Analyse et modélisation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés agricoles infiltrants en lien avec les stratégies d'entretien

Jeanne Dollinger

▶ **To cite this version:**

Jeanne Dollinger. Analyse et modélisation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés agricoles infiltrants en lien avec les stratégies d'entretien. Sciences agricoles. Montpellier SupAgro, 2016. Français. NNT : 2016NSAM0014 . tel-01591572

HAL Id: tel-01591572

https://theses.hal.science/tel-01591572

Submitted on 21 Sep 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.

Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques
Montpellier SupAgro

Ecole doctorale GAIA
Filière : Sciences de la Terre et de l'Eau

Thèse présentée pour l'obtention du grade de docteur

Analyse et modélisation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés agricoles infiltrants en lien avec les stratégies d'entretien

Jeanne Dollinger

Cette thèse sera soutenue le 16 novembre 2016 devant le jury composé de :

Véronique Gouy	Rapporteur	IRSTEA (Lyon)
Bernd Lennartz	Rapporteur	Université de Rostock (Rostock)
Pierre Benoit	Président	INRA (Grignon)
Elena Gomez	Examinateur	Université de Montpellier (Montpellier)
Marc Voltz	Directeur de thèse	INRA (Montpellier)
Cécile Dagès	Encadrante	INRA (Montpellier)
Jean-Stéphane Bailly	Encadrant-Invité	AgroParisTech (Montpellier)

Biodiversité Agriculture Alimentation Environnement Terre Eau

Laboratoire d'étude des Interactions Sol – Agrosystème - Hydrosystème

Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques
Montpellier SupAgro

Ecole doctorale GAIA
Filière : Sciences de la Terre et de l'Eau

Thèse de doctorat – PhD Thesis

Analyse et modélisation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés agricoles infiltrants en lien avec les stratégies d'entretien

Analysis and modelling of pesticides transfer and retention in farmed infiltrating ditches as a function of the different management strategies

Jeanne Dollinger

Encadrement :

Marc Voltz (Directeur de thèse)
Cécile Dagès (Encadrante)
Jean-Stéphane Bailly (Encadrant)

Cette thèse sera soutenue le 16 novembre 2016 devant le jury composé de :

Véronique Gouy	Rapporteur	IRSTEA (Lyon)
Bernd Lennartz	Rapporteur	Université de Rostock (Rostock)
Pierre Benoit	Président	INRA (Grignon)
Elena Gomez	Examinateur	Université de Montpellier (Montpellier)
Marc Voltz	Directeur de thèse	INRA (Montpellier)
Cécile Dagès	Encadrante	INRA (Montpellier)
Jean-Stéphane Bailly	Encadrant-Invité	AgroParisTech (Montpellier)

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'étude des Interactions Sol – Agrosystème –Hydrosystème (LISAH)

Remerciements

Au travers de cette traditionnelle page de remerciements, il m'est offert l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont contribué à faire de ces trois années de thèse une expérience si enrichissante sur le plan scientifique et épanouissante sur le plan personnel. Cette thèse est bien loin d'avoir été une aventure solitaire et j'aimerais pouvoir trouver les mots qui me permettraient d'exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont accompagné au cours de ces trois années. Mais aucun mot ne semble être à la hauteur de votre aide, de votre soutient, de vos conseils et encouragements. Face à ce constat, je dois donc me contenter de vous dire… MERCI, merci à tous !

Je tiens tout particulièrement à remercier mes encadrants, Marc Voltz, Cécile Dagès et Jean-Stéphane Bailly pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse, dans des conditions si idéales, au sein de l'UMR LISAH. Merci de m'avoir accordé votre confiance et de m'avoir laissé une si grande autonomie dans l'élaboration et la réalisation de ces travaux de thèse. Vous m'avez offert l'opportunité de construire et mettre en œuvre une démarche scientifique complète en accueillant mes propositions d'expérimentations à la fois avec enthousiasme et avec une rigueur scientifique sécurisante. Merci de m'avoir guidé tout au long de cette aventure par vos conseils toujours si pertinents. Enfin, merci pour votre patience, vos encouragements et votre soutient au quotidien ! Je tiens également à remercier Philippe Lagacherie pour avoir assuré la direction de ma thèse pendant la première année.

Un grand merci également à Fabrice Vinatier pour son encadrement non-officiel mais bien réel et enrichissant. Certaines campagnes de suivis des propriétés des fossés que nous avons réalisées ensemble comptent parmi les moments mémorables de ces 3 années de thèse. Non, non je ne parle pas du grand Scénic tout neuf embourbé dans le fossé, ni du déplacement de centaines de mires à la suite d'un forage impromptu… mais plutôt de tout ce que j'ai appris sur la flore des fonds de fossés etc. Merci aussi pour les blagues du vendredi et ta bonne humeur constante.

La plupart des campagnes de terrain et expérimentations au laboratoire et numériques réalisées pendant cette thèse n'auraient pas été possibles sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes. Je tiens donc à remercier toute l'équipe technique, Sandrine Negro, Olivier Huttel, François Garnier, Jean-Luc Belotti, David Fages, Amandine Fossoud et Sébastien Troiano pour leur aide. Un grand merci aussi à Guillaume Coulouma pour ses expertises pédologiques précieuses et à Yves Blanca pour avoir

participé à l'acquisition et pour avoir traité toutes les images de macroporosité des sols. Je remercie aussi beaucoup Anatja Samoulian et Marthe Lanoix pour leur contribution lors des expérimentations sur colonnes. Votre aide à tous m'a été très précieuse et j'ai beaucoup aimé travailler avec vous.

Je tiens à remercier très chaleureusement Rémi Gibrat pour m'avoir initiée à l'utilisation du spectromètre à fluorescence X et pour m'avoir permis de l'utiliser pendant toute la durée de la thèse !

Je remercie François Charon de nous avoir permi de réaliser les expérimentations de traçage dans les canneaux d'irrigation du Domaine du Merle ainsi que Gilles Belaud et l'ensemble des étudiants du Master Eau et Argiculture pour leur aide précieuse lors de la réalisation de ces expérimentations.

Je remercie également les financeurs de cette thèse ; l'INRA pour l'opportunité unique qui m'a été offerte de bénéficier d'un contrat jeune scientifique et l'ONEMA pour le financement des expérimentations au travers du programme FIP.

Je remercie les membres de mon comité de suivis de thèse, Pierre Benoit, Elena Gomez et Claude Cazellas pour leurs avis et conseils sur l'orientation de la thèse ainsi que Veronique Gouy et Bernd Lennarzt d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Ces trois années de thèses ont été marquées par de nombreux bons moments au sein du LISAH notamment les parties de mölki endiablées, les blagues du vendredi… Je remercie donc toute l'équipe du LISAH pour ces bons moments de détente et de rire qui font du LISAH un lieu de travail chaleureux et épanouissant.

Enfin, je remercie me famille, mes amis, Uriel en particulier et bien sûr Kevin, pour m'avoir soutenue lors des moments difficiles, pour m'avoir remotivée dans les moments de doutes et pour m'avoir supportée au quotidien au cours de la dernière année de thèse au cours de laquelle je n'étais toujours facile à vivre ! Vous m'avez apporté une sérénité et un équilibre qui m'a permis de m'épanouir tout au long de cette aventure. Merci.

Résumé

Les fossés agricoles sont des lieux préférentiels d'écoulement des pesticides à l'échelle du bassin versant depuis les parcelles agricoles vers les masses d'eau avales de surface et souterraines. Du fait de leur capacité de rétention ils sont réputés pouvoir exercer un pouvoir tampon pour limiter la dispersion des pesticides dans l'environnement. Les opérations d'entretien des fossés sont identifiées comme un moyen d'améliorer ce pouvoir tampon. Cependant, la connaissance du pouvoir tampon des fossés en fonction de leurs caractéristiques et de leur entretien est très limitée. L'objectif de ce travail est ainsi de quantifier l'impact des principales pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon d'une gamme de fossés infiltrants.

La démarche suivie repose sur i) une caractérisation expérimentale de l'effet des principales pratiques d'entretien sur l'évolution des propriétés des fossés, ii) une analyse de l'influence de ces propriétés sur deux processus clé modulant la rétention des herbicides : la sorption et l'infiltration, iii) une exploration numérique, conçue sur la base des expérimentations, de l'effet de chaque pratique sur l'évolution annuelle du pouvoir tampon des fossés. Le dispositif expérimental a combiné des observations in situ à l'échelle du fossé élémentaire sur 3 bassins versants et des expérimentations au laboratoire et a concerné l'étude du comportement de 3 herbicides, glyphosate, diuron et isoproturon.

Les résultats de ce travail ont mis en évidence que les opérations de brûlis, fauche et désherbage chimique améliorent le pouvoir tampon des fossés par rapport à un fossé non-entretenu alors que le curage le détériore. Ils ont aussi permis d'améliorer notre connaissance des propriétés et de la variabilité des matériaux formant les fossés, de proposer un nouvel indicateur de la capacité de rétention des fossés et d'évaluer des approches de modélisation de la rétention des pesticides par un bief de fossé infiltrant.

Mots clés : Fossés agricoles, rétention des pesticides, pouvoir tampon, pratiques d'entretien, sorption, infiltration, propriétés des fossés, modélisation, indicateurs.

Abstract

By linking cropped fields to downstream groundwater and surface water bodies, farm ditches constitute preferential pathways for pesticide dispersal at the catchment scale. But thanks to their pesticide retention capacity ditches are known for buffering pesticide non-point source pollutions. Ditch management operations were identified as mean to improve ditch buffering capacities. However, little is known about how pesticide retention capacities of ditches vary as a function of ditch properties and management. Accordingly, the objective of this work is to quantify how pesticide retention capacity in a range of infiltrating ditches evolves subsequently to the main management operations.

The methodology relies on i) an experimental characterization of the main management operation effects on the evolution of ditch properties, ii) an analysis of how these properties influence two key processes regulating herbicides retention: sorption and infiltration, iii) a numerical exploration, based on the previously mentioned experimentations, of each operation effects on the yearly evolution of pesticide retention capacity of ditches. The experimental design combined in situ observations at the reach scale on 3 catchments as well as laboratory experimentations and concerned the behavior of 3 herbicides, glyphosate, diuron and isoproturon.

The results of this works highlighted the fact that burning, mowing and chemical weeding operations increase pesticide retention capacities of the ditches as compared to an unmanaged ditch while dredging deteriorates it. They also allowed us to improve our knowledge on ditch materials properties and variability, to propose a new indicator of ditch retention capacity and to evaluate different modelling approaches of pesticide retention by infiltrating ditches.

Key words: Farmed ditches, pesticide retention, buffering capacity, management operations, sorption, infiltration, ditch properties, modelling, indicators.

Table des matières

Remerciements 1

Résumé 3

Abstract 4

Liste des figures 11

Liste des tableaux 15

Introduction générale 17

Chapitre 1 : Etat de l'art – Enjeux et positionnement scientifique 21

1.1 Impact de l'entretien sur le fonctionnement et les rôles des fossés au sein des paysages agricoles – Etat de l'art 22

1.1.1 Introduction 23

1.1.2 Methodology 26

1.1.3 Ecosystem services performed by ditches: mechanisms and optimization conditions 27

1.1.3.1. Waterlogging control 28

1.1.3.2. Soil erosion prevention 31

1.1.3.3. Groundwater recharge 32

1.1.3.4. Flood regulation 33

1.1.3.5. Water purification 34

1.1.3.6. Biodiversity conservation 45

1.1.3.7. Intricacy and control factors of the ecosystem services provided by ditches 47

1.1.4 Ditch maintenance: lever for the optimization of ecosystem services 50

1.1.4.1. Impact of maintenance operations on ditch characteristics 51

1.1.4.2. Maintenance effect on the processes and services 52

1.1.4.3. Designing maintenance toward an optimization of ecosystem services 54

1.1.5 Conclusion 57

1.2 Objectifs et démarche scientifique 59

Partie I : Influence des pratiques d'entretien sur l'évolution des propriétés des fossés

Chapitre 2 : Caractérisation de l'évolution des propriétés des fossés suivant les différentes pratiques d'entretien 67

2.1 Introduction 68

2.2 Matériel et méthodes....69
2.2.1 Site d'étude....69
2.2.2 Méthodes de suivis des propriétés des fossés....70
2.2.2.1. Suivi des états de surface....70
2.2.2.2. Suivi des propriétés des sols....71
2.3 Résultats et discussion....76
2.3.1 Evolution des états de surface....76
2.3.2 Evolution des propriétés des sols....83
2.3.2.1. Evolution des propriétés physico-chimiques des sols....83
2.3.2.2. Conductivité hydraulique et voies d'écoulement de l'eau....86
2.4 Conclusion....94

Partie II : Influence des propriétés des fossés sur les processus clé modulant la rétention de pesticides dans les fossés

Chapitre 3 : Variabilité et déterminants de la capacité de sorption de pesticides des fonds de fossés....99
3.1 Sorption du glyphosate et diuron sur les matériaux des fonds de fossés....102
3.1.1 Introduction....102
3.1.2 Materials and Methods....104
3.1.2.1. Physico-chemical properties of studied pesticides....104
3.1.2.2. Sampling and measurement methods used to determine the properties of the ditch-bed materials....104
3.1.2.3. Estimation of the pesticide sorption capacities of the ditch beds from *in situ* observations of ditch properties....108
3.1.2.4. Case studies of ditch bed sorption capacity....111
3.1.3 Results and discussion....112
3.1.3.1. Ditch-bed material properties....112
3.1.3.2. Variability of the ditch bed sorption capacity....115
3.1.3.3. Estimation of ditch beds sorption capacity: potential and limitations....122
3.1.4 Conclusion....123
3.2 Cinétiques d'adsorption du glyphosate et diuron sur les matériaux de fonds de fossés....129
3.2.1 Introduction....129
3.2.2 Matériel et méthodes....130
3.2.3 Résultats et discussion....131
3.2.4 Conclusion....134

3.3 Utilisation de fonctions de pédotransfert pour l'estimation des coefficients de sorption des pesticides pour les sols de fonds de fossés 135
3.3.1 Introduction 135
3.3.2 Matériel et Méthodes 136
3.3.2.1. Fonctions de pédotransfert 136
3.3.2.2. Validation des fonctions de pédotransfert 137
3.3.3 Résultats et discussion 138
3.3.3.1. Estimation des *Kd* avec les fonctions de pédotransfert 138
3.3.3.2. Validation des fonctions de pédotransfert pour les sols de fonds de fossés 141
3.3.4 Conclusion 143
3.4 Conclusion 144
Chapitre 4 : Flux d'infiltration et rétention dans les horizons spécifiques de sol des fonds de fossés 147
4.1. Mesure et estimation de la variabilité des propriétés physiques et physico-chimiques des sols de fond de fossés 150
4.1.1. Introduction 150
4.1.2. Materials and methods 153
4.1.2.1. Study site 153
4.1.2.2. Experimental design 153
4.1.2.3. Inverse modelling of transport properties 160
4.1.3. Results and discussion 161
4.1.3.1. Heterogeneity soil physico-chemical and sorption properties along the ditch soil profile 161
4.1.3.2. Heterogeneity and anisotropy of poral structure and water pathway 166
4.1.4. Conclusions 171
4.2 Mesure et modélisation des transferts de solutés réactifs dans les sols des fonds de fossés 173
4.2.1 Introduction 173
4.2.2 Matériel et méthodes 174
4.2.2.1. Acquisition des chémogrammes des traceurs réactifs 174
4.2.2.2. Mesure des cinétiques de sorption 175
4.2.2.3. Simulations des transferts de traceurs réactifs avec HYDRUS 1D 177
4.2.3 Résultats et discussion 180
4.2.3.1. Sorption des traceurs fluorescents sur les sols de fond de fossés 180
4.2.3.2. Chémogrammes expérimentaux des traceurs fluorescents 182

4.2.3.3. Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour l'estimation des transferts de solutés réactifs 183
4.2.3.4. Validité des coefficients de sorption mesurés en batch pour la simulation des transferts de solutés réactifs 189
4.2.4 Conclusion 193
4.3 Conclusion 195

Partie III : Méthodologies d'estimation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés

Chapitre 5 : Comparaison des méthodes (indicateurs et modèles) d'estimation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés 199
5.1 Introduction 200
5.2 Matériel et méthodes 202
5.2.1 Mesures expérimentales de rétention dans les fossés 202
5.2.1.1. Sites expérimentaux 203
5.2.1.2. Traceurs hydrologiques 204
5.2.1.3. Caractéristiques et suivi des crues simulées 204
5.2.1.4. Analyse des traceurs hydrologiques 206
5.2.1.5. Bilans de masses 207
5.2.1.6. Mesure des coefficients de sorption 208
5.2.1.7. Analyse d'incertitude sur les taux de rétention 209
5.2.2 Modélisation des transferts et de la rétention des traceurs au cours des crues 209
5.2.2.1. Simulations avec TOXSWA 209
5.2.2.2. Simulations avec FIP-OpenFluid 213
5.2.2.3. Analyse de sensibilité des modèles TOXSWA et FIP 215
5.2.3 Calcul et calibration des indicateurs de rétention 215
5.2.3.1. Calcul et calibration de l'indicateur SPRI 215
5.2.3.2. Calcul et calibration de l'indicateur HRP 216
5.3 Résultats et discussion 217
5.3.1 Propriétés des fossés et transfert des traceurs 217
5.3.2 Comparaison des méthodes d'estimation de la rétention 221
5.3.2.1. Hiérarchies de rétention dans les jeux de données de référence 221
5.3.2.2. Comparaison des méthodes d'estimation (indiacteur et modèles) de la rétention à partir des hypothèses standards 222
5.3.2.3. Comparaison des méthodes d'estimation de la rétention après calibration 226

5.4 Conclusion 232

Partie IV : Influence des pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides

Chapitre 6 : Evaluation de l'effet de l'entretien sur l'évolution du pouvoir de rétention d'herbicides des fossés 237

6.1 Introduction 238

6.2 Matériel et méthodes 239

6.2.1 Description du modèle 239

6.2.2 Plan d'expérience 240

6.2.3 Paramétrage du modèle 241

6.2.3.1. Paramètres de géométrie 241

6.2.3.2. Etats de surface 241

6.2.3.3. Paramètres hydrauliques 243

6.2.3.4. Paramètres d'infiltration 244

6.2.4 Scénarios 244

6.2.4.1. Scénarios hydrologiques 244

6.2.4.2. Scénarios de contaminations des eaux de ruissellement 245

6.2.4.5. Scénarios de stock initial d'herbicides dans les fossés 247

6.2.4.6. Scénarios de sorption des herbicides sur les différents matériaux de fond de fossés 247

6.2.5 Traitement des données 249

6.3 Résultats et discussion 250

6.3.1 Comparaison de l'évolution des capacités de rétention et remobilisation extrêmes des fossés entretenus de manière contrastée 250

6.3.1.1. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes du diuron dans les fossés entretenus de manière contrastée 250

6.3.1.2. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes du glyphosate dans les fossés entretenus de manière contrastée 253

6.3.1.3. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes d'isoproturon dans les fossés entretenus de manière contrastée 255

6.3.2 Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation de fossés entretenus de manière contrastée 256

6.3.2.1. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation du diuron selon les pratiques d'entretien 257

6.3.2.2. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation du glyphosate selon les pratiques d'entretien 259

6.3.2.3. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation de l'isoproturon selon les pratiques d'entretien....260
6.3.2.4. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation globales d'herbicides selon les pratiques d'entretien....270
6.4 Conclusion....270
Conclusion générale....273
Références....283
Annexe A : Grille d'observation des états de surface des fossés....301
Annexe B : Evolution annuelle post-entretien des états de surface des fossés....303
Annexe C : Développement d'une fonction de pédotransfert pour l'estimation de coefficients de sorption du glyphosate sur les sols....309
Annexe D : Utilisation de traceurs hydrologiques pour appréhender les transferts et la rétention de pesticides dans les fossés....339
Annexe E : Description du modèle FIP-OpenFluid : hypothèses et algorithmes....363

Liste des figures

Chapitre 1 :
Figure 1.1: Ditch maintenace. 24
Figure 1.2: Geochemical, geophysical and biological processes occurring within ditches that modify the hydrological, pollutants fate and biodiversity functioning of cultivated landscapes. 28
Figure 1.3: Mean Freundlich sorption coefficients (Kf) indicating the affinity of the various pesticides for a: sediments (in brown), b: vegetation (in green) and c: litter (in black). 41
Figure 1.4 : démarche scientifique mise en œuvre pour étudier l'influence des différents modes d'entretien des fossés agricoles sur leur capacité de rétention de pesticides. 60

Chapitre 2 :
Figure 2.1 : Dispositif expérimental de suivi de l'évolution des propriétés des fossés post-entretien. 70
Figure 2.9 : Profils de sol des 4 motifs du fossé décrits en juillet 2015 au début des expérimentations d'entretien. 73
Figure 2.2 : Mesure de la conductivité hydraulique à saturation par la méthode automatisée des doubles anneaux de Müntz. 74
Figure 2.3 : Caractérisation de la macroporosité et des voies d'écoulement dans les sols de fond de fossé. 75
Figure 2.4 : Evolution sur les quadrats témoins du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). 78
Figure 2.5 : Evolution sur les quadrats curés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). 79
Figure 2.6 : Evolution sur les quadrats fauchés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). 80
Figure 2.7 : Evolution sur les quadrats brûlés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). 81
Figure 2.8 : Evolution sur les quadrats désherbés chimiquement du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). 82
Figure 2.10 : Facteurs biotiques provoquant une forte hétérogénéité spatiale de la conductivité hydraulique à saturation et des voies d'écoulement de l'eau. 87
Figure 2.11 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 1 et 2 en juillet 2015. 88
Figure 2.12 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 3 et 4 en juillet 2015. 89
Figure 2.13 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 1 et 2 en juin 2016. 90

Figure 2.14 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 3 et 4 en juin 2016..... 91
Figure 2.15 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats fauchés, curés, brûlés et désherbés chimiquement en juin 2016..... 92

Chapitre 3 :

Figure 3.1-1: Distribution of adsorbed glyphosate and diuron in the soil, litter, vegetation and ash in ditches from the Roujan catchment..... 118
Figure 3.1-2: Distribution of glyphosate and diuron in the different ditch materials and desorbed fractions after a non-contaminated flushing event with varying water levels. 120
Figure 3.1-3: Estimated glyphosate and diuron concentrations at the ditch outlets during a clear water flushing event..... 121
Figure 3.S1: Ditches from the Roujan catchment network on May 27th, 2013..... 126
Figure 3.3-1 : Gamme de variation des principales propriétés physico-chimiques des 36 sols et sédiments ayant servi à établir les fonctions de pédotransfert pour l'estimation de Kd du glyphosate. 137
Figure 3.3-2 : Comparaison des valeurs de Kd mesurés sur les sols de fossés et estimées par les fonctions de pédotransfert. 141

Chapitre 4 :

Figure 4.1-1: A: studied ditch near the outlet of the Roujan catchment..... 154
Figure 4.1-2: Soil profile of the ditch cross-section and core sampling scheme..... 155
Figure 4.1-3: Imaging of preferential flow patterns within the soil columns 166
Figure 4.1-4: Macroporosity fractions measured in the different cross-sections of the soil columns by dye tracing..... 167
Figure 4.1-5: Hydrograph and bromide breakthrough curves. 169
Figure 4.1-6: Correspondence of simulated and measured effective macroporosity fractions. 170
Figure 4.2-1 : ajustement des modèles « two-sites-one-rate » sur les données expérimentales de cinétiques d'adsorption d'UR (en haut) et SRB (en bas). 182
Figure 4.2-2 : Mesures et modélisations inverses des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées verticalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan..... 185
Figure 4.2-3 : Mesures et modélisations inverses des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées horizontalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan..... 186
Figure 4.2-4 : Mesures et modélisations directes des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées verticalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan..... 191
Figure 4.2-5 : Mesures et modélisations directes des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées horizontalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan..... 192

Chapitre 5 :

Figure 5.1 : Dispositif expérimental de simulations de crues et de traçage dans les fossés. 202
Figure 5.2 : A : fossé A - B : fossé B - C : seuil triangulaire et sonde DIVER enregistrant les hauteurs d'eau - D : suivi des paramètres hydro-chimiques à l'aval - E : dispositif d'injection des traceurs - F : prélèvements des échantillons. 206
Figure 5.3 : Processus simulés par TOXSWA (Adriaanse, 1996)..... 211
Figure 5.4 : Processus simulés par le modèle FIP-OpenFluid..... 214
Figure 5.5 : Courbes d'élution des traceurs mesurées à l'aval des biefs. En noir pour les bromures, en jaune pour l'uranine et en magenta pour la sulforhodamine B..... 220
Figure 5.6 : Modèle TOXSWA - influence du temps d'équilibre des processus d'adsorption et de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) sur l'estimation de la rétention avec le modèle TOXSWA. 227
Figure 5.7 : Modèle FIP-OpenFluid - influence du temps d'équilibre des processus d'adsorption et de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) sur l'estimation de la rétention avec le modèle FIP-OpenFluid. 228
Figure 5.8 : Modèle FIP-OpenFluid - hypothèses de temps d'équilibre et d'épaisseur de zone de mélange permettant d'estimer des taux de rétention d'UR (en jaune) et SRB (en magenta) compris entre les bornes min et max des taux de rétention mesurés. 229
Figure 5.9 : SPRI - Influence de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) et du temps d'équilibre sur le calcul des SPRI, à gauche pour le fossé A et à droite pour le fossé B. En magenta pour la SRB et en jaune pour l'UR..... 230
Figure 5.10 : SPRI - hypothèses de temps d'équilibre et d'épaisseur de zone de mélange permettant d'estimer des taux de rétention d'UR (en jaune) et SRB (en magenta) compris entre les bornes min et max des taux de rétention mesurés..... 231

Chapitre 6 :

Figure 6.1 : Plan d'expérience des simulations..... 240
Figure 6.2 : Scénarios expérimentaux d'entretien et d'évolution des états de surface des fossés.... 242
Figure 6.3 : Scénarios de chroniques de concentration dans les eaux de ruissellement 246
Figure 6.4 : Evolution annuelle de la capacité de rétention de diuron des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 252
Figure 6.5 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation du diuron dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 252
Figure 6.6 : Evolution annuelle de la capacité de rétention de glyphosate des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 254
Figure 6.7 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation du glyphosate dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 254
Figure 6.8 : Evolution annuelle de la capacité de rétention d'isoproturon des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 255
Figure 6.9 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation d'isoproturon dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés 256
Figure 6.10 : Classement de la capacité de rétention de diuron entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. ... 262
Figure 6.11 : Classement de la proportion de diuron remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 263

Figure 6.12 : Classement de la capacité de rétention de glyphosate entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 264
Figure 6.13 : Classement de la proportion de glyphosate remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 265
Figure 6.14 : Classement de la capacité de rétention d'isoproturon entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 266
Figure 6.15 : Classement de la proportion d'isoproturon remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 267
Figure 6.16 : Classement de la capacité de rétention d'herbicides (diuron, isoproturon et glyphosate) entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 268
Figure 6.17 : Classement de la proportion d'herbicides (diuron, isoproturon et glyphosate) remobilisés entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. 269

Liste des tableaux

Chapitre 1 :
Table 1.2: Nutrient mitigation power of ditches....38
Table 1.3: Pesticides mitigation power of ditches....43
Table 1.1: Classification of the major effects of the main processes taking place in ditches on ecosystem services....48
Table 1.4: Main ditch characteristics influencing geochemical, geophysical and biological processes within ditches....49
Table 1.5: Effects of the maintenance operations on landscape processes....56

Chapitre 2 :
Tableau 2.1 : Structure et description des horizons de sols....72
Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques initiales des horizons de sols des 4 motifs....84
Tableau 2.3 : Propriétés physico-chimiques des sols de surface (0-2 cm) des quadrats après 9 mois d'entretien....85

Chapitre 3 :
Table 3.1-3: Main properties of the ditches estimated from in situ observations....113
Table 3.1-1: Diuron sorption coefficients of the ditch materials....114
Table 3.1-2: Glyphosate sorption coefficients for the ditch materials....115
Table 3.1-4: Composite sorption coefficients (Kd_{ditch}) of the ditch materials for glyphosate and diuron....116
Table 3.1-5: Sorption induced Pesticide Retention Indicator (SPRI)....117
Table 3.S1: Physico-chemical properties of glyphosate and diuron....126
Table 3.S2: Properties of soil and ash samples....127
Table 3.S3: Properties of living and dead vegetation samples....127
Table 3.S4: Diuron and glyphosate adsorption coefficients of the ditch materials....128
Tableau 3.2-1 : Constantes de cinétique d'adsorption (k) et temps d'équilibre (T_{eq}) du diuron sur les matériaux de fond de fossés.....132
Tableau 3.2-2 : Constantes de cinétique d'adsorption (k) et temps d'équilibre (Teq) du glyphosate sur les matériaux de fond de fossés.....133
Tableau 3.3-2 : Coefficient de sorption de l'isoproturon mesurés sur des sols de fossés issus de la littérature....138
Tableau 3.3-1 : Estimation des coefficients de sorption du glyphosate et du diuron à partir des fonctions de pédotransfert....140

Chapitre 4 :
Table 4.1-2: Physico-chemical properties of pesticides (diuron and glyphosate) and of the fluorescent dyes (uranine and sulforhodamine B)....158
Table 4.1-1: Physico-chemical properties of ditch-bed and banks materials....163
Table 4.1-4: Hydrodynamic properties of ditch soil horizons....163
Table 4.1-3: Sorption coefficients of diuron and glyphosate on ditch soils....165
Table 4.2-1: Coefficients de sorption d'UR et SRB sur les sols de fond de fossés....181

Tableau 4.2-2 : Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour la prédiction des transferts et de la rétention d'UR dans les colonnes de sol. 184
Tableau 4.2-3 : Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour la prédiction des transferts et de la rétention de SRB dans les colonnes de sol. 184
Tableau 4.2-4 : Paramètres de sorption de l'UR dans les colonnes de sol estimés par optimisation inverse à partir du modèle de sorption fournissant les meilleures estimations 187
Tableau 4.2-5 : Paramètres de sorption de la SRB dans les colonnes de sol estimés par optimisation inverse à partir du modèle de sorption fournissant les meilleures estimations 187
Tableau 4.2-6 : Performance des coefficients de sorption à l'équilibre et des coefficients de cinétiques d'adsorption pour la prédiction des transferts et de la rétention d'UR dans les colonnes de sol. 189
Tableau 4.2-7 : Performance des coefficients de sorption à l'équilibre et des coefficients de cinétiques d'adsorption pour la prédiction des transferts et de la rétention de SRB dans les colonnes de sol. 190

Chapitre 5 :
Tableau 5.1 : Propriétés morphologiques et fonctionnelles des fossés étudiés 203
Tableau 5.2 : Propriétés physico-chimiques des sols de fonds de fossés 204
Tableau 5.3 : Caractéristiques des crues simulées 205
Tableau 5.4 : Coefficients de sorption des matériaux des fonds de fossés 218
Tableau 5.5 : Bilan hydrologique des expérimentations 219
Tableau 5.6 : Bilan de masse des traceurs 221
Tableau 5.7: Processus biogéochimiques pris en compte par les différentes méthodes. 223
Tableau 5.8 : Comparaison des rétentions de SRB et UR mesurées et estimées à l'aide les différentes méthodes 223

Chapitre 6 :
Tableau 6.1 : Coefficients de sorption de l'isoproturon utilisés pour les expérimentations numériques. 248
Tableau 6.2 : Distribution des gammes de capacité de rétention du diuron sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 258
Tableau 6.3 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation du diuron sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 258
Tableau 6.4 : Distribution des gammes de capacité de rétention de glyphosate sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 259
Tableau 6.5 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation de glyphosate sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 260
Tableau 6.6 : Distribution des gammes de capacité de rétention de l'isoproturon sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 261
Tableau 6.7 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation de l'isoproturon sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial. 261

Introduction générale

Depuis plusieurs années, une pollution croissante et généralisée des ressources en eaux par les pesticides est constatée au niveau mondial. La France n'échappe pas à ce phénomène car, comme le révèlent les réseaux de surveillance de la qualité des eaux, 93% des points d'observation des eaux de surface et 63% des points d'observation des eaux souterraines sont contaminés par au moins une molécule de pesticide (SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013). Les herbicides tels que le glyphosate, le S-metolachlore, le diuron ou l'isoproturon constituent près de 90% des 15 molécules les plus fréquemment détectées à la fois dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines en France (SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013). Parmi ces herbicides les plus détectés, certains tels que le diuron ou l'atrazine ont pourtant été interdits depuis plusieurs années déjà. Ces pollutions diffuses de pesticides menacent la santé des écosystèmes (Bundschuh et al., 2016; Lal, 2006) et les usages anthropiques de l'eau (Reichenberger et al., 2007; Schultz et al., 1995). Deux stratégies permettent de limiter l'ampleur des phénomènes de pollutions des ressources en eaux par les pesticides. La première stratégie consiste à réduire les apports de produits phytosaniatires, désignés dans la suite de ce mémoire par le terme générique « pesticides », aux parcelles et la seconde à optimiser leur rétention au sein d'infrastructures agroécologiques. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette seconde stratégie et visent à optimiser la capacité de rétention des pesticides, ou « pouvoir tampon », d'infrastructures agroécologiques et plus particulièrement des fossés.

Les réseaux de fossés agricoles, initialement conçus et régulièrement entretenus pour évacuer rapidement les flux de ruissellement et/ou de drainage des parcelles cultivées, afin de limiter l'engorgement des terres et l'érosion hydrique des sols, jouent en effet un rôle déterminant dans le devenir des pesticides au sein des bassins versants agricoles (Herzon and Helenius, 2008). Les réseaux de fossés, en collectant et acheminant les flux de ruissellement et/ou de drainage vers les masses d'eau réceptrices à l'aval des bassins versants et vers les masses d'eau souterraines via des processus d'infiltration, sont susceptibles de favoriser la propagation des pollutions diffuses de pesticides (e.g., Branger, 2003; Garon-Boucher, 2003; Louchart et al., 2001). Cependant, au cours de leur acheminement dans les réseaux de fossés, un certain nombre de processus biogéochimiques peuvent générer une diminution des quantités de pesticides que contiennent ces flux (e.g., Dousset et al., 2010; Margoum et al., 2003; Needelman et al., 2007; Stehle et al., 2011). Les fossés agricoles peuvent donc exercer un pouvoir tampon vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides (e.g., Margoum et al., 2003; Moore et al., 2011; Needelman et al., 2007; Stehle et al., 2011). Les processus biogéochimiques à l'origine de l'atténuation des pesticides dans les fossés sont étroitement liés aux propriétés des fossés (e.g., Margoum et al., 2006). Or les propriétés des fossés sont a priori modulées de manière contrastée par les différentes opérations d'entretien (e.g., Levavasseur et al., 2014;

Needelman et al., 2007; Pappas and Smith, 2007). Ainsi, les principales opérations d'entretien i.e., curage, fauche, désherbage chimique, brûlis, de par leurs actions contrastées sur les propriétés des fossés, sont susceptibles d'améliorer ou détériorer le pouvoir tampon des fossés.

Le mode d'entretien, de par son incidence sur les propriétés des fossés, peut être un levier d'action permettant d'optimiser le pouvoir tampon des fossés. Pour autant, l'état des connaissances sur l'impact des différents modes d'entretien sur les propriétés des fossés et, rétrospectivement, sur leur capacité de rétention des pesticides, ne permet pas actuellement de proposer des solutions de gestion adéquates. Ce travail de thèse a donc pour objectif d'évaluer l'impact des différents modes d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides. Il s'inscrit dans le cadre d'une action R&D INRA-ONEMA (**F**ossés **I**nfiltrant et **P**esticides) visant à développer une méthodologie simple de diagnostic des réseaux de fossés en fonction des conditions du milieu afin de fournir aux gestionnaires des masses d'eau le moyen i) d'évaluer les différents impacts (rétention, infiltration) des fossés sur la contamination des eaux et ii) d'identifier les modes de gestion les plus adéquats. Ce travail de thèse aborde un ensemble de questions cognitives, en amont du projet FIP, relatives aux processus de rétention des pesticides dans les fossés et à leur modulation par les différentes pratiques d'entretien.

Le premier chapitre de ce mémoire présente l'état de l'art relatif à l'impact de l'entretien sur le fonctionnement et les rôles des fossés au sein des paysages agricoles et présente la démarche mise en œuvre pour répondre aux objectifs spécifiques de cette thèse. La suite de ce mémoire est structurée en 4 parties. Chacune de ces parties traite respectivement de :

- l'influence des différents modes d'entretien sur l'évolution des propriétés des fossés (Chapitre 2),
- l'influence des propriétés des fossés sur les processus biogéochimiques clé modulant les transferts et la rétention des pesticides (Chapitres 3 et 4),
- la comparaison des méthodes d'estimation des transferts et de la rétention des pesticides dans les fossés (Chapitre 5),
- l'influence des différentes pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés agricoles (Chapitre 6).

Chapitre 1

Etat de l'art – Enjeux et positionnement scientifique

1.1 Impact de l'entretien sur le fonctionnement et les rôles des fossés au sein des paysages agricoles – Etat de l'art

Le travail de recherche bibliographique délimitant l'état des connaissances sur le fonctionnement et les rôles des fossés au sein des paysages agricoles a été initié dans le cadre du projet FIP. En effet, le premier objectif de l'action FIP était de délimiter l'état des connaissances sur le fonctionnement des réseaux de fossés. Ce travail a donné lieu, dans un premier temps, à une synthèse bibliographique sur l'ensemble des fonctions des réseaux de fossés aux échelles du fossé élémentaire et du réseau, diffusée par l'ONEMA (Dollinger et al., 2014). La réflexion sur l'interrelation des différents rôles des fossés et de leur modulation par les pratiques d'entretien a été complétée par la suite et a donné lieu à un article de synthèse dans le numéro spécial « Ingénierie Agro-écologique » de la *revue Agronomy for Sustainable Development* tel que présenté ci-dessous. Cette revue bibliographique peut sembler dépasser le cadre strict de cette thèse car elle aborde l'ensemble des rôles des fossés au sein des paysages agricoles. Néanmoins, il existe des liens très étroits et des interrelations fortes entre les processus biogéochimiques alimentant les différents rôles ou 'services écosystémiques' (ME Assessment, 2005) remplis par les fossés. Ainsi, optimiser un service écosystémique spécifique des fossés agricoles, tel que la purification de l'eau, sans altérer les autres, nécessite une vision d'ensemble du fonctionnement des fossés et de l'impact des différentes pratiques d'entretien sur ce fonctionnement.

Les objectifs de cette revue bibliographique sont i) d'identifier l'ensemble des services écosystémiques que rendent les réseaux de fossés au sein des paysages agricoles, ii) d'identifier les processus biogéochimiques qui les alimentent et iii) de percevoir comment ces processus sont modulés par les propriétés des fossés afin iv) d'évaluer l'impact de différentes stratégies de gestion sur l'ensemble des services écosystémiques qu'ils fournissent. Les fossés sont en effet le siège de nombreux processus biogéochimiques dont l'occurrence et l'intensité varient en fonction des propriétés des fossés telles que leur morphologie (e.g., largeur, profondeur, pente), leur couverture végétale, la nature des sols et des litière etc. Par ailleurs, ces propriétés sont modifiées de manière contrastée par différentes opérations d'entretien telles que la fauche, le curage, le désherbage chimique et le brûlis des fossés. L'entretien des fossés constitue donc un levier d'action efficace et opérationnel pour optimiser les services écosystémiques rendus par les fossés. Ce travail a cependant mis en lumière un certain nombre de limites au développement de stratégies de gestion permettant d'optimiser conjointement l'ensemble des services écosystémiques, liées à l'implication simultanée de certain processus dans plusieurs services avec des effets parfois antagonistes.

Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review

Jeanne Dollinger, Cécile Dagès, Jean-Stéphane Bailly, Philippe Lagacherie, Marc Voltz.

Agron. Sustain. Dev. 35, 999–1020. doi:10.1007/s13593-015-0301-6

1.1.1 Introduction

Agriculture faces the challenge of "feeding the planet" while minimizing its impact on the environment. Indeed, intensive agriculture is involved in soil and water pollution, soil losses by erosion and biodiversity erosion. Strategies to limit the adverse environmental effects of agriculture emerged in the late 1980s and early 1990s in North America and in Europe, with the Best Management Practices and the Agri-Environmental Schemes, respectively. In addition to recommendations for farmed field practices, these strategies include recommendations on field margin management, such as the preservation and maintenance of terraces, hillslope and drainage ditches, and grassed strips (Logan, 1993).

Among these field margins, farm ditches play a significant role in many issues of agricultural landscapes. Farm ditches are human-made linear elements that constitute the upstream parts of the permanent hydrographic networks in agricultural landscapes. Primarily implanted within farmed landscape to collect surface and subsurface water in order to drain excess water and/or to prevent soil erosion, farm ditches may also control pollution and preserve biodiversity (Herzon and Helenius, 2008). In the USA, vegetated ditches are the objects of Best Management Practices for their nutrient and pesticides retention capacities (Cooper et al., 2004; Dabney et al., 2006; Kröger et al., 2013; Moore et al., 2001). In The Netherlands, the management of ditch sidewalls to enhance plant species diversity is one of the most widely implemented Agri-Environmental Schemes (Dijk et al., 2014; Leng et al., 2011). Other studies or reviews indicate that ditch management should be included in the agri-environmental measures of other European countries, such as farmland bird protection in the UK (Bradbury and Kirby, 2006) or wetland ecosystem maintenance in the UK (Gavin, 2003) or in Germany (Langheinrich et al., 2004). Considering the above-mentioned functions, ditches can be seen as providers of regulating ecosystem services according to the classification of Millennium Ecosystem Assessment (2005). The services that are provided by ditches include soil waterlogging and erosion control, which are the initial drivers for ditch creation given their impact on crop production. But they also extend to water purification, flood regulation, groundwater recharge and biodiversity conservation.

The maximization of the ecosystem services that are provided by ditches requires an adequate design of the ditch characteristics and maintenance. The ditch characteristics of interest are either structural as shape parameters (length, slope, and cross-section), connectivity between fields and ditches, ditch network topologies, bed and sidewalls properties (soil texture and structure) or functional characteristics such as litter, vegetation nature and covering (Herzon and Helenius, 2008; Lagacherie et al., 2006). Ditch maintenance is a combination in time of dredging, mowing, chemical weeding and burning (Fig. 1.1) techniques (Kröger et al., 2009; Levavasseur et al., 2014; Needelman et al., 2007). Designing the best ditch characteristics and maintenance practices requires a thorough knowledge of their impacts on the underlying biotic and abiotic processes that are involved in the provision of the expected ecosystem services.

Figure 1.1: Ditch maintenace. *Ditch maintenance is a combination and a succession in time of four basic operations namely dredging, mowing, chemical weeding and burning. On top: dredging on the left and chemical weeding on the right. On the bottom: burning on the left and mowing on the right. Note that ditch maintenance operations exert a strong influence on several important ditch characteristics and in turn the provision of ecosystem services.*

So far, only lowland drainage ditches have been the focus of reviews concerning either their hydrological functioning and engineering (Skaggs et al., 2005; Skaggs and Schilfgaarde, 1999) or their biological importance in the maintenance or restoration of biodiversity (Herzon and Helenius, 2008). In addition, Needelman et al. (2007) gathered in an overview some case studies mainly focusing on nitrogen and phosphorus with regard to drainage ditch maintenance practices that are suitable for water quality protection. These last two papers (Herzon and Helenius, 2008; Needelman, et al. 2007) described the role of ditches with respect to water, nutrients, sediment transfer or retention, pollination, pest control and habitat provision. Both of these papers mentioned the impact of ditches on pesticide fate but, due to a lack of studies, did not highlight the complexity of this impact due to numerous molecules exhibiting a large range of chemical properties and, in turn, behaviors. From 2008, however, several case studies explored the retention ability of vegetated ditches depending on the pesticide chemical properties (Elsaesser et al., 2013; Gill et al., 2008; Moore et al., 2011; Passeport et al., 2011a), now enabling a more comprehensive review on pesticide fate in ditches. In their reviews, Herzon and Helenius (2008) and Needelman et al. (2007) indicated that drainage ditches can be managed for multiple functions, providing examples of management practices with positive effects. Nevertheless, these authors did not provide a comprehensive analysis of the impacts of ditch management, whether positive or negative, on the range of regulating services that are potentially provided by ditches. This analysis requires an in-depth review on how ditch management modifies the ditch characteristics and may, in turn, impact the processes and the provision of services. In addition, it must be underlined that the reviews of Herzon and Helenius (2008) and Needelman et al. (2007) did not consider the ditches that are located in highlands, arid and semi-arid areas, which act as intermittent streams and can play a significant role in groundwater recharge (Batlle-Aguilar and Cook, 2012; Dages et al., 2009) and groundwater contamination (Burkart et al., 1999; Field et al., 2003).

The main aim of this review is to determine whether and how the design of ditches and their maintenance can be useful for the agro-ecological engineering of landscapes. In this respect, three successive questions are addressed:

(1) What is known about the ecosystem services provided by ditches and how do they depend on the processes occurring in ditches and on the ditches characteristics?
(2) How can ditch maintenance improve the positive influence of ditches on ecosystem services and avoid adverse effects?
(3) What are the future research needs in relation to the previous questions?

The ditches that were considered in this review are human-made channels forming the upstream part of hydrological networks located both in lowland and highland areas. In comparison to the previous reviews mentioned above, three particular and supplemental focuses are given here. First, the role of ditches in highland and arid or semi-arid areas is highlighted as they were poorly considered by previous reviews (Herzon and Helenius, 2008; Needelman et al., 2007). Second the role of ditches on the abiotic processes is especially emphasized since the biological functioning of ditches has been extensively reviewed by Herzon and Helenius (2008). The last focus concerns the maintenance operations and the way they impact the ditch characteristics and in turn processes and ecosystem services provided by ditches.

In the following, we first review the ecosystem services and disservices that are provided by ditches and the processes involved. We then review the contexts and characteristics modulating the intensity of the processes. Finally, we examine the impacts of ditch maintenance on ditch characteristics and consequently on the related processes and services.

1.1.2 Methodology

To collect and process the available scientific material dealing with the whole chain "ditch maintenance-ditch characteristics-processes-ecosystem services" for a diversity of pedoclimatic contexts, we conducted three extensive literature searches in five different scientific databases (ISI Web of Knowledge, Science Direct, Wiley Online Library, Springer Link and Google Scholar).

- A first search aimed at collecting the papers that studied the involvement of ditches in the provision of ecosystem services. Accordingly we associated the keywords "ditch", "open-channel", "intermittent stream" individually with each of the following keywords: "ecosystem services", "hydrology", "pollutants", "sediments", "erosion", "nutrient", "pesticides" and "biodiversity".
- A second search aimed at collecting papers describing the processes involved in the provision of ecosystem services and how they are affected by ditch characteristics. We therefore associated the keyword "ditch" with the search terms corresponding to the processes ("runoff", "drainage", "infiltration", "sedimentation", "plant uptake", "sorption", "degradation" etc.).

- A third search aimed at collecting papers studying the nature and impact of management practices in ditches. Therefore we associated the keywords "ditch", "maintenance" and "management".

Among the pool of collected papers about 25% were well focused on the topic of this review. The 140 papers selected gather case studies at different scales, microcosms, mesocosms, ditch and ditch networks as well as numerical experiments. The analysis of the papers was then conducted in the aim of documenting the key questions evoked above.

Hereafter, structural characteristics or functional characteristics will be designed by the general term "ditch characteristics".

1.1.3 Ecosystem services performed by ditches: mechanisms and optimization conditions

Ditches perform several ecosystem services resulting from a combination of geochemical, geophysical and biological processes (Fig. 1.2). These services vary among ditches according to the pedoclimatic contexts, ditch characteristics and anthropogenic drivers. Moreover, ecosystem services provided by ditches may be valued as positive or negative (dis-services), may concern either the reach or the network or both, and may have changing values across pedoclimatic contexts. In the following, ecosystem services provided by ditches are first independently reviewed considering successively the hydrological, pollutants fate and biological functioning of ditches. Each subsection aims at describing one ecosystem service provided by ditches, identifying the processes involved either in a positive or negative way and the pedoclimatic and intrinsic characteristics influencing the occurrence and intensity of these processes. Then, in the final part of the section, the intricacy and main control factors of the range of ecosystem services are exposed. Figure 1.2 illustrates the main processes and the way they are involved in the provision of ecosystem services is summarized in Table 1.1.

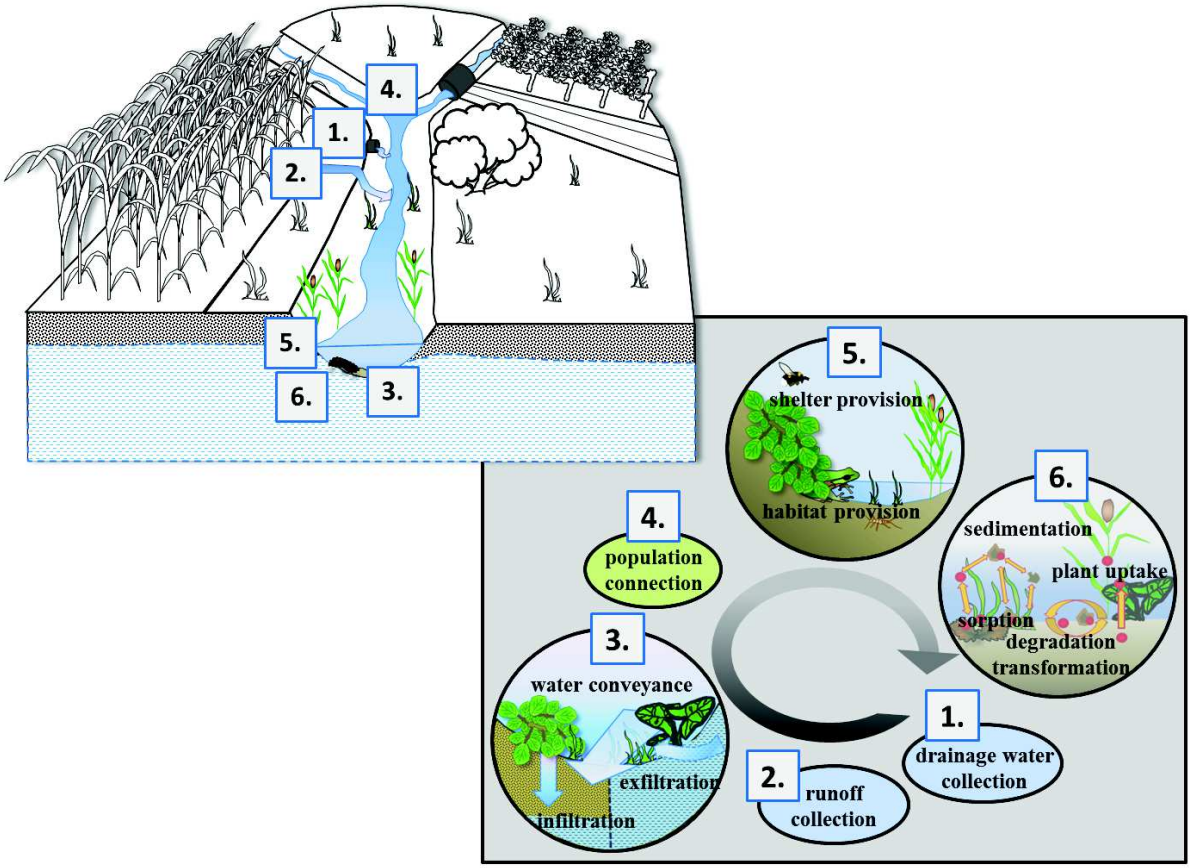


Figure 1.2: Geochemical, geophysical and biological processes occurring within ditches that modify the hydrological, pollutants fate and biodiversity functioning of cultivated landscapes. *These processes are drainage water collection (1), runoff collection (2), water conveyance (3), exfiltration (3), infiltration (3), population connection (4), shelter provision (5), habitat provision (5), sedimentation (6), plant uptake of pesticides and nutrients (6), sorption of pesticides and nutrients(6) degradation and transformation of pesticides and nutrients (6). Several feedbacks exist between these processes resulting in the interrelation of the processes involved in catchment hydrology, biodiversity and pollutant fate.*

1.1.3.1. Waterlogging control

In many areas worldwide, agriculture has developed on wetlands in which cropping was enabled by removing excess water via surface drainage or tile drain networks. In France, approximately 10% of the cropped areas are artificially drained ("Agreste," 2010), whereas this proportion can exceed 50% in some states in the USA (Skaggs, 1992) or in Scotland (Abbot, C.L. and Leeds-Harrison, 1998; Blann et al., 2009). The benefits of agricultural drainage are i) increasing the crop yields by limiting the

anoxic conditions and decreasing plant disease or insect infestation risks and ii) extending the time for machinery operations (Rosenzweig et al., 2002). Rosenzweig et al. (2002) reported that, in the Midwestern USA, agricultural production damages that are related to excess soil moisture, i.e., a lack of agricultural drainage, can be up to five times higher than the direct damages due to crop submersion by floods. Moreover, ditches, as the collectors of tile drainage systems, also play a role in other subsurface drainage functions, e.g., soil salinity control (Christen et al., 2001; Ritzema et al., 2008) especially in irrigated areas. Finally, D'Itri and Belcher (1994) also mentioned that field drainage associated with water level regulation in ditches controls the minimum water table level during the dry season for crop subirrigation. In northern America, subirrigation, i.e., subsurface irrigation, has enabled increases of yields from 12 to 48% for maize and soybean (D'Itri and Belcher, 1994).

The benefits of waterlogging control vary with the pedoclimatic context. The positive impact of waterlogging control on crop production is rather limited in dry areas with relatively deep groundwater. However, it is of great significance in lowland areas with perennial shallow groundwater or in irrigated areas, where excess water needs to be removed. Waterlogging control results from groundwater table lowering by groundwater exfiltration to the ditches, efficient surface runoff collection, and rapid water routing downstream (Buchanan et al., 2012; Girard et al., 2011; Kao et al., 2002; Needelman et al., 2007). This ecosystem service is thereby optimized if all of the three processes involved are maximized (Table 1.1). The occurrence and intensity of these processes may change across pedoclimatic contexts and ditches or ditch networks characteristics as described hereafter.

Ditches collect surface runoff from surrounding plots and roads (Buchanan et al., 2012; Carluer and Marsily, 2004; Girard et al., 2011). The amount of runoff collected by ditches depends on the runoff that is produced in connected areas and on the ability of the ditches to capture it. In semi-arid areas, surface runoff fluxes may constitute the major proportion of the total water flow in ditch networks whereas this proportion is reduced under continental humid climates (Dages et al., 2009; Buchanen et al,. 2012).

The ability of ditches to capture runoff fluxes is related to several ditch characteristics. The ditch morphology determines its storage capacity and the surface area of the connected zones where runoff is generated (Levavasseur, 2012; Tucker and Bras, 1998). The locations of the ditches within the watershed and their orientation with regard to the slope impact their interception efficiency, which is greater if the ditches are perpendicular to the slope (Carluer and Marsily, 2004). The designs of ditch networks, including reaches morphology, reaches branching and density, is also strongly

related to the runoff capture efficiency (Levavasseur, 2012; Zhang et al., 2013). Moreover, it is expected that the influence of plot-stream connections on runoff interception (Bracken et al., 2013) is similar to that of plot-ditch connections, although this has not been demonstrated.

Ditches intercept and drain shallow water tables (Hillel, 1998; Skaggs, 1992) and collect subsurface water from till-drainage systems (Loumagne and Tallec, 2013). The exfiltration of shallow groundwater depends on the climate and may undergo seasonal variations (Blann et al., 2009; Debieche et al., 2006; Koivusalo et al., 2008; Loumagne and Tallec, 2013).

Subsurface water collection by ditches is related to several main factors. One factor is the relative depth between the ditch bed and the groundwater level, which controls the extent of the seepage area and the hydraulic gradient. Subsurface water collection is also closely linked to the ditch network design and especially to the reach morphology and density (Childs and Youngs, 2006; Dunn and Mackay, 1996). The other factors are the hydraulic characteristics of the ditch-groundwater interface, especially the hydraulic conductivity (Carluer and Marsily, 2004; Girard et al., 2011). The hydraulic conductivity of ditch sidewalls and beds are related to soil texture and structure and to the sediment and litter layers. They can differ largely from those of the neighboring soil (Marofi, 1999; Moussa et al., 2002; Vaughan et al., 2008). For example Marofi (1999) measured saturated hydraulic conductivities ranging 20 to 600 mm/h in ditch beds in a catchment in southern France.

The collected water fluxes are routed downstream by the ditches toward catchment outlets and receiving water bodies. The downstream transfer is regulated by the ditch hydraulic behavior and thus depends on several characteristics, including the ditch shape and morphology, i.e., length, cross-section, slope, bed or sidewalls roughness (Scholz and Trepel, 2004) and upstream or downstream reach connections, such as confluence, piped sections, etc. (Nédélec and Gay, 2008). Friction mechanisms that are induced by bed shape and roughness may significantly slow the water flow (Boutron et al., 2011; Hösl et al., 2012; Jarvela, 2002; Kröger et al., 2009; Wu et al., 1999). Methods to design a single ditch or open channel cross-section in order to minimize roughness have been proposed by Das (2007) and Nourani et al. (2009). The hydraulic roughness that expresses these friction processes is often described by the synthetic Strickler coefficient. Based on the available Strickler coefficient databases, Lagacherie et al. (2006) highlighted a very high variability of roughness throughout a ditch network even within a small catchment. The values varied from 15 $m^{1/3}.s^{-1}$ for highly vegetated ditches to 50 $m^{1/3}.s^{-1}$ for dredged ditches with a permanent hydraulic regime. Crabit et al. (2011) empirically estimated smaller values, 3 to 11 $m^{1/}3.s^{-1}$, for highly vegetated ditches. These authors explained this difference by both the vegetation type, which was bushy non-aquatic and poorly flexible, and the low water level compared to the vegetation heights, which

violates the theoretical assumptions behind the usual empirical hydraulic laws. In vegetated ditches, vegetation is the main source of roughness (Wu et al., 1999) and always increases the hydraulic retention time compared to non- or less-vegetated surfaces (Hösl et al., 2012; Kröger et al., 2009; Rhoads and Massey, 2012). Roughness varies with the resistance and flexibility of plants, the blockage factor that is linked to the vegetation density (Nepf, 2012), and the water level compared to vegetation height or roughness height of the ditch bed (Boutron et al., 2011; Jarvela, 2005, 2002; Nepf, 2012; Wu et al., 1999).

In sum, waterlogging control benefits crop production especially in lowland wet areas. Its optimization relies on a maximized surface runoff and subsurface water collection as well as rapid downstream conveyance of theses fluxes. This can generally be achieved when the density of ditches in the network is high and the reaches poorly vegetated, poorly branched, large and deep, which improves the ditches hydraulic capacities.

1.1.3.2. Soil erosion prevention

Ditch networks play a key role in the prevention of soil erosion by surface runoff in agricultural plots. The prevention of soil erosion by water consists of limiting the erodibility of the field soils and reducing the intensity of surface runoff, which is a major factor of the detachment and transport of particles. Ditches, which are located on field margins, only play a role in surface runoff reduction. The settlement of terraces with associated ditches located downslope or ditches perpendicular to the slope direction, are typical land conservation techniques (Gallart et al., 1994). The combination of terraces and ditches decrease the length over which overland flow occurs along the catchment slope. Thereby the flow amount and velocity throughout plots is limited, as well as its ability to dislodge and transport soil particles (Galea and Ramez, 1995; Gallart et al., 1994). Ditches are usually used to decrease the slope length throughout plots by intercepting and channelizing the runoff waters (Dunn and Mackay, 1996; Levavasseur, 2012). Especially, ditches intercept and channelize runoff fluxes exiting the plots and avoid their propagation and acceleration along other plots located downslope (Dunn and Mackay, 1996; Levavasseur et al., 2012). The factors and characteristics of ditches that influence the interception and channeling of surface runoff were already described in section 1.1.3.1.

In sum, soil erosion prevention by capturing overland flow evidently benefits crop production whether on short or long term. This ecosystem service is particularly valued in hilly agricultural landscapes submitted to high intensity rainfall events. As for waterlogging control its optimization relies on the maximization of surface runoff and subsurface water collection as well as rapid

downstream conveyance. This is generally achieved when the density of ditches in the network is high and the reaches poorly vegetated, poorly branched, large and deep.

1.1.3.3. Groundwater recharge

As for any stream, ditches are prone to recharge groundwater when the groundwater table is below the water level in the ditch. However, this recharge may be limited by the low infiltration area offered by ditches compared to plot areas (Flint et al., 2002). Nevertheless, during periods of low water table after drought, the groundwater recharge can be very important as for example in the case of intermittent rivers in semi-arid and arid areas (Crerar et al., 1988; Hughes and Sami, 1992). Dages et al. (2009) observed that, despite representing only 6% of a Mediterranean catchment area, groundwater recharge by infiltration from the ditch network can represent up to 50 % of the total groundwater recharge during autumnal rain events following a dry period. Of course, groundwater recharge from ditches is unlikely to be substantial in lowlands with perennial shallow groundwater.

Ground water recharge basically results from an efficient surface runoff capture and its maximized infiltration during slow downstream conveyance (Table 1.1). The conditions for an optimal runoff collection and reduced downstream conveyance have been described in section 1.1.3.1. The conditions for preferential infiltration zones are found, especially in landscapes that are characterized by periods of droughts and ditches with low flows and/or ephemeral flows, such as in arid or semi-arid climates (Abu-Taleb, 1999; Dages et al., 2009; Sorman et al., 1997). The infiltrating periods may undergo time-dependent variations. These variations may either be punctual, occurring at the flood event scale, or seasonal, depending on the climate (Blann et al., 2009; Koivusalo et al., 2008; Loumagne and Tallec, 2013). Debieche et al. (2006), for example, observed that infiltration periods were very short and were restricted to the dry season in a French catchment under humid oceanic climate. In contrast, under less humid climates, the infiltrating periods within ditches may undergo more variation (Girard et al., 2011), as evidenced by Marofi (1999) in a Mediterranean catchment. The infiltration and exfiltration periods could alternate in the same ditch within a few hours during heavy autumnal rainfall events due to the rapid fluctuation of the groundwater levels. Moreover, infiltration occurred in some reaches of the network, whereas exfiltration occurred in others.

The intensity of the infiltration process depends on both the hydraulic gradient between the ditch and the water table level and the hydraulic properties of the ditch sidewalls and bed materials. It is important to notice that the latter properties are often not well known and are therefore generally

calibrated as an exchange coefficient in hydrological modeling approaches (Carluer and Marsily, 2004; Moussa et al., 2002; VanderKwaak, 1999). The hydraulic conductivity gives an estimation of the potential intensity of infiltration fluxes. The hydraulic conductivity values of ditch beds and sidewalls vary throughout ditch networks as already mentioned in section 1.1.3.1.

In sum, the contribution of ditches to groundwater recharge may be substantial according to the hydrological conditions prevailing locally. Accordingly, ditches were described to be preferential zones of groundwater recharge in semi-arid areas. Groundwater recharge optimization relies on an efficient surface runoff collection and a maximal infiltration allowed by a slow downstream conveyance. This is generally achieved for high density networks were the reaches are highly branched, vegetated, perpendicular to the slope, large and deep and if no litter or fine sediment layer seals the ditch bed porosity.

1.1.3.4. Flood regulation

Primarily designed to favor waterlogging limitation and soil erosion control, ditches improve the hydraulic connectivity between uphill areas and the outlet. As a consequence, they generally induce a higher peak discharge, a lower lag time, and a higher flow volume at the catchment outlets (Buchanan et al., 2012; Carluer and de Marsily, 2004; Moussa et al., 2002), increasing the flood hazard intensity downstream. For example, by simulation, Moussa et al. (2002) quantified an increase of 9 to 43% of the peak flow due to the presence of a man-made ditches network. However, under particular conditions, ditch networks may also reduce flood hazards by reducing the peak discharge and increasing the lag time (Loumagne and Tallec, 2013). This is achieved, on the contrary to natural hydrographic networks, when ditches are densely vegetated and designed with gentle slopes, or when ditch networks are highly branched and sinuous (Levavasseur et al., 2012). Indeed this slows down the conveyance velocity and lengthens the transfer distances. Flood attenuation should thereby be favored when surface runoff and subsurface water collection are minimal, the downstream conveyance reduced and the infiltration maximized (Table 1.1).

The equipment of ditch networks with hydraulic structures (e.g., buried pipes and weirs) that improve water storage capacity of the network (Acreman et al., 2007; Sofia et al., 2014), may attenuate floods downstream during extreme rain events. Equipped ditch networks are considered as one of the techniques permitting dynamic flood retention (Poulard et al., 2008). The hydraulic structures of ditch networks during extreme events act as charged structures with open gates, conferring upon the ditches that are located upstream of these structures a water storage function.

Diminish flood risk downstream in urbanized floodplains with dynamic flood retention techniques requires increasing the uphill water storage in ditches and groundwater.

In sum, an adequate dimensioning of ditch networks can attenuate floods. The attenuation effect is optimal when ditch networks are highly vegetated (Carluer and Gascuel, 2011), highly branched across slopes (Levavasseur et al., 2012) and equipped with hydraulic structures such as weirs.

1.1.3.5. Water purification

Ditches connect agricultural fields and streams and may thus rapidly carry diffuse agricultural pollutions, including sediments, nutrient and pesticides, to downstream receiving water bodies. Moreover, infiltration processes reducing the pollutant loads in flowing water (Carluer and Marsily, 2004) may generate groundwater contamination (Burkart et al., 1999; Delin and Landon, 2002; Field et al., 2003). Ditches, however, also hold inherent pollutant-retention capacities that confer upon ditches substantial water purification power. Ditches may thus constitute pathways favoring both pollutant propagation toward water bodies and efficient buffer zones toward diffuse agricultural pollution.

Ditch networks: pollutants collectors and propagation pathways

Sediment fluxes reaching ditches via overland flow are directly related to runoff generation and erosion mechanisms on upstream plots (Tucker and Bras, 1998). These sediment fluxes can be modulated when crossing ditch margins. If gullies are connecting the adjacent field and the ditch, the sediment loads in the overland flow can reach very high concentrations (Lecce et al., 2006; Tucker and Bras, 1998). However, if ditches are connected to the adjacent fields by intact grass strips, the sediment loads may be consistently attenuated before reaching the ditch (Gumiere et al., 2011; Huang et al., 2002; Tucker and Bras, 1998). Sidewalls erosion is deemed to be a minor source of suspended sediments that are transported throughout vegetated ditches (Lecce et al., 2006). However, it has been punctually observed for substantial flood events occurring after maintenance operations (Levavasseur et al., 2014).

The nutrient inputs to ditches are intimately related to surface runoff and subsurface water collection (see section 1.1.3.1) (Edwards and Withers, 2008; Kröger et al., 2008). Nutrient inputs are closely related to the ditch network design, especially the ditch density. Zhang et al. (2013), for example, observed that the higher the ditch density is, the higher the nitrogen fluxes entering ditches

are. Approximately 90% of the inorganic P is exported by runoff fluxes, whereas 70 to 90% of inorganic N is exported by tile drainage (Edwards and Withers, 2008; Kröger et al., 2008, 2007a). In surface runoff water, consequent variations in the nutrient loads have been attributed to a seasonal factor but are also potentially impacted by the rainfall intensity, cropping system and vegetation cover of the upstream fields (Edwards and Withers, 2008; Kröger et al., 2008). Accordingly, nutrient input to ditches via runoff collection mainly occurs during the winter and spring (Edwards and Withers, 2008; Kröger et al., 2008) in temperate climates. In runoff fluxes, nitrogen is essentially dissolved, whereas dissolved phosphorus represents only 25 to 50% of the total inorganic P (Edwards and Withers, 2008; Nguyen and Sukias, 2002).

Pesticides may attain ditches associated with runoff fluxes and drainage water that are collected by ditches (see section 1.1.3.1) or by drift deposition or direct application during ditch maintenance. At the annual scale, the cumulated pesticide load in runoff water that is collected by ditches can reach up to 6% of the dose that is sprayed on adjacent fields (Louchart et al., 2001; Tang et al., 2012). For example, this has been observed for the herbicides diuron, simazine and metolachlor when applied to vineyards (Louchart et al., 2001; Tang et al., 2012). The yearly cumulated amount of pesticides that leach on crop plots and that reach ditches via tile drains is generally approximately <0.1 to 1% of the dose that is sprayed on adjacent plots but can occasionally reach up to 4% under significant macropore flow in the soil (Garon-Boucher, 2003; Tang et al., 2012; Voltz and Louchart, 2001). Drift deposition may be a punctual but intense input of pesticides to ditches, potentially amounting to 10 to 50% of the pesticide load that is annually sprayed on surrounding plots (Garon-Boucher, 2003; Tang et al., 2012).

The capture of surface runoff and subsurface water and their associated pollutants loads negatively affects water quality downstream. Indeed, the rapid water conveyance contributes to the degradation of the downstream water bodies' quality (Branger, 2003; Kao et al., 2002; Louchart et al., 2001). It can however be compensated if the pollutants are retained in the ditch during their transport and if infiltration fluxes are substantial, which may decrease the pollutant loads in the water column within ditches. Of course, pollutant leaching will contribute to groundwater contamination (Dousset et al., 2010). However, several processes contribute to the retention of pollutants within ditches. The water purification power of ditches is optimal when the downstream conveyance is reduced and when the processes involved in their retention are maximized (Table 1.1). These processes and the pedoclimatic context or ditch characteristics modulating their occurrence and intensity are described hereafter for successively sediments, nutrients and pesticides.

Sediment retention in ditches

Some ditches may efficiently trap sediments. Lecce et al. (2006) determined that the mean sediment retention capacity of ditches ranged from 8.6 $kg.m^{-1}.y^{-1}$ to 107.2 $kg.m^{-1}.y^{-1}$, generating sediment trapping of 1366 $Mg.y^{-1}$ in a 7.7-km^2 catchment in North Carolina, USA. In the latter catchment, the sedimentation conditions are favored by gentle slopes ranging from 1 to 4‰ (Lecce et al., 2006). Moreover, Flora and Kröger (2014) measured the total suspended solid removal in vegetated ditches that were equipped or not by consecutive weirs, ranging from 72 to 94%.

Within the ditches, sediment retention is mainly due to sedimentation processes or to the infiltration of particle-loaded water fluxes and, more marginally, to the sieving of particles by vegetation and litter (Fiener and Auerswald, 2003; Liu et al., 2008). The sieving of sediments through vegetation and litter is negligible because the pore size of these substrates is generally greater than the particle diameter (Fiener and Auerswald, 2003).

Sedimentation is effective for sand- to medium-silt-grain-sized particles (>40-60 µm diameter), which are characterized by relatively high settling velocities, whereas clay size particles have too low mass densities to undergo settling by gravity for current flow velocities (Fiener and Auerswald, 2003; Liu et al., 2008). As reviewed by Liu et al. (2008), the characteristics affecting sedimentation in grassed water ways include vegetation cover, water level and morphology, i.e., slope, width and length. We assumed that similar characteristics influence sedimentation within ditches. As mentioned above, vegetation generates friction and roughness, which decrease the flow velocity and enhance the sedimentation potential (Fiener and Auerswald, 2003; Gumiere et al., 2011; Hösl et al., 2012; Needelman et al., 2007), which has been evidenced by Moore et al. (2010), who detected a lower proportion of suspended solids in the water column of a vegetated ditch than those in the water column of a non-vegetated ditch. The ditch morphology and the water level fluctuations also influence the flow velocity (Liu et al., 2008).

Sediments may also be efficiently removed from the water column via the infiltration of loaded runoff water (Fiener and Auerswald, 2003; Liu et al., 2008). Clay-sized particles, which tend to stay in suspension in the water column, are predominantly removed by infiltration (Fiener and Auerswald, 2003). Infiltration is driven by both the vegetation cover, which, by reducing the flow velocity, enhances the potential infiltration time, and the ditch soil characteristics, namely, its porous structure (Fiener and Auerswald, 2003; Gumiere et al., 2011; Hösl et al., 2012; Liu et al., 2008; Needelman et al., 2007).

General models exist that simulate the sedimentation and remobilization of particles and pollutants within streams and channels according to general physical laws (Belaud and Baume, 2002; Förstner et al., 2004; Merritt et al., 2003; Westrich and Förstner, 2007). There isn't however, any model specific to ditch networks, which allow quantifying the respective contribution of these processes to the global retention efficiency.

In sum, the sediment retention power of ditches is optimal when sedimentation, sieving and infiltration processes are maximized. This is generally observed when ditch networks are highly vegetated and branched and equipped with hydraulic structures such as weirs. Large ditches with gentle slope and porous bed substratum generally increase the sediment retention power.

Nutrients retention in ditches

The nutrient retention power of ditches has been reported to vary greatly between 3 and 92%. Table 1.2 synthesizes the measured nutrient retention efficiencies of several vegetated and non-vegetated ditches. The retention of phosphorus and total nitrogen were reported to be higher on average than that of nitrates or ammonium. But no clear positive influence of dense vegetation can be detected which suggest that a large part of the observed variation of retention is hidden by differences in the local conditions of the studied ditches. In fact, nutrient retention relies on several processes namely sorption, transformation, plant uptake or sedimentation of loaded particles. The nutrient removal efficiency of ditches varies according to the intensity of the mentioned processes. The ditch characteristics influencing the occurrence and intensity of these processes are described hereafter.

Sorption processes may lead to some retention of inorganic P within ditches, which should not be the case for inorganic N. The sorption of P mainly occurs onto ditch sediments (Needelman et al., 2007; Nguyen and Sukias, 2002). The iron-humic acid and aluminum-humic acid complexes play a key role in P sorption on ditch sediments (Nguyen and Sukias, 2002). The P sorption to iron-humic acid complexes is characterized by low-energy bonds, whereas P is sorbed to aluminum-humic acid complexes by high-energy bonds (Neal and Heathwaite, 2005). The P retention capacity of ditch sediments and the potential desorption of P is thus impacted by the relative proportion of iron and aluminum hydroxides. P sorption to sediments is proportional to the grain size, with greater sorption occurring on fine particles (Nguyen and Sukias, 2002). Fine particles are preferentially transported throughout ditches, which could lower the retention capacity of sediments (Nguyen and Sukias, 2002). These sorption processes are greatly impacted by hydrochemistry, particularly by the redox potential and pH (Nguyen and Sukias, 2002; Smith and Pappas, 2007). Sediments can thus

alternatively be sources and sinks of P depending on the hydrochemistry and sediment characteristics (Smith and Pappas, 2007).

Table 1.2: Nutrient mitigation power of ditches

Nutrient	Ditch type	Mitigation (%)	References
$N\text{-}NO_3^-$	vegetated	3.16	Moore et al. 2010
	vegetated	7 to 23	Smith and Pappas 2007
	non-vegetated	3.37	Moore et al. 2010
$N\text{-}NH_4^+$	vegetated	11.7	Moore et al. 2010
	non-vegetated	19	Moore et al. 2010
Total nitrogen	vegetated	92	Moore et al. 2010
		57	Kröger et al. 2007a
	non-vegetated	77	Moore et al. 2010
Phosphorus	vegetated	36	Moore et al. 2010
		43.9	Kröger et al. 2008
		63 to 74	Smith and Pappas 2007
	non-vegetated	71	Moore et al. 2010

Ditches and especially vegetated ditches hold inherent nutrients mitigation power. The reduction in nutrients loads along a ditch reach varies from 3 to 92% depending on the nutrient considered and the characteristics of ditches. Total nitrogen and phosphorus are preferentially reduced along ditches with regard to nitrates and ammonium.

Particulate-bond nutrient, especially phosphorus, may also be subtracted from the water column by sedimentation (Liu et al., 2008). As previously described, the ditch characteristics influencing sedimentation include vegetative cover, water height and ditch morphology (see section 1.1.3.5).

Plant uptake can be a significant sink of nutrient in ditches. Wetland plants generally assimilate 5% of the nutrient fluxes (Kröger et al., 2007b). The amount of nutrient that is assimilated by vegetation is related to the concentration in the water phase. In case of high nutrient concentrations, wetland

plants assimilate a greater amount of N and P (Kröger et al., 2007b), which was observed by Kröger et al. (2007) in a vegetated ditch in which the increase in nutrient concentration in water led to an additional uptake of 2 and 7 $mg.g^{-1}$ plant for P and N, respectively. The plant uptake of nutrient is, however, subjected to strong seasonal variation because it is intimately related to vegetation growth (Kröger et al,. 2008, 2007b). Moreover, previously assimilated nutrients may be released after plant senescence during the dormant season (Kröger et al., 2007b).

The decrease in the $N\text{-}NO_3^-$ concentrations within ditches mainly results from biological processes, whereas the decrease in the $N\text{-}NH_4^+$ and P concentrations is assumed to be due to physicochemical processes (Smith and Pappas, 2007). The evaluation of the relative importance of each process is difficult especially for N. Indeed, the major N species $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NH_4^+$, and $N\text{-}NO_2^-$ undergo complex and simultaneous interactions resulting from nitrification, denitrification and assimilation processes (Kröger et al., 2007a). The provision of habitats to microbial and vegetal species within ditches positively affects nutrient retention. Indeed these species use nutrient for their development and growth.

In sum, the nutrient retention capacity of ditches can vary largely, from 3 to 92% according to local conditions. It is optimal when sorption, sedimentation, transformation and plant uptake are maximized. Which of these processes are the most important for retention has not been studied in details. Given their simultaneous and feedback actions, the link between these processes and general ditch characteristics is tedious. However they all depend on the vegetation cover density. Highly vegetated ditches are generally most prone to reduce nutrient loads.

Pesticides retention in ditches

The pesticide retention power of ditches has also been observed to vary greatly between 3 and 99%. Table 1.3 synthesizes the measured pesticides retention efficiencies and associated ditch characteristics. The retention efficiency generally increases with increasing hydrophobicity of the molecules. The pesticide molecules are classified from top to bottom by decreasing hydrophobicity in Table 1.3. Qualitative evaluation of pesticide retention by means of retention indices has been proposed by Margoum et al. (2003):

$\mathbf{I_R}$ (Retention Index) = a.**S** + b.**LV** + c.**DV**

with **S**, **LV** and **DV** being the relative cover (% of surface area) of sediments (**S**), living vegetation (**LV**) and dead vegetation (**DV**) and **a**, **b**, and **c,** being adimensional coefficients describing the relative

sorption power of sediments, living vegetation and dead vegetation, respectively set to 1, 2 and 40 (Garon-Boucher, 2003; Margoum et al., 2003). The retention capacity of ditches as estimated by these indices may differ from observations and experimental results (Margoum et al., 2003; Stehle et al., 2011). Levavasseur (2012) thus proposed the **EPRC** (Effective Pesticide Retention Capacity) index modulating the I_R indices by the flow velocity.

Pesticide retention within ditches mainly results from sorption processes (Elsaesser et al., 2013; Stehle et al., 2011) but also from the processes of degradation, plant uptake or sedimentation of loaded particles. The ditch characteristics influencing the occurrence and intensity of these processes are described hereafter.

Sorption processes are deemed to be the main mechanisms of pesticide retention buffering both surface and leaching fluxes within ditches (Dousset et al., 2010; Elsaesser et al., 2013; Stehle et al., 2011). Indeed, several components of ditches, including soil, sediments, vegetation and litter, can provide efficient sorption sites for pesticides (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2006; Vallée et al., 2014; Wan et al., 2006). The relative efficiency of these sorption substrates, which is represented by the sorption coefficient (K_f), varies among pesticides. Figure 1.3 compiles the mean K_f values for various pesticides, fitted from sorption experiments on wetland plants, ditch sediments and litter (Crum et al., 1999; Garon-Boucher, 2003; Gebremariam et al., 2012; Passeport et al., 2011a; Vallée et al., 2014).

Organic matter, especially humified organic matter, provides preferential sorption sites for pesticides (Margoum et al., 2003; Vallée et al., 2014), which could explain the very high sorption coefficients that are measured in vegetation and most of all litter (Fig. 1.3). However, factors other than organic matter may influence the sorption mechanisms of pesticides (Vallée et al., 2014). The sorption mechanisms of polar or polarizable pesticides are highly related to the pH, the clay content of sediments and the cation exchange capacity (CEC) (Brown et al., 2004; Ulén et al., 2013; Vallée et al., 2014). Furthermore, at the ditch scale, the chemical retention time expressing the potential pesticide-substrate contact time, the water level and ditch bottom shape significantly impact all of the sorption processes (Boutron et al., 2011; Elsaesser et al., 2013; Garon-Boucher, 2003; Stehle et al., 2011).

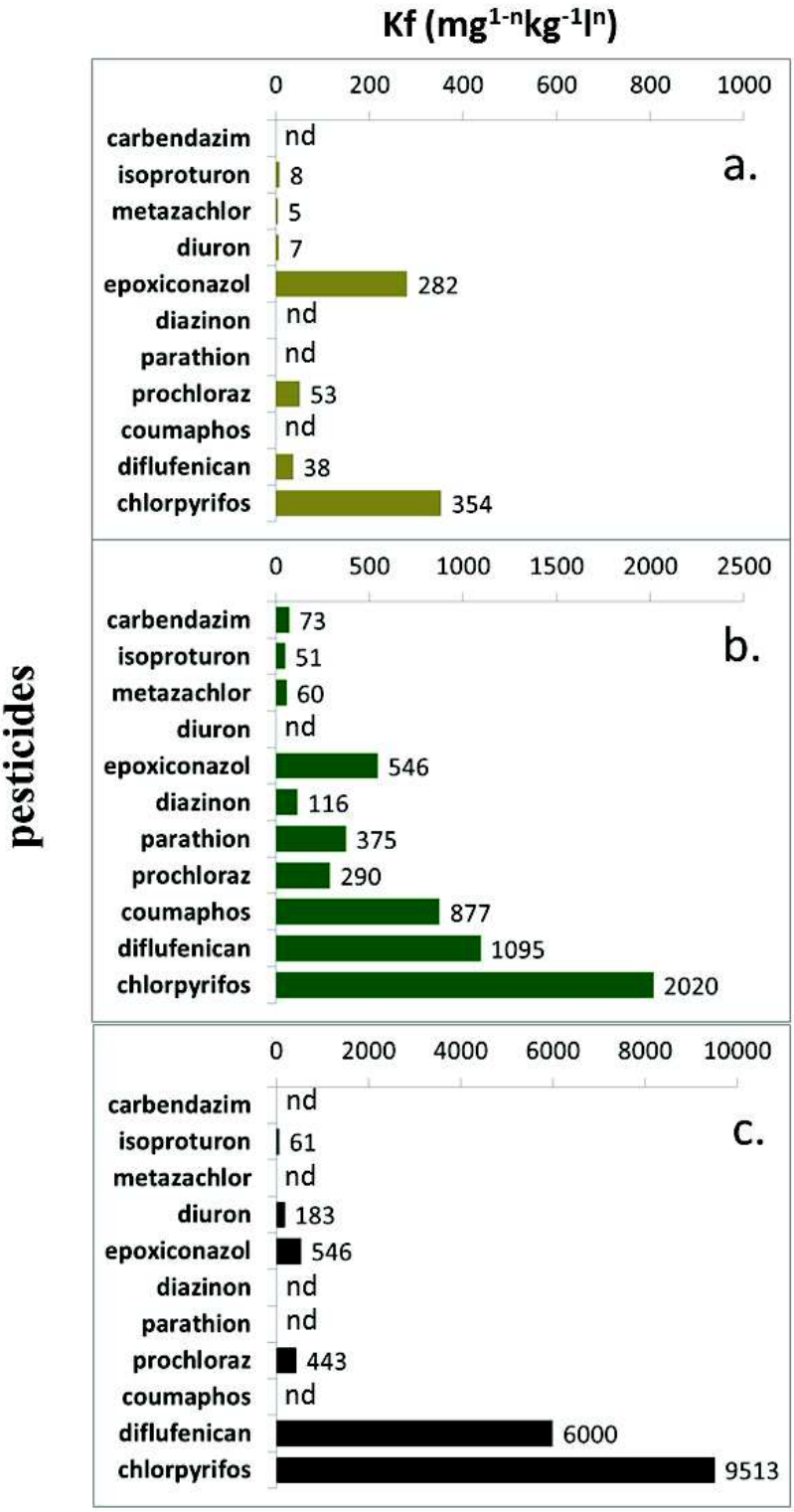


Figure 1.3: Mean Freundlich sorption coefficients (Kf) indicating the affinity of the various pesticides for a: sediments (in brown), b: vegetation (in green) and c: litter (in black). nd*: no data available in the literature. The pesticides are classified from top to bottom by increasing hydrophobicity. The various pesticides exhibit high affinity for ditch substrates especially for vegetation and litter. This affinity increases with increasing hydrophobicity.*

Sedimentation of pesticide-loaded particles may also contribute to pesticide retention, which is potentially the case of hydrophobic pesticides, that are likely to be preferentially adsorbed and transported by suspended particles. For example, Budd et al. (2009) measured the proportions of pyrethrin associated to the particulate phase to be 62 to 93% of the total pyrethrin in the water column in a vegetated ditch. Accordingly, Budd et al. (2009) suggest that the sedimentation of these loaded particles could lead to an important decrease in pyrethrin concentrations. As previously described, the ditch characteristics influencing sedimentation include vegetative cover, water level and ditch morphology (see section 1.1.3.5).

Plant uptake may also contribute to dissolved pesticide retention within ditches (Branger 2003). High proportion of pesticides, linuron, pyrethrin, chlorpyrifos or carbaryl have been detected in plants that are grown in ditches, but the distinction between adsorption and absorption (plant uptake) was rarely evidenced (Bennett et al., 2005; Crum et al., 1997; Garcinuño et al., 2006; Kröger et al., 2009; Moore et al., 2011).

Biotic and abiotic degradation processes are also involved in pesticide retention within ditches, which has been observed in several studies. Moreover, shorter half-lives (DT50) of pesticides were observed in ditches than in sediments or in water and varied between 7 and 12 days for linuron, approximately 1 day for cyhalothrin and 10 days for imidacloprid in vegetated ditches (Crum et al., 1997; Mahabali and Spanoghe, 2014)4). In contrast, these half-lives are reported in the Agritox database (ANSES, 2015) as 46, 22 to 83 and 30 days in sediments and 48, 3 and 129 days in water, for linuron, cyhalothrin and imidacloprid respectively. Further evidence of pesticide degradation in ditches was provided by Bennet et al. (2005) who detected the metabolites of pyrethrin in ditches. A detailed study of the degradation potentials within ditches has not been performed. However, it was suggested that pesticide biodegradation depends primarily on biofilms that develop on vegetation and sediments (Needelman et al., 2007) and can be favored by an increase in the hydraulic retention time (Liu et al., 2012).

Although some significant work has been performed to study the sorption processes in ditches, sorption kinetics in ditches still need to be investigated in order to be able to relate quantitatively to the variable hydraulic conditions (flow rates, water levels, and substrate permeabilities) prevailing in ditches. Similarly, the factors controlling the degradation potentials of pesticides within ditches need to be thoroughly investigated for prediction according to the ditch characteristics. Moreover, pesticides leaching processes within ditches located in highland areas needs to be examined.

Table 1.3: Pesticides mitigation power of ditches

Molecule	Reach length (m)	Substrate characteristics	Vegetation cover (%)	Hydraulic retention time (h)	Mitigation (%)	References
λ-cyhalothrin	650	nd	88	6.0	**98.8**	Bennett et al. 2005
Bifenthrin	650	nd	88	6.0	**96.1**	Bennett et al. 2005
Permethrin	389	21:35:44 (% sand: silt: clay), 0.6% OC	100	nd	**44**	Moore et al. 2011
Chlorpyrifos	402	21:35:44 (% sand: silt: clay), 0.6% OC	100	nd	**19**	Moore et al. 2011
	200		80-100	nd	**38**	Gill et al. 2008
Diflufenicanil	50	mineral and organic matters	nd	nd	**16**	Garon-Boucher 2003
	50	poorly vegetated, coarse sediments	nd	nd	**27**	
	25	vegetated, coarse sediments	nd	nd	**58**	
	100	vegetated, dead leaves	nd	nd	**58**	
Indoxacarb	44	loamy sand, OC 0.78%	0	1.3	**92**	Elsaesser et al. 2013
			49		**97**	
Trifloxystrobin			72		**97**	
Thiaclopride			86		**97**	
			100		**97**	
Tebuconazole	44	loamy sand, OC 0.78%	0-100	1.3	**92-97**	Elsaesser et al.

						2013
	7.3	hemp fibers	nd	nd	**24-59**	Boutron et al. 2011
Diuron	7.3	hemp fibers	nd	nd	**26-48**	Boutron et al. 2011
	50	mineral and organic matters	nd	nd	**3**	Garon-Boucher 2003
	50	poorly vegetated, coarse sediments	nd	nd	**24**	
	25	vegetated, coarse sediments	nd	nd	**64**	
	100	vegetated, dead leaves	nd	nd	**48**	
Isoproturon	7.3	hemp fibers	nd	nd	**11-45**	Boutron et al. 2011
	50	mineral and organic matters	nd	nd	**9**	Garon-Boucher 2003
	50	poorly vegetated, coarse sediments	nd	nd	**16**	
	25	vegetated, coarse sediments	nd	nd	**56**	
	100	vegetated, dead leaves	nd	nd	**40**	

Ditches and especially vegetated ditches hold inherent pesticides retention power. The reduction pesticides loads along a ditch reach varies from 3 to 99% depending on the pesticide considered and the characteristics of ditches. Pesticides are classified from top to bottom by decreasing hydrophobicity. The reduction of the more hydrophobic pesticides loads is generally higher than for the less hydrophobic ones but this is conditioned by ditch characteristics. nd: missing data, OC: organic carbon.

In sum, the pesticide retention efficiency of ditches varies largely according to local conditions, between 3 and 99%. The pesticides retention is predominantly controlled by sorption processes and to a lesser extent by sedimentation, degradation and plant uptake. As for nutrients, pesticide retention is optimal when sorption, sedimentation, degradation and plant uptake are maximized. This principally relies on the vegetation cover density but also on sediment texture and litter properties. Highly vegetated ditches with thick litter layer and fine sediment texture are more prone to reduce pesticide loads.

1.1.3.6. Biodiversity conservation

Herzon and Helenius (2008) previously reviewed the biodiversity issues that are associated with lowland drainage ditches. These authors underlined that drainage ditches host a wide diversity of species, including plants, invertebrates, insects, amphibians, birds and mammals. The main benefits of ditches for biodiversity conservation are recalled hereafter and completed with later findings.

The relatively low water level within ditches provides ideal growth conditions for a large diversity of aquatic and wetland plants (Bellavance and Brisson, 2010; Elsaesser et al., 2013; Twisk et al., 2003). Wetland plants in ditches are most likely residual marsh plant species that were present before the area has been drained (Herzon and Helenius, 2008). Furthermore, in drainage ditches that are characterized by a rather perennial base flow, the invertebrate diversity has been reported to be higher than in small lakes and streams (Simon and Travis, 2011; Verdonschot et al., 2011; Williams et al., 2004). The number of bird species can also double if ditches are present in cropped areas (Arnold, 1983; Herzon and Helenius, 2008; Marja and Herzon, 2012). The increase in bird diversity, however, is more related to the presence of trees on ditch margins than to the inherent ditch characteristics (Arnold 1983; Marja and Herzon, 2012). Moreover, ditch networks are one of the most frequent non-cropped networks in cultivated landscapes, thereby providing a key service of ecological corridors (Herzon and Helenius, 2008). These corridors permit the movement of amphibians, mammals or insects that would otherwise be restricted in hostile and intensively cropped areas (Herzon and Helenius, 2008; Van Geert et al., 2010). Ditch networks may also connect fractionated populations and favor their survival and renewal. Indeed, habitat fractionation leads to plant and animal population isolation and threatens plant and animal long-term survival, especially for seed-setting plant species, which require insects for pollination (Van Geert et al., 2010). Van Geert and collaborators (2010) found that pollen dispersal was greater when plant populations were connected by ditches.

Ditches provide numerous microhabitat types, shelters and connect populations. The biological functioning of ditches is conditioned by the water and pollutants fluxes. The collection of water fluxes allows maintaining a minimum water level along the network which is beneficial for a lot of species. Intense flows may however, destroy habitats and shelters. Most of the processes tending to lower the pesticide and sediment loads benefit the biodiversity. This may not be the case for pesticides degradation as metabolites may be more toxic than the parent molecule. Nutrients fluxes stimulate the development of some plants and microbial communities, but may also lead to eutrophication that may be harmful for other species.

The local hydrological catchment regimes induce more or less ephemeral flow within ditches, thereby controlling the fluctuation of soil humidity in the ditches. Drainage ditches are often regarded as wetlands (Flora and Kröger, 2014; Kröger et al., 2009, 2008) in lowlands with temperate and humid climates. These ditches also present some physicochemical similarities with small lakes and streams (Verdonschot et al., 2011). Ditches are therefore unique ecosystems combining wetland and stream characteristics (Needelman et al., 2007). The ditch ecosystem, including beds, sidewalls and margins, provides a stratification of microhabitats ranging from aquatic to wetland and terrestrial types (Marja and Herzon, 2012). This stratification of habitat type depends on the vegetation cover (permanence and type) and on the water level fluctuations (Bellavance and Brisson, 2010; Simon and Travis, 2011; Twisk et al., 2003; Verdonschot et al., 2011; Williams et al., 2004).

The vegetation cover of ditches and margins provides efficient shelter for this biodiversity (Arnold, 1983; Herzon and Helenius, 2008; Marja and Herzon, 2012). Moreover, the drying out of some ditches in the summer excludes the presence of predatory fishes and permits the development of frogs and newts (Herzon and Helenius, 2008).

Ditch networks provide sheltered corridors, allowing the movement and connections of amphibian and insect populations (Herzon and Helenius, 2008). Moreover, abundant exchanges with the surrounding terrestrial matrix may occur in these particular ecotones (Herzon and Helenius, 2008). These exchanges, combined with the water flow conveyance capacity, confer upon ditches an important role in seed dispersal (Dijk et al., 2014).

