiu et al., 2009] Qiu, Y., Pang, H., Zhou, Z., Zhang, P., Feng, Y., & Sheng, G. D. (2009). Competitive biodegradation of dichlobenil and atrazine coexisting in soil amended with a char and citrate. *Environmental Pollution*, 157(11), 2964–2969.

[Queyrel et al., 2013] Queyrel, W., Habets, F., Blanchoud, H., Launay, M., & Ripoche, D. (2013). Integration of a pesticide fate module in the crop model STICS : evaluation on three experimental sites (submitted).

[Rabiet et al., 2010] Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., & Coquery, M. (2010). Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, 158(3), 737–748.

[Racke & Lichtenstein, 1985] Racke, K. D. & Lichtenstein, E. P. (1985). Effects of agricultural practices on the binding and fate of 14C-parathion in soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 22(1), 1–14.

[Rat, 2007] Rat, A. (2007). *Transfert de produits phytosanitaires vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle).* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris.

[Rat et al., 2006a] Rat, A., Ledoux, E., & Viennot, P. (2006a). *Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle).* PIREN, ENSMP.

[Rat et al., 2006b] Rat, A., Mercier, P., & Ledoux, E. (2006b). *Modelisation des transferts de pesticides vers les eaux souterraines (Application au devenir de l'atrazine).* Rapport piren seine, ENSMP.

[Regitano et al., 2006] Regitano, J. B., Koskinen, W. C., & Sadowsky, M. J. (2006). Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(4), 1373–1379.

[Rekolainen et al., 2000] Rekolainen, S., Gouy, V., Francaviglia, R., Eklo, O.-M., & Bärlund, I. (2000). Simulation of soil water, bromide and pesticide behaviour in soil with the GLEAMS model. *Agricultural Water Management*, 44(1), 201–224.

[Renaud et al., 2004] Renaud, F., Brown, C., Fryer, C., & Walker, A. (2004). A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. *Environmental Pollution*, 131(1), 81–91.

[Riffard et al., 2002] Riffard, M., Augeard, B., Kao, C., Andreassian, V., Ansart, P., & Chaumont, C. (2002). *Synthese des recherches effectuees sur le bassin versant de l'Orgeval affluent du Grand Morin sur la thematique ruissellement erosion.* Rapport d'étude, IRSTEA, Antony.

[Ritchie, 1972] Ritchie, J. T. (1972). Model for predicting evaporation from a row crop with incomplete cover. *Water Resources Research*, 8(5), 1204–1213.

[Rodriguez-Cruz et al., 2006] Rodriguez-Cruz, M. S., Sanchez-Martin, M. J., & Sanchez-Camazano, M. (2006). Surfactant-enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50(1), 128–137.

[Rodriguez-Rodriguez et al., 2013] Rodriguez-Rodriguez, C. E., Castro-Gutierrez, V., Chin-Pampillo, J. S., & Ruiz-Hidalgo, K. (2013). On-farm biopurification systems : role of white rot fungi in depuration of pesticide-containing wastewaters. *FEMS Microbiology Letters*, 345(1), 1–12.

[Rodríguez Cruz et al., 2008] Rodríguez Cruz, M. S., Jones, J. E., & Bending, G. D. (2008). Study of the spatial variation of the biodegradation rate of the herbicide bentazone with soil depth using contrasting incubation methods. *Chemosphere*, 73(8), 1211–1215.

[Rosenbom et al., 2009] Rosenbom, A. E., Kjaer, J., Henriksen, T., Ullum, M., & Olsen, P. (2009). Ability of the MACRO model to predict long-term leaching of metribuzin and diketometribuzin. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3221–3226. WOS :000265781100042.

[Rüdel et al., 1993] Rüdel, H., Schmidt, S., Kördel, W., & Klein, W. (1993). Degradation of pesticides in soil : comparison of laboratory experiments in a biometer system and outdoor lysimeter experiments. *Science of the total environment*, 132(2), 181–200.