The characterization of the habitat stratification and shelter provision is lacking within irrigation ditches or ditches that are located in arid or semi-arid areas and prone to drastic fluctuations of the water level and the climatic conditions. This hinders the establishment of a relationship between ditch characteristics and biodiversity under various climatic contexts.

In sum, ditch networks constitute ecological corridors that play a key role in the conservation of biodiversity in intensively cropped landscapes. This ecosystem service is optimal when ditches offer diversified microhabitats and sheltered corridors. This is generally achieved within highly vegetated ditches with a relatively permanent base flow and low velocity of the water flow.

1.1.3.7. Intricacy and control factors of the ecosystem services provided by ditches

As can be seen in Table 1.1, all of the ecosystem services that can be provided by ditches depend to a certain extent on the hydrological processes that take place within ditches. Moreover, most processes are involved in several services in a positive way for some of them and in a negative way for other (Table 1.1). Simultaneous maximization of all services that are potentially provided by ditches is therefore complex given the extensive feedbacks between processes. This maximization may even be unachievable in some instances and will most often require finding tradeoffs between different services. For example, maximizing the groundwater recharge will positively affect local and downstream surface water purification (sediment, nutrient and pesticides) and the amount of groundwater resources but may also provide negative feedback to groundwater pollution (nutrient and pesticides). Finding adequate tradeoffs will certainly require fine-tuning according to site-specific contexts of the processes in the ditches and of the ditch characteristics that control these processes.

All of the processes are individually driven by given ditch characteristics. Table 1.4 summarizes the ditch characteristics that have been previously shown as significantly influencing one or several processes. The main influent ditch characteristics include vegetative cover, ditch morphology (cross section, length, and slope), orientation with regard to the slope and location within the watershed, reach connections (piped sections, weirs, etc.), soil texture and structure, sediment and litter properties, biota and biofilms, and network topology. Some of these characteristics are fixed (e.g., orientation and connections) or slowly change with time (e.g., morphology), while others (e.g., vegetative cover and litter) are prone to drastic changes that are governed by current maintenance operations. Most of the ditch characteristics have a straightforward impact on only a few processes, whereas vegetation cover influences almost all of the processes (Table 1.4). However, given the intricacy of many processes, all of the ditch characteristics influence to a certain extent most processes. An accurate determination of ditch characteristics is therefore essential for understanding and predicting the functioning of ditches. In this respect, this review indicates several characteristics that are little known and/or weakly defined:

Table 1.1: Classification of the major effects of the main processes taking place in ditches on ecosystem services

	Processes	Landscape services							
		Waterlogging control	Soil erosion prevention	Flood regulation	Groundwater recharge	Water Purification			Biodiversity conservation
						sediments	pesticides	nutrients	
Hydrology	runoff collection	**+**	**+**	**-**	+	-/(+)	-/(+)	-/(+)	**+/-**
	subsurface water collection	**+**	**+**	**-**		-/(+)	-/(+)	-/(+)	**+/-**
	infiltration			**+**	**+**	**+**	+/-	+/-	**+/-**
	water conveyance	**+**	**+**	**-**	**-**	-	-	-	**+/-**
Erosion	sedimentation					**+**	+	**+**	+**/-**
	transport-and remobilization					**-**	**-**	**-**	**-**
Pesticides	sorption						**+**		+
	degradation						**+**		(+/-)
	plant uptake						**+**		**-**
Nutrients	sorption							**+**	**+/-**
	transformation							**+**	**+/-**
	plant uptake							**+**	**+/-**
Biodiversity	providing habitat						(+)	(+)	**+**
	sheltering								**+**
	populations connection								**+**

Ecosystem services result from a combination of processes with either positive or negative effects. Direct effects are considered and indirect effects are indicated in brackets. +: positive effect of the given processes on ecosystem services; -: negative effect of the given processes on ecosystem services. When boxes are unfilled, there is no known relation between the given processes and services. Note that a given process may have both positive and negative effects across the range of ecosystem services considered for ditches. The maximization of a given process may thereby contribute to the optimization of one service and the attenuation of another.

Table 1.4: Main ditch characteristics influencing geochemical, geophysical and biological processes within ditches

Processes		Ditch characteristics							
		vegetation cover	reach morphology	orientation & location	soil texture & structure	sediments properties	litter properties	biota & biofilms	network topology & reach connections
Hydrology	subsurface water collection		*	*	*	*			
	runoff collection		*	*					*
	water conveyance	*	*			*			*
	infiltration	*	*		*	*	*		
Sediments	sedimentation	*	*						
	remobilization								
Pesticides	pesticide sorption	*			*	*	*		
	pesticide degradation	*						*	
	plant uptake	*							
Nutrients	nutrient sorption	*				*			
	nutrient transformation	*						*	
Biodiversity	habitat	*					*		
	sheltering	*					*		
	populations connection	*							*

*Ditch characteristics influence most geochemical and geophysical and biological processes across agricultural landscapes. *: influence of the given ditch characteristics on the given processes. When boxes are unfilled, there is no known relation between the given ditch characteristics and the processes. Note that the vegetation cover influence most processes.*

- The physical and hydraulic characteristics of the sidewalls and bed of the ditch.
- The variation in the vegetation characteristics of the ditches
- The sorption properties of pollutants for the variety of substrates that can be found in ditches, which is a prerequisite for identifying and possibly improving the sorption capacities of ditches.

Some ditch characteristics drastically evolve with ditch maintenance. Ditch maintenance may thereby constitute an efficient engineering tool to optimize given ecosystem services.

1.1.4 Ditch maintenance: lever for the optimization of ecosystem services

As previously described, the pedoclimatic context and intrinsic ditch characteristics impact the occurrence and intensity of the aforementioned processes and consequently the ecosystem services that are provided by ditches. Ditch maintenance is a key driver controlling the intrinsic ditch characteristics, such as vegetation nature and cover and bed soil texture and type, thereby controlling most of the processes. Ditch maintenance is therefore deemed to impact most widely ditch functioning and services. Hereafter, we address the influence of maintenance operations on ditch characteristics and on processes and services and then examine how maintenance may be used for optimizing ecosystem services.

Ditches design has been historically motivated by the necessity of strengthening the initial services, namely waterlogging limitation and water erosion control (Needelman et al., 2007; Zhang et al., 2013). Maintenance techniques were designed accordingly and aimed at regularly clearing vegetation and removing sediment (Kröger et al., 2009; Levavasseur et al., 2014; Needelman et al., 2007; Twisk et al,. 2003). The main ditch maintenance operations include dredging, mowing, chemical weeding and burning using manual or mechanized techniques (Fig. 1.1). Little is known about ditch maintenance design, i.e., the choice, the modality and the succession of operation types and frequency in maintenance (Levavasseur et al., 2014). Depending on the pedoclimatic context, the dredging of drainage ditches has been reported to be performed once every 5 to 50 years (Levavasseur et al., 2014; Smith and Pappas, 2007; Twisk et al., 2003), whereas operations leading to vegetation clearance, i.e., mowing, chemical weeding or burning, are more frequently achieved a priori. In the Mediterranean context, these operations are performed at least once a year (Levavasseur et al., 2014). Often, maintenance strategies result from a combination in time of the four basic operations that were mentioned above (Dijk et al., 2014; Levavasseur et al., 2014).

1.1.4.1. Impact of maintenance operations on ditch characteristics

The direct consequences of these operations on ditches characteristics or properties are threefold (Kröger et al., 2009; Needelman et al., 2007). The first consequence is the vegetation removal that is induced by all operations, and consequently of the biota that are sheltered within the ditch. Vegetation removal may be completed with dredging, burning and chemical weeding operations (Levavasseur et al., 2014) or partially completed with mowing and selective chemical weeding (Needelman et al., 2007). The second consequence is the modification of the properties of the ditch bed material after dredging, burning and sometimes mowing. Dredging leads to the complete or partial removal of accumulated sediments within the ditch bed and of the biota that are sheltered within this layer. Ditch bed sediments have been reported to exhibit a finer texture with high silt and clay contents and higher organic matter content (Garon-Boucher, 2003; Smith and Pappas, 2007; Vaughan et al., 2008) before dredging than after. The permeability properties of ditch beds are therefore likely to be modified by dredging. To our knowledge, the effect on the soil properties of ditch burning has not been studied yet. Nevertheless, it has been demonstrated that after wildfire or field burning practices, the soil wettability (Bento-Gonçalves et al., 2012; DeBano, 2000) and available organic matter content (González-Pérez et al., 2004; Yang and Sheng, 2003a, 2003b) are altered. If the mowed vegetation is not removed from ditches, it can considerably increase the litter layer and the available organic matter content of the ditch bed material (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003, 2001). In a Mediterranean catchment, Levavasseur et al. (2014) observed an earlier and greater increase of litter in mowed ditches relative to the litter accumulation due to natural plant senescence during autumn and winter. The third consequence of maintenance is the modification of the shape of the ditch, which mainly concerns dredging and leads to the restoration of the volumetric storage capacity of the ditch.

In sum, all maintenance operations lead to vegetation clearance. Dredging and burning modify ditch bed and sidewalls sediments properties including texture and organic matter content. Mowing may increase the litter layer if the moved vegetation is not removed. Dredging restores the morphology of ditches. The way maintenance operations affect ditch characteristics locally is generally well described. However, little is known about the impact of upstream maintenance on the downstream characteristics.

1.1.4.2. Maintenance effect on the processes and services

The change in the ditch characteristics resulting from maintenance operations will purposively modify the hydrological behavior of ditches and the transport and fate of solids and contaminants within the ditch as well as its functioning as ecosystem. The influence of ditches maintenance operations on processes is hereafter described and summarized in Table 1.5.

The vegetation clearance resulting from maintenance improves water conveyance within a reach and consequently decreases the hydraulic retention time (Kröger et al., 2009; Liu et al., 2012). The increased water conveyance potential facilitates the rapid removal of excess water on cropped plots and limits the potential overflow of ditches, positively affecting waterlogging and erosion control (Levavasseur, 2012). The increased water conveyance potential combined with a smaller hydraulic retention time may lead to decreased infiltration processes (Fiener and Auerswald, 2003; Kröger et al., 2009; Lecce et al., 2006) and, in turn, to reduced groundwater recharge and increased downstream water flow. The latter impact on groundwater recharge, however, may vary according to the type of clearing technique. Dredging is known as the most efficient maintenance practice to restore the water conveyance function (Lecce et al., 2006). If properly achieved, dredging should also restore the permeability of the ditch bed and consequently enhance the exfiltration processes that are involved in farmed field drainage or infiltration processes that are involved in groundwater recharge. The specific impacts of ditch burning in addition to vegetation clearance have not been studied. However, because ditch burning modifies the soil wettability and soil organic matter content, it can be expected that infiltration or exfiltration will be modified.

At the same time, clearing vegetation in the ditches is likely to decrease the sediment trapping efficiency of the ditches (Fiener and Auerswald, 2003; Kröger et al., 2009) by suppressing the filtration effect of the vegetation and by favoring more rapid flow velocities that limit sedimentation processes and enhance erosion processes. Mowing is, a priori, the operation with the smallest impact on the sediment trapping efficiency. Lecce et al. (2006) observed that during storms in the winter and spring, ditches export more sediments than during storms in the summer and autumn. On the catchment that these authors studied in North Carolina, the maintenance of ditches consisted of the mowing of vegetation from the ditch banks and bottom in late autumn or early winter. These authors therefore related the sediment trapping efficiency of ditches to the vegetation cover. The other maintenance operations, namely, chemical weeding, burning and dredging, may have greater impacts on sediment retention. Levavasseur et al. (2014) observed that the chemical weeding of ditches in a French catchment resulted in almost no vegetation cover throughout the year. Accordingly, these chemically weeded ditches were very sensitive to ditch bank erosion during the

intense rainfall events of autumn. Dredging, however, relocates sediments from the ditch to the adjacent fields, providing an important sediment sink for later runoff events. Burning produces new fine and non-cohesive particles that are, a priori, easily mobilized by subsequent flows and are therefore likely to deteriorate the quality of surface waters in terms of turbidity. The real impact of maintenance operations in terms on water turbidity for downstream water is uncertain.

The impact of maintenance operations on the contaminant transport and fate is most likely more complex because many processes are involved at different time scales. The higher pollutant retention capacity of vegetated compared to non-vegetated ditches has been demonstrated by specific case studies (Budd et al., 2009; Elsaesser et al., 2013, 2011; Moore et al., 2010). The involved mechanisms are not always completely clarified, and the hierarchy of processes leading to retention is generally not specified. The decrease in the hydraulic retention time and in the chemical retention time automatically leads to less time for the sorption, degradation, plant uptake and sedimentation of loaded particles (Herzon and Helenius, 2008; Kröger et al., 2009; Liu et al., 2012) and leaching processes. Kröger et al. (2009) estimated a chemical retention time that was three times higher for a vegetated ditch than for a geomorphologically similar, non-vegetated ditch. Vegetation and ditch sediments provide efficient retention sites for nutrients (Needelman et al., 2007; Smith and Pappas, 2007) and pesticides (Gill et al., 2008; Margoum et al., 2003, 2001; Pappas and Smith, 2007). The removal of these sediments is therefore likely to reduce the retention capacity of the ditches. Dredging is likely to be the most disturbing practice because it removes part of the sediments and the biota that are responsible for nutrient uptake and biotic pesticide degradation, as clearly shown for nutrients by Smith and Pappas (2007) and for pesticides by Pappas and Smith (2007), who observed a greater ability of the pre-dredged bed material to remove $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NH_4^+$ and soluble phosphorus compared to the bed material that was present after dredging. These authors also observed a greater release of soluble phosphorus from bed material after dredging. In contrast, dredging relocates nutrient that are trapped in vegetation and sediments to the adjacent fields, decreasing their potential release during the dormant season (Herzon and Helenius, 2008). The same phenomena may occur for mowing when the mowed vegetation is removed (Dijk et al., 2014). The effect of mowing without the removal of the vegetation requires further exploration. The induced increase in litter may provide new sorption sites for nutrients and pesticides. To our knowledge, the effect of burning on the pollutant retention potential of ditches has not yet been studied. We hypothesize that burning could lead to a significant release of nutrients that were previously trapped in plants. However, burned crop residues provide preferential sorption sites for pesticides as evidenced for diuron (Yang and Sheng, 2003a, 2003b) and clomazone (Xu et al., 2008). If present in a significant proportion and over a significant period, ashes may enhance the sorption properties.

Apparently, this increase in sorption is associated with a decrease in pesticide degradation (Passeport et al., 2011b; Xu et al., 2008), but little is known regarding the desorption processes on ashes. Moreover, being a priori easily erodible, the fate of ashes needs to be studied. Finally, the dredging, chemical weeding or mowing of drainage ditches is likely to contribute to downstream water contamination. Of all of the maintenance operations, little is known about their impact on desorption and leaching processes. Moreover, infiltrating ditches need to be studied because of the unknown effect of dredging on the infiltration intensity and groundwater recharge. If infiltration processes dominate, surface water contamination should be limited, but the risk of groundwater contamination increases. The characterization of the impact of burning on the pollutant retention capacity of ditches also requires specific investigation.

All of the maintenance operations clear the vegetation and thus potentially affect the biotic communities having their habitat, sheltered corridors or food sources within ditches (Herzon and Helenius, 2008). The intensity of the deterioration of the ditch ecosystem varies with the maintenance operation. Indeed, as observed by Levavasseur et al. (2014), chemically weeded ditches tend to have a reduced and scattered vegetation cover throughout the year. Dredging is expected to remove all of the fauna and flora from the upper layer of the ditch bed material (Smith and Pappas 2007; Pappas and Smith 2007). In contrast, periodic dredging can restore habitats for rare plant species as it decreases eutrophication and limits light competition (Herzon and Helenius, 2008). Mowing also can favor rare pioneer plant species for the same reasons (Dijk et al., 2014; Leng et al., 2011) and has been described as an effective means of seed dispersal (Leng et al., 2011). Finally, because field burning has been used to enhance soil fertility and vegetation growth, this maintenance operation should favor rapid vegetation restoration.

In sum, there is no obvious optimal maintenance operation allowing the simultaneous optimization of all ecosystem services provided by ditches. All maintenance operations globally impact in a positive way waterlogging control or soil erosion prevention and in negative way biodiversity conservation. The effects of maintenance operations on groundwater recharge, flood regulation and water purification is more contrasted.

1.1.4.3. Designing maintenance toward an optimization of ecosystem services

This review shows that ditch maintenance operations exert a strong influence on several important ditch characteristics and on most of the processes (Table 1.5). Accordingly, it can be expected that the maintenance operations are adequate for optimizing the contribution of ditches to several

ecosystem services. We tried to state the global impact of each operation on each range of service, similar to what has been performed between the operations and the ditch processes in Table 5. It is possible to distinguish three types of services according to the impact of the maintenance operations. The first type of service corresponds to the waterlogging and erosion prevention services for which all of the maintenance operations have a positive impact because they improve water conveyance. A second type of service corresponds to biodiversity conservation, which is negatively impacted by the maintenance operations except for mowing because these operations strongly disturb ditch vegetation and habitats. The third type of service corresponds to all of the other services for which no overall impact of operations can easily been defined. This result occurs for two reasons. These services depend on several processes for which the impacts of a given operation vary from positive to negative. Moreover, the respective contributions of the processes to the setting of the service are either unknown or vary with local conditions, preventing the determination of the operation impacts of the services on the underlying processes.

Therefore, to move towards the application of ditch maintenance operations to improve ecosystem services, this review also indicates areas where progress must be made in terms of process knowledge or experimentation.

- Burning is the least studied operation. To better understand the impacts of burning on ditch processes and services, several specific mechanisms that are likely to occur after burning must be explored: i) the contribution of ashes to the deterioration of water turbidity, ii) the change in the hydraulic friction because burning enhances the vegetation growth and selects vegetation species, iii) the net balance for biodiversity, iv) the impact on soil infiltrability and therefore on the subsurface water collection and groundwater recharge and v) the change in the retention and degradation capacities of pesticides. For the fifth mechanism, burned plant residues were shown to be preferential sorption sites (Yang and Sheng, 2003a, 2003b), but it is not clear whether these new sorption sites can compensate in ditches for the removal of other sites (litter and living vegetation). In a case study, Xu et al. (2008) observed that pesticide sorption increased after burning and caused a consequent reduction in the degradation rate.

Table 1.5: Effects of the maintenance operations on landscape processes

		Maintenance operations			
	Processes	**Dredging**	**Mowing**	**Chemical weeding**	**Burning**
Hydrology	runoff collection	+	+	+	+
	subsurface water collection	++	0	0	-
	infiltration	**++/-**	-	-	**-**
	water conveyance	**+++**	**++**	**++**	**++**
Erosion	sedimentation	**-**	**-**	**-**	**-**
	transport & non-remobilization	**++/-**	**-**	**-**	**-**
Pesticides	sorption	**-**	**+/-**	**-**	**++/-**
	degradation	- -	-	-	-
	plant uptake	**- -**	**-**	**- -**	**-**
Nutrients	sorption	-	0	0	0
	transformation	--	0	-	-
	plant uptake	**- -**	**-**	**- -**	**-**
Biodiversity	providing habitat	**- -**	**-**	**- -**	**-**
	providing shelter	**- -**	**-**	**- -**	**-**
	connecting populations	-	+/-	-	-

The four basic maintenance operations i.e., dredging, mowing, chemical weeding and burning impact most processes either in a positive or negative way. +: positive effect of the maintenance operation on the given processes; -: negative effect of the maintenance operation on the given processes; 0: no effect of the maintenance operation on the given processes. Note that the maintenance operations by modifying ditch characteristics influence either in a positive or negative way the geochemical, geophysical and biological processes involved in the ecosystem services. There is no obvious optimal maintenance operation.

- Mowing is an interesting practice that has, if performed at an adequate season, no or little adverse effects on biodiversity because it permits rapid vegetation regrowth and favors seed dispersal. Moreover, mowing without the removal of mowed vegetation should produce a new litter that can positively change ditch bed properties. More in-depth knowledge is required on mowing impacts, including i) the effect of mowed residues on the pollutant retention and degradation capacities, infiltration processes, and hydraulic roughness of ditches; and ii) the effect of regular mowing on the diversity of plant species and therefore on the ditch properties.
- The impacts of a succession of maintenance operations need to be examined. The vast majority of the work that we reported concerned the study of the effects of single maintenance operations, whereas actual ditch maintenance consists of a temporal succession of operations, which are selected from the four basic operations. Thus, improving the maintenance strategies of ditches for agroecological engineering also requires an optimal succession of operations. It is necessary to define which specific ditch services are foremost expected at a given time and to select the correct operation for favoring these services. Process investigation entails examining whether antecedent maintenance operations influence the outcome of current maintenance operations and studying the possibility of the long-term effects of a combination of operations.

In sum, mowing appears as an interesting maintenance operation with limited adverse effects on biodiversity conservation or water purification when performed at an adequate season and positive effects on waterlogging control and soil erosion prevention. The effect of burning has been poorly investigated. Maintenance is a succession in time of various operations. Improving the maintenance strategies of ditches for agroecological engineering requires an optimal succession of operations.

1.1.5 Conclusion

This review shows that ditches provide many regulating ecosystem services, namely, waterlogging control, water erosion control, water purification, flood regulation, groundwater recharge and biodiversity. Sustainable agroecological engineering of cultivated landscapes rely on the optimization of these ecosystem services. This review also details the range of landscape processes involved in these services, which act on catchment hydrology, erosion and sediment transfers, pesticide and nutrient sources and fate as well as biodiversity. Several ditch characteristics that influence these processes were shown to be amendable by ditch maintenance operations (e.g., dredging, mowing,

chemical weeding and burning). Accordingly, the review demonstrates that ditch maintenance can be a powerful lever for improving the services provided by ditches. .

The interactions between the various processes that are involved in the ditch services and the simultaneous impacts of ditch characteristics on many services however make these services strongly interdependent. Therefore, maximizing a given service may lead to unexpected positive or negative feedbacks on other services. These feedbacks can be local and immediate, but can also be shifted in space (e.g., downstream and from the surface to the ground) or in time (e.g., a delayed effect).

Determining a relevant strategy of ditch maintenance for improving a range of ditch services remains therefore a very challenging task. Our review indicates several related research needs. First a better understanding of the impacts of the maintenance practices on each service is needed, which in turn requires a better understanding of some still poorly studied processes (e.g., sorption and degradation of pollutants in ditches and shelter provision) and better determinations and mapping of key ditch characteristics (e.g., hydraulic properties, vegetation characteristics and sorption properties). Secondly, when several services are to be considered, efficient strategies of overall maximization should be defined. They can take advantage of the rather different time scale and "critical schedule" of each service. They should aim at optimizing the spatial arrangement of the different maintenance practices on ditches according to catchment heterogeneity (soil, climate, topography) and ditches connectivity. They need an a priori ranking of the expected services. The ranking may be specified by the local context as for example the supply of freshwater for human consumption where the water purification service should be favored. This ranking requires a valuation of the services by the different stakeholders, e.g., from a participatory evaluation (Weaver and Cousins, 2005). Eventually, for building the strategies, new knowledge should be acquired on the feedbacks between processes, which most often, as indicated by our review, were studied separately.

Given the large number of ditch characteristics and processes to consider, the numerous positive and negative feed-backs between services, the different spatial and temporal scales that should be taken into account, in-situ experiments of ditch maintenance strategies cannot address all management issues, especially when ditch management has to be defined over long term for a sustainable agro-ecological engineering of landscapes. Consequently, in our opinion, a scientific challenge in the future will also be the development of numerical explicit modeling approaches at the landscape scale for integrating and coupling the major processes involved in the provision of landscape services by ditches. This should positively complement the experiments for analyzing and defining best management practices of ditches.

1.2 Objectifs et démarche scientifique

Les processus physiques et biogéochimiques clés modulant le pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pesticides sont la sorption et l'infiltration (Section 1.1.3.5). La variabilité de ces processus est étroitement liée aux propriétés des fossés (Section 1.1.3). Or les propriétés des fossés sont a priori modulées de manière contrastée par les différentes opérations d'entretien (Section 1.1.4). L'effet ponctuel des 4 principales opérations d'entretien recensées sur le pouvoir tampon des fossés n'a été que peu caractérisé et leur effet sur l'évolution temporelle du pouvoir tampon des fossés n'a, à notre connaissance, jamais été étudié. L'état actuel des connaissances ne permet donc pas de proposer des stratégies de gestion permettant d'optimiser le pouvoir tampon des fossés afin de limiter les phénomènes de pollutions des eaux de surface et/ou souterraines par les pesticides. L'objectif de ces travaux de thèse est, par conséquent, d'évaluer l'impact des différentes pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides.

Estimer l'influence des différentes pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés nécessite dans un premier temps, de connaitre l'impact de ces pratiques sur l'évolution des propriétés des fossés telles que la proportion des différents matériaux contribuant à la sorption des pesticides (sol, litières, cendres et végétation) et les propriétés des sols de fond de fossés conditionnant les flux d'infiltration. Ces aspects n'ont été que très peu documentés notamment pour le brûlis (Section 1.1.4). Dans un second temps, il est nécessaire de connaitre les propriétés de sorption des différents matériaux des fossés ainsi que les propriétés hydrodynamiques des sols et leurs déterminants afin de pouvoir estimer l'influence de l'évolution des propriétés des fossés sur les processus de sorption et d'infiltration. Ces aspects n'ont, là encore, été que peu documentés en particulier pour l'infiltration (Section 1.1.4). Enfin, estimer l'influence de chacune des pratiques d'entretien sur l'évolution temporelle du pouvoir tampon des fossés requiert des méthodes permettant d'estimer les transferts et la rétention des pesticides en fonction des propriétés des fossés et des conditions hydrologiques. Plusieurs méthodes existent mais aucune n'a, à ce jour, été validée pour le cas spécifique des fossés infiltrant c.à.d. les fossés dans lesquels des flux d'infiltration vers les eaux souterraines ont lieu au moins pendant une certaine période de l'année.

En conséquent, les objectifs spécifiques de ces travaux de thèse sont :

1. de caractériser l'évolution des propriétés des fossés suite aux différentes pratiques d'entretien,

2. d'identifier les déterminants de la variabilité des processus de sorption et d'infiltration lors des transferts en surface et étudier leur modulation en lien avec les propriétés des fossés et le contexte pédoclimatique,
3. de développer et comparer des méthodes d'estimation du pouvoir tampon des fossés infiltrants.

La démarche suivie pour répondre aux 3 objectifs spécifiques de ces travaux de thèse est illustrée dans la figure 1.4.

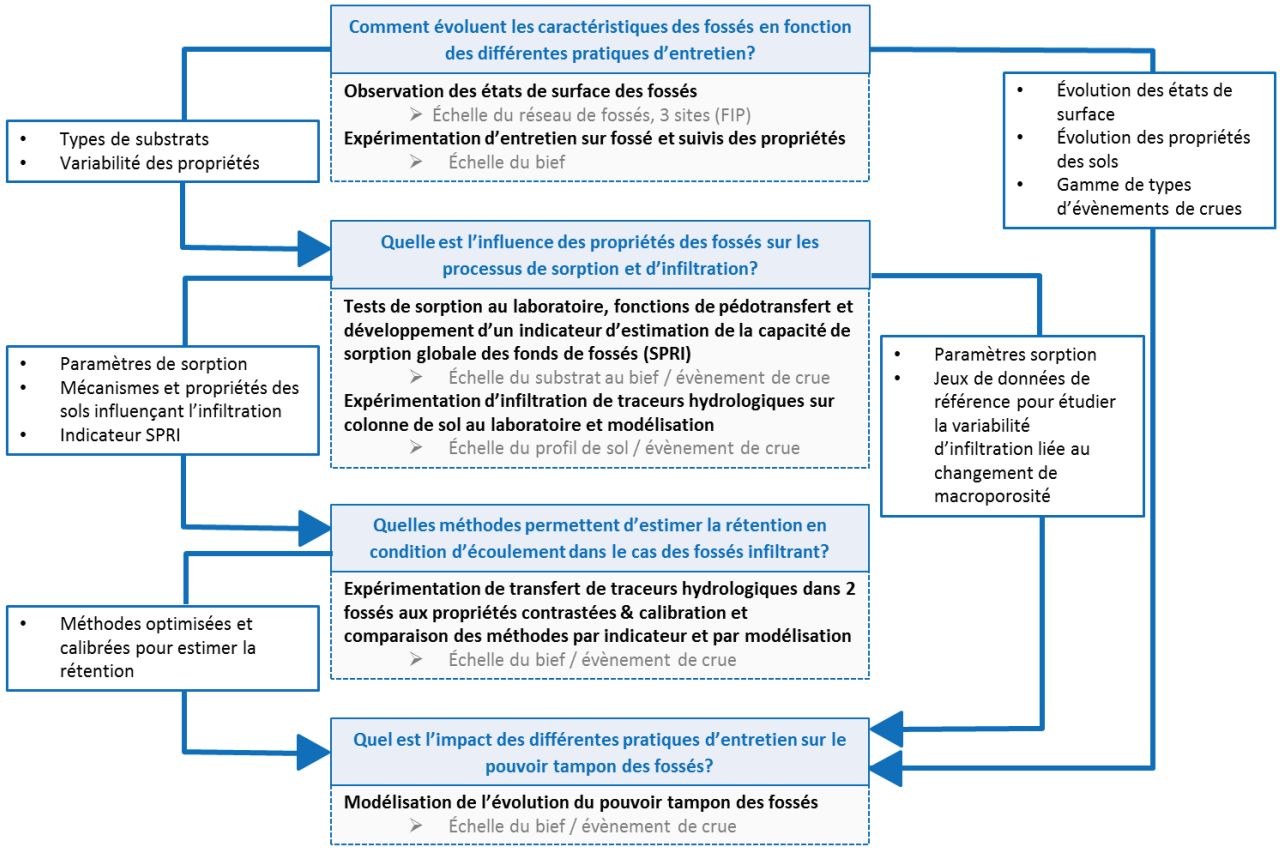


Figure 1.4 : démarche scientifique mise en œuvre pour étudier l'influence des différents modes d'entretien des fossés agricoles sur leur capacité de rétention de pesticides.

Cette démarche en 4 étapes repose sur (Fig. 1.4):

1. **La caractérisation du système fossé et de son évolution suite aux différentes pratiques d'entretien**. Pour caractériser l'évolution, à l'échelle du bief, des propriétés des fossés induites par chaque pratique d'entretien, des expérimentations d'entretien de tronçons d'un

fossé, selon le calendrier généralement suivi par les gestionnaires, et des mesures régulières des propriétés des fossés sur un cycle annuel complet ont été mises en place. Ces expérimentations permettent i) de définir la variabilité des propriétés des fossés à prendre en compte pour l'étude des processus de sorption et d'infiltration et ii) de construire des scénarios d'évolution temporelle des propriétés des fossés à tester lors de la modélisation de l'évolution du pouvoir tampon de fossés entretenus de manière contrastée (Fig. 1.4).

2. **La caractérisation de l'influence des propriétés des fossés sur la variabilité des processus de sorption et d'infiltration**. Afin de caractériser la variabilité des processus de sorption et d'infiltration pour une large gamme de propriétés des fossés, une combinaison d'expérimentations au laboratoire, sur le terrain et d'expérimentations numériques a été mise en œuvre. Les processus de sorption (adsorption, désorption, cinétique) ont été quantifiés en batch pour la diversité des substrats de fonds de fossés i.e., sols, végétation, litières et cendres, sélectionnés sur la base des campagnes d'observation des états de surface. Afin de pouvoir appréhender la variabilité des coefficients de sorption (*Kd*) pour les sols, des fonctions de pédotransfert permettant de prédire les *Kd* sur la base de certaines propriétés clé des sols ont été développées par méta-analyse de données bibliographiques et validées pour la diversité des sols de fond de fossés. Par ailleurs, afin d'appréhender la capacité de sorption globale d'un bief lors d'un évènement de crue, un indicateur, SPRI (Sorption Induced Pesticide Retention), a été développé. Les processus d'infiltration ont, eux, été caractérisés à l'aide de colonnes prélevées dans les horizons spécifiques de sol d'un fossé de Roujan. La détermination des paramètres hydrodynamiques et de transfert de solutés a ensuite été réalisée par modélisation. Ces expérimentations permettent i) de paramétrer les coefficients de sorption pour la modélisation de l'évolution du pouvoir tampon des fossés entretenus de manière contrastée pour chaque scénario d'évolution des propriétés des fossés et ii) de construire des scenarios de paramètres hydrodynamiques en fonction de l'évolution des propriétés des sols (Fig. 1.4).

3. **L'identification de méthodes permettant d'estimer la rétention des pesticides en condition d'écoulement dans les fossés infiltrants**. Pour tester et valider les différentes méthodes (indicateurs et modèles) d'estimation des transferts et de la rétention des pesticides dans les fossés, des expérimentations de transfert de traceurs hydrologiques ont été réalisées dans deux fossés aux propriétés contrastées (Domaine du Merle). Ces expérimentations ont servi

de références pour la comparaison des méthodes d'estimation de la rétention de pesticides dans les fossés. Cette comparaison permet d'identifier une ou plusieurs méthode(s) adaptée(s) à l'estimation du pouvoir tampon de fossés infiltrants (Fig. 1.4).

4. **La caractérisation de l'impact des différentes pratiques d'entretien sur l'évolution temporelle du pouvoir tampon des fossés**. L'évolution temporelle du pouvoir tampon de fossés entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis est caractérisée dans ces travaux de thèse par modélisation, basée sur des données expérimentales d'évolution des propriétés des fossés en termes d'état de surface et de propriétés des sols mises en regard avec une gamme d'évènements de crues ainsi que les paramètres de sorption, d'infiltration et de transfert définis lors de la quantification des processus (Fig. 1.4).

Les conditions de mise en œuvre de cette démarche sont détaillées ci-après. Premièrement, les propriétés des fossés influençant les processus de sorption et d'infiltration sont susceptibles de varier selon les contextes pédoclimatiques. La gamme des propriétés des fossés et de leur variabilité prise en compte pour l'étude des processus de sorption et d'infiltration ont ainsi été définis à partir des campagnes d'observation des états de surface réalisées dans le cadre du projet FIP sur les 3 sites référence du projet (Fig. 1.4). Trois bassins versants, caractérisés par des contextes agropédoclimatiques différents, ont en effet été sélectionnés dans le cadre du projet FIP, afin d'appréhender la variabilité spatiale et temporelle des propriétés des fossés sur le territoire national. Sur ces trois bassins versants, une portion plus ou moins importante des réseaux de fossés est composée de fossés potentiellement infiltrants sur toute ou au moins une partie de l'année. Le premier bassin versant suivi est celui de Roujan, dans l'Hérault. Principalement cultivé en vignes, ce bassin versant de 91 ha est soumis à un climat méditerranéen semi-aride (Andrieux et al., 1993). Un réseau de fossé dense (137 m ha^{-1}) est entretenu pour limiter les risques d'érosion hydrique des parcelles cultivées lors des fortes précipitations printanières et automnales (Levavasseur et al., 2016). Les sols y sont principalement limoneux, calcaires et pauvres en matière organique (Andrieux et al., 1993). Le deuxième bassin versant suivi est celui de la Morcille dans le Beaujolais. Ce bassin versant de 480 ha, également cultivé principalement en vigne, est soumis à un climat continental marqué par de forts orages qui constituent l'essentiel des précipitations durant la saison culturale (Gouy et al., 1998). Les sols sablo-limoneux peu profonds y sont, par conséquent, soumis à un fort

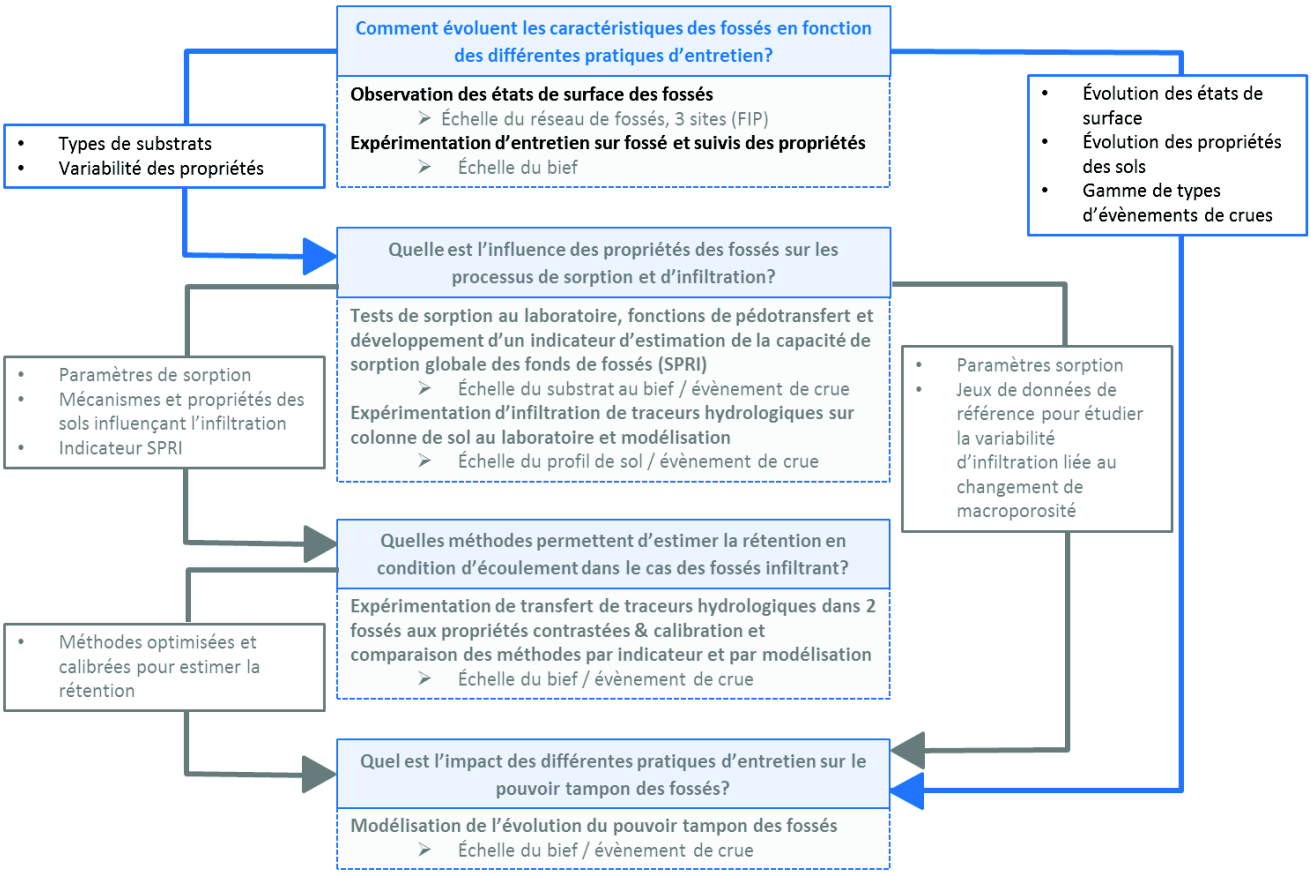
risque d'érosion hydrique. Afin de limiter ce risque, un réseau de fossés intra-parcellaire très dense (375 m ha^{-1}), les rases, y est très régulièrement entretenu. Enfin, le troisième site suivi est le bassin versant du Ruiné en Charentes. Ce bassin versant de 540 ha, cultivé pour moitié en grande culture et pour moitié en viticulture, est soumis à un climat océanique humide (Vernier and Dubernet, 1997). Le réseau de fossés y est peu dense, 31,5 m ha^{-1}, et a pour principale fonction l'assainissement agricole. On y retrouve deux principaux types de sols, des sols argileux en amont et des sols crayeux, riches en matière organique, en aval. Dans le cadre de ce travail de thèse, ces 3 sites sont utilisés comme référence de la variabilité des propriétés des fossés et notamment vis-à-vis de la nature des substrats de fond de fossés i.e., sols, litières et végétation.

Par ailleurs, le devenir des pesticides dans les fossés varie non seulement en fonction de leurs propriétés intrinsèques mais également en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules de pesticides. Afin d'appréhender une gamme des comportements possibles 3 molécules, présentant des propriétés physico-chimiques contrastées, ont été sélectionnées soit le glyphosate (hydrophile, ionisable), l'isoproturon (moyennement hydrophobe, neutre) et le diuron (hydrophobe, neutre). Le choix de ces molécules a également été guidé par le fait qu'elles comptent parmi les 15 pesticides les plus fréquemment détectés dans les eaux de surface et souterraines en France (SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013).

Enfin, l'équipement analytique du LISAH permet d'analyser des pesticides marqués au C14 avec un coût très élevé mais pas les molécules non-marquées. Ainsi les processus de sorption ont été quantifiés directement pas mesures avec des substances actives marquées pour le glyphosate et pour le diuron. Pour l'isoproturon il existe une base de données considérable de paramètres de sorption qui a permis de s'affranchir des expérimentations. L'intégralité de la démarche a donc été déroulée avec à des traceurs hydrologiques, l'uranine et la sulforhodamine B. Ces molécules permettent d'obtenir des jeux de données expérimentaux qui servent à calibrer les différentes approches de modélisation permettant alors d'obtenir les paramètres pour les pesticides. Ces molécules présentent certains avantages et notamment celui d'avoir un comportement en terme de transferts, similaire à ceux d'herbicides moyennement hydrophobes tels que le diuron et l'isoproturon, dans différents types de zones tampon (Durest et al., 2013 ; Lange et al., 2011). Par ailleurs, en raison de leur faible coût analytique elles permettent de multiplier les expérimentations. L'utilisation de ces molécules comme proxy d'herbicides a été validée an marge de ces travaux de thèse (Annexe D).

Partie I

Influence des pratiques d'entretien sur l'évolution des propriétés des fossés



Chapitre 2

Caractérisation de l'évolution des propriétés des fossés suivant les différentes pratiques d'entretien

2.1 Introduction

Les propriétés des fossés relatives à leur morphologie (pente, longueur, largeur, profondeur) et à leur composantes biotiques (végétation) et abiotique (sol de surface, litières, cendres) sont regroupées dans la notion d' « état de surface ». Les états de surface des fossés sont fortement influencés par les différentes opérations d'entretien réalisées pour maintenir la performance hydraulique des fossés (Chapitre 1). Les réseaux de fossés sont en effet régulièrement entretenus par les agriculteurs et les collectivités territoriales afin d'optimiser la fonction principale ayant motivé leur implantation c.à.d. limiter l'érosion hydrique pour les bassins versants de Roujan et de la Morcille et optimiser l'assainissement agricole pour le bassin versant du Ruiné (Bailly et al., 2015).

Un travail d'enquêtes réalisé dans le cadre du travail de thèse de F. Levavasseur sur le bassin versant du Bourdic, dont Roujan est un sous bassin, a permis de définir le calendrier et les modalités d'entretien des fossés (Levavasseur, 2012). Ce travail révèle que les fréquences d'entretien des fossés varient selon les différentes pratiques. Ainsi, si le curage n'est réalisé en moyenne qu'une fois tous les 10 ans, la fauche, le désherbage chimique et le brûlis sont, quant à eux, réalisés à une fréquence médiane d'une fois par an. La fréquence globale d'entretien des fossés est de 1,3 ce qui signifie qu'une combinaison de plusieurs pratiques peut être réalisée sur un même fossé au cours d'une année. Le calendrier d'entretien varie également selon les pratiques. Les périodes pendant lesquelles les modalités d'entretien sont le plus souvent réalisées sont : de juillet à octobre pour le curage, de mars à juin pour le désherbage chimique, d'avril à septembre pour la fauche et d'octobre à mars pour le brûlis. Des enquêtes similaires menées dans le cadre du projet FIP sur les bassins versants de Roujan, du Ruiné et de la Morcille, auprès des agriculteurs et collectivités territoriales impliqués dans la gestion des réseaux, révèlent que le brûlis, régulièrement réalisé dans les fossés de Roujan, n'est pas une pratique réalisée sur les deux autres bassins (Bailly et al., 2015). Par ailleurs, le curage et la fauche sont réalisés plus fréquemment sur les bassins versant de la Morcille et du Ruiné que sur celui de Roujan. Les périodes d'entretien sont cependant globalement similaires sur les 3 bassins.

Plusieurs campagnes d'observations des états de surface, réalisées dans le cadre du projet FIP ont permis de définir la variabilité saisonnière des propriétés des fossés à l'échelle nationale (Bailly et al., 2015). Cependant l'évolution temporelle de ces propriétés à la suite des différentes pratiques d'entretien n'a à notre connaissance jamais été décrite.

L'objectif de ce chapitre est, en conséquence, de caractériser l'évolution temporelle des propriétés des fossés consécutive à chaque pratique d'entretien pour un calendrier et une fréquence de réalisation de chaque d'opération type telles que définies ci-dessus.

2.2 Matériel et méthodes

2.2.1 Site d'étude

Des expérimentations de suivi temporel de l'évolution des propriétés des fossés consécutive aux 4 principales pratiques d'entretien i.e., curage, fauche, désherbage chimique et brûlis ont été réalisées sur un fossé du bassin versant du Bourdic. Le site expérimental est situé sur la commune d'Alignan-du-Vent (43°5' Nord, 3°3' Est), à environ 2 km de l'exutoire du bassin versant de Roujan. Le fossé, de 120 m environ, a été divisé en 4 sections ou « motifs », chacun comprenant 5 quadrats de 4 m de long séparés chacun par des bandes tampon non-entretenues de 2 m de long (Fig. 2.1). Le premier quadrat de chaque motif est un quadrat témoin, non entretenu. Les quadrats suivants sont, respectivement, curés, fauchés, brûlés et désherbés chimiquement de l'amont vers l'aval pour chaque motif. Le fossé a une largeur inférieure moyenne de 64 cm, une largeur supérieure moyenne de 160 cm et une profondeur de 54 cm.

La première campagne d'entretien a débuté en avril 2015 avec le brûlis et le désherbage chimique. Le curage a, lui, été échelonné entre avril et début mai 2015 en raison des conditions locales d'humidité très différentes selon les motifs. La fauche a été réalisée début juin puis à nouveau en septembre 2015. La deuxième campagne d'entretien a, quant à elle, débuté en février 2016 avec le brûlis et s'est poursuivie en avril avec le désherbage chimique.

Deux puits, l'un situé directement à l'amont du fossé et l'autre environ 100 m en aval, permettent de suivre les fluctuations du niveau de la nappe. Par ailleurs, le site est équipé d'une canne limnimétrique qui enregistre les fluctuations du niveau d'eau dans le fossé avec un pas de temps d'une heure.

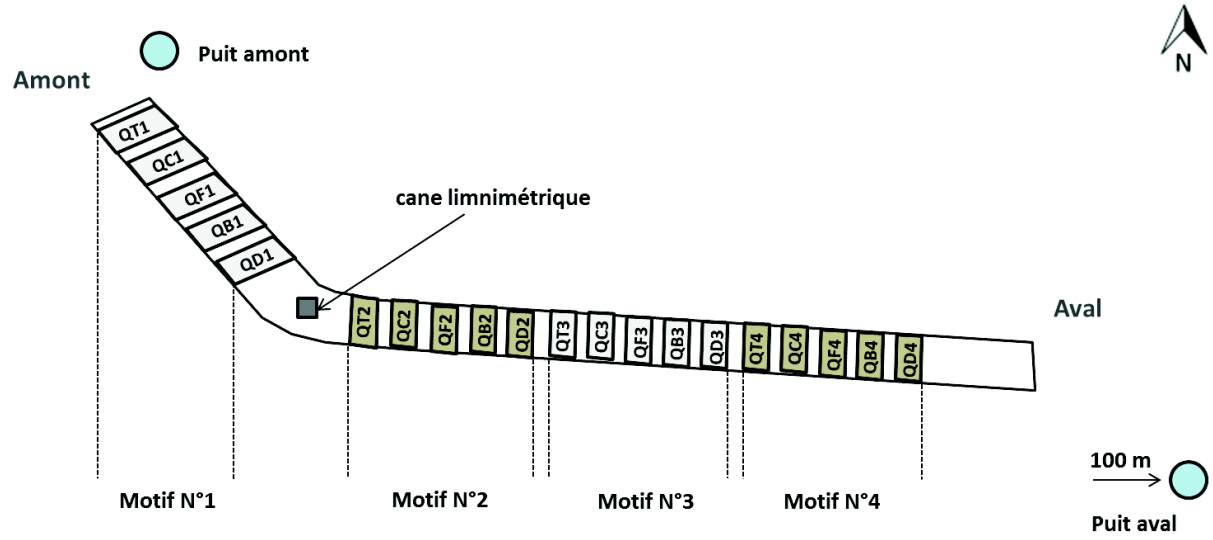


Figure 2.1 : Dispositif expérimental de suivi de l'évolution des propriétés des fossés post-entretien. *Chaque motif est un ensemble de 5 quadrats de 4 m séparés par une bande tampon non entretenue de 2 m. L'ordre amont-aval des quadrats est le suivant : témoins non entretenus (QT), curage (QC), fauche (QF), brûlis (QB) et désherbage chimique (QD).*

2.2.2 Méthodes de suivis des propriétés des fossés

2.2.2.1. Suivi des états de surface

L'évolution des états de surface a été suivie sur les différents quadrats de manière qualitative selon la méthode d'observation des états de surface développée dans le cadre du projet FIP (Bailly et al., 2015). Cette méthodologie consiste à mesurer les caractéristiques morphologiques sur un profil type du fossé considéré et à apprécier visuellement les caractéristiques fonctionnelles sur un tronçon de 5 m jugé représentatif d'au moins 80 % du bief. 44 variables sont ainsi estimées et renseignées dans une grille d'observation (Annexe A) et parmi elles, le taux de recouvrement par la végétation et par la litière, la hauteur de végétation et de litière, le type principal de litière (feuilles mortes, résidus de fauche, fragments végétaux plus ou moins décomposés) et la présence/absence de cendres.

Des campagnes d'observation des états de surface ont été réalisées avec un pas de temps de 15 jours pendant la période de croissance végétale dense c.à.d. entre avril et juillet puis avec un pas de temps de 1 mois le reste de l'année. 19 campagnes ont ainsi été menées entre avril 2015 et mai 2016.

2.2.2.2. Suivi des propriétés des sols

Propriétés physico-chimiques des horizons de sol

Afin de caractériser les propriétés des différents horizons de sols du fond du fossé, des petites fosses de 50 cm de large et 50 cm de profondeur ont été excavées dans le fond du fossé sur les témoins de chacun des 4 motifs début juillet 2015. La description des profils de sols a permis de délimiter, par dires d'expert (communication personnelle, G. Coulouma), 5 horizons distincts pour les motifs n° 1, 2 et 4 ainsi que 6 horizons pour le motif n°3. Les caractéristiques structurales et morphologiques de ces horizons de sol sont décrites dans le tableau 2.1.

Des prélèvements d'environ 500 g de sol ont été effectués dans les 4 premiers horizons des motifs n° 1, 2 et 4 ainsi que dans les 6 horizons du motif n° 3 afin d'en analyser les propriétés physico-chimiques. La granulométrie, la teneur en carbone organique, en azote, en carbone total et en calcaire, le pH et la capacité d'échange cationique (CEC) de ces échantillons ont été analysés, avec des méthodes normalisées, par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras.

Les propriétés physico-chimiques de l'horizon de surface du sol sont susceptibles d'évoluer selon les cycles de sédimentation/remobilisation lors des crues successives ainsi que par l'action des différentes modalités d'entretien. Pour étudier cette évolution potentielle des propriétés des sols de surface, une deuxième série de prélèvements a été effectuée sur chacun des quadrats entre 0 et 2 cm de profondeur, environ 9 mois après le premier prélèvement. La même série d'analyses a été conduite sur cette série d'échantillons que sur la première.

Des mesures de densité ont également été effectuées dans les 5 premiers centimètres de sol de chacun des quadrats. Les prélèvements de sol ont été effectués à l'aide de cylindres d'un volume de 100 cm^3 puis les échantillons séchés 24 h à 105°C. La densité est alors définie comme le rapport de la masse de sol sec sur le volume de sol.

Tableau 2.1 : Structure et description des horizons de sols

Horizon		Profondeur (cm)	Structure	Description
Motif 1	**H1**	0 – 2	continue	10% de cailloux, nombreux résidus végétaux, irrégulièrement très poreux
	H2	2 – 20	polyédrique sub-anguleuse, sous-structure particulaire	très poreux, nombreux turricules, éléments grossiers faibles (5%)
	H3	20 – 35	grenue très fine	nombreux turiculles très fins, très nombreuses racines
	H4	35 – 40	-	éléments grossiers > 50 %
	H5	40 – 50	polyédrique sub-anguleuse	nombreuses tâches d'hydromorphie, présence de poches de sable
Motif 2	**H1**	0 – 5	continue, polyédrique sub-anguleuse par endroits	fissure de 1 à 1.5 cm de large, très peu d'éléments grossiers (<5%)
	H2	5 – 20	polyédrique sub-anguleuse 1cm	poreux, résidus de brûlis par endroit, éléments grossiers <5%
	H3	20 – 30	polyédrique sub-anguleuse 1cm	poreux, tâches d'hydromorphie, éléments grossiers <5%
	H4	30 – 38	polyédrique sub-anguleuse très peu nette 0,5 cm	poreux, tâches d'hydromorphie, 5% d'éléments grossiers
	H5	38 – 50	-	horizon très caillouteux, graviers abondants, calcaires
Motif 3	**H1**	0 – 3	continue	beaucoup de petites racines
	H2	3 – 15	polyédrique sub-anguleuse	très poreux, beaucoup de petites racines
	H3	15 – 25	litée	alternance de lits, très granuleux, peu de racines, très poreux
	H4	25 – 35	litée	poreux, nombreuses racines (vigne)
	H5	35 – 43	polyédrique sub-anguleuse	très poreux
	H6	43 – 50	polyédrique sub-anguleuse	quelques tâches d'hydromorphie
Motif 4	**H1**	0 – 3	continue, litage ponctuel	
	H2	3 – 27	polyédrique sub-anguleuse	très poreux, beaucoup de petites racines, nombreuses mottes irrégulières
	H3	27 – 40	litée	très poreux, litage irrégulier décalé vers la gauche
	H4	40 – 48	granuleuse	très poreux
	H5	48 – 50	granuleuse	très poreux, granites et cailloux abondants, très dur

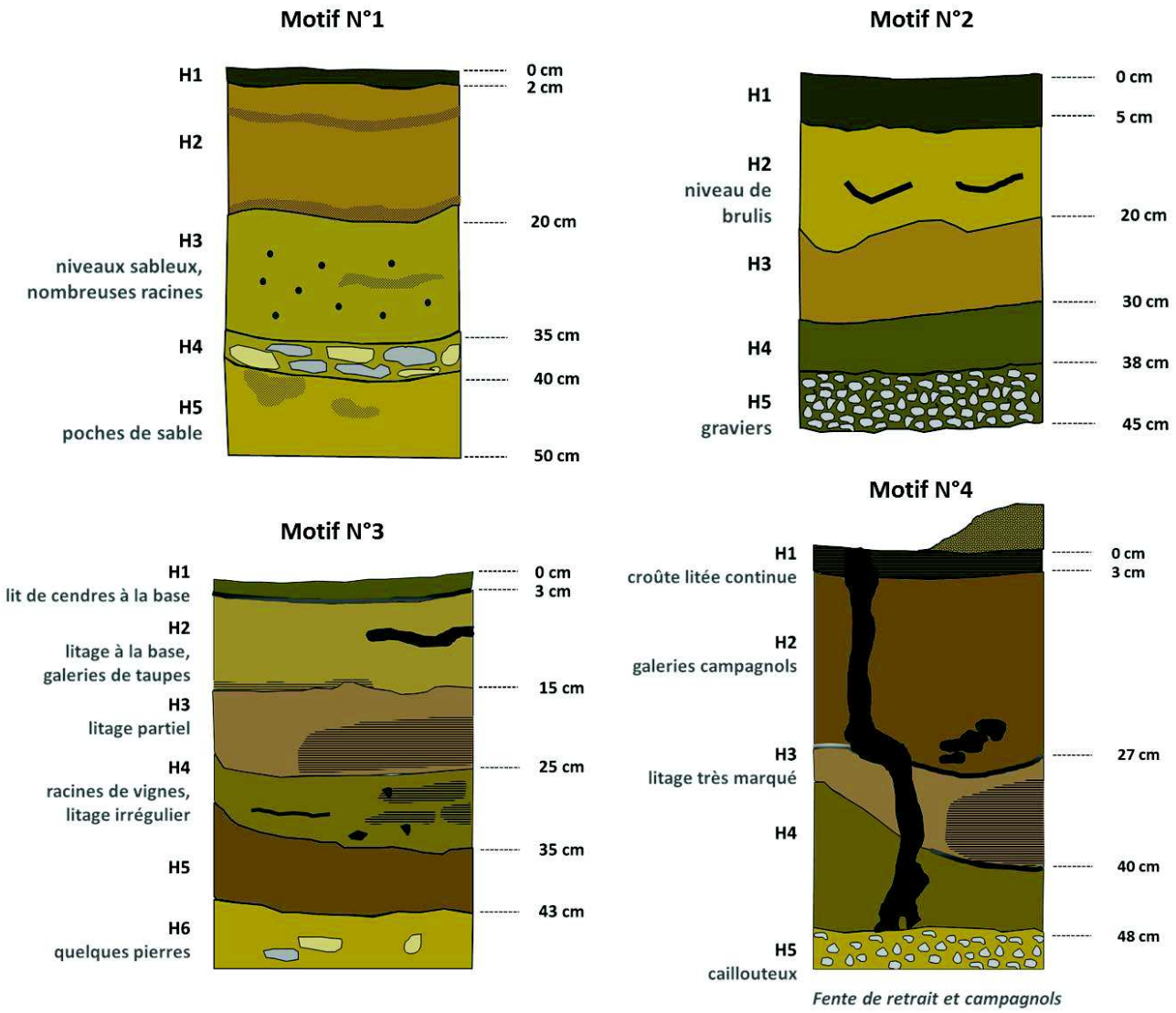


Figure 2.9 : Profils de sol des 4 motifs du fossé décrits en juillet 2015 au début des expérimentations d'entretien.

Conductivité hydraulique à saturation

Des mesures de conductivité hydraulique à saturation (Ksat) ont été conduites en avril 2016 dans la zone non entretenue située entre le motif n° 1 et le motif n°2 (Fig. 2.1). Les mesures ont été réalisées par la méthode automatisée des doubles anneaux de Müntz (Fig. 2.2) (Garnier et Elamri, 2014). Ces mesures n'ont pas été réalisées sur les différents quadrats, bien que les différentes pratiques d'entretien soient susceptibles de moduler la conductivité hydraulique à saturation, afin de ne pas perturber le suivi de l'évolution des états de surface.

Figure 2.2 : Mesure de la conductivité hydraulique à saturation par la méthode automatisée des doubles anneaux de Müntz.

Macroporosité et voies d'écoulement de l'eau

La macroporosité et les voies d'écoulement de l'eau dans les horizons de sol du fond de fossés ont été caractérisées *in-situ* par colorimétrie. Pour cela, un cadre en acier de 30 x 40 cm est enfoncé de quelques centimètres dans le fond du fossé (Fig. 2.3). 20 L d'une solution de colorant (Sulforhodamine B) à la concentration de 1 g l^{-1} est alors injectée dans le cadre avec une charge constante de 3 cm. Une fois l'infiltration achevée et la flaque ressuyée, un guide fixe est placé le long du cadre, cadre qui est ensuite retiré. Une fosse de 1 m de long sur 40 cm de large et 45 cm de

profondeur est ensuite excavée en aval de la zone d'infiltration et jusqu'à sa limite. Une fois le profil mis à niveau, perpendiculairement au fond du fossé, un cadre de 30 cm de large et 40 cm de profondeur, gradué et étiqueté, est placé sur le profil pour délimiter la zone de prise de vue. Un appareil photo grand angle à objectif 24 mm est placé dans la fosse à une distance de 65 cm et à environ mi-hauteur du profil. Une première série de prise de vues est alors réalisée. Une tente opaque placée au-dessus du fossé, permet d'obtenir un ombrage homogène lors des prises de vues. L'éclairage, homogène, est réalisé grâce à deux rampes de leds (Falcon Eyes torche LED, Lovinpix) placées de part et d'autre de l'appareil photo. A l'issue de la première série de photos, le profil est décaissé de 10 cm pour une nouvelle série de prises de vues. Toute la zone d'infiltration est ainsi photographiée par tranches de 10 cm selon l'axe longitudinal du fossé soit 3 images par zone.

Les images brutes au format NEF sont prétraitées à l'aide du logiciel Nikon Capture NX2 qui permet de corriger la balance des blancs et la saturation des couleurs. La distorsion des images est corrigée à l'aide du logiciel Photoshop. Les photos sont ensuite masquées pour ne garder que la zone correspondant au cadre puis transformées en format jpeg.

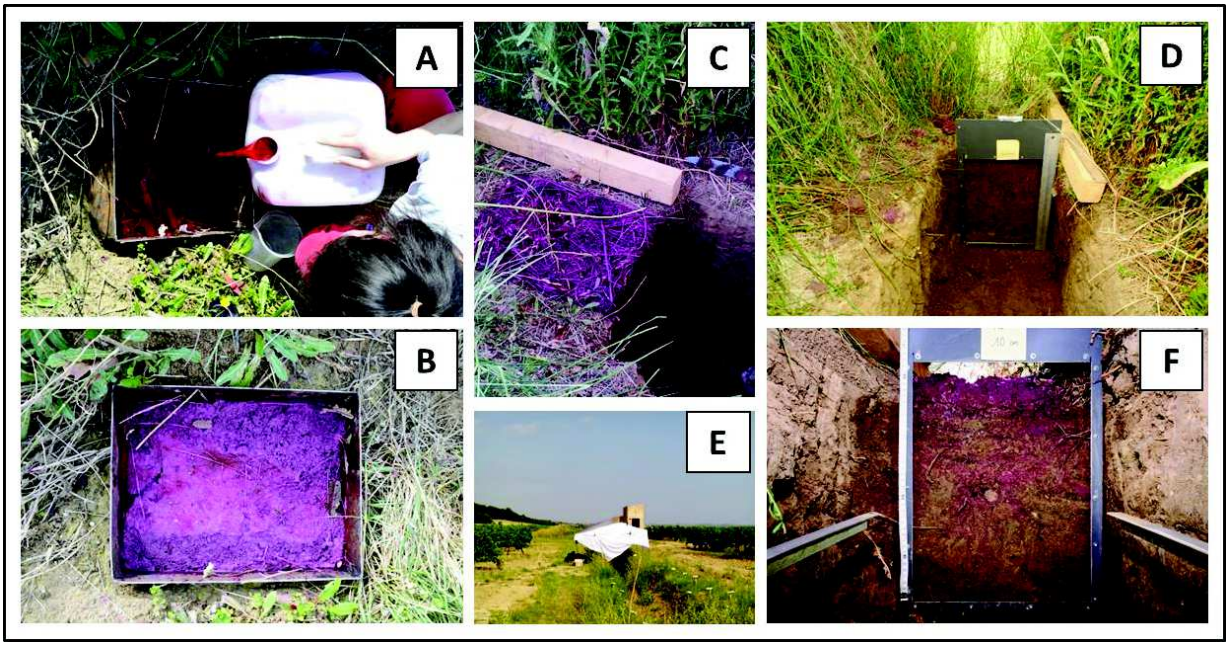


Figure 2.3 : Caractérisation de la macroporosité et des voies d'écoulement dans les sols de fond de fossé. *A : infiltration de colorant dans un cadre en acier de 30 x 40 cm. B : ressuyage de la flaque. C : excavation en aval de la zone d'infiltration et mise en place d'un guide en surface. D : mise en place du cadre de prise de vue. E : tente d'ombrage pour les prises de vues. F : prise de vue du profil d'infiltration.*

Une première campagne de colorimétrie a été réalisée en juillet 2015 sur les bandes tampons séparant les témoins des quadrats curés pour chacun des 4 motifs. Ces images sont une référence de la macroporosité initiale sur chacun des motifs. Afin de détecter un changement potentiellement significatif de la macroporosité du sol induit par les différentes pratiques d'entretien, une deuxième campagne a été réalisée en juin 2016 sur 4 quadrats représentant les 4 pratiques d'entretien respectivement, chacun tiré aléatoirement et issu d'un motif différent, ainsi que sur les témoins de chaque motif. Ces deuxièmes tests d'infiltration ont ainsi été réalisés sur le motif N°1 pour le brûlis, sur le motif N°2 pour le désherbage chimique, sur le motif N°3 pour la fauche et sur le motif N°4 pour le curage.

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Evolution des états de surface

Au début des expérimentations en avril 2015, l'emprise de la végétation sur l'ensemble des quadrats était très homogène et relativement faible avec un taux de recouvrement de 30 %. La végétation y était peu dense et relativement rase. Par ailleurs, il n'y avait pas de litière ni de cendres sur l'ensemble des quadrats.

Sur les quadrats témoins non-entretenus, la végétation a progressivement recolonisé l'ensemble de la surface des quadrats pendant les mois de printemps et d'été (Fig. 2.4). Le recouvrement total par la végétation a été atteint vers le mois de septembre pour l'ensemble des quadrats témoins et maintenu pendant les mois d'automne. A partir du mois de décembre, une déprise progressive de la végétation a été observée jusqu'au mois d'avril 2016 avec des taux de recouvrement et des densités de végétation, cependant, supérieurs à ceux observés au début des expérimentations. Si la recolonisation de la surface a été progressive, la croissance et la densification de la végétation en place ont, elles été très rapides. Par ailleurs, les couches de litières observées sur ces quadrats étaient très faibles jusqu'au mois de décembre, à la suite duquel, la senescence progressive de la végétation vivante a généré quelques minces apports (Fig. 2.4). Les principaux apports de litières sur ces quadrats ont résulté de l'accumulation de feuilles mortes provenant des cultures de vignes avoisinant le fossé au cours des mois de janvier et février. La quantité de feuilles mortes collectées

par les différents quadrats était très hétérogène en raison de leur orientation différente par rapport à la direction des vents dominants (Fig. 2.1 et 2.4). Les quadrats des motifs 2, 3 et 4 ont ainsi collecté la plupart de cette litière alors que le quadrat témoin du motif 1 n'en a presque pas collecté. La décroissance progressive de l'épaisseur de la couche de litière résulte d'une transformation progressive mais également d'un tassement induit par les crues successives.

Sur les quadrats curés, la reprise de la colonisation par la végétation à la suite des opérations de curage a été très progressive tout au long de l'année suivante (Fig. 2.5). La végétation y est restée relativement rase et peu dense. La faible senescence de la végétation au cours des mois d'hiver n'a généré que de faibles apports de litières. Ainsi, tout comme sur les quadrats témoins, l'essentiel des apports de litière ont été constitués par la collecte de feuilles mortes des vignes avoisinantes. Ces apports étaient également très hétérogènes selon les motifs et une décroissance de l'épaisseur de la couche de litière identique à celle des quadrats témoins a été observée (Fig. 2.5).

Pour les quadrats fauchés, la reprise de la végétation suite aux opérations d'entretien a été très rapide et associée à une densification et une croissance également très rapides notamment à la suite de la première opération de fauche (Fig. 2.6). Chacune des opérations de fauche a généré des apports conséquents de litière qui ont également été complétés au cours de l'hiver par la collecte de feuilles mortes. Les quadrats fauchés ont ainsi été partiellement ou totalement recouverts tout au long de l'année par une couche plus ou moins épaisse de litière.

Sur les quadrats brûlés, la reprise de la colonisation par la végétation à la suite des opérations de brûlis a été très progressive tout au long de l'année suivante mais associée à une croissance et densification très rapide de la végétation en place (Fig. 2.7). Sur ces quadrats la couche de litière est restée très faible voire inexistante jusqu'au mois de janvier où la collecte des feuilles mortes a généré des apports conséquents mais très hétérogènes. Cette litière a été totalement élimée en février 2016 par la seconde opération de brûlis (Fig. 2.7). Les cendres issues du premier brûlis ont recouvert le fond des quadrats jusqu'au mois d'août puis se sont peu à peu dissipées. Une grande partie de ces cendres n'ont pas été emmenées par les crues successives mais ont été infiltrées et intégrées à la couche superficielle de sol. Ceci semble également avoir été le cas des brûlis antérieurs aux expérimentations comme en témoignent les lits de cendres observés à différentes profondeur des profils de sol (Tableau 2.1). Ceci a été confirmé par des observations réalisées lors d'évènements de crue de très faibles intensités, en mai et juin 2015, ayant généré des écoulements uniquement sur le premier motif. A l'issue de ces crues, aucune trace de cendres n'a pu être observée sur le quadrat désherbé chimiquement à l'aval du quadrat brûlé.

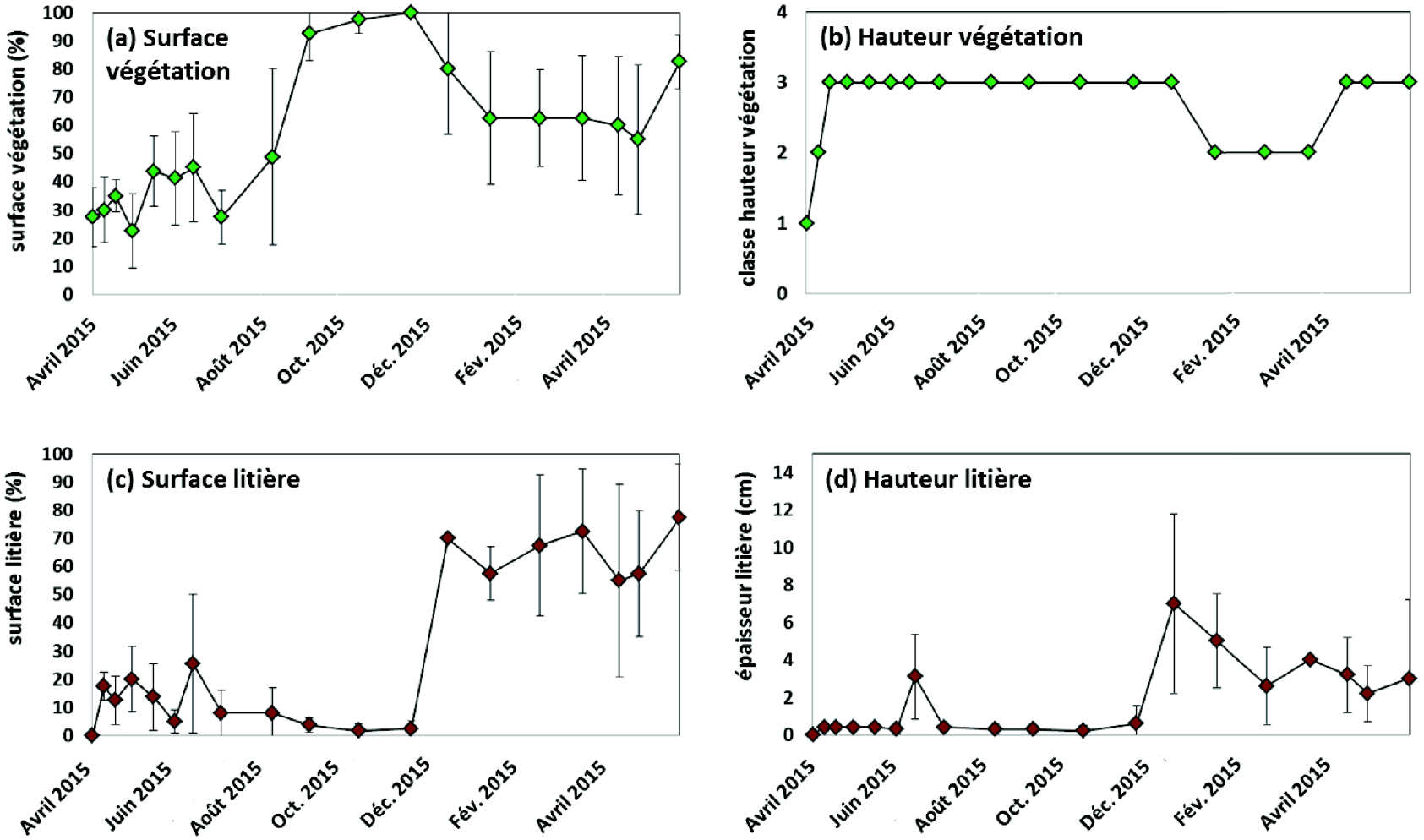


Figure 2.4 : Evolution sur les quadrats témoins du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). *Les barres d'erreur représentent les écarts types.*

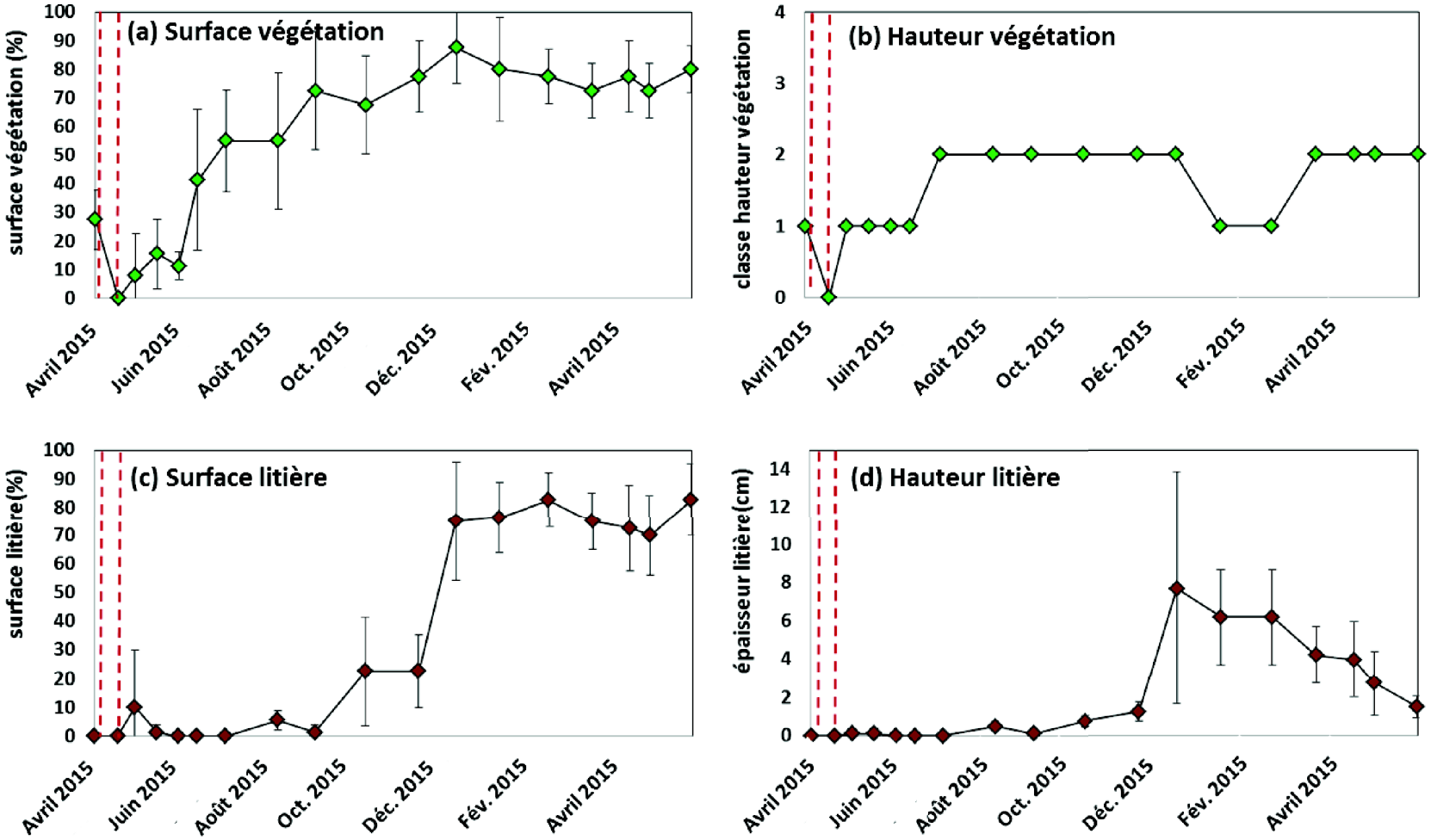


Figure 2.5 : Evolution sur les quadrats curés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). *Les barres d'erreur représentent les écarts types. Les barres en pointillées rouges représentent les opérations de curage.*

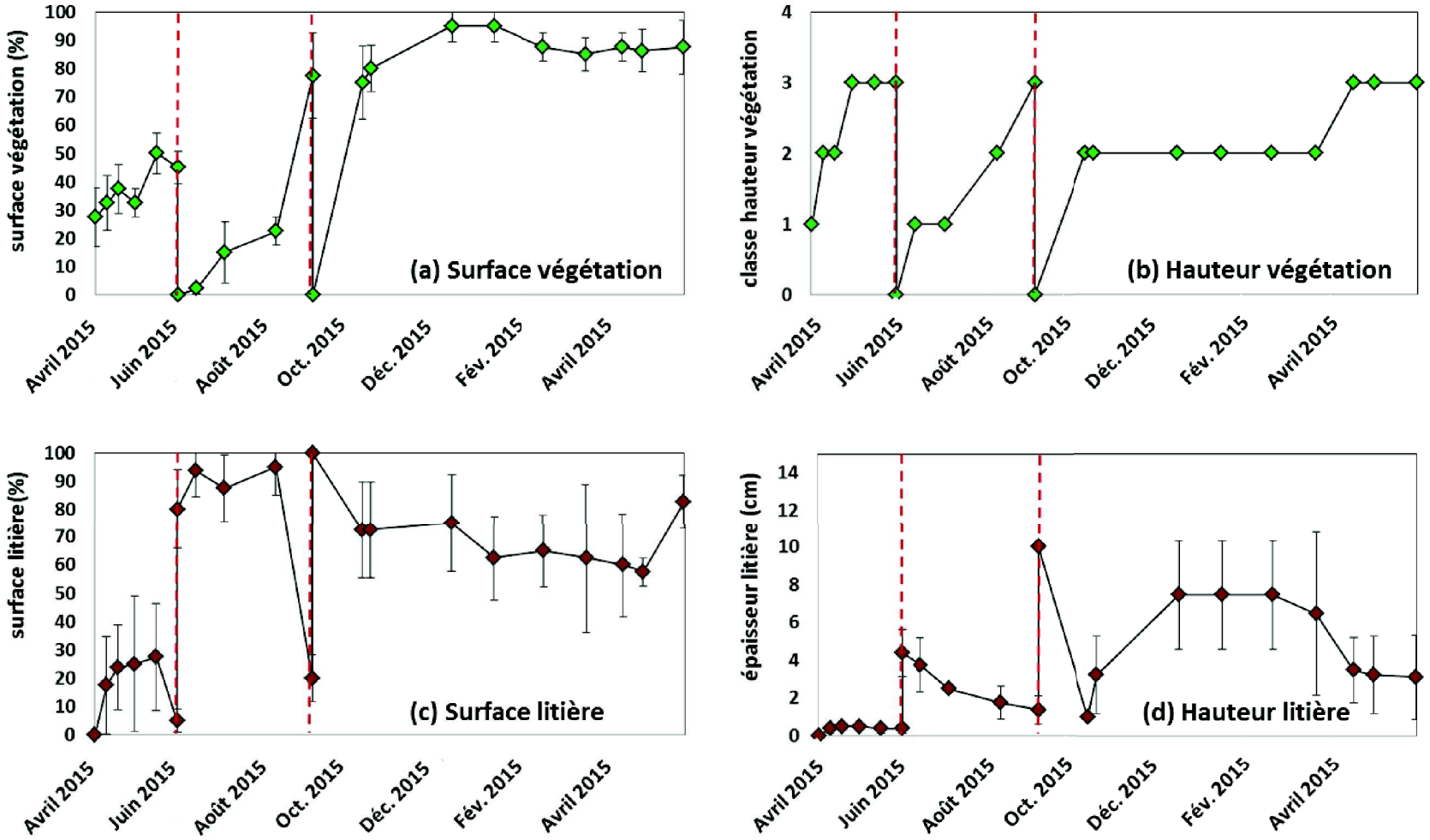


Figure 2.6 : Evolution sur les quadrats fauchés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). *Les barres d'erreur représentent les écarts types. Les barres en pointillées rouges représentent les opérations de fauche.*

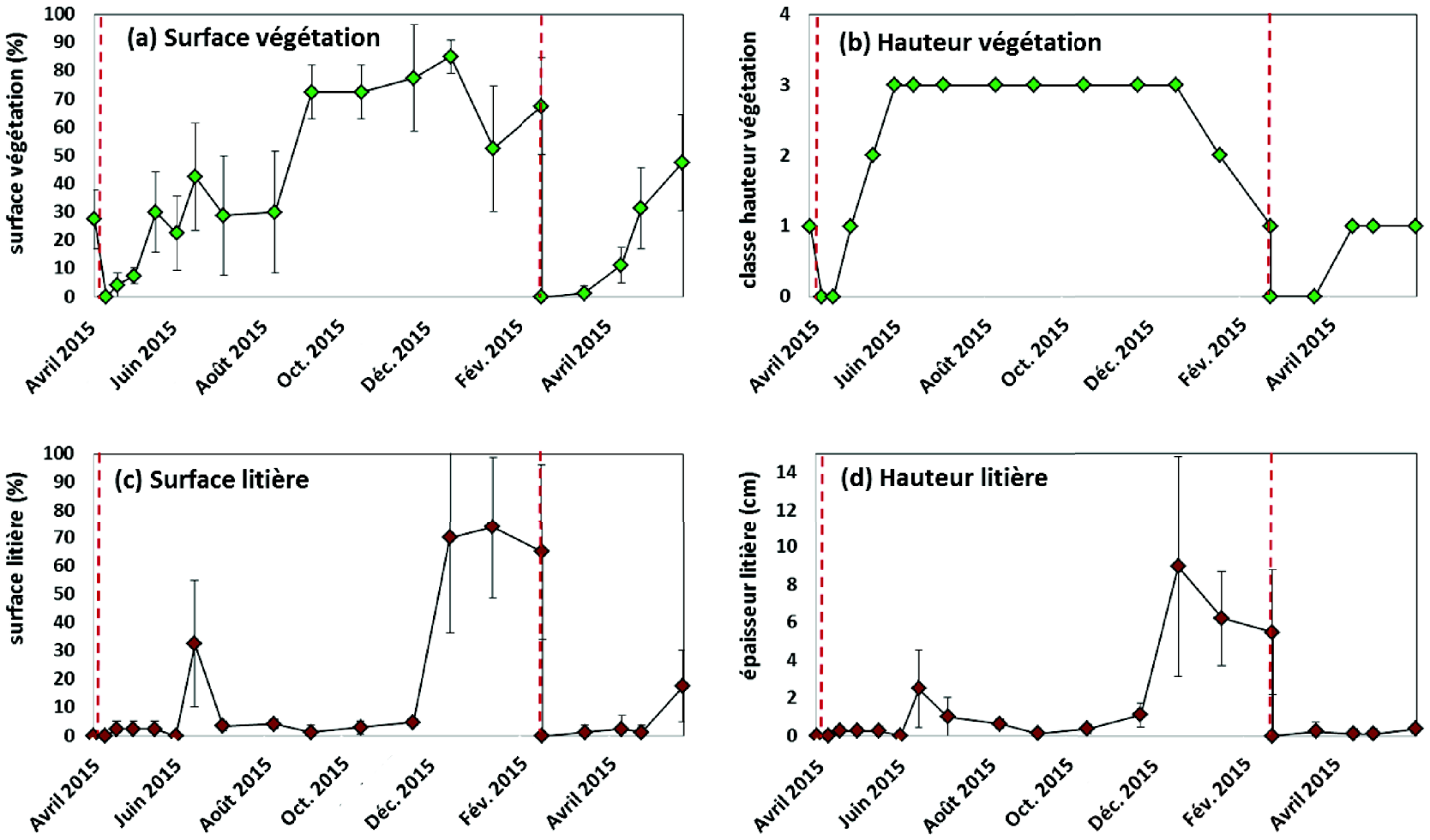


Figure 2.7 : Evolution sur les quadrats brûlés du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). *Les barres d'erreur représentent les écarts types. Les barres en pointillées rouges représentent les opérations de brûlis.*

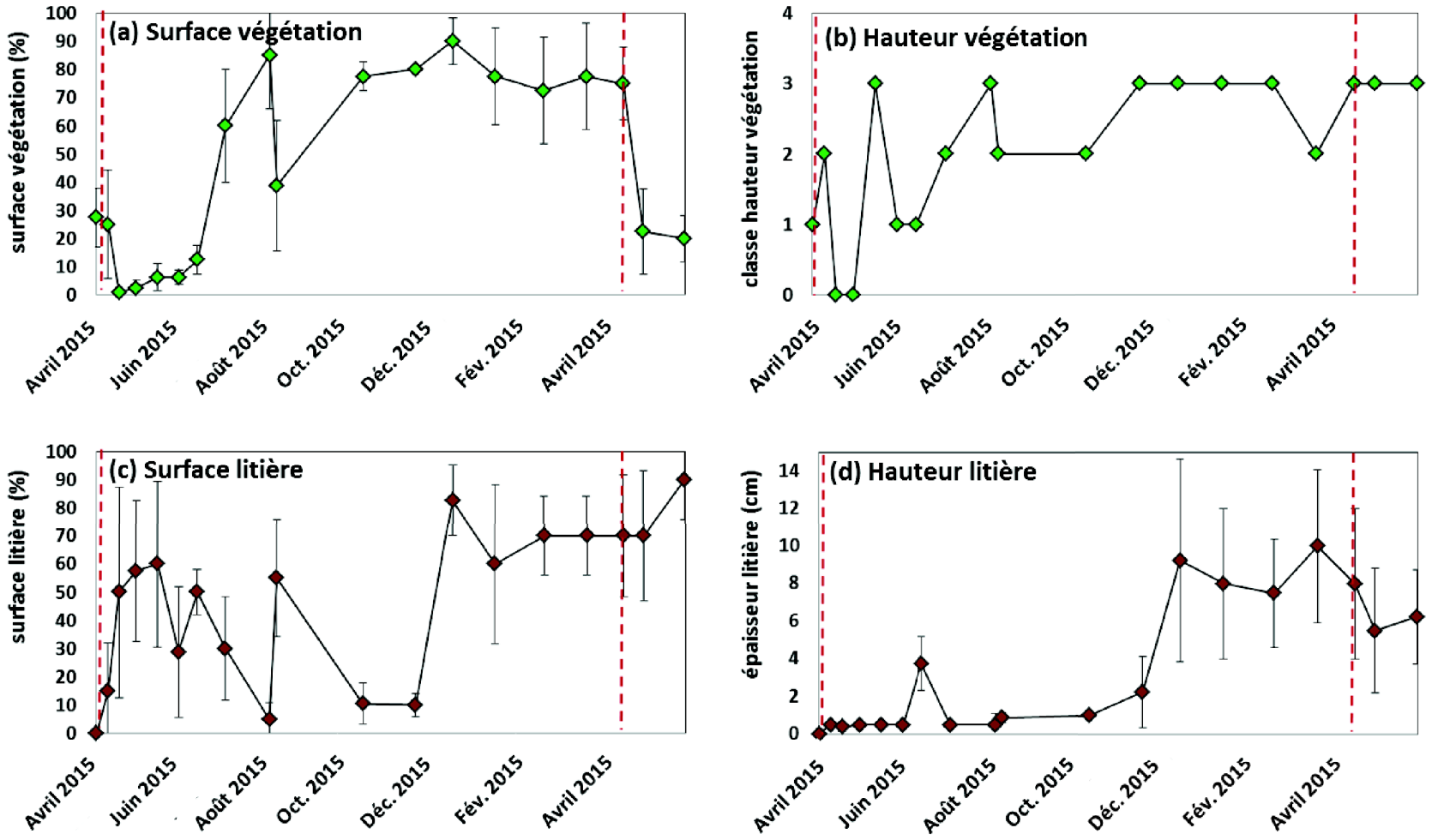


Figure 2.8 : Evolution sur les quadrats désherbés chimiquement du taux de recouvrement par la végétation (a), de la classe de hauteur de la végétation (b), du taux de recouvrement par la litière (c) et de l'épaisseur de la couche de litière (d). *Les barres d'erreur représentent les écarts types. Les barres en pointillées rouges représentent les opérations de désherbage.*

Enfin, sur les quadrats désherbés chimiquement, la reprise végétale a été relativement rapide mais la végétation est restée basse et clairsemée (Fig. 2.8). La senescence de la végétation à l'issue du désherbage chimique a généré une couche de litière relativement importante mais d'épaisseur faible (Fig. 2.8). Tout comme pour les autres quadrats les apports de litière qui ont également été complétés au cours de l'hiver par la collecte de feuilles mortes.

En résumé, les différentes pratiques d'entretien ont un impact fort et contrasté sur les dynamiques de végétation et de litières dans les fossés. La recolonisation par la végétation à la suite des opérations de curage et de brûlis est relativement lente et les apports de litière générés par la senescence de la végétation sont faibles. Dans le cas du brûlis la croissance de la végétation en place et sa densification est très rapide alors que dans le cas du curage la végétation reste relativement rase et clairsemée. A contrario, la recolonisation par la végétation à la suite des opérations de fauche et de désherbage chimique est très rapide mais associée à une croissance et une densification relativement lentes. Ces deux pratiques génèrent des apports conséquents de litière bien que la quantité de litière générée par la fauche soit bien supérieure à celle générée par le désherbage chimique. Des relevés botaniques ont été réalisés en avril 2015 et mai 2016 par F. Vinatier et G. Rudi et permettront d'identifier l'impact des différentes opérations d'entretien sur la sélection des différentes espèces végétales et ainsi d'expliquer les différences de dynamiques de recolonisation sur les différents quadrats. Les traitements n'ont cependant pas encore été achevés.

2.3.2 Evolution des propriétés des sols

2.3.2.1. Evolution des propriétés physico-chimiques des sols

Au début des expérimentations d'entretien, en juillet 2015, les propriétés physico-chimiques et texturales des différents horizons de sol, respectivement, étaient très similaires entre les 4 motifs du fossé (Tableau 2.2). En revanche, la structure et l'épaisseur de ces horizons présentaient des caractéristiques bien spécifiques à chacun des profils (Fig. 2.9).

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques initiales des horizons de sols des 4 motifs

Horizon		Profondeur	Argiles	Limons	Sables	carbone organique	Azote totale	Carbone total	CEC	$CaCO_3$	pH
		[cm]	*[%]*	*[%]*	*[%]*	*[%]*	*[g kg^{-1}]*	*[%]*	*[cmol kg^{-1}]*	*[g kg^{-1}]*	*[-]*
Motif 1	**H1**	0 – 2	29,50	38,20	32,30	2,32	1,80	4,76	14,30	203,00	8,26
	H2	2 – 20	30,00	40,10	29,90	1,80	1,54	4,26	14,10	205,00	8,47
	H3	20 – 35	31,40	40,70	27,90	2,39	1,08	4,11	13,40	144,00	8,49
	H4	35 – 40	28,90	35,00	36,10	1,17	0,94	3,86	11,70	224,00	8,51
Motif 2	**H1**	0 – 5	29,60	42,20	28,20	2,23	1,87	4,98	14,10	229,00	8,23
	H2	5 – 20	34,40	43,10	22,50	1,81	1,49	4,32	16,10	209,00	8,47
	H3	20 – 30	31,30	38,40	30,30	1,32	1,17	4,19	13,40	239,00	8,51
	H4	30 – 38	26,30	31,90	41,80	0,84	0,66	3,86	9,61	252,00	8,60
Motif 3	**H1**	0 – 3	28,90	41,80	29,30	2,12	1,70	4,97	13,00	238,00	8,19
	H2	3 – 15	30,10	40,20	29,70	1,97	1,69	4,83	15,10	238,00	8,34
	H3	15 – 25	18,20	18,50	63,30	0,94	0,72	4,66	8,42	310,00	8,68
	H4	25 – 35	29,40	38,20	32,40	1,43	1,20	4,45	12,70	252,00	8,45
	H5	35 – 43	32,30	41,70	26,00	1,27	1,05	4,07	13,30	234,00	8,53
	H6	43 – 50	25,40	32,60	42,00	0,65	0,60	3,72	9,55	256,00	8,64
Motif 4	**H1**	0 – 3	29,30	40,40	30,30	2,34	1,87	4,90	14,40	213,00	8,11
	H2	3 – 27	30,60	39,30	30,10	1,39	1,18	4,33	12,90	245,00	8,61
	H3	27 – 40	32,40	39,20	28,40	1,17	1,08	3,95	13,90	232,00	8,55
	H4	40 – 48	25,80	31,00	43,20	0,81	0,67	4,21	10,10	283,00	8,60

Tableau 2.3 : Propriétés physico-chimiques des sols de surface (0-2 cm) des quadrats après 9 mois d'entretien

Quadrats	**Densité**	**Argiles**	**Limons**	**Sables**	**Carbone organique**	**Carbone total**	**CEC**	**pH**
ID	*[g cm^{-3}]*	*[%]*	*[%]*	*[%]*	*[%]*	*[%]*	*[cmol kg^{-1}]*	*[-]*
QT1	1,41	22,20 *(-7,3)*	41,20 *(+3,0)*	36,60 *(+4,3)*	2,25 *(-0,07)*	4,69 *(-0,07)*	12,70 *(-1,6)*	8,32 *(+0,06)*
QC1	1,23	27,60 *(-1,9)*	42,30 *(+4,1)*	30,10 *(-2,2)*	1,69 *(-0,63)*	4,16 *(-0,60)*	13,30 *(-1,0)*	8,59 *(+0,33)*
QF1	1,31	26,30 *(-3,1)*	45,70 *(+7,5)*	28,00 *(-4,3)*	2,36 *(+0,04)*	5,19 *(+0,43)*	13,90 *(-0,4)*	8,43 *(+0,17)*
QB1	1,33	21,10 *(-8,4)*	46,20 *(+8,0)*	32,60 *(+0,4)*	2,14 *(-0,18)*	4,73 *(-0,03)*	13,20 *(-1,1)*	8,77 *(+0,51)*
QD1	1,35	23,80 *(-5,7)*	39,80 *(+1,6)*	36,40 *(+4,1)*	1,87 *(-0,45)*	4,72 *(-0,04)*	12,40 *(-1,9)*	8,48 *(+0,22)*
QT2	1,23	23,70 *(-5,9)*	40,50 *(-1,7)*	35,80 *(+7,6)*	1,51 *(-0,72)*	4,38 *(-0,60)*	12,50 *(-1,6)*	8,59 *(+0,36)*
QC2	1,14	23,40 *(-6,2)*	38,00 *(-4,2)*	38,60 *(+10,4)*	1,43 *(-0,80)*	4,89 *(-0,09)*	11,00 *(-3,1)*	8,55 *(+0,32)*
QF2	1,26	22,80 *(-6,8)*	39,80 *(-2,4)*	37,40 *(+9,2)*	1,86 *(-0,37)*	5,29 *(+0,31)*	11,90 *(-2,2)*	8,50 *(+0,27)*
QB2	1,22	20,60 *(-9,0)*	45,00 *(+2,8)*	34,40 *(+6,2)*	2,05 *(-0,18)*	5,05 *(+0,07)*	12,30 *(-1,8)*	8,73 *(+0,50)*
QD2	1,24	22,70 *(-6,9)*	44,90 *(+2,7)*	32,40 *(+4,2)*	2,08 *(-0,15)*	5,14 *(+0,16)*	13,00 *(-1,1)*	8,45 *(+0,22)*
QT3	1,16	28,70 *(-0,2)*	45,50 *(+3,7)*	25,80 *(-3,5)*	1,94 *(-0,18)*	4,95 *(-0,02)*	14,40 *(+1,4)*	8,47 *(+0,28)*
QC3	1,20	27,80 *(-1,1)*	46,00 *(+4,2)*	26,20 *(-3,1)*	1,74 *(-0,38)*	4,92 *(-0,05)*	13,20 *(+0,2)*	8,54 *(+0,35)*
QF3	1,23	26,70 *(-2,2)*	50,80 *(+9,0)*	22,50 *(-6,8)*	2,80 *(+0,68)*	5,65 *(+0,68)*	14,90 *(+1,9)*	8,40 *(+0,21)*
QB3	1,21	23,30 *(-5,6)*	48,40 *(+6,6)*	28,30 *(-1,0)*	2,95 *(+0,83)*	5,83 *(+0,86)*	14,50 *(+1,5)*	8,66 *(+0,47)*
QD3	1,21	25,60 *(-3,3)*	45,90 *(+4,1)*	28,50 *(-0,8)*	3,02 *(+0,90)*	5,84 *(+0,87)*	15,70 *(+2,7)*	8,35 *(+0,19)*
QT4	1,21	26,80 *(-2,5)*	46,70 *(+6,3)*	26,80 *(-2,5)*	2,71 *(+0,37)*	5,47 *(+0,57)*	15,00 *(+0,6)*	8,36 *(+0,25)*
QC4	1,08	27,20 *(-2,1)*	43,10 *(+2,7)*	29,70 *(+0,6)*	1,43 *(-0,91)*	4,21 *(-0,69)*	12,90 *(-1,5)*	8,49 *(+0,38)*
QF4	1,27	27,50 *(-1,8)*	43,10 *(+2,7)*	29,40 *(-0,9)*	2,90 *(+0,53)*	5,62 *(+0,65)*	14,70 *(+0,3)*	8,38 *(+0,27)*
QB4	1,25	20,70 *(-8,6)*	46,30 *(+5,9)*	33,00 *(+2,7)*	2,40 *(+0,06)*	5,35 *(+0,45)*	13,00 *(-1,4)*	8,84 *(+0,73)*
QD4	1,33	26,40 *(-2,9)*	45,70 *(+5,3)*	27,90 *(-2,4)*	2,33 *(-0,01)*	5,21 *(+0,31)*	14,40 *(0,0)*	8,48 *(0,37)*

Les données entre parenthèse indiquent les écarts des valeurs de propriétés physico-chimiques des sols mesurées 9 mois après entretien par rapport aux valeurs initiales avant entretien.

L'horizon de surface (H1), d'une épaisseur de 2 à 5 cm était l'horizon le moins structuré (Tableau 2.1) mais le plus riche en carbone organique et carbone total, ayant le pH le plus bas et la CEC la plus élevée (Tableau 2.2). Une tendance générale de baisse avec la profondeur du carbone organique et total, de la CEC et une augmentation du pH a été observée dans les différents horizons de chacun des profils (Tableau 2.2). La texture des différents horizons présentait également un léger gradient selon la profondeur avec des sols plus limoneux en surface (LSA) et plus sableux (SLa) en profondeur (Tableau 2.2).

Les propriétés physico-chimiques des sols prélevés dans l'horizon de surface de chaque quadrat en avril 2016 (Tableau 2.3), soit 9 mois après le premier prélèvement réalisé en juillet 2015, ont peu évolué par rapport aux propriétés des sols de l'horizon H1 prélevés initialement sur les 4 motifs. Le taux de carbone organique dans les sols des quadrats curés est cependant légèrement inférieur en moyenne à ceux des autres quadrats et correspond au taux moyen initialement mesuré dans l'horizon H2 (Tableau 2.2). En effet, lors du curage, une couche d'environ 15 cm de sol a été décaissée ce qui correspond à l'horizon H1 et à une partie de l'horizon H2 (Fig. 2.9). La densité des sols est très variable localement (Tableau 2.3). Cette variabilité de la densité ne semble cependant pas reliée à une différence de pratique d'entretien mis à part pour les quadrats curés dont les sols ont une densité moyenne inférieure à celles des autres sols. Le curage a donc un effet immédiat mais modéré sur les propriétés physico-chimiques des sols de surface. Cependant, pour les autres pratiques, l'impact potentiellement contrasté sur les propriétés physico-chimiques des sols n'est donc pas significatif pour un laps de temps de 9 mois. La modification des propriétés physico-chimiques des sols liée à la fauche, au brûlis ou au désherbage chimique se fait donc probablement sur une échelle de temps beaucoup plus longue.

2.3.2.2. Conductivité hydraulique et voies d'écoulement de l'eau

La valeur moyenne de conductivité hydraulique à saturation (Ksat) mesurée en avril 2016 sur la zone non-entretenue située entre les motifs 1 et 2 est élevée mais très variable selon les 4 réplicas soit 387,36 $\pm$ 287,81 mm h^{-1}. Lors de la mesure, le dispositif comprenant les 4 doubles anneaux était déployé sur une distance totale de 2 m environ (Fig. 2.2). La forte variabilité locale des valeurs de Ksat entre les réplicats laisse supposer une très forte hétérogénéité de la conductivité hydraulique à l'échelle du bief.

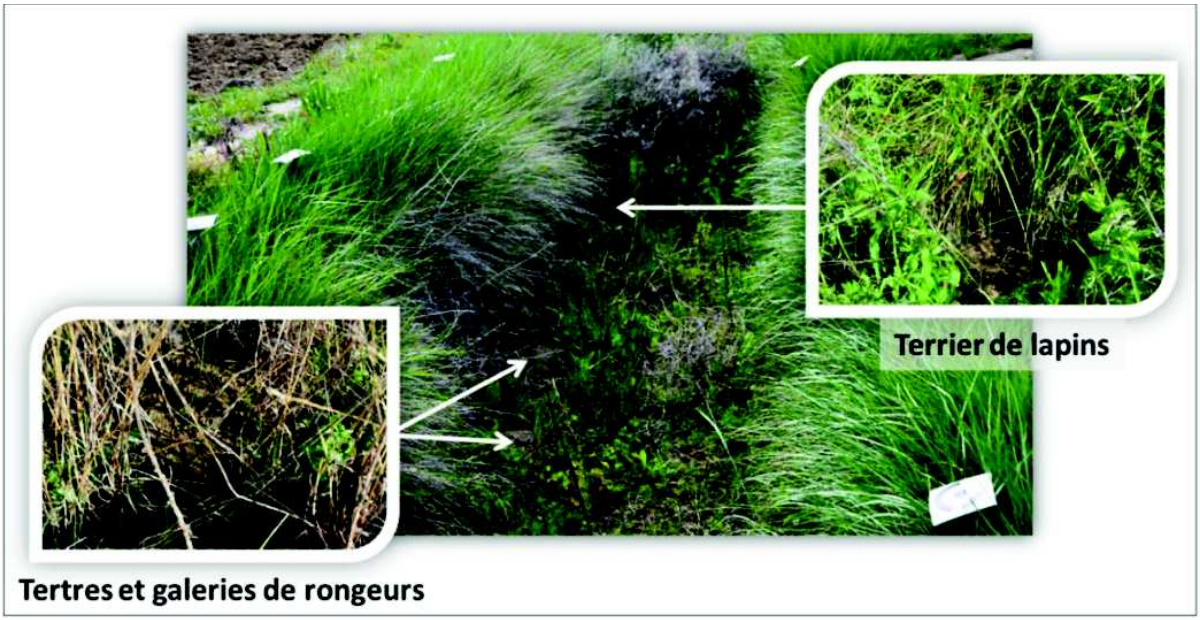


Figure 2.10 : Facteurs biotiques provoquant une forte hétérogénéité spatiale de la conductivité hydraulique à saturation et des voies d'écoulement de l'eau.

Les images de traçage colorimétrique dans les profils de sol des quadrats sont de bons indicateurs de l'hétérogénéité spatiale, à l'échelle du bief, des voies d'écoulement de l'eau et en conséquence de la conductivité hydraulique à saturation. Lors de la première campagne de caractérisation des voies d'écoulement de l'eau par colorimétrie, en juillet 2015, la végétation recouvrait environ 30% de la surface des quadrats témoins des 4 motifs (Fig. 2.4) et la répartition des espèces végétales était homogène. La structuration des sols en horizons sur les profils était cependant différente pour chacun de ces quadrats (Fig. 2.9). Or, malgré des états de surface des quadrats témoins équivalents, le traçage colorimétrique a révélé des motifs bien spécifiques à chacun des profils (Fig. 2.11 et 2.12).

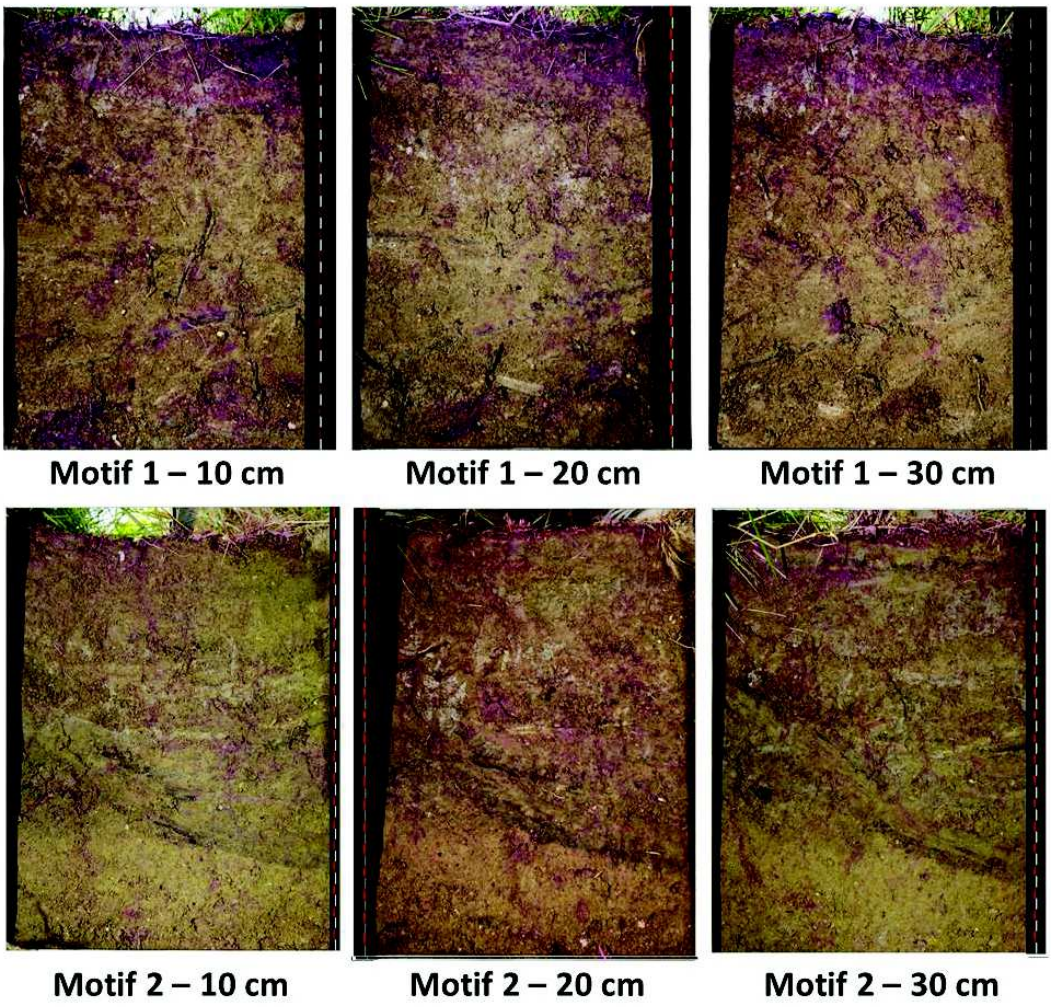


Figure 2.11 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 1 et 2 en juillet 2015. *Les échelles sur le bord des images sont graduées en cm.*

La différence des motifs de coloration peut être en partie expliquée par la texture et la structure des différents horizons des profils. Pour les motifs 1 et 3 par exemple, les horizons très granuleux (horizon 2 du motif 1 et horizon 3 du motif 3) ou comprenant des poches sableuses (horizon 5 du motif 1) sont beaucoup plus colorés que les autres horizons et le colorant semble y avoir diffusé très rapidement (Fig. 2.11 et 2.12). En effet, en l'absence de biopores ou fissures, la conductivité hydraulique à saturation est en générale supérieure pour les sols sableux que pour les sols argileux (e.g., Pachepsky and Park, 2015). Pour les autres horizons, de texture limono-argileuse, les motifs de coloration sont plutôt de type patchs discontinus surtout présents aux alentours des racines et galeries de rongeurs (motif 4).

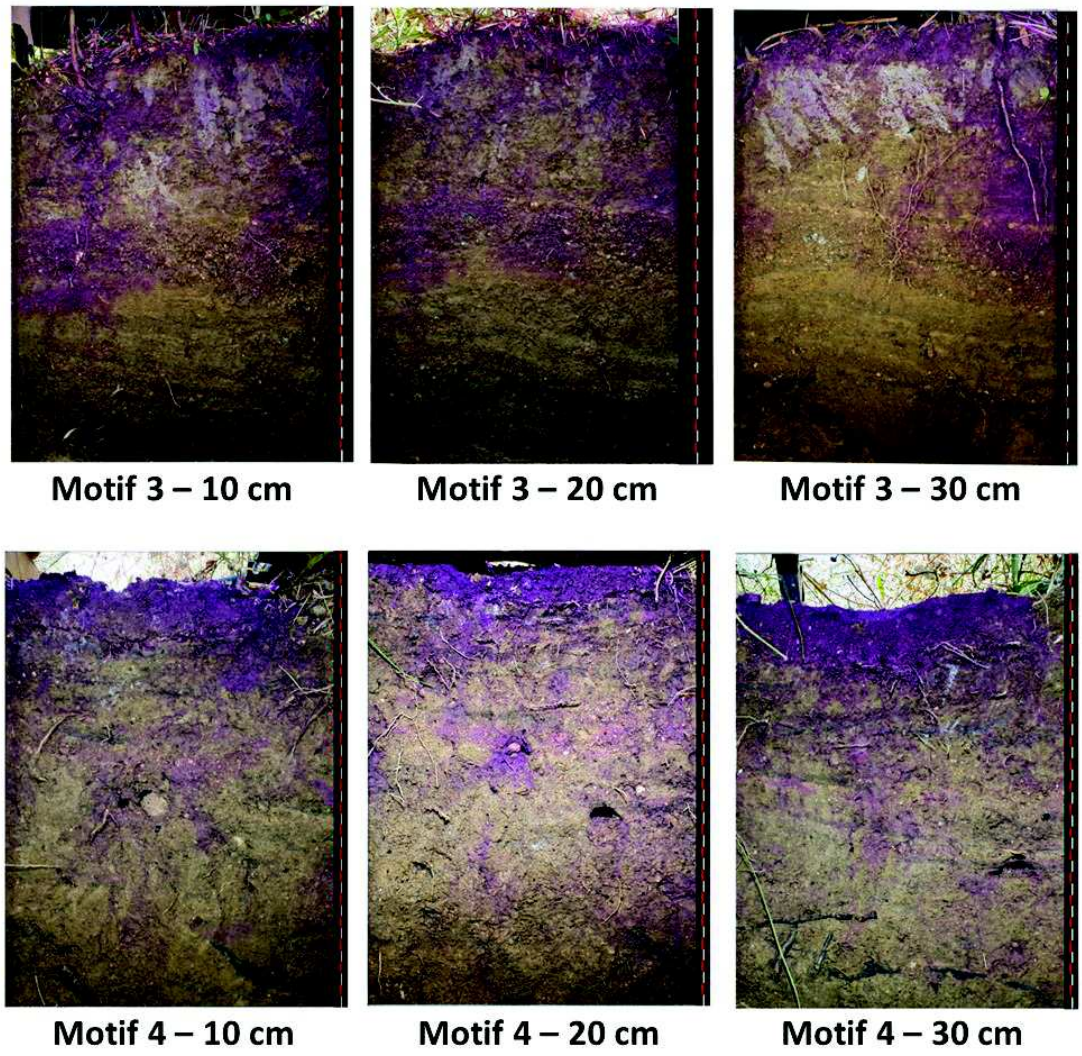


Figure 2.12 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 3 et 4 en juillet 2015. *Les échelles sur le bord des images sont graduées en cm.*

Cependant, la présence de macropores connectés à la surface du fossé, tels qu'une racine pivot, modifie de manière significative les voies d'écoulement de l'eau en concentrant les écoulements (Motif 3 - 30cm, Fig. 2.11). La variabilité observée entre les différents motifs (Fig. 2.11 et 2.12) est donc doublée d'une forte variabilité locale liée à la présence plus ou moins importante de macropores connectés à la surface du fossé (Fig. 2.12).

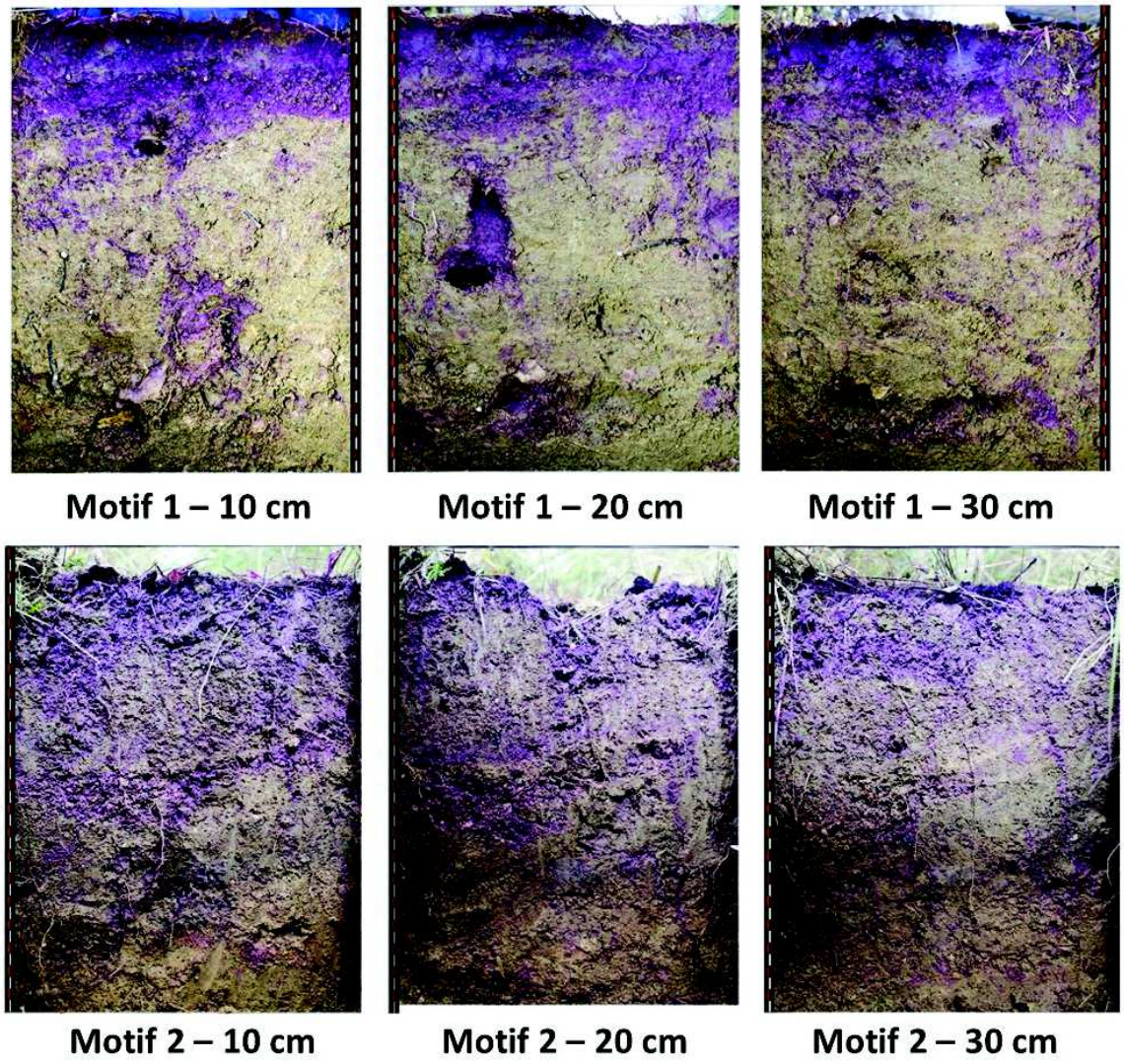


Figure 2.13 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 1 et 2 en juin 2016. *Les échelles sur le bord des images sont graduées en cm.*

Lors de la deuxième campagne, en juin 2016, les quadrats témoins des 4 motifs étaient recouverts à plus de 80% par une végétation dense (Fig. 2.4). La présence accrue de végétation semble avoir augmenté la diffusion et les écoulements du colorant dans les horizons limono-argileux qui étaient peu colorés lors de la première campagne notamment pour les motifs 2 et 4 (Fig. 2.13 et 2.14). En effet, la coloration des profils y est plus homogène que lors de la première campagne. La présence de macropores très conducteurs tels que des galeries de rongeurs a également été mise en évidence lors de cette deuxième campagne (motif 1-20cm, Fig. 2.13). Pour un motif donné, les motifs des profils de coloration sont cependant semblables pour les deux campagnes.

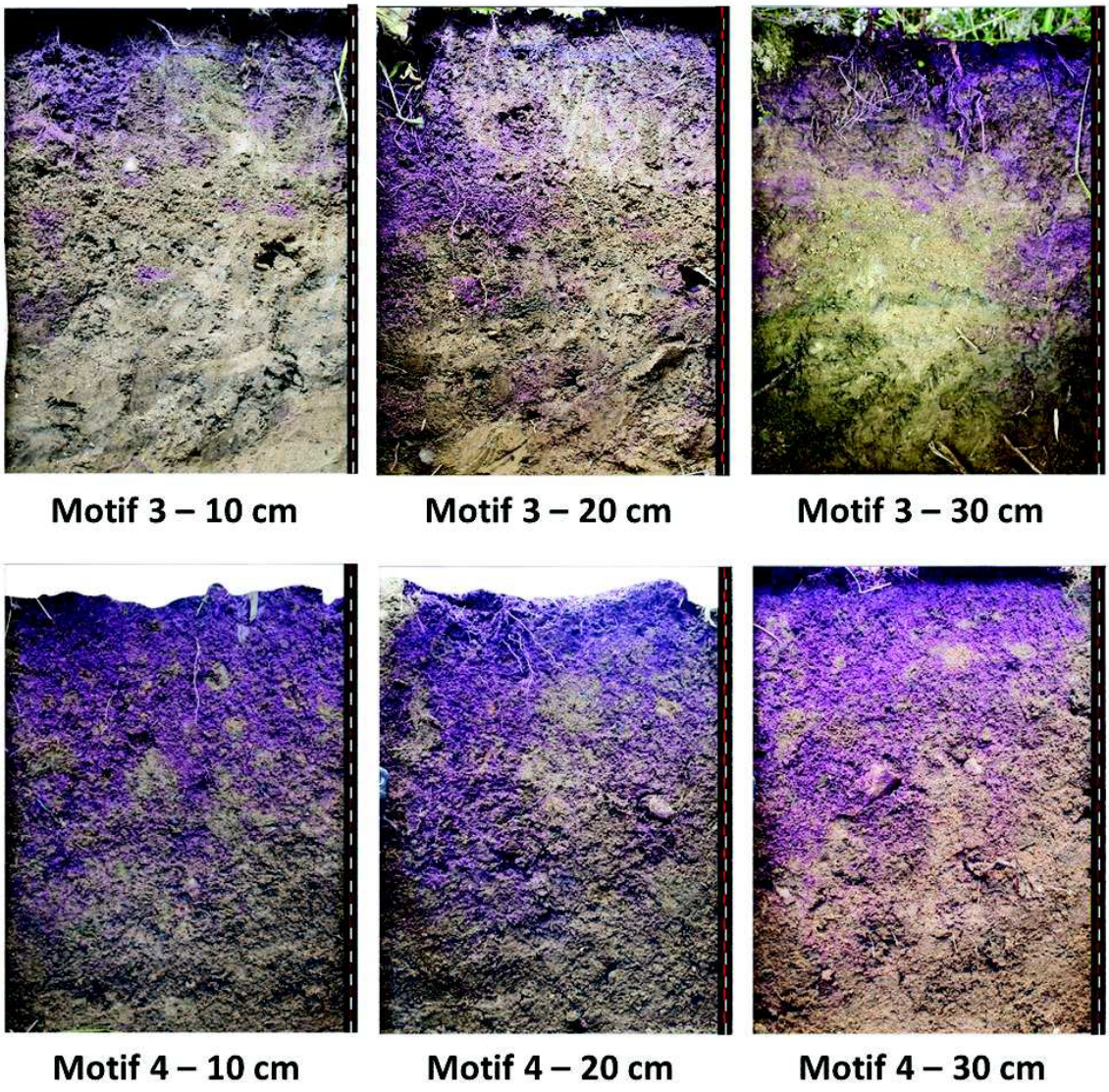


Figure 2.14 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats témoins des motifs 3 et 4 en juin 2016. Les échelles sur le bord des images sont graduées en cm.

Pour les quadrats entretenus, le traçage colorimétrique des voies d'écoulements de l'eau a été réalisé en juin 2016, pour la fauche sur le motif 3 (M3), pour le curage sur le motif 4 (M4), pour le brûlis sur le motif 1 (M1) et pour le désherbage chimique sur le motif 2 (M2).

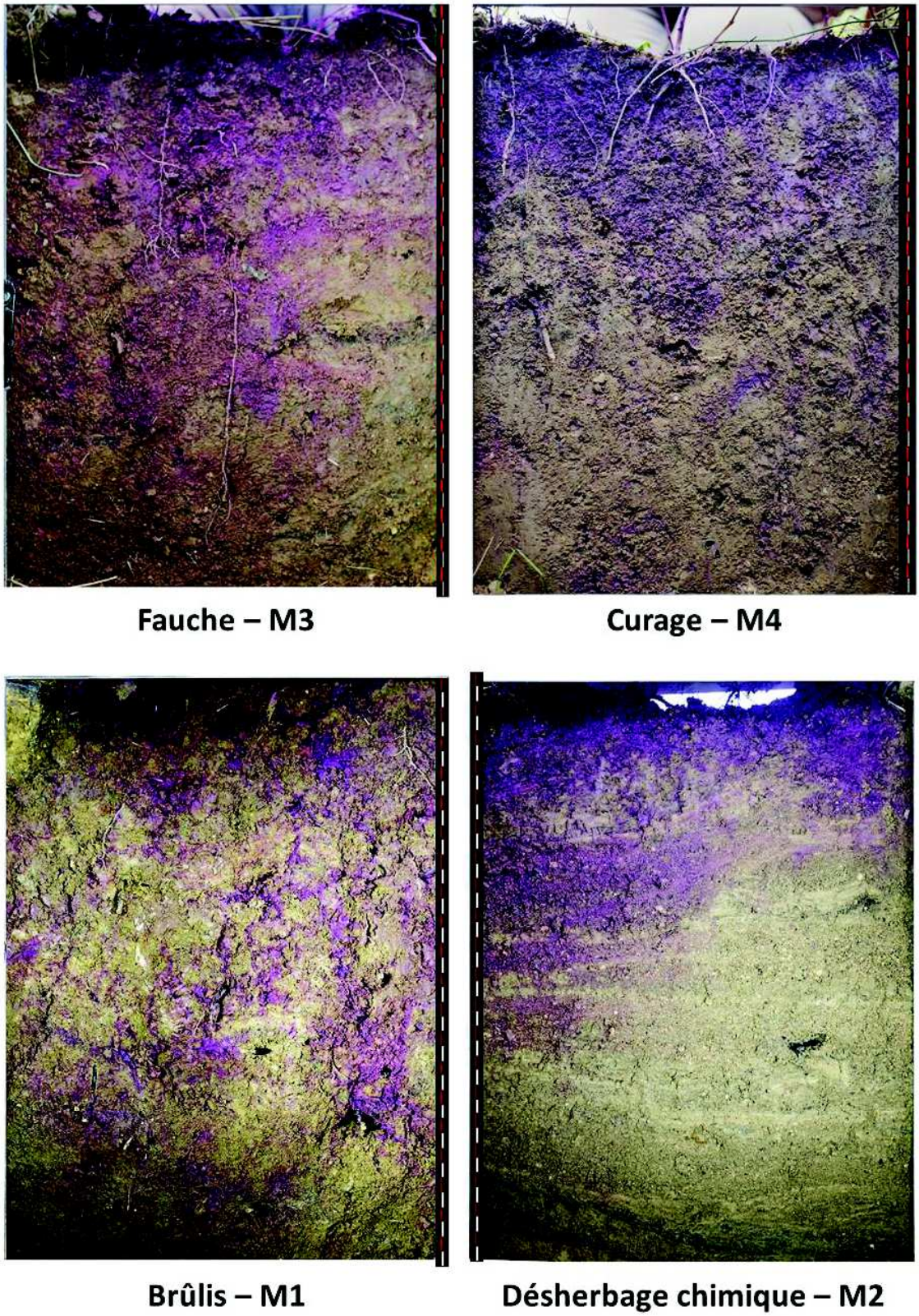


Figure 2.15 : traçage colorimétrique des voies d'écoulement de l'eau sur les quadrats fauchés, curés, brûlés et désherbés chimiquement en juin 2016. *Les échelles sur le bord des images sont graduées en cm.*

Les profils de coloration des quadrats entretenus présentent des caractéristiques bien distinctes des quadrats témoins du même motif et sont très différents les uns des autres (Fig. 2.12, 2.13 et 2.14). Alors que sur les quadrats témoins, une variabilité locale importante avait été mise en évidence, sur les quadrats entretenus, cette variabilité des motifs de coloration pour un quadrat donné est faible. Ainsi seuls les profils photographiés à 20 cm du bord du cadre sont représentés dans la figure 2.15.

Le long des profils des quadrats brûlés et fauchés, le colorant est présent de manière homogène jusqu'au bas du profil alors que sur les quadrats témoins des motifs 1 et 3, malgré la présence de macropores très conducteurs le colorant est essentiellement concentré sur les deux horizons de surface. Sur les profils des quadrats brûlés et fauchés la coloration est beaucoup plus intense au niveau des racines (Fig. 2.15). Le colorant semble s'être infiltré le long des racines et avoir diffusé à partir des canaux racinaires vers le sol alentour. La densité de végétation sur ces quadrat n'était cependant pas supérieure à celle des quadrats témoins ni au moment des expérimentations ni au cours de l'année précédente. L'entretien des fossés semble cependant exercer une pression de sélection sur les espèces végétales colonisant le fossé. La différence des voies d'écoulement est donc probablement liée à des différences de populations végétales sur les quadrat entretenus et témoins. Ceci pourra être confirmé ultérieurement grâce aux relevés botaniques exhaustifs réalisés en avril 2015 et mai 2016 dont les traitements n'ont pour le moment pas été encore achevés.

Les profils des quadrats curés et désherbés chimiquement sont très différents de ceux des quadrats fauchés et brûlés (Fig. 2.15). La coloration y est concentrée sur le haut du profil et ne semble pas induite par des écoulements préférentiels le long des canaux racinaires. Ces quadrats étaient plus faiblement végétalisé au moment des expérimentations et au cours de l'année précédente. De plus, du fait de leur végétation moins dense tout au long de l'année que sur les autres quadrats, une croûte s'était formée à la surface ce qui a pour effet de réduire considérablement les flux d'infiltration.

Les différentes pratiques d'entretien semblent donc avoir un impact différencié sur les voies d'écoulement de l'eau dans les horizons de sol sous-fossé et par conséquent sur la conductivité hydraulique. L'hétérogénéité spatiale des voies d'écoulement sur les quadrats témoins liée à la présence de galeries de rongeurs, à des différences de systèmes racinaires et de structuration des horizons de sols semble cependant supérieure à celle observée sur les quadrats entretenus de manière contrastée.

2.4 Conclusion

Les fossés sont entretenus au moins une fois par an, par curage, fauche et désherbage chimique ou également par brûlis en zone méditerranéenne (Bailly et al., 2015; Levavasseur, 2012). Les expérimentations menées dans le cadre de ce travail de thèse ont permis de mettre en évidence que ces différentes pratiques d'entretien ont, d'une part, un impact fort et contrasté sur les dynamiques de végétation et de litières dans les fossés. La recolonisation par la végétation à la suite des opérations de curage et de brûlis est relativement lente et les apports de litière générés par la senescence de la végétation sont faibles. Dans le cas du brûlis la croissance de la végétation en place et sa densification est très rapide alors que dans le cas du curage la végétation reste relativement rase et clairsemée. A contrario, la recolonisation par la végétation à la suite des opérations de fauche et de désherbage chimique est très rapide mais associée à une croissance et une densification relativement lente. La fauche et le désherbage génèrent des apports conséquents de litière bien que la quantité de litière générée par la fauche soit bien supérieure à celle générée par le désherbage chimique. De plus, le brûlis génère des apports de cendres qui restent pendant plusieurs mois en surface du fossé avant d'être progressivement infiltrées et associées au sol.

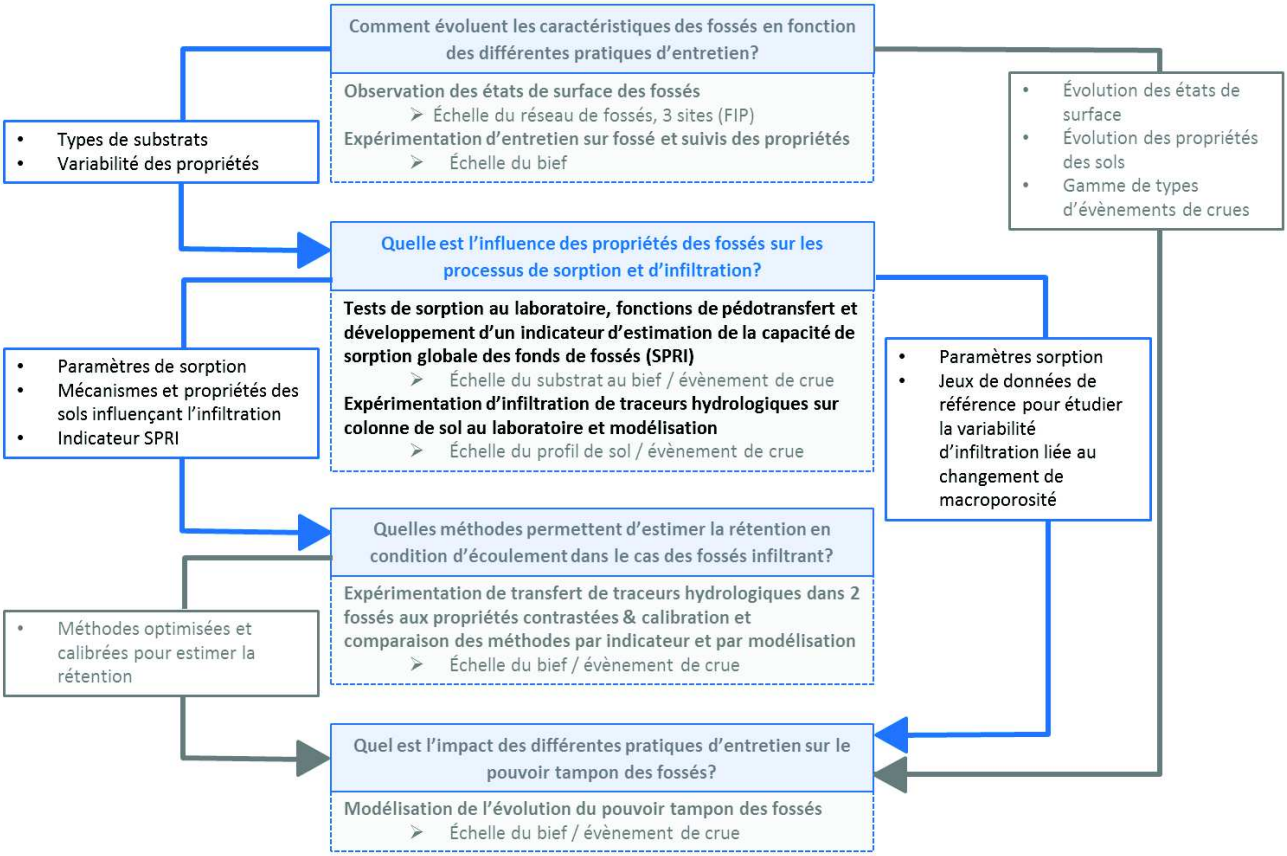
Les pratiques d'entretien ont, d'autre part, un impact modéré à court terme sur les propriétés physico-chimiques des sols de fond de fossés. Leur impact est à priori également modéré sur les propriétés hydrauliques. Cependant, l'hétérogénéité initiale des voies d'écoulement de l'eau était telle qu'il est difficile de conclure quant à l'effet des différentes pratiques d'entretien sur l'évolution des propriétés hydrauliques. Lors du curage, une couche d'environ 15 cm de sol est enlevée en surface qui correspond bien souvent à l'horizon le plus riche en matière organique (Needelman et al., 2007; Vaughan et al., 2008). Le curage a donc un effet immédiat mais modéré sur les propriétés physico-chimiques des sols de surface. Selon les conditions d'humidité des sols lors des opérations de curage, cette pratique est également susceptible soit de rétablir la porosité du sol ou de la colmater (Chapitre 1). Pour les autres pratiques, l'impact potentiellement contrasté sur les propriétés physico-chimiques des sols n'était pas significatif pour un laps de temps de 9 mois. La modification des propriétés physico-chimiques des sols liée à la fauche, au brûlis ou au désherbage chimique se fait donc probablement sur une échelle de temps beaucoup plus longue. Par ailleurs, les différentes pratiques d'entretien semblent avoir un impact différentié sur les voies d'écoulement de l'eau dans les sols de fond de fossés et en conséquence sur la conductivité hydraulique. L'hétérogénéité spatiale des voies d'écoulements liée à la présence de galeries de rongeurs, à des différences d'architecture de systèmes racinaires et de structure et texture des horizons de sols semble cependant supérieure à

celle observée sur les quadrats entretenus de manière contrastée et génère une forte variabilité de l'infiltration.

Les différentes pratiques d'entretien ont donc surtout un impact fort et contrasté sur les états de surface des fossés et notamment sur la présence de végétation, de litière et de cendres. Cet impact est autant immédiat qu'à long terme. Les propriétés physico-chimiques des sols ne sont cependant que modérément impactées sur une échelle d'un an.

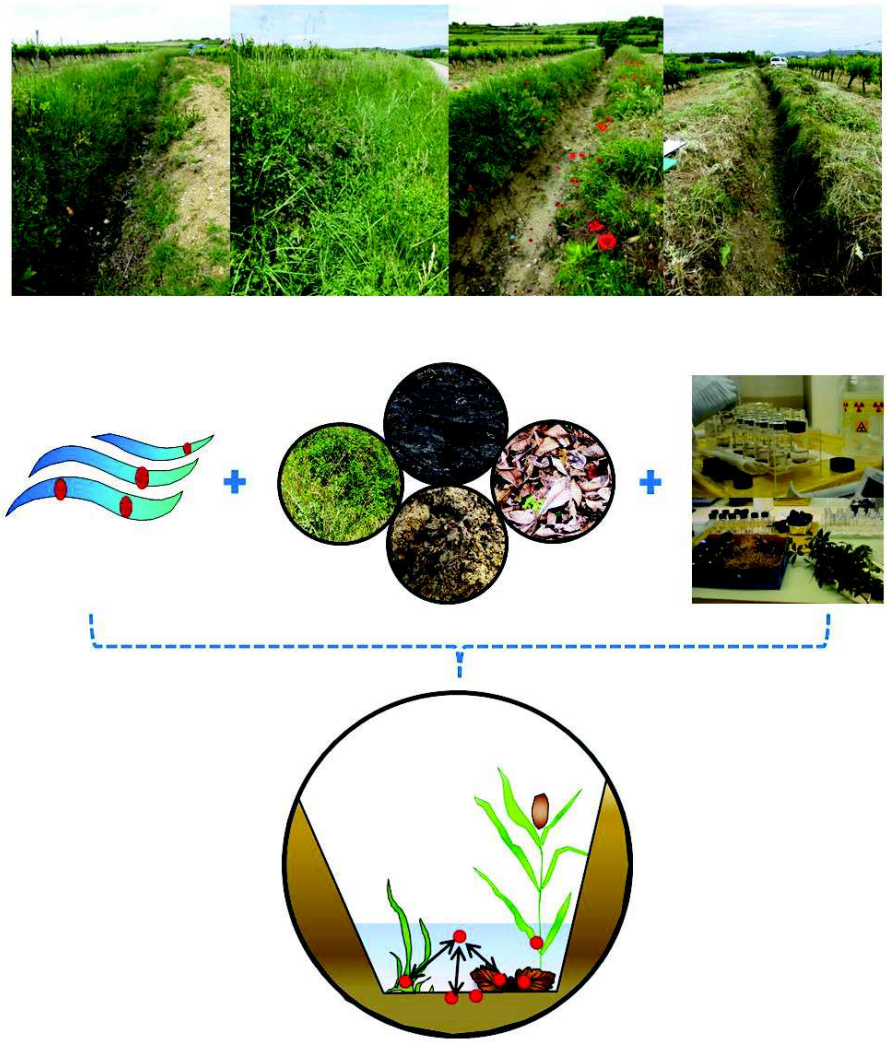
Partie II

Influence des propriétés des fossés sur les processus clé modulant la rétention de pesticides dans les fossés



Chapitre 3

Variabilité et déterminants de la capacité de sorption de pesticides des fonds de fossés



Le pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions par les pesticides résulte essentiellement de processus de sorption sur les différents matériaux des fonds de fossés tels que les sols, la végétation, les litières et les cendres (e.g., Margoum et al., 2006; Stehle et al., 2011; Vallée et al., 2014). Ces processus de sorption sont généralement caractérisés au laboratoire sur des petits échantillons des différents matériaux agités jusqu'à équilibre avec une solution de pesticide (OECD, 2000). Cependant, les coefficients d'adsorption et de désorption, ainsi mesurés à l'équilibre au laboratoire, sont essentiels mais insuffisants pour caractériser la capacité de sorption globale de pesticides des fonds de fossés car ils renseignent uniquement sur l'affinité relative d'un pesticide pour les différents matériaux. Or la capacité de sorption globale des fossés dépend non seulement de l'affinité relative d'un pesticide donné pour les différents matériaux des fonds de fossés, qui est traduite par les *Kd*, mais également de l'abondance relative des différents matériaux ainsi que des caractéristiques des crues i.e., hauteur d'eau, débit, temps de rétention hydraulique (e.g., Stehle et al., 2011).

En effet, les fossés en crue sont des systèmes très dynamiques dans lesquels l'eau circule généralement rapidement. Les temps de rétention hydraulique sont de l'ordre de quelques dizaines de minutes pour des fossés aux crues intermittentes générées par la collecte des flux de ruissellement des surfaces connectées (Bundschuh et al., 2016; Lange et al., 2011). Or, des vitesses d'écoulement rapides associées à des temps de rétention hydraulique faibles limitent le temps de contact potentiel entre les pesticides dissous dans la colonne d'eau et les matériaux des fonds de fossés (Bundschuh et al., 2016; Stehle et al., 2011). Dans ces conditions, le temps de résidence des pesticides dans les fossés peut être inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption de certains pesticides. Il est alors nécessaire de caractériser les cinétiques de sorption pour les différents matériaux afin d'évaluer l'impact de temps de résidence courts sur la capacité de sorption de pesticides des fossés.

Par ailleurs, les *Kd* d'un pesticide donné varient grandement selon les sols en fonction de certaines propriétés physico-chimiques (e.g., Wauchope et al., 2002; Weber et al., 2004). Les propriétés des sols étant très variables selon les fossés, mesurer les *Kd* pour une gamme de pesticides et les différents fossés d'un réseau peut revenir très cher. De fait, établir un diagnostic de la capacité de sorption d'un réseau de fossés nécessite l'utilisation d'outils permettant d'estimer rapidement et à moindre coût les *Kd* des pesticides sur les sols. Des fonctions de pédotransfert, permettent d'estimer les *Kd* en fonction des propriétés clé des sols influençant leurs variations (Moeys et al., 2011; Weber et al., 2004) mais leur potentielle utilisation pour les sols spécifiques des fonds de fossés n'a pas été démontrée.

L'objectif de ce chapitre est triple et chacun des trois objectifs spécifiques fait l'objet d'une section. Ainsi, l'objectif de la première section de ce chapitre est d'identifier les facteurs principaux induisant une variabilité de capacité de sorption de glyphosate et de diuron des fossés et de développer une méthode adaptée à l'étude de la sorption globale des fonds de fossés pour des propriétés et régimes hydrauliques contrastés. L'objectif de la deuxième section est, lui, de mesurer les cinétiques d'adsorption du diuron et du glyphosate pour les différents matériaux des fonds de fossés pour des conditions similaires à celles de fossés en crue et à comparer les cinétiques entre les différents matériaux. Enfin, l'objectif de la troisième section est de valider les fonctions de pédotransfert pour l'usage spécifique des sols de fonds de fossés.

Les résultats de la première section de ce chapitre mettent en évidence qu'en raison de masses significativement supérieures à celles des autres matériaux et de propriétés de sorption souvent élevées, les sols sont les principaux constituants de la capacité de sorption de pesticide des fonds de fossés. La méthodologie développée dans cette section permet de hiérarchiser la capacité de sorption globale de pesticide de fossés aux propriétés contrastée sur la base des *Kd* des différents matériaux mesurés à l'équilibre. Les résultats de la deuxième section de ce chapitre mettent en évidence que la sorption du glyphosate et du diuron sur les matériaux de fonds de fossés est rapide et varie peu pour chaque type de matériaux. Enfin, la dernière section met en évidence que les fonctions de pédotransfert permettent de déterminer très rapidement et avec une précision toujours inférieure à un ordre de grandeur les *Kd* du diuron, du glyphosate et de l'isoproturon pour les sols de fond de fossés.

3.1 Sorption du glyphosate et diuron sur les matériaux des fonds de fossés

La première section du chapitre 3 sur les capacités de sorption globales du diuron et du glyphosate des fonds de fossés à fait l'objet d'un article publié dans *Science of the Total Environment* tel que présenté ci-dessous.

Variability of glyphosate and diuron sorption capacities of ditch beds determined using new indicator-based methods

Jeanne Dollinger, Cécile Dagès, Sandrine Negro, Jean-Stéphane Bailly, Marc Voltz.

3.1.1 Introduction

Farm ditch networks are engineered landscape features that are designed and managed to perform a variety of ecosystem services, including waterlogging control, soil erosion prevention, biodiversity conservation or water purification (Dollinger et al., 2015a; Herzon and Helenius, 2008; Levavasseur et al., 2016). The water purification potential of ditches has raised interests among institutions that are tasked with protecting water quality. Indeed, farm ditch networks play an important role in the fates of pesticides within cropped catchments.

Ditches collect drainage and runoff fluxes potentially loaded with pesticides and rout them downstream towards receiving water bodies or groundwater (e.g., Louchart et al., 2001). Despite constituting contaminants dispersal pathways because they link cropped fields with water bodies, ditches may have buffering effect for attenuating water pollution by pesticides according to their composition and hydraulic properties (Dollinger et al., 2015a; Herzon and Helenius, 2008; Needelman et al., 2007a). The high pesticide retention capacities reported for ditches have been attributed so far mainly to the sorption of pesticides to the various materials in the ditch beds although other biogeochemical processes e.g., biotic- and abiotic degradation or sedimentation of pesticides-loaded particles may, to some extent, also contribute to mitigate pesticides in ditches (Dollinger et al., 2015a; Stehle et al., 2011). Consequently, the buffering capacity of ditches is closely linked with the nature and profusion of the ditch-bed materials.

The main endogenous materials that provide efficient sorption sites for pesticides include soils and decaying and living vegetation. Ditch soils are formed from the accumulation of both field eroded particles and humified plant or algae residues and are structured due to root activity and drying/wetting cycles (Needelman et al., 2007b; Ruppert et al., 2014; Vaughan et al., 2008). Thus, the soil texture, structure and chemical composition in ditches are very site specific. Moreover, these nutrient-rich soils combined with particular hydrologic conditions provide ideal growth conditions for a variety of terrestrial and wetland plants (Herzon and Helenius, 2008; Needelman et al., 2007b). Consequently, ditches can be densely vegetated, and the natural decay of ditch plants and the input of dead leaves from surrounding trees and perennial crops (e.g., vineyards, orchards) may result in the formation of consequent litter layers (Levavasseur et al., 2014).

Managing farm ditches to maintain ecosystem services will modify the properties of the ditches, particularly the abundances of various bed materials in the ditches. Ditch management operations, i.e., dredging, chemical weeding, mowing and burning, impact the properties of ditches in contrasting ways (Dollinger et al., 2015a). Although dredging removes most materials from ditch beds, mowing and burning provide additional materials (e.g., hay and ash) that can have high sorption capacities (Dollinger et al., 2015a). Thus, farm ditch management can be used as an efficient method for protecting water quality in cropped catchments. Performing a diagnosis of farm ditch networks and designing appropriate management strategies requires good knowledge of the factors that drive pesticide adsorption and desorption in ditch beds.

The sorption capacities of ditch beds depend on 3 factors, the abundances and characteristics of the various bed materials, the relative affinity of a given pesticide for the available bed materials, and the hydraulic regime (Dollinger et al., 2015a). Adsorption and desorption coefficients measured in the laboratory using small samples are important but insufficient for characterizing the pesticide sorption capacities of ditch beds because they only provide information regarding the relative affinities of given pesticides to the various materials. Few studies have reported sorption coefficients for ditch soils, litter and wetland plants (e.g., Crum et al., 1999; Passeport et al., 2011; Rogers and Stringfellow, 2009; Vallée et al., 2014). Moreover, to our knowledge, the global sorption capacity of ditches resulting from their heterogeneous ditch-bed compositions has not been determined. Indeed, no methods are currently available for assessing the global sorption capacities of ditch beds with contrasting properties under varying hydraulic regimes based on operational, cost-effective and easily reproducible observations of ditch properties.

In this study, we therefore aimed at estimating the variations of the sorption capacities of ditch beds for glyphosate and diuron of catchments with different management, hydrological and pedological

features. The specific objectives of this study were to i) identify the main drivers of the pesticide sorption capacity of ditch beds and ii) develop indicator-based methods suitable for analysing the ranking of sorption capacities of farmed ditches with contrasting properties and under varying hydraulic regimes. Three case studies are considered in the present study in three head-water catchments in France.

3.1.2 Materials and Methods

3.1.2.1. Physico-chemical properties of studied pesticides

The herbicides glyphosate and diuron were selected for their potential contrasting sorption behaviours to ditch materials based on their physico-chemical properties (Table 3.S1). Moreover, both herbicides are among the 15 pesticides that are most widely detected in surface water bodies and groundwater in France (SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013). Glyphosate [N-(phosphomethyl)glycine] is a zwitterionic molecule with strong hydrophilicity and very high water solubility (Table 3.S1). The speciation of glyphosate varies with the pH of the surrounding environment (Dollinger et al., 2015b). Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) is a hydrophobic molecule with moderate water solubility and remains neutral under environmental conditions (Table 3.S1).

3.1.2.2. Sampling and measurement methods used to determine the properties of the ditch-bed materials

Sampled ditches and ditch bed materials

Selected ditches, soils and ash

Soils were sampled from ditch surface layers at different locations along ditch networks from 3 head-water catchments in different agricultural, climatic and pedological settings. Soils RO-D1-S through RO-D9-S (Table 3.S2) were sampled from the Roujan catchment located south of France, which has a semi-arid Mediterranean climate and contains loamy soils and mainly vine crops (Andrieux et al., 1993). Soils RU-D1-S and RU-D2-S were sampled from the Ruiné catchment located west of France, which has an oceanic climate and contains clay soils and chalky soils on the plateaus and in the depressions (Vernier and Dubernet, 1997), respectively, and sunflower, corn, and vine crops. Soils M-D1-S and M-D2-S were sampled from the Morcille catchment located east of France, which is characterized by a continental temperate climate and contains sandy-loam soils and mainly vine

crops (Rabiet et al., 2010). Ash samples were collected just after a burning event from the Roujan catchment.

Living and dead vegetation

Dead vegetation, including dead leaves (RO-DL), hay (RO-Ha) and decaying plant residues (RO-DPR), was collected from ditches in the Roujan catchment. Plants, including *Rubus fructicosus*, *Arum* and *Elytrigia*, were collected from the Roujan catchment shortly before the experiments and were grown in the greenhouse before use to keep them fresh for the sorption experiments. The three perennial plant species collected in this study are wide spread and ubiquitous in the three sampled catchments. *Rubus fructicosus* is a ligneous species, and *Elytrigia* and *Arum sp*. are herbaceous and succulent species, respectively. *Rubus fructicosus* and *Elytrigia* colonize ditches all year, and *Arum sp.* is a winter species that grows between October and April. Farm ditches host a wide diversity of terrestrial and wetland plants (Herzon and Helenius, 2008). The plant species selected for this study provide an overview of the main types of vegetation that commonly colonizes farm ditches in France.

Physico-chemical properties of the ditch-bed materials

The particle size distributions, pH values, cation exchange capacities (CEC) and organic carbon, nitrogen and Olsen Phosphorus (P-Olsen) contents of the soil and ash samples were measured at the INRA-ARRAS laboratory (France) using standardized methods as reported in Table 3.S2. The soil bulk densities were estimated by sampling a known volume of soil and measuring the dry weight after oven drying for 24 h at 105°C.

The carbon, nitrogen, sulfur and residual ash contents of the decaying and living vegetation were measured at the INRA-USRAVE laboratory (France) using standardized methods as reported in Table 3.S3. The bulk densities were evaluated using the water displacement method.

Sorption properties of the ditch-bed materials

Measurement of adsorption coefficients for ditch-beds materials

Soil and ash samples were air-dried to a target humidity of 10 % (w-w) and passed through a 2 mm sieve. Leaves and stems from fresh plants were chopped into 3 to 5 cm fragments just before performing batch experiments. Decaying vegetation samples were dried at 30°C to a final humidity of

10 % (w-w). Shortly before the experiment, the dead leaves were chopped into 3 cm fragments and mowing residues into 3 to 5 cm fragments. The dry weight and final humidity of all materials were determined from the difference of their mass before and after oven drying for 24 h at 105°C.

Sorption batch experiments were performed using ^{14}C-labelled glyphosate and diuron (Isotop, Hungaria) with specific activities of 9.31 and 2.64 MBq/mg, respectively. Solutions with glyphosate and diuron concentrations of 5, 10, 50, 100 and 1000 µg/l were prepared in a 0.01 M $CaCl_2$ and 200 mg/l NaN_3 electrolyte solution. Sodium azide was used to prevent microbial degradation during batch experiments. Because of the high specific activity of the labelled pesticides, the ^{14}C-labelled solutions were mixed with non-labelled glyphosate and diuron (Sigma-Aldrich, France) solutions of equal concentrations. The labelled/non-labelled solution ratios were 25-75 % (v-v) for glyphosate and 50-50 % (v-v) for diuron. A fixed volume of 10 ml of each solution was added to the various materials, respectively, in glass centrifuge tubes with Teflon-lined caps. The solid-to-solution ratios (g/ml) for glyphosate were 1/10 for soils, 1/5 for decaying vegetation, 3/10 for plants and 1/20 for ash, and the solid-to-solution ratios for diuron were 1/5 for soils, 1/10 for decaying vegetation, 1/10 for plants and 1/20 for ash. The solid-to-liquid ratios were chosen to be as close as possible to ditch conditions while respecting analytical constraints such as quantification limits. Slightly higher solid-to-liquid ratios were thereby chosen for materials with higher sorption potential. Batch experiments were conducted in triplicate. The centrifuge tubes were shaken for 24 h at 23±2°C before centrifuging at 3000 rpm for 10 min. Preliminary kinetic batch tests showed that equilibrium was reached for all material/pesticide combination within less than 24h. Radioactivity counting of the supernatant solutions was performed in duplicate. Aliquots of 1 ml were sampled from the supernatant solutions and mixed with 4 ml of Ultima Gold scintillation liquid (PerkinElmer, USA) to measure activity using liquid scintillation counting (Tricarb2800, Perkin Elmer, USA). The amounts of pesticides in the materials were calculated from the difference in radioactivity between the initial and supernatant solutions. The pesticide concentrations in water at equilibrium were calculated from the activity data. The amounts of pesticide sorbed to each material were calculated using mass balance. Adsorption isotherms were represented by both linear (Eq. 3.1-1) and Freundlich models (Eq. 3.1-2).

$$C_s = K\mathrm{d}\, C_w \qquad \text{(Equation 3.1-1)}$$

$$C_s = K\mathrm{f}\, C_w^{\,n} \qquad \text{(Equation 3.1-2)}$$

where C_s is the amount of sorbed pesticides in the material at equilibrium (µg/kg), C_w is the concentration in the supernatant (µg/l), Kd is the linear sorption coefficient (l/kg), and Kf ($\mu g^{(1-n)}\, l^n\, kg^{-1}$) and n are the Freundlich coefficients.

Measurements of the desorption coefficients of the ditch-bed materials

Desorption batch tests were conducted for all materials in triplicate. After 24 h of equilibration with the solution at 100 µg/l, the activity in the supernatant solution was measured as previously described (Section 2.2.3.1), and the residual supernatant solution was removed. Next, an equivalent volume of fresh electrolyte solution was added and the tubes were shaken again for 24 h. Five successive desorption steps of 24 h each were performed. For each desorption step, the activity in the supernatant solution and the exact volumes of the removed supernatant and added electrolyte solutions were precisely measured. The amounts of pesticide sorbed to each material at each step were calculated using mass balance. Desorption isotherms were described using the Freundlich model (Eq. 3.1-2). Hysteresis between corresponding adsorption and desorption isotherms was represented by the H parameter (Eq. 3.1-3).

$$H = \frac{n_{des}}{n_{ads}} \qquad \text{(Equation 3.1-3)}$$

where n is the linearity parameter of the Freundlich isotherm (Eq. 3.1-2) either for the adsorption isotherm (n_{ads}) or for the desorption isotherm (n_{des}).

Estimation of soil adsorption coefficients using pedotransfer functions

Pesticide adsorption coefficients are highly variable among soils because they depend on the soil physico-chemical properties (Dollinger et al., 2015b; Wauchope et al., 2002; Weber et al., 2004). Measuring adsorption coefficients can be expensive and time consuming, especially for soils, because ditch soils have a large range of sorption properties (Tables 3.1-1 and 3.1-2). Pedotransfer function for predicting soil and sediment adsorption coefficients are available for a wide range of molecules (Dollinger et al., 2015b; Moeys et al., 2011; Weber et al., 2004), including diuron. Here, we investigate the possibility of using these pedotransfer functions to estimate the diuron adsorption coefficients of ditch soils RO-D1-S to RO-D8-S, which were not experimentally measured. For diuron, the pedotransfer functions for estimating soil adsorption coefficients is based (Weber et al., 2004) on the organic matter content (Eq. 3.1-4).

$$Kd_{diuron} = 3.26\ OM - 0.1\ OM^2 - 1.4\ (\pm 1.1\ cm^3/g) \qquad \text{(Equation 3.1-4)}$$

where OM is the organic matter content (%).

Accordingly, the *K*d values of the ditch soil materials for diuron were estimated using equation 3.1-4 and the properties described in Table 3.S2. Next, the set of experimentally measured *K*d values (RO-

D9-S, MO-D1-S, MO-D2-S, RU-D1-S and RU-D2-S) was compared with the predicted *K*d values for these soils (data not shown), with a prediction accuracy of 0.09 cm^3/g. Eq. 3.1-4 was very accurate, and the *K*d values of RO-D1-S to RO-D8-S were then estimated using this pedotransfer function (Table 3.1-1).

3.1.2.3. Estimation of the pesticide sorption capacities of the ditch beds from *in situ* observations of ditch properties

Calculation of the adsorption coefficients for the composite ditch materials

Global adsorption coefficients for the composite ditch beds can be calculated from the relative masses of the individual materials and their respective sorption coefficients (Eq. 3.1-5, Appendix A). Eq. 3.1-5 is based on the following assumptions: i) the adsorption isotherms are linear and ii) the pesticide concentrations are uniform throughout the water column and in equilibrium with the sorbed pesticide concentrations on the ditch-bed materials.

$$Kd_{ditch} = \frac{M_S}{M} Kd_s + \frac{M_{veg}}{M} Kd_{veg} + \frac{M_{DV}}{M} Kd_{DV} + \frac{M_{ash}}{M} Kd_{ash} = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i \, Kd_i}{M} \quad \text{(Equation 3.1-5)}$$

where M_s, M_{veg}, M_{DV}, M_{ash} and M are the masses of the soil, vegetation, decaying vegetation, ash, and the total composite material (g), respectively; Kd_s, Kd_{veg}, Kd_{DV}, and Kd_{ash} are the adsorption coefficients for the soil, plants, decaying vegetation, and ash (cm^3/g), respectively; M_i is the mass of material i, where i is one of the ditch materials [soil (s), decaying (DV) and living vegetation (veg) or ash (ash) (g)]; Kd_i is the sorption coefficient of material i; and Kd_{ditch} is the global sorption coefficient (cm^3/g).

The masses of the different materials can be approximated from *in situ* observations of ditch properties (Section 3.1.2.3). It must be noted that the amounts of dead and living vegetation available for sorption vary among flood events with the water level. If the water level is lower than the total depth of the material layer, only a fraction of this layer is available for sorption. This effect may be significant, particularly for dead and living vegetation. For large ditches (≈1 m) with low water depths (< 15 cm), the proportion of ditch-bank to ditch-bed materials is small. Consequently, ditch-bank materials are neglected when calculating Kd_{ditch}.

Estimating the retention and remobilization of pesticides in the ditch beds

To assess the retention capacities of the ditch beds during a contaminated flood event, we propose computing an indicator that corresponds with the percentages of the pesticide flowing in the ditch that could potentially be retained by sorption on the bed materials. We refer to this indicator as *SPRI* (**S**orption induced **P**esticide **R**etention **I**ndicator) hereafter. The *SPRI* is calculated based on the same hypothesis than that used for calculating the Kd_{ditch} but being based on a mass balance approach, it additionally supposes that the entire volume of water flowing in the ditch during a flood event is jointly in contact with all of the material surfaces below the water level and that sorption equilibrium with the different materials occurs nearly instantaneously. Thus, the estimated concentrations of the pesticides at the ditch outlet correspond with the concentrations in the water column when sorption equilibrium is reached with all of the materials in the ditch bed. The mathematical derivation of *SPRI* is described in Appendix A. The *SPRI* value varies according to the volume of water flowing in the ditch, the characteristics of the ditch and the sorption properties of the ditch-bed materials, as shown by the following equation:

$$SPRI\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i + V} 100 = \frac{M\, Kd_{ditch}}{M\ Kd_{ditch} + V}\ 100 \qquad \text{(Equation 3.1-6)}$$

where V is the volume of water flowing in the ditch during a specific time during a flood event (cm^3).

The contributions of each individual material to global pesticide retention during flood events with non-varying water levels and constant initial aqueous concentrations was approximated by FP_i, which is the fraction of pesticides sorbed on material *i* relative to the total amount of sorbed pesticide (%) (Eq. 3.1-7).

$$FP_i = \frac{P_{i(0)}}{\sum_{i=1}^{n} P_{i(0)}} 100 \qquad \text{(Equation 3.1-7)}$$

where $P_{i(0)}$ is the amount of pesticide sorbed on material *i* (g) and is computed by combining Eq. 3.1-1 and the mass balance equation as follows (see Appendix A, Eq. A-2 and A-6):

$$P_{i(0)} = C_w\, M_i\, Kd_i = \frac{Cini}{1 + Kd_i \frac{M_i}{V}}\, M_i\, Kd_i \qquad \text{(Equation 3.1-8)}$$

where M_i is the mass of material i (i = s, veg, DV or ash), C_w is the concentration in the water column at equilibrium (g/cm^3) and C_{ini} is the pesticide concentration in the inflow water (g/cm^3).

The mass of pesticide that remains sorbed to each individual material after one flushing event with clear water ($P_{i(1)}$) can be estimated from the Freundlich desorption model and mass balance by using

a numerical solver (R Core Team, 2014). The fraction of the initially sorbed pesticides that is remobilized after one clear water flood event, FD_i (%), can be approximated as described in Eq. 3.1-9.

$$FD_i = \frac{P_{i(0)} - P_{i(1)}}{P_{i(0)}} 100 \quad \text{(Equation 3.1-9)}$$

Approximating the amounts of ditch material from in situ observations

The qualitative operational method proposed by Bailly et al. (2015) for *in situ* observations of ditch properties was used to approximate the amounts of the different bed materials. Briefly, this method is based on precise measurements of ditch geometry (bottom and top width, depth and length) and visual estimates of vegetation, decaying vegetation, ash cover and the thicknesses of the material layers in a representative ditch segment of 5 m. The masses of different materials can be derived from these observations using Eqs. 3.1-10 to 3.1-13. However, given the roughness of the vegetation and decaying vegetation layers, deriving the masses from *in situ* observations of the surface area covered by a given material and the maximum thickness of the layer requires good knowledge of the porosity of the layer. The porosities of plants, dead leaves and mowing residues were assessed by harvesting plants or decaying vegetation in 30 by 40 cm quadrats, where the layer depths were measured. The harvested plants and decaying vegetation were weighed in the laboratory, and the porosity was calculated as the ratio between the volume of the material (the dry mass of the material divided by its bulk density; see Table 3.S3) to the volume of the layer.

$$M_s = w_{bot}\, L_{Ditch}\, \rho_s\, h_s \quad \text{(Equation 3.1-10)}$$

$$M_{DV} = w_{bot}\, L_{Ditch}\, S_{DV}\, (1\text{-}p_{DV})\, \rho_{DV}\, \min(h_{DV}, h_w) \quad \text{(Equation 3.1-11)}$$

$$M_{veg} = w_{bot}\, L_{Ditch}\, S_{veg}\, (1\text{-}p_{veg})\, \rho_{veg}\, \min(h_{veg,}\, h_w) \quad \text{(Equation 3.1-12)}$$

$$M_{ash} = w_{bot}\, L_{Ditch}\, S_{ash}\, \rho_{ash}\, h_{ash} \quad \text{(Equation 3.1-13)}$$

where w_{bot} is the bottom width of the ditch (cm), L_{Ditch} is the length of the ditch (cm), ρ_i is the bulk density of the material i (g/cm^3), S_i is the fraction of the total surface area occupied by the material i, h_w is the water level (cm), p_{veg} is the vegetation porosity, p_{DV} is the decaying vegetation porosity, and h_i is the layer depth of material i (cm).

For the soil layer, a mixing zone with a depth of 2 cm is commonly assumed in modelling approaches (FOCUS, 2007). Thus the soil depth (h_s) in Eq. 3.1-10 was set as 2 cm. For the dead vegetation layer, the main type of decaying vegetation was considered in Eqs. 3.1-5 and 3.1-11.

3.1.2.4. Case studies of ditch bed sorption capacity

Eight ditches from the Roujan catchment were investigated on May 27th, 2013, (Table 3.1-3) to determine the properties of their beds using qualitative operational methods (Section 3.1.2.3). The masses from all materials were derived from these observations using Eqs. 3.1-10 to 3.1-13 and the porosity values reported in Tables 3.S2 and 3.S3. The characteristics of the ditches are described in Table 3.1-3, and the properties of the bed soils are given in Table 3.S2 (RO-D1-S to RO-D8-S).

We estimated the diuron and glyphosate adsorption capacities of ditch beds during contaminated flood events with varying concentrations and water levels by calculating the Kd_{dtich} and *SPRI* values. The contributions of the various bed materials to the global adsorption of ditch beds were also assessed. Finally, we estimated diuron and glyphosate desorption, the repartitioning of residual sorbed pesticides among various materials and the diuron and glyphosate concentrations in the water at the ditch outlets following a clear water flood event.

The global sorption coefficients for the 8 ditches (Kd_{ditch}) were calculated using Eq. 3.1-5 for a normalized ditch length (L_{Ditch}) of 100 m and a normalized ditch width (w_{bot}) of 1 m. These data were used to estimate the proportions of glyphosate and diuron that could be adsorbed in ditch beds during flood events with flowing volumes of 15, 30, 180, 429 and 749 m^3 corresponding to water depths of 0.5, 1, 5, 10 and 15 cm (Eq. 3.1-6). The proportions of pesticides retained in the ditch beds calculated using *SPRI* (Eq. 3.1-6) did not vary with the pesticide concentrations in the water column because only linear adsorption isotherms were considered. However, the assessment of the contributions of each individual material to the total pesticide retention as well as the pesticide residues remaining after a clear water flushing event (Eq. 3.1-7, 3.1-8 and 3.1-9), depend on the aqueous pesticide concentrations. The repartitioning of adsorbed glyphosate and diuron among ditch materials was then calculated using Eqs. 3.1-7 and 3.1-8 for aqueous concentrations of 50 and 300 µg/l, respectively, which are representative of the herbicide concentrations measured in the outlet ditch of the Roujan catchment (Dages et al., 2015). The masses of adsorbed glyphosate and diuron remaining in the ditch materials after 1 flushing step were calculated using Eq. 3.1-9, and their repartitioning among all materials was calculated using Eq. 3.1-7 by replacing $P_{i(0)}$ with $P_{i(1)}$. The results are expressed as the proportions of the masses remaining in the different materials relative to the total mass initially adsorbed.

The unitary volumes flowing in the ditches during the flood events were approximated from the water depth to flowrate rating curve established for the outlet ditch of the Roujan catchment and

correspond for all water depths to approximately 3h floods depending on the vegetation density. This ditch is similar in shape to the RO-D1 and RO-D8 ditches.

Similar studies could not be performed for the other catchments due to missing information, namely the soil bulk densities. Nevertheless, the characteristics of the Ruiné and Morcille ditches are within the ranges of the characteristics of the 8 Roujan ditches (as shown in Table 3.1-3), which are sufficient for estimating the global variation of ditch sorption.

3.1.3 Results and discussion

3.1.3.1. Ditch-bed material properties

Basic characteristics

The ditch soils collected along the ditch networks of the Roujan, Ruiné and Morcille catchments have highly variable textures and chemical compositions (Table 3.S2). Particularly, the organic carbon content varied by 1 to 7 fold among the soils collected from the ditches of a given catchment and was significantly higher than the organic carbon contents of the surrounding cropland (Dousset et al., 2010; Dagès et al., 2015). This result is consistent with the site-specific pedogenic processes that were reported by Vaughan (2008) and Needelman (2007), i.e., humification. The soil pH values are relatively constant across each network, with acidic soils in the Morcille catchment, neutral to basic soils in the Ruiné catchment and basic soils in the Roujan catchment (Table 3.S2). The ditch soils contain high nutrient loads, especially nitrogen (Table 3.S2), which may favour dense vegetation cover. The elementary ion compositions and C/N ratios vary among plants species (Table 3.S3), with *Rubus fructicosus* exhibiting the highest C/N ratio. The variations in the C/N ratios among species are inversely proportional to the residual ash content. The same trend was observed for decaying vegetation i.e., dead leaves and hay. This result suggests that the C/N ratio is higher for living or dead vegetation that contains high concentrations of lignin, e.g., *Rubus fructicosus* or hay (Table 3.S3).

The proportions of the various materials varied significantly among the 8 ditches investigated simultaneously in the Roujan catchment (Table 3.1-3). The nature and the proportions of the various ditch-bed materials were both related to pedological characteristics and management strategies (Dollinger et al., 2015a), which were different between the observed ditches. For example, litter layers were observed in ditches RO-D1, RO-D4, RO-D5, RO-D6 and RO-D8. Ditches RO-D5 and RO-D6 were chemically weeded the month before the survey and ditch RO-D8 was mowed. Ditches RO-D1

and RO-D4 were not managed in the month preceding the survey (Table 3.1-3) but earlier investigations (data not shown) indicate that these 2 ditches were chemically weeded and mowed, respectively, 2 months before the survey. Furthermore, denser vegetation cover was observed for ditches RO-D2 and RO-D3 (Fig. 3.S1), which were not subjected to any management operations in the preceding month. The contrasting soil properties and the differing vegetation, decaying vegetation and ash profusion among the 8 ditches may result in composite ditch-bed materials with very contrasting sorptive properties.

Table 3.1-3: Main properties of the ditches estimated from in situ observations

Ditch ID	Vegetation cover	Vegetation height	Litter cover	Litter depth	Main decaying vegetation type	Ash cover	Last visible management operation
	%	*cm*	*%*	*cm*		*%*	
RO-D1	15	>15	60	5	Ha	0	not managed
RO-D2	100	>15	0	0	-	0	not managed
RO-D3	80	>15	15	1	DL	0	not managed
RO-D4	18	>15	55	5	Ha	0	not managed
RO-D5	30	>15	40	1	Ha	0	chemical weeding
RO-D6	5	>15	15	1	Ha	50	chemical weeding
RO-D7	1	>15	2	1	Ha	0	not managed
RO-D8	10	<15	48	1	Ha	100	mowing
RU-D1	50	<15	0	0	-	0	dredged
RU-D2	10	<15	10	5	Ha	0	not managed
MO-D1	0	0	0	0	-	0	chemical weeding
MO-D2	20	<15	30	1	Ha	0	not managed

Ha: hay - DL: dead leaves

Sorption properties

Both the linear and Freundlich models were satisfactorily adjusted to the experimental adsorption isotherms, and the Freundlich model was adjusted to the experimental desorption isotherms (Tables 3.S4, 3.1-1 and 3.1-2). For both diuron and glyphosate, the adsorption coefficients (Kd_{ads} and Kf_{ads}) for the soils covered one order of magnitude. Moreover, the adsorption coefficients for the various soils were one to two orders of magnitude higher for glyphosate than for diuron, with Kd_{ads} values ranging from 50 to 320 l/kg and 1.5 to 19 l/kg, respectively. Desorption hysteresis is commonly considered significant when H (Eq. 3.1-3) is lower than 0.70 (Passeport et al., 2011). Accordingly, the desorption hysteresis was significant in all soils for diuron and especially glyphosate. The large variability in the

adsorption and desorption behaviours among soils for both pesticides may be related to the different physico-chemical properties of the soils (Dollinger et al., 2015b; Wauchope et al., 2002; Weber et al., 2004).

Table 3.1-1: Diuron sorption coefficients of the ditch materials

Material	Kd_{ads} $l\ kg^{-1}$	R^2	Kf_{des} $\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$	n_{des}	R^2	H
RO-D1-S	17.21*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D2-S	8.59*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D3-S	19.37*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D4-S	6.63*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D5-S	6.06*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D6-S	5.24*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D7-S	3.66*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D8-S	6.30*	nd	114.66*	0.32*	nd	nd
RO-D9-S	5.17	1.00	114.66	0.32	0.99	0.39
RU-D1-S	2.91	1.00	86.41	0.27	0.99	0.34
RU-D2-S	14.97	0.99	175.96	0.41	0.85	0.47
M-D1-S	1.51	1.00	121.44	0.07	0.94	0.09
M-D2-S	14.90	1.00	103.37	0.52	0.94	0.58
RO-DPR	22.44	1.00	130.91	0.56	0.99	0.59
RO-DL	46.53	1.00	140.79	0.70	0.96	0.60
RO-Ha	28.62	1.00	40.28	0.97	0.99	0.99
RO-P1	2.58	0.98	181.81	0.17	0.63	0.18
RO-P2	2.15	1.00	30.70	0.71	0.97	1.06
RO-P3	3.15	0.98	222.32	0.15	0.85	0.18
RO-A	1009.08	0.99	2196.98	0.00	0.80	0.00

The K_{ads} (*) values for soils RO-D1-S to RO-D8-S were estimated using the pedotransfer function. The desorption parameters Kf_{des} and n_{des} of soil RO-D9-S were used as proxies for the desorption parameters of soils from RO-D1, RO-D2, RO-D3, RO-D4, RO-D5, RO-D6, RO-D7 and RO-D8.

Among all of the ditch-bed materials, the adsorption of diuron to ash was especially high and non-reversible. In addition, dead vegetation exhibited a strong sorption capacity for diuron, which did not vary much among the different types of decaying vegetation despite their different characteristics. Adsorption on living vegetation was relatively low and did not vary much from one plant species to another. However, desorption hysteresis is significant for *Rubus fructicosa* and *Elytrigia* but not for *Arum* sp. The adsorption of glyphosate on living and dead vegetation is 1 to 3 orders of magnitude lower than the adsorption of glyphosate on soils, and a significantly greater proportion of glyphosate was desorbed from living and dead vegetation than from soils (Table 3.1-2).

Table 3.1-2: Glyphosate sorption coefficients for the ditch materials

Material	Kd_{ads} $l\ kg^{-1}$	R^2	Kf_{des} $\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$	n_{des}	R^2	H
RO-D1-S	30.70	1.00	354.81	0.32	0.97	0.33
RO-D2-S	26.15	1.00	410.11	0.20	0.94	0.22
RO-D3-S	44.66	1.00	557.24	0.15	0.96	0.16
RO-D4-S	23.58	0.99	388.34	0.22	0.98	0.23
RO-D5-S	31.89	1.00	489.94	0.18	0.97	0.19
RO-D6-S	64.86	1.00	508.03	0.21	0.94	0.22
RO-D7-S	33.02	0.99	479.16	0.32	0.72	0.33
RO-D8-S	69.15	0.99	448.19	0.17	0.99	0.17
RO-D9-S	51.69	1.00	675.64	0.14	0.98	0.15
RU-D1-S	302.63	1.00	1096.48	0.07	0.95	0.06
RU-D2-S	262.41	1.00	1029.52	0.10	0.99	0.10
M-D1-S	89.07	1.00	751.16	0.25	0.98	0.27
M-D2-S	318.82	1.00	1067.30	0.04	0.79	0.04
RO-DPR	5.25	1.00	56.84	0.44	1.00	0.49
RO-DL	4.35	0.98	42.57	0.37	0.82	0.31
RO-Ha	0.77	0.98	4.30	0.67	0.75	0.68
RO-P1	0.54	0.98	34.29	-0.01	0.23	-0.01
RO-P2	0.30	0.97	26.98	-0.13	0.63	-0.17
RO-P3	2.04	0.97	59.27	0.01	0.52	0.01
RO-A	23.58	1.00	298.20	0.38	0.98	0.43

Among all of the ditch materials, the experimental sorption experiments show that diuron exhibits the greatest affinity for ash and dead vegetation, with less affinity for soils. This result corresponds with the studies of Garon-Boucher (2003) and Yang (2003), who reported high diuron Kd_{ads} values for dead leaves or humus and Kd_{ads} values for crop burns that were approximately 1000 times higher than the Kd_{ads} values observed for soils. Moreover, among the ditch materials, glyphosate had the greatest affinities for soil and ash.

3.1.3.2. Variability of the ditch bed sorption capacity

Global adsorption coefficients

Composite ditch-material *K*d (Kd_{ditch}) values varied greatly among the ditches for both glyphosate and diuron with 2- and 9-fold variations, respectively, among the 8 ditches from the Roujan catchment (Table 3.1-4). The water level only slightly influenced the Kd_{ditch} values for both pesticides. However, a slight decreasing trend of Kd_{ditch} was noticeable for all ditches when the water level increased,

except for diuron in the ditches containing significant decaying vegetation layers (i.e., RO-D1, RO-D4 and RO-D5). For these ditches, the maximum Kd_{ditch} value was reached when the water level equalled the decaying vegetation depth. The values of Kd_{ditch} were also greater for glyphosate than for diuron in the ditches containing ash and dense decaying vegetation layers. The values of Kd_{ditch} were very similar to those of the bed soils for glyphosate, which indicated that soils dominated the global sorption potential of the ditches for this substance. Given, the soil *K*d values for glyphosate higher than the *K*d values for the other ditch materials (Table 3.1-2) and, considering the very high apparent porosity of decaying and living vegetation (Table 3.S3), the soils were from far the most abundant material in the ditch beds, with proportions of 85.6 to 99.9 % of the total material masses in the 8 ditches. For diuron, the Kd_{ditch} values were slightly greater than the soil *K*d, particularly for ditches RO-D6 and RO-D8, which were covered with thin layers of ash. Decaying vegetation did not influence the global diuron sorption capacity much because very little decaying vegetation was present relative to the amount of soil.

Table 3.1-4: Composite sorption coefficients (Kd_{ditch}) of the ditch materials for glyphosate and diuron

Ditch ID	Kd_{ditch} glyphosate					Kd_{ditch} diuron				
	0.5 cm	1 cm	5 cm	10 cm	15 cm	0.5 cm	1 cm	5 cm	10 cm	15 cm
RO-D1	30.60	30.49	29.70	29.50	29.30	21.97	21.97	22.01	21.86	21.71
RO-D2	26.01	25.87	24.82	23.62	22.53	9.40	9.35	8.95	8.50	8.09
RO-D3	44.49	44.31	43.07	41.61	40.25	26.00	25.91	25.17	24.30	23.48
RO-D4	23.50	23.42	22.80	22.59	22.40	7.16	7.22	7.64	7.57	7.50
RO-D5	31.79	31.68	31.33	30.90	30.48	6.48	6.52	6.44	6.35	6.26
RO-D6	64.19	64.13	64.01	63.86	63.72	20.40	20.40	20.36	20.31	20.27
RO-D7	33.02	33.01	33.00	32.99	32.98	3.79	3.79	3.79	3.79	3.79
RO-D8	67.65	67.48	67.24	66.94	66.64	35.75	35.72	35.59	35.43	35.27

Retention and remobilization during flood events

The proportions of both glyphosate and diuron potentially retained by sorption during contaminated flood events and estimated by *SPRI* varied largely between the ditches (Table 3.1-5). The computed *SPRI* values for diuron were likely realistic because they were within the range of the diuron retention values observed by Margoum (2003) for ditches with equivalent properties and water

levels varying between 3 and 35 cm. Margoum (2003) measured diuron retention and observed that it varied from 3 to 39 % in ditches characterized by different abundances of living and dead vegetation. The *SPRI* values significantly decreased when the water levels increased. Thus, the proportion of ditch-bed materials compared with the volume of the water column also decreased, leading to less favourable conditions for adsorption processes. Indeed, when the water level increased from 0.5 to 15 cm, a general *SPRI* decrease of approximately 90 % was recorded in all ditches (Table 3.1-5). Again this result is consistent with the findings of Margoum (2003), who detected the significant retention of diuron only when the water depths were lower than 10 cm for ditches 100 m long.

Table 3.1-5: Sorption induced Pesticide Retention Indicator (SPRI)

Ditch ID	SPRI glyphosate (%)					SPRI diuron (%)				
	0.5 cm	1 cm	5 cm	10 cm	15 cm	0.5 cm	1 cm	5 cm	10 cm	15 cm
RO-D1	84.76	73.09	31.44	16.10	9.91	79.97	66.18	25.37	12.45	7.53
RO-D2	80.12	66.32	24.97	12.24	7.41	59.29	41.56	10.71	4.78	2.80
RO-D3	89.21	80.16	40.55	22.21	14.07	82.86	70.26	28.50	14.29	8.72
RO-D4	79.94	66.06	24.74	12.09	7.31	54.85	37.50	9.92	4.04	2.57
RO-D5	84.96	73.39	31.77	16.30	10.05	53.53	36.20	8.74	3.85	2.24
RO-D6	92.14	85.13	49.14	28.78	18.80	78.84	64.56	23.51	11.39	6.86
RO-D7	88.29	78.65	38.33	20.63	12.97	46.42	29.74	6.67	2.90	1.68
RO-D8	92.68	86.07	51.05	30.37	20.00	86.99	76.59	35.57	18.76	11.68

The repartitioning of adsorbed glyphosate and diuron among the various bed materials (Fig. 3.1-1) shows that soils are the main adsorbents, which was expected from the analysis of the Kd_{ditch} values. Soils accounted for nearly all of the glyphosate adsorption, with only a small fraction of glyphosate adsorbed by ash. The fractions of diuron adsorbed by plants and decaying plants are very low and low, respectively, compared with the fraction of diuron adsorbed by soils, although the Kd_{DV} value is much larger than the Kd_{soil} values. However, despite the very low mass of ash compared with the mass of the soil in ditches RO-D6 and RO-D8, the ash accounted for 73 and 81 % of the total diuron adsorption (Fig. 3.1-1). Indeed, diuron exhibits a very high affinity for ash (Table 3.1-1). Accordingly, the repartitioning of adsorbed glyphosate and diuron among the various ditch materials did not vary much with water level fluctuations (Fig. 3.1-1). In fact, even at the lowest water level, all of the soil and ash were assumed to be in contact with the water column. However, the roles of soils in the sorption capacities of ditches may be more important for glyphosate and diuron than for more

hydrophobic pesticides that have previously exhibited affinities for living and dead vegetation that were from 1 to 3 orders of magnitude higher than their affinities for soil (Dollinger et al., 2015a).

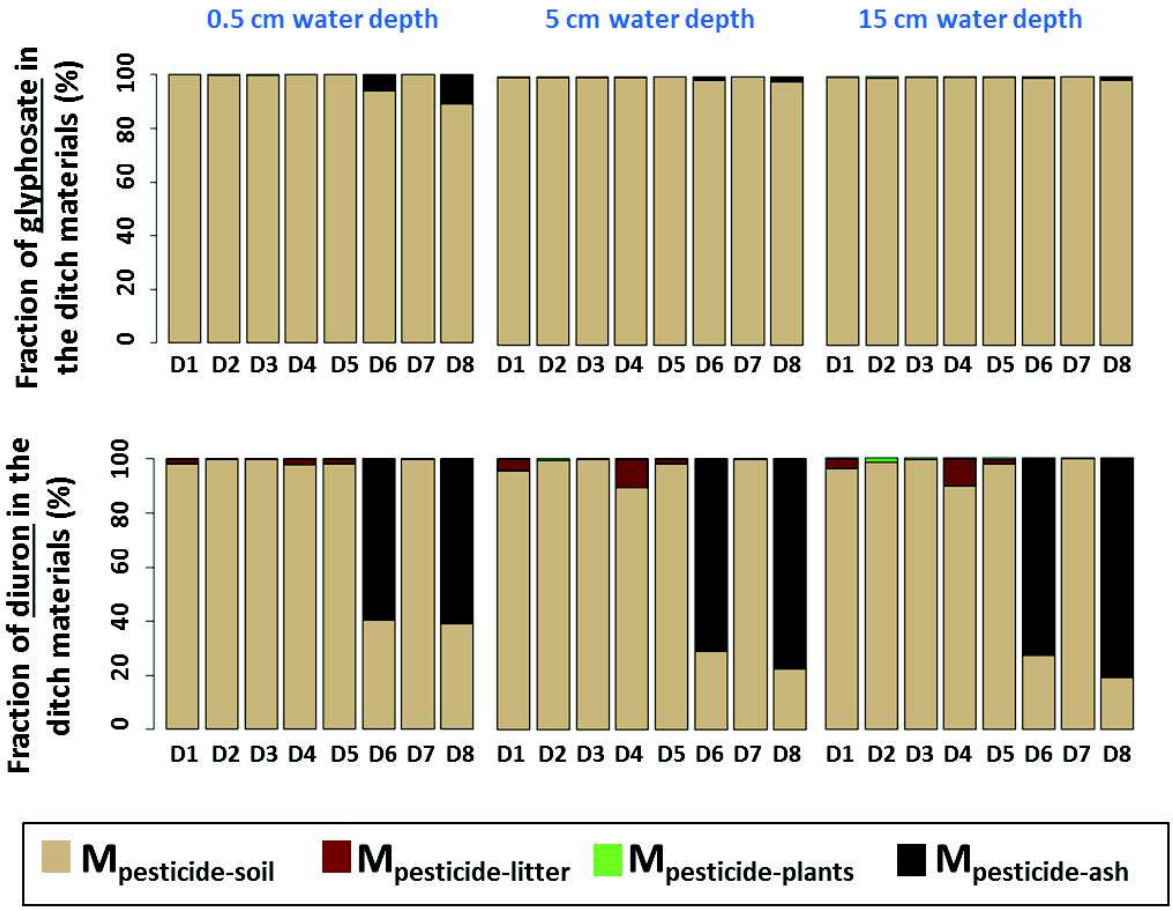


Figure 3.1-1: Distribution of adsorbed glyphosate and diuron in the soil, litter, vegetation and ash in ditches from the Roujan catchment. *The results are expressed as the mass percentages of the pesticides in a given material to the total amount of adsorbed pesticide. The distribution was calculated for water levels of 0.5, 5 and 15 cm and is not dependent on the initial concentration as only linear sorption isotherms are considered.*

The estimated fraction of desorbed pesticides after clear water flood events depends on the initial contamination, desorption behaviours of the pesticides from various materials and water level of the clear water flood events (Fig. 3.1-2). For ditches from the Roujan catchment, the estimated fraction of pesticides desorbed after clear water flood events varied from 0.04 % to 94.6 % for glyphosate and from 2.8 % to 95.3 % for diuron, with the greatest desorption rates estimated for high initial pesticide

loads and high water levels for both contaminated and non-contaminated flood events (Fig. 3.1-2). Due to the non-linearity of the desorption isotherms, the percentages of pesticide desorbed from the ditch beds varied with the initial amount of pesticide adsorption. The estimated fraction of pesticides desorbed was greater for high amounts of initially adsorbed pesticide than for lower amounts of initially adsorbed pesticide. Moreover, the proportion of desorbed pesticides during high water level flows was larger because the solid-to-liquid ratio decreased when the water level increased. Moreover, the desorption intensity varied between the bed materials. After a clear water flood event, the glyphosate and diuron initially adsorbed on decaying vegetation and plants and the glyphosate initially absorbed on ash were nearly completely desorbed. In fact, the relatively low abundances of these materials result in very low solid-to-liquid ratios and, consequently, conditions that are favourable for desorption processes. In contrast, the outstanding desorption hysteresis from ash counterbalances the effects of a very low solid-to-liquid ratio for diuron. Among all of the ditch materials, soils exhibited the lowest desorption potential (Fig. 3.1-2) for glyphosate. The same trend was observed for diuron in ditches RO-D1, RO-D2, RO-D3, RO-D4, RO-D5 and RO-D7. However, the exceptionally low desorption rates in the ditches covered by thin layers of ash that resulted from burning operations were attributed to the ash. Accordingly, the sorption capacity ranking differed slightly after a clear water flood event when compared with after an initial contaminated event, particularly for ditches containing ash.

The estimated glyphosate and diuron concentrations at the ditch outlets after their remobilization from the ditch beds due to a flushing event varied greatly among the ditches and with the characteristics of both initial and flushing floods (Fig. 3.1-3). However, even for ditches with high estimated desorption rates, the glyphosate and diuron concentrations at the ditch outlets after a flushing event were less than 50 % of the initial concentrations in the ditches (Fig. 3.1-3). Thus, even if the long term pesticide retention capacity of ditch beds is limited due to reversible adsorption processes, ditches can be expected to buffer pesticide concentrations in receiving water bodies and thereby reduce the risks of acute toxicity in these ecosystems (e.g., Bundschuh et al., 2016; Werner et al., 2010).