[Sabbagh et al., 1992] Sabbagh, G., Norris, P., Geleta, S., Bernardo, D., Elliott, R., Mapp, H., & Stone, J. (1992). Environmental and economic-impact of pesticide and irrigation pratices -EPIC-PST simulation. *Journal of Production Agriculture*, 5(3), 312–317. WOS :A1992JH14000005.

[Sabbagh et al., 2007] Sabbagh, G. J., Fox, G. A., Ma, L., Malone, R. W., Arthur, E. L., & Dyer, D. G. (2007). Modeling pesticide fate and nonideal transport from seeds treated with a slow-release pesticide in a laboratory soil column. *Transactions of the Asabe*, 50(2), 523–532. WOS :000248237900022.

[Sakaliene et al., 2007] Sakaliene, O., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C., & Spokas, K. A. (2007). Sorption and predicted mobility of herbicides in baltic soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(6), 641–647. PMID : 17701699.

[Salmon-Monviola et al., 2011] Salmon-Monviola, J., Gascuel-Odoux, C., Garcia, F., Tortrat, F., Cordier, M.-O., Masson, V., & Trépos, R. (2011). Simulating the effect of technical and environmental constraints on the spatio-temporal distribution of herbicide applications and stream losses. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 140(3–4), 382–394.

[Sanchez-Camazano et al., 2003] Sanchez-Camazano, M., Rodriguez-Cruz, M., & Sanchez-Martin, M. J. (2003). Evaluation of component characteristics of soil-

surfactant-herbicide system that affect enhanced desorption of linuron and atrazine preadsorbed by soils. *Environmental Science & Technology*, 37(12), 2758–2766.

[Schoen et al., 1999a] Schoen, R., Gaudet, J. P., & Bariac, T. (1999a). Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology*, 215(1), 70–81.

[Schoen et al., 1999b] Schoen, R., Gaudet, J. P., & Elrick, D. E. (1999b). Modelling of solute transport in a large undisturbed lysimeter, during steady-state water flux. *Journal of Hydrology*, 215(1), 82–93.

[Schroll & Kuehn, 2004] Schroll, R. & Kuehn, S. (2004). Test system to establish mass balances for 14C labeled substances in soil plant atmosphere systems under field conditions. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1537–1544.

[Seguin & Itier, 1983] Seguin, B. & Itier, B. (1983). Using midday surface temperature to estimate daily evaporation from staellite thermal IR data. 4(2), 371–383.

[Senesi, 1992] Senesi, N. (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the total Environment*, 123, 63–76.

[Sheng et al., 2001] Sheng, G., Johnston, C. T., Teppen, B. J., & Boyd, S. A. (2001). Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2899–2907.

[Sheng et al., 2002] Sheng, G., Johnston, C. T., Teppen, B. J., & Boyd, S. A. (2002). Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 50(1), 25–34.

[Shi & Bending, 2007] Shi, S. & Bending, G. D. (2007). Changes to the structure of *Sphingomonas* spp. communities associated with biodegradation of the herbicide isoproturon in soil. *FEMS Microbiology Letters*, 269(1), 110–116.

[Shirley et al., 2001] Shirley, I. M., Scher, H. B., Perrin, R. M., Wege, P. J., Rodson, M., Chen, J.-L., & Rehmke, A. W. (2001). Delivery of biological performance via micro-encapsulation formulation chemistry. *Pest Management Science*, 57(2), 129–132.

[Simunek et al., 2003] Simunek, J., Jarvis, N. J., Van Genuchten, M. T., & Gardenas, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of hydrology*, 272(1-4), 14–35.

[Singh & Walker, 2006] Singh, B. K. & Walker, A. (2006). Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 30(3), 428–471.

[SOES, 2014] SOES (2014). OBSERVATOIRE ET STATISTIQUES.

[Sopeña & Bending, 2013] Sopeña, F. & Bending, G. D. (2013). Impacts of biochar on bioavailability of the fungicide azoxystrobin : A comparison of the effect on biodegradation rate and toxicity to the fungal community. *Chemosphere*, 91(11), 1525–1533.