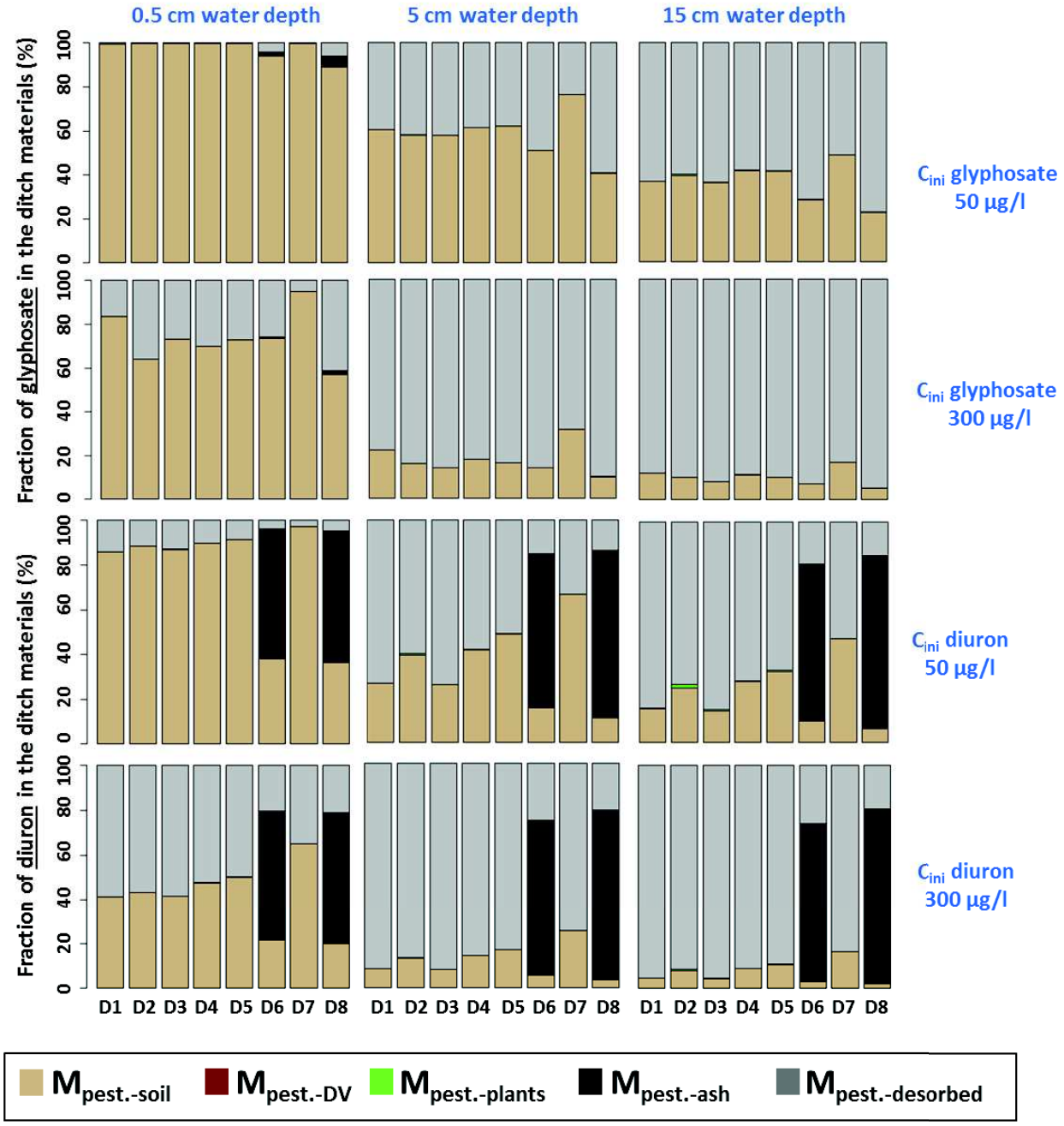


Figure 3.1-2: Distribution of glyphosate and diuron in the different ditch materials and desorbed fractions after a non-contaminated flushing event with varying water levels. *The individual graphs differ depending on the characteristics of the contamination event, the initial amount of adsorbed pesticides, and the water levels of the flushing events. The initial flood events were characterized by aqueous concentrations (Cini) of 50 and 300 µg/l and water levels of 0.5, 5 and 15 cm. The following clear water flushing events had water levels that were equal to the contaminated events. The results are expressed as the mass percentage of pesticides in a given material to the total amount of adsorbed pesticides.*

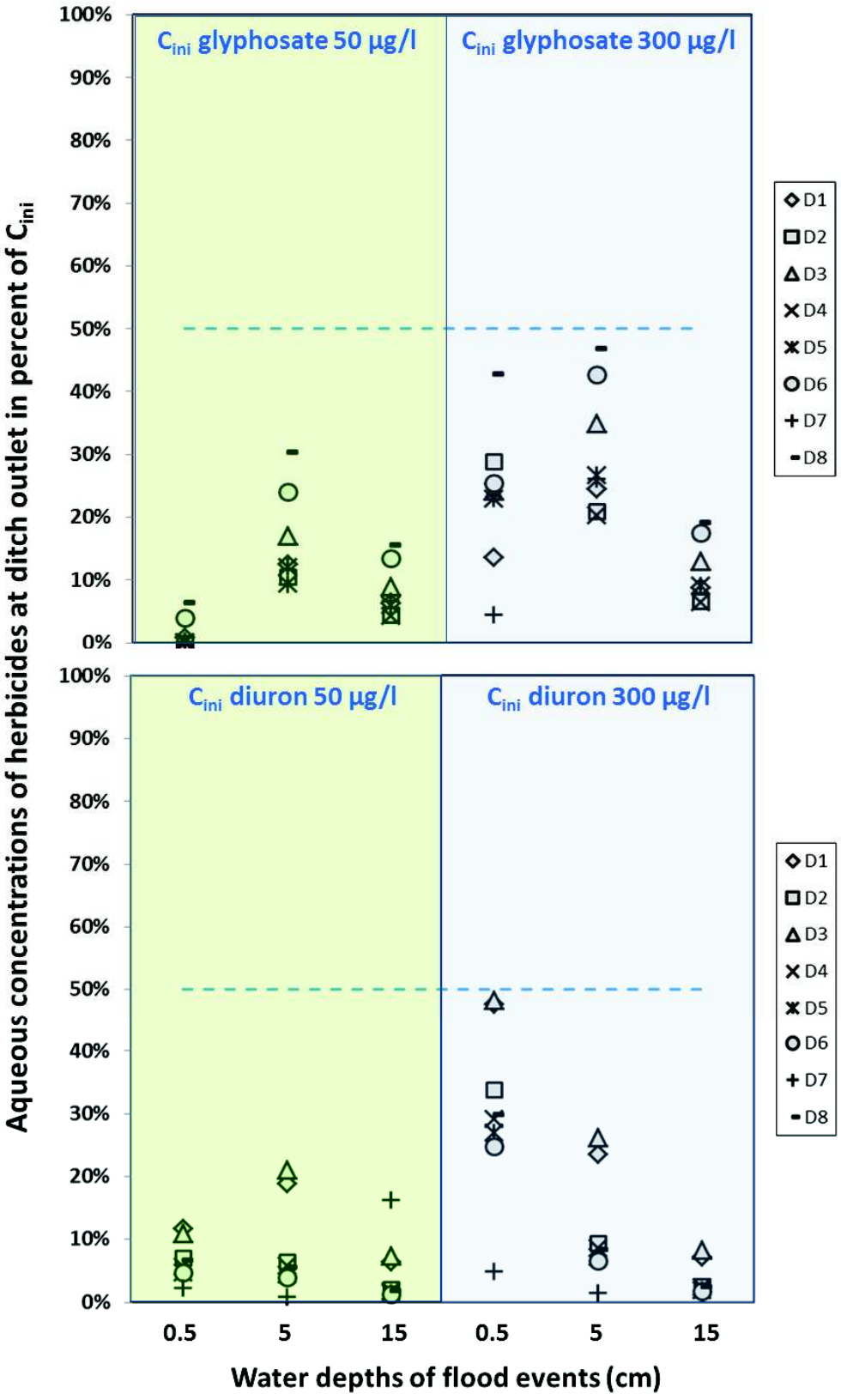


Figure 3.1-3: Estimated glyphosate and diuron concentrations at the ditch outlets during a clear water flushing event.

3.1.3.3. Estimation of ditch beds sorption capacity: potential and limitations

Estimating the global pesticide sorption capacity of ditch beds using $K\mathrm{d}_{\mathrm{ditch}}$, *SPRI* and the following potential of desorption (Eq. 3.1-9) based on simple *in situ* observations of ditch properties enables for rapid and cost-effective ranking of ditches regarding their potential of water purification and the *a priori* identification of the effects of different management strategies on the retention of pesticides in ditch beds. $K\mathrm{d}_{\mathrm{ditch}}$ and *SPRI* provided equivalent ranking for the investigated ditches regarding their pesticide adsorption capacities because they are based on the same hypotheses. However, because $K\mathrm{d}_{\mathrm{ditch}}$ ranks ditches only on basis of the affinities of the pesticide to the ditch-bed materials and their relative abundance, *SPRI* allows for a more quantitative assessment of pesticide retention because it is based on a mass balance approach. The *SPRI* values estimated for the 8 ditches from the Roujan catchment (Table 3.1-5) are in the range of the measured pesticide retention capacities reported for ditches according to the review of Dollinger (2015a) (between 3 and 99%).

This approach, however, has several limitations due to the accuracy of the input data (e.g., the relative amounts of the different materials) and due to some hypotheses underlying the calculations of $K\mathrm{d}_{\mathrm{ditch}}$ and *SPRI*.

The *in situ* characterization of ditch properties in a network is difficult because of the spatially very heterogeneous conditions of ditches. The visual inspection of ditch properties (Bailly et al., 2015) can provide estimates of the respective amounts of various ditch-bed materials. However, estimates of the porosities of living and dead vegetation layers are approximate because they vary with the type of vegetation and change when the vegetation decays or when compaction occurs due to successive flood events. However, given the low contribution of both materials in ditch ranking towards their sorption capacities of diuron and glyphosate, a light bias in the porosity assessments would have little influence on the final ditch rankings.

For computing $K\mathrm{d}_{\mathrm{ditch}}$ and *SPRI*, it was assumed that all flowing water is mixed simultaneous and perfectly with the adsorbing ditch-bed materials and that equilibrium is instantaneous. This assumption differs from the actual conditions in ditches, where water flows rather quickly and possibly heterogeneously. The difference between this assumption and reality may lead to several estimation biases that may compensate for each other. The actual water flow in ditches may indeed be fast and concentrated into specific pathways then limiting the contact time and the fraction of adsorbing material in contact with the diluted pesticide and in turn, limiting the pesticide sorption compared with the hypothesis of a simultaneous contact of the solution with all ditch bed materials. In contrast, the assumption that perfect mixing and instantaneous equilibrium occurs tends to

overestimate the adsorption capacity. The observed equilibrium times of diuron and glyphosate with the various ditch-bed materials ranged from 5 min to 3 h but didn't vary much for a given material type e.g., soil, litter, vegetation (data not shown). Thereby, even if the absolute value of SPRI may be affected by non-equilibrium sorption, the ranking between ditches would not be affected.

Finally, to simplify the calculations, the ditch bank materials were neglected when calculating Kd_{ditch} and *SPRI*. However, for ditches with a width of 1 m and water depths of 10 to 20 cm, the proportion of ditch-banks compared with the ditch-bed materials becomes significant, potentially representing up to 50 % of the bed material mass for a water depth of 20 cm. Neglecting the ditch bank materials when calculating Kd_{ditch} and *SPRI* would then lead to great underestimation of the ditch sorption capacity.

3.1.4 Conclusion

In this paper, we present an *apriori* estimation of the variation of ditch pesticide sorption capacities and an analysis of the factors that control pesticide sorption for a set of farmed ditches. We also propose two new indicators for estimating the global ditch bed sorption capacity. These indicators were evaluated on three head-water catchments with non-permanent flow, but are suitable for both temporary and permanent flow conditions.

Ditch beds are composed of soil, living and decaying vegetation and ash in variable proportions according to their pedological substrate and ditch management. Measurements of the adsorption and desorption coefficients of diuron and glyphosate indicate that the sorption affinity of the different ditch-bed materials may also vary largely between pesticides. Diuron exhibited the greatest affinity for ash, dead vegetation and, to a lesser extent, soils, while glyphosate exhibited the greatest affinity for soils and ash. The global sorption capacity of the observed ditches was significant and confirmed that the ditches could have a buffer function by decreasing pesticide pollution in the water. However, the sorption capacity varied largely between ditches (from 1 to 3 or 4-fold depending on the pesticide studied), which indicates that the buffering potential of ditches is variable. The variation in the sorption capacities between ditches was mainly driven by the nature of soils and abundance of ash. Thus, regularly burning ditch vegetation may improve pesticide retention in the ditch beds. Moreover, mowing provides layers of decayed vegetation, which can be progressively humified in ditch beds increasing the organic carbon content and, consequently, the soil sorption potential for hydrophobic pesticides. Given the range and factors involved in the

variation of sorption capacities, they need to be estimated specifically for each ditch according to its specific characteristic and to the effect of various management strategies.

The development of management strategies for operating farm ditch networks to attenuate diffuse pollution by pesticides requires the use of rapid and cost-effective tools. As shown, the new indicators Kd_{ditch} and *SPRI* presented in this study are calculated from simple observations of farm ditch properties and make it possible to rank ditches according to their global sorption potential. Although the used indicators are associated with uncertainties, they may be useful from an operational point of view for investigating the *a priori* impacts of using different management strategies in ditch networks and can be used when designing optimal strategies for protecting water quality in catchments dominated by cropland.

Appendix A

Calculations of Kd_{ditch} and *SPRI* are based on the following assumptions: i) adsorption isotherms are linear, ii) pesticide concentrations are uniform throughout the water column and in equilibrium with the sorbed pesticide contents of all of the ditch-bed materials and iii) the volume of water flowing in the ditch during a flood event is in joint contact with all of the material surfaces. Thereby, the estimated concentrations of the pesticides at the ditch outlet (C_{out}) correspond with the concentration in the water column (C_w) when the sorption equilibrium is reached with all of the materials in the ditch bed. In the ditches with limited infiltration potentials, the inflow volume (V) corresponds with the sum of the outflow (V_{out}) and water column (V_l) volumes for an initially dry ditch.

$$V = V_{out} + V_l \quad \text{(A-1)}$$

In the ditches with n solid compartments (here n=4, namely soils, decaying vegetation, vegetation and ash) with different *K*d values, the mass balance equation when the solid and liquid phases are at equilibrium is

$$P_{in} = P_{out} + P_l + \sum_{i=1}^{n} P_i \quad \text{(A-2)}$$

and

$$P_{in} = C_{ini}\ V \quad \text{(A-3)}$$

$$P_{out} = C_{out}\, V_{out} = C_w\, V_{out} \quad \text{(A-4)}$$

$$P_l = C_w V_l \quad \text{(A-5)}$$

$$\forall i \in 1, \ldots, n,\ P_i = C_w M_i Kd_i \quad \text{(A-6)}$$

where i refers to one of the n solid compartments, M_i the mass of the solid compartment i (g), $K\text{d}_i$ is the sorption coefficient of compartment i (cm^3/g), P_i is the amount of pesticides sorbed on compartment *i* (g), P_l is the amount of pesticides in the aqueous phase at equilibrium (g), P_{in} is the amount of pesticide entering the ditch (g), P_{out} is the amount of pesticide recovered at the ditch outlet (g), C_w is the average pesticide concentration at sorption equilibrium in the ditch and outflow water (g/cm^3), C_{out} is the pesticide concentration at the ditch outlet (g/cm^3) and C_{ini} is the aqueous pesticide concentration in the inflow water (g/cm^3).

The percentage of pesticide retained on the bed material by sorption during a flood event, which is referred to as the sorption induced pesticide retention indicator (*SPRI*), is expressed as follows:

$$SPRI = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_i}{P_{in}} \ 100 \quad \text{(A-7a)}$$

By combining Eqs. A-1 to A-6, the following equations were obtained:

$$SPRI = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_i}{P_{out} + P_l + \sum_{i=1}^{n} P_i} \ 100 \quad \text{(A-7b)}$$

$$SPRI = \frac{C_w \sum_{i=1}^{n} Kd_i \ M_i}{C_w \ (Vout + Vl + \sum_{i=1}^{n} Kd_i \ M_i)} \ 100 \quad \text{(A-7c)}$$

$$SPRI = \frac{\sum_{i=1}^{n} Kd_i \ M_i}{\sum_{i=1}^{n} Kd_i \ M_i + V} \ 100 \quad \text{(A-7d)}$$

When combining the $K\text{d}_{ditch}$ from Eq. 3.1-5 with Eq. A-7d, the SPRI can be expressed as follows:

$$SPRI = \frac{M \ Kd_{ditch}}{M \ Kd_{ditch} + V} \ 100 \quad \text{(A-8)}$$

where M =$\sum_{i=1}^{n} M_i$, which is the total mass of the ditch-bed materials.

Appendix B: Supplementary material

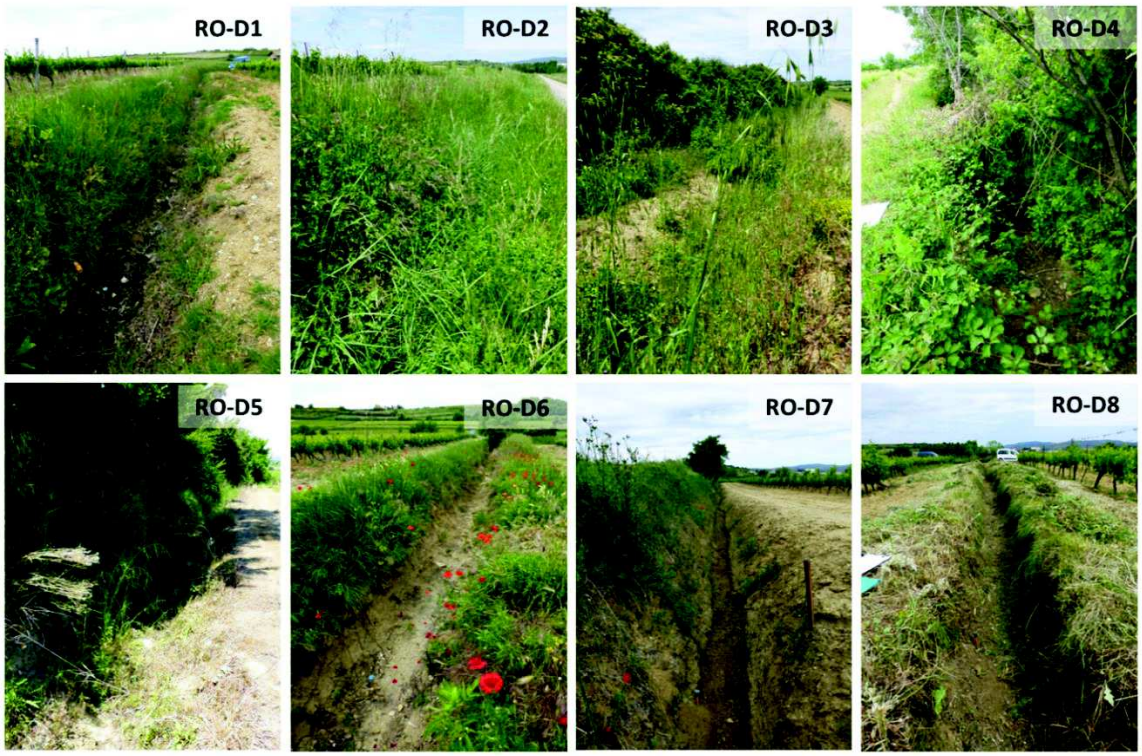


Figure 3.S1: Ditches from the Roujan catchment network on May 27th, 2013

Table 3.S1: Physico-chemical properties of glyphosate and diuron

Properties		Glyphosate	Diuron
Formula		$C_3H_8NO_5P$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Molecular mass	*g mol^{-1}*	169.1	233.1
Aqueous solubility at 20°C	*g L^{-1}*	10.5 to 12.0	0.04
Log Kow at pH 7		-4.1 to -3.2	2.7
pKa_1 – pKa_2 – pKa_3		2.2 – 5.5 – 10.2	13.2
Vapor pressure at 25 °C	*mPa*	1.31 10^{-2}	1.15 10^{-3}
Henry's law constant at 25°C	*Pa m^3 mol^{-1}*	2.10 10^{-7}	2.00 10^{-6}

From ANSES 2015 and FOOTPRINT 2015

Table 3.S2: Properties of soil and ash samples

Material	ID	Sampling depth	Texture			pH_{H2O}	CEC	OC	P-olsen	N_{TOT}	ρ
			Sand	Silt	Clay						
		cm	*%*	*%*	*%*		*cmol kg^{-1}*	*%*	*mg kg^{-1}*	*g kg^{-1}*	*g cm^{-3}*
Roujan soil	**RO-D1-S**	0-5	49.6	21.4	29.0	8.07	23.4	4.29	35.0	2630.0	1.05 [a]
	RO-D2-S	0-5	25.4	47.2	27.4	8.22	14.8	1.99	21.0	1640.0	1.14 [a]
	RO-D3-S	0-5	35.8	35.0	29.2	8.34	13.8	5.05	9.0	1360.0	1.37 [a]
	RO-D4-S	0-5	58.5	22.6	18.9	8.30	11.5	1.56	23.0	1320.0	1.25 [a]
	RO-D5-S	0-5	31.9	41.4	26.7	8.46	12.4	1.44	6.0	1000.0	1.31 [a]
	RO-D6-S	0-5	38.4	36.2	25.4	8.34	12.1	1.27	10.0	960.0	1.33 [a]
	RO-D7-S	0-5	48.5	28.3	23.2	8.57	11.6	0.95	15.0	850.0	1.69 [a]
	RO-D8-S	0-5	53.7	25.9	20.4	8.39	11.0	1.49	38.0	1240.0	1.34 [a]
	RO-D9-S	0-7	35.9	39.1	25.0	8.44	12.5	1.58	19.0	1330.0	1.25
Ruiné soil	**RU-D1-S**	0-10	9.7	54.6	35.7	7.30	23.2	0.54	11.0	570.0	nd
	RU-D2-S	0-10	25.5	42.0	32.5	7.93	26.1	3.88	73.0	3120.0	nd
Morcille	**M-D1-S**	0-10	77.9	13.9	8.2	6.03	6.34	0.47	142.0	470.0	nd
soil	**M-D2-S**	0-10	7.8	62.6	29.6	6.19	17.6	3.67	144.0	2990.0	nd
Roujan ash	**RO-A**	-	15.9	62.3	21.8	8.83	17.2	11.00	1640.0	7510.0	0.16

a: data from Elamri (2013). Particle size distribution was measured with the standardized method NF X 31-107, pH_{H2O} with the method NF ISO 10390, CEC Metson with the method NF X 31-130, OC content with the method NF ISO 10694, P Olsen content with the method NF ISO 11263 and N_{tot} with the method NF ISO 13878.

Table 3.S3: Properties of living and dead vegetation samples

Material	ID	C	N	S	Ashes	C/N	ρ	p_i
		g kg^{-1}	*g kg^{-1}*	*g kg^{-1}*	*%*		*g cm^{-3}*	*%*
Decaying plant residues	**RO-DPR**	316.0	18.2	1.37	46.5	17.4	0.18	-
Dead leaves	**RO-DL**	486.0	19.5	1.37	7.7	24.9	0.38	96.93
Hay	**RO-Ha**	456.0	15.2	1.76	9.2	30.0	0.30	91.80
Rubus fruticosus	**RO-P1**	489.0	16.0	1.42	7.1	30.6	0.51	99.62
Arum	**RO-P2**	432.0	37.6	3.22	16.0	11.5	1.13	99.70
Elytrigia	**RO-P3**	460.0	22.4	2.21	9.5	20.5	0.61	99.70

pi represents the porosity of the materials layers in ditches or the proportion of the layer volume (surface occupied by the material by the depth of the material layer) not actually occupied by the considered material. C and N content were measured with the Dumas method, S content with ICP-radial HNO_3/H_2O_2 and ashes are the residual raw ashes after 24h at 480°C.

Table 3.S4: Diuron and glyphosate adsorption coefficients of the ditch materials

Ditch material	*Diuron*			*Glyphosate*		
	Kf_{ads} $\mu g^{(1-n)}\ l^{n}\ kg^{-1}$	n_{ads}	R^2	Kf_{ads} $\mu g^{(1-n)}\ l^{n}\ kg^{-1}$	n_{ads}	R^2
RO-D1-S	nd	nd	nd	35.49	0.98	1.00
RO-D2-S	nd	nd	nd	39.71	0.94	1.00
RO-D3-S	nd	nd	nd	53.56	0.97	1.00
RO-D4-S	nd	nd	nd	32.65	0.96	1.00
RO-D5-S	nd	nd	nd	45.93	0.92	1.00
RO-D6-S	nd	nd	nd	82.69	0.94	0.99
RO-D7-S	nd	nd	nd	42.19	0.97	1.00
RO-D8-S	nd	nd	nd	89.94	0.96	1.00
RO-D9-S	14.79	0.83	1.00	77.60	0.93	0.98
RU-D1-S	8.44	0.81	0.99	293.25	1.05	0.97
RU-D2-S	34.29	0.86	1.00	267.23	1.02	0.97
M-D1-S	4.43	0.80	0.98	148.54	0.92	0.98
M-D2-S	26.19	0.90	1.00	297.02	1.03	0.96
RO-DPR	32.35	0.94	0.99	9.58	0.91	0.98
RO-DL	22.64	1.16	0.99	1.40	1.19	0.96
RO-Ha	32.60	0.98	1.00	2.47	0.99	0.88
RO-P1	2.80	0.94	0.97	1.13	0.81	0.67
RO-P2	11.70	0.67	0.91	0.82	0.77	0.63
RO-P3	7.00	0.82	0.96	0.19	1.30	0.63
RO-A	534.57	1.28	0.99	35.90	0.90	0.99

nd: the Freundlich adsorption coefficients were not determined for soils RO-D1-S to RO-D8-S.

3.2 Cinétiques d'adsorption du glyphosate et diuron sur les matériaux de fonds de fossés

3.2.1 Introduction

Le temps de rétention hydraulique, défini comme le temps moyen qu'une goutte d'eau met à parcourir un fossé, est de l'ordre de 10 minutes à 2h pour des fossés aux crues intermittentes générées par la collecte des flux de ruissellement des surfaces connectées (e.g., Bundschuh et al., 2016; Lange et al., 2011). Pour des fossés de drainage caractérisés par des écoulements pérennes et des vitesses d'écoulement beaucoup plus lentes, les temps de rétention hydraulique peuvent atteindre plusieurs heures mais sont généralement inférieurs à 24 h (e.g., Bennett et al., 2005; Bundschuh et al., 2016). Des vitesses d'écoulement rapides associées à des temps de rétention hydraulique faibles limitent le temps de contact potentiel entre les pesticides dissous dans la colonne d'eau et les matériaux des fonds de fossés. Dans ces conditions, le temps de résidence des pesticides dans les fossés peut être inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption de certains pesticides. Si l'équilibre avec les différents matériaux des fonds de fossés n'est pas atteint, la capacité de sorption globale des fossés déterminée à partir des coefficients de sorption à l'équilibre est surestimée.

Les cinétiques d'adsorption des pesticides sont susceptibles de varier non seulement en fonction des propriétés des molécules et des matériaux adsorbants mais également en fonction des caractéristiques des crues et notamment la hauteur d'eau, la turbulence, la température et la concentration en pesticide (e.g., Karickhoff and Morris, 1985; Kumar and Philip, 2006; Pot et al., 2005; Wauchope and Myers, 1985). L'influence de ces différents facteurs sur les cinétiques d'adsorption des pesticides dans les fossés n'a à notre connaissance pas été quantifiée. Ceci notamment car les conditions d'écoulement des fossés peuvent être difficiles à traduire en termes de conditions expérimentales pour les mesures de cinétiques d'adsorption en batch au laboratoire.

Les cinétiques d'adsorption des pesticides mesurées au laboratoire sont potentiellement très dépendantes des conditions expérimentales, notamment en termes de concentration et de vitesse d'agitation (e.g., Garon-Boucher, 2003). Cependant, on peut faire l'hypothèse que les cinétiques d'adsorption d'un pesticide donné sur les différents matériaux sont influencées de manière similaire par ces facteurs. Ainsi, pour des conditions expérimentales fixes, si les cinétiques d'adsorption d'un pesticide donné varient peu selon les différents matériaux de fonds de fossés, la valeur absolue de

capacité de sorption globale des fossés déterminée à partir des coefficients de sorption à l'équilibre sera surestimée (Chapitre 3.1) mais le non-équilibre ne devrait pas affecter la hiérarchie, entre fossés, des capacités de sorption établies à partir des coefficients de sorption mesurés à l'équilibre.

Les objectifs de ce chapitre sont donc i) de mesurer les cinétiques d'adsorption du diuron et du glyphosate pour les différents matériaux des fonds de fossés pour des conditions similaires à celles de fossés en crue et ii) de comparer les cinétiques entre les différents matériaux et notamment entre les sols qui sont les principaux composants de la capacité de sorption des fossés.

3.2.2 Matériel et méthodes

Les cinétiques d'adsorption du diuron et du glyphosate sur les sols, les plantes et les litières ont été mesurées en batch avec une méthode équivalente à celle utilisée pour la détermination des coefficients de sorption à l'équilibre (Section 3.1). Des échantillons des différents matériaux ont ainsi été agités avec 10 ml de solutions de glyphosate et de diuron marqués au C14, respectivement, à une concentration de 1000 µg l^{-1} (Section 3.1) et des ratios solide-liquide identique à ceux utilisés pour les mesures d'adsorption à l'équilibre. Les batchs ont été agités à une vitesse de 15 rev min^{-1} à une température de 23 $\pm$ 2 °C pendant, respectivement 1 min, 30 min, 1 h, 6 h et 24 h. A l'issue de ces agitations, l'activité des solutions a été mesurée par scintillation liquide afin d'en déterminer les concentrations. Les quantités adsorbées à l'issue de ces différents temps de contact ont alors été calculées par bilans de masses. La vitesse d'agitation de 15 rev min^{-1} est représentative de la turbulence de l'eau dans des fossés au cours de crues avec des débits relativement élevés (Garon-Boucher, 2003).

Un modèle cinétique de deuxième ordre (Ho and Mckay, 1998) a été ajusté à partir de ces données expérimentales (Eq. 3.2-1). Dans ce modèle, les cinétiques d'adsorption sont décrites par la constante d'adsorption (*k*) et par la quantité de pesticide adsorbé à l'équilibre (*qe*). Ainsi à *qe* équivalents, l'équilibre sera atteint plus rapidement pour des valeurs de *k* plus élevées. Par contre, à *k* équivalents, plus *qe* est élevé plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sera long.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kqe^2} + \frac{1}{qe}t \qquad \text{(Equation 3.2-1)}$$

avec *qt* la quantité de pesticide adsorbé au temps t (mg g^{-1}), *qe* la quantité de pesticide adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), *t* le temps (min) et *k* la constante d'adsorption de deuxième ordre (g mg^{-1} min).

Le temps d'équilibre T_{eq} est défini ici tel que le temps nécessaire pour adsorber au moins 95% de la quantité totale de pesticide adsorbée à l'équilibre (*qe*) sur un matériau donné. Les temps d'équilibre d'adsorption du diuron et le glyphosate sur les matériaux de fond de fossés ont donc été calculés à partir des constantes d'adsorption de Ho et Mckay (*k*, *qe*), ajustées à partir des données expérimentales, pour un seuil de 95% soit :

$$\frac{T_{eq}}{0{,}95\ qe} = \frac{1}{kqe^2} + \frac{1}{qe} T_{eq} \qquad \text{(Equation 3.2-2)}$$

En raison du coût et du temps considérable nécessaire à leur mesure, les cinétiques d'adsorption n'ont pas pu être caractérisées pour l'ensemble des matériaux de fond de fossés. Pour le diuron, les mesures ont été effectuées pour 4 sols du bassin versant de Roujan (RO-D9-S, RO-D9-Sb, RO-D9-Sc et RO-D9-Sd, Tableau 3.3-1), 2 sols du bassin versant du Ruiné (RU-D1-S et RU-D2-S), 2 sols du bassin versant de la Morcille (M-D1-S et M-D2-S) ainsi que pour les 3 types de plantes, ronce, arum et chiendent. La littérature fait par ailleurs état de cinétiques d'adsorption du diuron sur les litières et notamment les feuilles mortes, ce qui a permis de s'affranchir des mesures. Pour le glyphosate, il n'y a pas de littérature décrivant les cinétiques d'adsorption sur les matériaux de fond de fossés, ainsi en plus des matériaux pour lesquels les cinétiques d'adsorption du diuron ont été mesurées, les cinétiques d'adsorption du glyphosate ont été mesurées sur les deux principaux type de litières retrouvés dans les fonds de fossés i.e., résidus de fauche et feuilles mortes.

3.2.3 Résultats et discussion

Le modèle de cinétique d'adsorption de deuxième ordre (Ho and Mckay, 1998) a pu être ajusté avec succès pour le glyphosate et pour le diuron sur la plupart des matériaux de fond de fossés (Tableaux 3.2-1 et 3.2-2). Ce modèle n'a cependant pas pu être ajusté aux données expérimentales d'adsorption du glyphosate sur les résidus de fauche, probablement en raison de l'affinité très faible du glyphosate pour ce matériau (Section 3.1). En effet, si la cinétique d'adsorption est lente et la quantité adsorbée à l'équilibre très faible, l'abattement des concentrations aqueuses dans les batchs par rapport à la concentration initiale pour des temps d'agitation inférieurs à 24h est proche de l'erreur analytique et ne permet pas de calculer avec précision une quantité de pesticide adsorbée.

Les cinétiques d'adsorption du diuron sur les sols sont relativement rapides avec des temps d'équilibre compris entre 2h et 6h et varient peu selon les sols (Tableau 3.2-1). Ceci est en accord

avec les résultats de Garon-Boucher (2003) qui mesure des temps d'équilibre d'adsorption du diuron sur des sédiments de fond de fossés de l'ordre de quelques heures. En revanche, l'adsorption du diuron sur les différentes espèces végétales est relativement lente. Pour les différentes plantes, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont de l'ordre de 7 à 32h (Tableau 3.2-1). Les temps d'équilibre d'adsorption du diuron sur les feuilles mortes, mesurés par Garon-Boucher (2003) sont de l'ordre de 15 à 20 heures soit du même ordre de grandeur que pour les différentes espèces végétales.

Tableau 3.2-1 : Constantes de cinétique d'adsorption (k) et temps d'équilibre (T_{eq}) du diuron sur les matériaux de fond de fossés.

Matériau	Identifiant	k	q_e	T_{eq}
		$g\ mg^{-1}\ min$	$mg\ g^{-1}$	*HH:MM*
Sol Roujan	RO-D9-S	30.77	$2.73\ 10^{-3}$	03:46
Sol Roujan	RO-D9-Sb	35.33	$2.33\ 10^{-3}$	03:50
Sol Roujan	RO-D9-Sc	64.04	$1.19\ 10^{-3}$	04:10
Sol Roujan	RO-D9-Sd	36.64	$1.40\ 10^{-3}$	06:10
Sol Ruiné	RU-D1-S	37.30	$1.95\ 10^{-3}$	04:22
Sol Ruiné	RU-D2-S	24.25	$4.18\ 10^{-3}$	03:07
Sol Morcille	M-D1-S	50.34	$1.21\ 10^{-3}$	05:13
Sol Morcille	M-D2-S	43.33	$4.11\ 10^{-3}$	01:47
Matière organique décomposée	RO-DPR	nd	nd	nd
Feuilles mortes (chêne)	RO-DL	nd	nd	nd
Résidus de fauche	RO-Ha	nd	nd	nd
Ronce	RO-P1	3.29	$2.97\ 10^{-3}$	32:25
Arum	RO-P2	19.67	$2.36\ 10^{-3}$	06:49
Chiendent	RO-P3	7.71	$3.17\ 10^{-3}$	12:57

nd : mesure non réalisée.

Les cinétiques d'adsorption du glyphosate sont beaucoup plus rapides que celles du diuron pour l'ensemble des matériaux de fonds de fossés (Tableau 3.2-2). Pour les sols, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont de l'ordre de 10 minutes et varient peu selon les sols. Pour la végétation, les cinétiques d'adsorption du glyphosate sont également rapides avec des temps d'équilibre compris entre 1h et 2h mis à part pour l'*Arum* pour lequel le temps d'équilibre atteint 18h (Tableau 3.2-2). Pour les litières, le modèle de cinétique d'adsorption de deuxième ordre n'a pu être ajusté que pour les feuilles mortes (Tableau 3.2-2). Pour ce matériau, le temps d'équilibre est du

même ordre que ceux des ronces et du chiendent. En effet, pour les résidus de fauche, l'abattement des concentrations aqueuses dans les batchs par rapport à la concentration initiale n'était pas significatif pour les temps d'agitation inférieurs à 24h.

Tableau 3.2-2 : Constantes de cinétique d'adsorption (k) et temps d'équilibre (Teq) du glyphosate sur les matériaux de fond de fossés.

Matériau	Identifiant	k	q_e	T_{eq}
		g mg^{-1} min	*mg g^{-1}*	*HH:MM*
Sol Roujan	RO-D9-S	2392.73	1.04 10^{-3}	00:08
Sol Roujan	RO-D9-Sb	1177.06	1.16 10^{-3}	00:14
Sol Roujan	RO-D9-Sc	7176.17	1.18 10^{-3}	00:02
Sol Roujan	RO-D9-Sd	1531.58	1.16 10^{-3}	00:11
Sol Ruiné	RU-D1-S	2072.06	1.19 10^{-3}	00:08
Sol Ruiné	RU-D2-S	335.35	1.31 10^{-3}	00:43
Sol Morcille	M-D1-S	303.50	1.15 10^{-3}	00:54
Sol Morcille	M-D2-S	5800.60	1.13 10^{-3}	00:03
Matière organique décomposée	RO-DPR	nd	nd	nd
Feuilles mortes (chêne)	RO-DL	321.30	2.75 10^{-4}	03:35
Résidus de fauche	RO-Ha	*v.a*	6.37 10^{-5}	*v.a*
Ronce	RO-P1	2376.19	9.47 10^{-5}	01:24
Arum	RO-P2	203.15	8.58 10^{-5}	18:10
Chiendent	RO-P3	667.90	2.17 10^{-4}	02:11

nd : mesure non réalisée. v.a. : valeur aberrante.

Les valeurs des coefficients de cinétique d'adsorption et des temps d'équilibre du diuron et du glyphosate présentées dans les Tableaux 3.2-1 et 3.2-2 sont susceptibles de varier selon les conditions d'agitation et les concentrations en pesticides (e.g., Garon-Boucher, 2003). Cependant, pour les deux molécules respectivement, bien que les temps d'équilibre varient selon les différents matériaux des fonds de fossés notamment entre les sols et la végétation, ils sont généralement du même ordre de grandeur pour l'ensemble des matériaux.

3.2.4 Conclusion

Les cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux des fonds de fossés mesurées par des techniques de batch avec des conditions expérimentales réalistes par rapport aux conditions d'écoulement dans les fossés indiquent que l'adsorption du diuron et, plus encore, du glyphosate est rapide notamment sur les sols. Or les sols sont les principaux constituants de la capacité de sorption de diuron et de glyphosate des fossés (Section 3.1). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du glyphosate sur les sols est généralement inférieur aux temps de rétention hydraulique de fossés soumis à des crues intermittentes avec des écoulements rapides, qui varient de 10 minutes à 2 heures (Bundschuh et al., 2016; Lange et al., 2011). L'hypothèse d'équilibre, sur laquelle est basé le calcul de la capacité de sorption globale des fossés par l'indicateur SPRI, est donc généralement vérifiée pour le glyphosate. Pour le diuron, les temps d'équilibre sont beaucoup plus longs et excèdent, pour la plupart des sols, les temps de rétention hydraulique de fossés soumis à des crues intermittentes avec des écoulements rapides. Dans ces conditions, l'hypothèse d'équilibre n'est pas vérifiée et l'estimation de la capacité de sorption globale des fossés par l'indicateur SPRI est surestimée. En effet, pour un temps d'équilibre de 10 minutes la quantité adsorbée sur les différents sols varie de, seulement 34%, à 64% de la quantité de diuron adsorbée à l'équilibre.

Le temps de rétention hydraulique, bien qu'étant une valeur moyenne du temps que met une goutte d'eau à parcourir le fossé, est un bon indicateur du temps de contact potentiel entre les pesticides dissous dans la colonne d'eau et les matériaux constituant les fonds de fossés (e.g.,Bundschuh et al., 2016; Stehle et al., 2011). Cependant, les écoulements étant continus dans les fossés au cours d'une crue, le temps de rétention hydraulique ne traduit pas une durée de contact entre un volume d'eau donné et l'ensemble des matériaux du fossé conjointement comme l'implique le calcul de SPRI. Mais si les hypothèses de linéarité des isothermes d'adsorption des pesticides et d'homogénéité de répartition des différents matériaux dans le fond du fossé sont vérifiées, le temps de rétention hydraulique peut être comparé au temps d'équilibre d'adsorption. De plus, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur les différents sols varient peu d'un sol à l'autre pour les deux herbicides respectivement. Ainsi, bien que les valeurs de temps d'équilibre mesurées au laboratoire soient susceptibles de varier selon les caractéristiques des crues, l'hypothèse d'équilibre impacte peu la hiérarchie des capacités de sorption de pesticides calculée à partir des coefficients de sorption à l'équilibre. Cependant pour obtenir des estimations précises de la capacité de sorption des pesticides il est préférable d'utiliser des valeurs de *Kd* correspondant à un temps d'équilibre équivalent au temps de rétention hydraulique. Ces valeurs de *Kd* peuvent être déduite quel que soit le temps de rétention hydraulique à partir des coefficients *k* et q_e du modèle cinétique.

3.3 Utilisation de fonctions de pédotransfert pour l'estimation des coefficients de sorption des pesticides pour les sols de fonds de fossés

3.3.1 Introduction

Les *Kd* d'un pesticide donné pour les sols varient grandement selon les fossés (Section 3.1). Or, en raison de leur masse significativement supérieure à celle des autres matériaux et de leurs propriétés de sorption souvent élevées, les sols constituent une grande partie de la capacité de sorption de pesticides des fonds de fossés (Section 3.1). Il est donc nécessaire, pour établir un diagnostic de la capacité de sorption d'un réseau de fossés, de pouvoir caractériser les *Kd* des pesticides pour l'ensemble des type de sol des fond de fossés du réseau.

Des fonctions de pédotransfert permettant de prédire les *Kd* de 57 molécules, dont le diuron, pour les sols, ont été proposées par Weber et al. (2004). Pour le diuron, la fonction de pédotransfert proposée, permet d'estimer le *Kd* en fonction du seul taux de matière organique d'un sol (Weber et al., 2004). En effet, comme pour la plupart des pesticides hydrophobes, l'adsorption du diuron sur les sols résulte principalement d'interactions hydrophobes entre la molécule de pesticide et la matière organique du sol (Weber et al., 2004). Les *Kd* d'herbicides moyennement hydrophobes sont donc modulés principalement par la teneur en carbone organique des sols (Moeys et al., 2011; Wauchope et al., 2002; Weber et al., 2004). Cependant, si la polarité de l'herbicide varie en fonction du pH du sol, comme c'est le cas pour l'isoproturon, les *Kd* seront également potentiellement influencés par le pH (Moeys et al., 2011). Pour l'isoproturon, Moeys et al. (2011) proposent donc une équation permettant de calculer les *Kd* en fonction à la fois du taux de carbone organique et du pH du sol. Par ailleurs, malgré son utilisation intensive (Vereecken, 2005) et les problèmes associés de contamination des masses d'eau (Villeneuve et al., 2011; Soes, 2013), aucune équation permettant de prédire les *Kd* du glyphosate sur les sols n'est disponible dans la littérature. Du fait de son caractère hydrophile, le glyphosate a peu d'affinité pour la matière organique du sol et a plus tendance à interagir avec les matières minérales (Vereecken, 2005).

Les fonctions de pédotransfert permettant de prédire les *Kd* de pesticides sur les sols ont été établies principalement à partir de *Kd* mesurés sur des sols agricoles, leur potentielle utilisation pour les sols spécifiques des fonds de fossés (Vaughan et al., 2008) reste à démontrer. Les objectifs de ce chapitre sont donc i) de développer une fonction de pédotransfert permettant de prédire les *Kd* du

glyphosate sur les sols et ii) de valider les fonctions de pédotransfert pour l'usage spécifique des sols de fonds de fossés.

3.3.2 Matériel et Méthodes

3.3.2.1. Fonctions de pédotransfert

Les *Kd* du diuron sur les sols sont estimés à partir du seul taux de matière organique (OM %) du sol (Weber et al., 2004) et ceux de l'isoproturon à partir du taux de carbone organique (OC %) et du pH (Moeys et al., 2011) tels que définis par les équations 3.3-1 et 3.3-2, respectivement.

$$\boldsymbol{Kd}_{\textbf{diuron}}\ [\text{l kg}^{-1}] = -1{,}40 + 3{,}26\ \textbf{OM}\ [\%] - 0{,}10\ \textbf{OM}^{\textbf{2,0}}\ [\%] \pm 1{,}1 \qquad \text{(Eq. 3.3 – 1)}$$

$$\boldsymbol{Kd}_{\textbf{isoproturon}}\ [\text{l kg}^{-1}] = 1{,}782 + 0{,}016\ \textbf{OC}^{\textbf{1,5}}\ [\text{g kg}^{-1}] - 0{,}196\ \textbf{pH} \pm 0{,}46 \qquad \text{(Eq. 3.3 – 2)}$$

Pour le glyphosate, nous avons développé une fonction de pédotransfert permettant de calculer les *Kd* sur des sols ou sédiments par méta-analyse de données bibliographiques. Ce travail a été publié dans *Environmental Chemistry Letters* tel que présenté en Annexe C. La méthodologie mise en œuvre pour établir cette fonction y est détaillée. Brièvement, une revue approfondie de la littérature a permis de constituer une base de données regroupant les paramètres de sorption du glyphosate pour 69 sols et sédiments de provenance et de nature très variées. Un échantillon de 36 sols ou sédiments, pour lesquels les propriétés physico-chimique supposées influencer les *Kd* étaient toutes renseignées e.g., taux d'argile, capacité d'échange cationique (CEC) et pH, a été sélectionné dans cette base de données. Parmi ces 36 sols ou sédiments environ 25% étaient des sols de fond de fossé. La fonction de pédotransfert a été établie par régression linéaire multiple pas à pas entre *Kd* et les propriétés des sols et sédiments de cet échantillon (Eq. 3.3-3).

Cependant, du fait de sa généricité et de la diversité des méthodes employées pour caractériser les propriétés des sols et notamment le pH, cette fonction de pédotransfert (Eq. 3.3-3) est imprécise (Annexe C). En effet, l'écart moyen entre les *Kd* estimés et mesurés (RMSE) est de $\pm$ 68 l kg^{-1}. Une seconde fonction a donc été développée à partir des 16 sols de fond de fossés pour lesquels les *Kd* du glyphosate ont été mesurés (Section 3.1) et dont les propriétés physico-chimiques ont toutes été

caractérisées avec les mêmes méthodes (Eq. 3.3-4). Pour cet échantillon de sols de fond de fossés les gammes de variation du pH, de la CEC et du taux d'argile sont équivalentes à celles de ces mêmes propriétés dans l'échantillon ayant servi à établir l'équation 3.3-3 (Figure 3.3-1). La fonction de pédotransfert établie pour les sols de fond de fossés permet de prédire les *Kd* du glyphosate en fonction de la CEC, du taux d'argile, comme pour la première fonction, mais tient également compte de l'influence du pH (Eq. 3.3-4).

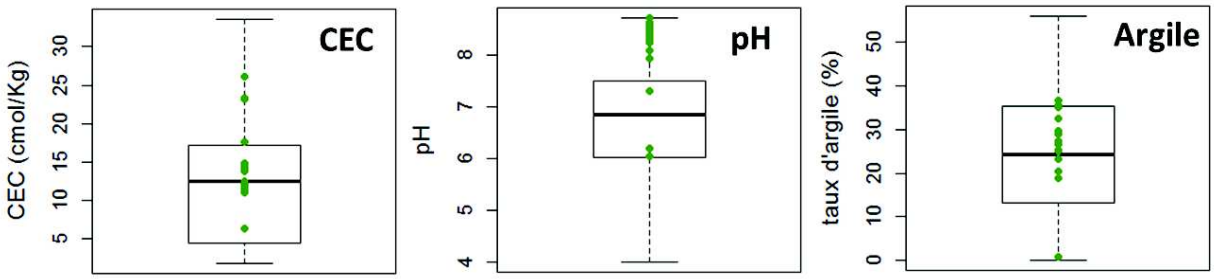


Figure 3.3-1 : Gamme de variation des principales propriétés physico-chimiques des 36 sols et sédiments ayant servi à établir les fonctions de pédotransfert pour l'estimation de Kd du glyphosate. *Les points verts représentent les propriétés physico-chimiques des 16 sols de fond de fossé.*

$$\boldsymbol{Kd}_{\text{gly-sols/sédiments}}\ [\text{l kg}^{-1}] = 24{,}82 + 7{,}20\ \textbf{CEC}\ [\textit{cmol kg}^{-1}] - 1{,}31\ \textbf{Argile}\ [\%] \pm 68{,}54 \qquad \text{(Eq. 3.3 – 3)}$$

$$\boldsymbol{Kd}_{\text{gly-sols-fossés}}\ [\text{l kg}^{-1}] = 614{,}47 + 8{,}06\ \textbf{CEC}\ [\textit{cmol kg}^{-1}] + 3{,}26\ \textbf{Argile}\ [\%] - 91{,}98\ \textbf{pH} \pm 48{,}24 \qquad \text{(Eq. 3.3 – 4)}$$

Cette deuxième fonction établie pour les sols de fond de fossés (Eq. 3.3-4) génère une RMSE de 48 l kg^{-1} contre 68 l kg^{-1} pour la fonction générique (Eq. 3.3-3). Pour ces deux fonctions si la valeur de *Kd* prédite est négative, le *Kd* est alors fixé à 0 l kg^{-1}.

3.3.2.2. Validation des fonctions de pédotransfert

Les coefficients de sorption du glyphosate et du diuron pour les sols des fossés échantillonnés sur les bassins versants de Roujan, de la Morcille et du Ruiné ont été estimés par les équations 3.3-1, 3.3-3

et 3.3-4 à partir des propriétés de ces sols (Tableau 3.3-1). Les *Kd* estimés pour le glyphosate et le diuron ont alors été comparés aux *Kd* effectivement mesurés sur ces sols (Section 3.1).

Pour le diuron, aucun des 8 sols de fond de fossés pour lesquels les *Kd* ont été mesurés (Section 3.1) n'a servi à établir la fonction de pédotransfert (Eq. 3.3-1). La confrontation des valeurs estimées par l'équation 3.3-1 et mesurées constitue donc une validation indépendante. Cependant, pour le glyphosate, 8 et l'ensemble des *Kd* mesurés sur les 16 sols de fossés ont servi à établir les équations Eq. 3.3-3 et 3.3-4, respectivement. La confrontation des valeurs estimées et mesurées ne constitue donc pas une validation indépendante. Une validation croisée « Leave one out » (LOOCV) a donc été réalisée pour les équations 3.3-3 et 3.3-4. Pour l'isoproturon, une validation indépendante de l'équation 3.3-2 a été réalisée à partir des quelques valeurs de *Kd* pour des sols de fossés en France disponibles dans la littérature (Tableau 3.3-2).

Tableau 3.3-2 : Coefficient de sorption de l'isoproturon mesurés sur des sols de fossés issus de la littérature

Provenance	OC	OM	CEC	Argile	pH	*Kd*	Référence
	%	*%*	*cmol kg^{-1}*	*%*		*l kg^{-1}*	
Roujan (34)	0,98	1,69	12,20	20,70	8,2	2,00	*Garon-Boucher, 2003*
la Jallière (44)	2,10	3,61	19,70	37,10	6,8	7,50	*Garon-Boucher, 2003*
Jallaucourt (57)	1,23	2,12	37,80	62,40	7,87	0,74	*Vallée et al., 2014*
Ollainville (88)	1,50	2,58	33,00	59,40	7,51	1,00	*Vallée et al., 2014*
Ollainville (88)	1,70	2,92	30,50	56,30	7,16	0,95	*Vallée et al., 2014*

3.3.3 Résultats et discussion

3.3.3.1. Estimation des *Kd* avec les fonctions de pédotransfert

Le glyphosate a des propriétés physico-chimiques très différentes de celles du diuron ou de l'isoproturon (Section 3.1), les coefficients de sorption ne sont par conséquent pas influencés par les mêmes propriétés des sols (Dollinger et al., 2015; Vereecken, 2005). L'adsorption du diuron et de

l'isoproturon sur les sols résulte principalement d'interactions hydrophobes avec la matière organique. Ainsi les *Kd* de ces molécules varient essentiellement en fonction du taux de carbone organique du sol (Moeys et al., 2011; Weber et al., 2004). L'adsorption du glyphosate sur les sols résulte, elle, principalement de la formation de complexes avec les cations polyvalents des sols (Dollinger et al., 2015). Les *Kd* du glyphosate sont ainsi essentiellement modulés par la capacité d'échanges cationiques (CEC) ainsi que par le taux d'argile. La spéciation du glyphosate et de l'isoproturon varie en fonction du pH. Les *Kd* de l'isoproturon et du glyphosate sont par conséquent sensibles au pH du sol. Les fonctions de pédotransfert construites à partir de la connaissance de ces propriétés clé des sols modulant les propriétés de sorption (Eq. 3.3-1, Eq. 3.3-2, Eq. 3.3-3 et Eq. 3.3-4) ont permis de prédire les *Kd* du glyphosate, du diuron et de l'isoproturon pour l'ensemble des sols de fonds de fossés (Tableau 3.3-1 et 3.3-2).

Tableau 3.3-1 : Estimation des coefficients de sorption du glyphosate et du diuron à partir des fonctions de pédotransfert

Provenance	Identifiant	OC	OM	CEC	Argile	pH	*Kd* glyphosate (a)	*Kd* glyphosate (b)	*Kd* diuron
		%	%	cmol kg^{-1}	%		l kg^{-1}	l kg^{-1}	l kg^{-1}
Roujan	**RO-D1-S**	4,29	7,38	23,4	29,0	8,07	155,34	155,31	17,21
	RO-D2-S	1,99	3,42	14,8	27,4	8,22	67,01	95,49	8,58
	RO-D3-S	5,05	8,69	13,8	29,2	8,34	53,78	85,93	19,38
	RO-D4-S	1,56	2,68	11,5	18,9	8,30	5,34	82,86	6,62
	RO-D5-S	1,44	2,48	12,4	26,7	8,46	23,31	79,12	6,07
	RO-D6-S	1,27	2,18	12,1	25,4	8,34	27,69	78,67	5,23
	RO-D7-S	0,95	1,63	11,6	23,2	8,57	0,00	77,95	3,65
	RO-D8-S	1,49	2,56	11,0	20,4	8,39	0,00	77,30	6,29
	RO-D9-Sa	1,58	2,72	12,5	25,0	8,44	20,41	82,07	6,73
	RO-D9-Sb	1,56	2,68	12,1	26,6	8,54	13,20	77,09	6,62
	RO-D9-Sc	0,73	1,26	14,4	36,8	8,63	56,71	80,29	2,55
	RO-D9-Sd	0,96	1,65	14,2	35,1	8,71	42,20	81,08	3,71
Ruiné	**RU-D1-S**	0,54	0,93	23,2	35,7	7,30	246,39	145,09	1,55
	RU-D2-S	3,88	6,67	26,1	32,5	7,93	201,38	170,17	15,90
Morcille	**M-D1-S**	0,47	0,81	6,34	8,2	6,03	137,66	59,73	1,17
	M-D2-S	3,67	6,31	17,6	29,6	6,19	283,47	112,76	15,19

Les sols RO-D9-Sa, RO-D9-Sb, RO-D9-Sc et RO-D9-Sd ont été prélevés dans un même fossé du bassin versant de Roujan mais à différentes profondeurs. Les propriétés sont détaillées dans le chapitre 4. Les Kd estimés du glyphosate sont présentés pour les deux fonctions de pédotransfert : (a) Kd du glyphosate estimé à partir de l'équation 3.3-4, (b) Kd du glyphosate estimé à partir de l'équation 3.3-3.Les Kd du diuron ont été estimés à partir de l'équation 3.3-1.

3.3.3.2. Validation des fonctions de pédotransfert pour les sols de fonds de fossés

Les fonctions de pédotransfert fournissent des approximations des *Kd* qui peuvent parfois être éloignées des valeurs mesurées. L'écart moyen entre les *Kd* mesurés au laboratoire et ceux estimés sur les même sols par les fonctions de pédotransfert (RMSE) varie selon les molécules (Fig. 3.3-2).

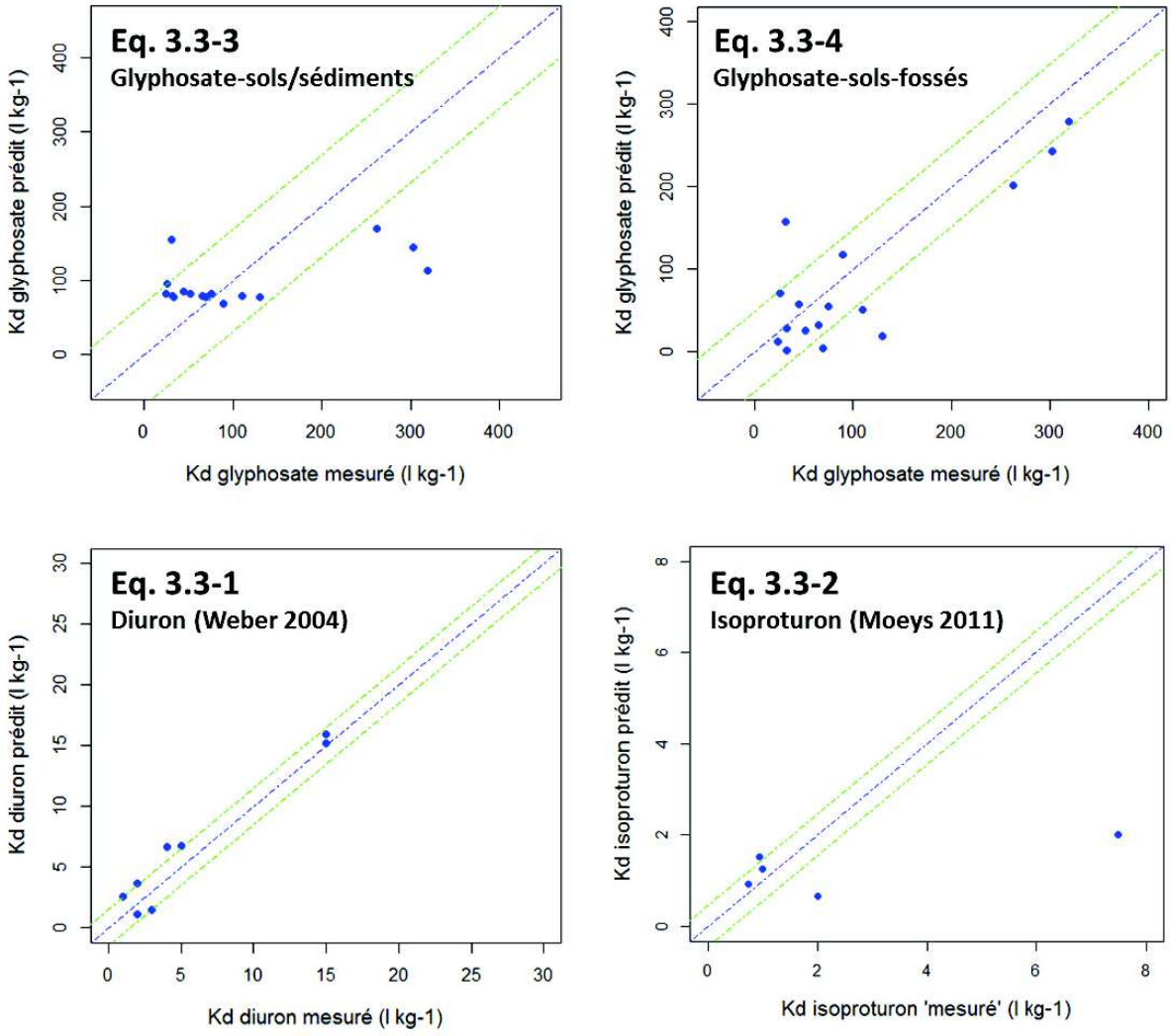


Figure 3.3-2 : Comparaison des valeurs de Kd mesurés sur les sols de fossés et estimées par les fonctions de pédotransfert. *Les lignes en pointillés verts représentent les écarts moyens entre valeurs prédites et mesurées définis lors des validations croisées (RMSEP).*

La fonction de pédotransfert pour la prédiction des *Kd* du diuron est la plus précise avec une RMSE de seulement 1,56 l kg^{-1} soit environ 27 % du *Kd* moyen des sols de fossés. Cette fonction de pédotransfert (Eq. 3.3-1) permet donc d'estimer les *Kd* du diuron avec une bonne précision.

Pour le glyphosate, les deux fonctions de pédotransfert (Eq. 3.3-3 et 3.3-4) ont des précisions de prédiction différentes mais toutes deux très moyennes. Pour les sols de fond de fossés, la RMSE est de 83,39 l kg^{-1} pour l'équation 3.3-3 contre 58,61 l kg^{-1} pour l'équation 3.3-4 soit 80 et 56 % respectivement du *Kd* moyen du glyphosate sur ces sols. L'équation 3.3-3 ne permet pas de reproduire la gamme de variabilité des *Kd* des sols de fonds de fossés et certaines valeurs estimées sont particulièrement éloignées des valeurs mesurées (Fig. 3.3-2). Ces points correspondent aux sols ayant des pH acides à neutres (Figure 3.3-1). La non-prise en compte du pH dans l'équation 3.3-3 dégrade donc la précision de prédiction. L'influence du pH sur la variabilité des *Kd* des 36 sols et sédiments ayant servi à établir l'équation 3.3-3 était probablement masquée par les différences de protocoles ayant servi à mesurer le pH. En effet, la gamme de pH étant très réduite, une légère modification de la méthode, comme par exemple une différence de ratio sol/eau, pour la mesure du pH est susceptible de lisser les variabilités. L'équation 3.3-4 qui tient compte du pH permet de mieux reproduire la gamme de variabilité des *Kd* des sols de fonds de fossés et est plus précise notamment pour les sols ayant un pH acide à neutre (Figure 3.3-1).

Pour l'isoproturon, la RMSE de l'équation 3.3-2 est de 2,90 l kg^{-1} ce qui peut sembler faible mais représente 119 % du *Kd* moyen des sols de fonds de fossés et est environ 6 fois plus élevé que l'erreur moyenne de prédiction (RMSEP = 0,46 l kg^{-1}) définie lors de l'établissement de la fonction (Moeys et al., 2011). Cette fonction est donc très imprécise mais en raison du faible échantillon de validation et de la gamme très restreinte des propriétés de ces sols, il est difficile de valider ou invalider cette fonction. Moeys et al. (2011) avaient mis en évidence que selon le pool d'échantillons de sols, les relations entre *Kd* et propriétés physico-chimiques des sols n'étaient pas tout à fait les mêmes. Il est donc fort probable, au vu de la spécificité des sols de fond de fossés (Needelman et al., 2007; Ruppert et al., 2014; Vaughan et al., 2008) que la fonction générique établie à partir d'échantillons de sols agricoles européen et marocains, ne soit pas adaptée pour les sols de fond de fossés. Actuellement il est donc plus précis d'utiliser le *Kd* moyen ou un *Kd* mesuré sur un sol ayant des propriétés physico-chimiques proches que d'utiliser cette fonction de pédotransfert.

3.3.4 Conclusion

Les fonctions de pédotransfert bien qu'établies à partir de coefficients de sorption (*Kd*) mesurés sur des sols agricoles ont une précision de prédiction équivalente pour les sols spécifiques des fonds de fossés. Cette précision est bonne pour le diuron, moyenne pour le glyphosate et relativement mauvaise pour l'isoproturon. Ces fonctions de pédotransfert permettent néanmoins de d'estimer très rapidement et à moindre frais les *Kd* du glyphosate, de l'isoproturon et du diuron avec une précision toujours inférieure à un ordre de grandeur et ceci pour une large gamme de sols de fonds de fossés.

3.4 Conclusion

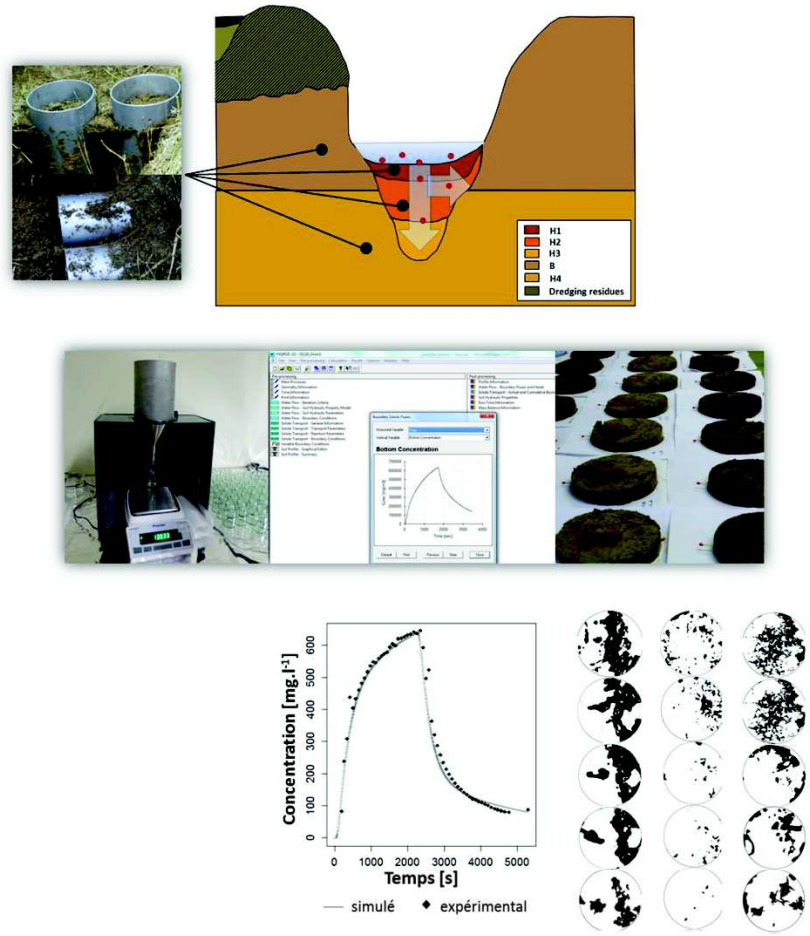
Les équations développées dans la première section de ce chapitre et notamment l'indicateur SPRI (**S**orption-induced **P**esticide **R**etention **I**ndicator), permettent de hiérarchiser la capacité de sorption de pesticides globale de fossés aux propriétés contrastées sur la base des *Kd* des différents matériaux mesurés à l'équilibre. Cet indicateur permet également d'identifier la contribution relative des différents matériaux constituant les fonds de fossés à la capacité de sorption de pesticide globale. Ceci a permis d'identifier qu'en raison de masses significativement supérieures à celles des autres matériaux et de propriétés de sorption souvent élevées, les sols sont les principaux constituants de la capacité de sorption de diuron et de glyphosate des fonds de fossés. Les cendres issues du brûlis ont également un pouvoir adsorbant très élevé et, bien que leurs masses soient faibles par rapport à celles des autres matériaux, elles contribuent très largement à la rétention des pesticides et particulièrement du diuron. Le calcul de la capacité de sorption de pesticides des fossés à l'aide de l'indicateur SPRI est basé sur plusieurs hypothèses fortes et notamment celle d'un temps d'équilibre d'adsorption des pesticides sur les différents matériaux quasi instantané. Afin d'évaluer l'influence de cette hypothèse sur l'estimation de la capacité de sorption de pesticides pour des fossés soumis à des crues intermittentes caractérisées par des temps de rétention hydrauliques faibles, des mesures de cinétiques d'adsorption du glyphosate et du diuron sur les différents matériaux ont été réalisées.

La mesure des cinétiques d'adsorption du glyphosate et du diuron sur les différents matériaux des fonds de fossés a mis en évidence que la sorption du glyphosate est rapide, notamment sur les sols, avec des temps d'équilibre souvent inférieurs aux temps de rétention hydraulique de fossés en crue. L'hypothèse d'équilibre, sur laquelle est basé le calcul de la capacité de sorption globale des fossés par l'indicateur SPRI, est donc généralement vérifiée pour le glyphosate. Pour le diuron, les temps d'équilibre sont beaucoup plus longs et excèdent, pour la plupart des sols, les temps de rétention hydraulique de fossés soumis à des crues intermittentes avec des écoulements rapides. Dans ces conditions, l'hypothèse d'équilibre n'est pas vérifiée et l'estimation de la capacité de sorption globale des fossés par l'indicateur SPRI est surestimée. Cependant, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur les différents sols varie peu d'un sol à l'autre pour les deux herbicides respectivement. Ainsi, bien que les valeurs de temps d'équilibre mesurées au laboratoire soient supérieures au temps de rétention hydraulique et susceptibles de varier selon les caractéristiques des crues, l'hypothèse d'équilibre impacte peu la hiérarchie des capacités de sorption de pesticides calculée à partir des coefficients de sorption à l'équilibre y compris lorsque les cinétiques d'adsorption sont lentes.

Les résultats de la première section de ce chapitre ont ainsi mis en évidence le rôle dominant des sols dans la capacité de sorption de pesticides des fossés. La rétention des pesticides dans les fossés est donc largement influencée par les *Kd* des différents sols. Or les *Kd* varient beaucoup selon les différents types de sols retrouvés dans les fonds de fossés en fonction de la variation de certaines propriétés physico-chimiques. Des fonctions de pédotransfert permettent d'estimer les *Kd* du diuron à partir du taux de carbone organique du sol, de l'isoproturon à partir du taux de carbone organique et du pH du sol et du glyphosate à partir du taux d'argile, de la capacité d'échanges cationiques et du pH du sol. Ces fonctions de pédotransfert permettent d'estimer très rapidement les *Kd* du diuron, du glyphosate et de l'isoproturon avec une précision toujours inférieure à un ordre de grandeur pour une large gamme de sols de fond de fossés.

Chapitre 4

Flux d'infiltration et rétention dans les horizons spécifiques de sol des fonds de fossés



L'infiltration des pesticides est souvent considérée comme un processus participant à leur rétention dans les zones tampon car elle contribue à réduire les flux transférés vers les masses d'eau de surface réceptrices (e.g., Reichenberger et al., 2007). Cependant, l'infiltration des pesticides, dans le fond ou au travers des berges des fossés, peut générer des problèmes de contamination des eaux souterraines s'ils ne sont pas retenus ou dégradés dans les horizons superficiels du profil de sol (e.g., Dages et al., 2015). La sorption des pesticides est toutefois généralement élevée pour les sols de fond de fossés (Chapitre 3). Ainsi, lors de leur percolation dans ces sols, une fraction plus ou moins importante des flux de pesticides peut être retenue par sorption. Cette fraction dépend des conditions d'écoulement de l'eau ainsi que des propriétés physico-chimiques des sols et des pesticides. Celles-ci peuvent être très hétérogènes le long d'un fossé mais également entre les différents horizons de sol du profil (Chapitre 2). La macroporosité du sol, par exemple, est très variable localement (Chapitre 2) et génère des flux de percolation rapides et concentrés qui court-circuitent ainsi pour majorité la matrice du sol réduisant à la fois la surface et le temps de contact des pesticides avec les sols (e.g., Dages et al., 2015; Köhne et al., 2006; Pot et al., 2005). Or, les fossés étant des hotspots de biodiversité, à la fois animale et végétale (e.g., Dijk et al., 2014; Herzon and Helenius, 2008), la macroporosité, générée par les systèmes racinaires et les galeries d'insectes et de rongeurs, est potentiellement importante dans leurs sols.

L'hétérogénéité et l'anisotropie des propriétés hydrodynamiques et physico-chimiques des sols de fossés conditionnent fortement le devenir des flux de pesticides infiltrés, mais n'ont pour autant été que très peu caractérisées. Par ailleurs, l'influence de ces propriétés sur les transferts et la rétention des pesticides dans les sols de fonds de fossés n'a également été que très peu documentée. Par conséquent ce chapitre a deux objectifs chacun faisant l'objet d'une section.

L'objectif de la première section de ce chapitre est d'évaluer la spécificité des sols de fonds de fossés par rapport aux sols de l'encaissant en mesurant et en estimant par modélisation l'hétérogénéité et l'anisotropie des écoulements de l'eau et des propriétés physico-chimiques et de sorption des matériaux du fond et de l'encaissant le long d'un profil de sol de fossé. L'objectif de la deuxième section de ce chapitre est d'estimer l'infiltration et la rétention des herbicides dans le fond et les parois d'un fossé pour les conditions particulières d'écoulement caractérisées dans la première section de ce chapitre à partir de mesures et de modélisation de transferts de traceurs réactifs.

Les résultats de la première section de ce chapitre ont mis en évidence une hétérogénéité relativement importante des propriétés physico-chimiques et de sorption des sols provenant des différents horizons du fond et de parois d'un fossé de Roujan. Ces résultats ont également permis de confirmer la présence d'écoulements préférentiels dans tous les horizons et mis en évidence la

contribution très significative de ces écoulements préférentiels aux écoulements totaux. Les résultats de la deuxième section de ce chapitre ont, quant à eux, permis de mettre en évidence la complexité des transferts de deux traceurs réactifs qui se sont avérés sujets à l'influence des transferts préférentiels et des cinétiques de sorption. Les résultats montrent que les coefficients de sorption mesurés en batch au laboratoire ne permettent pas, pour tous les types de molécules, de simuler correctement leurs transferts dans ces sols. Un calage à partir d'expérimentations de traçage est donc nécessaire. Les résultats obtenus avec les traceurs sont transposables aux molécules d'intérêt (glyphosate, diuron, isoproturon) uniquement si les traceurs et les herbicides ont les mêmes comportements en termes de cinétiques et d'équilibre de sorption ce qui est rarement le cas.

4.1. Mesure et estimation de la variabilité des propriétés physiques et physico-chimiques des sols de fond de fossés

La première section de ce chapitre fait l'objet d'un article qui sera prochainement soumis à Geoderma. Le travail de modélisation des flux d'eau dans les colonnes prélevées dans les horizons spécifiques du profil de sol d'un fossé de Roujan a été initié en 2014 par Marthe Lanoix dans le cadre de son stage de Master 2 puis achevé par Cécile Dagès et Anatja Samoulian. Nécessitant des contributions des différents auteurs, certaines parties de cet article seront amendées ultérieurement à la remise du manuscrit de thèse.

Specificity of ditch-bed materials highlighted by the 2D heterogeneity of soil morphology and properties in a ditch cross-section profile

Jeanne Dollinger, Cécile Dagès, Anatja Samouelian, Guillaume Coulouma, Marthe Lanoix, Yves Blanca, Marc Voltz

4.1.1. Introduction

Ditches are human-made channels arranged as networks in cropped catchments. Farm ditch networks were originally designed to manage water fluxes for agricultural purposes. The main original functions of ditch networks are to drain shallow groundwater in order to control waterlogging of arable lands and to collect and rapidly carry overland flow towards catchment outlet in order to prevent soil erosion (Dollinger et al., 2015a; Levavasseur et al., 2016). The position of shallow water table relative to the flowing water in ditches determines the occurrence of either exfiltration or infiltration fluxes in ditch beds (Dages et al., 2009; Kao et al., 2001; Needelman et al., 2007b). In temperate humid lowlands exfiltration fluxes are prevailing ensuing quasi permanent base-flow in ditches (Bouldin et al., 2004; Debieche et al., 2006; Needelman et al., 2007b; Vaughan et al., 2008). Whereas for catchments submitted to semi-arid or arid climates ephemeral flooding of ditches leads to an alternation of infiltration and exfiltration conditions (Dages et al., 2009; Marofi,

1999). Ditch beds there constitute specific hyporheic zones with temporally and spatially variable down-welling or upwelling functioning (e.g. Needelman et al., 2007b). Moreover, the micro-relief of ditches induces a heterogeneous flow pattern with at least two dimensional water flows in down-welling and upwelling fluxes (e.g. Bencala, Dagès et al., 2008).

The complexity of this flow pattern is reinforced by the occurrence of preferential flow within macroporal networks favored by an intense biological activity, as already evidenced by Dages et al. (2015) in the upper horizon of a ditch bed. Indeed, root, worms or insects channels as well as rodent galleries constitute a considerable source of macroporosity in ditch soil horizons (Needelman et al., 2007b; Vaughan et al., 2008). Indeed, in intensively farmed catchments, ditches often remain the only non-cropped elements of landscapes thereby constituting biodiversity hotspots (Dollinger et al., 2015a; Herzon and Helenius, 2008). Ditches host a wide diversity of plants, rodents, insects or invertebrates species potentially creating soil macroporosity (Herzon and Helenius, 2008). Preferential flow pathways have been extensively studied in structured field soils, using for example dye tracing (e.g. Kasteel et al., 2013; Lipiec et al., 2006; Sammartino et al., 2015; Vanderborght et al., 2002; Weiler and Flühler, 2004), but neither qualified nor quantified for ditch soils.

As overland runoff and drainage fluxes collected by ditches are potentially loaded with pesticides (Louchart et al., 2001; Tang et al., 2012; Voltz and Louchart, 2001), ditches may constitute contamination pathways rapidly carrying pesticides towards both surface water bodies and groundwater. However, according to their characteristics, ditches can also be efficient buffer zones towards water pollution by pesticides (Dollinger et al., 2015a; Herzon and Helenius, 2008; Needelman et al., 2007a). The high pesticide retention capacities reported for ditches result mainly from sorption processes on the various materials of ditch beds (Dollinger et al., 2015a; Stehle et al., 2011) and especially on ditch soils (Dollinger et al., 2016). Soils underlying ditch beds play thereby a key role in pesticide fate within cropped catchments as they control both water fluxes carrying pesticides and their retention by sorption.

The physical and chemical properties of ditch materials are supposed to differ from those of the neighboring bank or field materials. Indeed, in contrast with the bank soils, ditch soils are formed by deposition of field eroded sediments and accumulation of organic matter residues then progressively structured by root activity and drying/wetting cycles (Needelman et al., 2007b; Ruppert et al., 2014; Vaughan et al., 2008). In lowland drainage ditches in Maryland, USA, Vaughan (2008) and Needelman (2007b) described sequences of O horizons successively overlying A, BC and C horizons in ditch beds with weak to moderate structuration. They identified a range of pedogenetic processes involved in

the formation of ditch soils including organic matter humification, structure formation and bioturbation. These horizons may therefore exhibit greater adsorption capacities for hydrophobic pesticides than neighboring field materials. Moreover, ditches being excavations, surface horizons are located under the field surface resulting in root systems and organic matter enriched materials being deeper from the field surface than in the neighboring bank profile. Last of all, the pedogenetic processes of the bed and banks ditch soils may be greatly affected by the frequent occurrence of 2D water flow, as already shown by Montagne et al. (2008) around buried drains.

Despite their key role in water quality protection in cropped catchments and their supposed specific properties, the morphology of ditch soils and their functioning in terms of water and pesticides transfer have been greatly overlooked especially in the specific context of intermittently flooded ditches. The extrapolation of the already documented characteristics of lowland drainage ditches to this context is not straightforward at least due to the 3 following reasons : i) intense flood may significantly modify ditch bed soil profile depending on the occurrence of either deposition or erosion conditions; ii) long drying periods may favor the development of macroporal networks due to the growth of non-aquatic vegetation having deep root systems or due to rodents and worms galleries, iii) those ditches are frequently managed. Management of intermittently flooded ditches consists in mowing, burning, chemical weeding at least once a year and dredging once every 10 years (e.g., Levavasseur et al., 2014). Some of these management operations may favor the development of an O horizon while dredging on the other hand leads to the removal of organic matter-rich soils caused by the excavation of the 15 to 30 cm subsoil layer.

Accordingly, the objective of this study is to evaluate the specificity of ditch-bed materials as compared with bank materials through the characterization of their morphology and properties along a 2-dimensional intermittently flooded ditch cross-section. This evaluation of ditch materials specificity is based on a pedological characterization of bed and bank profiles, a description of active macroporosity networks based on dye tracing experiments, a characterization of sorption properties in each bed and bank horizon and a quantification of the preferential flow contribution to the total flow in each bed and bank horizon with 1D-displacement experiments and their inverse modeling providing estimations of the water transport properties. The displacement experiments set-up was designed to evaluate both components of the bi-dimensional patterns of seepage losses across the ditch profile from 1D soil cores sampled both vertically and horizontally in each horizon.

4.1.2. Materials and methods

4.1.2.1. Study site

The studied ditch is located near the outlet of the Roujan catchment (Herault, France). This 91.4 ha catchment is subjected to semi-arid Mediterranean climate characterized by scarce high intensity rainfall events (Andrieux et al., 1993). The specific precipitation patterns result in periodic flooding of ditches and quick fluctuation of the shallow water table (Dages et al., 2009). The high reactivity of the shallow groundwater leads to an alternation of downward and upward fluxes in ditch beds during a storm event (Dages et al., 2009). The ditch is densely vegetated and roots are present all along the soil profile until the deepest horizons (Fig. 4.1-1). The presence of rooted vegetation allows to classify ditch bed materials as soils (IUSS, 2014).

4.1.2.2. Experimental design

Soil properties characterization and core sampling along the profile

A trench of 3 m width and 1.50 m depth was excavated across the ditch in February 2014. A field characterization of the soil underlying the ditch bed revealed the presence of three specific horizons (0 to 7 cm, 7 to 40 cm and 40 to 60 cm depth) distinct from the neighboring bank materials and a fourth deep horizon with similar properties than the deep bank horizon with, however, increased redoximorphic and hydromorphic features (Fig. 4.1-2 & Table 4.1-1).

Bulk densities (ρ_b) of the 4 horizons underlying the ditch-bed and of the bank materials were measured by core sampling with 100 cm^3 cylinders. The ρ_b was determined as the ratio between the dry soil mass and the total core sampling volume. Samples of over 500 g were taken in each horizon for further laboratory characterization. Particle size distribution, pH, cation exchange capacity (CEC), organic carbon content (OC), oxalate extractable iron (FeOx) and aluminum (AlOx) oxides and calcium carbonate content ($CaCO_3$) were measured at the INRA-ARRAS laboratory (France) as reported in Table 4.1-1.

Figure 4.1-1: A: studied ditch near the outlet of the Roujan catchment. B*: soil profile underlying the ditch bed.* ***C****: core sampling.*

Two undisturbed soil cores were sampled per horizons in horizons 1, 2, 4 and in the banks (Fig. 4.1-2). Cores were sampled by gently pushing stainless-steel cylinders of 15 cm internal diameter and 20 cm height until the soil reached circa 5 cm from the cylinder top (Fig. 4.1-1). Soil was then excavated around the cylinders to allow undisturbed extraction of the monoliths. In order to characterize the anisotropy of downward *vs* lateral water and solute flow, the first series of monoliths was sampled vertically and the second horizontally (Fig. 4.1-2). The third horizon being too narrow for core sampling and having similar morphology and texture than the fourth horizon wasn't sampled for hydrodynamic properties measurements. After extraction the cores were stored at 4°C until tracer experiments.

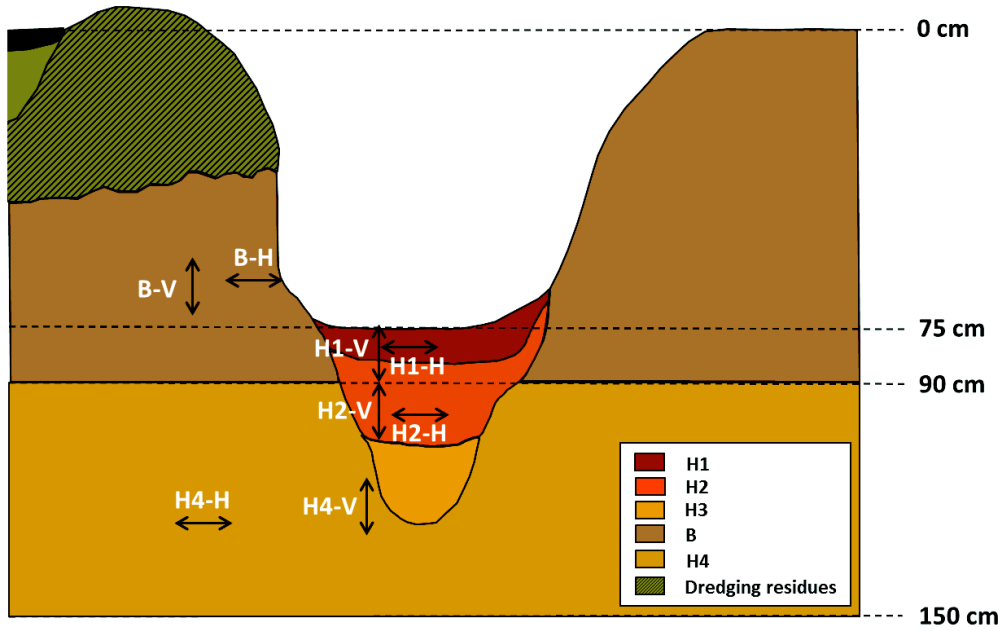


Figure 4.1-2: Soil profile of the ditch cross-section and core sampling scheme. *Double arrays represent core sampling locations within the soil profile. V and H represent the cores sampling axis being, respectively, vertical and horizontal.*

Tracer displacement experiments

Multiple tracer displacement experiments on the soil cores sampled vertically and horizontally in the horizons of ditch-bed and banks (Fig. 4.1-2) were performed to characterize the water flow patterns of these materials.

Bromide is only present at trace concentrations in the environment and rarely sorbs to soil particles (Flury and Wai, 2003), it was thereby selected as a conservative tracer for the displacement experiments. The fluorescent dyes uranine and sulforhodamine B are not naturally present in the environment and sorb to soil particles (e.g., Flury and Wai, 2003; Sabatini, 2000), they were thereby selected as non-conservative tracers for the experiments. The physico-chemical properties of the tracers are described in Table 4.1-2.

Stainless-steel grids with 6 mm diameter holes were sealed at the bottom of the columns to prevent soil losses during infiltration experiments but without disturbing water fluxes in the columns. Before tracer injections, the columns were gradually saturated by capillarity during 48h to prevent trapping of gas bubbles in soil porosity.

The solution of tracers used for the displacement experiments contained 800 mg l^{-1} of bromides (Br^-), 400 µg l^{-1} of sulforhodamine B (SRB) and 200 µg l^{-1} of uranine (UR) dissolved in tap water. Note that the analysis of reactive transport is beyond the scope of this paper. Therefore, the fluorescent dyes (SRB and UR) breakthrough data won't be described here. At the beginning of the displacement experiments, the saturated columns were manually ponded with 30 mm water height with the tracer solutions. This water height was chosen to mimic infiltration conditions on the Roujan catchment during intermittent floods. It corresponds to water depths commonly monitored in ditches during flood events with 1 month return period. The water height was kept constant all along the infiltration by adjusting the tracer solution supply. A total of 85 mm solution was supplied to the columns. The pore volumes ranged from 63 to 82 mm among the 16 columns. The volume of tracer solution supplied during the displacement experiment was thereby always higher than the pore volume of the columns. When the solution supply stopped, the decrease in water head was monitored during the remaining ponded water infiltration. Just after all the ponded solution was infiltrated the columns were ponded again with a constant head of 30 mm and the columns were flushed with 85 mm tap water following the same procedure. During the infiltration and flushing periods, 50 ml fractions of the percolates were collected in glass containers at the outlet of the columns. The timing of sample collection and their precise weighing allowed monitoring the outlet flowrate. The inlet flowrates were monitored by weighing the injection tank with 1 s time laps.

Bromide concentration in the percolate samples was measured with an ion specific electrode (Hanna Instruments, HI4002, Lingolsheim). Concentration values were cross validated with ion chromatography measurements in randomly selected samples. Good fit was found between data from the ion specific electrode and the ion chromatograph (data not shown). Electrical conductivity and pH were also measured in the percolate samples.

Dye tracing of the active macroporosity

Following the displacement experiments, dye tracing was performed on the columns to visualize and quantify the active macroporosity. The dye tracing experiments were also used to visualize the presence or absence of sidewall flow. The displacement experiments were validated when sidewall flow was absent or weak and discontinuous along the columns sides. On the contrary, when continuous sidewall flow was eventually detected along the columns sides, the corresponding displacement experiments were dismissed. A total of 8 columns, 1 per horizon and per direction (vertical/lateral) were validated based on dye staining experiments.

The infiltration conditions for dye tracing of the macroporosity were kept identical to those of displacement experiments as the fraction of macroporosity mobilized for percolation in structured soils is meant to vary with initial moisture and head water conditions (Sammartino et al., 2015; Vanderborght et al., 2002). The columns were thus saturated again by capillarity during 48h then 57 mm of the fluorescent dye sulforhodamine B at concentration 1 g l^{-1} was percolated through the columns with a constant head water of 30 mm. At a concentration of 1 g l^{-1}, the sorption sites of sulforhodamine B on soils from all horizons are saturated (Table 4.1-3) which guarantees a homogeneous staining among the columns. After percolation the columns were sliced into circa 2 cm height cross-sections. A marker was placed on the slices side to allow orientation and superposition of the 7 slices for a given column. The slices were then imaged in a dark chamber with homogeneous LED lightening (3800 °K) with a digital camera, equipped with a 28 mm lens, positioned 65 cm above the slice. The images resolution was 300 dpi which corresponds to a pixel size of 71 µm. Illumination and hue saturation of the raw images were corrected using the Nikon Capture NX2 software thanks to the grey and color scales positioned next to the column slices during the imaging. The images were then oriented so that the side markers of the different slices could be superimposed. The RGB channels were split and color thresholds were adjusted on the channels. The minimum/maximum thresholds applied for all images were 9/255, 118/253 and 4/255 for the R, G and B channels, respectively. The RGB channels were than merged again and the image binarized. Both bright and dark isolated pixels were removed using the 'Noise' function of the ImageJ software (Schneider et al., 2012), with a radius of 10 pixels, for white and black pixels successively. The respective areas of both bright and dark pixels relative to the total area of the column cross-section were calculated with ImageJ. The dark areas correspond to the stained areas on the columns cross-sections.

The volume of macroporosity mobilized during percolation relative to the total porosity (ω) was estimated from the dye coverage area. As dye diffusion in the matrix is limited due to short infiltration times, ω_i could be calculated for each column cross-sections (*i*) by multiplying the average dye coverage area per column slice (top and bottom coverage) by the slice height and by dividing by the total porosity (total volume of soil in the slice multiplied by the soil porosity). The average ω per column was also calculated as a geometric mean of the respective ωi from the 7 column slices (*i*).

Sorption properties of herbicides and dyes

Four molecules exhibiting contrasted properties, 2 herbicides (diuron and glyphosate) and 2 fluorescent dyes (uranine and sulforhodamine B) were selected to study the heterogeneity of

sorption properties along the ditch cross-section profile. Diuron was extensively used on the Roujan catchment for weed control in vineyards. After it was banned from the list of allowed active molecules in 2008 in France, it was replaced by the broad spectrum herbicide glyphosate. Both herbicides are still measured in the outlet ditch water of the catchment. Uranine and sulforhodamine B display transfer similarities with moderately hydrophobic herbicides in buffer zones and were thus used, in recent studies, as proxies to characterize herbicide fate in buffers materials (e.g., Durst et al., 2013; Lange et al., 2011). Glyphosate and diuron exhibit very different physico-chemical properties (Table 4.1-2) which may lead to contrasted sorptive patterns along the ditch soil profile. The fluorescent dyes, uranine and sulforhodamine B, have contrasted physico-chemical properties (Table 4.1-2) that differ from those of diuron and glyphosate. The sorptive patterns of both dyes along the ditch soil profile may thus be contrasted and potentially differ from those of diuron and glyphosate.

Table 4.1-2: Physico-chemical properties of pesticides (diuron and glyphosate) and of the fluorescent dyes (uranine and sulforhodamine B)

Properties		Glyphosate	Diuron	Uranine	Sulforhodamine B
Formula		$C_3H_8NO_5P$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$	$C_{27}H_{30}N_2O_7S_2Na$
Molecular mass	$g\ mol^{-1}$	169.1	233.1	376.3	580.7
Aqueous solubility at 20°C	$g\ l^{-1}$	10.5 to 12.0	0.42	25.0	70.0
Log Kow at pH 7		-4.1 to -3.2	2.7	3.9	1.3
pKa_1 – pKa_2 – pKa_3		2.2 – 5.5 – 10.2	13.2	8.7– 9.3	1.1 – 2.2

From ANSES 2015, FOOTPRINT 2015, ChemID 2015, Sabatini 2000 and chemicalize.org 2015

Herbicide adsorption parameters were assessed according to the procedure described in Dollinger et al. (2016) adapted from the OECD guidelines n°106 (OECD, 2000). Briefly, the soils were air-dried to a target humidity of 10 % then sieved at 2 mm. 10 ml of 14C-labelled pesticide's solutions with concentrations ranging from 5 to 1000 µg l^{-1} were equilibrated with respectively 1 and 2 g dry soil in centrifuge glass tubes for glyphosate and diuron adsorption experiments. Tubes were shaken for 24h and radioactivity was measured in the supernatant after centrifugation. Pesticide concentrations in soils were assessed by mass balance between initial and equilibrium concentrations. Both linear (Eq. 4.1-1) and Freundlich models (Eq. 4.1-2) were fitted to the experimental data.

$C_s = Kd\ C_w$ (Equation 4.1-1)

$C_s = Kf\ C_w^{\ n}$ (Equation 4.1-2)

$H = \frac{n_{des}}{n_{ads}}$ (Equation 4.1-3)

with C_s the amount of sorbed pesticides in the soil at equilibrium (µg kg^{-1}), C_w the equilibrium concentration in the supernatant (µg l^{-1}), *Kd* the linear sorption coefficient (l kg^{-1}), *Kf* (µ$g^{(1-n)}$ l^n kg^{-1}) and *n* the Freundlich coefficients, and H the apparent hysteresis index.

The detailed procedure for the determination of herbicide desorption parameters can also be found in Dollinger et al. (2016). Briefly, after 24h equilibration with a 100 µg l^{-1} pesticide solution, activity in the supernatant was measured and the residual supernatant was removed. An equivalent volume of fresh electrolyte was added and tubes were shaken again for 24h. Five successive desorption steps of 24h each were thus performed. The amount of pesticides sorbed to soils at each step was calculated by mass balance from radioactivity counting. Experimental data were fitted to Freundlich isotherms (Eq. 4.1-2). Hysteresis between adsorption and corresponding desorption isotherms were represented by the H parameter (Eq. 4.1-3), and was calculated as proposed by (Barriuso et al., 1994). Sorption is considered hysteretic when H<0.7 and the lower the H, the more irreversible the sorption is.

Adsorption and desorption coefficients of uranine and sulforhodamine B were measured with equivalent methods than for diuron and glyphosate. Adsorption coefficients were measured by equilibrating 10 ml of tracer solutions with respective concentrations of 25, 37.5, 50, 250 and 500 µg l^{-1} and 50, 75, 100, 500 and 1000 µg l^{-1} of uranine and sulforhodamine B, respectively, prepared in a 0.01 M $CaCl_2$ and 200 mg l^{-1} NaN_3 electrolyte solution, with 2 g of soil. The centrifuge tubes were shaken in dark containers to prevent photolysis of uranine for 24 h at 23 $\pm$ 2°C before centrifugation at 3000 rpm for 10 min. Aliquots of 1 ml were sampled from the supernatant solutions, and concentrations were quantified using luminescence spectroscopy (Xenius Safas, Monaco, France) according to the method described by Lange et al. (2011). The amounts of tracers in the materials were calculated from the concentration difference between the initial and supernatant solutions. Adsorption isotherms were represented by both linear (Eq. 4.1-1) and Freundlich models (Eq. 4.1-2).

Desorption coefficients of uranine and sulforhodamine B were measured according to the same procedure than for diuron and glyphosate but for initial concentrations of 250 µg l^{-1} uranine and 500 µg l^{-1} sulforhodamine B.

4.1.2.3. Inverse modelling of transport properties

Selected water flow and transport equations

Water flow and transport experiments were simulated using HYDRUS-1D (Simunek et al., 1998, 2003) that solves the Richards and convection-dispersion equations. The classical formalism of the Richards equation assuming homogeneous flow pathways, the dual-porosity model with mobile and immobile compartment and the dual-permeability model considering two mobile compartments, one being fast, were successively used to simulate the displacement experiment. However, only the dual-permeability model was efficient for all the columns (except one) and is considered in this paper. Equations of dual-permeability model are briefly reviewed below. For more details on equilibrium and nonequilibrium formalisms, see for example Simunek and Van Genuchten, (2008) or Köhne et al. (2009).

The flow equations in the fast compartment and in the slow, matrix compartment are given by:

$$\frac{\partial \theta_f(h_f)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K_f(h_f)\left(\frac{\partial h_f}{\partial z}+1\right)\right] - S_f(h_f) - \frac{\Gamma_w}{\omega} \qquad \text{(Equation 4.1-4a)}$$

$$\frac{\partial \theta_m(h_m)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K_m(h_m)\left(\frac{\partial h_m}{\partial z}+1\right)\right] - S_m(h_m) - \frac{\Gamma_w}{1-\omega} \qquad \text{(Equation 4.1-4b)}$$

where subscript *f* and *m* respectively refers to the fast macroporal compartment and the slow matrix compartment, θ is the water content [$L^3.L^{-3}$], h is the pressure head [L], $K(h)$ is the unsaturated hydraulic conductivity function, S is a sink or source term [T^{-1}], ω is the ratio of the volumes of fast macroporal compartment and the total soil system (dimensionless) and Γ_w is the transfer rate between the two compartments [T^{-1}]. The water retention curve $\theta(h)$ and the unsaturated hydraulic function $K(h)$ are defined for both compartments using the van Genuchten model (van Genuchten, 1980). $K(h)$ is described as the product of the relative hydraulic conductivity function *Kr* (dimensionless) and the saturated hydraulic conductivity *Ks* [$L.T^{-1}$].

The transport equations associated with dual-permeability formulation for water flow are based on the classical convection-dispersion equation for both the fast macroporal compartment and the slow matrix compartment completed with an exchange term between the two compartments:

$$\frac{\partial \theta_f c_f}{\partial t} + \rho\frac{\partial s_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_f D_f \frac{\partial c_f}{\partial z}\right) - \frac{\partial q_f c_f}{\partial z} - \phi_f - \frac{\Gamma_s}{\omega} \qquad \text{(Equation 4.1-5a)}$$

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \rho\frac{\partial s_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta_m D_m \frac{\partial c_m}{\partial z}\right) - \frac{\partial q_m c_m}{\partial z} - \phi_m + \frac{\Gamma_s}{1-\omega} \qquad \text{(Equation 4.1-5b)}$$

$$\Gamma_s = \omega_{\mathrm{dp}}(1-\omega)\theta_m\left(c_f - c_m\right) + \Gamma_w c^* \qquad \text{(Equation 4.1-5c)}$$

Where *c* is the solute concentration [M L^{-3}], *s* is the sorbed solute concentration [M M^{-1}], ρ is the bulk density [M L^{-3}], *D* is the dispersion coefficient accounting for both molecular diffusion and hydrodynamic dispersion [L^2 T^{-1}], *q* is the darcian flux [L T^{-1}] ϕ is a sink-source term [M L^{-3} T^{-1}], Γ_s is the mass transfer term for solute between the macroporal and the matrix compartments [M L^{-3} T^{-1}] and c^* is equal to c_f for $\Gamma_w > 0$ c_m for $\Gamma_w < 0$.

Inverse optimization approach

An inverse modeling approach was adopted to reproduce the displacement experiment. The 0.15 m-soil profile was densely discretized with 101 nodes to facilitate numerical convergence. An initial hydrostatic equilibrium with a zero-pressure was considered and a variable head corresponding to the water level fluctuation at the top of the soil column was imposed as top boundary condition. The following parameters were fitted against total soil column porosity, cumulative water outflows heights and bromide concentrations at the outlet of the soil column: $\theta s_m, \theta s_f, Ks_m, Ks_f, \omega, Disp_m, Disp_f, \omega_{\mathrm{dp}}$ with θs and θr respectively the saturated and residual soil water content and *Disp*, the dispersion coefficient [L].To avoid local minimum, the stability of the fitted parameter set estimated was evaluated using different sets of initial parameters, including the estimated sets themselves. The other hydrodynamic parameters were set according to their textural composition and their bulk density using Rosetta (Schaap et al., 2001), except θr_f that was set to zero. Note however that since the soil column remained saturated during the whole experiment, the van Genuchten parameters alpha, *n* and *l* were not sensitive. The Bromide diffusion coefficient was fixed to 1.67 10^{-9} $m^2.s^{-1}$.

4.1.3. Results and discussion

4.1.3.1. Heterogeneity soil physico-chemical and sorption properties along the ditch soil profile

Heterogeneity of soil physico-chemical properties

The succession of ditch soil horizons delimited from field observation of soil properties (Fig. 4.1-2) is characterized by a gradual texture change with an enrichment of silt and fine particle size fractions

with depth (Table 4.1-1). The 2 upper horizons are weakly structured whereas structuration is marked for the deeper horizons with similar structure than for the banks materials.

The 3 upper horizons have probably formed subsequently to the ditch creation (Dages et al., 2015). The contours of the 3 upper horizons specific to the ditch-bed (H1, H2 and H3, Fig. 4.1-2) thus likely delimit the section of the original ditch. Indeed the enrichment in sand and silt fractions of horizons 1 and 2 compared with the deepest horizon or bank soil and their stratified structure indicates that they were formed by deposition of field eroded particles during successive flood events (e.g., Vaughan et al., 2008). Horizon 3 has textural and structural properties intermediate between the 2 upper horizons and the deepest horizon (horizon 4), situated below the original ditch limits. Horizons 1 and 2, more recent than horizon 3 are consequently less structured. The deepest horizon, namely horizon 4, situated below the original ditch limits, is anterior to the ditch creation and extends from the ditch bottom to the banks (Table 4.1-1). This horizon is affected in the vicinity of the ditch by the hydrological functioning of the ditch and by the root systems of ditch vegetation (Fig. 4.1-1).

The shallow bank and horizon 4 materials have very similar physico-chemical properties (Table 4.1-1) although the shallow bank materials (horizon B) have slightly greater organic carbon content. Being closer to the ditch surface, the shallow bank materials have a higher root density than horizon 4. The root density indeed decreases with the distance from ditch surface.

Along the soil profile below the ditch surface, an increasing gradient of $CaCO_3$ and consequently of pH is noticeable whereas organic carbon content decreases. The 2 upper soil horizons underlying the ditch bed contain from 1.5 to 2 times more organic carbon than the bank material which is consistent with the observations of Vaughan (2008) and Needelman (2007b). The observations of Vaughan (2008) were conducted on drainage ditches characterized by perennial flow. In these conditions they observed the formation of an O horizon at the surface of the profile. In contrast, at our study site, probably due to the regular management of the ditch including dredging operations, no O horizon had formed in the ditch bed.

The increasing gradient of FeOx, AlOx and $CaCO_3$ along the profile indicate the dominance of downward fluxes in the ditch bed inducing leaching of salts and oxides (Ruppert et al., 2014; Vaughan et al., 2008). Moreover, the presence of hydromorphic features in the deepest horizons of the ditch bed (Table 4.1-1) indicates that these soil layers are regularly saturated which differs from the 2 upper horizons.

Table 4.1-1: Physico-chemical properties of ditch-bed and banks materials

Horizon	Depth	Structure	Texture class	Sand	Silt	Clay	OC	CEC	pH	FeOx	AlOx	$CaCO_3$	ρ_b
	cm			*%*	*%*	*%*	*%*	*cmol kg^{-1}*		*g kg^{-1}*	*g kg^{-1}*	*g kg^{-1}*	*g cm^{-3}*
H1	0 -7[a]	Stratified	Loam	35.90	39.10	25.00	1.58	12.50	8.44	1.37	1.41	150.00	1.25
H2	7 - 40[a]	Granular	Loam	40.30	33.10	26.60	1.56	12.10	8.54	1.29	1.33	160.00	1.26
H3	40 - 60[a]	Stratified and subangular blocky – hydromorphic features	Clay loam	10.40	56.70	32.90	1.17	14.00	8.59	1.67	1.59	248.00	1.21
H4	90 -120[b]	Polyhedral blocky – hydromorphic and redoximorphic features	Clay loam	4.70	58.50	36.80	0.73	14.40	8.63	1.64	1.63	285.00	1.48
B	35 - 90[b]	Polyhedral subangular blocky – hydromorphic features	Clay loam	7.70	57.20	35.10	0.96	14.20	8.71	1.83	1.65	247.00	1.26

a: soil depth relative to ditch bottom, b: soil depth relative to neighboring field's surface

Table 4.1-4: Hydrodynamic properties of ditch soil horizons

Columns	θr_m	θs_m	Ks_m	θs_f	Ks_f	ω	$Disp_m$	$Disp_f$	θs_{Tot}	Ks_{Tot}	θs	relative contribution of preferential flow
	$m^3\ m^{-3}$	*$m^3\ m^{-3}$*	*$m\ s^{-1}$*	*$m^3.m^{-3}$*	*$m\ s^{-1}$*	*-*	*m*	*m*	*$m^3\ m^{-3}$*	*$m\ s^{-1}$*	*$m^3\ m^{-3}$*	*%*
H1-V	0.075	0.41	$1.35\ 10^{-5}$	0.367	$1.13\ 10^{-4}$	0.17	0.1	0.07	0.40	$3.04\ 10^{-5}$	0.48	63.2
H1-H	0.075	0.45	$2.26\ 10^{-5}$	0.450	$3.79\ 10^{-4}$	0.10	0.23	30	0.45	$5.82\ 10^{-5}$	0.5	65.1
H2-V	0.077	0.55	$4.91\ 10^{-5}$	0.440	$5.98\ 10^{-4}$	0.22	0.1	0.1	0.52	$1.7\ 10^{-5}$	0.51	77.5
H2-H**	0.077	0.49	$1.18\ 10^{-5}$	0.430	$3.0\ 10^{-4}$	0.10	0.03	25.84	0.48	$3.99\ 10^{-5}$	0.51	73.3
H4-V	0.092	0.40	$1.08\ 10^{-6}$	0.300	$9.80\ 10^{-5}$	0.06	0.1	0.47	0.39	$6.90\ 10^{-6}$	0.42	85.3
H4-H	0.092	0.40	$1.08\ 10^{-6}$	0.300	$9.80\ 10^{-5}$	0.07	0.1	0.47	0.39	$7.86\ 10^{-6}$	0.42	87.2
B-V	0.093	0.55	$3.01\ 10^{-5}$	0.150	$3.07\ 10^{-4}$	0.10	0.13	0.5	0.46	2.3410^{-5}	0.48	53.1
B-H	0.093	0.45	$8.95\ 10^{-6}$	0.492	$7.76\ 10^{-5}$	0.21	0.27	24.25	0.51	3.0210^{-5}	0.48	69.7

*θr_F always = 0 ; ** saturated water content of immobile compartment : θs_{IM} = 0.35*

In sum, the different soil layers of the ditch profile are greatly heterogeneous in terms of textural, structural and chemical properties. This heterogeneity is particularly pronounced between the 2 upper horizons of ditch bed and the deepest bed or the bank horizons which highlights the specificity of ditch materials with regard to neighboring field materials in terms of physico-chemical properties.

Pesticide and tracer sorption heterogeneity along the ditch soil profile

Heterogeneities of dyes and herbicides sorption properties along the 2D ditch profile are presented in Table 4.1-3. The 2 upper ditch horizons exhibit the greatest diuron adsorption and lowest desorption capacities whereas adsorption on the deeper bed horizons and banks materials is weak and greatly reversible. The same trend was observed for uranine but adsorption coefficients of uranine are slightly lower than those of diuron and the desorption hysteresis is weaker. Linear adsorption coefficients of glyphosate on ditch soils are 10 to 150 times greater to those of diuron or uranine and desorption hysteresis are significant for all horizons (Table 4.1-3). Greater adsorption coefficients are measured on soil horizons enriched in clay content and with higher cation exchange capacity except for horizon 2 which exhibits the greatest adsorption coefficient and the weakest desorption hysteresis. Adsorption of sulforhodamine B on ditch soils is 5 to 100 times greater than diuron or uranine adsorption coefficients and approximately 2 times lower than glyphosate adsorption coefficients. Sulforhodamine B desorption hysteresis is weaker than that of glyphosate and is only significant for materials from horizons 2 and 3 (Table 4.1-3). Greater adsorption coefficients are measured on soil horizons enriched in clay content and with higher cation exchange capacity just like for glyphosate.

Organic matter constitutes preferential sorption sites in soils for hydrophobic molecules like diuron and uranine (Weber et al., 2004; Dollinger et al., forthcoming) whereas the hydrophilic herbicide glyphosate sorbs mainly on the mineral fraction of soils by complex formation with soil cations (Dollinger et al., 2015b; Vereecken, 2005). Sulforhodamine B hydrophobicity is intermediate between glyphohsate and diuron or uranine and sorbs both on the organic and clay fractions of soils (Dollinger et al., forthcoming).

A progressive decrease in diuron adsorption coefficients along the profile is thereby consistent with the organic carbon content decrease (Table 4.1-1 and 4.1-3). Uranine is slightly more hydrophobic than diuron but is negatively charged above pH 8.7 which drastically decreases its hydrophobicity (Table 4.1-2). For all soil horizons of the ditch bed and bank, pH is lower or equal to 8.7. Since uranine

is then mostly under neutral hydrophobic form, its interactions with soil particles are mainly hydrophobic interactions with soil organic carbon like for diuron in this experiment. A progressive decrease in uranine adsorption coefficients along the profile is thereby consistent with the organic carbon content decrease (Table 4.1-3). Sulforhodamine B is more polar than diuron and uranine but less than glyphosate (Table 4.1-2). For the range of soil pH of the ditch soils, sulforhodamine B is always negatively charged like glyphosate which explains the similarity of sorption properties between the 2 molecules.

Table 4.1-3: Sorption coefficients of diuron and glyphosate on ditch soils

Molecule	Horizon	Kf_{ads} $\mu g^{(1-n)} l^n kg^{-1}$	n_{ads} -	Kd_{ads} $l\ kg^{-1}$	Kf_{des} $\mu g^{(1-n)} l^n kg^{-1}$	n_{des} -	H -
Diuron	**H1**	14.79	0.83	5.17	114.66	0.32	0.39
	H2	10.57	0.82	3.52	118.74	0.25	0.31
	H4	4.12	0.81	1.49	114.31	0.09	0.97
	B	4.49	0.84	1.86	110.58	0.12	0.98
Glyphosate	**H1**	77.60	0.93	51.69	675.64	0.14	0.15
	H2	165.24	0.96	129.86	533.29	0.36	0.37
	H4	124.36	0.91	75.38	505.00	0.29	0.32
	B	157.66	0.94	109.90	666.99	0.28	0.29
Uranine	**H1**	18.46	0.57	1.56	99.44	0.23	0.40
	H2	19.68	0.48	0.93	46.70	0.33	0.68
	H4	31.70	0.27	0.72	0.31	0.96	3.62
	B	24.60	0.34	0.75	0.43	1.15	3.32
Sulforhodamine B	**H1**	184.69	0.55	23.86	224.81	0.41	0.74
	H2	185.20	0.70	56.79	542.64	0.31	0.44
	H4	162.77	0.80	83.88	668.46	0.27	0.33
	B	271.76	0.55	51.31	273.82	0.44	0.81

The sorption of herbicides and dyes on soils depends both on the physico-chemical properties of the molecule and of the soils (e.g., Weber et al., 2004). The heterogeneity of the soil physico-chemical properties observed along the ditch soil profile (Table 4.1-1) thus results in heterogeneities of the herbicides and dyes sorption (Table 4.1-3). Independently of the physico-chemical properties of molecules, herbicides or fluorescent dyes, sorption coefficients are very heterogeneous along the soil profile. Generally, sorption capacities of the upper soil horizons underlying the ditch bed are greater than those of the deeper bed horizons or of bank soils except for ionisable compounds with low hydrophobicity like sulforhodamine B.

4.1.3.2. Heterogeneity and anisotropy of poral structure and water pathway

Active macroporosity

The dye staining of the soil cores evidenced the presence of macroporosity at least connected with the top of the soil column, later called active macroporosity (ω), with patterns differing among horizons (Fig. 4.1-3). The columns sampled in horizon 1, 2 and horizontally in the banks exhibited the greatest fraction of active macroporosity (Fig. 4.1-3 and 4.1-4) with ω varying between 10 and 30 %. For the columns sampled further away from the ditch surface (H4-V, H4-H and B-V), the fraction of active macroporosity was less than 10 % (Fig. 4.1-4).

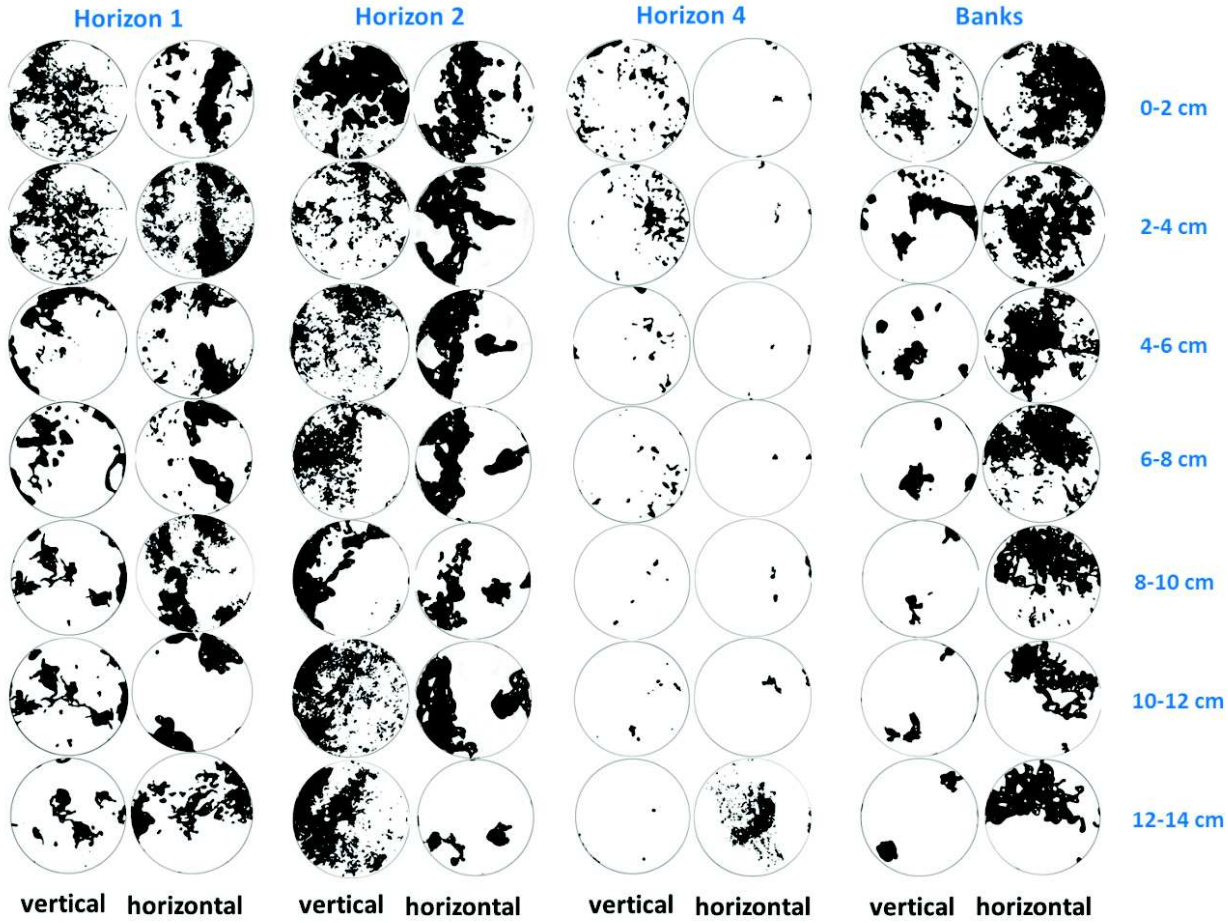


Figure 4.1-3: Imaging of preferential flow patterns within the soil columns

Roots were found to be the main source of macroporosity in most horizons as most stained areas were surrounding living or decayed root channels. However, not all living or decayed root channels were stained. Roots were present all along the profile but with denser networks near the ditch

surface (Fig. 4.1-1). The numerous snail shells present in horizon 2 are likely to be responsible for greater active macroporosity than in horizon 1.

For a given soil horizon, dye patterns in the vertical and horizontal columns are contrasted (Fig. 4.1-3). This evidences anisotropy of active macroporosity for lateral *vs* downward fluxes. This anisotropy is particularly pronounced in the bank horizon (Fig. 4.1-3) but this is probably a consequence of the core sampling location (Fig. 4.1-2). Indeed the horizontal column was sampled directly near the ditch surface whereas the vertical one was sampled about 30 cm away from the ditch surface where the root density is lower (Fig. 4.1-2).

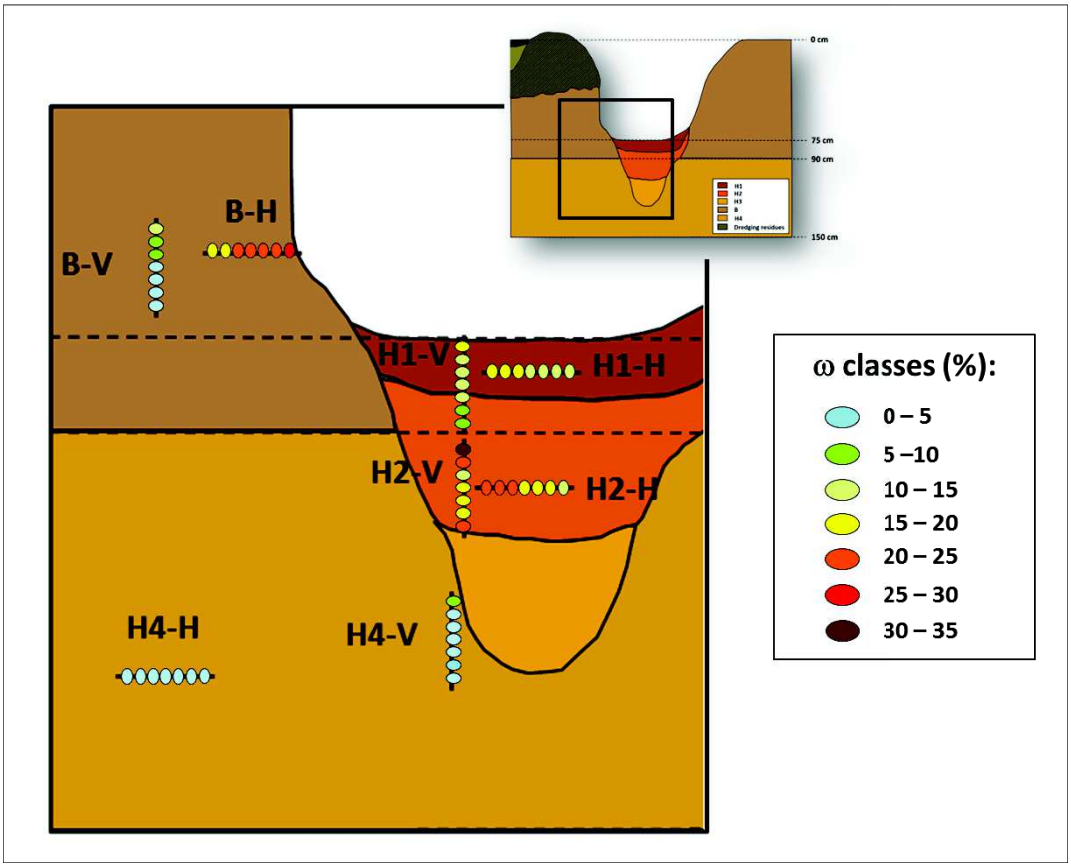


Figure 4.1-4: Macroporosity fractions measured in the different cross-sections of the soil columns by dye tracing.

Moreover, within each column the variation of the fraction of active macroporosity, ω, among the 7 serial soil sections is limited which confirms the relevance of the delimitations of the soil horizons in which the cores were sampled (Fig. 4.1-4). The column H2-V is an exception with ω being about 30 %

for the top cross-section, then dropping to 15 % for the third cross-section and then rising again to 25% until the bottom cross-section (Fig. 4.2-4). This is probably a consequence of the numerous snail shells unevenly distributed along the core. A progressive decreasing trend of ω from the top to the bottom cross-sections was generally observed for all columns (Fig. 4.2-4).

Water pathways

Figure 4.1-5 shows the percolation fluxes and the succession of bromide concentrations measured during displacement experiments at the column outlets expressed as a ratio of outlet to inlet concentrations. Percolation fluxes range from very large values ($2.2\ 10^{-4}$ m. s^{-1} for H2-V) to small ones ($9.7\ 10^{-6}$. s^{-1} for H4-H). There is no systematic difference in the percolation flux values neither according to the direction of the sampling nor according to the horizon, exception made of the deepest horizon that appears to be significantly the less conductive. In accordance with the macroporal features presented above, bromide breakthrough curves evidenced significant preferential flow contributions for every soil columns even in those with very small measured outflows. Indeed, for most displacement experiments bromide was already detected within the first leachate fraction. Moreover, bromide concentration reached half of the injected concentration value largely before the percolation of one poral volume.

Merging information provided by both bromide breakthrough curves and 2D slices of serial soil sections allow drawing hypothesis about the soil macroporosity topology. Two shapes of breakthrough curves may be distinguished (Fig. 4.1-5). For soil columns H4-V and H4-H the breakthrough curves shapes are characterized by a sharp initial concentration rise followed by a plateau with concentration values being close to the injected concentration value, then a sharp concentration drop at the beginning of the flushing step followed by a long tailing until concentration reached values close to zero. The soil structure of these samples has a reduced fraction of macroporosity, and the observed dynamic of bromide transfer corresponded to high connectivity of the porosity. So in that situation fast flow occurs even in a reduced fraction of the porosity leading to the soil matrix bypass. For soil columns H1-V, H1-H, H2-V, H2H and B-H, the bromide concentrations progressively increased until the injection of clear water began. Maximal concentrations reached ranged from 77 to 94% of the injected concentration indicating that old water is still leached. Bromide concentrations decrease with flushing in two steps. First a rather fast decrease immediately after flushing begins, followed by a tailing phase with a slower decrease. Concentrations did not decreased down to 0. The related soil structure of theses soil samples exhibits a relatively high

fraction of macroporosity, that is less connected compared to the latter soil samples. In this case fast flow is also due to a conductive soil matrix related to the loamy soil texture. Breakthrough curve and macroporosity fraction of the B-V column have intermediate patterns between these two groups.

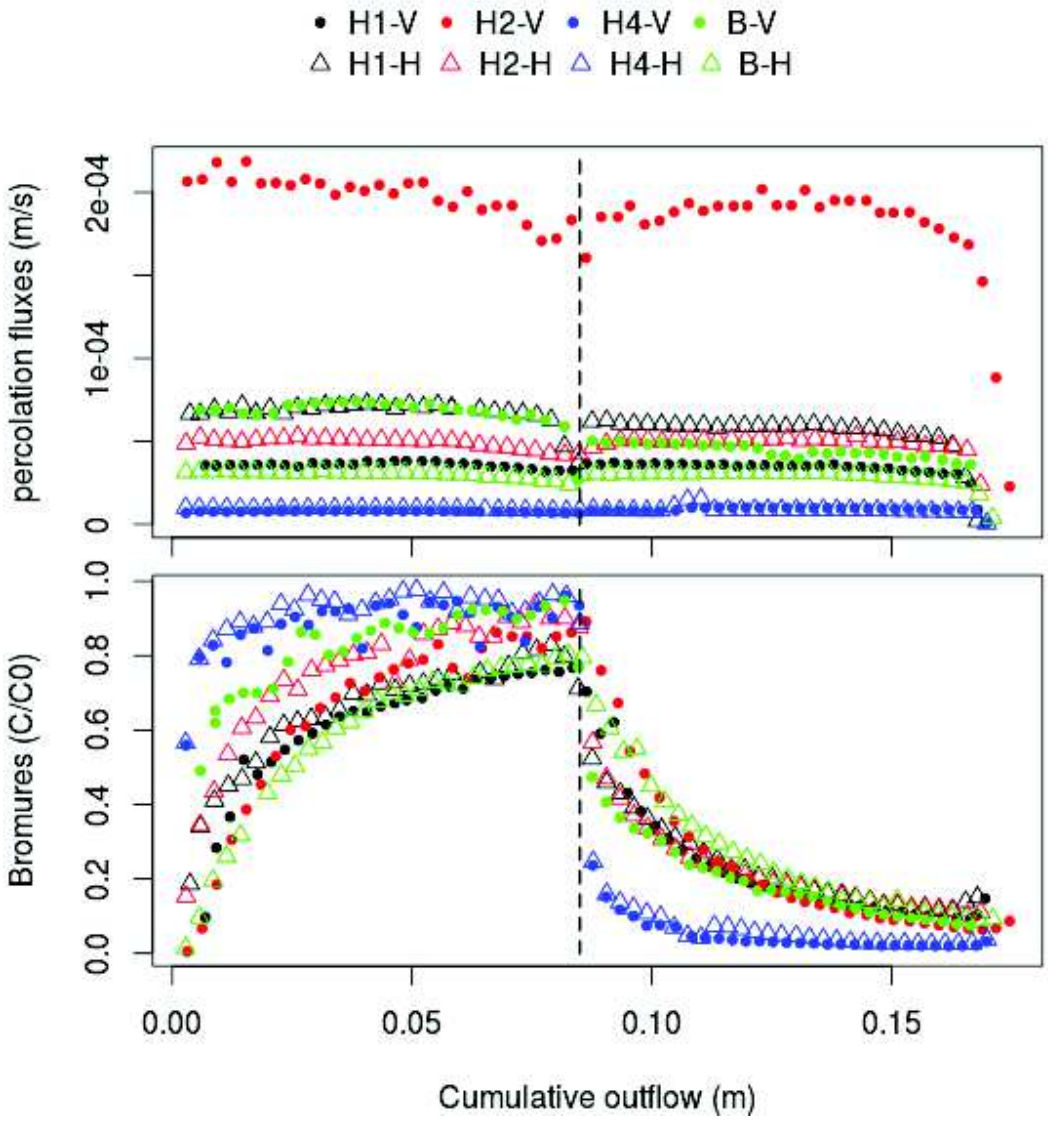


Figure 4.1-5: Hydrograph and bromide breakthrough curves.

The inverse modeling procedure allows an independent estimation of the flow mechanisms and the soil hydrodynamic properties. Based on this modelling approach, dynamic of water flow and related soil structure properties were thus also investigated. All the displacement experiments were satisfactory simulated using a dual-permeability model except the H2-H for which a dual-

permeability model with a mobile-immobile conceptualization of the matrix compartment was needed. For each set of parameters allowing a good reproduction of water flow, bromide leaching pattern and to a less extent the measured porosity (Table 4.1-4) lead to an estimation of the fraction of macropore (ω) consistent with the one obtained with the 2D slices of serial soil section analysis (Fig. 4.1-6). This reinforces the confidence in the obtained parameters, despite the equifinality issue inherent to the large number of fitted parameters. The main interest of the modeling results is the opportunity to estimate the contribution of fast flow to the global outflow. This contribution is large, from 53 to 87% (Table 4.2-4), and is more likely due to the macropore sizes or to the conductivity of the matrix than to the abundance of macropores (represented by ω). Indeed, globally the less the matrix is conductive, the higher is the contribution of fast flow to the outflow, even when only very few macropores exist (e.g. columns H4, with ω less than 0.1).

Therefore, both interpretations of simulation and analysis of experimental data converge to distinguish two types of soil structure, implying various types of fast water transfer either through a well-connected macroporosity or through a conductive soil matrix porosity.

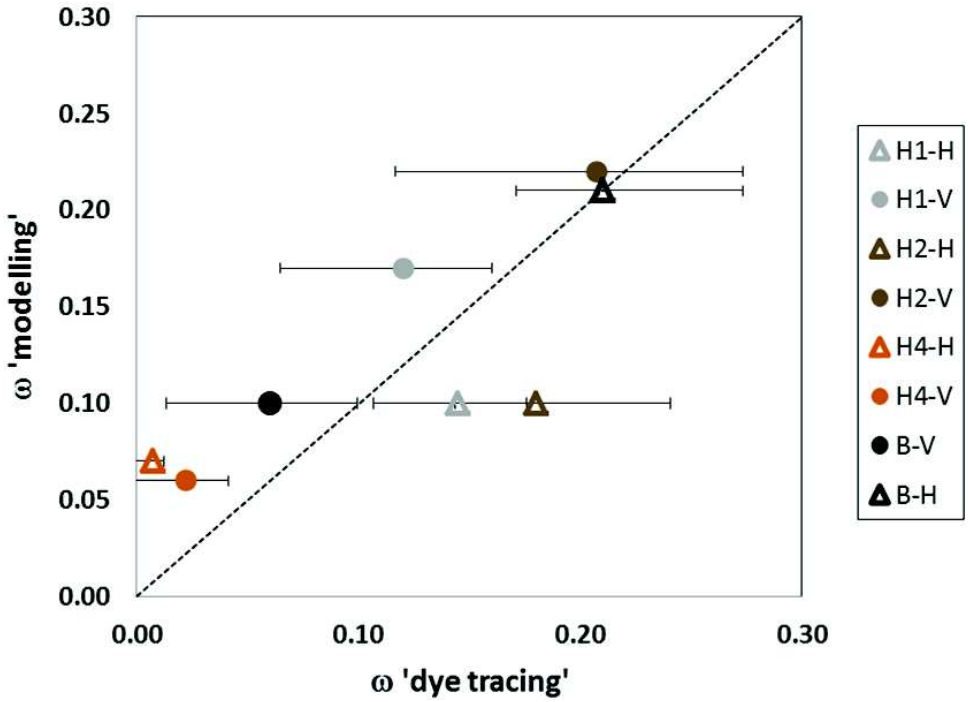


Figure 4.1-6: Correspondence of simulated and measured effective macroporosity fractions. The error bars represent the minimal and maximal ω among the 7 cross-sections of a given soil column.

4.1.4. Conclusions

Four horizons under the ditch bed and two horizons in the banks were delimited in a 2 dimensional ditch cross-section profile based on field observations and laboratory measurements of soil material physico-chemical properties. The stratified structure and enrichment in coarser particle size fractions in the three upper bed horizons confirmed that they were formed subsequently to the original ditch creation by deposition of field eroded particles. These 3 horizons were found to have morphology and properties contrasted from the neighboring bank horizons as initially supposed. The two upper bed horizons being however more recent than the third are consequently less structured and their physico-chemical properties are more contrasted compared with bank materials that are enriched in finer particle size fractions and are well structured.

A great contrast of herbicide and dye tracer sorption properties was observed among bed and banks materials. This was attributed to the contrasted physico-chemical properties among these materials. Indeed, the specific ditch-bed horizons are characterized by a greater organic carbon contents but lower clay, iron and aluminum oxides and calcium carbonates contents than the bank and depper ditch horizons. Organic matter constituting preferential sorption sites in soils for hydrophobic molecules such as diuron and uranine, their sorption is consequently greater and less reversible on the two upper bed materials than on the bank materials. In contrast, more hydrophilic molecules like glyphosate or sulforhodamine B sorb preferentially on the mineral fraction so their sorption is greater and less reversible on the bank materials and deepest bed materials then on the two upper bed materials. Thereby the supposed greater sorption capacity of ditch-bed materials is verified for hydrophobic molecule but is not generalizable to all types of pesticide.

The heterogeneity and anisotropy of water flow patterns along the ditch profile and their relation with soil macroporosity were evidenced by bromide displacement experiments and dye staining of the active macroposity performed on undisturbed soil cores sampled vertically and horizontally in the horizons of the ditch cross-section profile. These experiments evidenced the presence of preferential flow occurring through the soil active macroporosity in all columns but with patterns varying among horizons or sampling axis. Root channels were found to be the main constituent of the active macroporosity in each column. The columns sampled near the ditch surface were found to have greater active macroporosity than the columns sampled further away in the bank and deep bed horizons which is consistent with a root density decrease with the distance from the ditch surface. The specific micro-relief of ditches generates 2D water flow across ditch bed and banks with patterns

emphasized by the 2D structure of the macroporal network, which, in itself, induces 2D water flow in ditch soils. Water flows may thereby occur both in ditch bed and in ditch banks and in both vertical and lateral directions. Bank materials and deep ditch-bed materials show a lower vertical conductivity than the specific ditch-bed horizons which may restrict the global surface to groundwater flow exchanges.

The relative contribution of preferential flow to the global water flow was always higher than 53% and resulted in quick water transfer, which, in case of pesticide loaded water, may lead to groundwater contamination. Indeed, preferential flow induces quick transfer of water and solutes with most fluxes bypassing the soil matrix therefore reducing the retention capacities of soils. The major contribution of preferential flow to global water flow thereby claims for a joint characterization of hydrodynamic and sorption properties to evaluate the potential of ditch soils to regulate water quality in cropped catchments.

4.2 Mesure et modélisation des transferts de solutés réactifs dans les sols des fonds de fossés

4.2.1 Introduction

L'analyse des propriétés des sols et notamment de leurs propriétés hydrodynamiques dans les différents horizons composant le fond et les parois d'un fossé de Roujan (Section 4.1) a mis en évidence la présence d'écoulements préférentiels dans tous les horizons. Ces écoulements préférentiels dans la macroporosité du sol génèrent une percolation rapide des flux d'eau et de solutés qui court-circuitent pour majorité la matrice du sol (Köhne et al., 2006a; Pot et al., 2005; Vanderborght et al., 2002). Le non-équilibre physique lié aux écoulements préférentiels est susceptible de limiter la sorption de pesticides dans les sols en raison d'une diffusion dans la matrice très réduite et par conséquent d'un nombre beaucoup plus limité de sites de sorption (e.g., Köhne et al., 2006; Vanderborght et al., 2002). De plus, la percolation rapide induite par les écoulements préférentiels limite le temps de contact des pesticides avec le sol et peut donc générer des phénomènes de non-équilibre chimique pour des molécules ayant des cinétiques d'adsorption relativement lentes (e.g., Köhne et al., 2006; Pot et al., 2005; Vanderborght et al., 2002). De la combinaison de non-équilibres physique et chimique, ayant tous deux pour effet de limiter la sorption des pesticides, résulte une rétention des pesticides souvent inférieure à ce qui peut être déduit des tests de sorption en batch (Köhne et al., 2006a).

Les objectifs de ce chapitre sont donc i) d'identifier quels modèles de sorption (équilibre ou non-équilibre chimique) permettent de représenter les transferts et la rétention de solutés réactifs dans les sols de fond de fossés et ii) d'évaluer la possibilité de simuler les transferts des traceurs réactifs à partir des coefficients de sorption mesurés en batch et en conséquence de simuler les transferts des différents herbicides à partir de leur propres coefficients de sorption.

Les pesticides, en raison de propriétés physico-chimiques spécifiques, ont des affinités et des cinétiques de sorption sur les sols parfois très contrastées (Chapitre 3). L'influence du non-équilibre physique et chimique sur les processus de sorption lors des transferts préférentiels dans les sols est donc susceptible de varier selon les pesticides. Les mesures directes, à l'aide d'expérimentations sur colonne, des transferts et de la rétention de plusieurs pesticides dans les différents horizons d'un profil de sol de fond de fossé ont un coût très élevé. En raison du coût et du temps nécessaires à

l'analyse des pesticides dans les éluats de colonnes de sols, des traceurs réactifs sont parfois utilisés comme proxies de pesticides pour étudier les effets des phénomènes de non-équilibres physique et chimique et caler les modèles de transfert de pesticides dans les sols structurés (e.g., Durst et al., 2013; Vanderborght et al., 2002). C'est ce que nous faisons ici en utilisation les traceurs fluorescents uranine (UR) et sulforhodamine B (SRB). L'UR et la SRB ont tendance à se sorber sur les sols avec une intensité et des cinétiques contrastées (Annexe D). Les cinétiques d'adsorption de l'UR sur les sols sont généralement plus rapides que celles de la SRB mais l'adsorption de la SRB est plus forte que celle de l'UR. De plus, l'affinité de l'UR pour les sols est équivalente à celle des herbicides isoproturon et diuron alors que la SRB a une affinité pour les sols similaire à celle de l'herbicide glyphosate (Annexe D). L'UR et la SRB constituent donc des traceurs réactifs idéals pour appréhender les phénomènes de non-équilibre physique et chimique lors de la percolation de solutés réactifs, tels que les herbicides, dans les sols de fonds de fossés. Les expérimentations d'infiltration de traceurs réactifs dans des colonnes de sol permettent également d'évaluer la possibilité de simuler les transferts et la rétention d'herbicides dans ces sols à partir de coefficients de sorption cinétiques ou à l'équilibre mesurés en batch au laboratoire. En effet, si la modélisation des transferts d'UR et SRB à partir des coefficients mesurés en batch permet de reproduire les chémogrammes expérimentaux pour l'ensemble des colonnes prélevées horizontalement et verticalement dans les différents horizons du fond et des berges du fossé il est alors possible de simuler les transferts et la rétention, dans ces colonnes, des 3 herbicides, diuron, isoproturon et glyphosate à partir de leur propres coefficients de sorption.

4.2.2 Matériel et méthodes

4.2.2.1. Acquisition des chémogrammes des traceurs réactifs

Comme évoqué dans la section 4.1, les traceurs fluorescents, uranine (UR) et sulforhodamine B (SRB) ont été injectés conjointement avec les bromures lors des expérimentations d'infiltration sur les colonnes de sol prélevées horizontalement et verticalement dans les 4 horizons spécifiques du fond et des berges d'un fossé de Roujan. A l'issue des expérimentations d'infiltration, les concentrations des deux traceurs ont été mesurées par spectrométrie à fluorescence X dans les éluats des colonnes prélevés pendant les phases d'injection et de rinçage par fractions de 50 ml (Section 4.1).

3 aliquotes de 200 µl ont été prélevés dans chaque éluat puis analysés au spectromètre à fluorescence x (Xenius, Safas, Monaco) selon la méthode de Lange et al. (2011). Cette méthode permet d'analyser simultanément les deux traceurs fluorescents car les couples longueur d'onde d'émission/longueur d'onde d'analyse sont distincts pour les deux molécules (Durst et al., 2013; Lange et al., 2011). Afin de s'affranchir de l'effet matrice (pH, matière organique dissoute, matières en suspension) des solutions des différents sols, pouvant moduler les valeurs de concentrations lors de l'analyse des traceurs fluorescents, une calibration individuelle a été réalisée pour chacune des 8 colonnes. Pour chacune des 8 colonnes, les 7 solutions de calibration de concentrations croissantes entre 5 et 500 µg l^{-1} pour l'UR et 10 et 1000 µg l^{-1} pour la SRB ont ainsi été réalisées à partir d'eau du robinet, ayant percolé à travers chacune des colonnes respectivement, préalablement aux expérimentations d'infiltration. Les limites de quantification (LQ) des deux traceurs ont alors été définies pour chacune des colonnes, respectivement, comme 3 fois le bruit de fond c.-à-d. la valeur de concentration moyenne de 10 blancs calculée à partir des valeurs de luminescence de ces 10 blancs. Les LQ varient de 2 à 39 µg l^{-1} pour la SRB avec une LQ moyenne de 19 µg l^{-1} et de 3 à 10 µg l^{-1} pour l'UR avec une LQ moyenne de 8 µg l^{-1}.

La méthode d'analyse est deux fois plus sensible pour l'UR que pour la SRB. Le réglage optimal du photomultiplicateur pour l'analyse conjointe des deux molécules nécessite donc des concentrations en UR environ deux fois plus faibles que celles de la SRB. Par conséquent, les concentrations d'UR et de SRB des solutions d'injection avaient été fixées à 200 et 400 µg l^{-1}, respectivement, pour l'ensemble des expérimentations d'infiltration. Ces concentrations sont représentatives des concentrations pic d'herbicides mesurées dans le fossé exutoire du bassin versant de Roujan, proche du site expérimental, pendant les périodes d'épandage d'herbicides (e.g., Louchart et al., 2001). Elles sont également suffisamment élevées pour pouvoir quantifier les concentrations d'UR et SRB dans les éluats de colonnes même pour les LQ les plus élevées.

Pour la colonne H2-H, cependant, la concentration d'UR dans la solution d'injection était inférieure à la limite de quantification en raison d'un problème de solubilité lié au stockage de la solution mère à 4°C. Le chémogramme expérimental de l'UR n'a donc pas pu être obtenu pour cette colonne.

4.2.2.2. Mesure des cinétiques de sorption

Les coefficients d'adsorption et de désorption à l'équilibre de l'UR et de la SRB ont été mesurés en batch pour les sols des 4 horizons tels que présentés dans la section 4.1. Les cinétiques d'adsorption d'UR et SRB ont également été mesurées pour ces 4 sols (Annexe D).

Pour mesurer les cinétiques d'adsorption d'UR et SRB, 10 ml d'une solution contenant 250 µg l^{-1} d'UR et 500 µg l^{-1} de SRB ont été agités avec 2 g de chacun des 4 sols respectivement à une vitesse de 15 rev min^{-1} pendant respectivement 1 min, 30 min, 1 h, 6 h et 24 h. Pour chacune des combinaisons de type de sol et de temps d'agitation, les essais batchs ont été conduits en triplica. A l'issue du temps d'agitation, les batchs ont été immédiatement centrifugés, pendant 10 min à 3000 rpm. 3 aliquotes de 200 µl ont alors été prélevés dans le surnageant pour l'analyse des concentrations d'UR et SRB selon la méthode décrite dans la section 4.2.2.1. Les quantités de chacun des traceurs adsorbées sur les sols ont été estimées par bilan de masse à partir de la différence de concentration initiale et de concentration du surnageant après agitation, pour chacun des batchs respectivement.

Un modèle de cinétique d'adsorption « two-sites-one-rate » (Eq. 4.2-1), qui est celui implémenté dans HYDRUS pour caractériser le non-équilibre chimique lors des modélisations de transfert de solutés réactifs dans les sols (e.g., Köhne et al., 2006; Pot et al., 2005; Šimůnek et al., 2008; Streek et al., 1995), a été ajusté aux données expérimentales. Le modèle « two-sites-one-rate » considère qu'une fraction des sites de sorption (*f*) est à l'équilibre instantanément avec la phase dissoute alors que l'adsorption sur la fraction de sites complémentaire (1-*f*) résulte d'un processus cinétique caractérisé par une constante de transfert de masse (α) (Šimůnek and van Genuchten, 2008; Streek et al., 1995).

$$\left(\rho f n K_f C^{n-1} + \theta\right)\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\alpha}{(1-f)}\left[C_t - \theta C - \rho K_f C^n\right] \qquad \text{(Equation 4.2-1)}$$

où ρ est la masse volumique du sol [M L^{-3}], f est la fraction de site de sorption instantanément à l'équilibre avec la solution du sol [-], n le coefficient de non-linéarité de Freundlich, K_f le coefficient de sorption de Freundlich [M^{1-n} L^{3n} M^{-1}], θ la teneur volumique en eau [L^3 L^{-3}], C la concentration en traceur dans la phase dissoute [M L^{-3}], t le temps de contact [T], α la constante de transfert de masse [T^{-1}] et Ct la quantité totale de traceur par unité de sol [M M^{-1}].

Il existe une solution analytique à l'équation 4.2-1 mais uniquement pour des isothermes d'adsorption linéaires c.-à-d. pour n égal à 1 (Eq. 4.2-2). Les isothermes d'adsorption de l'UR et de la SRB ne sont à priori pas linéaires car ils ont tous un coefficient de Freundlich n inférieur à 1 (Section 4.1). Un modèle linéaire a cependant pu être ajusté avec succès pour chaque isotherme expérimental, bien qu'avec une moins bonne performance que pour le modèle de Freundlich, validant ainsi l'hypothèse de linéarité dans la gamme des concentrations expérimentales.

$$C(t) = \left(C_0 - \frac{C_t}{(\theta + \rho K_d)}\right)\exp\left[-\left(\frac{1}{f + \frac{\theta}{\rho K_d}} + \frac{1}{1-f}\right)\alpha t\right] + \frac{C_t}{(\theta + \rho K_d)} \qquad \text{(Equation 4.2-2)}$$

où C_0 est la concentration initiale de traceur dans la phase dissoute [M L^{-3}].

Les coefficients f et α ont été ajustés pour chaque sol à partir de l'équation 4.2-2 à l'aide d'un algorithme de Levenberg-Maquard implémenté sous R (Cran.r-project.org, 2015; Köhne et al., 2006a).

4.2.2.3. Simulations des transferts de traceurs réactifs avec HYDRUS 1D

Les simulations de transfert des traceurs fluorescents ont été réalisées à l'aide de la version 4.16.0110 du logiciel HYDRUS 1D (Šimůnek et al., 2013, 2003, 1998). Comme décrit dans la section 4.1, les transferts d'eau dans les colonnes ont été simulés par un modèle double perméabilité (DP) qui est le modèle le plus adapté pour représenter l'infiltration, dominée par les écoulements préférentiels, dans l'ensemble de ces colonnes de sol. Pour simuler les transferts de solutés non-conservatifs avec la version 4.16.0110 de HYDRUS 1D, le modèle de transfert d'eau DP peut être couplé soit à un modèle de sorption à l'équilibre (équilibre chimique) soit à un modèle de sorption cinétique (non-équilibre chimique) (e.g., Pot et al., 2005).

Description des équations de transfert de solutés réactifs sélectionnées

Les modèles de sorption linéaire, Freundlich et Langmuir sont les trois modèles de sorption à l'équilibre implémentés dans la version 4.16.0110 de HYDRUS 1D qui peuvent être couplés avec l'équation de transfert d'eau en double perméabilité (Šimůnek et al., 2013). Pour simuler la sorption de l'UR et de la SRB lors de l'infiltration dans les colonnes, seuls les modèles linéaires et de Freundlich ont été utilisés (Section 4.1, Eq. 4.1-1 et 4.1-2). Le couplage de ces équations de sorption à l'équilibre avec l'équation de transfert d'eau en double perméabilité est détaillé dans Pot et al. (2005) et Šimůnek et al. (2013). Ce couplage permet de renseigner un coefficient de sorption *Kd* ou *Kf* différent pour les deux compartiments, matrice et fracture, mais ne permet pas de différentier le coefficient *n* entre les deux compartiments.

Le modèle de non-équilibre chimique pouvant être couplé avec l'équation de transfert d'eau en double perméabilité dans la version 4.16.0110 de HYDRUS 1D est un modèle « two-sites-one rate » (Eq. 4.2-1). Le couplage des équations double perméabilité et « two-sites-one rate » est détaillé dans Pot et al. (2005) et Šimůnek et al. (2013). Ce couplage permet de renseigner un coefficient de sorption *Kd* différent pour les deux compartiments, matrice et fracture, une fraction de sites de

sorption à l'équilibre instantanément avec la phase dissoute, *f,* et un coefficient α différents également pour les deux compartiments.

Les équations 4.2-3a et 4.2-3b résultent du couplage d'un modèle de sorption linéaire en non-équilibre chimique (Eq. 4.2-1) et l'équation de double perméabilité. Pour le couplage avec un modèle de sorption linaire à l'équilibre, les équations sont identiques mais les coefficients f_{ma} et f_f sont égaux à 1 et les coefficients α_f et α_{ma} sont nuls (Eq. 4.2-3a et 4.2-3b).

$$\theta_{ma}\left(1+\frac{\rho f_{ma} Kd_{ma}}{\theta_{ma}}\right)\frac{\partial C_{ma}}{\partial t} = \theta_{ma} D_{ma}\frac{\partial C_{ma}}{\partial z^2} - q_{ma}\frac{\partial C_{ma}}{\partial z} + \frac{\Gamma_s}{1-w_f}$$

$$-\rho\alpha[(1-f_{ma})Kd_{ma}C_{ma} - s_{kma}] \qquad \text{(Equation 4.2-3a)}$$

$$\theta_f\left(1+\frac{\rho f_f Kd_f}{\theta_f}\right)\frac{\partial C_f}{\partial t} = \theta_f D_f\frac{\partial C_f}{\partial z^2} - q_f\frac{\partial C_f}{\partial z} + \frac{\Gamma_s}{1-w_f} - \rho\alpha[(1-f_f)Kd_f C_f - s_{kf}] \qquad \text{(Equation 4.2-3b)}$$

où ρ est la masse volumique du sol [M L^{-3}], *f* est la fraction de sites de sorption instantanément à l'équilibre avec la solution du sol [-], K_d le coefficient de sorption linéaire [L^3 M], θ la teneur volumique en eau [L^3 L^{-3}], *C* la concentration en traceur dans la phase dissoute [M L^{-3}], *t* le temps de contact [T], *z* la profondeur [L], α la constante de transfert de masse [T^{-1}], *D* le coefficient de diffusivité [L^2 T^{-1}], w_f un facteur pondérateur exprimant le ratio de volume de la fracture par rapport au volume total [-], q le flux d'eau [L T^{-1}] et Γ est la constante de transfert entre les 2 compartiments [T^{-1}]. Les indices **ma** et **f** dans les équations 4.2-3a et 4.2-3b réfèrent aux compartiments matrice et fracture respectivement.

Paramétrage du module de transfert d'eau

Pour l'ensemble des colonnes mis à part la colonne H2-H, le module hydrologique a été paramétré à partir des paramètres hydrodynamiques décrits dans la section 4.1 (Tableau 4.1-4). Ces paramètres hydrodynamiques sont issus d'une optimisation inverse à partir d'un modèle double perméabilité. Pour la colonne H2-H cependant, le modèle qui permettait au mieux de représenter les écoulements est un modèle à 3 compartiments (DP+MIM), le premier où l'eau est immobile et les deux autres où les écoulements sont caractérisés par des perméabilités différentes (Section 4.1). Le modèle de transfert d'eau DP+MIM ne peut pas être couplé à un modèle de sorption dans la version 4.16.0110 de HYDRUS 1D. Les paramètres issus d'un ajustement avec le modèle DP ont donc été utilisés, bien

que ceux-ci sous-estiment nettement la porosité totale du sol pour une bonne reproduction de l'hydrogramme et du chémogramme de bromures. Certains paramètres DP de la colonne H2-H, diffèrent donc de ceux présentés dans la section 4.1 notamment θr_m (0,08 m^3 m^{-3}), θr_f (0,18 m^3 m^{-3}), Ks_m (1,54 10^{-5} m s^{-1}), θs_f (0,15 m^3 m^{-3}), Ks_f (1,13 10^{-4} m s^{-1}), ω (0,25). Les autres sont identiques.

Pour les colonnes H4-V et B-V, un différentiel significatif du flux a été observé entre les phases d'injection et de rinçage (Section 4.1) probablement en raison du colmatage de certains pores ou en raison de piégeage de bulles d'air entre les deux phases. Ainsi seule la phase d'injection a été modélisée pour ces colonnes.

Paramétrage et calage du module de transfert de solutés

Plusieurs études ont mis en évidence que les paramètres de sorption mesurés en batch ne permettaient pas, en général, de simuler les transferts de solutés réactifs dans les matériaux structurés (e.g., Pot et al., 2005; Sidoli et al., 2016). Ainsi, afin de pouvoir identifier les modèles de sorption (équilibre ou non-équilibre chimique) qui permettent de représenter les transferts d'UR et de SRB dans les différents horizons de sol du fossé, une première série de modélisations par optimisation inverse des chémogrammes d'UR et SRB a été réalisée. L'optimisation inverse a été réalisée dans un premier temps pour un modèle de sorption à l'équilibre. Les conditions aux limites fixées pour les transferts d'eau sont décrites dans la section 4.1.2.3. Pour les solutés un flux de concentration en tête de colonne permettant de représenter l'évolution des concentrations injectées et un gradient de concentration nul en bas de colonne ont été utilisés comme conditions aux limites. Les paramètres f_f, f_{ma} ont donc été fixés à 1 et le paramètre α à 0 ce qui signifie que les processus de sorption sont simulés à l'équilibre instantané pour l'ensemble des sites de sorption. Les 3 paramètres Kd_{ma}, Kd_f et n ont alors été optimisés simultanément. Pour éviter les problèmes de convergence vers des minima locaux des jeux de paramètres estimés, différents jeux de paramètres de départ ont été utilisés dont les jeux de paramètres estimés eux-mêmes.

Dans un deuxième temps, pour les colonnes où le modèle de sorption à l'équilibre ne permettait pas de reproduire les courbes d'élution d'UR et SRB, soit pour un $R^2 < 0,85$ et une RMSE > 10 µg l-1 entre valeurs de concentrations mesurées et simulées, une deuxième série d'optimisations inverses avec un modèle de sorption « two-sites-one rate » a été réalisée. Les conditions aux limites étaient les mêmes que pour la première série d'optimisations inverses. Les 7 paramètres Kd_{ma}, Kd_f, n, α_{ma}, α_f, f_f *et* f_{ma} ont alors été optimisés simultanément.

Dans un dernier temps, afin d'évaluer la possibilité d'utiliser directement des coefficients de sorption mesurés en batch pour simuler les transferts d'UR et SRB dans les sols, une série de simulations directes, paramétrées dans un premier temps avec les coefficients de sorption mesurés à l'équilibre puis dans un deuxième temps avec les coefficients de sorption cinétique (Tableau 4.2-1) a été ensuite réalisée.

Traitement des données et estimation de la performance des modèles

Pour les chémogrammes expérimentaux tout comme pour les chémogrammes générés par les simulations, le taux de recouvrement a été défini comme la fraction d'UR ou SRB injectée en tête de colonne qui est récupérée dans les éluats (Eq. 4.2-4).

$$Recouvrement\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i C_i}{M_{inj}} \qquad \text{(Equation 4.2-4)}$$

où M_{inj} est la masse de traceur injectée en tête de colonne [M], n le nombre d'échantillon du chémogramme [-], V_i le volume de l'échantillon i [L^{-3}] et C_i la concentration en traceur de l'échantillon i [M L^{-3}].

La performance globale du modèle à estimer une rétention de solutés réactifs lors de l'infiltration dans les colonnes est estimée par comparaison des pourcentages de recouvrement simulés et mesurés. La comparaison des pourcentages de recouvrement ne donne cependant aucune indication sur la performance des modèles à reproduire les dynamiques de concentrations d'UR et de SRB. La performance du modèle vis-à-vis de la représentation des dynamiques de concentrations est évaluée à l'aide du R^2 et de la RMSE. L'indicateur AIC a également été calculé pour chaque simulation. Cet indicateur ne permet pas de comparer la performance d'un modèle sur différentes colonnes, car le nombre d'observations est différent pour chacune des colonnes. Mais il permet, pour une colonne donnée, de prendre en compte les différences de degré de liberté, liées aux nombre de paramètres calés différent, pour comparer la performance des modèles. Plus l'indicateur AIC est bas, plus le modèle est performant.

4.2.3 Résultats et discussion

4.2.3.1. Sorption des traceurs fluorescents sur les sols de fond de fossés

Les coefficients de sorption pour les sols des différents horizons du fond et des berges du fossé mettent en évidence un comportement très contrasté des deux traceurs fluorescents (Tableau 4.2-1). Les coefficients d'adsorption de la SRB sont 10 à 100 fois plus élevés que ceux de l'UR pour l'ensemble des sols. Par ailleurs, la désorption de la SRB est soumise à une forte hystérèse alors que l'hystérèse de désorption de l'UR n'est significative que pour les sols des deux premiers horizons. De plus, l'ajustement des modèles « two-sites-one-rate » sur les données cinétiques indique que l'adsorption de l'UR est quasiment instantanée pour l'ensemble des sols alors que l'adsorption de la SRB est plus lente. En effet, pour les sols des horizons 2, 4 et des parois, la fraction de sites d'adsorption de l'UR pour lesquels l'équilibre avec la phase dissoute est instantané (f) est de 100%. Pour le sol de l'horizon 1, f est de 98% et pour les 2% de sites complémentaires, la cinétique d'adsorption d'UR est rapide. Pour la SRB, f varie de 36 à 81% et les cinétiques d'adsorption sur les sites complémentaires sont plus lentes.

Table 4.2-1: Coefficients de sorption d'UR et SRB mesurés sur les sols de fond de fossés

Molécule	Horizon	Kf_{ads}	n_{ads}	Kd_{ads}	Kf_{des}	n_{des}	f	α
		$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$	-	$l\ kg^{-1}$	$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$	-	-	s^{-1}
UR	**H1**	18,46	0,57	1,56	99,44	0,23	0,982	$1,99\ 10^{-5}$
	H2	19,68	0,48	0,93	46,70	0,33	1,00	0,00
	H4	31,70	0,27	0,72	0,31	0,96	1,00	0,00
	B	24,60	0,34	0,75	0,43	1,15	1,00	0,00
SRB	**H1**	184,69	0,55	23,86	224,81	0,41	0,81	$1,21\ 10^{-4}$
	H2	185,20	0,70	56,79	542,64	0,31	0,365	$4,56\ 10^{-4}$
	H4	162,77	0,80	83,88	668,46	0,27	0,516	$3,23\ 10^{-4}$
	B	271,76	0,55	51,31	273,82	0,44	0,469	$3,71\ 10^{-4}$

Cette tendance est cependant à nuancer car les ajustements du modèle « two-sites-one-rate » sur les valeurs expérimentales de cinétiques semblent bons pour l'UR mais sont peu précis pour la SRB (Fig. 4.2-1).

Enfin, comme cela a été évoqué dans la section 4.1, les coefficients de sorption d'un traceur donné sont également contrastés entre les différents sols avec un pouvoir de sorption des sols qui diminue avec la profondeur pour l'UR et qui augmente pour la SRB.

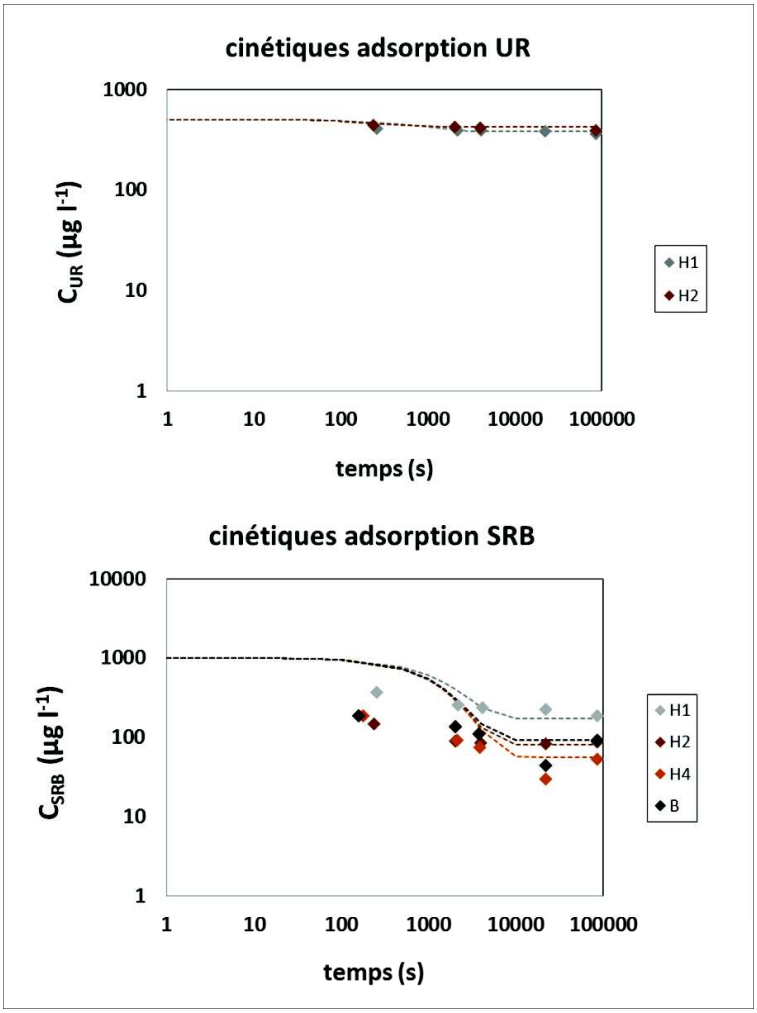


Figure 4.2-1 : ajustement des modèles « two-sites-one-rate » sur les données expérimentales de cinétiques d'adsorption d'UR (en haut) et SRB (en bas). Les losanges représentent les valeurs mesurées et les lignes en pointillé les valeurs simulées

4.2.3.2. Chémogrammes expérimentaux des traceurs fluorescents

Tout comme pour le bromure, on retrouve deux types principaux de chémogrammes d'UR et SRB pour les différentes colonnes. Pour les colonnes H4-V, H4-H et B-V, les concentrations dans les fractions d'éluats augmentent très rapidement au début de la phase de contamination puis atteignent un plateau avant de décroitre également très rapidement au début de la phase de rinçage (Fig. 4.2-2 et 4.2-3). Ces colonnes sont caractérisées par une contribution des écoulements préférentiels par rapport à l'écoulement total supérieure à 70% et par des fractions de macroporosité active faibles, de l'ordre de 5 à 10% (Section 4.1). Pour les autres colonnes la

contribution des écoulements préférentiels est plus faible soit 53 à 77% et la fraction de macroporosité connectée est de 15 à 25 % soit beaucoup plus élevée. Les chémogrammes ont par conséquent des dynamiques différentes, caractérisées par une croissance et une décroissance progressive des concentrations lors des phases de contamination et de rinçage, respectivement (Fig. 4.2-2 et 4.2-3). Les types de chémogrammes sont généralement similaires entre les colonnes prélevées horizontalement et verticalement dans un même horizon excepté pour le sol des parois ou l'anisotropie est très marquée (Section 4.1). De plus, pour une même colonne, les chémogrammes d'UR et SRB sont généralement similaires bien que les chémogrammes de SRB soient légèrement plus étalés que ceux de l'UR en raison d'une plus forte réactivité avec les sols (Tableaux 4.2-1).

Les pourcentages de recouvrement de l'UR varient de 63 à 80 % selon les colonnes et ceux de la SRB de seulement 23 à 76 %. Les taux de recouvrement de la SRB sont donc inférieurs à ceux de l'UR pour une même colonne ce qui est en accord avec une sorption plus importante de la SRB sur ces sols (Tableaux 4.2-1, 4.2-2, 4.2-3). Les taux de recouvrement des deux traceurs sont par ailleurs, maximaux pour les colonnes où la contribution des écoulements préférentiels par rapport à l'écoulement total est importante et qui ont la plus faible macroporosité active c.-à-d. les colonnes de l'horizon 4 (Section 4.1). En effet, pour ces colonnes, 85 à 87% de la solution de traceurs passe par la macroporosité du sol qui représente moins de 5 % du volume total de sol de la colonne. La quantité de sites de sorption y est en conséquence très limitée.

4.2.3.3. Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour l'estimation des transferts de solutés réactifs

L'optimisation inverse des chémogrammes expérimentaux avec un modèle de sorption à l'équilibre a permis d'obtenir de bonnes performances de prédiction des transferts d'UR dans l'ensemble des colonnes de sols alors que pour la SRB le modèle de sorption à l'équilibre n'a permis de simuler correctement les transferts que pour les colonnes de l'horizon 4 et la colonne B-V (Tableaux 4.2-2 et 4.2-3, Fig. 4.2-2 et 4.2-3). Pour les autres colonnes, seul le modèle de non-équilibre chimique était capable de simuler les chémogrammes de SRB avec une bonne performance (Tableau 4.2-3). Pour les colonnes H4-H, H4-V et B-V le pool de sites de sorption en contact avec la SRB est probablement très réduit en raison d'écoulements préférentiels très importants et d'un volume de macroporosité connectée très faible (Section 4.1), et la durée d'infiltration est supérieure à 1h. Ces conditions sont favorables à un équilibre rapide de la solution de SRB avec le sol. Pour les autres colonnes, la part des écoulements préférentiels moins conséquente, la macroporosité active plus importante et la durée

d'infiltration plus faible ce qui a pour effet de limiter la vitesse de sorption de la SRB. Ceci est en accord avec les cinétiques d'adsorption mesurées expérimentalement, qui indiquent une adsorption de l'UR quasi-instantanée et une adsorption de la SRB plus lente. (Tableau 4.2-1).

Tableau 4.2-2 : Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour la prédiction des transferts et de la rétention d'UR dans les colonnes de sol.

colonne	modèle	Recouvrement mesuré	Recouvrement simulé	R^2	RMSE	AIC
		%	*%*		*µg l^{-1}*	
H1-V	équilibre chimique	68,4	66,7	0,98	5,5	487,0
H1-H	équilibre chimique	63,0	63,1	0,94	19,0	687,9
	non-équilibre chimique	63,0	62,4	0,93	15,4	663,7
H2-V	équilibre chimique	69,4	73,5	0,94	6,4	475,4
H4-V	équilibre chimique	76,2	69,6	0,86	3,2	210,7
H4-H	équilibre chimique	80,4	75,3	0,97	14,1	661,8
B-V	équilibre chimique	58,6	54,6	0,95	5,0	232,1
B-H	équilibre chimique	67,7	67,1	0,98	6,5	522,8

Tableau 4.2-3 : Performance des modèles d'équilibre et non-équilibre chimique pour la prédiction des transferts et de la rétention de SRB dans les colonnes de sol.

colonne	modèle	Recouvrement mesuré	Recouvrement simulé	R^2	RMSE	AIC
		%	*%*		*µg l^{-1}*	
H1-V	équilibre chimique	36,8	42,4	0,17	27,9	749,7
	non-équilibre chimique	36,8	35,8	0,93	4,8	475,3
H1-H	équilibre chimique	42,6	111,5	0,09	78,2	916,3
	non-équilibre chimique	42,6	67,9	0,88	24,3	737,5
H2-V	équilibre chimique	48,8	69,5	0,37	77,6	850,3
	non-équilibre chimique	48,8	50,1	0,99	5,8	471,1
H2-H	non-équilibre chimique	53,4	54,6	0,96	23,7	747,2
H4-V	équilibre chimique	65,8	62,8	0,85	27,7	391,3
H4-H	équilibre chimique	75,9	74,5	0,95	37,8	827,2
B-V	équilibre chimique	47,2	47,2	0,79	13,9	300,1
B-H	équilibre chimique	22,8	20,6	0,19	18,8	698,1
	non-équilibre chimique	22,8	22,5	0,95	4,1	457,3

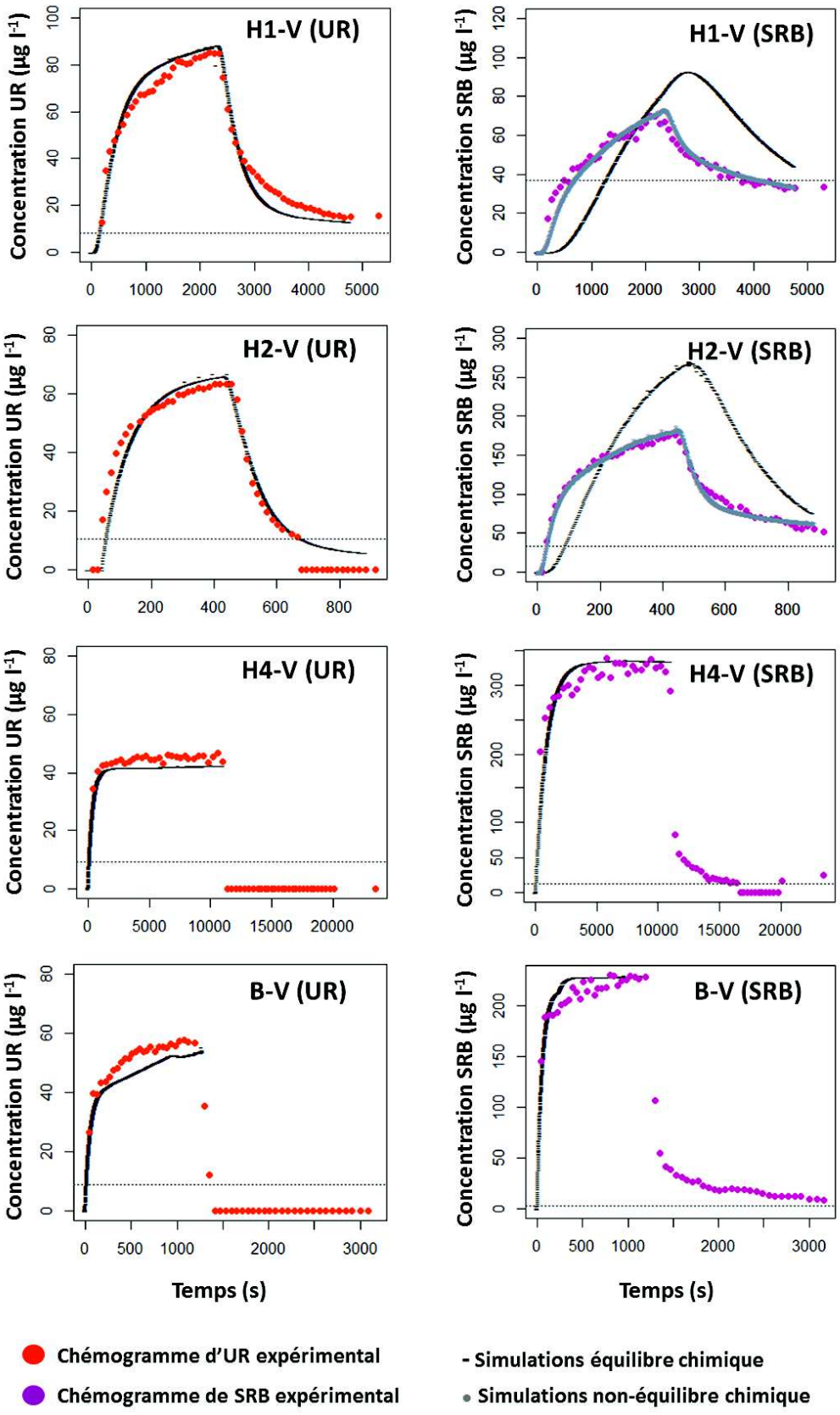


Figure 4.2-2 : Mesures et modélisations inverses des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées verticalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan. *Les lignes pointillées noir représentent les limites de quantification des traceurs (LQ).*

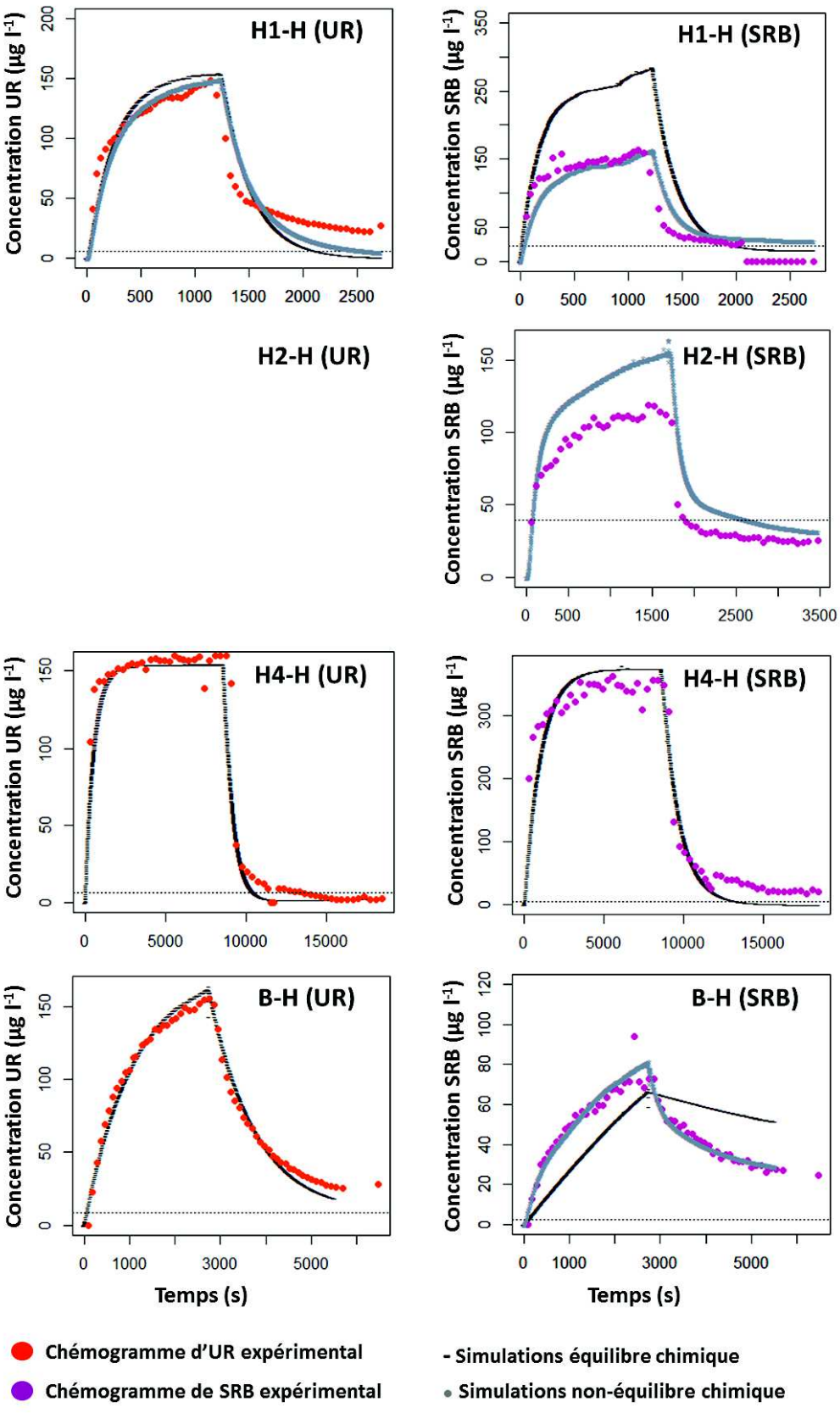


Figure 4.2-3 : Mesures et modélisations inverses des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées horizontalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan. *Les lignes pointillées noir représentent les limites de quantification des traceurs (LQ).*

Tableau 4.2-4 : Paramètres de sorption de l'UR dans les colonnes de sol estimés par optimisation inverse à partir du modèle de sorption fournissant les meilleures estimations.

Colonne	Modèle	Kd_{ma} $l\ kg^{-1}$	Kd_f $l\ kg^{-1}$	n -	α_{ma} s^{-1}	α_f s^{-1}	f_{ma} -	f_f -
H1-V	équilibre chimique	0,496	0,118	0,847	0	0	1	1
H1-H	non-équilibre chimique	18,50	0,37	1,00	$1,0\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-3}$	0,80	0,55
H2-V	équilibre chimique	19,68	0,93	0,48	0	0	1	1
H4-V	équilibre chimique	0,00	0,00	1,00	0	0	1	1
H4-H	équilibre chimique	0,10	0,10	1,00	0	0	1	1
B-V	équilibre chimique	0,00	0,00	1,00	0	0	1	1
B-H	équilibre chimique	1,52	0,209	0,96	0	0	1	1

Tableau 4.2-5 : Paramètres de sorption de la SRB dans les colonnes de sol estimés par optimisation inverse à partir du modèle de sorption fournissant les meilleures estimations.

Colonne	Modèle	Kd_{ma} $l\ kg^{-1}$	Kd_f $l\ kg^{-1}$	n -	α_{ma} s^{-1}	α_f s^{-1}	f_{ma} -	f_f -
H1-V	non-équilibre chimique	180,00	22,20	1,00	$1,0\ 10^{-4}$	$7,86\ 10^{-4}$	0,10	0,108
H1-H	non-équilibre chimique	100,00	9,47	0,87	$3,0\ 10^{-2}$	$5,223\ 10^{-4}$	0,60	0,087
H2-V	non-équilibre chimique	185,00	2,60	0,97	$5,7\ 10^{-2}$	$2,64\ 10^{-3}$	0,95	0,0002
H2-H	non-équilibre chimique	46,56	0,957	1,00	$1,57\ 10^{-6}$	$7,144\ 10^{-4}$	0,817	0,0253
H4-V	équilibre chimique	50,00	0,48	0,925	0	0	1	1
H4-H	équilibre chimique	60,00	0,55	0,94	0	0	1	1
B-V	équilibre chimique	4,50	$2,5\ 10^{-4}$	1,00	0	0	1	1
B-H	non-équilibre chimique	265,0	26,80	0,749	$1,86\ 10^{-6}$	$3,7\ 10^{-4}$	$1,26\ 10^{-3}$	0,074

L'optimisation inverse des chémogrammes de traceurs fluorescents a par ailleurs mis en évidence que la modélisation est peu sensible aux paramètres de sorption de la matrice par rapport aux paramètres de sorption du domaine fracture, ce qui est en accord avec les résultats de Pot et al. (2005). Ceci confirme l'influence forte du non-équilibre physique, liée à la contribution importante des écoulements préférentiels à l'écoulement total, sur les transferts de solutés réactifs.

Les paramètres de sorption d'UR obtenus par optimisation inverse à l'aide du modèle de sorption ayant la meilleure performance de prédiction (Tableau 4.2-4) sont globalement légèrement inférieurs à ceux mesurés expérimentalement (Tableau 4.2-1) mais sont tout de même du même ordre de grandeur excepté pour les colonnes H4-V et B-V où les coefficients de sorption estimés sont nuls.

Pour ces colonnes la part de sites de sorption potentiellement en contact avec la solution de traceur est faible et les coefficients de sorption mesurés sur la matrice de ces sols sont également très faibles (Tableau 4.2-1). Un léger biais dans la mesure des concentrations d'injection peut être à l'origine de ces estimations nulles car en cas de sorption très faible ce paramètre est extrêmement sensible.

Les paramètres de sorption de la SRB estimés par optimisation inverse varient de 1 à 5 ordres de grandeur entre les deux colonnes de sol d'un même horizon notamment les Kd_f (Tableau 4.2-5). Les Kd_f estimés sont inférieurs aux Kd_{ads} mesurés expérimentalement (Tableau 4.2-1). Par ailleurs, si les coefficients α_f sont généralement du même ordre de grandeur que ceux calculés à partir des données expérimentales, les coefficients f_f sont eux inférieurs à ceux issus des mesures en batch et ceci jusqu'à 3 ordres de grandeur. Les coefficients f_{ma} sont proches de ceux estimés expérimentalement ce qui confirme que les mesures expérimentales sont plus représentatives des propriétés de sorption de la matrice que de la surface des macropores (e.g., Bundt et al., 2001; Köhne et al., 2006).

Les taux de recouvrement d'UR simulés par le modèle d'équilibre chimique et ceux mesurés expérimentalement ne diffèrent que de 0,5 à 5% (Tableau 4.2-2). De plus, pour la colonne H1-H pour laquelle les deux modèles ont été ajustés, le modèle de non-équilibre chimique n'améliore pas significativement la performance de prédiction par rapport au modèle d'équilibre chimique (Tableau 4.2-2). Les transferts d'UR, dont les cinétiques d'adsorption sont très rapides, semblent donc peu influencés par le non-équilibre chimique. Pour des molécules ayant une cinétique d'adsorption rapide et une affinité relativement faible pour le sol, le modèle d'équilibre chimique est donc très performant pour prédire à la fois les dynamiques de contaminations du fond de fossé vers les eaux souterraines et la quantité de molécule infiltrée.

En revanche, la différence entre les taux de recouvrement de SRB simulés avec le modèle d'équilibre chimique et ceux mesurés expérimentalement peut atteindre 70% contre seulement 1 à 25% pour le modèle en non-équilibre chimique (Tableau 4.2-3). L'adsorption de la SRB sur ces sols est en effet plus lente que celle de l'UR (Tableau 4.2-1) et les transferts influencés d'une part par le non-équilibre physique sont également influencés par le non-équilibre chimique. Pour des molécules ayant une cinétique d'adsorption relativement lente et une affinité relativement forte pour le sol, telles que la SRB, il est donc nécessaire d'utiliser un modèle de non-équilibre chimique afin de pouvoir simuler avec une bonne performance à la fois les dynamiques de contaminations du fond de fossé vers les eaux souterraines et la quantité de molécule infiltrée. Les résultats obtenus ici sont cohérents avec ceux récemment publiés par Sidoli et al. (2016).

4.2.3.4. Validité des coefficients de sorption mesurés en batch pour la simulation des transferts de solutés réactifs

Pour une molécule à sorption rapide et faible telle que l'UR, les coefficients de sorption mesurés en batch expérimentalement permettent globalement de bien estimer la rétention globale dans l'ensemble des colonnes de sol (Tableau 4.2-6) car les écarts entre taux de recouvrement mesurés et simulés sont généralement inférieurs à 10%. Ces coefficients permettent également de reproduire assez fidèlement les dynamiques de concentration d'UR en sortie de colonne bien que les concentrations simulées soient toujours inférieures aux concentrations mesurées dans la phase de contamination et légèrement supérieures dans la phase de rinçage (Fig. 4.2-4 et 4.2-5). Par ailleurs, les pourcentages de recouvrement d'UR simulés sont toujours légèrement inférieurs aux taux de recouvrement mesurés car les coefficients de sorption estimés par optimisation inverse sont inférieurs aux coefficients mesurés (Tableaux 4.2-1 et 4.2-4) et les phases de montée initiales sont systématiquement en retard pas rapport aux observations.

Tableau 4.2-6 : Performance des coefficients de sorption à l'équilibre et des coefficients de cinétiques d'adsorption mesurés en batch pour la prédiction des transferts et de la rétention d'UR dans les colonnes de sol.

colonne	modèle	Recouvrement mesuré	Recouvrement simulé	R^2	RMSE	AIC
		%	%		µg l^{-1}	
H1-V	équilibre chimique	68,4	24,7	0,46	47,8	866,4
	non-équilibre chimique	68,4	47,9	0,24	28,5	766,5
H1-H	équilibre chimique	63,0	57,7	0,18	44,0	823,7
	non-équilibre chimique	63,0	58,0	0,19	43,7	822,1
H2-V	équilibre chimique	69,4	62,2	0,22	22,6	665,0
H4-V	équilibre chimique	76,2	62,6	0,76	9,6	305,8
H4-H	équilibre chimique	80,4	74,4	0,81	32,4	801,4
B-V	équilibre chimique	58,6	30,3	0,90	23,9	340,5
B-H	équilibre chimique	67,7	59,6	0,56	31,6	783,5

De manière générale, les coefficients de sorption mesurés au laboratoire permettent donc de simuler les transferts d'UR dans les colonnes de sol de fond de fossé par modélisation avec une bonne performance (Tableau 4.2-6). Ceci est notamment dû au fait que l'adsorption de l'UR sur ces sols est faible et que les faibles interactions de l'UR avec ces sols sont quasiment instantanées.

Pour une molécule à sorption lente et forte, les coefficients de sorption mesurés en batch expérimentalement, que ce soient les coefficients d'adsorption à l'équilibre ou cinétiques, ne permettent pas de bien estimer la rétention globale dans l'ensemble des colonnes de sol (Tableau 4.2-7) car les taux de recouvrement mesurés sont de 25 à 70 % supérieurs aux taux de recouvrement simulés. L'utilisation de ces coefficients pour les simulations ne permet pas non plus de reproduire les dynamiques de concentrations en sortie de colonnes car les concentrations simulées sont généralement nulles ou très faibles sur l'ensemble des colonnes (Fig. 4.2-4 et 4.2-5). En effet, les coefficients de sorption estimés par modélisation inverse notamment pour le domaine fracture, sont de 1 à 5 ordres de grandeur inférieurs aux coefficients de sorption mesurés sur l'ensemble des colonnes.

Les coefficients de sorption mesurés en batch au laboratoire ne permettent donc pas de simuler les transferts de SRB dans les colonnes de sol de fond de fossé par modélisation avec une bonne performance (Tableau 4.2-7).