[Soulas, 1985] Soulas, G. (1985). La degradation dans le sol aspects microbien et cinetiques. *Science du sol*, 2, 43–57.

[Soulas, 1993] Soulas, G. (1993). Evidence for the existence of different physiological groups in the microbial community responsible for 2, 4-d mineralization in soil. *Soil biology and biochemistry*, 25(4), 443–449.

[Spark & Swift, 2002] Spark, K. & Swift, R. (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of The Total Environment*, 298(1–3), 147–161.

[Stockle et al., 1992] Stockle, C. O., Williams, J. R., Rosenberg, N. J., & Jones, C. (1992). A method for estimating the direct and climatic effects of rising atmospheric carbon dioxide on growth and yield of crops : Part I—Modification of the EPIC model for climate change analysis. *Agricultural Systems*, 38(3), 225–238.

[Suárez et al., 2007] Suárez, F., Bachmann, J., Muñoz, J. F., Ortiz, C., Tyler, S. W., Alister, C., & Kogan, M. (2007). Transport of simazine in unsaturated sandy soil and predictions of its leaching under hypothetical field conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94(3–4), 166–177.

[Suárez et al., 2013] Suárez, F., Guzmán, E., Muñoz, J. F., Bachmann, J., Ortiz, C., Alister, C., & Kogan, M. (2013). Simazine transport in undisturbed soils from a vineyard at the casablanca valley, chile. *Journal of Environmental Management*, 117, 32–41.

[Sørensen et al., 2003] Sørensen, S. R., Bending, G. D., Jacobsen, C. S., Walker, A., & Aamand, J. (2003). Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS microbiology ecology*, 45(1), 1–11.

[Tallec, 2012] Tallec, G. (2012). 1962-2012 : cinquante ans d'observations, un bien precieux pour la recherche et les services operationnels. 3, 2–8.

[Tallec et al., 2012] Tallec, G., Ansart, P., & Guérin, A. (2012). *Rapport d'activite 2012 GIS ORACLE*. Technical report, IRSTEA.

[Tasli et al., 1996] Tasli, S., Patty, L., Boetti, H., Ravanel, P., Vachaud, G., Scharff, C., Favre-Bonvin, J., Kaouadji, M., & Tissut, M. (1996). Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of la côte saint andré (isère, france). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 30(2), 203–212.

[Tediosi et al., 2013] Tediosi, A., Whelan, M., Rushton, K., & Gandolfi, C. (2013). Predicting rapid herbicide leaching to surface waters from an artificially drained headwater catchment using a one dimensional two-domain model coupled with a simple groundwater model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 145(0), 67–81.

[Tediosi et al., 2012] Tediosi, A., Whelan, M., Rushton, K., Thompson, T., Gandolfi, C., & Pullan, S. (2012). Measurement and conceptual modelling of herbicide transport to field drains in a heavy clay soil with implications for catchment-scale water quality management. *Science of The Total Environment*, 438(0), 103–112.

[Thiery & Amraoui, 2001] Thiery, D. & Amraoui, N. (2001). Hydrological modelling of the saone basin sensitivity to the soil model. *Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere*, 26(5-6), 467–472. WOS :000168209000017.

[Thiry & Simon-Coinçon, 1996] Thiry, M. & Simon-Coinçon, R. (1996). Tertiary paleoweatherings and silcretes in the southern paris basin. *CATENA*, 26(1–2), 1–26.

[Tiktak et al., 2012] Tiktak, A., Hendriks, R. F., & Boesten, J. J. (2012). Simulation of movement of pesticides towards drains with a preferential flow version of PEARL. *Pest Management Science*, 68(2), 290–302.

[Tindall & Vencill, 1995] Tindall, J. A. & Vencill, W. K. (1995). Transport of atrazine, 2,4-d, and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near centralia, missouri. *Journal of Hydrology*, 166(1–2), 37–59.

[Torrents & Jayasundera, 1997] Torrents, A. & Jayasundera, S. (1997). The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. *Chemosphere*, 35(7), 1549–1565.

[Torrents et al., 1997] Torrents, A., Jayasundera, S., & Schmidt, W. J. (1997). Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. *Journal of agricultural and food chemistry*, 45(8), 3320–3325.

[Tournebize et al., 2012] Tournebize, J., Arlot, M.-P., Billy, C., Birgand, F., Gilet, J.-P., & Dutertre, A. (2012). Quantification et maitrise des flux de nitrates de la parcelle drainee au bassin versant. 3, 5–25.

[Trevisan et al., 2000a] Trevisan, M., Errera, G., Goerlitz, G., Remy, B., & Sweeney, P. (2000a). Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. *Agricultural Water Management*, 44(1), 317–335.

[Trevisan et al., 2000b] Trevisan, M., Errera, G., Vischetti, C., & Walker, A. (2000b). Modelling pesticide leaching in a sandy soil with the VARLEACH model. *Agricultural Water Management*, 44(1), 357–369.

[Trépos et al., 2012] Trépos, R., Masson, V., Cordier, M.-O., Gascuel-Odoux, C., & Salmon-Monviola, J. (2012). Mining simulation data by rule induction to determine critical source areas of stream water pollution by herbicides. *Multi-scale water and land-use modelling for better decision making in agro-eco systems*, 86(0), 75–88.

[UIPP, 2012] UIPP (2012). *Rapport d'activite 2011 2012 UIPP*. Rapport d'activité.

[Valocchi, 1985] Valocchi, A. J. (1985). Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resources Research*, 21(6), 808–820.

[Valé, 2006] Valé, M. (2006). *Quantification et prédiction de la minéralisation nette de l'azote in situ, sous divers pédoclimats et systèmes de culture français*. PhD thesis, INP ENSAT.

[van Beinum et al., 2006] van Beinum, W., Beulke, S., Fryer, C., & Brown, C. (2006). Lysimeter experiment to investigate the potential influence of diffusion-limited sorption on pesticide availability for leaching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(24), 9152–9159.

[Van der Linden et al., 2003] Van der Linden, T., Tiktak, A., Boesten, J., & Kruijne, R. (2003). Comparison of geopearl with the single scenario approach in pesticide registration. In *PESTICIDE IN AIR, PLANT, SOIL & WATER SYSTEM* (pp. 499–506). 27100 PAVIA : LA GOLIARDICA PAVESE.

[Van Der Ploeg et al., 1995] Van Der Ploeg, R. R., Ringe, H., & Machulla, G. (1995). Late fall site-specific soil nitrate upper limits for groundwater protection purposes. *Journal of environmental quality*, 24(4), 725–733.

[Van Eerd et al., 2003] Van Eerd, L. L., Hoagland, R. E., Zablotowicz, R. M., & Hall, J. C. (2003). Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Science*, 51(4), 472–495.

[van Genuchten et al., 2012] van Genuchten, Simunek, J., Van Genuchten, M. T., & Sejna, M. (2012). HYDRUS : MODEL USE, CALIBRATION, AND VALIDATION. *Transactions of the ASABE*, 55(4), 1261–1274.

[Van Genuchten & Wagenet, 1989] Van Genuchten, M. T. & Wagenet, R. J. (1989). Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation : Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5), 1303–1310.

[Vanclooster & Boesten, 2000] Vanclooster, M. & Boesten, J. (2000). Application of pesticide simulation models to the vredepeel dataset : I. water, solute and heat transport. *Agricultural Water Management*, 44(1), 105–117.

[Vanclooster et al., 2000] Vanclooster, M., Ducheyne, S., Dust, M., & Vereecken, H. (2000). Evaluation of pesticide dynamics of the WAVE-model. *Agricultural Water Management*, 44(1), 371–388.

[Vazquez-Amabile et al., 2006] Vazquez-Amabile, G., Engel, B. A., & Flanagan, D. C. (2006). Modeling and risk analysis of nonpoint-source pollution caused by atrazine using SWAT. *TRANSACTIONS-AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS*, 49(3), 667.