Tableau 4.2-7 : Performance des coefficients de sorption à l'équilibre et des coefficients de cinétiques d'adsorption mesurés en batch pour la prédiction des transferts et de la rétention de SRB dans les colonnes de sol.

colonne	modèle	Recouvrement mesuré	Recouvrement simulé	R^2	RMSE	AIC
		%	%		$\mu g\ l^{-1}$	
H1-V	équilibre chimique	36,8	0,0	-	47,8	866,5
	non-équilibre chimique	36,8	0,2	0,28	48,1	837,1
H1-H	équilibre chimique	42,6	1,5	0,74	100,7	957,1
	non-équilibre chimique	42,6	16,7	0,69	94,7	947,2
H2-V	équilibre chimique	48,8	0,0	-	119,5	915,0
	non-équilibre chimique	48,8	0,4	-	-	-
H2-H	équilibre chimique	53,4	0,0	-	-	-
	non-équilibre chimique	53,4	0,1	0,60	74,3	924,1
H4-V	équilibre chimique	65,8	0,2	0,17	308,1	593,0
	non-équilibre chimique	65,8	0,7	0,43	305, 5	572,1
H4-H	équilibre chimique	75,9	3,0	0,08	236,6	1134,1
	non-équilibre chimique	75,9	3,8	0,77	235,1	1132,2
B-V	équilibre chimique	47,2	0,0	-	211,9	504,3
	non-équilibre chimique	47,2	0,6	-	-	-
B-H	équilibre chimique	22,8	0,5	0,003	48,7	854,6
	non-équilibre chimique	22,8	3,5	0,33	42,5	832,2

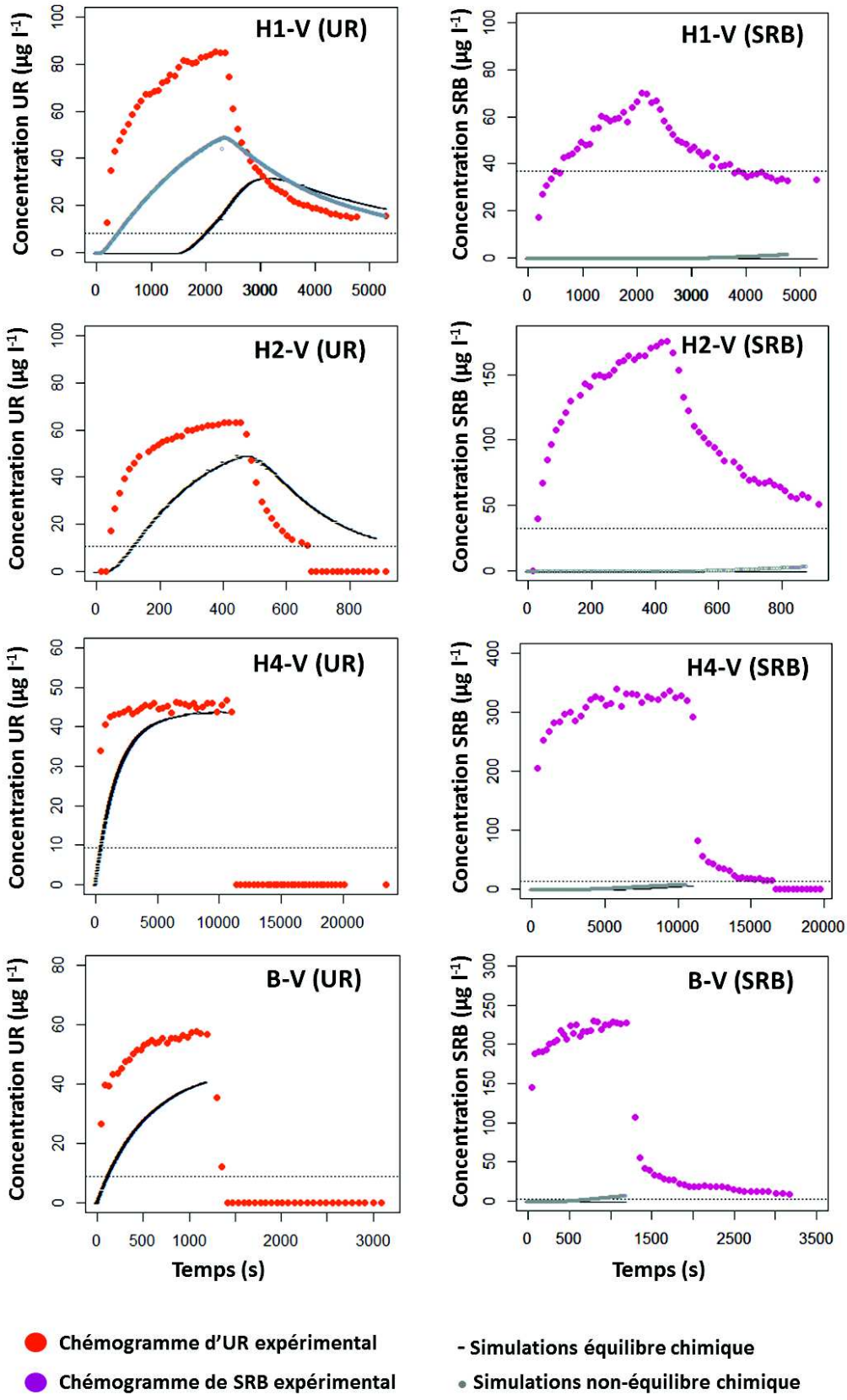


Figure 4.2-4 : Mesures et modélisations directes des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées verticalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan. *Les lignes pointillées noir représentent les limites de quantification des traceurs (LQ).*

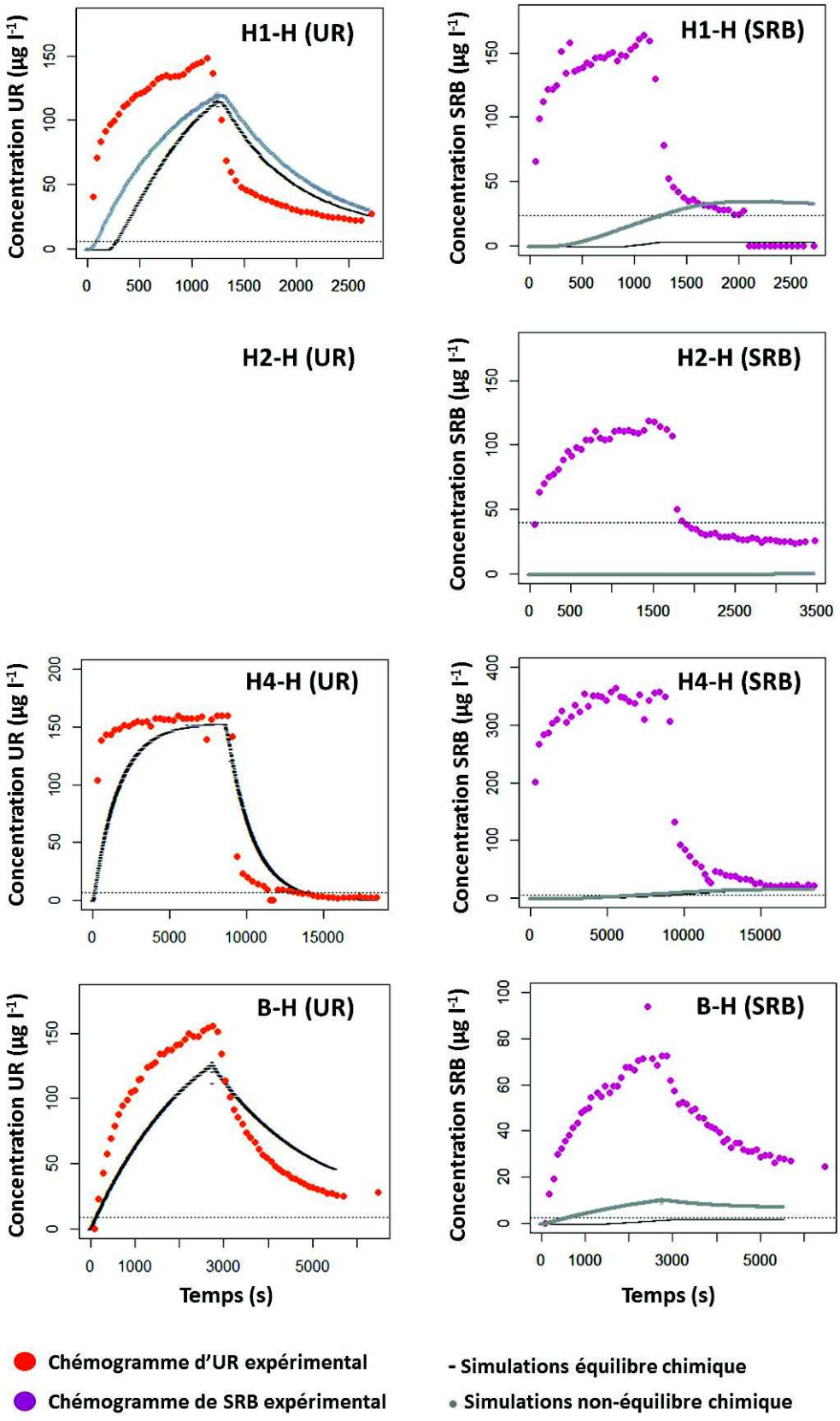


Figure 4.2-5 : Mesures et modélisations directes des chémogrammes d'UR (orange) et SRB (magenta) prélevées horizontalement dans les horizons spécifique de sol du fond et des parois d'un fossé de Roujan. *Les lignes pointillées noir représentent les limites de quantification des traceurs (LQ).*

Les interactions de la SRB avec ces sols sont fortes et les paramètres de sorption sont par conséquent très sensibles notamment pour le domaine fracture car l'infiltration dans ces colonnes de sol est dominée par le transfert préférentiel dans la macroporosité. La sorption de la SRB sur ces sols est un processus soumis à une cinétique peu rapide et les paramètres f et α sont très sensibles. Or les ajustements du modèle « two-sites-one-rate » sur les données expérimentales de cinétiques sont relativement mauvais ce qui pourrait expliquer, en partie, les mauvais résultats de simulations à partir de ces paramètres (Fig. 4.2-1). Par ailleurs, les conditions expérimentales de mesure des coefficients cinétiques i.e., concentration et vitesse d'agitation fortes, qui sont supposées représentatives des conditions d'écoulements de surface (e.g., Margoum et al., 2003), surestiment probablement les cinétiques pour les conditions d'infiltration dans les sols (e.g., Sidoli et al., 2016). De plus, les sols à la surface des macropores sont susceptibles d'avoir des propriétés physico-chimiques très différentes de celles de la matrice (e.g., Bundt et al., 2001; Köhne et al., 2006). Or les coefficients de sorption mesurés en batch sont plus représentatifs des propriétés de sorption de la matrice sol que des propriétés de sorption de la paroi des macropores.

4.2.4 Conclusion

Les traceurs fluorescents uranine (UR) et sulforhodamine B (SRB) ont été utilisés comme traceurs réactifs pour évaluer l'influence des transferts préférentiels et des cinétiques de sorption sur les transferts d'herbicides dans les sols des horizons spécifiques du fond et des parois d'un fossé. L'infiltration dans ces sols est en effet dominée par les écoulements préférentiels ce qui a pour effet de diminuer les interactions des solutés avec la matrice sol.

L'uranine a une affinité faible pour ces sols, avec des *Kd* allant de 0,7 à 1,5 l kg^{-1}, mais son adsorption est quasiment instantanée pour l'ensemble des sols. En conséquence, les taux de recouvrements de l'UR sont élevés et les transferts dans les colonnes de sol peuvent être prédits avec une bonne performance à partir d'un modèle d'équilibre chimique. En revanche, la sulforhodamine B a une affinité très forte pour ces sols, avec des *Kd* allant de 22 à 84 l kg^{-1}, mais son adsorption est beaucoup plus lente que celle de l'uranine. Par conséquent, les taux de recouvrement de la SRB sont plus faibles que ceux de l'UR et les transferts dans les colonnes de sol sont généralement prédits avec une meilleure performance à partir d'un modèle de non-équilibre chimique.

La modélisation des transferts d'UR à partir des coefficients de sorption mesurés en batch permet d'estimer avec une relativement bonne précision la rétention globale dans les colonnes de sol ainsi que les dynamiques de concentrations en sortie de colonne. Pour la SRB cependant, ni les coefficients de sorption à l'équilibre ni les coefficients d'adsorption cinétiques ne permettent d'estimer la rétention globale dans les colonnes de sol ou les dynamiques de concentration en sortie de colonne.

Tout comme l'UR, le diuron (Section 4.1) et l'isoproturon (Garon-Boucher, 2003; Vallée et al., 2014) ont une affinité relativement faible pour les sols mais leur adsorption, notamment pour le diuron, car cela n'a à notre connaissance jamais été caractérisé pour l'isoproturon, résulte d'un processus cinétique relativement lent (Chapitre 3). Il est donc fort probable que les transferts de diuron soient influencés à la fois par le non-équilibre physique et par le non-équilibre chimique comme la SRB. La modélisation des transferts de diuron à partir des coefficients de sorption mesurés en batch fournirait donc probablement des estimations biaisées. Par ailleurs, le glyphosate a une affinité équivalente pour ces sols à celle de la SRB (Section 4.1) mais son adsorption est très rapide (Chapitre 3) contrairement à la SRB. La modélisation des transferts de glyphosate à partir des coefficients de sorption mesurés en batch fournirait probablement également des estimations biaisées.

4.3 Conclusion

Morphologie et propriétés des sols de fond de fossés. Les résultats de la première section de ce chapitre ont permis, dans un premier temps, de mettre en évidence la présence d'horizons de sols spécifiques du fossé dont la structure et les propriétés physico-chimiques diffèrent de celles des horizons de l'encaissant. La succession des horizons de sol du profil est caractérisé par une diminution du taux de carbone organique avec la profondeur mais aussi par une augmentation avec la profondeur du $CaCO_3$, des oxydes de fer et d'aluminium et de la fraction de particules fines (argiles, limons) ce qui indique une prédominance des flux d'infiltration par rapport aux flux d'exfiltration dans ce fossé (e.g., Needelman et al., 2007; Ruppert et al., 2014). La densité racinaire et par conséquent la macroporosité du sol diminue également selon l'éloignement de la surface du fossé (fond et parois). Par ailleurs les expérimentations d'infiltration sur colonnes, de traçage colorimétrique et les modélisations des flux d'eau et de solutés conservatifs ont confirmé l'influence significative du transport préférentiel, via la macroporosité, sur les écoulements d'eau dans ces sols. Or la macroporosité est très hétérogène selon les horizons ainsi qu'au sein d'un même horizon selon l'axe vertical et longitudinal.

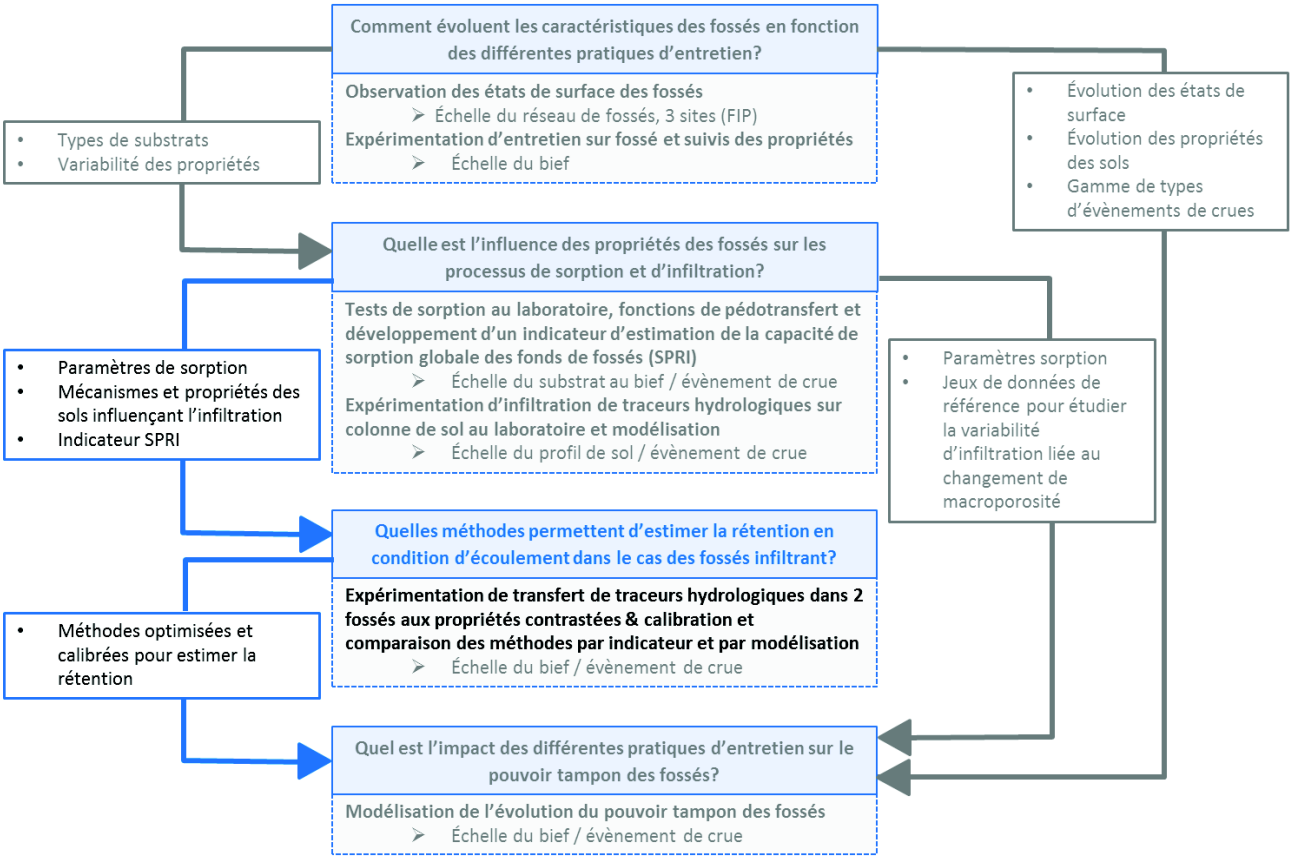
Transferts préférentiels et non-équilibre physique. En raison de la contribution forte des écoulements préférentiels aux écoulements totaux, le modèle de transfert d'eau permettant de représenter au mieux les flux pour l'ensemble de ces sols est le modèle de non-équilibre physique à double perméabilité (e.g., Pot et al., 2005; Šimůnek and van Genuchten, 2008). Ce modèle compte un grand nombre de paramètres dont la plupart ne peuvent êtres estimés à partir d'observations ou de mesures *in-situ*. Les paramètres de ce modèle, estimés par modélisation inverse des chémogrammes de bromures, ont été utilisés pour simuler les transferts des deux traceurs réactifs, uranine et sulforhodamine B. Les mesures et modélisations des transferts des traceurs réactifs dans ces horizons de sol ont mis en évidence une rétention limitée lors de la percolation même pour la sulforhodamine B qui a une très forte affinité pour ces sols. En effet, le non-équilibre physique lié aux transferts préférentiels a pour effet de réduire la surface et le temps de contact des solutés avec le sol et diminue donc grandement leur rétention dans les horizons superficiels. La rétention des molécules réactives, traceurs ou herbicides, lors de la percolation dans ces sols est, en conséquence, limitée et largement inférieure à ce qui peut être supposé sur la base des coefficients de sorption mesurés en batch.

Cinétiques de sorption et non-équilibre chimique. La modélisation inverse des chémogrammes d'UR et SRB a permis d'identifier que le modèle d'équilibre chimique permettait de simuler avec une bonne performance les transferts et la rétention de molécules ayant une affinité limitée pour les sols et une cinétiques d'adsorption très rapide telles que l'UR. En revanche pour les molécules telles que la SRB ayant une affinité plus forte pour les sols et une cinétique d'adsorption lente, un modèle de non-équilibre chimique est plus adapté.

Simulation des transferts de molécules réactives à partir des coefficients de sorption batch. Les coefficients de sorption mesurés au laboratoire permettent de simuler de manière relativement performante les transferts de l'uranine dans ces sols de fond de fossés car son affinité pour ces sols est faible et son adsorption quasiment instantanée. En revanche, les coefficients de sorption de la sulforhodamine B qui a une affinité forte pour ces sols et une adsorption plus lente, ne permettent pas de simuler les transferts de surlforhodamine B dans ces sols y compris les coefficients de sorption cinétiques. Les coefficients de sorption mesurés au laboratoire ne permettent donc pas pour toutes les molécules, de simuler directement les transferts et la rétention dans ces sols y compris les coefficients de sorption cinétiques. Ainsi, il n'est pas pertinent d'utiliser les coefficients de sorption mesurés en batch pour simuler les transferts des 3 herbicides, diuron, isoproturon et glyphosate. En effet, ces herbicides ayant des affinités pour ces sols et des cinétiques contrastées et différentes de celles des deux traceurs réactifs, il est difficile d'évaluer les biais des estimations basées sur les coefficients de sorption expérimentaux.

Partie III

Méthodologies d'estimation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés



Chapitre 5

Comparaison des méthodes, indicateurs et modèles, d'estimation des transferts et de la rétention de pesticides dans les fossés

5.1 Introduction

L'entretien des fossés de par son action sur leurs propriétés (Chapitre 2), notamment celles liées à l'abondance des différents matériaux les constituant, peut être un levier d'action efficace pour optimiser leur pouvoir tampon vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides (Chapitre 1 et 3). Cependant, réaliser un diagnostic des réseaux de fossés et construire des stratégies d'entretien permettant d'optimiser la rétention des pesticides nécessite des méthodes permettant de caractériser et hiérarchiser les fossés selon leur capacité de rétention, à partir de la connaissance souvent réduite des propriétés des fossés, de la manière la plus simple et la plus juste possible. Il existe deux principales approches qui permettent d'estimer la rétention de pesticides dans les fossés et de classer des fossés aux propriétés contrastées par rapport à leur pouvoir tampon. La première approche est de calculer la rétention de pesticides au cours de crues par simulations à partir de scenarios prédéfinis avec un modèle mécaniste et la seconde, de classer des fossés aux propriétés contrastées par rapport à leur pouvoir tampon à l'aide d'indicateurs.

L'approche indicateur, quand elle est quantitative, est par nature peu précise en valeurs absolues de rétention car elle est basée sur une simplification du système fossé alors que la modélisation mécaniste est souvent plus exhaustive sur le plan des mécanismes considérés et fournit des caractérisations détaillées des processus de rétention. Cependant, le calcul des indicateurs requièrt la caractérisation d'un nombre réduit de propriétés des fossés et est relativement facile à mettre en œuvre alors que les modèles mécanistes nécessitent la connaissance d'un plus grand nombre de paramètres et leur mise en œuvre est plus coûteuse. A ce jour, 4 méthodes appliquée aux fossés ont été recensées dans la littérature ; deux modèles mécanistes, TOXSWA (Beltman et Adriaanse, 1999) et FIP-OpenFluid (Annexe E) ainsi que deux indicateurs, SPRI (Chapitre 3) et HRP (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003). Ces 4 méthodes ont une complexité de prise en main variable, requièrent une caractérisation des propriétés des fossés plus ou moins détaillée et diffèrent quant à leur potentielle utilisation pour différents contextes pédoclimatiques.

Le modèle TOXSWA (Beltman et Adriaanse, 1999) fait partie du panel de modèles du groupe FOCUS utilisés pour l'évaluation des substances phytosanitaires préalable à leur homologation au niveau européen (FOCUS, 2007). Il permet de représenter l'évolution des concentrations de pesticides dans l'eau des fossés au cours de crues et de calculer l'atténuation liée à un panel de processus biogéochimiques tels que la sorption, la dégradation biotique et abiotique et la volatilisation. Il ne permet cependant pas de prendre en compte toute la diversité des matériaux de fond de fossés mais

seulement la végétation et les sols, et n'est utilisable que dans le cas de fossés très peu infiltrants caractérisés par des écoulements pérennes. Ce modèle est donc difficilement applicable dans le cas de fossés fortement infiltrants et aux régimes d'écoulements transitoires. Le modèle FIP-OpenFluid a été développé dans le cadre du projet FIP pour simuler l'évolution des concentrations de pesticides au cours de crues et calculer la rétention de pesticides dans des fossés infiltrants où les écoulements sont transitoires. Par rapport au modèle TOXSWA, le panel de processus biogéochimiques lié à la rétention des pesticides est plus réduit mais FIP-OpenFluid permet de prendre en compte l'infiltration et le caractère transitoire des écoulements.

Les indicateurs SPRI et HRP sont basés sur l'hypothèse que la rétention de pesticides dans les fossés résulte principalement de processus de sorption (Chapitre 1). L'indicateur SPRI permet de classer les fossés vis-à-vis de leur capacité de sorption globale en fonction de la masse des différents matériaux de surface (i.e., sol, végétation, litières et cendres), des coefficients de sorption pour chacun de ces matériaux ainsi que du volume de crue (Chapitre 3). L'indicateur HRP (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003) permet de classer la capacité de rétention de pesticides des fossés en fonction de l'abondance surfacique de 3 substrats (sol, végétation et litière) et de leur pouvoir sorptif respectifs. Des coefficients permettent de pondérer l'affinité relative d'un pesticide pour les différents matériaux. L'indicateur HRP prend uniquement en compte le taux de recouvrement de chaque matériau pour la caractérisation des fossés et n'est donc pas basé sur un bilan de masse comme l'est l'indicateur SPRI.

Opérer le diagnostic d'un réseau de fossé et concevoir des stratégies de gestion nécessitent de pouvoir calculer la capacité de rétention de pesticide d'un grand nombre de fossés à partir d'un nombre de paramètres souvent réduits et faciles à mesurer. Le choix de la méthode est donc conditionnel à la disponibilité des données de propriétés des fossés et au niveau d'information requis. Les objectifs de ce chapitre sont donc i) d'acquérir des jeux de données expérimentaux sur l'écoulement et le transfert de pesticides, pour des fossés aux propriétés contrastées, afin de ii) pouvoir comparer les différentes approches mentionnées et iii) évaluer quelle répercussion une simplification successive du système modélisé a sur l'évaluation de la capacité de rétention. Cette comparaison a pour but de guider le choix méthodologique en fonction du raffinement des résultats requis et des disponibilités des données de propriétés des fossés.

5.2 Matériel et méthodes

5.2.1 Mesures expérimentales de rétention dans les fossés

Le principe des expérimentations de traçage est d'injecter une solution de traceurs en amont d'un fossé et de suivre l'évolution des concentrations en amont et en aval du fossé afin de pouvoir calculer les rétentions de chaque traceur par bilans de masses. L'acquisition de jeux de données expérimentaux de transfert et rétention dans les fossés, permettant de comparer les différentes méthodes d'estimation de la rétention de pesticides, a été réalisée lors de simulations de processus de crues *in-situ*. Durant celles-ci, une solution de traceurs hydrologiques, conservatif (bromures) et réactifs (uranine et sulforhodamine B) a été injectée en amont des fossés et les concentrations de chacun des traceurs ont été mesurées dans la colonne d'eau en amont et en aval pendant toute la durée des expérimentations (Fig. 5.1).

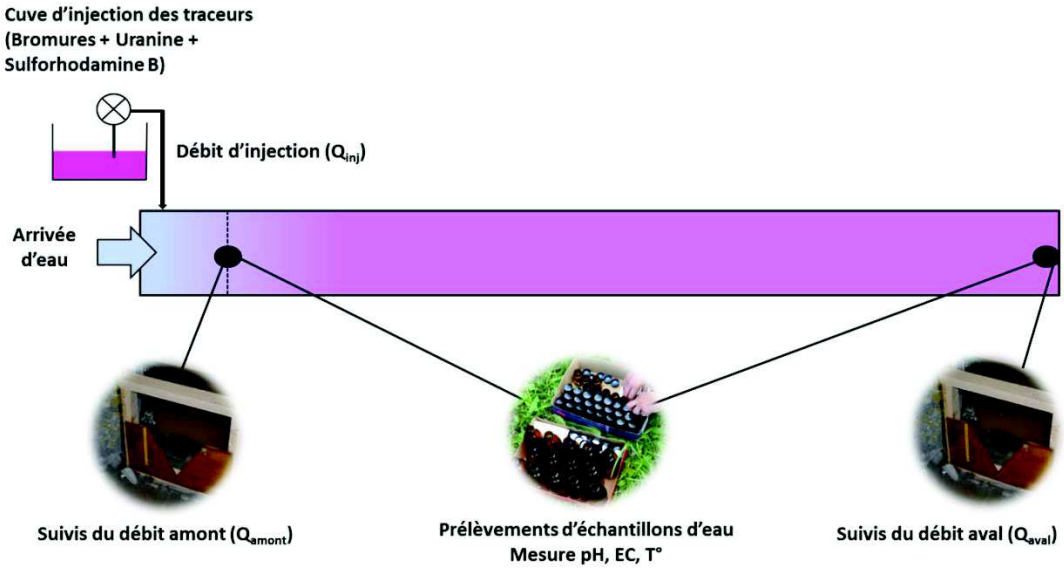


Figure 5.1 : Dispositif expérimental de simulations de crues et de traçage dans les fossés.

Ces expérimentations ont été réalisées pendant le camp de terrain des étudiants du Master 2 Eau et Agriculture de Montpellier en septembre 2015. Les étudiants ont réalisé les suivis des crues et les prélèvements d'échantillons sur le terrain.

5.2.1.1. Sites expérimentaux

Du fait de la disponibilité en eau sur commande, deux fossés d'irrigation du Domaine du Merle (Plaine de la Crau, France, 43° 64' Nord, 5° 01' Est) ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés contrastées comme sites support pour réaliser les simulations de crues. Le premier (fossé A) est fortement végétalisé alors que le second (fossé B) est dépourvu de végétation ainsi que de tout type de litière (Tableau. 5.1). Les sols de l'horizon de surface des deux fossés sont limoneux et ont des teneurs en carbone organique relativement faibles. Les propriétés physico-chimiques de ces sols, détaillées dans le tableau 5.2, ont été analysées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras. Leurs masses volumiques ont été déterminées, à partir de prélèvements *in-situ* de petits cylindres de volume 100 cm^3, comme la masse de sol sec contenu dans le cylindre après 24 h à l'étuve à 105 °C par rapport au volume du cylindre.

Tableau 5.1 : Propriétés morphologiques et fonctionnelles des fossés étudiés

Propriétés		**Fossé A**	**Fossé B**
longueur	*m*	60	80
hauteur	*m*	0,30	0,62
largeur inférieure	*m*	0,50	0,60
largeur supérieure	*m*	2,30	1,70
pente	*‰*	3,31	1,31
recouvrement par la végétation	*%*	60	0
hauteur de végétation	*m*	0,50	-
type de végétation dominante		graminées	-
recouvrement par la litière	*%*	0	0
présence de cendres		non	non

La morphologie des deux fossés a été caractérisée à l'aide de relevés au GPS différentiel et au tachéomètre sur des transects régulièrement espacés le long des biefs. Le profil moyen, défini par les largeurs inférieures et supérieures, la hauteur et la pente des berges, ainsi que la pente du bief ont été calculées pour chacun des biefs à partir de ces relevés (Tableau 5.1).

Tableau 5.2 : Propriétés physico-chimiques des sols de fonds de fossés

	Profondeur	Sable	Limon	Argile	OC	pH	CEC	ρ_b
	cm	*%*	*%*	*%*	*%*		*cmol kg^{-1}*	*g cm^{-3}*
Fossé A	0 - 2	35,2	41,5	23,3	2,52	8,39	9,42	1,24
Fossé B	0 - 10	26,5	48,1	25,4	1,71	8,43	8,93	1,26

Faisant partie du réseau de canaux servant à irriguer par submersion les prairies du Domaine, les débits de ces fossés peuvent être contrôlés. Le fossé A est situé dans la partie du Domaine alimentée par un réseau basse pression et l'arrivée d'eau est réglable grâce à une vanne située directement à l'amont du bief. Le fossé B est connecté à la prise d'eau principale du Domaine par un canal bétonné d'environ 1 km sur lequel un jeu de martelières et de canaux secondaires permettent de réguler le débit. Le fossé A a été équipé à l'amont et à l'aval de seuils triangulaires permettant de mesurer, après calage, les débits. Le fossé B, quant à lui, a été équipé à l'amont d'un seuil triangulaire et à l'aval, d'un seuil Parshall. Des sondes DIVER (SDEC France, Reignac sur Indre) enregistrant les fluctuations du niveau d'eau avec un pas de temps d'une minute ont alors été positionnées juste à l'amont de chaque seuil.

5.2.1.2. Traceurs hydrologiques

Les trois traceurs hydrologiques déjà employés dans le chapitre précédent ont été utilisés pour caractériser les propriétés hydrodynamiques et la rétention au cours des simulations de crues. Le KBr, et plus spécifiquement l'ion bromure (Br^-), est un traceur conservatif classiquement utilisé en hydrologie du fait de sa non-réactivité avec le milieu étudié mais, également car il n'est présent qu'à l'état de trace dans l'environnement (e.g., Flury and Wai, 2003). L'uranine (UR) et la sulforhodamine B (SRB) ont été utilisés comme traceurs réactifs pour mesurer la rétention induite par des processus de sorption (*cf*. Annexe D).

5.2.1.3. Caractéristiques et suivi des crues simulées

SPRI et TOXSWA ne peuvent être mis en œuvre que pour des crues au régime d'écoulement permanent. Les simulations de crues *in-situ* ont donc été réalisées au régime permanent. Afin d'atteindre le régime d'écoulement permanent, les fossés ont commencé à être alimentés avec un débit légèrement inférieur à 4 l s^{-1} (Tableau 5.3), une heure avant le début des expérimentations de

traçage. Une fois le régime d'écoulement stabilisé, la solution de traceurs a été injectée pendant environ 5 minutes à l'amont des fossés avec un ratio débit d'injection sur débit du fossé de 1/15 et 1/14 pour les fossés A et B respectivement. 75 l de solution de traceurs contenant 10 g l^{-1} de bromures, 100 mg l^{-1} d'UR et 200 mg l^{-1} de SRB ont ainsi été injectés à l'amont de chaque fossé.

Tableau 5.3 : Caractéristiques des crues simulées

Crues		**Fossé A**	**Fossé B**
$\mathbf{Q_{amont}}$	$l\ s^{-1}$	3,52	3,91
$\mathbf{Q_{injection}}$	$l\ s^{-1}$	0,23	0,29
$\mathbf{Q_{aval}}$	$l\ s^{-1}$	3,15	3,07
durée d'injection	*s*	322	258
durée de crue	*s*	2700	3300
hauteur d'eau	*cm*	9	11

Le débit d'injection a été suivi manuellement tout au long du créneau d'injection grâce à un compteur volumétrique branché à la sortie de la pompe (Fig. 5.2 E). Le régime d'écoulement permanent a été maintenu pendant 45 et 55 minutes pour les fossés A et B, respectivement, puis l'apport d'eau a été stoppé. Tout au long de la crue les débits amont et aval ont été suivis avec une fréquence de 60 s grâce aux fluctuations de niveaux d'eau enregistrés par les sondes DIVER positionnées au niveau des seuils (Fig. 5.2 C). Un bac d'évaporation placé à côté des fossés pendant les expérimentations a permis de suivre, par pesée, le flux d'évaporation.

Des échantillons ont été prélevés manuellement au centre de la colonne d'eau (Fig. 5.2 F), dans des flacons en verre brun, à l'amont et à l'aval des fossés avec une fréquence d'échantillonnage de 2 minutes pendant toute la durée de la crue puis à une fréquence de 5 minutes pendant la décrue. Les échantillons ont été stockés sur glace jusqu'à leur acheminement au laboratoire puis à 4°C jusqu'à analyse.

Un cristallisoir en verre transparent contenant de la solution d'injection a été placé aux abords des fossés pendant toute la durée des crues. Des prélèvements réguliers y ont été effectués afin de détecter une dégradation potentielle par photolyse des traceurs fluorescents et notamment de l'uranine.

Figure 5.2 : A : fossé A - B : fossé B - C : seuil triangulaire et sonde DIVER enregistrant les hauteurs d'eau - D : suivi des paramètres hydro-chimiques à l'aval - E : dispositif d'injection des traceurs - F : prélèvements des échantillons.

De plus, des échantillons d'un litre d'eau brute ont été prélevés dans chaque fossé au début des simulations de crue afin de mesurer la quantité de matières en suspension (MES). Les MES ont été quantifiées par pesée des résidus secs après évaporation d'un échantillon d'eau de volume 500 ml à 105 °C.

5.2.1.4. Analyse des traceurs hydrologiques

Les concentrations en bromures ont été quantifiées dans des aliquotes de 10 ml de chaque échantillon à l'aide d'une électrode spécifique (Hanna Instruments, HI4002) (cf. page 156). Les concentrations d'uranine et de sulforhodamine B ont été quantifiées dans des aliquotes de 200 µl de chaque échantillon au spectromètre à fluorescence X (Xenius Safas, Monaco, France) selon la méthode de Lange et al. (2011).

5.2.1.5. Bilans de masses

Bilan hydrologique

Le bilan hydrologique des simulations de crue peut être exprimé de la manière suivante (Eq. 5.1) :

$$V_{in} = V_{out} + V_E + V_{inf} + \Delta V \quad \text{(Equation 5.1)}$$

Les ratios débit d'injection sur débit amont étant très faibles et la durée du créneau d'injection étant seulement de 5 minutes, le régime transitoire au début des expérimentations a été très rapidement stabilisé et aucune perturbation du débit aval n'a été enregistrée. La variation de stock (ΔV) a été supposée nulle car les niveaux d'eau dans les fossés durant toute la durée des suivis des crues sont restés constants.

Les mesures de débits amont et aval ainsi que du flux d'évaporation ont permis de calculer les termes V_{in} (Eq. 5.2), V_{out} (Eq. 5.3) et V_E (Eq. 5.4) du bilan hydrologique. Le volume infiltré V_{inf} a été calculé comme la différence du volume injecté et des autres termes du bilan hydrologique (Eq. 5.5).

$$V_{in} = t_{inj} (Q_{amont} + Q_{inj}) + (t_{crue} - t_{inj}) Q_{amont} \quad \text{(Equation 5.2)}$$

$$V_{out} = t_{crue} Q_{aval} \quad \text{(Equation 5.3)}$$

$$V_E = E L_{fossé} (2 h_{eau} \tan(\alpha) + l_{inf}) \quad \text{(Equation 5.4)}$$

$$V_{inf} = V_{in} - V_{out} - V_E \quad \text{(Equation 5.5)}$$

où V_{in} est le volume injecté en amont du fossé (m^3), V_{out} le volume sortant à l'aval du fossé (m^3), V_E le volume d'eau évaporée au cours de la crue (m^3), V_{inf} le volume infiltré au cours de la crue (m^3), Q_{amont} le débit amont ($l\ s^{-1}$), Q_{aval} le débit aval ($l\ s^{-1}$), Q_{inj} le débit d'injection de la solution de traceurs ($l\ s^{-1}$), t_{crue} la durée de la crue (s), t_{inj} la durée du créneau d'injection (s), E la hauteur évaporée pendant la durée de crue (m), $L_{fossé}$ la longueur du bief (m), l_{inf} la largeur inférieur du fossé (m), h_{eau} la hauteur d'eau (m) et $\tan(\alpha)$ la pente des berges.

Le flux d'infiltration moyen ($mm\ j^{-1}$) a été calculé à partir du volume infiltré (Eq. 5.5) et de la section mouillée moyenne du bief tel que (Eq. 5.6) :

$$F_{inf} = V_{inf} \,/\, (L_{fossé} (l_{fossé} + 2 h_{eau} / \cos(\alpha))\ \ t_{crue}) \quad \text{(Equation 5.6)}$$

Bilan de masse des traceurs

Pour chacun des trois traceurs, les bilans de masse ont été réalisés à partir des mesures de débits et des chroniques de concentrations amont et aval (Eq. 5.7, 5.8 et 5.9). Le taux de recouvrement de chaque traceur correspond à la fraction (%) de traceur injectée à l'amont du bief qui est récupérée à l'aval et n'a donc pas été retenue par sorption ni infiltrée au cours de la crue (Eq. 5.7).

$$\text{Recouvrement} = \frac{M_{out}}{M_{in}}\ 100 \qquad \text{(Equation 5.7)}$$

avec :

$$M_{in} = C_{cuve}\ V_{inj} \qquad \text{(Equation 5.8)}$$

$$M_{out} = \int_0^{tcrue} C_{aval(t)}\ Q_{aval}\ dt \qquad \text{(Equation 5.9)}$$

où M_{in} est la masse de traceur injectée à l'amont du bief (g), M_{out} la masse de traceur récupérée à l'aval du bief (g), C_{cuve} la concentration de traceur dans la cuve d'injection (g l^{-1}), V_{inj} le volume de solution de traceur injecté en amont du bief (l), $C_{aval(t)}$ la concentration de traceur mesurée à l'aval du bief à l'instant t (g l^{-1}) et *dt* l'intervalle de temps entre deux prélèvements (s). Avec Q_{aval} constant.

Les taux de rétention des traceurs lors des crues simulées, que ce soit expérimentalement ou par modélisation ont été définis comme la fraction de traceur injectée à l'amont du bief qui n'est pas récupérée à l'aval (Eq. 5.10). Cette définition de la rétention ne permet donc pas de différentier la rétention liée à la sorption de celles liée à l'infiltration. La perte par infiltration des traceurs fluorescents est difficile à évaluer. En effet, bien que les taux de recouvrement des bromures inférieurs à 100% indiquent qu'une fraction de l'eau circulant dans les fossés a bien été infiltrée, l'incertitude sur les mesures de concentration de bromure est importante et ne permet pas de déconvoluer le signal.

$$\text{Rétention} = \frac{(M_{in} - M_{out})}{M_{in}}\ 100 = 100 - \text{Recouvrement} \qquad \text{(Equation 5.10)}$$

5.2.1.6. Mesure des coefficients de sorption

Les coefficients d'adsorption à l'équilibre et de cinétique d'adsorption ainsi que les coefficients de désorption de l'uranine et de la sulforhodamine B ont été mesurés sur les sols des fossés A et B selon les protocoles définis en ANNEXE D. Les coefficients de sorption des graminées colonisant le fossé A n'ont pas été mesurés car ces espèces sont très similaires d'*Elytrigia*, espèce pour laquelle les coefficients de sorption avaient préalablement été mesurés (Annexe D). Les coefficients de sorption sur *Elytrigia* ont donc été utilisés.

5.2.1.7. Analyse d'incertitude sur les taux de rétention

La mesure expérimentale des taux de rétention d'UR et SRB qui sert de référence pour la comparaison des méthodes d'estimation de la rétention de pesticides dans les fossés est soumise à certaines incertitudes notamment celles liées à l'utilisation du débit aval moyen (Q_{aval}) pour le calcul de la rétention (Eq. 5.9) mais également celles liées aux méthodes d'analyse des deux traceurs. En effet, le débit suivi à l'aval des biefs n'était pas totalement constant au cours des crues simulées, des fluctuations de $\pm$ 0,19 l s^{-1} et 0,37 l s^{-1} ont été enregistrées pour les fossés A et B respectivement. Par ailleurs, la calibration et la validation de la méthode d'analyse des traceurs indiquent une incertitude d'environ 10% sur la concentration de l'échantillon analysé. Une troisième source d'incertitude est liée à la masse de traceur injectée, il est en effet probable qu'un volume, bien que faible, de la solution d'injection soit resté dans le tuyau à l'aval du compteur volumétrique. L'influence de ces incertitudes sur les valeurs de rétention calculées (Eq. 5.8 à 5.10) a été testé individuellement dans un premier temps puis de manière combinée. La combinaison des incertitudes qui minimise la rétention calculée est une surestimation du débit aval (+0,19 et +0,37 l s^{-1} pour les fossés A et B respectivement) et des concentrations (C_{aval} + 10%) ainsi qu'une sous-estimation de la masse injectée (M_{in} – 0,5 g). A l'inverse, la valeur maximale de rétention calculée est obtenue pour une légère sous-estimation du débit aval (-0,19 et -0,37 l s^{-1} pour les fossés A et B respectivement) et des concentrations (C_{aval} - 10%) et une surestimation de la masse injectée (M_{in} + 0,5 g). Ces deux combinaisons ont donc servi à établir les bornes minimum et maximum des valeurs de rétention d'UR et SRB mesurées expérimentalement. Les incertitudes sur les taux de rétention du bromure ont été calculées de manière identique.

5.2.2 Modélisation des transferts et de la rétention des traceurs au cours des crues

5.2.2.1. Simulations avec TOXSWA

Description du modèle

Il existe plusieurs versions du modèle TOXSWA. La dernière version (version 4.4.3) permet de simuler des écoulements transitoires dans les fossés mais ne permet pas de simuler de flux d'infiltration (Beltman, communication personnelle). La version 1.0 de TOXSWA (Adriaanse, 1996) a donc été choisie pour simuler les expérimentations car c'est la seule version du logiciel qui permet de prendre en compte un terme d'infiltration. Ce terme d'infiltration est toutefois imposé par l'utilisateur et ne

peut dépasser 10 mm j^{-1}. Les différents processus simulés par TOXSWA 1.0 sont décrits dans la figure 5.3. Dans la version 1.0 de TOXSWA le système fossé est divisé en deux compartiment ; la colonne d'eau et la couche de sédiments.

Pour la colonne d'eau, les écoulements sont considérés comme étant au régime permanent ce qui implique que les débits amont et aval ne varient pas au cours de la crue. Ainsi seuls les transferts et les processus d'atténuation de pesticides sont simulés. Les transferts de solutés sont simulés à l'aide de l'équation de convection-dispersion. Les processus d'atténuation de pesticides dans la colonne d'eau simulés par TOSXWA 1.0 sont la sorption sur les sédiments et la végétation, la volatilisation, la sédimentation de MES chargées en pesticides et la transformation (Fig. 5.3). Les processus de sorption sont simulés par un modèle à l'équilibre et l'hystérèse de désorption est considérée comme étant nulle. L'équation de conservation pour la colonne d'eau est donc définie de la manière suivante (Eq. 5.11) :

$$\frac{\partial(C^*A)}{\partial t} = -\frac{\partial(AJ)}{\partial x} - k(C^*A) + J_{wa}O_x - J_{wb}P_x \qquad \text{(Equation 5.11)}$$

où ***C**** est la concentration totale dans la colonne d'eau (intégrant la concentration dans l'eau (C) et les quantités adsorbées sur les végétaux et les MES calculées à partir des isothermes de sorption) (kg m^{-3}), *k* la constante de transformation (s^{-1}), *A* la section mouillée (m^2), *J* le flux massique de la substance dans la colonne d'eau induit par les processus d'advection et de dispersion (kg m^{-2} s^{-1}), J_{wa} le flux d'échange de substance entre la colonne d'eau et l'atmosphère (kg m^{-2} s^{-1}), J_{wb} le flux d'échange de substance entre la colonne d'eau et la couche de sédiments (kg m^{-2} s^{-1}) δ_x et δ_t les intervalles d'espace (m) et de temps (s) et P_x le périmètre mouillé à la position x (m).

Pour la couche de sédiments d'une épaisseur de 10 cm maximum, les transferts de pesticides sont représentés par les processus d'advection, dispersion et diffusion (Fig. 5.3). L'atténuation des pesticides dans ce compartiment résulte de processus de sorption sur les sédiments et de transformation. L'équation de conservation pour la couche de sédiments est donc définie de la manière suivante (Eq. 5.12) :

$$P\,\frac{\partial(C_b^*)}{\partial t} = -\frac{\partial(PJ_{lb})}{\partial z} - k_b C_b^* P \qquad \text{(Equation 5.12)}$$

où *P* est le périmètre mouillé (m^2), C^*_b est la concentration massique totale de pesticides (dissous et adsorbé) dans les sédiments (kg m^{-3}), k_b la constante de transformation dans les sédiments (s^{-1}), J_{lb} le flux massique de pesticide dans la phase liquide de la couche de sédiments résultant des processus d'advection, dispersion et diffusion (kg m^{-2} s^{-1}) et δ_z et δ_t les intervalles de profondeur (m) et de temps (s).

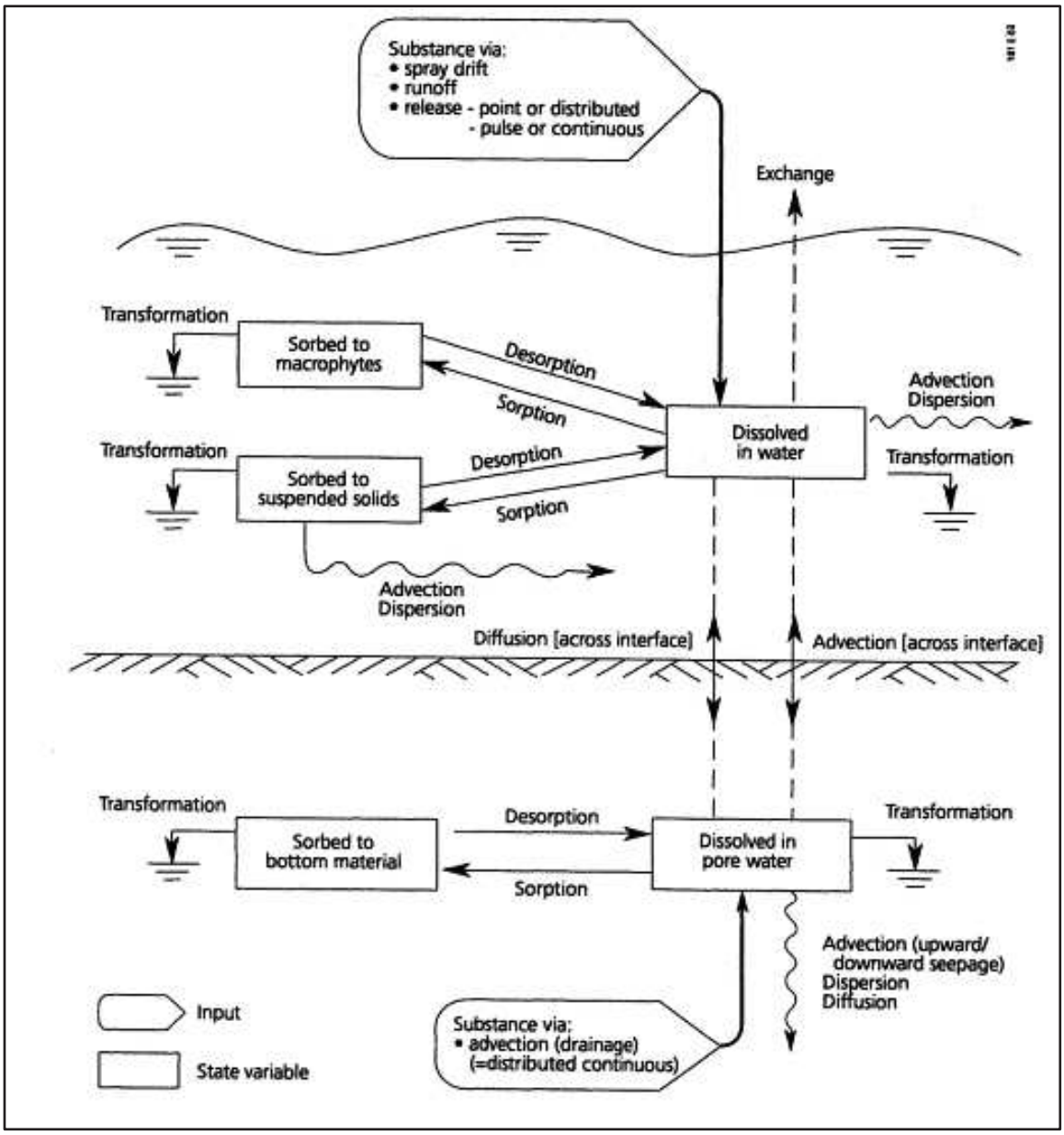


Figure 5.3 : Processus simulés par TOXSWA (Adriaanse, 1996)

Les apports de pesticides dans TOXSWA 1.0 se font uniquement par dérive, sur une surface de fossé dont la longueur et la position peuvent être déterminées (Beltman and Adriaanse, 1999). Les apports par dérive sont ponctuels et non pas intégrés sur un intervalle de temps.

Le détail des hypothèses et des équations utilisées dans TOXSWA 1.0 pour simuler les transferts et l'atténuation de pesticides dans la colonne d'eau et dans la couche de sédiments sont décrits dans Adriaanse (1996).

Paramétrage du modèle

Pour simuler les expérimentations, nous avons subdivisé les biefs en tronçons de 1 m et considéré une couche de 2 cm de sédiments subdivisée en sections de 0,1 cm. Les calculs ont été effectués avec un pas de temps de 3 s.

L'injection en créneaux des traceurs au cours des expérimentations ne peut pas être paramétrée directement dans TOXSWA car le logiciel ne permet de générer que des apports ponctuels. Ainsi, pour paramétrer ces créneaux de concentrations, les biefs ont été allongés en amont et les apports ponctuels par dérive appliqués sur tout le tronçon de bief ajouté en amont des fossés modélisés. La dissolution et l'homogénéisation du pesticide dans la colonne d'eau sont supposées instantanées dans TOXSWA (Adriaanse, 1996). La masse appliquée ponctuellement génère donc une concentration homogène sur tout le tronçon d'application. Le volume de ce tronçon amont doit alors correspondre au volume écoulé pendant la phase d'injection et la masse appliquée doit être telle que, divisée par le volume du tronçon, elle génère une concentration en amont du bief équivalente à celle des expérimentations. La longueur de bief nécessaire pour obtenir un créneau représentatif est donc calculée en divisant le volume d'eau écoulé pendant la durée du créneau d'injection par la section mouillée. Les longueurs supplémentaires nécessaires pour simuler correctement les créneaux de concentration en amont des biefs sont de 18 m pour le fossé A et 22 m pour le fossé B. L'évolution des concentrations d'injection est donc suivie pour le segment directement à l'aval de ces tronçons soit à 19 m pour le fossé A et 23 m pour le fossé B.

Le logiciel simule l'évolution dans le temps et l'espace des concentrations pour des fossés au régime permanent c.a.d sans variation des débits amont et aval et pour une hauteur d'eau homogène sur tout le bief. Le profil en travers du fossé est également considéré homogène sur le bief et le débit ne peut être directement renseigné dans TOXSWA, mais est calculé comme la résultante de la vitesse du flux d'eau et de la section mouillée. Les paramètres tels que la pente des berges, la largeur du fond et la hauteur d'eau sont donc très sensibles pour la synchronisation des pics de concentrations simulés et mesurés car à débit fixe, ils ont une influence significative sur la vitesse du flux d'eau. La section mouillée équivalente permettant, pour un débit amont fixe équivalent au débit amont des expérimentations, de synchroniser les pics de concentrations, a été optimisée à partir des chroniques de concentration des bromures.

TOXSWA 1.0 permet de prendre en compte un flux d'infiltration dont la gamme théorique varie de 0 à 10 mm j^{-1}, or, les flux d'infiltration estimés par bilan de masse pour les fossés du Merle sont de l'ordre de 800 à 1200 mm j^{-1}. La valeur maximale possible a donc été renseignée.

La teneur en MES pour les deux fossés a été paramétrée directement à partir des mesures réalisées sur l'eau brute de chacun des fossés soit 0,03 kg m^{-3} pour le fossé A et 0,029 kg m^{-3} pour le fossé B.

Pour paramétrer les processus de sorption, nous avons donc renseigné les *Kd* des sols et de la végétation mesurés à l'équilibre, normalisés par le taux de matière organique de ces matériaux, car les coefficients de sorption sont renseignés sous forme de *Koc* dans TOXSWA (section 5.2.1.6). Nous avons appliqué les mêmes coefficients de sorption sur les particules en suspension que pour les sols. Les coefficients de volatilisation par défaut proposés par TOXSWA pour des molécules non volatiles ont été utilisés. Pour la transformation, des temps de demi-vie dans les sédiments de 300 jours ont été renseignés car les deux molécules ne sont pas biodégradables (Annexe D). Pour l'uranine, un temps de demi-vie de 0,5 jour dans la colonne d'eau a été renseigné ce qui correspond au temps de demi-vie par photolyse (Gutowski et al., 2015).

5.2.2.2. Simulations avec FIP-OpenFluid

Description du modèle

Le modèle FIP-OpenFluid a été conçu dans le cadre du projet FIP (Annexe E) pour simuler les transferts et la rétention de pesticides dans les fossés infiltrant lors de crues au caractère transitoire qui ne peuvent pas être correctement modélisées par TOXSWA. Il permet de représenter l'évolution des concentrations de pesticides à l'amont et à l'aval du bief ainsi qu'à l'interface avec les eaux souterraines au cours de la crue et de calculer l'atténuation liée aux processus de sorption des différents matériaux des fossés i.e., sols, végétation, litières et cendres (Fig 5.4).

Les débits à l'aval des biefs sont simulés à l'aide de l'équation de l'onde diffusante résolue avec la méthode d'Hayami puis convertis en hauteur d'eau à partir de l'équation de Manning-Strickler (Moussa et al., 2002). La hauteur d'eau calculée à chaque pas de temps définit alors la proportion des différents matériaux participant à la sorption des pesticides. L'adsorption des pesticides sur les différents matériaux est représentée par des modèles linéaires (*Kd*) à l'équilibre et la remobilisation par des modèles de Freundlich également à l'équilibre. Le modèle permet également de prendre en compte une hystérèse de désorption représentée par un modèle de Freundlich.

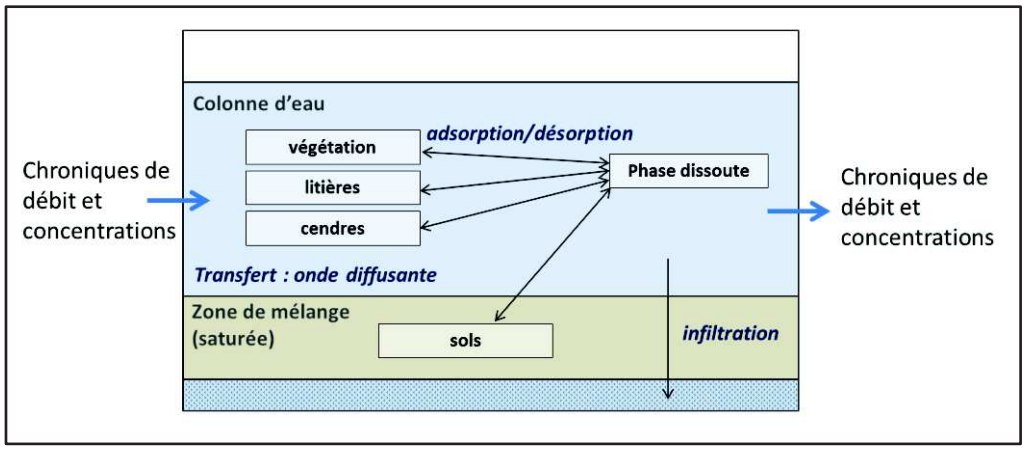


Figure 5.4 : Processus simulés par le modèle FIP-OpenFluid.

L'infiltration est calculée par un méta-modèle qui permet d'estimer les flux infiltrés sur la section mouillée du bief. L'ensemble des hypothèses et équations du modèle FIP-OpenFluid sont présentés en Annexe E.

Paramétrage du modèle

Les chroniques de débit et de concentration à l'amont des fossés mesurées au cours des expérimentations ont été directement renseignées dans les simulateurs gérant les apports d'eau et de solutés de la parcelle au fossé.

Les profils moyens de chacun des fossés (Tableau 5.1) ont été utilisés pour caractériser leur géométrie. Les paramètres caractérisant le transfert d'eau dans le bief sont la célérité moyenne du flux d'eau (m s^{-1}) et la diffusivité (m^2 s^{-1}). Ces deux paramètres ont été calés à partir des courbes d'élution des bromures. Par ailleurs, l'équation de Manning-Strickler est utilisée pour convertir le débit en hauteur d'eau. Une bonne concordance entre les hauteurs d'eau expérimentales et simulées est très importante car la hauteur d'eau détermine la surface des berges du fossé contribuant à la sorption des traceurs. Le coefficient de rugosité de Manning (*nmanning*) a donc été calé à partir des données expérimentales de hauteur d'eau.

Le simulateur d'infiltration a été paramétré dans un premier temps à partir des estimations du flux d'infiltration des expérimentations (Tableau 5.5). La forme du profil de fossé simulée par FIP-OpenFluid étant rectangulaire, la section mouillée, pour une hauteur d'eau donnée, diffère ce celles des fossés A et B prise en compte pour le calcul des flux d'infiltration expérimentaux. Les valeurs de flux d'infiltration pour les simulations avec FIP-OpenFluid ont donc été calées, dans un second temps, à partir des courbes d'élution des bromures.

Les coefficients d'adsorption ont dans un premier temps été paramétrés à partir des valeurs mesurées à l'équilibre sur les différents matériaux présentées dans le Tableau 5.4. Les paramètres de désorption renseignés dans le Tableau 5.4 ont été utilisés pour paramétrer les processus de remobilisation. Par ailleurs, la masse des différents matériaux adsorbants, est, comme pour SPRI, paramétrée à partir de leur surface de recouvrement du fond de fossé, de leur densité et porosité ainsi qu'à partir de l'épaisseur des couches respectives (Section 3.1).

5.2.2.3. Analyse de sensibilité des modèles TOXSWA et FIP

Les processus d'adsorption sont simulés avec TOXSWA et FIP-OpenFluid, par des modèles à l'équilibre qui supposent une adsorption quasi instantanée des molécules. Or, selon la valeur du temps de rétention hydraulique, l'hypothèse d'équilibre est susceptible de générer des valeurs de rétention simulées bien supérieures aux valeurs réelles (Section 3.2). Afin de tester l'influence de l'hypothèse d'équilibre, nous avons dans un premier temps simulé les transferts d'UR et de SRB à partir des coefficients d'adsorption à l'équilibre puis dans un deuxième temps à partir de ceux mesurés à 1 mn, 30 mn et 1h (Tableau 5.4). Pour ces différents scenarii, seuls les *Kd* des sols et de la végétation ont été modifiés, tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

Il est communément admis que la zone de mélange c.à.d. la couche de sol réagissant avec la colonne d'eau est de 2 cm (FOCUS, 2007). Afin de tester l'influence de cette hypothèse sur les calculs de rétention des deux traceurs fluorescents nous avons, pour chaque temps d'équilibre, simulé les transferts d'UR et SRB pour une zone de mélange de 2 cm mais également pour des zones de mélange de 0,5 – 1 – 2,5 et 3 cm.

5.2.3 Calcul et calibration des indicateurs de rétention

5.2.3.1. Calcul et calibration de l'indicateur SPRI

L'indicateur de rétention SPRI (Chapitre 3) est calculé à partir de la masse des différents matériaux, des coefficients de sorption pour ces matériaux et du volume de crue (Eq. 5.13).

$$SPRI\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i + V} 100 \qquad \text{(Equation 5.13)}$$

où M_i est la masse du matériau *i* [*i* = sol, végétation, litière et cendre] (kg), Kd_i est le coefficient de sorption sur le matériau *i* (l kg^{-1}) et *V* le volume de crue (l).

Les masses des différents matériaux (i.e., sol et végétation) sont calculées à partir des états de surface des fossés (Tableau 5.1) tels que :

$$M_{sol} = l_{inf}\, L_{fossé}\, \rho_s\, h_{sol} \quad \text{(Equation 5.14)}$$

$$M_{veg} = l_{inf}\, L_{fossé}\, S_{veg}\, \rho_{veg}\, (1\text{-}p_{veg})\, \min(h_{veg}, h_{eau}) \quad \text{(Equation 5.15)}$$

où M_{sol} est la masse de sol (kg), ρ_s la densité du sol (kg l^{-1}), h_{sol} la hauteur de la couche de sol réagissant avec la colonne d'eau (m), ρ_{veg} la densité de la végétation (kg l^{-1}), S_{veg} le pourcentage de recouvrement par la végétation (%), p_{veg} la porosité de la végétation (%), h_{veg} la hauteur de végétation (m), l_{inf} la largeur inférieur du bief (m) et h_{eau} la hauteur d'eau (m).

Il est communément admis que la zone de mélange c.à.d. la couche de sol réagissant avec la colonne d'eau est de 2 cm (FOCUS, 2007). Nous avons donc calculé les SPRI pour une h_{sol} de 2 cm mais également pour des hauteurs de zone de mélange (h_{sol}) de 0,1 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2,5 et 3 cm afin de tester l'influence de ce paramètre. Le calcul de SPRI est basé sur l'hypothèse que les processus de sorption sont à l'équilibre. Nous avons donc utilisé les *Kd* sol et végétation mesurés à l'équilibre mais également les *Kd* mesurés à 1 min, 30 min et 1h afin de vérifier la validité de cette hypothèse.

5.2.3.2. Calcul et calibration de l'indicateur HRP

L'indicateur de rétention d'herbicides HRP est calculé à partir de l'abondance surfacique du sol, de la végétation et de la litière (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003). Les surfaces de chacun des substrats sont pondérées par un coefficient traduisant l'affinité relative des pesticides pour ces matériaux (Eq. 5.16). Ces coefficients ont été établis à partir des coefficients de sorption de pesticides très hydrophobes (Margoum et al., 2003).

$$HRP = 0{,}5\, S + VV + 2\, VM \quad \text{(Equation 5.16)}$$

où *S* est la surface de sol (%), *VV* est le taux de recouvrement par la végétation (%) et *VM* est le taux de recouvrement par la litière (%).

Les coefficients proposés par Margoum (2003) ne permettent pas de prendre en compte la spécificité de chaque molécule vis-à-vis de leur affinité pour les différents matériaux (Eq. 5.16). Afin de prendre en compte les spécificités de chaque molécule, nous avons calculé les HRP en pondérant les surfaces de chaque matériau par de nouveaux coefficients (Eq. 5.17) établis à partir des coefficients de sorption mesurés pour la molécule considérée (Tableau 5.4).

$$HRP = S + b\, VV + c\, L \quad \text{(Equation 5.17)}$$

où b est le ratio $Kd_{végétation}$ (l kg^{-1}) sur Kd_{sol} (l kg^{-1}) et c le ratio $Kd_{litière}$ (l kg^{-1}) sur Kd_{sol} (l kg^{-1}).

Les coefficients b et c (Eq. 5.17) ont été établis à partir des coefficients d'adsorption à l'équilibre (Tableau 5.4) mais également à partir des coefficients d'adsorption mesurés à 1 min, 30 min et 1h.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Propriétés des fossés et transfert des traceurs

Les deux fossés ont des états de surface contrastés. Le fossé A est densément végétalisé alors que le fossé B est dépourvu de végétation, de litières ou de cendres (Tableau 5.1). Cependant, les sols des deux fossés ont des propriétés physico-chimiques très similaires bien que le taux de carbone organique soit légèrement supérieur pour le fossé A (Tableau 5.2). Les coefficients de sorption mesurés sur ces sols sont par conséquent également très similaires. Les coefficients d'adsorption sur les sols sont plus élevés pour la SRB que pour l'UR mais la désorption de l'UR est fortement hystérétique (Tableau 5.4). Les tests de sorption en batch semblent en effet indiquer que l'UR n'est quasiment pas désorbée de ces deux sols après 5 étapes de désorption successives (Tableau 5.4). L'adsorption de la SRB est rapide, avec des temps d'équilibre de l'ordre de 1 à 2 heures et sa désorption est faiblement hystérétique. L'adsorption de l'uranine est plus lente que celle de la SRB mais au vu des faibles valeurs de coefficients d'adsorption, la gamme de variabilité des *Kd* entre 1 min et 24h est beaucoup plus restreinte que celle des *Kd* de la SRB (Tableau 5.4).

Les bilans hydrologiques des crues diffèrent légèrement selon les fossés (Tableau 5.5). En effet, bien que le volume injecté dans le fossé B soit supérieur à celui injecté dans le fossé A, en raison d'une durée de crue et d'un débit légèrement supérieurs, le volume mesuré à l'aval des biefs est, à l'inverse, légèrement supérieur pour le fossé A que pour le fossé B. Ceci est dû à une évaporation et un taux d'infiltration légèrement plus importants pour le fossé B. En effet, l'ensoleillement et la vitesse du vent étaient plus forts lors des expérimentations sur le fossé B.

Tableau 5.4 : Coefficients de sorption des matériaux des fonds de fossés

	Adsorption				Cinétique d'adsorption			Désorption		
	Kd_{24h}	Kd_{1h}	Kd_{30mn}	Kd_{1mn}	k	q_e	T_{eq}	Kf_{des}	n_{des}	H
Matériaux	$l\ kg^{-1}$	$l\ kg^{-1}$	$l\ kg^{-1}$	$l\ kg^{-1}$	$g\ mg^{-1}\ min$	$mg\ g^{-1}$	min	$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$	-	%
Sulforhodamine B										
sol fossé A	12,84	6,37	5,97	2,94	8,65	$4{,}1\ 10^{-3}$	129,4	657,57	0,30	41
sol fossé B	15,71	11,66	9,98	2,73	22,02	$4{,}4\ 10^{-3}$	48,4	369,84	0,44	51
végétation	1,16	0,50	0,69	0,40	3,81	$1{,}1\ 10^{-3}$	2147,5	*	*	*
Uranine										
sol fossé A	3,28	1,23	0,97	0,68	10,07	$1{,}0\ 10^{-3}$	348,9	413,25	0,03	4,5
sol fossé B	3,39	1,45	1,16	0,31	32,83	$9{,}7\ 10^{-4}$	282,6	184,62	0,06	9,2
végétation	3,59	1,03	1,53	1,38	16,78	$1{,}1\ 10^{-3}$	487,6	*	*	*

***** *Une désorption de 100 % est mesurée dès la première étape de désorption*

Le volume infiltré, supérieur pour le fossé B que pour le fossé A, n'est pas uniquement lié à une plus grande surface d'infiltration. En effet, le flux d'infiltration est également plus élevé pour le fossé B que pour le fossé A. Toutefois, les volumes infiltrés sont calculés ici comme la résultante des bilans hydriques, or les mesures de débit à l'aide des seuils triangulaires peuvent être soumises à de fortes incertitudes (Garon-Boucher, 2003). En effet, l'incertitude sur la mesure des débits est deux fois plus importante pour le fossé B que pour le fossé A. Ceci pourrait aussi expliquer que le flux d'infiltration estimé soit supérieur pour le fossé B que pour le fossé A (Tableau 5.5) alors que le pourcentage de recouvrement des bromures est supérieur pour le fossé B (Tableau 5.6). Des mesures directes d'infiltration ont cependant permis de confirmer l'ordre de grandeur de ces flux et la différence entre les deux fossés (communication personnelle, J.S. Bailly). Mais ces résultats contrastent avec l'hypothèse, généralement admise, que la végétation augmenterait le flux d'infiltration pour des sols de textures similaires comme c'est le cas des fossés A et B (e.g., Dosskey, 2001; Hösl et al., 2012).

Tableau 5.5 : Bilan hydrologique des expérimentations

	V_{in} m^3	V_{out} m^3	V_E m^3	V_{inf} m^3	F_{inf} $mm\ j^{-1}$
fossé A	9,58	8,51	$4{,}8\ 10^{-4}$	1,07	781,5
fossé B	10,63	8,29	$2{,}1\ 10^{-3}$	2,34	1147,4

Les courbes d'élution des traceurs à l'aval des biefs sont légèrement dissymétriques. Pour les trois traceurs, une traîne plus ou moins marquée est observée à la fin du pic de concentrations (Fig. 5.5). La traîne est plus marquée pour la SRB que pour l'UR et légèrement plus marquée pour l'UR que pour les bromures. Ceci est en accord avec les propriétés de sorption des matériaux de fond de fossés, soit une sorption nulle pour les bromures et une sorption plus faible pour UR que pour SRB (Tableau 5.4). Par conséquent, l'écrêtage des pics de concentrations suit l'ordre SRB > UR > BR. Les différences de dissymétrie des courbes d'élution des trois traceurs peuvent également être liées à des différences de diffusivité et dispersivité qui peuvent varier selon les molécules (e.g., Mortensen et al., 2004). Les concentrations maximales mesurées à l'aval des biefs sont 40 à 60 % inférieures aux concentrations en amont des biefs. La gamme d'atténuation des pics de concentration maximale des traceurs fluorescents mesurée à l'aval des deux fossés correspond à celles mesurées par Margoum (2003) pour les herbicides diuron et isoproturon dans des fossés aux états de surface similaires.

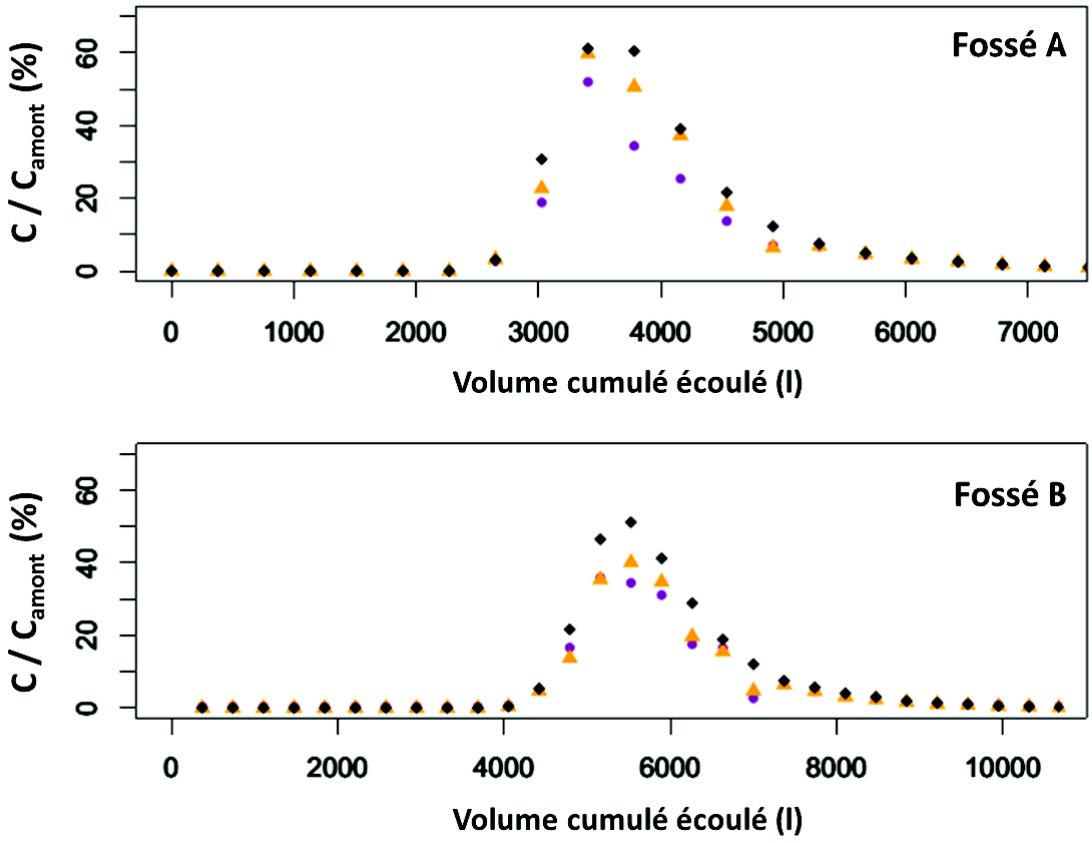


Figure 5.5 : Courbes d'élution des traceurs mesurées à l'aval des biefs. En noir pour les bromures, en jaune pour l'uranine et en magenta pour la sulforhodamine B.

Les taux de recouvrement des trois traceurs suivent également le même ordre soit BR > UR > SRB pour les deux fossés (Tableau 5.6). Les taux de recouvrement respectifs de SRB et d'UR sont équivalents pour les fossés A et B. Ceci est en accord avec les coefficients de sorption des deux traceurs sur les sols et la végétation (Tableau 5.4). En effet, l'adsorption des deux molécules est très faible sur la végétation et la désorption est totale au bout d'une seule étape de désorption. Il est donc peu probable que la végétation ait contribué de manière significative à la rétention par sorption des traceurs au cours des crues. Par ailleurs, les coefficients de sorption (adsorption, désorption et cinétique) de la SRB et de l'UR sont respectivement, globalement similaires pour les sols des deux fossés, ce qui explique que les taux de recouvrement soient équivalents entre les deux fossés (Chapitre 3). Ces résultats expérimentaux sont donc en accord avec ceux des chapitres 3 et 4 qui montrent que les sols sont les principaux constituants de la capacité de sorption. En effet, comme les propriétés physico-chimiques et de sorption des deux sols sont très similaires ainsi que les caractéristiques des crues, il est cohérent de mesurer des taux de recouvrement équivalents. En

revanche, si le flux d'infiltration est effectivement supérieur dans le fossé B que dans le fossé A, les taux de recouvrement devraient en conséquent être légèrement inférieurs pour le fossé B. Les taux de recouvrement des bromures dans les fossés A et B ne concordent donc pas avec la hiérarchie des flux d'infiltration calculés, ce qui est probablement dû aux incertitudes expérimentales sur la mesure des débits et sur la mesure des concentrations en bromures.

Tableau 5.6 : Bilan de masse des traceurs

	Fossé A			Fossé B		
	M_{in}	M_{out}	Recouvrement	M_{in}	M_{out}	Recouvrement
	g	*g*	*%*	*g*	*g*	*%*
BR	750,0	627,1	$83,6 \pm 8,4$	750,0	691,4	$92,2 \pm 9,2$
SRB	15,0	8,73	$58,2 \pm 6,0$	15,0	10,04	$66,9 \pm 17,5$
UR	7,5	5,46	$72,9 \pm 8,0$	7,5	5,12	$68,3 \pm 19,5$

Les suivis de la photolyse au cours des expérimentations, n'ont, par ailleurs pas révélé de dégradation significative ni de l'UR ni de la SRB.

5.3.2 Comparaison des méthodes (indicateurs et modèles) d'estimation de la rétention

5.3.2.1. Hiérarchies de rétention dans les jeux de données de référence

Les deux fossés qui avaient été sélectionnés, en raison de leurs propriétés à priori contrastées ont en fait des capacités de rétention similaires pour les deux molécules étudiées (UR et SRB), respectivement (Tableau 5.6). En effet, les pourcentages de rétentions mesurées d'UR et de SRB respectivement, sont très proches pour les deux fossés avec un écart de seulement 3 et 9 % ce qui n'est pas significatif au vu des fortes valeurs d'incertitudes sur les mesures (Tableau 5.6). Pour une molécule donnée, les mesures ne permettent donc pas d'établir une hiérarchie des capacités de rétention entre les deux fossés.

Par ailleurs, pour le fossé A, la rétention de la SRB est significativement supérieure à la rétention de l'UR (Tableau 5.6). Il y a donc une hiérarchie des capacités de rétention entre les deux traceurs pour le fossé A, qui est en accord avec leurs propriétés de sorption respectives (Tableau 5.4). Cependant,

en raison d'incertitudes très fortes sur les valeurs expérimentales de rétention d'UR et de SRB pour le fossé B, liées notamment à l'erreur analytique sur la mesure de concentration des traceurs, cette hiérarchie des capacités de sorption entre UR et SRB n'est pas significative pour le fossé B.

De plus, les taux de rétention d'UR et SRB mesurés dans ces fossés sont possiblement sous-estimés car les prélèvements ont été réalisés au centre de la colonne d'eau or les concentrations des traceurs, notamment lors de l'arrivée du pic de concentration, sont souvent plus élevées au centre de la colonne d'eau que sur les bords. Notons toutefois que les taux de rétention mesurés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par Lange et al. (2011) dans des fossés de drainage aux propriétés équivalentes lors de crues aux caractéristiques similaires. Les expérimentations de traçage servant de référence pour la comparaison des méthodes ne sont donc pas exemptes d'incertitudes. Elles ne sont pas assez précises pour discriminer les modèles quant à leur capacité à hiérarchiser la capacité de rétention d'une molécule donnée entre les fossés. En revanche, elles sont suffisamment précises, en tous cas pour le fossé A, pour tester le comportement des modèles et évaluer leur capacité à hiérarchiser les taux de rétention de molécules ayant des propriétés contrastées dans un fossé donné. Par ailleurs, ces expérimentations permettent d'obtenir une estimation de la rétention globale dans les fossés mais ne permettent pas de décomposer la part de rétention liée à la sorption de celle liée à l'infiltration.

5.3.2.2. Comparaison des méthodes d'estimation de la rétention à partir des hypothèses standards

Les 4 méthodes d'estimation de la capacité de rétention de pesticides des fossés ne sont pas basées sur les même processus biogéochimiques (Tableau 5.7). Toutes prennent cependant en compte les processus de sorption avec une hypothèse standard commune à toutes les méthodes qui est celle d'un équilibre d'adsorption instantané entre la colonne d'eau et les différents matériaux des fonds de fossés. Par ailleurs, le modèle FIP-OpenFluid est le seul à considérer une hystérèse de désorption. Les modèles TOXSWA et FIP-OpenFluid prennent en compte l'infiltration bien que celle-ci soit très limitée dans TOXSWA. Le modèle TOXSWA est le seul à simuler les processus de transformation, transport particulaire et volatilisation.

Tableau 5.7: Processus biogéochimiques pris en compte par les différentes méthodes.

processus pris en compte	Méthode			
	TOXSWA	FIP-OpenFluid	SPRI	HRP
infiltration	**(x)**	**x**		
adsorption	**x**	**x**	**x**	**x**
désorption (hystérèse)		**x**		
transformation	**x**			
transport particulaire	**x**			
volatilisation	**x**			

Le terme d'infiltration dans TOXSWA ne peut excéder 10 mm j^{-1}. Notez par ailleurs que les profils de fossés considérés par les 4 méthodes sont différents. TOXSWA considère une section mouillée trapézoïdale, FIP-OpenFluid une section mouillée rectangulaire, SPRI et HRP seulement le fond du fossé.

Les valeurs de rétentions globales d'UR et SRB estimées par les différentes méthodes avec les scenarii basés sur les hypothèses standards i.e., les processus d'adsorption sur les sols et sédiments sont à l'équilibre et la zone de mélange est de 2 cm, sont renseignées dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Comparaison des rétentions de SRB et UR mesurées et estimées à l'aide les différentes méthodes

Fossé	molécule	Rétention mesurée (%)	Rétention calculée (%)			
			HRP	SPRI	TOXSWA	FIP-OpenFluid
A	UR	$27{,}1 \pm 8{,}0$	1,0	20,4	28,81	26,33
A	SRB	$41{,}8 \pm 6{,}0$	0,5	49,9	27,75	51,04
B	UR	$31{,}7 \pm 19{,}5$	1,0	27,3	52,73	52,76
B	SRB	$33{,}1 \pm 17{,}5$	1,0	63,5	51,68	84,28

Les valeurs de rétention simulées par les différentes méthodes renseignées dans ce tableau sont celles calculées à partir des scénarios standards (Kd à l'équilibre (Kd_{24h}) et une épaisseur de zone de mélange de 2 cm).

Le modèle TOXSWA, calé à partir des courbes d'élution des bromures, prédit des rétentions d'UR et SRB environ deux fois supérieures dans le fossé B que dans le fossé A alors que les taux de rétention mesurés des 2 traceurs, respectivement, sont équivalents entre les deux fossés (Tableau 5.8). De

plus, TOXSWA prédit des rétentions d'UR et de SRB très similaires pour un fossé donné (Tableau 5.8), or la rétention mesurée d'UR est significativement inférieure à celle de la SRB dans le fossé A. Pour le fossé A, les valeurs prédites de rétention d'UR sont proches des rétentions mesurées mais la rétention de la SRB est sous-estimée d'environ 10%. Pour le fossé B, les rétentions d'UR et de SRB prédites sont, elles, surestimées d'environ 20%. Pour les conditions expérimentales la part de rétention liée à la sorption simulée par TOXSWA varie de 95,4% à 100% selon les molécules et les fossés. Les pertes par infiltration sous la couche de sédiments simulées d'UR et SRB sont inférieures à 0,05% pour toutes les simulations. Les données expérimentales ne permettent pas de valider la contribution relative des processus de sorption et infiltration à la rétention globale simulées par TOXSWA. Enfin, TOXSWA estime des taux de transformation de l'UR de 4,5 et 3% dans les fossés A et B, respectivement et des taux de transformation nuls pour la SRB dans les deux fossés.

Par ailleurs, le bilan de masse des bromures pour les deux simulations indique que les pertes de bromures par percolation sous les 10 cm de sédiments sont de l'ordre de 30 % de la masse injectée dans le fossé A avec un taux d'infiltration fixé à 1,65 mm j^{-1} pour les 45 minutes de crue et 60 % pour le fossé B avec un taux d'infiltration fixé à 3,1 mm j^{-1} pour les 55 minutes de crue. Les taux de recouvrement simulés sont biens inférieurs aux taux de recouvrement mesurés (Tableau 5.6). Une simulation utilisant HYDRUS 1D en simple porosité avec des valeurs d'infiltration fixées, équivalentes à celles de TOXSWA a donc été réalisée. Au cours de cette simulation aucune perte de bromures par percolation, en dessous de la couche de 10 cm de sédiments, n'a été mise en évidence ce qui est en adéquation avec une durée de crue très courte qui ne permet pas aux bromures de traverser la couche de sédiments vu la faible vitesse d'infiltration fixée. Les valeurs de percolation des bromures simulées par TOXSWA semblent donc aberrantes mais les raisons d'un tel comportement du modèle n'ont pas pu être élucidées. La version 1.0 du modèle TOXSWA, validée pour des fossés de drainages non-infiltrants (Beltman and Adriaanse, 1999), ne permet donc pas de représenter correctement les transferts et la rétention de pesticides dans les fossés infiltrant sans calibration préalable et cela même lorsque les flux d'infiltration sont faibles.

Le modèle FIP-OpenFluid, calé à partir des courbes d'élution des bromures, prédit des rétentions d'UR et SRB supérieures de 30% dans le fossé B que dans le fossé A alors que les taux de rétention mesurés des 2 traceurs, respectivement, sont équivalents entre les deux fossés (Tableau 5.8). Par ailleurs, le modèle FIP-OpenFluid estime des taux de rétention de SRB supérieurs à ceux de l'UR dans les deux fossés, ce qui, pour le fossé A, correspond à la hiérarchie de rétentions mesurées entre les deux molécules (Tableau 5.8). Le modèle FIP-OpenFluid simule une rétention d'UR équivalente à la

rétention mesurée dans le fossé A mais surestime de 20% la rétention d'UR dans le fossé B pour le scénario standard avec les coefficients d'adsorption à l'équilibre (Tableau 5.8). Pour la SRB les rétentions simulées avec les coefficients d'adsorption à l'équilibre sont significativement supérieures aux rétentions mesurées des deux fossés (Tableau 5.8). Pour les conditions expérimentales la part de rétention liée à la sorption simulée par FIP-OpenFluid pour l'UR est de 38,4% pour le fossé A et 71,1% pour le fossé B et pour la SRB de 84,5% pour le fossé A et 93,8% pour le fossé B. La part de rétention complémentaire est liée à l'infiltration sous la zone de mélange (Tableau 5.7). Les données expérimentales ne permettent pas de valider la contribution relative des processus de sorption et infiltration à la rétention globale. Les bilans hydrologiques ainsi que les bilans de masse des bromures des simulations sont par ailleurs équivalents à ceux des expérimentations. Le modèle FIP-OpenFluid permet donc de hiérarchiser les capacités de rétention entre les molécules et de simuler les flux d'infiltration avec une bonne précision. En revanche, le modèle surestime significativement les valeurs absolues de rétention de la SRB dans les deux fossés. Ceci peut être lié aux paramètres de désorption renseignés dans le modèle (Tableau 5.4). En effet, le ratio eau-sol important et la forte turbulence dans les fossés en crue sont des conditions favorisant la désorption des molécules (Chapitre 3). Les paramètres de désorption de la SRB mesurés en batch surestiment possiblement l'hystérèse de désorption de la SRB des sols des deux fossés.

L'indicateur SPRI prédit des rétentions d'UR et SRB supérieures d'environ 30% dans le fossé B que dans le fossé A alors que les taux de rétention mesurés des 2 traceurs, respectivement, sont équivalents entre les deux fossés (Tableau 5.8). Par ailleurs, l'indicateur SPRI estime des taux de rétention de SRB supérieurs à ceux de l'UR dans les deux fossés, ce qui, pour le fossé A, correspond à la hiérarchie de rétention mesurées entre les deux molécules (Tableau 5.8). Les valeurs estimées de rétention de l'UR sont très proches du taux de rétention réellement mesuré pour le fossé A mais supérieures pour le fossé B (Tableau 5.8). Cependant, pour la SRB, les estimations de la rétention par l'indicateur SPRI sont surestimées de 8 et 30 % pour les fossés A et B respectivement. L'infiltration étant considérée nulle pour le calcul du SPRI, seule la sorption contribue à la rétention estimée des deux traceurs (Tableau 5.7). L'indicateur SPRI permet donc de hiérarchiser les capacités de rétention entre les molécules notamment pour le fossé A où celle-ci est significative. En revanche, SPRI surestime significativement les valeurs absolues de rétention de la SRB dans les deux fossés et de l'UR dans le fossé B.

L'indicateur HRP ne permet pas d'estimer des taux de rétention contrairement aux autres méthodes mais permet de classer des fossés aux propriétés contrastée par rapport à leur pouvoir de rétention (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003). Les expérimentations menées sur les fossés du Domaine du Merle ne permettent pas de tester sa performance car les taux de rétention d'UR et SRB, respectivement, sont équivalents entre les deux fossés. Cependant, l'indicateur HRP permet de tester la hiérarchie de rétention pour un fossé donné entre plusieurs molécules. Or, HRP prédit une rétention plus forte de l'UR que de la SRB dans le fossé A ce qui est contraire aux rétentions mesurées qui est supérieure pour la SRB que pour l'UR (Tableau 5.8). Le classement des capacités de rétention par l'indicateur HRP est basé uniquement sur les pourcentages de recouvrement des différents matériaux de fond de fossés et non pas sur leur masse. Ainsi bien que les coefficients b e c soient calés à partir des coefficients de sorption, l'indicateur ne permet pas d'estimer la hiérarchie des capacités de sorption entre l'UR et la SRB.

5.3.2.3. Comparaison des méthodes d'estimation de la rétention après calibration

Les 4 méthodes sont toutes basées sur une hypothèse forte d'équilibre d'adsorption entre la colonne d'eau et les différents matériaux des fonds de fossés. Le temps de résidence hydraulique étant d'environ 20 min pour le fossé A et 30 min pour le fossé B, estimer avec précision la valeur absolue de rétention d'UR et SRB implique que le temps d'équilibre des deux traceurs soit inférieur au temps de rétention hydraulique. Or, pour la SRB comme pour l'UR les temps d'équilibre sont toujours supérieurs (Tableau 5.4). L'utilisation des coefficients d'adsorption à l'équilibre peut être à l'origine de la surestimation des valeurs de rétention constatée dans la section 5.3.2.2. Néanmoins, l'amplitude de variation des coefficients d'adsorption de l'UR sur les sols et la végétation en fonction du temps d'équilibre est très faible et l'adsorption sur les sols est quasiment non-réversible (Tableau 5.4). L'hypothèse d'un équilibre quasi-instantané peut donc être justifiée pour cette molécule. En revanche, l'amplitude de variation des coefficients d'adsorption de la SRB sur les sols est beaucoup plus importante. Dans ce cas, l'hypothèse d'un équilibre quasi-instantané mène à une surestimation de la rétention (Chapitre 3). De plus, l'adsorption de la SRB est partiellement réversible, or, à l'issu du créneau d'injection un apport d'eau clair a été maintenu pendant 40 et 50 minutes pour les fossés A et B respectivement. Il est donc possible qu'une fraction de SRB adsorbée durant la première phase de la crue ait été désorbée par la suite, particulièrement dans le fossé B car l'hystérèse de désorption de la SRB du sol est plus faible (Tableau 5.4). Ces processus de désorption sont pris en compte dans le modèle FIP-OpenFluid mais pas dans les autres méthodes (Tableau 5.7).

La deuxième hypothèse forte sur laquelle sont basées ces méthodes est relative à l'épaisseur de la zone de mélange qui est généralement considérée comme étant de 2 cm (FOCUS, 2007). L'épaisseur de la zone de mélange définit notamment la masse de sol disponible pour la sorption des pesticides ou des traceurs. C'est donc un paramètre très influent pour les calculs par bilan de masse de rétention liée à la sorption.

L'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle TOXSWA semble indiquer que les paramètres *Kd* et épaisseur de la zone de mélange ne sont pas sensibles. En effet, bien qu'une amplitude de *Kd* de la SRB sur les sols et les sédiments de plus d'un ordre de grandeur en fonction du temps d'équilibre ait été testée, la rétention prédite par TOXSWA reste constante pour les différents scénarios (Fig. 5.6). La modification de l'épaisseur de la zone de mélange n'a pas non plus généré de variations des taux de rétention estimés des deux traceurs (Fig. 5.6). Par conséquent, une calibration préalable du modèle TOXSWA ne permet pas d'améliorer la performance de prédiction. L'absence de sensibilité de TOXSWA ne semble pas logique mais n'a pu être expliquée pour le moment.

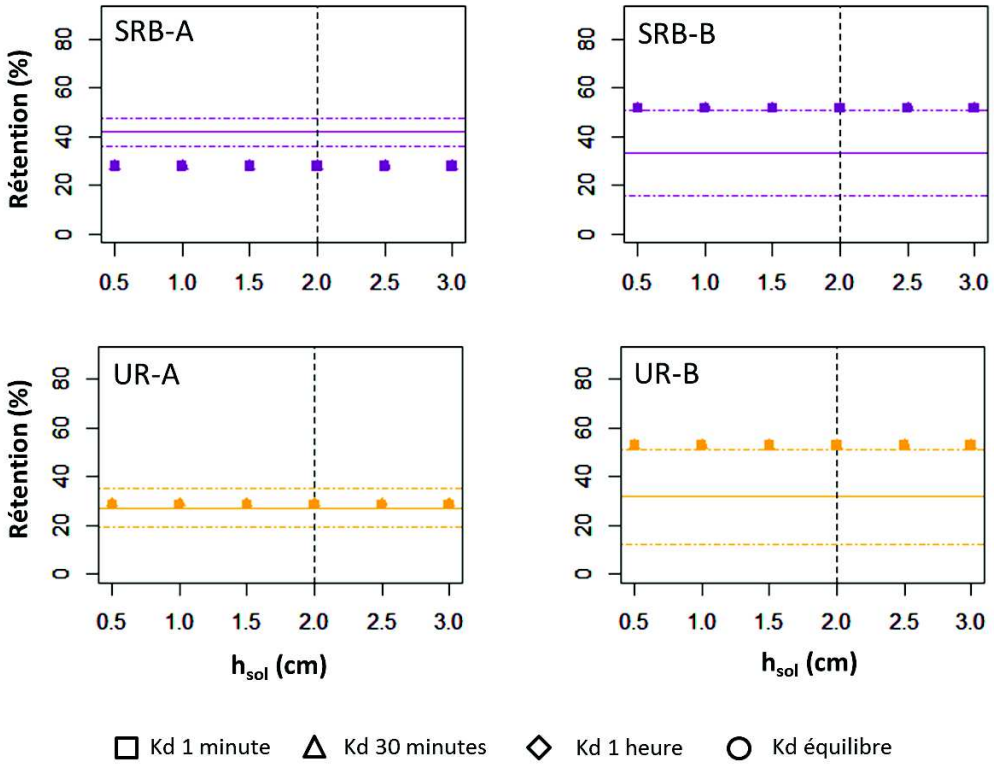


Figure 5.6 : Modèle TOXSWA - influence du temps d'équilibre des processus d'adsorption et de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) sur l'estimation de la rétention avec le modèle TOXSWA. *En magenta pour la SRB et en jaune pour l'UR. Les lignes en pointillés jaune et magenta représentent les bornes encadrant les rétentions mesurées de l'UR et de la SRB respectivement issues de l'analyse d'incertitudes. Les lignes pleines en jaune et magenta représentent les rétentions mesurées d'UR et SRB respectivement.*

L'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle FIP-OpenFluid semble indiquer que les paramètres d'épaisseur de la zone de mélange et surtout *Kd* sont très sensibles. En effet, pour les deux traceurs l'écart entre les valeurs de rétention estimées pour un temps d'équilibre donné avec une zone de mélange d'épaisseur 0,5 et 3 cm peut atteindre 40% (Fig. 5.7). Pour une zone de mélange donnée, notamment pour celles supérieures à 2 cm, l'écart entre les valeurs de rétention estimées pour un temps d'équilibre de 1 min et 24h est parfois supérieur à 40% (Fig. 5.7).

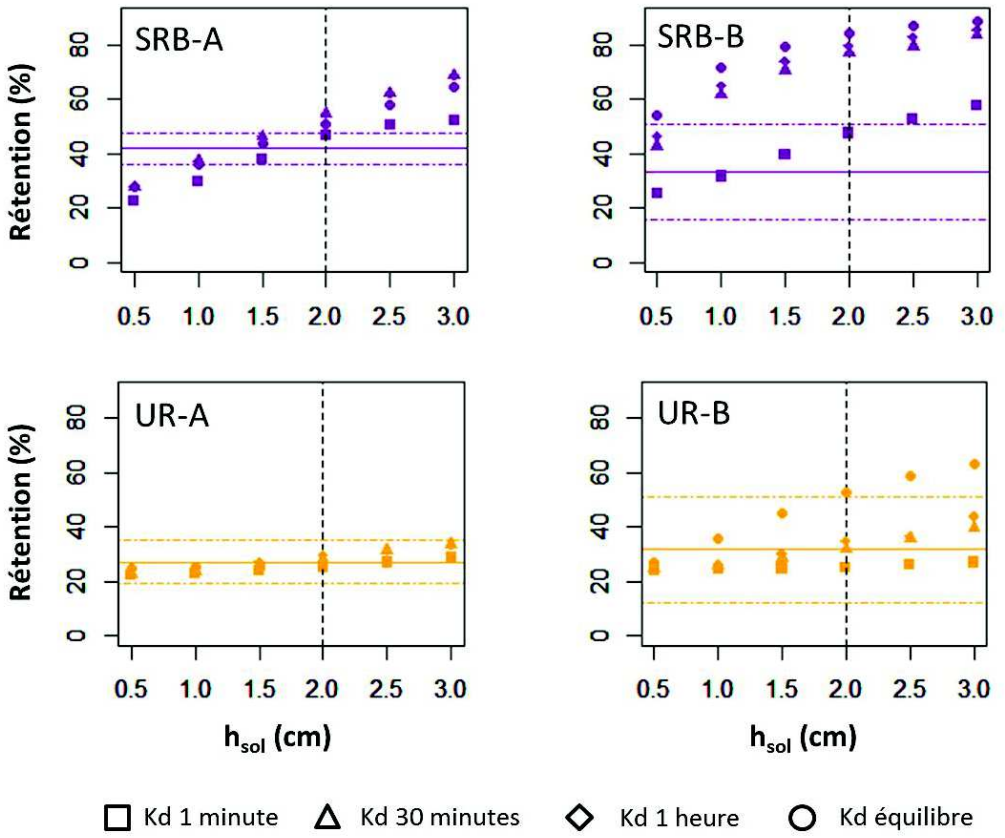


Figure 5.7 : Modèle FIP-OpenFluid - influence du temps d'équilibre des processus d'adsorption et de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) sur l'estimation de la rétention avec le modèle FIP-OpenFluid. *En magenta pour la SRB et en jaune pour l'UR. Les lignes en pointillés jaune et magenta représentent les bornes encadrant les rétentions mesurées de l'UR et de la SRB respectivement issues de l'analyse d'incertitudes. Les lignes pleines en jaune et magenta représentent les rétentions mesurées d'UR et SRB respectivement.*

Si on analyse les valeurs de rétention calculées par le modèle FIP-OpenFluid pour des hauteurs de zones de mélange comprises entre 0,1 et 3 cm et des coefficients d'adsorption mesurés à 1 min, 30 min, 1 h et 24 h (Fig. 5.7), on s'aperçoit que pour la SRB, les hypothèses d'une zone de mélange

d'épaisseur comprise entre 1,5 et 2 cm et un temps d'équilibre de l'ordre d'une minute sont les seules hypothèses qui permettent d'estimer avec précision la rétention de SRB dans les deux fossés (Fig. 5.8). Ces hypothèses permettent également d'estimer avec une très bonne précision les rétentions d'UR dans les deux fossés (Fig. 5.8). Une calibration préalable des conditions d'équilibre et d'épaisseur de la zone de mélange est donc susceptible d'améliorer nettement les performances de prédiction des taux de rétention par le modèle FIP-OpenFluid.

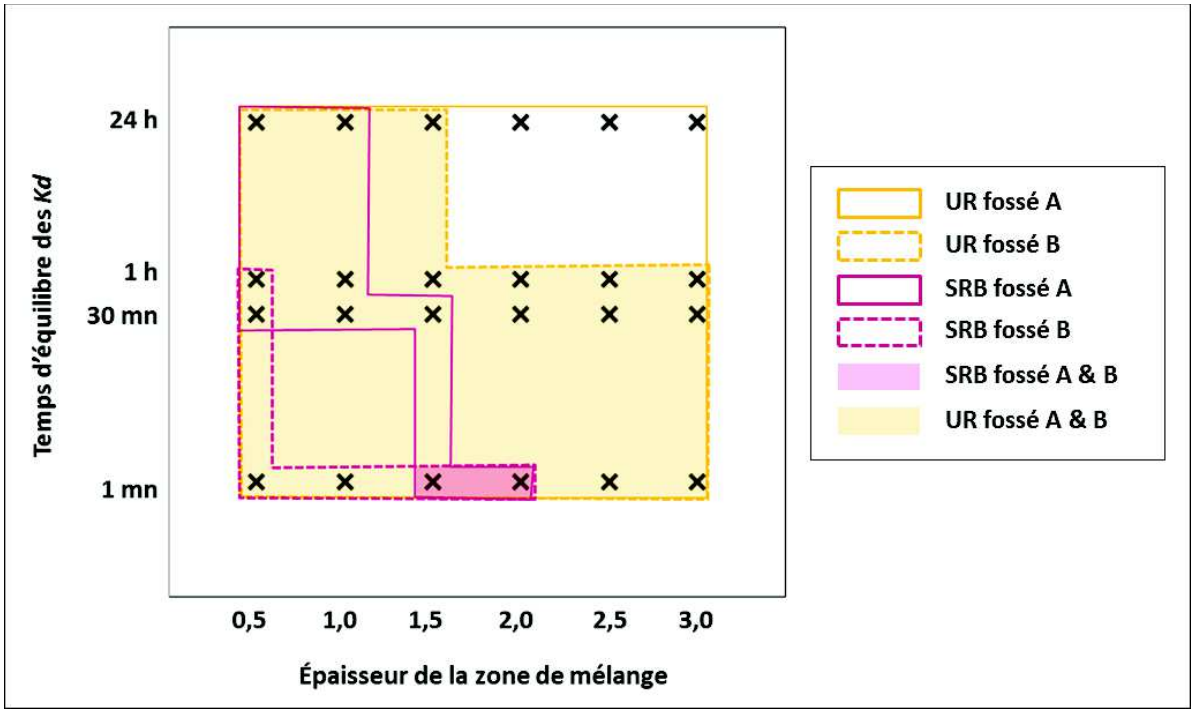


Figure 5.8 : Modèle FIP-OpenFluid - hypothèses de temps d'équilibre et d'épaisseur de zone de mélange permettant d'estimer des taux de rétention d'UR (en jaune) et SRB (en magenta) compris entre les bornes min et max des taux de rétention mesurés. *Les hypothèses permettant d'estimer ces taux de rétention d'UR et SRB, respectivement, pour les deux fossés correspondent aux aires colorées en jaune pour l'UR et en magenta pour la SRB.*

Les paramètres *Kd* et épaisseur de la zone de mélange sont également très sensibles pour l'indicateur SPRI. Si on analyse les valeurs de SPRI calculées pour des hauteurs de zones de mélange comprises entre 0,1 et 3 cm et des coefficients d'adsorption mesurés à 1 min, 30 min, 1 h et 24 h (Fig. 5.9), on s'aperçoit que pour l'UR, les hypothèses d'une zone de mélange d'épaisseur de 2 cm et un temps d'équilibre de 24 sont les seules qui permettent d'estimer avec une bonne précision les taux de

rétention d'UR dans les 2 fossés (Fig. 5.10). Pour la SRB, la dispersion des valeurs de SPRI, pour une épaisseur de zone de mélange donnée, est beaucoup plus importante, ce qui signifie que le temps d'équilibre est un paramètre très sensible. Pour une zone de mélange de 2 cm, les *Kd* mesurés à l'équilibre permettent d'estimer les taux de rétention avec une erreur de 10% mais pour le fossé B les *Kd* mesurés pour des temps d'équilibre compris entre 1 et 1 h sont nécessaires pour estimer au mieux les taux de rétention de la SRB. Ces temps d'équilibre encadrent le temps de rétention hydraulique dans les fossés au cours des crues expérimentales. Pour des molécules ayant des cinétiques d'adsorption lentes ou de fortes amplitudes de variabilité des *Kd* en fonction du temps d'équilibre, il est donc préférable d'utiliser les *Kd* mesurés pour des temps d'équilibre proche des temps de rétention hydraulique.

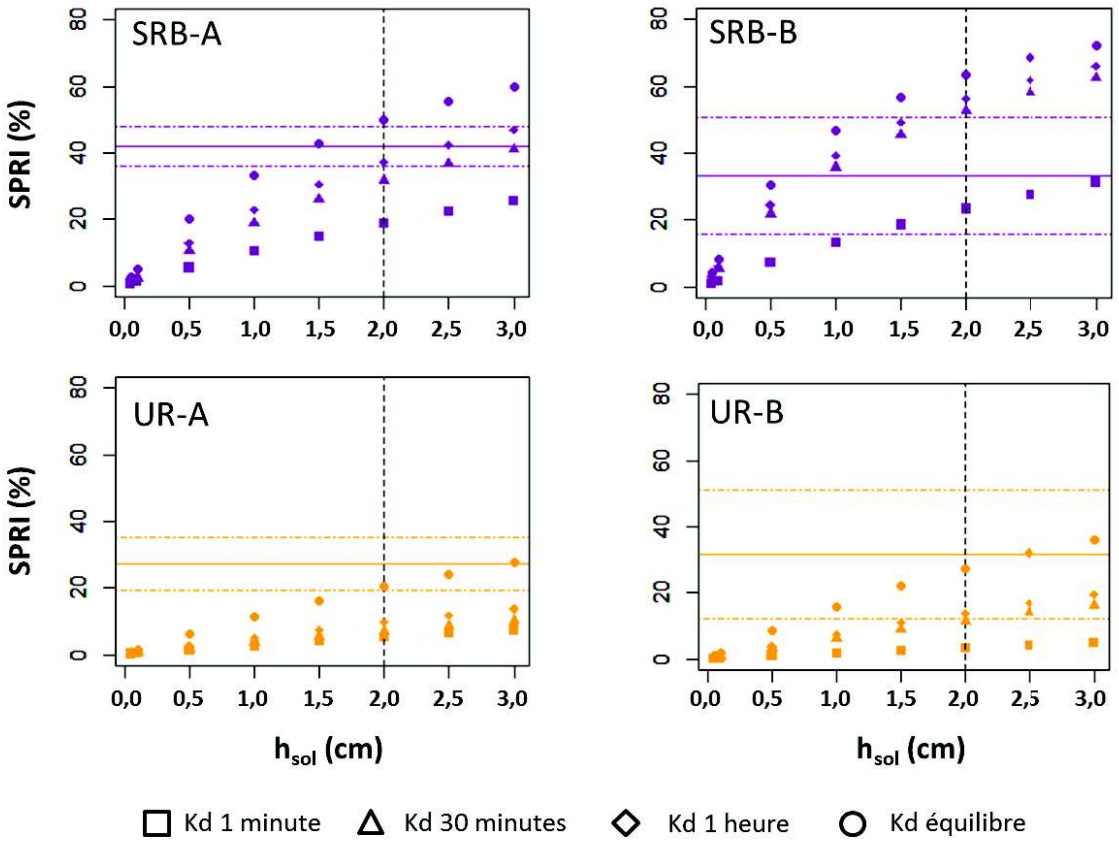


Figure 5.9 : SPRI - Influence de l'épaisseur de la zone de mélange (hsol) et du temps d'équilibre sur le calcul des SPRI, à gauche pour le fossé A et à droite pour le fossé B. En magenta pour la SRB et en jaune pour l'UR. *La ligne pointillée noire représente la hauteur de la zone de mélange généralement utilisée soit 2 cm. Les lignes pleines jaune et magenta représentent les valeurs de rétention mesurées de l'UR et de la SRB respectivement. Les lignes en pointillés jaune et magenta représentent les bornes encadrant les rétentions mesurées de l'UR et de la SRB respectivement issues de l'analyse d'incertitudes.*

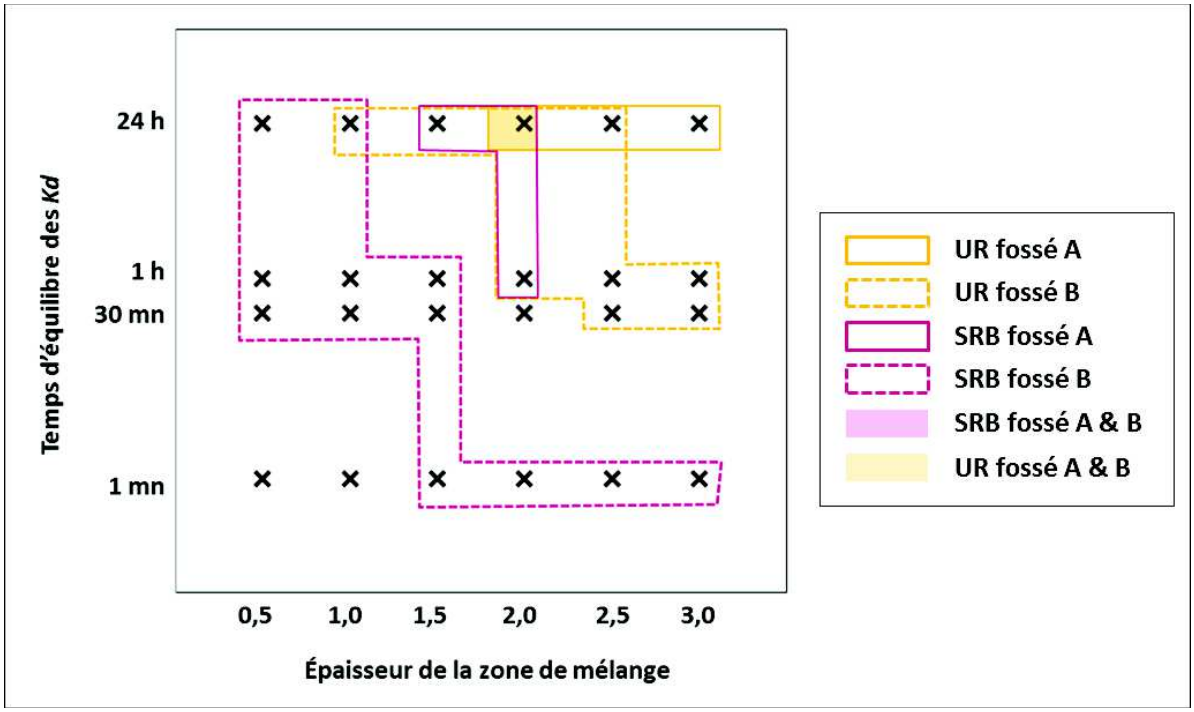


Figure 5.10 : SPRI - hypothèses de temps d'équilibre et d'épaisseur de zone de mélange permettant d'estimer des taux de rétention d'UR (en jaune) et SRB (en magenta) compris entre les bornes min et max des taux de rétention mesurés. *Les hypothèses permettant d'estimer ces taux de rétention d'UR et SRB, respectivement, pour les deux fossés correspondent aux aires colorées en jaune pour l'UR et en magenta pour la SRB.*

L'indicateur HRP ne varie pas de manière significative selon les différents temps d'équilibre. Utiliser des coefficients de sorption mesurés pour des temps d'équilibre proche du temps de rétention hydraulique pour caler les paramètres *b* et *c* ne permet donc pas de l'améliorer.

5.4 Conclusion

Les expérimentations de traçage, réalisées dans deux fossés aux états de surface contrastés, ont permis, dans un premier temps, de confirmer que la végétation vivante n'a que peu d'influence sur la rétention par sorption de molécules moyennement hydrophobes comme le suggèrent les résultats du Chapitre 3. Ceci n'est cependant pas le cas pour les pesticides hydrophobes pour lesquels l'adsorption sur la végétation peut être très élevée (Crum et al., 1999; Garon-Boucher, 2003; Passeport et al., 2011; Rogers and Stringfellow, 2009). Par ailleurs, des taux de rétention similaires d'UR et SRB, respectivement, ont été mesurés pour les deux fossés ce qui est en accord avec les propriétés très semblables des sols en surface des deux fossés (Annexe D). En effet, ces deux fossés sont dépourvus de litière ou de cendres et les sols sont ainsi les constituants majeurs de la capacité de sorption de ces fossés (Chapitre 3).

Il s'est donc avéré que les deux fossés qui avaient été sélectionnés en raison de leurs propriétés a priori contrastées ont en fait des capacités de rétention d'UR et SRB, respectivement, très similaires. De plus, les expérimentations de traçage ne sont pas exemptes de fortes incertitudes ce qui limite l'utilisation des résultats expérimentaux pour tester les différentes méthodes d'estimation a priori du pouvoir tampon des fossés. Afin de pouvoir comparer les méthodes dans des conditions optimales il aurait donc fallu réaliser les expérimentations de traçage dans des fossés aux propriétés plus contrastées ou avec des traceurs ayant des caractéristiques plus différenciées ce qui aurait permis d'avoir des hiérarchies fortes de capacités de rétention. Ces expérimentations de traçage ont, tout de même, permis de comparer les méthodes. Les 4 méthodes qui permettent d'estimer la capacité de rétention de pesticide des fossés i.e., HRP (Lagacherie et al., 2006; Margoum et al., 2003), SPRI (Chapitre 3.1), FIP-OpenFluid (Annexe E) et TOSXWA (Adriaanse, 1996) sont de complexité croissante et nécessitent une connaissance de plus en plus fine du fonctionnement du système fossé.

Ainsi, l'indicateur HRP propose un classement des fossés par rapport à leur capacité de sorption sur la base de la répartition surfacique des sols, de la végétation et de la litière ainsi que de leur pouvoir sorptif respectifs (Margoum et al., 2003). La conception, extrêmement simplifiée du système fossé pour le calcul de cet indicateur, n'a pas permis un classement adéquat pour la gamme de molécules étudiées. L'indicateur SPRI permet, quant à lui, d'estimer la capacité de sorption de pesticides des fossés à partir de la masse des différents matériaux de fond de fossé, des coefficients de sorption du pesticide pour ces différents matériaux ainsi que du volume de crue et de la hauteur d'eau (Chapitre 3.1). La prise en compte du régime hydraulique est très simplifiée pour le calcul du SPRI. Cet indicateur semble relativement performant pour prédire la rétention de molécules ayant des cinétiques d'adsorption rapides ou une gamme restreinte de variation des coefficients de sorption en

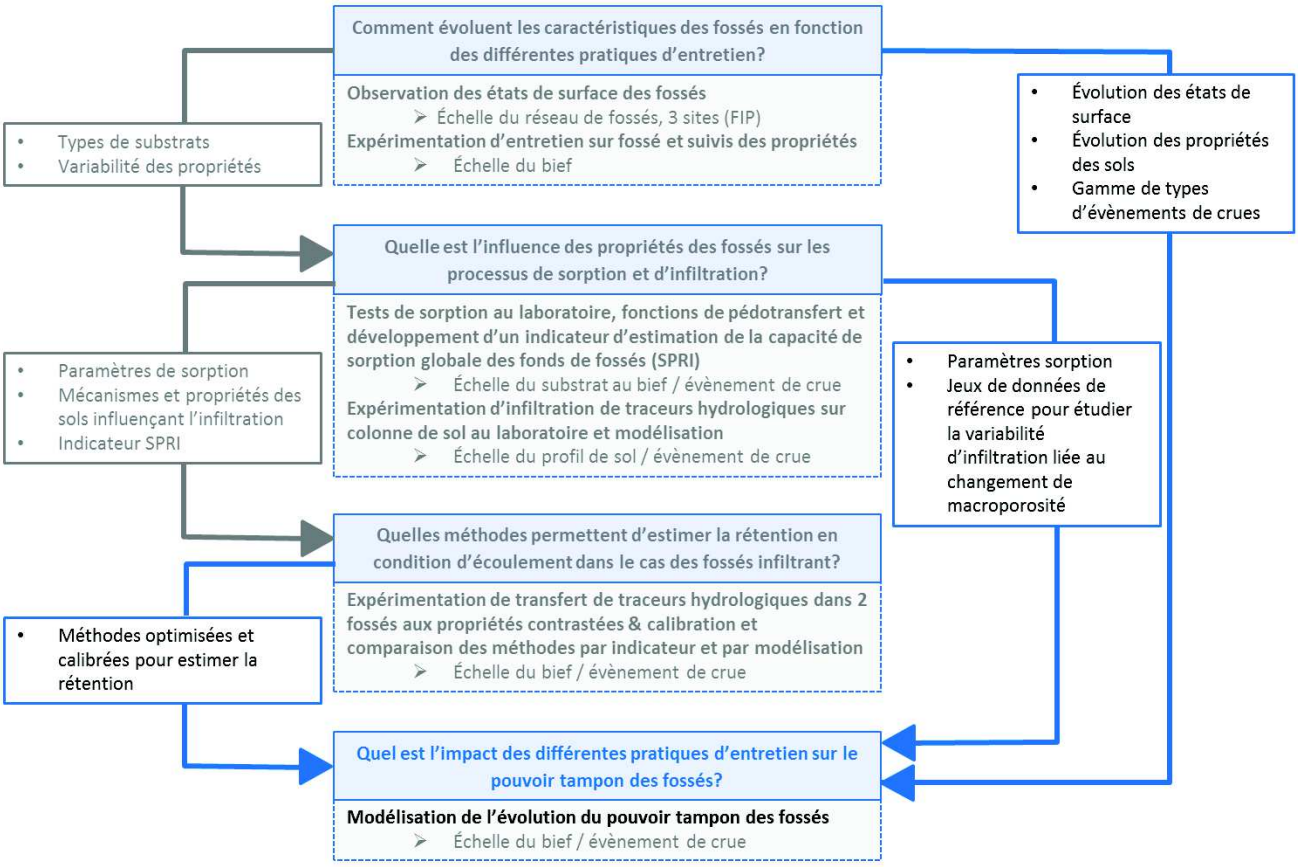
fonction du temps d'équilibre. Pour des molécules ayant des cinétiques d'adsorption lentes, il est cependant nécessaire d'utiliser les *Kd* mesurés pour des temps d'équilibre proches des temps de rétention hydrauliques afin d'obtenir une bonne performance de l'indicateur.

Le modèle intégrant le plus grand panel de processus biogéochimiques, TOXSWA, nécessite une connaissance très fine du système fossés et des différents processus biogéochimiques. Ce modèle validé pour des fossés de drainage non-infiltrants, ne permet cependant pas de représenter correctement les transferts et la rétention de pesticides dans les fossés infiltrants et cela même lorsque les flux d'infiltration sont faibles. Enfin, le modèle FIP-OpenFluid permet de représenter l'évolution dans le temps des concentrations à l'aval des biefs mais également sous la zone de mélange. Ce modèle permet également de calculer la rétention liée aux processus de sorption sur les différents matériaux des fonds de fossés et d'infiltration. C'est la seule méthode qui permet d'estimer correctement l'infiltration et les transferts associés de pesticides. Le modèle FIP-OpenFluid est également la seule méthode qui permet de prendre en compte les phénomènes d'hystérèse de désorption. Le simulateur de rétention du modèle FIP-OpenFluid est basé sur la même caractérisation du système fossé que pour l'indicateur SPRI mais les simulateurs de transfert et d'infiltration requièrent une caractérisation relativement fine des chroniques de débit, de la relation débit hauteur d'eau ainsi que du flux d'infiltration dans les sols. Les processus de sorption sont simulés avec FIP-OpenFluid, par un modèle à l'équilibre qui suppose une adsorption quasi instantanée des molécules. Ainsi, l'utilisation des *Kd* à l'équilibre peut générer une surestimation de la rétention. Cependant, l'utilisation de *Kd* mesurés pour un temps d'équilibre d'une minute, permet de simuler avec une bonne précision les transferts et la rétention des deux traceurs fluorescents.

En résumé, dans le contexte spécifique des fossés peu infiltrants seuls l'indicateur SPRI et le modèle FIP-OpenFluid permettent d'estimer avec une précision relativement bonne, les taux de rétention de pesticides. Pour des fossés fortement infiltrants, seul le modèle FIP permet à priori de simuler les transferts dans le bief et par infiltration ainsi que la rétention et la remobilisation des pesticides car l'indicateur SPRI ne prend pas en compte les processus d'infiltration. L'approche par modélisation requière néanmoins une bonne caractérisation des propriétés des crues mais permet d'estimer les pertes par infiltration.

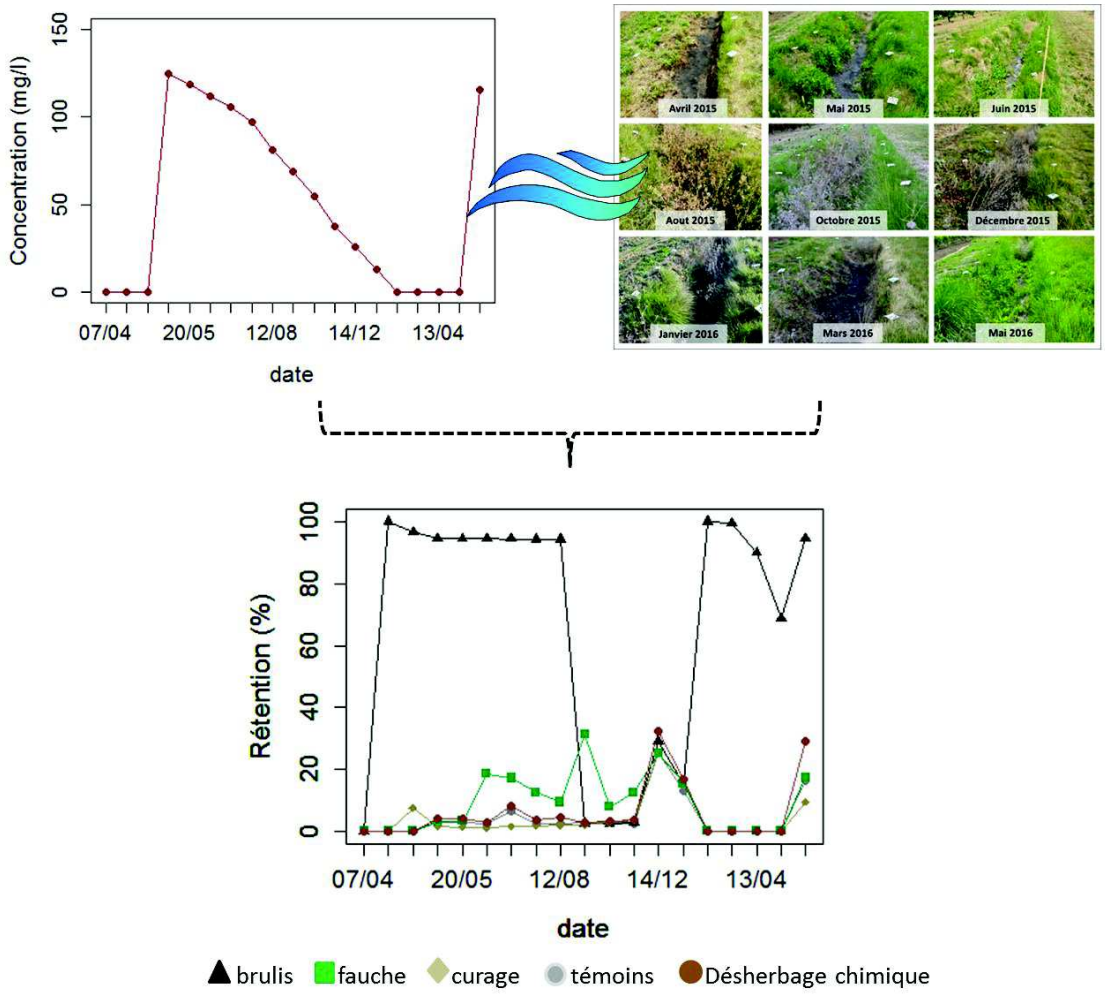
Partie IV

Influence des pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides



Chapitre 6

Evaluation de l'effet de l'entretien sur l'évolution du pouvoir de rétention d'herbicides des fossés



6.1 Introduction

L'entretien des fossés de par son action sur leurs propriétés, notamment celles liées à l'abondance des différents matériaux les constituant, est un levier d'action potentiellement efficace pour optimiser leur pouvoir tampon vis-à-vis des pollutions diffuses de pesticides (Chapitre 1 et 3). Cependant, développer des stratégies d'entretien permettant de limiter la contamination des eaux par les pesticides nécessite de connaitre l'impact respectif de chacune des principales pratiques d'entretien i.e., fauche, curage, désherbage chimique et brûlis, sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés tout au long de l'année. Ceci requiert d'identifier les pratiques optimisant au mieux leur pouvoir tampon et de mettre en regard le calendrier d'entretien des fossés avec les périodes principales d'application des pesticides, notamment des herbicides, pendant lesquelles les eaux de ruissellement sont les plus contaminées (e.g., Levavasseur, 2012).

Comme le montrent les expérimentations du chapitre 2, les pratiques d'entretien des fossés ont un impact fort et contrasté sur l'évolution des quantités des différents matériaux (végétation, litières et cendres) des fonds de fossés au cours d'une année. Or ces différents matériaux ont des pouvoirs de sorption différents et qui varient selon les types de molécules herbicides (Chapitre 1 et 3). Par conséquent, le pouvoir tampon des fossés vis-à-vis des pollutions diffuses d'herbicides est susceptible d'évoluer au cours de l'année et de différer de manière significative entre les fossés selon les pratiques d'entretien mises en œuvre pour maintenir leur performance hydraulique. D'autre part, le pouvoir de sorption des matériaux de fond de fossés variant selon les types de molécules herbicides, les différentes pratiques d'entretien sont susceptibles d'avoir un effet différent sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés selon la molécule herbicide considérée. Par ailleurs, comme le suggèrent les résultats du chapitre 3, la rétention et la remobilisation des herbicides dans les fossés sont fortement influencées par les caractéristiques des crues e.g., hauteur d'eau, débit, temps de rétention hydraulique ainsi que par le stock d'herbicides initialement présent dans le fossé au début des crues. Enfin, les résultats du chapitre 2 montrent que chaque pratique d'entretien modifie de manière contrastée les voies d'écoulement de l'eau dans les sols et en conséquent les flux d'infiltration d'eau et d'herbicides (Chapitre 4). Cependant, l'hétérogénéité spatiale des voies d'écoulements liée à la présence de galeries de rongeurs, à des différences d'architecture de systèmes racinaires et de structure et texture des horizons de sols est supérieure à celle observée sur les quadrats entretenus de manière contrastée et génère une variabilité de l'infiltration possiblement supérieure à celle liée aux opérations d'entretien (Chapitre 2). L'état actuel des connaissances ne

permet donc pas de caractériser l'influence des différentes pratiques d'entretien sur la variabilité des flux d'infiltration d'eau et d'herbicides dans les fossés.

L'effet ponctuel de certaines pratiques d'entretien, notamment le curage, sur le pouvoir tampon des fossés a été évalué pour quelques pesticides (Needelman et al., 2007; Pappas and Smith, 2007). Mais, l'évolution sur un cycle annuel complet de la capacité de rétention d'herbicides de fossés entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis reste à caractériser. Les objectifs de ce chapitre sont par conséquent i) de caractériser l'évolution sur une année de la capacité de rétention d'herbicides de fossés entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis et ii) d'identifier les pratiques d'entretien qui permettent d'optimiser au mieux la rétention des herbicides et de limiter leur remobilisation notamment pendant le périodes d'application des herbicides au cours desquelles les concentrations dans les eaux de ruissellement sont les plus élevées.

L'évolution de la capacité de rétention d'herbicides des fossés pour les différentes pratiques d'entretien est caractérisée dans ce chapitre par modélisation à l'aide du modèle FIP-OpenFluid qui est la méthode la mieux adaptée pour estimer la rétention et la remobilisation d'herbicides dans les fossés infiltrants (Chapitre 5). Le modèle a été paramétré à partir des résultats du chapitre 2 pour l'évolution des propriétés des fossés, des résultats du chapitre 3 pour la sorption des herbicides (glyphosate, diuron et isoproturon) et des résultats des chapitres 4 et 5 pour les transferts en surface et l'infiltration. Différents scénarios hydrologiques et de stock initiaux d'herbicides ont été simulés afin de comparer l'effet des différentes pratiques d'entretien sur le pouvoir tampon des fossés pour une large gamme de conditions de crues.

6.2 Matériel et méthodes

6.2.1 Description du modèle

Les simulations ont été réalisées à l'aide du modèle FIP-OpenFluid qui permet d'estimer la rétention par sorption et la remobilisation de pesticides au cours de crues à partir des paramètres d'état de surface des fossés caractérisés *in-situ* de manière qualitative (Annexe A). Ce modèle est brièvement présenté dans le chapitre 5 et l'ensemble des hypothèses et équations sont décrites en annexe E.

6.2.2 Plan d'expérience

Le plan d'expérience, permettant d'évaluer numériquement l'évolution, sur un cycle annuel, de la capacité de rétention de 3 herbicides (glyphosate, diuron et isoproturon) par des fossés entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis, est présenté dans la figure 6.1. La rétention et la remobilisation des 3 herbicides dans 5 types de bief (témoin, curé, fauché, brûlé et désherbé chimiquement) ont été simulées pour 19 dates, d'avril 2015 à mai 2016, pour lesquelles les états de surface des 5 types de biefs ont été caractérisés expérimentalement (Chapitre 2).

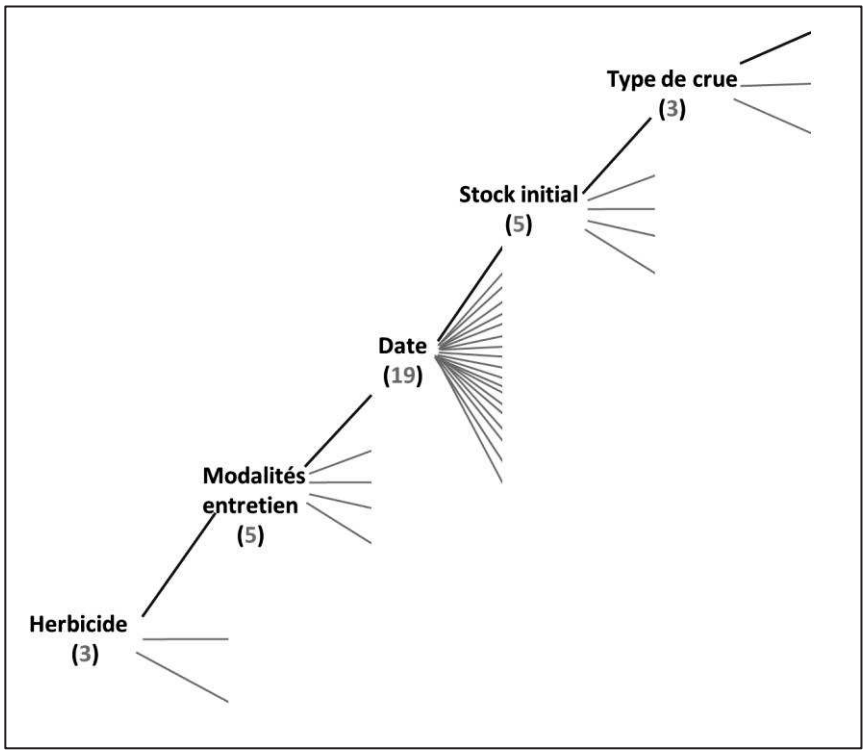


Figure 6.1 : Plan d'expérience des simulations.

Les dynamiques de dégradation des herbicides dans les fossés suite à leur rétention dépendent de nombreux facteurs biotiques et abiotiques et n'ont à ce jour pas été caractérisées (Chapitre 1). Ces dynamiques conditionnent l'évolution du stock d'herbicides présents au début des crues dans les différents compartiments et matériaux des fossés. Il n'est donc actuellement pas possible de simuler en continu l'évolution sur une année de la rétention des herbicides. Le stock initial de pesticide est cependant un paramètre très important qui définit notamment l'alternance des conditions d'adsorption et de désorption. Afin de prendre en compte l'influence du stock initial des herbicides

dans la comparaison du pourvoir tampon des 5 types de biefs, 5 scénarios allant d'un stock initial nul à un stock initial fort ont été construits (section 6.2.4.3). Pour chacun de ces scénarios de stock initial, la rétention et la remobilisation des herbicides ont été simulées pour 3 scénarios hydrologique ou types de crues.

Enfin, la concentration des herbicides dans l'eau de ruissellement évoluant au cours de l'année selon les périodes d'épandage, des scénarios de chroniques de concentration pour chaque herbicide ont également été construits. Chaque date correspond donc pour un herbicide et un type de bief donnés à un état de surface et à une concentration d'herbicide dans l'eau de ruissellement collectée par le bief. Ce plan d'expérience compte donc au total, 4275 simulations.

6.2.3 Paramétrage du modèle

6.2.3.1. Paramètres de géométrie

Pour une crue de débit donné, la géométrie des biefs influence d'une part les écoulements en surface ainsi que la surface d'infiltration (Chapitre 1 et 4) et d'autre part, la masse des différents matériaux en contact avec la colonne d'eau (Chapitre 3 et 5). Afin de pouvoir comparer l'effet des différentes opérations d'entretien sur le pouvoir tampon des fossés, des paramètres de géométrie (largeur, profondeur, longueur et pente) identiques ont été attribués à chaque type de bief. Ces paramètres sont ceux du site expérimental d'Alignan-du-Vent (Chapitre 2) soit :

- une longueur de 100 m,
- une largeur de 0,64 m (la largeur est considérée homogène sur toute la profondeur du bief),
- une profondeur de 0,63 m,
- et une pente de 0,33%.

6.2.3.2. Etats de surface

Les paramètres d'état de surface permettant de calculer la masse des différents matériaux de fond de fossés contribuant à la rétention par sorption des herbicides ont été attribués pour chaque type de bief (témoin, curé, fauché, désherbé chimiquement et brûlé) et pour chaque date à partir des données expérimentales présentées dans le chapitre 2. Le calendrier d'entretien des biefs et l'évolution des états de surface sont rappelés dans la figure 6.2 et sont détaillés dans le chapitre 2.

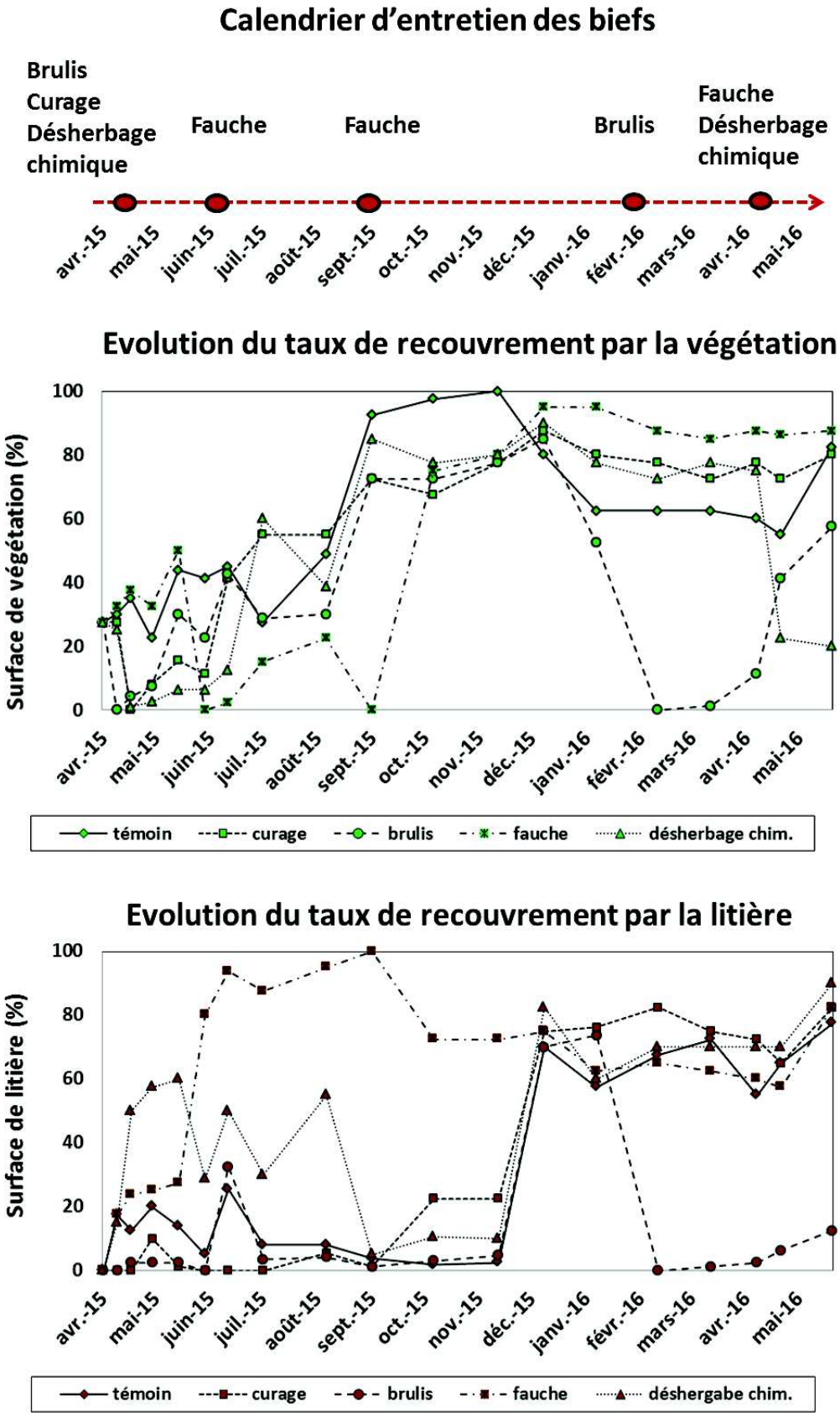


Figure 6.2 : Scénarios expérimentaux d'entretien et d'évolution des états de surface des fossés.

Pour chacune des 19 campagnes menées entre avril 2015 et mai 2016, les valeurs renseignées de taux de recouvrement par la végétation, par chaque type de litière et par les cendres ainsi que la hauteur des couches de végétation, litières et cendres sont les valeurs moyennes de ces paramètres observés pour les 4 réplicas de chaque type de bief, respectivement (Chapitre 2). Par ailleurs, lorsque des cendres étaient présentes dans le bief brûlé, l'épaisseur de la couche a été fixée à 1 cm.

Pour la végétation, les hauteurs sont renseignées sous forme de classe lors des relevés (Chapitre 2). Les 3 classes ont donc été converties en hauteur de végétation selon les hypothèses suivantes :

- Classe 1 « *<15 cm* » : 10 cm
- Classe 2 « *Mixte* » : 15 cm
- Classe 3 « *>15 cm* » : profondeur du bief (64 cm)

Les paramètres attribués de densité et porosité pour chaque matériau sont ceux présentés dans le chapitre 3.

6.2.3.3. Paramètres hydrauliques

Les paramètres de transfert d'eau en surface i.e., célérité et diffusivité moyennes de l'eau, influencent le temps de rétention hydraulique dans les fossés et par conséquent l'infiltration (Chapitres 1 et 4) et la sorption des herbicides (Chapitres 3 et 5). Cependant, l'apport d'eau à l'amont du bief étant constant au cours des simulations de crues, on fait l'hypothèse que ces paramètres n'ont que peu d'influence sur les volumes d'eau et les masses d'herbicides infiltrées simulées d'un scénario à l'autre. De plus, les processus de sorption étant considérés à l'équilibre dans le modèle, ces paramètres n'ont pas non plus d'influence sur les masses d'herbicides adsorbées ou désorbées simulées. Des paramètres de célérité et diffusivité moyennes de l'eau identiques ont donc été utilisés pour chaque type de bief. Ces paramètres sont ceux calés à partir des expérimentations de traçage sur le fossé végétalisé du Domaine du Merle (Chapitre 5) soit :

- une célérité moyenne de 0,065 m s^{-1},
- et une diffusivité moyenne de 0,024 m^2 s^{-1}.

Pour une crue de débit donné, la rugosité du fossé influence la hauteur d'eau et par conséquent, la masse des différents matériaux du fond et des parois du fossé contribuant à la sorption des herbicides (Chapitre 1 et 5). Les paramètres de rugosité de Manning-Strickler sont notamment influencés par la végétation recouvrant le fond du fossé (Bailly et al., 2015; Jarvela, 2005, 2002). Les paramètres de Manning-Strickler ont donc été estimés pour chaque type de bief et pour chaque date

à partir du taux de recouvrement moyen et de la hauteur de végétation moyenne selon la méthode de Bailly et al. (2015).

6.2.3.4. Paramètres d'infiltration

Les expérimentations de traçage colorimétriques des voies d'écoulement de l'eau dans les sols de fond de fossés présentées dans le chapitre 2 ont mis en évidence que l'hétérogénéité spatiale des voies d'écoulements liée à la présence de galeries de rongeurs, à des différences d'architecture de systèmes racinaires et de structure et texture des horizons de sols génère une variabilité de l'infiltration possiblement supérieure à celle liée aux opérations d'entretien. Ces résultats ne permettent donc pas de faire d'hypothèse sur la variabilité de conductivité hydraulique à saturation (*Ksat*) liée aux pratiques d'entretien. On a donc supposé que le *Ksat* était invariant pour chaque type de bief et pour chaque date. La conductivité hydraulique à saturation a été calée à partir des simulations ayant le plus faible débit pour garantir un écoulement à l'aval du bief pour chacune des simulations. La valeur de *Ksat* a ainsi été fixée à 1,0 10^{-5} m s^{-1}. Cette valeur de *Ksat* est inférieure à celles mesurées sur le site expérimental d'Alignan-du-Vent (Chapitre 2) mais est comprise dans la gamme de variabilité des *Ksat* mesurés dans les fossés du bassin versant de Roujan (Chapitre 1).

6.2.4 Scénarios

6.2.4.1. Scénarios hydrologiques

Le bassin versant de Roujan est soumis au climat méditerranéen caractérisé par de très fortes précipitations automnales et des précipitations orageuses d'intensités moindres sur les périodes printanières et estivales. Ces précipitations génèrent des crues dans les fossés de débit et durée variables. Les 3 scénarios hydrologiques correspondent à une crue générée par une pluie de période de retour de 1, 2 et 12 mois, respectivement sur le bassin versant de Roujan (Dages et al., 2016). La première crue, de période de retour d'un mois est caractérisée par un débit de 2,73 10^{-3} m^3 s^{-1} et une durée de 12 heures et 21 minutes. La seconde crue de période de retour de 2 mois est caractérisée par un débit de 4,16 10^{-3} m^3 s^{-1} et une durée de 17 heures et 4 minutes. Enfin la troisième crue d'une période de retour annuelle est caractérisée par un débit de 1,10 10^{-2} m^3 s^{-1} et une durée de 18 heures et 15 minutes. Les précipitations étant principalement de nature orageuse et donc d'intensité potentiellement très variable, ces 3 scénarios permettent d'explorer la gamme des crues possibles

pour chaque date bien que les crues générées par une pluie de période de retour de 12 mois aient une probabilité d'occurrence faible en dehors de la période automnale.

6.2.4.2. Scénarios de contaminations des eaux de ruissellement

Les concentrations des herbicides dans les eaux de ruissellement collectées par les fossés varient au cours de l'année en fonction des périodes d'épandage et des crues (e.g., Louchart et al., 2001; Passeport et al., 2013; Voltz and Louchart, 2001).

Le diuron, interdit en France depuis 2008, était principalement appliqué au printemps au cours des mois de mars et avril. Les concentrations dans les eaux de ruissellement étaient donc très élevées au printemps puis diminuaient progressivement le reste de l'année (e.g., Louchart et al., 2001). Le diuron est actuellement toujours mesuré, à des concentrations moindres, dans les eaux de surface (SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013). Le scénario de chronique de concentration du diuron en fonction de la date (Fig. 6.3) a été construit à partir des chroniques de concentrations mesurées depuis 1995 et jusqu'à son interdiction en 2008, dans le fossé exutoire du bassin versant de Roujan.

Le glyphosate est appliqué principalement au printemps et en été non seulement sur les parcelles mais également directement dans les fossés pour leur entretien notamment en juin et en septembre après les vendanges. Le scénario de chronique de concentration du glyphosate en fonction de la date (Fig. 6.3) a été construit à partir des chroniques de concentrations mesurées depuis 2001 dans le fossé exutoire du bassin versant de Roujan.

L'isoproturon est surtout utilisé sur les cultures hivernales telles que le blé (e.g., Moeys et al., 2011). L'isoproturon est donc appliqué principalement au cours du moins d'octobre et sa concentration dans les eaux de ruissellement est maximale en automne/hiver puis décroit le reste de l'année (e.g., Passeport et al., 2013). L'isoproturon n'étant pas utilisé en viticulture, il n'est pas mesuré dans les eaux de ruissellement du bassin versant de Roujan, la culture principale y étant la viticulture, aussi le scénario de chronique de concentration de l'isoproturon en fonction de la date (Fig. 6.3) a été reconstruit à partir de la même loi de décroissance des concentrations que pour le diuron mais avec une période d'application placée début octobre.

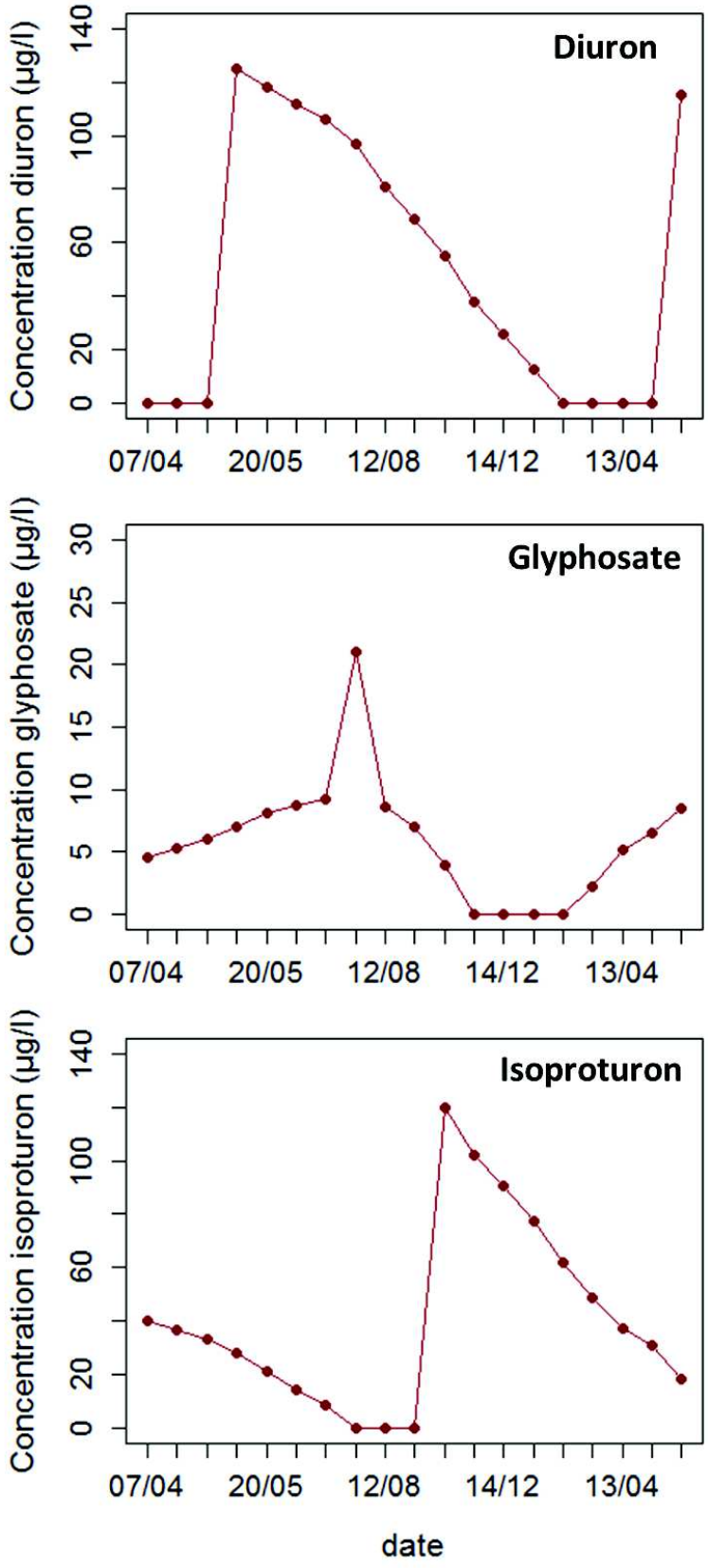


Figure 6.3 : Scénarios de chroniques de concentration dans les eaux de ruissellement *collectées par les biefs, basés sur les concentrations moyennes mesurées dans le fossé exutoire du bassin versant de Roujan pour le diuron (haut) et le glyphosate (milieu) et reconstruit pout l'isoproturon (bas).*

6.2.4.5. Scénarios de stock initial d'herbicides dans les fossés

Les stocks d'herbicides dans les différents compartiments de fossés varient avec la succession des crues au long de l'année selon les conditions de rétention et de remobilisation liées à la proportion des différents matériaux mais également en fonction des dynamiques de dégradation des herbicides. Les dynamiques de dégradation n'étant pas connues, le scénario gérant les stocks initiaux présents dans chacun des fossés pour les 19 dates est basé sur l'hypothèse de stocks générés par une crue ayant eu lieu très peu de temps avant chacune des 19 dates respectivement, durée par conséquent insuffisante pour générer une dégradation significative. Aucun effet mémoire entre les dates n'a donc été considéré. Pour chacune des 19 dates, les 5 stock initiaux ont été générés par simulation de 5 crues avec des concentrations respectives de 0, 1, 10, 100 et 200 µg l^{-1}, les états de surface de chaque type de bief pour chaque date respectivement et un scénario hydrologique correspondant à la crue de période de retour d'un an ce qui permet de générer un stock sur la hauteur maximum des berges en contact avec la colonne d'eau pour tous les types de crue. Ces scénarios de stocks initiaux d'herbicides permettent ainsi pour chacune des dates de balayer la gamme des stocks initiaux possibles car la concentration maximale de 200 µg l^{-1} est une concentration pic, rarement mesurée pour les 3 herbicides (Fig. 6.3). Ces scénarios ne prennent cependant pas en compte les apports d'herbicides importants appliqués lors des opérations de désherbage chimique des fossés.

6.2.4.6. Scénarios de sorption des herbicides sur les différents matériaux de fond de fossés

A l'issu de 9 mois d'entretien les propriétés physico-chimiques des sols en surface des quadrats témoins, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés n'ont pas évolué de manière significative. En revanche, pour les quadrats curés, les propriétés physico-chimiques des sols de surface en mai 2016 correspondent alors à celles de l'horizon 2 d'avril 2015 (Chapitre 2). En effet lors du curage l'horizon 1 ainsi qu'une partie de l'horizon 2 ont été enlevés (Chapitre 2). Les coefficients de sorption (adsorption/désorption) n'ont pas été mesurés pour les sols des différents biefs. Les coefficients d'adsorption pourraient être estimés à partir des fonctions de pédotransfert mais ces fonctions ne permettent pas d'estimer les coefficients de désorption.

Ainsi, pour le glyphosate et pour le diuron, les coefficients de sorption pour les biefs témoins, fauchés, désherbés chimiquement et brûlé ont été estimés par ceux mesurés sur le sol RO-D9-S qui a des propriétés physico-chimiques très proches bien qu'avec un taux de carbone organique légèrement plus faible (Chapitre 3 et 4). Les mêmes coefficients de sorption du glyphosate ont été utilisés également pour les biefs curés car les coefficients de sorption de cet herbicide sont peu

influencés par le taux de carbone organique (Chapitre 3). Pour les biefs curés, les coefficients d'adsorption du diuron mesurés sur le sol RO-D9-Sb, soit l'horizon 2 du même fossé, ont été utilisés. Par ailleurs, pour la végétation, les litières et les cendres, les coefficients de sorption présentés dans le chapitre 3 ont été directement utilisés.

Pour l'isoproturon, les coefficients d'adsorption et de désorption issus de la littérature ont été utilisés pour les expérimentations numériques (Tableau 6.1). Les coefficients d'adsorption et de désorption de l'isoproturon sont disponibles pour toute la diversité des matériaux mis à part pour les cendres. L'isoproturon ayant des propriétés physico-chimiques proches de celle du diuron et le coefficient d'adsorption du diuron sur les cendres étant 250 fois plus élevé que pour les sols, nous avons attribué aux cendres un coefficient d'adsorption de l'isoproturon 250 fois plus élevé que celui du sol (Tableau 6.1). Pour les coefficients de désorption la même proportionnalité entre Kd_{sol} et Kd_{cendre} que pour le diuron a été utilisée pour fixer celui de l'isoproturon.

Tableau 6.1 : Coefficients de sorption de l'isoproturon utilisés pour les expérimentations numériques.

Matériau	Kd_{ads} $l\ kg^{-1}$	Kf_{des} $\mu g^{(1-n)}\ l^{n}\ kg^{-1}$	n_{des} -	Référence
Sol (Roujan, 34)	2,0	-	-	Margoum et al. (2006)
Sol (Ollainville, 88)	-	1,31	0,16	Vallée et al. (2014)
Résidus de fauche	20,48	24,75	0,19	Vallée et al. (2014)
Feuilles mortes	128,0	249,0	0,39	Passeport et al. (2011)
MO en décomposition	51,0	249,0	0,39	Garon-Boucher (2003) Passeport et al. (2011)
Végétation	34,0	335,0	0,42	Passeport et al. (2011)
Cendres	500,0	1088,0	0,00	-

Les propriétés des sols des fossés de Roujan et Ollainville sont décrites dans le chapitre 3.3 (Tableau 3.3-2).

Pour l'isoproturon, les mêmes coefficients de sorption sur les sols ont été utilisés pour tous les types de biefs. En effet, bien que ces coefficients soient légèrement influencés par la teneur en carbone organique (Chapitre 3.3), la précision de la fonction de pédotransfert et la gamme de coefficients de sorption décrite dans la littérature ne permettent pas une précision suffisante pour construire un scénario différent pour les biefs curés.

6.2.5 Traitement des données

Le taux de rétention d'herbicide au cours d'une crue est la proportion d'herbicide collectée par le fossé (Masse injectée) ou initialement présente dans les différents compartiments de fossé (Stock initial) qui n'a pas été transférée à l'aval du bief ni infiltrée. La rétention est donc définie comme (Eq. 6.2-1) :

$$Rétention = \frac{Stock\ final}{Masse\ injectée + Stock\ initial}\ 100 \qquad \text{(Equation 6.2-1)}$$

Le stock final d'herbicide dans le fossé est alors défini comme la somme des masses d'herbicide adsorbées sur les différents matériaux du fossé à l'issue de la crue.

On considère que la remobilisation est effective quand la masse d'herbicide transférée à l'aval du bief plus la masse d'herbicide infiltrée est supérieure à la masse d'herbicide injectée. Dans ce cas le stock final d'herbicide dans le fossé est inférieur au stock initial et la remobilisation est définie comme (Eq. 6.2-2) :

$$Remobilisation\ = \frac{Stock\ initial - Stock\ final}{Stock\ initial}\ 100 \qquad \text{(Equation 6.2-2)}$$

Les pourcentages de rétention et de remobilisation ont été calculés à partir des équations 6.2-1 et 6.2-2 pour chacune des 4275 simulations.

Afin de pouvoir comparer, pour chacune des 19 dates, le pourcentage de rétention d'une molécule herbicide donnée entre les 5 types de biefs (témoin, brûlé, fauché, curé et désherbé chimiquement), pour chacune des combinaisons de type de crue et de stock initial respectivement, un rang de 1 à 5 a été attribué à chacun des type de biefs par taux de rétention décroissant. Ainsi, pour une molécule herbicide, une date, un type de crue et un stock initial donnés, le rang 1 est attribué au bief parmi les 5 ayant la plus forte rétention et à l'inverse, le rang 5 est attribué au bief ayant la plus faible rétention. En cas d'égalité des pourcentages de rétention, le rang minimum des deux possibles a été attribué à chacun des deux biefs.

Pour une molécule herbicide, un type de bief et une date donnés, il y a 15 combinaisons de types de crue et stock initiaux. Afin de pouvoir comparer l'efficacité de chaque type de bief à retenir un herbicide donné pour chacune des 19 dates respectives et sur l'ensemble des combinaisons de types de crue et stock initiaux d'herbicides, la fréquence de chaque rang respectif a été calculée comme le nombre d'occurrence du rang divisé par le nombre de combinaisons (15). Ceci permet de classer la

capacité de rétention d'un herbicide, de biefs entretenus de manière contrastée pour chacune des 19 dates sur l'ensemble des scénarios hydrologiques et de stock initiaux.

Pour un type de bief et une date donnés il y a 45 combinaisons de molécule active, types de crue et stock initiaux. Afin de comparer l'impact des différentes pratiques d'entretien sur la capacité de rétention globale des 3 herbicides à chacune des dates et sur l'ensemble des combinaisons de types de crue est stock initiaux d'herbicides, la fréquence de chaque rang respectif a été calculée comme le nombre d'occurrence du rang divisé par le nombre de combinaisons. Ceci permet de classer la capacité de rétention globale des herbicides, de biefs entretenus de manière contrastée pour chacune des 19 dates sur l'ensemble des scénarios hydrologiques et de stock initiaux.

Les mêmes calculs ont ensuite été réalisés pour les pourcentages de remobilisation.

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Comparaison de l'évolution des capacités de rétention et remobilisation extrêmes des fossés entretenus de manière contrastée

La rétention des 3 herbicides (diuron, glyphosate et isoproturon) respectivement dans chacun des 5 types de biefs à une date donnée varie beaucoup en fonction du type de crue et du stock initial d'herbicide. La rétention est toujours maximale quand le stock initial d'herbicide est nul et pour les crues de période de retour d'un mois ayant le plus faible débit. A l'inverse, la rétention est minimale pour le scénario combinant un stock initial maximal et une crue de période de retour d'un an, ayant le débit le plus élevé. En effet, ces conditions favorisent la remobilisation des herbicides. Seuls ces 2 scénarios, l'un favorisant la rétention et l'autre la remobilisation sont représentés dans cette section. Ces 2 scénarios représentent les bornes inférieures et supérieures des pourcentages de rétention et remobilisation de l'ensemble des scénarios.

6.3.1.1. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes du diuron dans les fossés entretenus de manière contrastée

Pour le bief témoin, la capacité de rétention du diuron entre avril 2015 et décembre 2015 est stable et varie d'environ 5% pour le scénario minimisant la rétention, à 15% pour le scénario la maximisant

(Fig. 6.4). En effet, pour cette période, la végétation s'est développée progressivement mais la couche de litière est restée très disparate et peu épaisse (Chapitre 2, Fig. 2.3). Or la contribution de la végétation à la capacité de rétention du diuron est très faible et est largement inférieure à la contribution de la litière (Chapitres 3 et 5). A partir de décembre 2015, la capacité de rétention du diuron dans le bief témoin augmente fortement puis reste stable pour le scénario maximisant la rétention mais revient rapidement autour de 0% pour l'autre scénario (Fig. 6.4). Cette augmentation de la capacité de rétention est due à l'apport conséquent de feuilles mortes provenant des vignes avoisinantes (Chapitre 2). Le décrochage entre les 2 scénarios à partir de décembre 2015 est lié aux concentrations de diuron dans les eaux de ruissellement collectées par le bief. En effet, au cours des mois d'hiver, la concentration en diuron est quasiment nulle (Fig. 6.3) ce qui a pour effet de favoriser encore plus la remobilisation du diuron (Fig. 6.5). La capacité de remobilisation du diuron dans le bief témoin est maximale quand les concentrations dans l'eau de ruissellement sont faibles et diminue quand les concentrations augmentent (Fig. 6.5).

Pour le bief curé, les évolutions de la capacité de rétention du diuron entre avril 2015 et mai 2016 pour les deux scénarios, respectivement, sont similaires à celles du bief témoin (Fig. 6.4). En effet, pour ce bief, bien que la végétation soit restée beaucoup moins haute et dense tout au long de l'année que sur le bief témoin, l'évolution des couches de litières étaient équivalentes pour les deux types de biefs avec des taux très faibles avant décembre 2015 puis une forte augmentation due à l'apport de feuilles mortes (Chapitre 2, Fig. 2.4). La capacité de rétention du diuron est cependant légèrement plus faible (Fig. 6.4) et la capacité de remobilisation plus forte (Fig. 6.5) pour le bief curé que pour le bief témoin. Ceci peut être expliqué par les propriétés des sols. Le taux de carbone organique dans le sol du bief curé est plus faible que pour le sol du bief témoin et par conséquent un coefficient d'adsorption plus faible et l'hystérèse de désorption est plus faible pour le bief curé que pour le bief témoin ont été utilisés pour les simulations (section 6.2.4.4).

Pour le bief désherbé chimiquement, les évolutions des capacités de rétention et de remobilisation du diuron entre avril 2015 et mai 2016 pour les deux scénarios, respectivement, sont similaires à celles du bief témoin (Fig. 6.4 et 6.5). La capacité de rétention du diuron dans le bief désherbé chimiquement est cependant légèrement plus forte que pour le bief témoin (Fig. 6.4). En effet, pour le bief désherbé chimiquement, la couche de litière était plus conséquente tout au long de l'année que pour le bief témoin car les opérations de désherbage génèrent quelques minces apports de litières (Chapitre 2, Fig. 2.7).

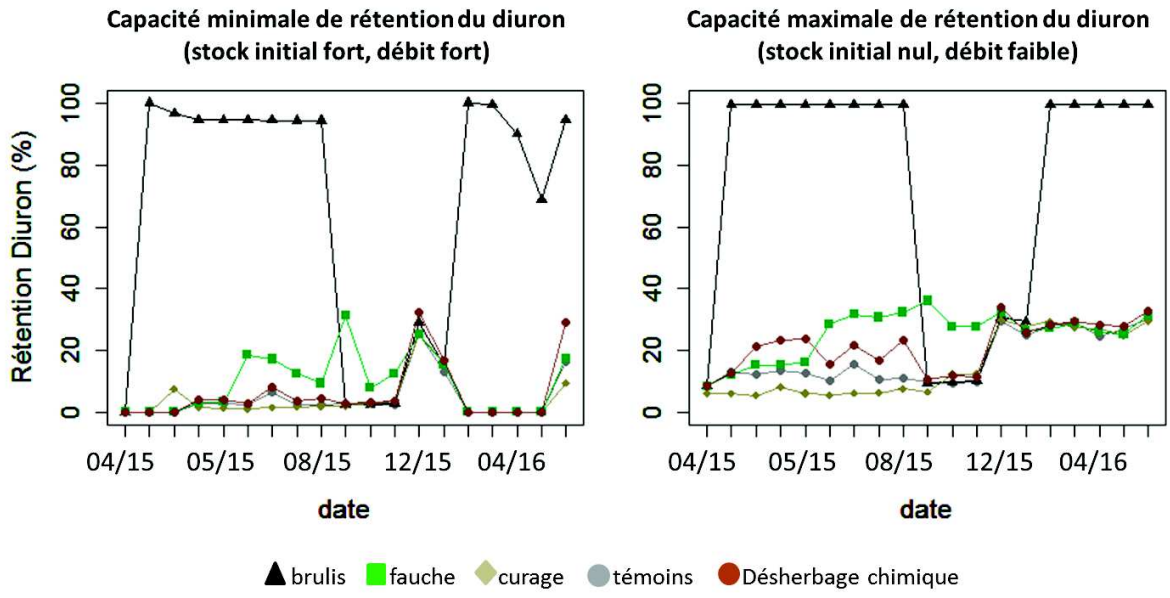


Figure 6.4 : Evolution annuelle de la capacité de rétention de diuron des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial de diuron maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial de diuron nul et une crue de période de retour d'un mois.*

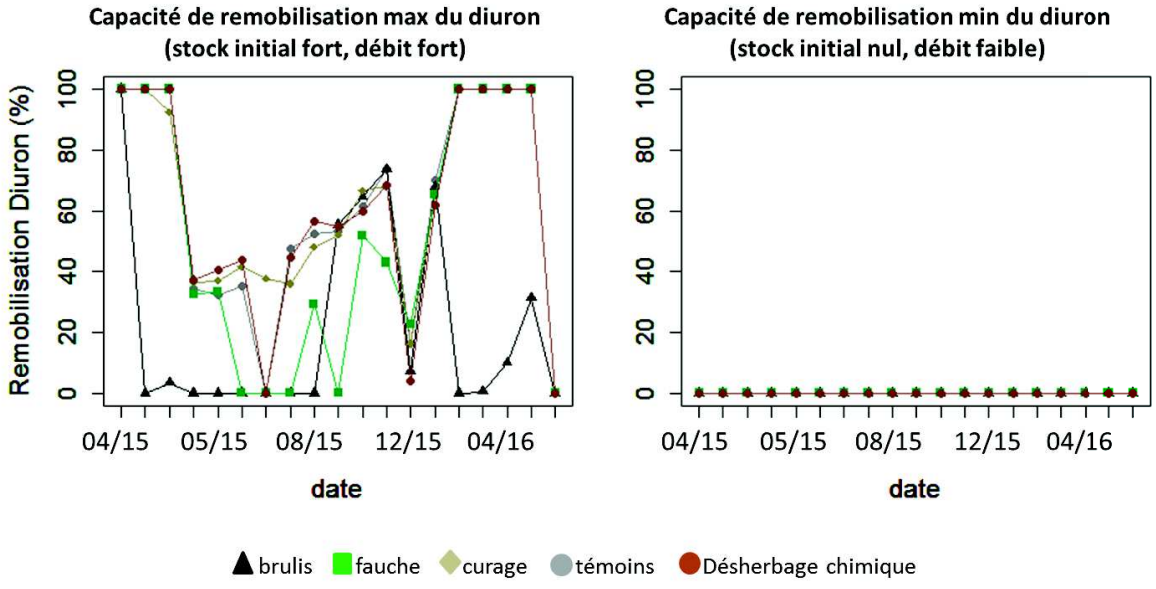


Figure 6.5 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation du diuron dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial de diuron maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial de diuron nul et une crue de période de retour d'un mois.*

Pour le bief fauché, les évolutions de la capacité de rétention du diuron entre avril 2015 et juin 2015 et entre décembre 2015 et mai 2016 pour les deux scénarios, respectivement, sont également similaires à celles du bief témoin (Fig. 6.4 et 6.5). Cependant, entre juin et septembre 2015, la capacité de rétention du diuron est plus importante dans le bief fauché que dans le bief témoin car les opérations de fauche en juin et en septembre ont permis de maintenir une épaisse couche de litière pendant toute cette période (Chapitre 2, Fig. 2.5). La présence importante de litière pendant cette période minimise également la capacité de remobilisation du diuron dans le bief fauché par rapport au bief témoin (Fig. 6.5) malgré la faible hystérèse de désorption pour les résidus de fauche (Chapitre 3).

Enfin, pour les biefs brûlés, les évolutions des capacités de rétention et de remobilisation du diuron sur toute l'année sont très différentes de celles des autres biefs. La capacité de rétention du diuron sur ce bief est extrêmement élevée et la désorption quasiment nulle entre avril et août 2015 puis entre mars et mai 2016 (Fig. 6.4 et 6.5). Pour La période d'août 2015 à mars 2016 les capacités de rétention et de remobilisation du diuron dans le bief brûlé sont équivalentes à celles du bief témoin. Cette période correspond à l'intervalle entre le moment où les cendres issues de la première opération de brûlis s'étaient toutes infiltrées et la deuxième opération de brûlis (Chapitre 2). Les cendres ont, en effet, un pouvoir de sorption du diuron très élevé et une hystérèse de désorption très forte par rapport aux autres matériaux de fond de fossés (Chapitre 3).

6.3.1.2. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes du glyphosate dans les fossés entretenus de manière contrastée

Pour les biefs témoins, curés, désherbés chimiquement et fauchés, les capacités de rétention et remobilisation du glyphosate évoluent très peu tout au long de l'année (Fig 6.6 et 6.7). Pour le bief brûlé en revanche, la capacité de rétention est plus élevée que pour les autres biefs mis à part sur la période entre août 2015 et mars 2016 pendant laquelle il n'y a pas de cendres à la surface du bief. Ceci est lié à l'affinité du glyphosate pour les différents matériaux des fonds de fossés. Le glyphosate a, en effet, une affinité très forte pour les sols et forte pour les cendres mais très faible pour la végétation et les litières (Chapitre 3). La capacité de rétention du glyphosate n'étant que faiblement influencée par la litière et la végétation et les propriétés des sols n'évoluant pas à la suite des différents pratiques d'entretien, la rétention du glyphosate reste donc constante pour les biefs témoins, curés, désherbés chimiquement et fauchés tout au long de l'année.

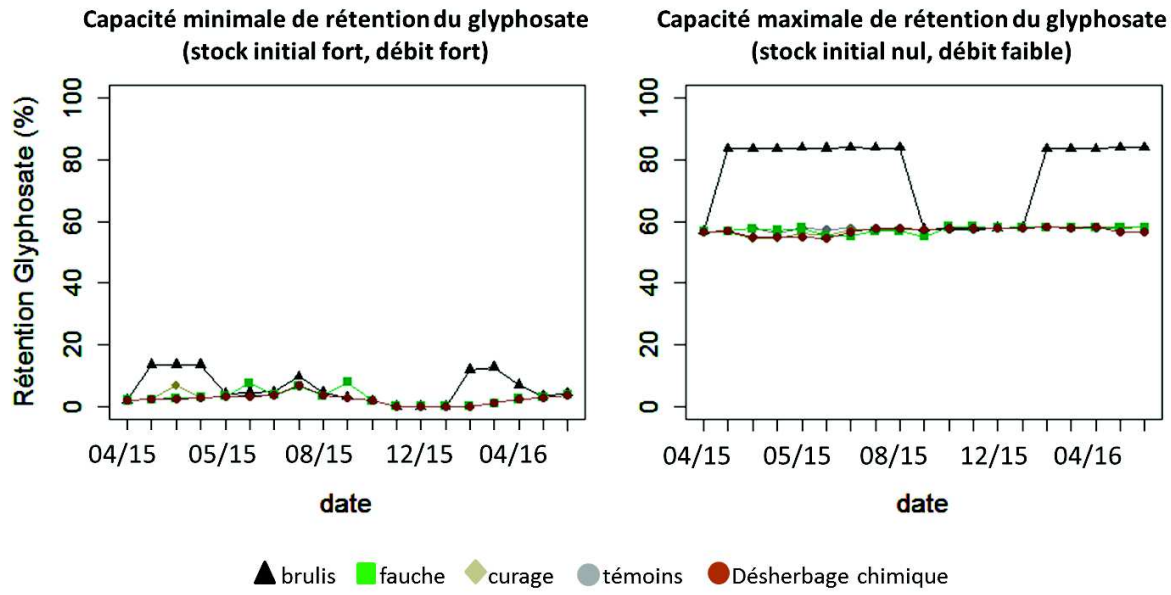


Figure 6.6 : Evolution annuelle de la capacité de rétention de glyphosate des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial de glyphosate maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial de glyphosate nul et une crue de période de retour d'un mois.*

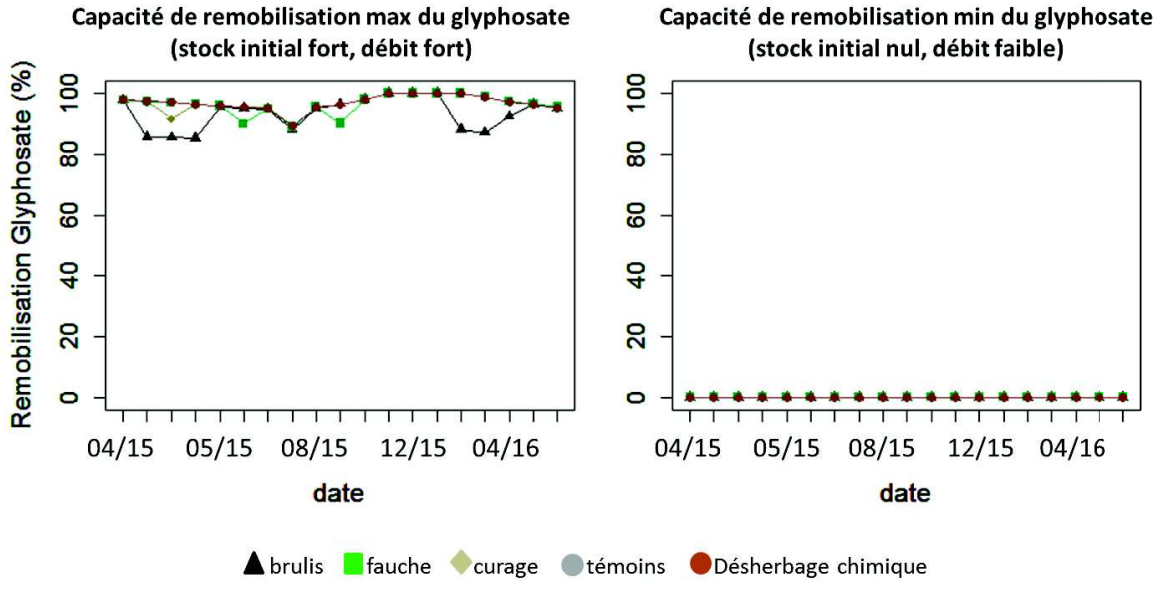


Figure 6.7 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation du glyphosate dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial de glyphosate maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial de glyphosate nul et une crue de période de retour d'un mois.*

La présence de cendre en revanche, augmente la capacité de rétention du glyphosate et diminue légèrement sa remobilisation (Fig 6.6 et 6.7).

6.3.1.3. Evolution annuelle des capacités de rétention et remobilisation extrêmes d'isoproturon dans les fossés entretenus de manière contrastée

Pour l'isoproturon, les évolutions des capacités de rétention et de remobilisation pour tous les biefs suivent les mêmes tendances que pour le diuron (Fig. 6.8 et 6.9). En effet, l'isoproturon, tout comme le diuron, a une affinité moyenne pour les sols, une affinité forte pour les litières et une affinité supposée très forte pour les cendres mais relativement faible pour la végétation. Les coefficients de sorption de l'isoproturon pour les litières sont cependant supérieurs à ceux du diuron ce qui explique que, bien qu'ayant des évolutions similaires, les différences de capacité de rétention à chaque date entre les biefs témoins, désherbés chimiquement, fauchés et curés soient plus marquées. Par ailleurs, tout comme pour le diuron, la remobilisation est maximale lorsque les concentrations des eaux de ruissellement collectées sont faibles (Fig. 6.3 et 6.9). La période où les concentrations en isoproturon sont faibles est décalée par rapport au diuron car cet herbicide est principalement appliqué en automne alors que le diuron est principalement appliqué au printemps.

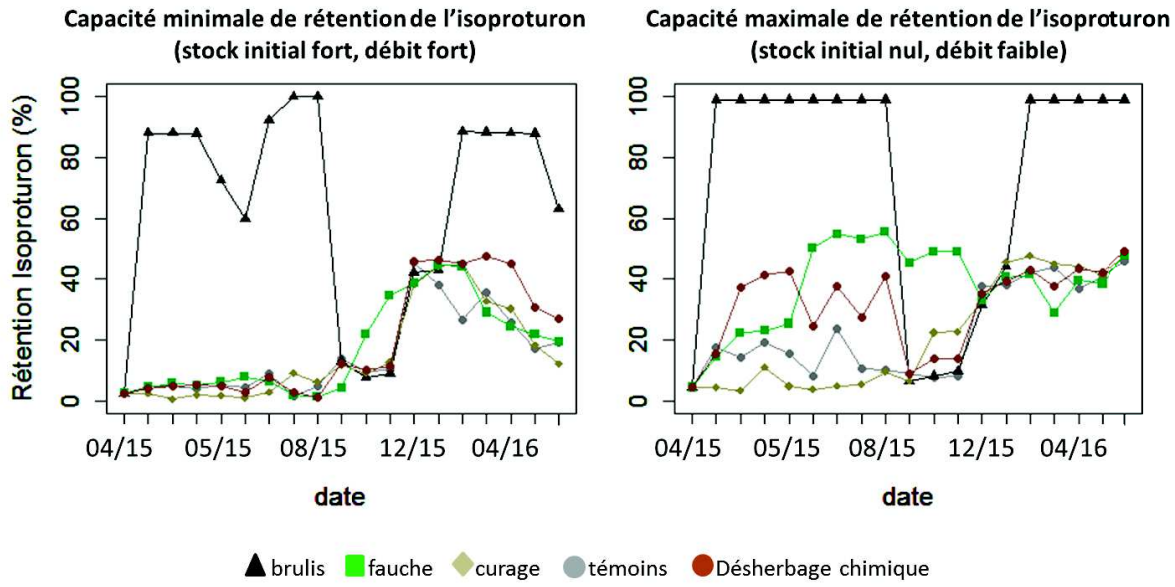


Figure 6.8 : Evolution annuelle de la capacité de rétention d'isoproturon des biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial d'isoproturon maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial d'isoproturon nul et une crue de période de retour d'un mois.*

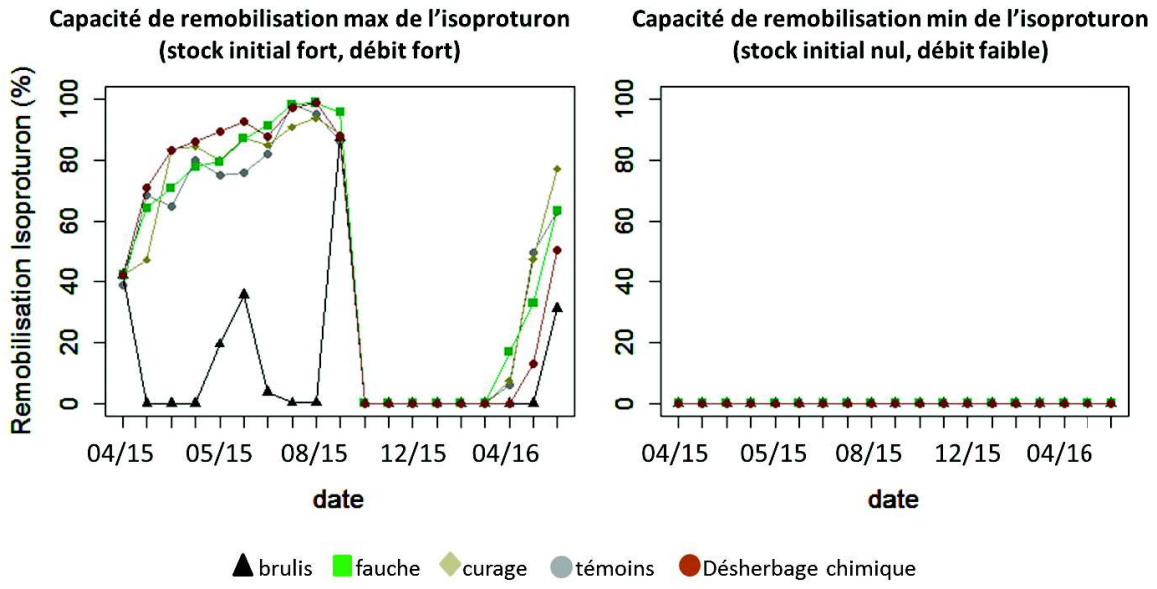


Figure 6.9 : Evolution annuelle de la capacité de remobilisation d'isoproturon dans les biefs témoins, curés, fauchés, désherbés chimiquement et brûlés*, à gauche pour le scénario combinant un stock initial d'isoproturon maximal et une crue de période de retour d'un an et à droite pour le scénario combinant un stock initial d'isoproturon nul et une crue de période de retour d'un mois.*

Ces résultats sont cependant issus d'une hypothèse forte qui est celle d'une affinité forte de l'isoproturon pour les cendres. Cette hypothèse nécessite d'être validée par des expérimentations complémentaires d'adsorption et de désorption.

6.3.2 Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation de fossés entretenus de manière contrastée

Les taux d'herbicides retenus ou remobilisés dans un type de bief et à une date donnée sont donc très dépendants des caractéristiques des crues ainsi que du stock initial d'herbicide (Section 6.3.1). Cette variabilité liée aux caractéristiques des crues et au stock initial d'herbicide est parfois supérieure à la différence de pouvoir tampon observée entre les différents type de biefs pour une combinaison de scénario de crue et de stock initial donnée (Figures 6.4, 6.6 et 6.8). Cependant, la hiérarchie des taux de rétention ou de remobilisation de chaque herbicide à une date donnée entre les 5 types de biefs est généralement équivalente, quelle que soit la combinaison de scénario de crue

et de stock initial. Cette hiérarchie des taux de rétention et de remobilisation est traduite dans cette section par des rangs, avec les rangs de 1 à 5 attribués par taux de rétention décroissants et taux de remobilisation croissants. La fréquence des rangs pour l'ensemble des combinaisons de scénario de crue et de stock initial permet donc de classer le pouvoir tampon des biefs.

6.3.2.1. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation du diuron selon les pratiques d'entretien

Comme le montre la figure 6.10, quelle que soit la combinaison de scénario de crue et de stock initial, le bief brûlé est celui qui a la plus grande capacité de rétention du diuron mis à part pour la période d'août 2015 à mars 2016 pendant laquelle le bief ne contient pas de cendres. Entre septembre et décembre 2015, c'est alors le bief fauché qui retient le plus le diuron car les opérations de fauche de juin et septembre ont généré une couche de litière bien plus épaisse que celle présente dans les autres biefs (Chapitre 2). A partir de décembre et jusqu'en mars, le bief désherbé chimiquement semble être celui qui a la meilleure capacité de rétention du diuron (Fig. 6.10). Cette période est cependant marquée par l'apport de feuilles mortes dans l'ensemble des biefs et les taux de rétention du diuron dans tous les types de biefs ne diffèrent que de 1 à 3%. C'est aussi la période pendant laquelle les concentrations en diuron dans les eaux de ruissellement collectées par les biefs sont quasiment nulles (Fig. 6.3).

Comme le montre la figure 6.11, la remobilisation du diuron dans les 5 types de biefs n'est pas significative pour la majorité des combinaisons de crue et de stock initial ce qui explique que la fréquence du rang 1 soit globalement très largement supérieure à celle des autres rangs. La remobilisation du diuron est significative entre février et fin avril car lors de cette période les concentrations en diuron dans les eaux de ruissellement sont quasiment nulles (Fig. 6.3). Ainsi, mis à part pour les scénarios où le stock initial de diuron dans le bief est nul, la remobilisation sur cette période est significative et peut atteindre 100% selon les types de biefs (Fig. 6.4). Par ailleurs, la remobilisation du diuron est nulle quelle que soit la combinaison de type de crue et de stock initial sur tout la période au cours de laquelle le bief contient des cendres. Le reste de l'année, la remobilisation du diuron dans le bief brûlis est globalement équivalente à celles des biefs témoins, curage et désherbage chimique. A partir de la première fauche en juin et jusqu'en décembre, la remobilisation du diuron dans le bief fauché est nulle pour la plupart des crues et quand elle est significative, le taux de remobilisation y est inférieur à ceux des autres biefs. Enfin, les taux de remobilisation dans les biefs témoins, curé et désherbé chimiquement sont globalement équivalents.

Tableau 6.2 : Distribution des gammes de capacité de rétention du diuron sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Capacité de rétention min	Capacité de rétention max	Capacité de rétention moyenne	Capacité de rétention médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,005	74,72	12,61	7,65
Bief curé	0,006	76,88	10,94	5,80
Bief fauché	0,005	77,16	21,55	15,27
Bief désherbé chimiquement	0,005	78,87	16,07	10,98
Bief brûlé	0,005	99,99	70,39	95,51

Tableau 6.3 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation du diuron sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Remobilisation min	Remobilisation max	Remobilisation moyenne	Remobilisation médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,00	99,99	33,44	0,00
Bief curé	0,00	99,99	33,44	0,00
Bief fauché	0,00	99,99	30,39	0,00
Bief désherbé chimiquement	0,00	99,99	32,53	0,00
Bief brûlé	0,00	99,99	10,69	0,00

Ainsi, sur l'ensemble du cycle et pour toutes les combinaisons de scénario de crue et de stock initial, la hiérarchie de pouvoir tampon des 5 biefs vis-à-vis des pollutions diffuses de diuron, est globalement, du pouvoir tampon le plus fort au pourvoir tampon le plus faible, la suivante :

- Brûlé > fauché > désherbé chimiquement > témoin > curé.

Les tableaux 6.2 et 6.3 synthétisent les informations sur les distributions des valeurs absolues de capacités de rétention et remobilisation pour les 5 types de biefs, indépendamment des combinaisons de scénario de crue et de stock initial de diuron. Les valeurs de capacités de rétention et remobilisation moyennes et médianes du diuron confirment ce classement du pouvoir tampon entre les types de biefs (Tableaux 6.2 et 6.3).

6.3.2.2. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation du glyphosate selon les pratiques d'entretien

Comme le montre la figure 6.12, quelle que soit la combinaison de scénario de crue et de stock initial, le bief brûlé est celui qui a la plus grande capacité de rétention du glyphosate mis à part pour la période d'août 2015 à mars 2016 pendant laquelle le bief ne contient pas de cendres. Entre septembre 2015 et mars 2016 la hiérarchie des capacités de sorption du glyphosate n'est pas stable entre les différentes combinaisons de scénarios de crue et de stock initial. Ceci est lié au fait que les taux de rétention dans les 5 types de biefs ne diffèrent que de 1 à 2 % quelle que soit la combinaison de scénario de crue et de stock initial (Fig. 6.6 et 6.7). En effet, les sols des différents types de biefs ont été considérés identiques et la végétation et les litières ne contribuent que très marginalement à la rétention de glyphosate (Chapitre 3). Les cendres en revanche augmentent la capacité de rétention du glyphosate bien que dans une moindre mesure par rapport au diuron (Chapitre 3).

Les concentrations de glyphosate dans les eaux de ruissellement sont faibles par rapport à celle du diuron (Fig. 6.3), ce qui explique que les taux de remobilisation soient significatifs pour un plus grand nombre de combinaisons de crue et de stock initial (Fig. 6.13). Entre novembre et février, les concentrations en glyphosate sont quasiment nulles et les taux de remobilisation sont significatifs pour l'ensemble des scénarios excepté, bien évidemment, ceux pour lesquels le stock initial est nul. Pour le bief brûlé, le taux de remobilisation est globalement inférieur à ceux des autres biefs pendant la période où le bief contient des cendres. Par ailleurs sur l'ensemble du cycle, les taux de remobilisation du glyphosate dans les biefs témoins, curé, désherbé chimiquement et fauché sont globalement équivalents (Fig. 6.13).

Tableau 6.4 : Distribution des gammes de capacité de rétention de glyphosate sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Capacité de rétention min	Capacité de rétention max	Capacité de rétention moyenne	Capacité de rétention médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,00	58,49	24,81	20,17
Bief curé	0,00	58,11	24,29	19,82
Bief fauché	0,00	58,64	24,39	18,81
Bief désherbé chimiquement	0,00	58,90	23,82	18,20
Bief brûlé	0,00	83,90	35,91	31,30

Ainsi, sur l'ensemble du cycle et pour toutes les combinaisons de scénario de crue et de stock initial, la hiérarchie de pouvoir tampon des 5 biefs vis-à-vis des pollutions diffuses de glyphosate, est globalement, du pouvoir tampon le plus fort au pourvoir tampon le plus faible, la suivante :

- Brûlé > fauché ≈ désherbé chimiquement ≈ témoin ≈ curé.

Tableau 6.5 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation de glyphosate sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Remobilisation min	Remobilisation max	Remobilisation moyenne	Remobilisation médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,00	99,99	45,42	54,94
Bief curé	0,00	99,99	45,69	54,96
Bief fauché	0,00	99,99	45,51	54,96
Bief désherbé chimiquement	0,00	99,99	45,97	54,96
Bief brûlé	0,00	99,99	43,35	47,81

Les tableaux 6.4 et 6.5 synthétisent les informations sur les distributions valeurs absolues des capacités de rétention et remobilisation pour les 5 types de biefs, indépendamment des combinaisons de scénario de crue et de stock initial de glyphosate. Les valeurs de capacités de rétention et remobilisation moyennes et médianes du glyphosate confirment ce classement du pouvoir tampon entre les types de biefs (Tableaux 6.4 et 6.5).

6.3.2.3. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation de l'isoproturon selon les pratiques d'entretien

Comme le montrent les figures 6.10 et 6.14, la hiérarchie des capacités de rétention de l'isoproturon entre les 5 types de biefs est équivalente à celle du diuron. En effet, la hiérarchie des coefficients de sorption entre les différents matériaux est équivalente pour les deux molécules (Annexe D).

Les hystérèses de désorption de l'isoproturon pour les différents matériaux sont cependant généralement plus élevées que pour le diuron. Ainsi, pour la plupart des scénarios, la désorption de l'isoproturon n'est pas significative (Fig. 6.15). Entre novembre et mars, lorsque les concentrations en isoproturon sont maximales, le taux de remobilisation est nul dans tous les biefs quelle que soit le scénario. Cependant, entre juin et septembre, les concentrations en isoproturon sont quasiment nulles dans les eaux de ruissellement (Fig 6.3) et le taux de désorption devient significatif pour la majorité des scénarios excepté ceux pour lesquels le stock initial est nul (Fig. 6.15). Par ailleurs, la remobilisation de l'isoproturon dans le bief brûlé est nulle quelle que soit la combinaison de type de crue et de stock initial sur toute la période au cours de laquelle le bief contient des cendres. Le reste

de l'année, la remobilisation de l'isoproturon dans le bief brûlé est supérieure à celles des autres biefs. Pour l'ensemble du cycle, les taux de remobilisation sont généralement plus élevés dans le bief désherbé chimiquement que dans les autres, équivalents pour les biefs fauché et témoin qui ont un taux de remobilisation généralement plus élevés que pour le bief curé (Fig 6.5).

Tableau 6.6 : Distribution des gammes de capacité de rétention de l'isoproturon sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Capacité de rétention min	Capacité de rétention max	Capacité de rétention moyenne	Capacité de rétention médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,19	84,47	25,51	17,15
Bief curé	0,35	87,92	24,80	14,48
Bief fauché	0,20	85,35	33,32	28,55
Bief désherbé chimiquement	0,14	86,10	30,12	20,22
Bief brûlé	0,56	99,85	71,59	92,42

Tableau 6.7 : Distribution des gammes de capacité de remobilisation de l'isoproturon sur les 5 types de bief sur l'ensemble des dates et scénarios de crue et stock initial.

	Remobilisation min	Remobilisation max	Remobilisation moyenne	Remobilisation médiane
	%	*%*	*%*	*%*
Bief témoin	0,00	99,80	21,22	0,00
Bief curé	0,00	99,63	20,79	0,00
Bief fauché	0,00	99,80	21,11	0,00
Bief désherbé chimiquement	0,00	99,86	22,37	0,00
Bief brûlé	0,00	99,39	6,41	0,00

Ainsi, sur l'ensemble du cycle et pour toutes les combinaisons de scénario de crue et de stock initial, la hiérarchie de pouvoir tampon des 5 biefs vis-à-vis des pollutions diffuses d'isoproturon, est globalement, du pouvoir tampon le plus fort au pouvoir tampon le plus faible, la suivante :

- Brûlé > fauché > désherbé chimiquement > témoin > curé.

Les tableaux 6.6 et 6.7 synthétisent les informations sur les distributions de valeurs absolues de capacités de rétention et remobilisation pour les 5 types de biefs indépendamment des combinaisons de scénario de crue et de stock initial d'isoproturon. Les valeurs de capacités de rétention et remobilisation moyennes et médianes de l'isoproturon confirment ce classement du pouvoir tampon entre les types de biefs (Tableaux 6.6 et 6.7).