[Vieth & Sladek, 1965] Vieth, W. R. & Sladek, K. J. (1965). A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science*, 20(9), 1014–1033.

[Vink et al., 1997] Vink, J. P., Gottesbüren, B., Diekkrüger, B., & van der Zee, S. E. (1997). Simulation and model comparison of unsaturated movement of pesticides from a large clay lysimeter. *Ecological modelling*, 105(1), 113–127.

[Vischetti et al., 2010] Vischetti, C., Corti, G., Monaci, E., Cocco, S., Coppola, L., & Agnelli, A. (2010). Pesticide adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. *Geoderma*, 154(3-4), 348–352.

[Von Oepen et al., 1991] Von Oepen, B., Kördel, W., & Klein, W. (1991). Sorption of nonpolar and polar compounds to soils : processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, 22(3), 285–304.

[Walker et al., 2005] Walker, A., Rodriguez-Cruz, M., & Mitchell, M. (2005). Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. *Environmental Pollution*, 133(1), 43–51.

[Walker & Zimdahl, 1981] Walker, A. & Zimdahl, R. L. (1981). Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. *Weed Research*, 21(6), 255–265.

[Wang et al., 2000] Wang, M. H., Duru, J. O., Hjelmfelt, A. T., Ghidey, F., & Thompson, A. (2000). *Environmental modeling of a Claypan watershed using HSPF*, volume 8. Gulph : Computational Hydraulics International. WOS :000166736300011.

[Wauchope et al., 2004] Wauchope, R. D., Rojas, K. W., Ahuja, L. R., Ma, Q., Malone, R. W., & Ma, L. (2004). Documenting the pesticide processes module of the ARS RZWQM agroecosystem model. *Pest Management Science*, 60(3), 222–239.

[Wauchope et al., 2002] Wauchope, R. D., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., & Unsworth, J. B. (2002). Pesticide soil sorption parameters : theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58(5), 419–445.

[Wershaw et al., 1969] Wershaw, R. L., Burcar, P. J., & Goldberg, M. C. (1969). Interaction of pesticides with natural organic material. *Environmental Science & Technology*, 3(3), 271–273.

[Wolters et al., 2003] Wolters, A., Linnemann, V., Herbst, M., Klein, M., Schaffer, A., & Vereecken, H. (2003). Pesticide volatilization from soil : Lysimeter measurements versus predictions of european registration models. *Journal of Environmental Quality*, 32(4), 1183–1193. WOS :000184099800002.

[Xing & Pignatello, 1996] Xing, B. & Pignatello, J. J. (1996). Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter : Implications for sorption mechanism. *Environmental toxicology and chemistry*, 15(8), 1282–1288.

[Xing & Pignatello, 1998] Xing, B. & Pignatello, J. J. (1998). Competitive sorption between 1, 3-dichlorobenzene or 2, 4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. *Environmental science & technology*, 32(5), 614–619.

[Xing et al., 1996] Xing, B., Pignatello, J. J., & Gigliotti, B. (1996). Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental science & technology*, 30(8), 2432–2440.

[Yaron, 1989] Yaron, B. (1989). General principles of pesticide movement to groundwater. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 26(3–4), 275–297.

[Yates, 2009] Yates, S. R. (2009). Analytical solution describing pesticide volatilization from soil affected by a change in surface condition. *Journal of environmental quality*, 38(1), 259–267.

[Yuan et al., 2006] Yuan, Y., Bingner, R. L., & Theurer, F. D. (2006). Subsurface flow component for AnnAGNPS. *Applied engineering in agriculture*, 22(2), 231–241.

[Zanardo et al., 2012] Zanardo, S., Basu, N. B., Botter, G., Rinaldo, A., & Rao, P. S. C. (2012). Dominant controls on pesticide transport from tile to catchment scale : Lessons from a minimalist model. *Water Resources Research*, 48(4), W04525.

[Zapata et al., 2009] Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J., Maldonado, M., & Malato, S. (2009). Evaluation of operational parameters involved in solar photo-fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144(1-2), 94–99.