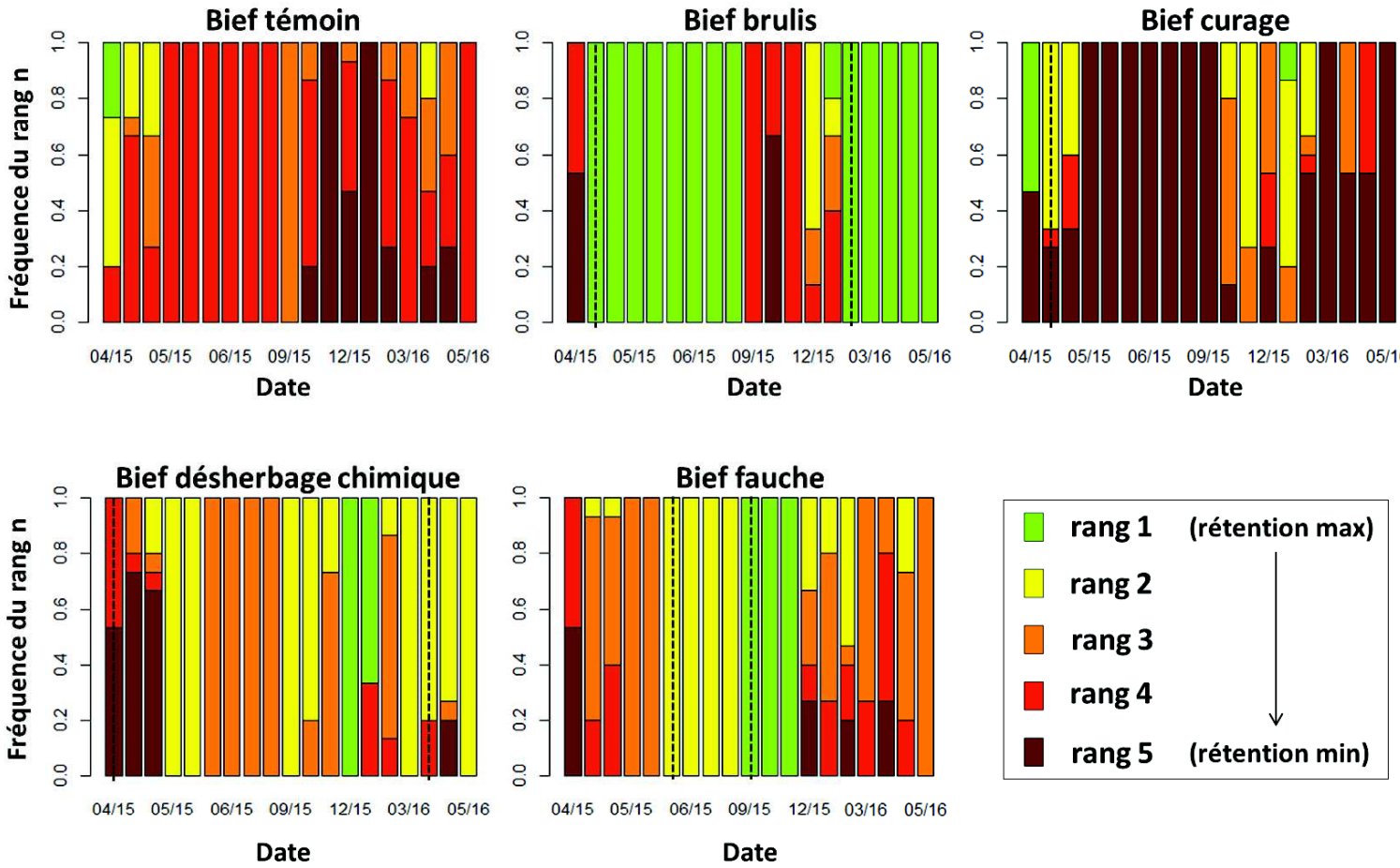


Figure 6.10 : Classement de la capacité de rétention de diuron entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant la plus forte rétention. A l'inverse, le rang 1 est attribué au bief ayant la plus faible rétention. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

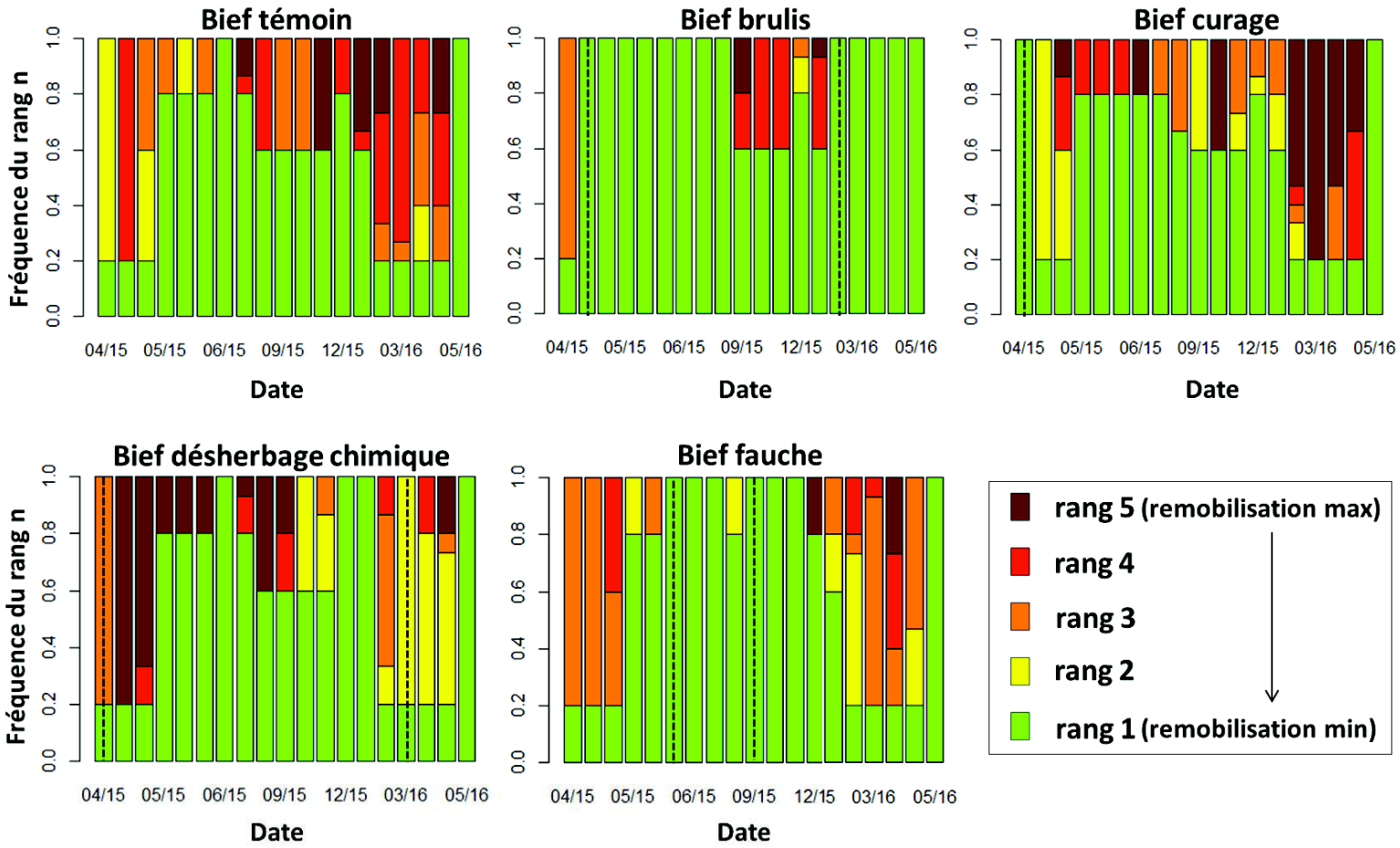


Figure 6.11 : Classement de la proportion de diuron remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant le plus fort taux de remobilisation. A l'inverse, le rang 1 un est attribué au bief ayant le plus faible taux de remobilisation. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

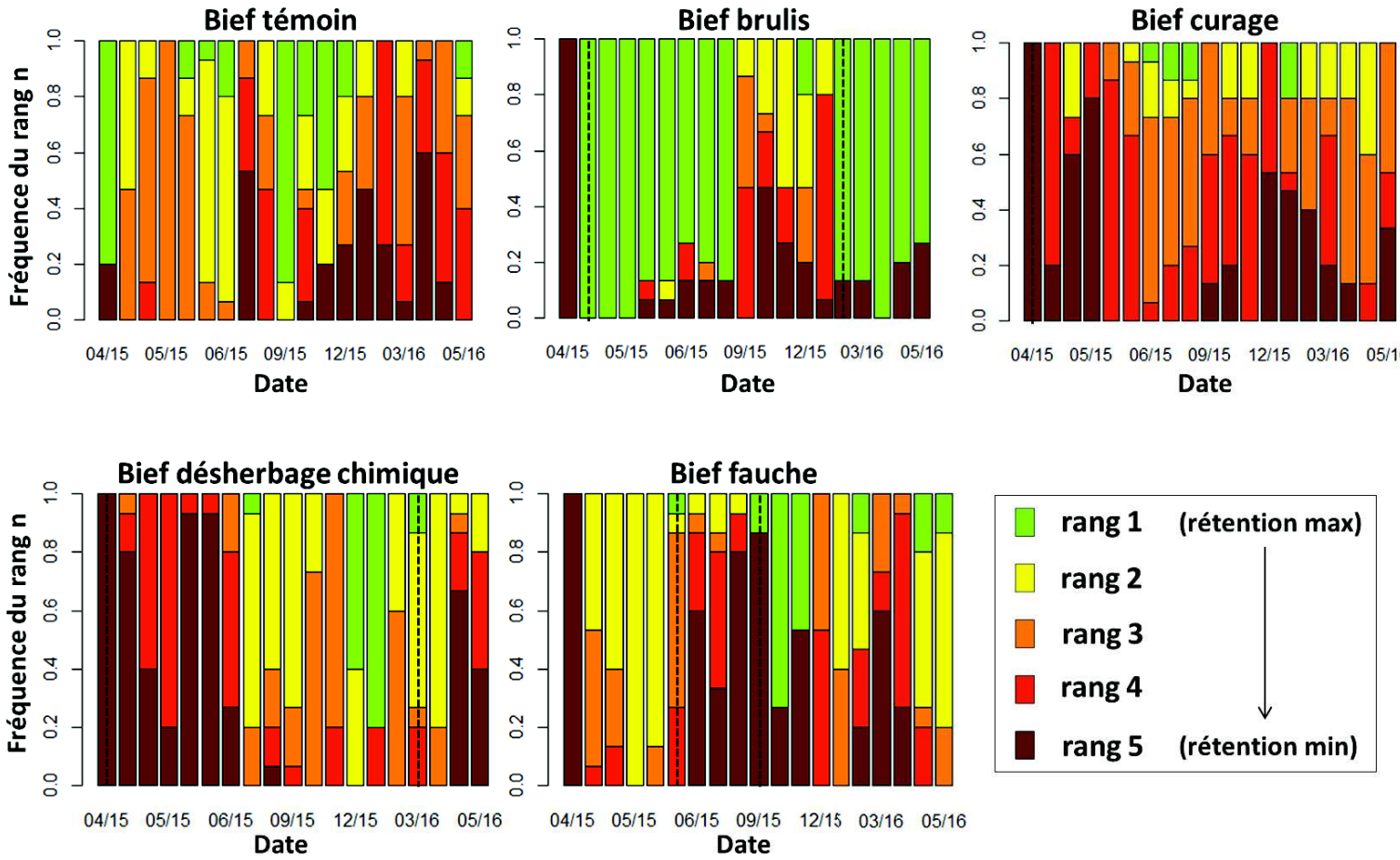


Figure 6.12 : Classement de la capacité de rétention de glyphosate entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant la plus forte rétention. A l'inverse, le rang 1 est attribué au bief ayant la plus faible rétention. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

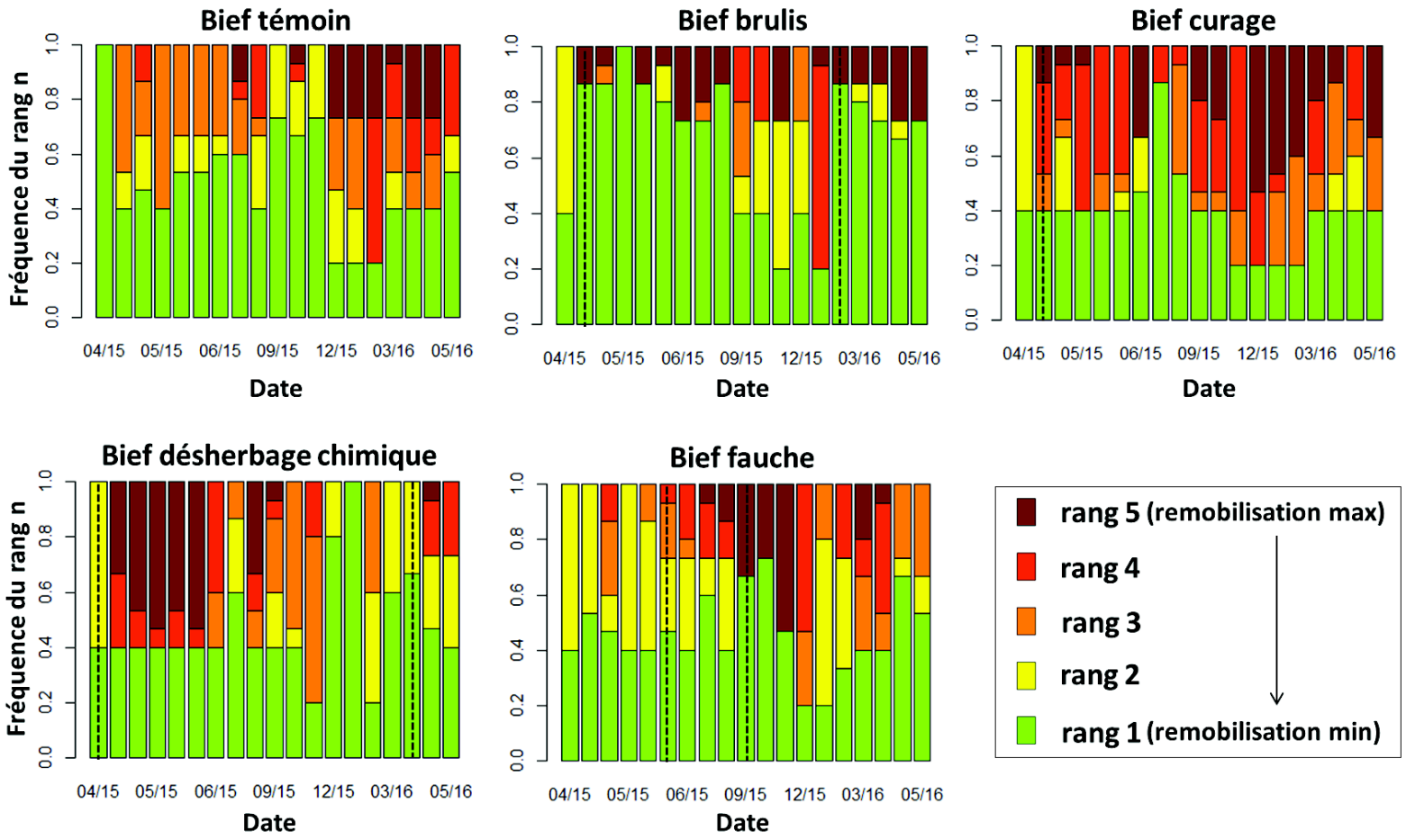


Figure 6.13 : Classement de la proportion de glyphosate remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant le plus fort taux de remobilisation. A l'inverse, le rang 1 un est attribué au bief ayant le plus faible taux de remobilisation. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

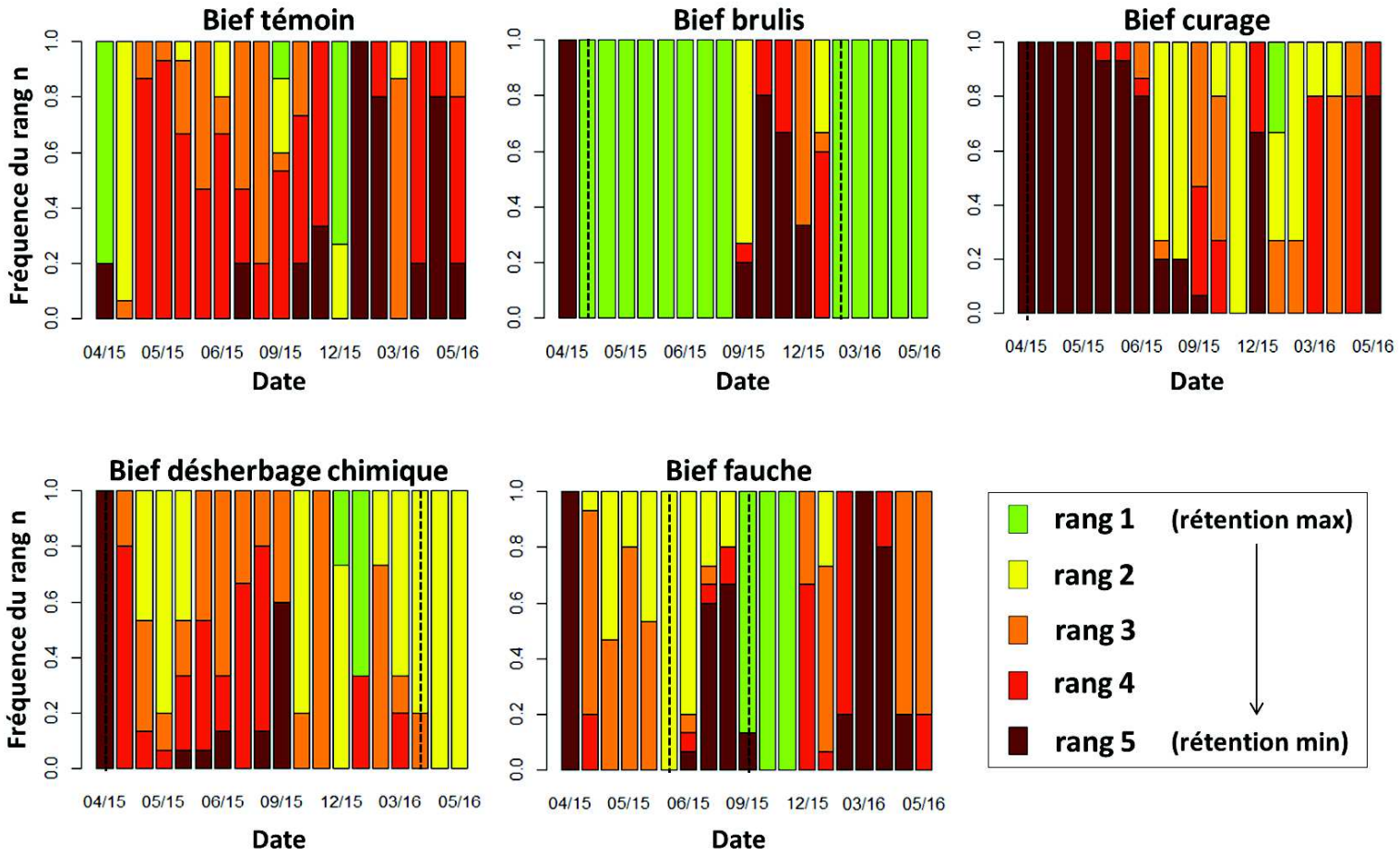


Figure 6.14 : Classement de la capacité de rétention d'isoproturon entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant la plus forte rétention. A l'inverse, le rang 1 est attribué au bief ayant la plus faible rétention. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

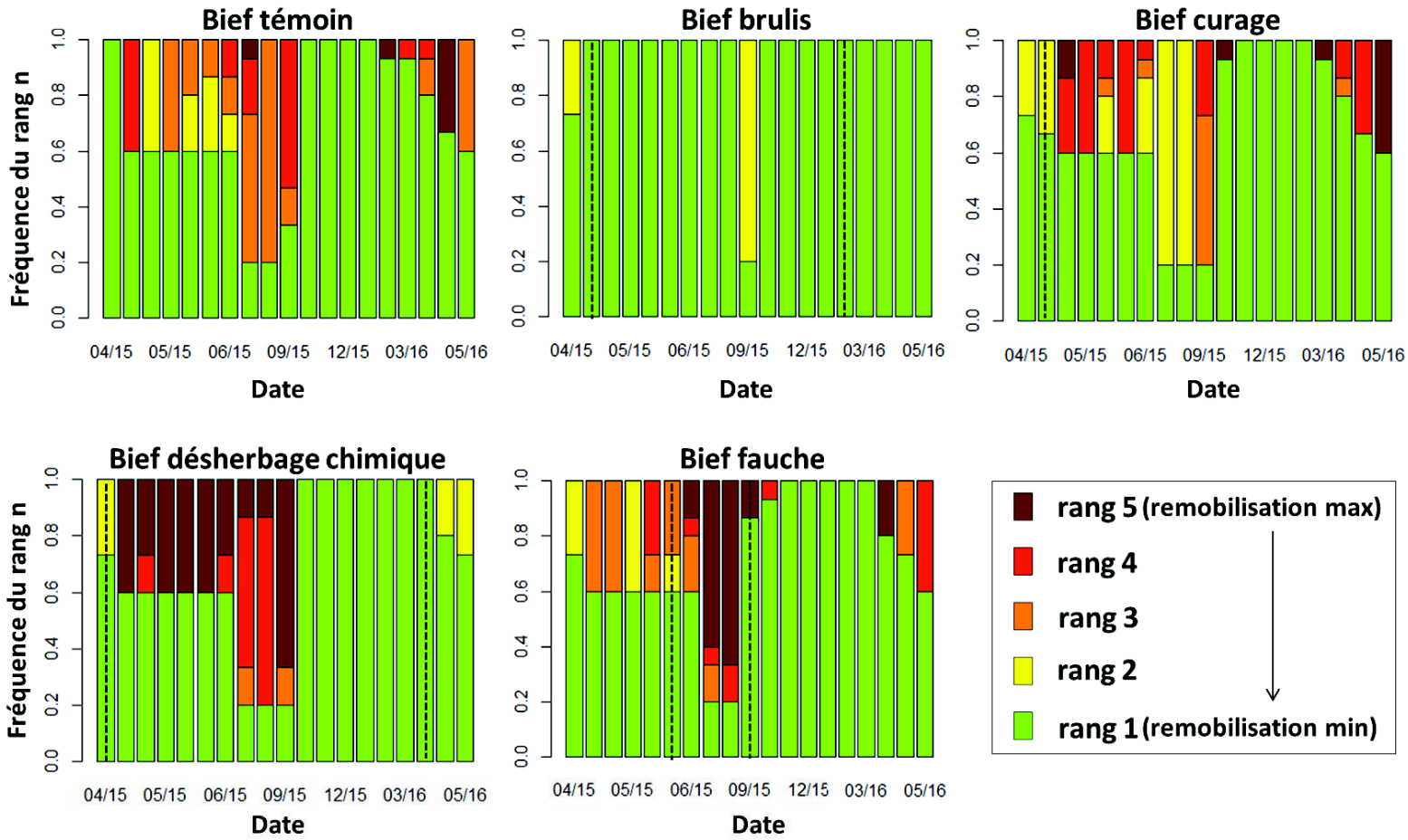


Figure 6.15 : Classement de la proportion d'isoproturon remobilisée entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant le plus fort taux de remobilisation. A l'inverse, le rang 1 un est attribué au bief ayant le plus faible taux de remobilisation. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

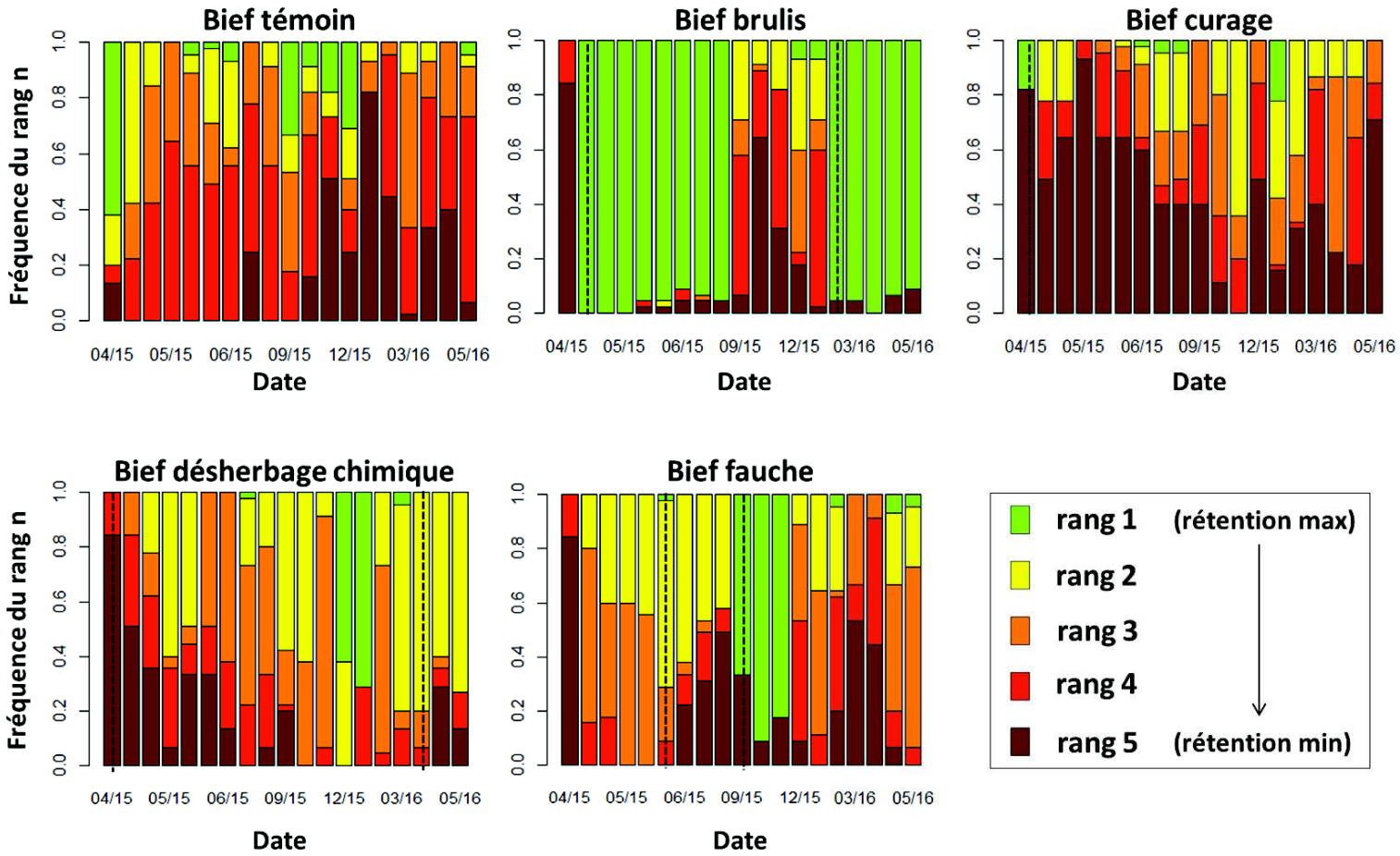


Figure 6.16 : Classement de la capacité de rétention d'herbicides (diuron, isoproturon et glyphosate) entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant le plus fort taux de remobilisation. A l'inverse, le rang 1 un est attribué au bief ayant le plus faible taux de remobilisation. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

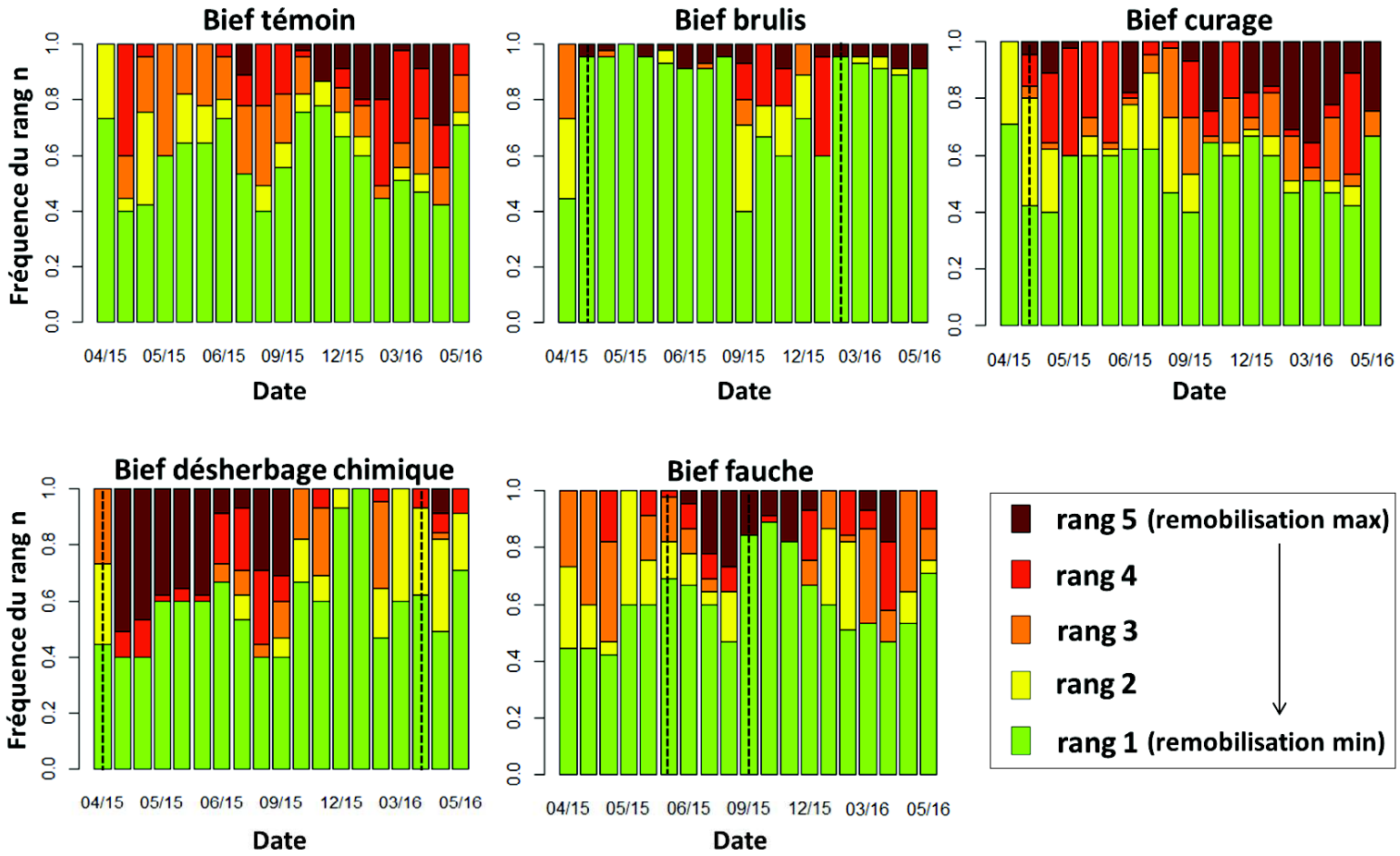


Figure 6.17 : Classement de la proportion d'herbicides (diuron, isoproturon et glyphosate) remobilisés entre les biefs témoins, brûlés, curés, désherbés chimiquement et fauchés à scénarios hydrologiques et de stock initiaux équivalents. *Pour un type de crue et un stock initial donné, le rang 5 est attribué au bief parmi les 5 ayant le plus fort taux de remobilisation. A l'inverse, le rang 1 un est attribué au bief ayant le plus faible taux de remobilisation. Les traits en pointillé noir représentent les opérations d'entretien.*

6.3.2.4. Analyse de la hiérarchie des capacités de rétention et remobilisation globales d'herbicides selon les pratiques d'entretien

La présence de cendres issues du brûlis augmente la rétention des 3 herbicides et diminue leur potentielle remobilisation au cours de crues aux débits élevés et aux concentrations en herbicides faibles. Ainsi, comme le montrent les figures 6.16 et 6.17, les biefs entretenus par brûlis ont un pouvoir tampon plus élevé que les biefs non-entretenus ou entretenus par fauche, curage et désherbage chimique. Cependant, les cendres issues du brûlis sont progressivement lessivées au cours des crues successives et associées aux couches de sols plus en profondeur (Chapitre 2). Durant une certaine période du cycle, les biefs entretenus par brûlis ne contiennent donc pas de cendres en surface et leur pouvoir tampon devient légèrement inférieur aux biefs fauché et désherbé chimiquement qui contiennent une épaisse couche de litières, notamment le bief fauché (Fig. 6.15). Les litières contribuant de manière significative à la rétention du diuron et de l'isoproturon (Chapitre 3), les biefs désherbés chimiquement, et plus encore, les biefs fauchés ont alors une capacité de rétention globale d'herbicides plus élevée que les biefs brûlés qui contiennent peu de litières.

La rétention des herbicides dans les biefs désherbés chimiquement semble globalement supérieure à celle des biefs témoins. Les scénarios de contamination et de stock initiaux d'herbicides pour les biefs désherbés chimiquement ne prennent cependant pas en compte les apports conséquents d'herbicides appliqués lors des opérations d'entretien. Ces apports sont susceptibles de générer des stocks d'herbicides importants dans les différents compartiments des fossés et par conséquent d'augmenter leur remobilisation au cours des crues suivantes. Par ailleurs, la rétention des herbicides dans les biefs curés est globalement inférieure à celle des biefs témoins non-entretenus. En effet, lors des opérations curage, une couche d'environ 15 à 20 cm de sol est enlevée en surface. Or cette couche de surface est l'horizon de sol le plus riche en matière organique et pour laquelle les coefficients de sorption du diuron et de l'isoproturon sont les plus élevés (Moeys et al., 2011; Weber et al., 2004).

6.4 Conclusion

Les différentes pratiques d'entretien ont un impact fort et contrasté sur l'évolution des états de surface des fossés et notamment sur les différents matériaux des fonds de fossés contribuant à la

rétention par sorption des herbicides. Ces différents matériaux ayant un pouvoir de sorption des différents herbicides contrasté, les différentes pratiques d'entretien ont par conséquent un impact significatif sur l'évolution du pouvoir tampon des fossés. Le pouvoir tampon des biefs entretenus respectivement par fauche, brûlis, désherbage chimique et curage a donc été estimé par modélisation pour un cycle annuel complet.

Ces expérimentations numériques ont permis de mettre en évidence que les biefs entretenus par brûlis, fauche et désherbage chimique ont une capacité de rétention des 3 herbicides globalement plus élevée que les biefs témoins non-entretenus. En revanche, le curage diminue le pouvoir tampon des fossés par rapports aux fossés non-entretenus. Cette diminution de la capacité de rétention d'herbicides dans les fossés curés est en accord avec les résultats de Pappas et Smith (2007) qui mettent en évidence que les changements de propriétés physico-chimiques des sédiments conduisent à une adsorption plus faible des herbicides. Par ailleurs, la présence de cendres issues du brûlis augmente la rétention des 3 herbicides et diminue leur potentielle remobilisation au cours de crues aux débits élevés et aux concentrations en herbicides faibles. Les biefs entretenus par brûlis ont donc un pouvoir tampon plus élevé que les biefs non-entretenus ou entretenus par fauche, curage et désherbage chimique. Les cendres sont un matériau qui peut s'apparenter au charbon actif. Or de récentes études ont mis en évidence que la présence de charbon actif augmente fortement le pouvoir tampon des fossés (Phillips et al., 2016). Cependant, pendant la période estivale les cendres issues du brûlis hivernal ne sont plus présentes à la surface du fossé et les biefs fauchés, qui contiennent une importante couche de litière issue des opérations de fauche, ont alors un pouvoir tampon plus élevé que les autres biefs. Le pouvoir tampon des biefs désherbés chimiquement semble supérieur à celui des biefs témoins, le plan d'expérience ne prend cependant pas en compte l'ajout supplémentaire d'herbicides lors des opérations de désherbage.

L'entretien des fossés par brûlis semble permettre d'optimiser leur pouvoir tampon pendant la période printanière au cours de laquelle les concentrations en diuron et en glyphosate dans les eaux de ruissellement sont les plus élevées. En revanche pendant la période estivale alors que les concentrations en diuron et glyphosate sont encore élevées et pendant la période automnale au cours de laquelle les concentrations en isoproturon sont maximales, l'entretien des biefs par fauche semble plus efficace pour optimiser leur pouvoir tampon. De plus, à l'issue du brûlis hivernal, la végétation recolonise rapidement les fossés et devient très dense vers le mois de septembre ce qui pourrait gêner les écoulements de l'eau au cours des fortes précipitations hivernales.

Une stratégie d'entretien consistant à brûler les biefs en hiver et faucher tardivement vers le mois d'août permettrait probablement d'optimiser le pouvoir tampon des fossés sur l'ensemble de

l'année tout en maintenant une bonne performance hydraulique des biefs. En effet, d'après les résultats expérimentaux de suivi des états de surface des fossés après entretien (Chapitre 2), cela permettrait d'avoir des biefs recouverts de cendres pendant la période printanière au cours de laquelle les concentrations en herbicides sont élevées, puis une épaisse couche de litière le reste de l'année, ce qui permettrait d'optimiser leur pouvoir tampon. D'autre part, un brûlis hivernal et une fauche tardive permettraient de maintenir une végétation rase et peu fournie au printemps et en automne, optimisant ainsi la performance hydraulique des biefs au cours des périodes généralement soumises à de fortes précipitations.

Le brûlis semble ainsi être la pratique d'entretien permettant d'augmenter au mieux la rétention des trois herbicides dans les fossés. Cependant, les opérations de brûlis sont réalisées en hiver lorsque la végétation est sèche et qu'il n'y a pas d'eau dans les fossés. Si ces conditions sont aisément remplies en zone méditerranéenne, pour des fossés de drainage ou des fossés situés dans des zones très humides en hiver, en revanche ces conditions peuvent être difficiles à réunir. Par ailleurs, l'impact du brûlis sur les autres fonctions des fossés nécessiterait d'être documenté. Le brûlis génère notamment d'importants dégagements de fumées contenant des gaz à effet de serre.

Les expérimentations de ce chapitre sont basées sur l'évolution des états de surface de fossés situés en zone méditerranéenne, ces évolutions peuvent être différentes pour des fossés situés dans des zones aux climats différents. Cependant, quel que soit le climat, le brûlis génère des cendres et la fauche une couche importante de litière. Les fossés entretenus par brûlis et fauche auront donc probablement toujours un pouvoir tampon plus élevés que les autres.

Enfin, l'état actuel des connaissances ne permet pas de conclure quant à l'influence des processus de dégradation et de transport particulaire sur la hiérarchie des pouvoir tampon de fossés entretenus de manière contrastée. Ces processus, et notamment le transport particulaire, sont cependant également susceptibles de moduler le pouvoir tampon de fossés soumis à des écoulements intermittents. Pour le brûlis en particulier, le pouvoir tampon estimé sur la base des processus de sorption uniquement est susceptible d'être significativement réduit si les cendres sont remobilisées dans la colonne d'eau au cours des crues. Les observations menées sur le site expérimental d'Alignan-du-vent semblent indiquer que les cendres ne sont pas significativement remobilisées au cours des crues qui ont eu lieu mais ont plutôt tendance à percoler (Chapitre 2). Cependant, en cas de forte crue ayant lieu peu de temps après une opération de brûlis, il est probable qu'une partie des cendres soit remobilisée et transférée vers l'aval des biefs diminuant ainsi le pouvoir tampon du bief.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour objectif finalisé d'identifier les stratégies de gestion permettant d'améliorer la rétention d'herbicides dans les fossés infiltrants afin de limiter les phénomènes de plus en plus généralisés de contamination des ressources en eau. A cet effet les travaux menés ont concerné l'évaluation de l'impact des principales pratiques d'entretien i.e., fauche, curage, désherbage chimique et brûlis, sur l'évolution temporelle de la capacité de rétention d'herbicides, ou pouvoir tampon, des fossés infiltrants. Les fossés infiltrants sont susceptibles d'impacter la qualité des ressources en eau de surface mais aussi souterraines. Cependant, leur fonctionnement n'avait, jusqu'à présent été que très peu documenté. C'est pourquoi nous nous somme intéressés tout particulièrement à ce type de fossés au cours de ces travaux de thèse.

L'état de l'art, relatif à l'impact de l'entretien sur le fonctionnement et les rôles des fossés au sein des paysages agricoles, a mis en évidence les liens étroits existants entre les propriétés des fossés et la variabilité des processus clé contribuant à la rétention des pesticides conditionnant le pouvoir tampon des fossés infiltrants. Ces liens laissent supposer un impact fort et contrasté des principales pratiques d'entretien sur le pouvoir tampon des fossés infiltrants du fait de modulations potentiellement significatives de leurs propriétés. Pour autant, l'état des connaissances ne permettait pas de proposer des solutions de gestion permettant d'améliorer le pouvoir tampon des fossés infiltrants en raison :

- du manque de connaissances spécifiques sur :
    - l'effet des principales pratiques d'entretien sur les propriétés des fossés et notamment sur l'évolution temporelle de ces propriétés ;
    - l'influence des propriétés des fossés infiltrants sur les processus clé de rétention des herbicides soit la sorption et l'infiltration ;
- ainsi que de verrous méthodologiques relatifs à l'estimation du pouvoir tampon des fossés infiltrants à partir de leurs propriétés.

Afin de combler ces manques de connaissances, une démarche en quatre étapes, basée sur des approches à la fois expérimentales et numériques, a été mise en œuvre à l'échelle du fossé élémentaire et pour 3 herbicides diuron, glyphosate et isoproturon ayant des propriétés physico-chimiques contrastées. Cette démarche a permis de :

- caractériser expérimentalement l'évolution annuelle des propriétés de fossés entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis selon le calendrier généralement suivi par les gestionnaires de fossés (Chapitre 2);

- caractériser expérimentalement l'influence des propriétés des fossés sur la variabilité des processus de sorption et d'infiltration (Chapitres 3 et 4);
- comparer les différentes méthodes d'estimation du pouvoir tampon des fossés, indicateurs et modèles, sur la base d'expérimentation de transfert *in-situ* et d'identifier ainsi une méthode adaptée au cas spécifique des fossés infiltrants (Chapitre 5);
- et d'explorer numériquement l'évolution du pouvoir tampon de fossés entretenus respectivement, par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis et d'identifier les pratiques permettant d'améliorer au mieux la rétention des herbicides selon les périodes de l'année (Chapitre 6);

Les conclusions qui suivent reprennent successivement les principaux résultats obtenus pour chaque étape de la démarche.

Evolution annuelle des propriétés de fossés entretenus de manière contrastée

Les expérimentations d'entretien menées sur un fossé infiltrant du bassin versant du Bourdic, en zone méditerranéenne, ont fourni les premières données sur l'évolution annuelle des propriétés de fossés entretenus respectivement par curage, fauche, désherbage chimique et brûlis selon la fréquence et le calendrier généralement suivis par les gestionnaires.

Ces données indiquent, d'une part, que les différentes pratiques d'entretien ont un impact fort et contrasté sur les dynamiques de végétation et de litières dans les fossés. La recolonisation (recouvrement de la surface du fond de fossé) par la végétation à la suite des opérations de curage et de brûlis est relativement lente et les apports de litière générés par la senescence de la végétation sont faibles. Dans le cas du brûlis la croissance de la végétation (hauteur de végétation) en place et sa densification est très rapide alors que dans le cas du curage la végétation reste relativement rase et clairsemée tout au long de l'année. A contrario, la recolonisation par la végétation à la suite d'opérations de fauche ou de désherbage chimique est très rapide mais associée à une croissance et une densification relativement lente. La fauche et le désherbage génèrent des apports conséquents de litière bien que la quantité de litière générée par la fauche soit bien supérieure à celle générée par le désherbage chimique. De plus, le brûlis génère des apports de cendres qui restent pendant plusieurs mois en surface du fossé avant d'être progressivement infiltrées et associées au sol sous les conditions expérimentales spécifiques c.à.d. de crues de faibles intensités suivant les opérations de brûlis.

Les pratiques d'entretien ont, d'autre part, un impact modéré à court terme sur les propriétés physico-chimiques des sols de fond de fossés. Lors du curage, une couche d'environ 15 cm de sol a été enlevée en surface qui correspond bien souvent à l'horizon le plus riche en matière organique. Cette pratique a donc un effet immédiat mais modéré sur les propriétés physico-chimiques des sols de surface. Pour les autres pratiques, l'impact potentiellement contrasté sur les propriétés physico-chimiques des sols n'était pas significatif pour un laps de temps de 9 mois.

Les différentes pratiques d'entretien génèrent des motifs de voies d'écoulement de l'eau dans les sols bien distincts ce qui a probablement une incidence sur la conductivité hydraulique de ces sols. Il est cependant difficile de statuer quant à la significatitvité de l'effet des différentes pratiques d'entretien sur la variabilité de la conductivité hydraulique. En effet, l'hétérogénéité intra-fossé des voies d'écoulement de l'eau, liée à la présence de galeries de rongeurs, à des différences d'architecture de systèmes racinaires et de structure et texture des horizons de sols, est très élevée. Par ailleurs, la variabilité de l'infiltration dans les fossés dépend également beaucoup de la perméabilité de la couche superficielle du sol liée notamment à la présence ou absence de croûte en surface. De plus, les conditions d'humidité du sol lors des opérations de curage sont susceptibles de rétablir la porosité du sol ou de la colmater ce qui peut avoir un impact significatif sur l'infiltration. Les conditions des expérimentations d'entretien réalisées dans ces travaux de thèse c.à.d. un curage pratiqué à la main et une humidité du sol moyenne auraient plutôt tendance à rétablir la conductivité hydraulique des fonds de fossés. Des mesures de conductivité hydraulique à saturation sur les différents fossés entretenus de manière contrastée permettraient de mieux évaluer l'impact des différentes pratiques d'entretien sur la variabilité de l'infiltration, qui n'a pu être mis en évidence dans ces travaux.

Influence des propriétés des fossés sur la variabilité des processus de rétention des herbicides

Ces différents matériaux des fonds de fossés i.e., sols, végétation, litière, cendres, endémiques ou générés par les opérations d'entretien, ont des propriétés de sorption contrastées qui diffèrent selon les molécules herbicides. L'adsorption du glyphosate est très forte et peu réversible sur les sols. Elle est forte également sur les cendres et relativement faible sur les litières et plus encore sur la végétation. L'adsorption du diuron sur les cendres est très forte et pratiquement non-réversible. Elle est également forte sur les litières et dans une moindre mesure sur les sols alors qu'elle est faible et réversible sur la végétation. Les données issues de la littérature indiquent que la sorption de l'isoproturon suit les mêmes tendances que celle du diuron. En somme, le pouvoir de sorption de la

végétation vis-à-vis de ces 3 molécules est généralement faible et celui des cendres élevé alors que le pouvoir de sorption des sols et des litières est variable selon les 3 molécules.

L'indicateur de sorption SPRI, développé dans le cadre de ce travail de thèse, permet d'estimer la contribution relative de ces différents matériaux à la capacité de sorption globale des fonds de fossés en fonction de la masse de chaque matériau, des coefficients de sorption et du volume de crue. Grâce à cet indicateur, nous avons pu mettre en évidence qu'en raison de masses significativement supérieures à celles des autres matériaux et de propriétés de sorption souvent élevées, les sols sont les principaux constituants de la capacité de sorption de diuron, d'isoproturon et de glyphosate des fonds de fossés. Les cendres issues du brûlis ont également un pouvoir adsorbant très élevé et, bien que leurs masses soient faibles par rapport à celles des autres matériaux, elles contribuent très largement à la rétention des pesticides et particulièrement du diuron. La capacité de sorption globale des fonds de fossés varie donc selon les molécules herbicides considérées et dépend surtout de la proportion des sols et des cendres. La capacité de sorption globale des fonds de fossés est également fortement influencée par les caractéristiques des crues (volume et hauteur d'eau). En effet, plus le volume de crue et la hauteur d'eau sont élevés, plus la capacité de sorption globale des fonds de fossés diminue.

Les expérimentations d'infiltration sur les colonnes de sols prélevées horizontalement et verticalement dans les différents horizons d'un profil de sol de fossé ont mis en évidence la forte hétérogénéité bidimensionnelle des propriétés d'infiltration et de rétention des molécules réactives au sein du profil de sol à l'aplomb du fossé. Cette hétérogénéité peut être reliée aux mécanismes spécifiques affectant le fossé en comparaison du sol des parcelles voisines, à savoir la sédimentation avec formation d'horizons superficiels lités, la colonisation racinaire avec création de macroporosité et augmentation comparative des teneurs en matière organique. Ces expérimentations ont, par ailleurs, mis en évidence que la rétention de molécules réactives lors de la percolation dans ces sols est limitée même pour les molécules ayant une très forte sorption sur ces matériaux, en raison de la contribution très importante des écoulements préférentiels via la macroporosité, notamment racinaire, du sol. En effet, la contribution significative des transferts préférentiels aux écoulements totaux a pour effet de réduire la surface et le temps de contact des solutés avec le sol et diminuant donc grandement leur rétention dans les horizons superficiels. On notera qu'au plan méthodologique les approches de modélisation testées ont clairement montré que les conditions de transfert et de rétention sont difficilement simulables à partir des coefficients de sorption mesurés au laboratoire.

A l'hétérogénéité des voies d'écoulement de l'eau observée entre et au sein de fossés entretenus de manière contrastée s'ajoute donc une forte variabilité au sein même du profil de sol. L'infiltration de

l'eau et des herbicides est donc très variable en fonction des sols et des systèmes racinaires de la végétation colonisant les fossés.

Méthodologies d'estimation du pouvoir tampon de fossés infiltrants en fonction de leurs propriétés

Les simulations de crues et de traçage réalisées *in-situ* sur deux fossés peu infiltrants, bien qu'associées à des incertitudes expérimentales parfois élevées, ont permis de comparer les quatre méthodes, existantes d'estimation de la rétention de pesticides dans les fossés au cours d'une crue i.e., HRP, SPRI, TOXSWA et FIP-OpenFluid.

Cette comparaison a mis en évidence que l'indicateur HRP et le modèle TOXSWA ne permettent pas d'estimer la rétention d'herbicides dans les fossés infiltrants ni de comparer le pouvoir tampon de fossés infiltrants ayant des propriétés contrastées. En effet ces deux méthodes ne prennent pas en compte les processus d'infiltration. De plus, le système fossé est trop simplifié dans le calcul de l'indicateur HRP pour pouvoir rendre compte de hiérarchies de rétention entre des molécules ayant des propriétés contrastées ou des fossés ayant des propriétés peu différentiées. Par ailleurs, l'analyse de sensibilité des paramètres de sorption et d'épaisseur de zone de mélange réalisée pour le modèle TOXSWA a révélé que les estimations de rétention fournies par TOXSWA sont insensibles à des variations significatives de ces paramètres. Ceci ne semble pas logique mais n'a pu être expliqué.

Dans le contexte spécifique des fossés peu infiltrants l'indicateur SPRI et le modèle FIP-OpenFluid permettent d'estimer avec une précision relativement bonne, les taux de rétention de pesticides. Ces deux méthodes n'ont cependant pas été testées dans un contexte de fossés fortement infiltrants. Pour des fossés fortement infiltrants, le modèle FIP-OpenFluid est à priori le seul qui permet de simuler les transferts dans le bief et par infiltration ainsi que la rétention et la remobilisation des pesticides car l'indicateur SPRI ne prend pas en compte les processus d'infiltration. La validation de l'indicateur SPRI et du modèle FIP-OpenFluid gagnerait à être complétée par la suite à partir de données expérimentales acquise sur des fossés aux propriétés très contrastées en termes d'état de surface et de conductivité hydraulique.

Influence contrastée des opérations d'entretien sur l'évolution annuelle du pouvoir tampon des fossés infiltrants

Enfin, les expérimentations numériques d'estimation de l'évolution du pouvoir tampon de fossés non-entretenus et entretenus respectivement par fauche, curage, désherbage chimique et brûlis sur un cycle annuel complet réalisées à l'aide du modèle FIP-OpenFluid paramétré à partir de l'ensemble des expérimentations, ont permis de mettre en évidence, pour la première fois, que les fossés entretenus par brûlis, fauche et désherbage chimique ont une capacité de rétention des 3 herbicides globalement plus élevée que les fossés témoins non-entretenus. En effet, les taux de rétention moyens sur l'année du diuron, du glyphosate et de l'isoproturon sont, respectivement, de 21,6 – 24,4 et 33,3 % pour le fossé fauché, 16,1 – 23,8 et 30,1 % pour le fossé désherbé chimiquement et de 70,4 – 35,9 et 71,6 % pour le fossé brûlé contre seulement 12,6 – 24,8 et 25,5 % pour le fossé témoin non-entretenu. En revanche, le curage diminue de 1 à 2 % en moyenne le pouvoir tampon des fossés par rapports aux fossés non-entretenus. Cette diminution de la capacité de rétention d'herbicides dans les fossés curés est en accord avec les résultats de la littérature. Le pouvoir tampon des fossés désherbés chimiquement est ainsi supérieur à celui des fossés témoins, le plan d'expérience ne prend cependant pas en compte l'ajout supplémentaire d'herbicides lors des opérations de désherbage.

La présence de cendres issues du brûlis augmente la rétention des 3 herbicides et diminue leur potentielle remobilisation au cours de crues aux débits élevés et aux concentrations en herbicides faibles. Les fossés entretenus par brûlis ont donc un pouvoir tampon plus élevé que les biefs non-entretenus ou entretenus par fauche, curage et désherbage chimique. Les cendres sont en effet un matériau qui peut s'apparenter au charbon actif, dont la présence augmente fortement le pouvoir tampon des fossés comme mis en évidence dans de récentes études. Cependant, pendant la période estivale, les cendres issues du brûlis hivernal ne sont plus présentes à la surface du fossé et les fossés fauchés, qui contiennent une importante couche de litière issue des opérations de fauche, ont alors un pouvoir tampon plus élevé que les autres fossés. Les cendres ont, en effet, percolé dans les sols au cours des crues printanières successives et se sont incorporées aux couches de sol entre 3 et 5 cm de profondeur. N'étant pas présentes dans les deux premiers centimètres de sol en surface au moment de la seconde analyse des propriétés physico-chimiques, l'influence de leur présence sur la modification des propriétés physico-chimique des sols n'a pas été prise en compte. L'influence de la présence de cendres dans les horizons de sol plus profonds sur la rétention des pesticides lors de l'infiltration mériterait donc d'être évaluée.

Perspectives

Perspectives sur le plan scientifique

Les expérimentations d'entretien conçues pour caractériser l'évolution temporelle des propriétés des fossés infiltrants ont été réalisées en zone méditerranéenne et les conclusions tirées de ces expérimentations sont susceptibles de varier légèrement selon les contextes pédoclimatiques. Il est raisonnable de faire l'hypothèse que, quel que soit le climat, les opérations de brûlis génèrent des cendres et les opérations de fauche d'épaisses couches de litières. Cependant, les conditions de conservation des cendres dans les fossés, de collecte et dégradation des litières fraiches ainsi que les dynamiques de végétation sont susceptibles de varier selon les contextes pédoclimatiques. Généraliser les résultats d'évolution des propriétés des fossés et en conséquence de leur pouvoir tampon suite aux principales pratiques d'entretien nécessiterait donc de réaliser des expérimentations similaires pour une gamme variée de contextes pédoclimatiques.

Par ailleurs, l'infiltration généralement considérée comme un processus contribuant à la rétention des pesticides au sein de zones tampon en raison de l'atténuation des flux de pesticides transférés vers les eaux de surface est, dans le cas des fossés infiltrants, susceptible d'engendrer des contaminations significatives des eaux souterraines. Les flux d'infiltration et la rétention associée des herbicides dans les fonds et parois des fossés est très variable localement et difficile à estimer à priori. Un effort expérimental et de conceptualisation plus poussé est donc nécessaire pour permettre de mieux identifier et représenter les liens entre propriétés observables des fossés (structure et texture des sols, type dominant de végétation, présence de galeries de rongeurs etc.) et intensité des flux d'infiltration et de rétention associée. Ceci permettrait de mieux appréhender les risques de contamination des eaux souterraines par les herbicides transitant dans les fossés infiltrants qui ont été peu considérés dans ces travaux.

L'état actuel des connaissances ne permet pas de conclure quant à l'influence des processus de dégradation et de transport particulaire sur la hiérarchie des pouvoirs tampon de fossés entretenus de manière contrastée. Ces processus ont été considérés, dans ces travaux, comme secondaires par rapport à la sorption et l'infiltration pour les cas spécifiques des fossés infiltrants soumis à des crues intermittentes. Ces processus, et notamment le transport particulaire, sont cependant également susceptibles de moduler le pouvoir tampon de fossés soumis à des écoulements intermittents. Pour le brûlis en particulier, le pouvoir tampon, estimé sur la base des processus de sorption uniquement, est susceptible d'être significativement réduit si les cendres sont remobilisées dans la colonne d'eau au cours des crues. Les observations menées semblent toutefois indiquer que les cendres ne sont pas significativement remobilisées au cours des crues mais ont plutôt tendance à percoler. Cependant,

en cas de forte crue ayant lieu peu de temps après une opération de brûlis, il est probable qu'une partie des cendres soit remobilisée et transférée vers l'aval des fossés diminuant ainsi le pouvoir tampon du fossé. Par ailleurs, les molécules comme le glyphosate qui ont un temps de demi-vie relativement court sont susceptibles d'être dégradées rapidement. Les conclusions tirées des expérimentations numériques d'évolution de la capacité de rétention d'herbicides de fossés entretenus de manière contrastée sont donc conditionnelles à la faible influence de ces processus. Un effort expérimental d'analyse de la variabilité des processus de dégradation et de transport particulaire dans les fossés est donc nécessaire pour conforter ces résultats. Ceci permettrait notamment de prendre en compte l'évolution des stocks initiaux de pesticides dans les fossés et ainsi de simuler l'évolution continue de la rétention de pesticide dans un fossé au cours d'une année.

Perspectives sur le plan des stratégies de gestion des fossés infiltrant

Optimiser la rétention des pesticides dans les fossés ne peut se faire au détriment de leurs autres fonctions notamment celles pour lesquelles ils ont été créés et sont régulièrement entretenus c.à.d. limiter l'engorgement des terres agricoles et les risques d'érosion hydrique des sols. Une stratégie d'entretien mixte consistant à brûler les biefs en hiver et faucher tardivement vers le mois d'août permettrait probablement d'optimiser le pouvoir tampon des fossés sur l'ensemble de l'année tout en maintenant une bonne performance hydraulique des biefs. En effet, d'après les résultats expérimentaux de suivi des états de surface des fossés après entretien, cela permettrait d'avoir des biefs recouverts de cendres pendant la période printanière au cours de laquelle les concentrations en herbicides sont élevées, puis une épaisse couche de litière le reste de l'année, ce qui permettrait d'optimiser leur pouvoir tampon. D'autre part, un brûlis hivernal et une fauche tardive permettraient de maintenir une végétation rase et peu fournie en hiver et en automne, optimisant ainsi la performance hydraulique des fossés au cours des périodes généralement soumises à de fortes précipitations. De plus, une végétation fournie au printemps et en été permet à priori de favoriser le développement de la biodiversité animale et végétale trouvant refuge et nourriture dans les fossés. En revanche, le brûlis génère d'importants dégagements de fumées contenant possiblement des gaz à effet de serre. L'impact des pratiques d'entretien sur les autres fonctions des fossés nécessiterait d'être mieux documenté afin de pouvoir proposer des stratégies de gestion permettant d'optimiser simultanément un maximum de fonction des fossés et adaptées aux différents contextes. L'optimisation simultanée des différentes fonctions des fossés peut être réalisée d'autre part à l'échelle du réseau en favorisant l'entretien par fauche et brûlis des fossés situés par exemple aux abords de zones de captage ou vers l'exutoire des bassins versants.

Enfin, l'entretien des fossés par fauche, curage, désherbage chimique ou brûlis implique des conditions, notamment en termes de présence/absence d'eau dans les biefs, pouvant varier selon les différentes pratiques. Les opérations de brûlis, par exemple, sont réalisées en hiver lorsque la végétation est sèche et qu'il n'y a pas d'eau dans les fossés. Si ces conditions sont aisément remplies en zone méditerranéenne, pour des fossés de drainage ou des fossés situés dans des zones très humides en hiver, en revanche ces conditions peuvent être difficiles à réunir. La présence d'eau dans les fossés limite également la réalisation des autres pratiques notamment la fauche. Les conditions de réalisation de chaque pratique d'entretien peuvent donc varier selon les contextes pédoclimatiques et mériteraient d'être mieux documentées.

Références

Abbot, C.L., Leeds-Harrison, P.B., 1998. Research priorities for agricultural drainage in developing Figure 2countries. Department for International Development, HR, Wallingford,UK.

Abu-Taleb, M.F., 1999. The use of infiltration field tests for groundwater artificial recharge. Environ. Geol. 37, 64–71.

Acreman, M.C., Fisher, J., Stratford, C.J., Mould, D.J., Mountford, J.O., 2007. Hydrological science and wetland restoration: some case studies from Europe. Hydrol. Earth Syst. Sci. 11, 158–169.

Adriaanse, P.I., 1996. Fate of pesticides in field ditches: the TOXSWA simulation model (No. 90). DLO Winand Staring Centre, Wageningen.

Agreste [WWW Document], 2010. . Recens. Agric. 2010. URL http://agreste.agriculture.gouv.fr/recensement-agricole-2010/ (accessed 1.29.14).

Andrieux, P., Bouzigues, R., Joseph, C., Voltz, M., 1993. Le bassin versant de Roujan: caractéristi ques générales du milieu, Report of the INRA, Montpellier. INRA, Montpellier.

ANSES, 2015. Agritox database.

Arnold, G.W., 1983. The Influence of Ditch and Hedgerow Structure, Length of Hedgerows, and Area of Woodland and Garden on Bird Numbers on Farmland. J. Appl. Ecol. 20, 731. doi:10.2307/2403123

Bailly, J.S., Dages, C., Dollinger, J., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015. Protocole de spatialisation et d'évolution d'états de surface de fossés (No. 3). INRA.

Bailly, J.S., Vinatier, F., Belaud, G., Combemale, D., 2015. Vegetation patch effects on flow resistance et channel scale, in: E-Proceedings of the 36 Th IAHR World Congress. Presented at the IAHR, The Hague, the Netherlands, p. 5.

Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H., 1994. Atrazine Desorption from Smectites. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 1632–1638. doi:10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x

Batlle-Aguilar, J., Cook, P.G., 2012. Transient infiltration from ephemeral streams: A field experiment at the reach scale. Water Resour. Res. 48, W11518. doi:10.1029/2012WR012009

Belaud, G., Baume, J.-P., 2002. Maintaining Equity in Surface Irrigation Network Affected by Silt Deposition. J. Irrig. Drain. Eng. 128, 316–325. doi:10.1061/(ASCE)0733-9437(2002)128:5(316)

Bellavance, M.-E., Brisson, J., 2010. Spatial dynamics and morphological plasticity of common reed (Phragmites australis) and cattails (Typha sp.) in freshwater marshes and roadside ditches. Aquat. Bot. 93, 129–134. doi:10.1016/j.aquabot.2010.04.003

Beltman, W.H.., Adriaanse, P.I., 1999. User's manual TOXSWA 1.2; simulation of pesticides fate in small surface waters (No. Technical document 54). Winand Staring Centre, Wageningen.

Bennett, E.R., Moore, M.T., Cooper, C.M., Smith Jr., S., Shields Jr., F.D., Drouillard, K.G., Schulz, R., 2005. Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. Environ. Toxicol. Chem. 24, 2121–2127. doi:10.1897/04-357R.1

Bento-Gonçalves, A., Vieira, A., Úbeda, X., Martin, D., 2012. Fire and soils: Key concepts and recent advances. Geoderma, Fire effects on soil properties 191, 3–13. doi:10.1016/j.geoderma.2012.01.004

Blann, K.L., Anderson, J.L., Sands, G.R., Vondracek, B., 2009. Effects of Agricultural Drainage on Aquatic Ecosystems: A Review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39, 909–1001. doi:10.1080/10643380801977966

Bouldin, J.L., Farris, J.L., Moore, M.T., Cooper, C.M., 2004. Vegetative and structural characteristics of agricultural drainages in the Mississippi delta landscapes. Environ. Pollut. 132, 403–411.

Boutron, O., Margoum, C., Chovelon, J.-M., Guillemain, C., Gouy, V., 2011. Effect of the submergence, the bed form geometry, and the speed of the surface water flow on the mitigation of pesticides in agricultural ditches. Water Resour. Res. 47, n/a–n/a. doi:10.1029/2011WR010378

Bracken, L.J., Wainwright, J., Ali, G.A., Tetzlaff, D., Smith, M.W., Reaney, S.M., Roy, A.G., 2013. Concepts of hydrological connectivity: Research approaches, pathways and future agendas. EARTH-Sci. Rev. 119, 17–34. doi:10.1016/j.earscirev.2013.02.001

Bradbury, R.B., Kirby, W.B., 2006. Farmland birds and resource protection in the UK: Cross-cutting solutions for multi-functional farming? Biol. Conserv. 129, 530–542. doi:10.1016/j.biocon.2005.11.020

Branger, F., 2003. Modélisation de l'influence d'un fossé en travers de la pente sur les écoulements - Conséquence sur le transfert de solutés (DEA).

Brown, C.D., Dubus, I.G., Fogg, P., Spirlet, M., Gustin, C., 2004. Exposure to sulfosulfuron in agricultural drainage ditches: field monitoring and scenario-based modelling. Pest Manag. Sci. 60, 765–776. doi:10.1002/ps.876

Buchanan, B.P., Falbo, K., Schneider, R.L., Easton, Z.M., Walter, M.T., 2012. Hydrological impact of roadside ditches in an agricultural watershed in Central New York: implications for non-point source pollutant transport. Hydrol. Process. in press. doi:10.1002/hyp.9305

Budd, R., O'Geen, A., Goh, K.S., Bondarenko, S., Gan, J., 2009. Efficacy of Constructed Wetlands in Pesticide Removal from Tailwaters in the Central Valley, California. Environ. Sci. Technol. 43, 2925–2930. doi:10.1021/es802958q

Bundschuh, M., Elsaesser, D., Stang, C., Schulz, R., 2016. Mitigation of fungicide pollution in detention ponds and vegetated ditches within a vine-growing area in Germany. Ecol. Eng. 89, 121–130. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.12.015

Bundt, M., Widmer, F., Pesaro, M., Zeyer, J., Blaser, P., 2001. Preferential flow paths: biological "hot spots" in soils. Soil Biol. Biochem. 33, 729–738. doi:10.1016/S0038-0717(00)00218-2

Burkart, M.R., Simpkins, W.W., Squillace, P.J., Helmke, M., 1999. Tributary stream infiltration as a source of herbicides in an alluvial aquifer : Farming Systems Impacts on Water Quality in Walnut Creek Watershed, Iowa. J. Environ. Qual. 28, 69–74.

Carluer, N., Gascuel, C., 2011. Un manuel en ligne pour comprendre la qualité des eaux de surface et ses déterminants -Chap. 3 “Les fossés et cours d’eau.”

Carluer, N., Marsily, G. de, 2004. Assessment and modelling of the influence of man-made networks on the hydrology of a small watershed: implications for fast flow components, water quality and landscape management. J. Hydrol. 285, 76–95.

Childs, E.C., Youngs, E.G., 2006. The Nature of the Drain Channel as a Factor in the Design of a Land-Drainage System. J. Soil Sci. 9, 316–331. doi:10.1111/j.1365-2389.1958.tb01923.x

Christen, E.W., Ayars, J.E., Hornbuckle, J.W., 2001. Subsurface drainage design and management in irrigated areas of Australia. Irrig. Sci. 21, 35–43. doi:10.1007/s002710100048

Cooper, C.M., Moore, M.T., Bennett, E.R., Smith, S., Jr, Farris, J.L., Milam, C.D., Shields, F.D., Jr, 2004. Innovative uses of vegetated drainage ditches for reducing agricultural runoff. Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res. 49, 117–123.

Crabit, A., Colin, F., Moussa, R., 2011. A soft hydrological monitoring approach for comparing runoff on a network of small poorly gauged catchments. Hydrol. Process. 25, 2785–2800.

Cran R organization, 2015. R.

Cran.r-project.org, 2015. cran-R.

Crerar, S., Fry, R.G., Slater, P.M., van Langnehove, G., Wheeler, D., 1988. An unexected factor affecting recharge from ephemeral river flows in SWA / Namibia, in: (Ed.), I.S. (Ed.), Estimation of Natural Groundwater Recharge. Reidel Publishing Compagny, pp. 11–28.

Crum, S.J.H., Aalderink, G.H., Brock, T.C.M., 1997. Fate of the herbicide linuron in outdoor experimental ditches. Chemosphere 36, 2175–2190. doi:10.1016/S0045-6535(97)10190-4

Crum, S.J.H., Kammen-Polman, A.M.M. van, Leistra, M., 1999. Sorption of Nine Pesticides to Three Aquatic Macrophytes. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37, 310–316. doi:10.1007/s002449900519

Dabney, S.M., Moore, M.T., Locke, M.A., 2006. Integrated Management of in-Field, Edge-of-Field, and After-Field Buffers1. JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc. 42, 15–24. doi:10.1111/j.1752-1688.2006.tb03819.x

Dages, C., Bailly, J. S., Dollinger, J., Lanoix, M., Crevoisier, D., Lagacherie, P., & Voltz, M. (2016). *Méthodologie de diagnostic et de gestion des réseaux de fossés agricoles infiltrants pour la limitation de la contamination des masses d'eau par les pesticides. Rapport final 2015.* Rapport INRA-ONEMA, 77pp+Annexes

Dages, C., Samouëlian, A., Negro, S., Storck, V., Huttel, O., Voltz, M., 2015. Seepage patterns of Diuron in a ditch bed during a sequence of flood events. Sci. Total Environ. 537, 120–128. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.130

Dages, C., Voltz, M., Bsaibes, A., Prévot, L., Huttel, O., Louchart, X., Garnier, F., Negro, S., 2009. Estimating the role of a ditch network in groundwater recharge in a Mediterranean catchment using a water balance approach. J. Hydrol. 375, 498–512. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.07.002

Das, A., 2007. Optimal Design of Channel Having Horizontal Bottom and Parabolic Sides. J. Irrig. Drain. Eng. 133, 192–197. doi:10.1061/(ASCE)0733-9437(2007)133:2(192)

DeBano, L.F., 2000. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. J. Hydrol. 231–232, 195–206. doi:10.1016/S0022-1694(00)00194-3

Debieche, T.H., Adamiane, C.V., Carluer, N., 2006. Effet d'un fossé en travers de la pente sur l'écoul ement hydrodynamique d'une nappe peu profonde. Applicatio n sur le site expérimental de la Jaillière (44, France). Presented at the International Groundwater Symposium : Groundwater Hydraulics in Complex Envir onments, Toulouse (France).

Delin, G.N., Landon, M.K., 2002. Effects of topography on the transport of agricultural chemicals to groundwater in a sand-plain setting. Hydrogeol. J. 10, 443–454.

Dijk, W.F.A. van, Ruijven, J. van, Berendse, F., Snoo, G.R. de, 2014. The effectiveness of ditch banks as dispersal corridor for plants in agricultural landscapes depends on species' dispersal traits. Biol. Conserv. 171, 91–98. doi:10.1016/j.biocon.2014.01.006

D'Itri, F.M., Belcher, H.W., 1994. Subirrigation and Controlled Drainage. CRC Press.

Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J.S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015a. Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. Agron. Sustain. Dev. 35, 999–1020. doi:10.1007/s13593-015-0301-6

Dollinger, J., Dages, C., Bailly, J.S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2014. Synthèse bibliographique des différentes fonctions des réseaux de fossés aux échelles du fossé élémentaire et du réseau (Synthèse bibliographique). INRA - ONEMA, France.

Dollinger, J., Dagès, C., Negro, S., Bailly, J.-S., Voltz, M., 2016. Variability of glyphosate and diuron sorption capacities of ditch beds determined using new indicator-based methods. Sci. Total Environ. 573, 716–726. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.168

Dollinger, J., Dagès, C., Voltz, M., 2015b. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. Environ. Chem. Lett. 1–15. doi:10.1007/s10311-015-0515-5

Dosskey, M.G., 2001. Toward Quantifying Water Pollution Abatement in Response to Installing Buffers on Crop Land. Environ. Manage. 28, 577–598. doi:10.1007/s002670010245

Dousset, S., Thévenot, 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). Environ. Pollut. Barking Essex 1987 158, 2446–2453. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.028

Dunn, S.M., Mackay, R., 1996. Modelling the hydrological impacts of open ditch drainage. J. Hydrol. 179, 37–66. doi:10.1016/0022-1694(95)02871-4

Durst, R., Imfeld, G., Lange, J., 2013. Transport of pesticides and artificial tracers in vertical-flow lab-scale wetlands. Water Resour. Res. 49, 554–564. doi:10.1002/wrcr.20080

Edwards, A.C., Withers, P.J.A., 2008. Transport and delivery of suspended solids, nitrogen and phosphorus from various sources to freshwaters in the UK. J. Hydrol. 350, 144–153. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.10.053

Elamri, Y., 2013. Influence des pratiques d?entretien des fossés agricoles sur leur état de surface et leur infiltrabilité. Université Montpellier 2.

Elsaesser, D., Stang, C., Bakanov, N., Schulz, R., 2013. The Landau Stream Mesocosm Facility: Pesticide Mitigation in Vegetated Flow-Through Streams. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 90, 640–645. doi:10.1007/s00128-013-0968-9

Elsaesser, D., Stang, C., Schulz, R., 2011. Influence of vegetation density on mitigation of a pesticide mixture in experimental stream mesocosms.

Field, J.A., Reed, R.L., Sawyer, T.E., Griffith, S.M., Wigington, P.J., Jr, 2003. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. J. Environ. Qual. 32, 171–179.

Fiener, P., Auerswald, K., 2003. Effectiveness of grassed waterways in reducing runoff and sediment delivery from agricultural watersheds. J. Environ. Qual. 32, 927–936.

Flint, A., Flint, L., Kwicklis, E., Fabryka-Martin, J., Bodvarsson, G., 2002. Estimating recharge at Yucca Mountain, Nevada, USA: comparison of methods. Hydrogeol. J. 10, 180–204.

Flora, C., Kröger, R., 2014. Use of vegetated drainage ditches and low-grade weirs for aquaculture effluent mitigation: II. Suspended sediment. Aquac. Eng. 60, 68–72. doi:10.1016/j.aquaeng.2014.04.007

Flury, M., Wai, N.N., 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. Rev. Geophys. 41, n/a–n/a. doi:10.1029/2001RG000109

FOCUS, 2007. Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 2: detailed technical reviews. European Commission.

FOOTPRINT, 2015. FOOTPRINT PPDB Database.

Förstner, U., Heise, S., Schwartz, R., Westrich, B., Ahlf, W., 2004. Historical Contaminated Sediments and Soils at the River Basin Scale. J. Soils Sediments 4, 247–260. doi:10.1007/BF02991121

Galea, G., Ramez, P., 1995. Maîtrise du ruisselement et de l'érosion en vignoble de coteaux. Cemagref Editions.

Gallart, F., Llorens, P., Latron, J., 1994. Studying the role of old agricultural terraces on runoff generation in a small Mediterranean mountainous basin. J. Hydrol. 159, 291–303. doi:10.1016/0022-1694(94)90262-3

Garcinuño, R.M., Fernandez Hernando, P., Camara, C., 2006. Removal of carbaryl, linuron, and permethrin by Lupinus angustifolius under hydroponic conditions. J. Agric. Food Chem. 54, 5034–5039. doi:10.1021/jf060850j

Garnier, F., Elamri, Y., 2014. Automatisation du dispositif de Müntz pour la détermination in situ de la conductivité hydraulique à saturation. Cah. Tech. INRA 83, 1–12.

Garon-Boucher, C., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors de l'écoulement dans les fosses: caractérisation physico-chimique et hydrodynamique.

Gavin, H., 2003. Impact of ditch management on the water levels of a wet grassland in Southeast England. Agric. Ecosyst. Environ. 99, 51–60. doi:10.1016/S0167-8809(03)00201-9

Gebremariam, S.Y., Beutel, M.W., Yonge, D.R., Flury, M., Harsh, J.B., 2012. Adsorption and Desorption of Chlorpyrifos to Soils and Sediments, in: Whitacre, D.M. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, New York, NY, pp. 123–175.

Gill, S.L., Spurlock, F.C., Goh, K.S., Ganapathy, C., 2008. Vegetated ditches as a management practice in irrigated alfalfa. Environ. Monit. Assess. 144, 261–267. doi:10.1007/s10661-007-9988-4

Girard, M.-C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2011. Sols et environnement - 2e édition - Cours, exercices et études de cas - Livre+compléments en ligne: Cours, exercices corrigés et études de cas. Dunod.

González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J., Almendros, G., Knicker, H., 2004. The effect of fire on soil organic matter--a review. Environ. Int. 30, 855–870. doi:10.1016/j.envint.2004.02.003

Gouy, V., Gril, J.J., Laillet, B., Garon Boucher, C., Dubernet, J.F., Cann, C., 1998. Suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et exemple de modélisation globale. Ingénieries - E T 3–14.

Gumiere, S.J., Le Bissonnais, Y., Raclot, D., Cheviron, B., 2011. Vegetated filter effects on sedimentological connectivity of agricultural catchments in erosion modelling: a review. Earth Surf. Process. Landf. 36, 3–19. doi:10.1002/esp.2042

Gutowski, L., Olsson, O., Lange, J., Kümmerer, K., 2015. Photolytic transformation products and biological stability of the hydrological tracer Uranine. Sci. Total Environ. 533, 446–453. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.002

Herzon, I., Helenius, J., 2008. Agricultural drainage ditches, their biological importance and functioning. Biol. Conserv. 141, 1171–1183. doi:10.1016/j.biocon.2008.03.005

Hillel, D., 1998. Environmental Soil Physics. Academic Press.

Ho, Y.S., Mckay, G., 1998. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. Process Saf. Environ. Prot. 76, 183–191. doi:10.1205/095758298529326

Hösl, R., Strauss, P., Glade, T., 2012. Man-made linear flow paths at catchment scale: Identification, factors and consequences for the efficiency of vegetated filter strips. Landsc. Urban Plan. 104, 245–252. doi:10.1016/j.landurbplan.2011.10.017

Huang, C., Gascuel-Odoux, C., Cros-Cayot, S., 2002. Hillslope topographic and hydrologic effects on overland flow and erosion. Catena 46, 177–188. doi:10.1016/S0341-8162(01)00165-5

Hughes, D.A., Sami, K., 1992. Transmission Losses to Alluvium and Associated Moisture Dynamics in a Semiarid Ephemeral Channel System in Southern Africa. Hydrol. Process. 6, 45–53.

IUSS, W., 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014 (No. 106), World Soil Resources Reports.

Jarvela, J., 2005. Effect of submerged flexible vegetation on flow structure and resistance. J. Hydrol. 307, 233–241.

Jarvela, J., 2002. Flow resistance of flexible and stiff vegetation: a flume study with natural plants. J. Hydrol. 269, 44–54. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00193-2

Kao, C., Bouarfa, S., Zimmer, D., 2001. Steady state analysis of unsaturated flow above a shallow water-table aquifer drained by ditches. J. Hydrol. 250, 122–133. doi:10.1016/S0022-1694(01)00426-7

Kao, C., Vernet, G., Filleul, J.M.L., Nédélec, Y., Carluer, N., Gouy, V., 2002. Élaboration d'une méthode de typologie des fossés d'assainissement agricole et de leur comportement potentiel vis-à-vis des produits phytosanitaires. Ingéniéries 29, 49–65.

Karickhoff, S.W., Morris, K.R., 1985. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. Environ. Toxicol. Chem. 4, 469–479. doi:10.1002/etc.5620040407

Kasteel, R., Schnitzler, F., Berns, A.E., Vanderborght, J., Vereecken, H., 2013. Visualization of transport pathways for organic compounds in undisturbed soil monoliths. Geoderma 195–196, 70–78. doi:10.1016/j.geoderma.2012.11.014

Köhne, J.M., Köhne, S., Šimůnek, J., 2006. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. J. Contam. Hydrol. 85, 1–32. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.01.001

Koivusalo, H., Ahti, E., Laurén, A., Kokkonen, T., Karvonen, T., Nevalainen, R., Finér, L., 2008. Impacts of ditch cleaning on hydrological processes in a drained peatland forest. Hydrol. Earth Syst. Sci. 12, 1211–1227.

Kröger, R., Dunne, E.J., Novak, J., King, K.W., McLellan, E., Smith, D.R., Strock, J., Boomer, K., Tomer, M., Noe, G.B., 2013. Downstream approaches to phosphorus management in agricultural landscapes: regional applicability and use. Sci. Total Environ. 442, 263–274. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.038

Kröger, R., Holland, M.M., Moore, M.T., Cooper, C.M., 2008. Agricultural Drainage Ditches Mitigate Phosphorus Loads as a Function of Hydrological Variability. J. Environ. Qual. 37, 107. doi:10.2134/jeq2006.0505

Kröger, R., Holland, M.M., Moore, M.T., Cooper, C.M., 2007a. Hydrological Variability and Agricultural Drainage Ditch Inorganic Nitrogen Reduction Capacity. J. Environ. Qual. 36, 1646. doi:10.2134/jeq2006.0506

Kröger, R., Holland, M.M., Moore, M.T., Cooper, C.M., 2007b. Plant senescence: A mechanism for nutrient release in temperate agricultural wetlands. Environ. Pollut. 146, 114–119. doi:10.1016/j.envpol.2006.06.005

Kröger, R., Moore, M.T., Locke, M.A., Cullum, R.F., Steinriede Jr., R.W., Testa III, S., Bryant, C.T., Cooper, C.M., 2009. Evaluating the influence of wetland vegetation on chemical residence time in Mississippi Delta drainage ditches. Agric. Water Manag. 96, 1175–1179. doi:10.1016/j.agwat.2009.03.002

Kumar, M., Philip, L., 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. Chemosphere 62, 1064–1077. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.009

Lagacherie, P., Diot, O., Domange, N., Gouy, V., Floure, C., Kao, C., Moussa, R., Robbez-Masson, J.M., Szleper, V., 2006. An indicator approach for describing the spatial variability of artificial stream networks with regard to herbicide pollution in cultivated watersheds. Ecol. Indic. 6, 265–279. doi:10.1016/j.ecolind.2005.02.003

Lal, R., 2006. Encyclopedia of Soil Science. CRC Press.

Lange, J., Schuetz, T., Gregoire, C., Elsaesser, D., Schulz, R., Passeport, E., Tournebize, J., 2011. Multi-tracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands. Int. J. Environ. Anal. Chem. 91, 768–785. doi:10.1080/03067319.2010.525635

Langheinrich, U., Tischew, S., Gersberg, R.M., Lüderitz, V., 2004. Ditches and canals in management of fens: opportunity or risk? A case study in the Drömling Natural Park, Germany. Wetl. Ecol. Manag. 12, 429–445. doi:10.1007/s11273-004-0700-y

Lecce, S.A., Pease, P.P., Gares, P.A., Wang, J., 2006. Seasonal controls on sediment delivery in a small coastal plain watershed, North Carolina, USA. Geomorphology 73, 246–260. doi:10.1016/j.geomorph.2005.05.017

Leng, X., Musters, C.J.M., de Snoo, G.R., 2011. Effects of mowing date on the opportunities of seed dispersal of ditch bank plant species under different management regimes. J. Nat. Conserv. 19, 166–174. doi:10.1016/j.jnc.2010.11.003

Levavasseur, F., 2012. Structure du paysage et fonctionnement hydrologique : application aux réseaux de fossés en zone viticole méditerranéenne. Montpellier SupAgro, Montpellier, France.

Levavasseur, F., Bailly, J.S., Lagacherie, P., 2016. Are ditch networks optimised for mitigating rill erosion in cultivated Mediterranean landscapes? A numerical experiment. Land Use Policy 50, 441–448. doi:10.1016/j.landusepol.2015.08.033

Levavasseur, F., Biarnès, A., Bailly, J.S., Lagacherie, P., 2014. Time-varying impacts of different management regimes on vegetation cover in agricultural ditches. Agric. Water Manag. 140, 14–19. doi:10.1016/j.agwat.2014.03.012

Lipiec, J., Kuś, J., Słowińska-Jurkiewicz, A., Nosalewicz, A., 2006. Soil porosity and water infiltration as influenced by tillage methods. Soil Tillage Res. 89, 210–220. doi:10.1016/j.still.2005.07.012

Liu, L., Hu, H., Qi, J., 2012. Research on the Influencing Factors of Hydraulic Efficiency in Ditch Wetlands. Procedia Eng., 2012 International Conference on Modern Hydraulic Engineering 28, 759–762. doi:10.1016/j.proeng.2012.01.804

Liu, X., Zhang, X., Zhang, M., 2008. Major Factors Influencing the Efficacy of Vegetated Buffers on Sediment Trapping: A Review and Analysis. J. Environ. Qual. 37, 1667. doi:10.2134/jeq2007.0437

Logan, T.J., 1993. Agricultural best management practices for water pollution control: current issues. Agric. Ecosyst. Environ., Agriculture and the environment 46, 223–231. doi:10.1016/0167-8809(93)90026-L

Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide Transport to Surface Waters at Field and Watershed Scales in a Mediterranean Vineyard Area. J. Environ. Qual. 30, 982–991.

Loumagne, C., Tallec, G. (coord), 2013. L'observation long terme en environnement.

Mahabali, S., Spanoghe, P., 2014. Mitigation of Two Insecticides by Wetland Plants: Feasibility Study for the Treatment of Agricultural Runoff in Suriname (South America). Water. Air. Soil Pollut. 225, 1–12. doi:10.1007/s11270-013-1771-2

Margoum, C., Gouy, V., Laillet, B., Dramais, G., 2003. Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d`eau. J. Water Sci. 16, 389–405.

Margoum, C., Gouy, V., Williams, R., Smith, J., 2001. Le rôle des fossés agricoles dans la dissipation des produits phytosanitaires. Ingéniéries 56–65.

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, 1835–1841. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.032

Marja, R., Herzon, I., 2012. The importance of drainage ditches for farmland birds in agricultural landscapes in the Baltic countries: does field type matter? Ornis Fenn. 89, 170–181.

Marofi, S., 1999. Rôle des échanges nappes-fossés dans le fonctionnement hydrologique d'un bassin versant en milieu méditerranéen cultivé. ENSA Montpellier.

ME Assessment, 2005. Ecosystems and human well-being: biodiversity synthesis, World resources institute. ed. Washington, DC.

Merritt, W.S., Letcher, R.A., Jakeman, A.J., 2003. A review of erosion and sediment transport models. Environ. Model. Softw., The Modelling of Hydrologic Systems 18, 761–799. doi:10.1016/S1364-8152(03)00078-1

Milenium Ecosystem Assessment, 2005. Ecosystems and human well-being. Island Press, Washington DC.

Moeys, J., Bergheaud, V., Coquet, Y., 2011. Pedotransfer functions for isoproturon sorption on soils and vadose zone materials. Pest Manag. Sci. 67, 1309–1319. doi:10.1002/ps.2187

Montagne, D., Cornu, S., Le Forestier, L., Hardy, M., Josière, O., Caner, L., Cousin, I., 2008. Impact of drainage on soil-forming mechanisms in a French Albeluvisol: Input of mineralogical data in mass-balance modelling. Geoderma, Modelling Pedogenesis 145, 426–438. doi:10.1016/j.geoderma.2008.02.005

Moore, M.T., Benett, E.R., Cooper, C.M., Smith, S.J., Shields, F.D.J., Milam, C.D., Farris, J.L., 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississipi Delta, USA. Agric. Ecosyst. Environ. 87, 309–314.

Moore, M.T., Denton, D.L., Cooper, C.M., Wrysinski, J., Miller, J.L., Werner, I., Horner, G., Crane, D., Holcomb, D.B., Huddleston, G.M., 2011. Use of vegetated agricultural drainage ditches to decrease pesticide transport from tomato and alfalfa fields in California, USA. Environ. Toxicol. Chem. 30, 1044–1049. doi:10.1002/etc.474

Moore, M.T., Kröger, R., Locke, M.A., Cullum, R.F., Steinriede Jr., R.W., Testa III, S., Lizotte Jr., R.E., Bryant, C.T., Cooper, C.M., 2010. Nutrient mitigation capacity in Mississippi Delta, USA drainage ditches. Environ. Pollut. 158, 175–184. doi:10.1016/j.envpol.2009.07.024

Mortensen, A.P., Jensen, K.H., Nilsson, B., Juhler, R.K., 2004. Multiple Tracing Experiments in Unsaturated Fractured Clayey Till. Vadose Zone J. 3, 634–644. doi:10.2136/vzj2004.0634

Moussa, R., Voltz, M., Andrieux, P., 2002. Effects of the spatial organization of agricultural management on the hydrological behaviour of a farmed catchment during flood events. Hydrol. Process. 16, 393–412. doi:10.1002/hyp.333

Neal, C., Heathwaite, A.L., 2005. Nutrient mobility within river basins: a European perspective. J. Hydrol. 304, 477–490. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.045

Nédélec, Y., Gay, B., 2008. Experimental Study of a Right-Angled End Junction between a Pipe and an Open Channel. J. Hydraul. Eng. 134, 616–625. doi:10.1061/(ASCE)0733-9429(2008)134:5(616)

Needelman, B.A., Kleinman, P.J.A., Strock, J.S., Allen, A.L., 2007a. Improved management of agricultural drainage ditches for water quality protection: An overview. J. Soil Water Conserv. 62, 171–178.

Needelman, B.A., Ruppert, D.E., Vaughan, R.E., 2007b. The Role of Ditch Soil Formation and Redox Biogeochemistry in Mitigating Nutrient and Pollutant Losses from Agriculture. J. Soil Water Conserv. 62, 207–215.

Nepf, H., 2012. Hydrodynamics of vegetated channels. J. Hydraul. Res. 50, 262–279.

Nguyen, L., Sukias, J., 2002. Phosphorus fractions and retention in drainage ditch sediments receiving surface runoff and subsurface drainage from agricultural catchments in the North Island, New Zealand. Agric. Ecosyst. Environ. 92, 49–69. doi:10.1016/S0167-8809(01)00284-5

Nourani, V., Talatahari, S., Monadjemi, P., Shahradfar, S., 2009. Application of ant colony optimization to optimal design of open channels. J. Hydraul. Res. 47, 656–665. doi:10.3826/jhr.2009.3468

OECD, 2000. OECD Guidelines for testing of chemicals.

Pachepsky, Y., Park, Y., 2015. Saturated Hydraulic Conductivity of US Soils Grouped According to Textural Class and Bulk Density. Soil Sci. Soc. Am. J. 79, 1094–1100. doi:10.2136/sssaj2015.02.0067

Pappas, E.A., Smith, D.R., 2007. Effects of dredging an agricultural drainage ditch on water column herbicide concentration, as predicted by fluvarium techniques. J. Soil Water Conserv. 62, 262–268.

Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011. Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. Environ. Toxicol. Chem. 30, 1669–1676. doi:10.1002/etc.554

Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011b. Epoxiconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. Chem. Eng. J. 173, 760–765. doi:10.1016/j.cej.2011.08.044

Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., Coquet, Y., 2013. Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. Chemosphere 91, 1289–1296. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.02.053

Phillips, B.M., Anderson, B.S., Cahn, M., Rego, J.L., Voorhees, J.P., Siegler, K., Zhang, X., Budd, R., Goh, K., Tjeerdema, R.S., 2016. An integrated vegetated ditch system reduces chlorpyrifos loading in agricultural runoff. Integr. Environ. Assess. Manag. n/a-n/a. doi:10.1002/ieam.1820

Pot, V., Simůnek, 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. J. Contam. Hydrol. 81, 63–88. doi:10.1016/j.jconhyd.2005.06.013

Poulard, C., Chastan, B., Royet, P., Degoutte, G., Grelot, F., Erdlenbruch, K., Nedelec, Y., 2008. Prévention des inondations par ralentissement dynamique : principe et recommandations. Aspects techniques et économiques des aménagements de ralentissement dynamique des crues. Ingénieries EAT n° spécial 14, 5–24.

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. Environ. Pollut. 158, 737–748. doi:10.1016/j.envpol.2009.10.014

Raclot, D., Le Bissonnais, Y., Louchart, X., Andrieux, P., Moussa, R., Voltz, M., 2009. Soil tillage and scale effects on erosion from fields to catchment in a Mediterranean vineyard area. Agric. Ecosyst. Environ. 134, 201–210. doi:10.1016/j.agee.2009.06.019

Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.-G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. Sci. Total Environ. 384, 1–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.046

Rhoads, B.L., Massey, K.D., 2012. Flow structure and channel change in a sinuous grass-lined stream within an agricultural drainage ditch: Implications for ditch stability and aquatic habitat. River Res. Appl. 28, 39–52. doi:10.1002/rra.1430

Ritzema, H.P., Satyanarayana, T.V., Raman, S., Boonstra, J., 2008. Subsurface drainage to combat waterlogging and salinity in irrigated lands in India: Lessons learned in farmers' fields. Agric. Water Manag. 95, 179–189. doi:10.1016/j.agwat.2007.09.012

Rogers, M.R., Stringfellow, W.T., 2009. Partitioning of chlorpyrifos to soil and plants in vegetated agricultural drainage ditches. Chemosphere 75, 109–114. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.036

Rosenzweig, C., Tubiello, F.N., Goldberg, R., Mills, E., Bloomfield, J., 2002. Increased crop damage in the US from excess precipitation under climate change. Glob. Environ. Change 12, 197–202. doi:10.1016/S0959-3780(02)00008-0

Ruppert, D.E., Needelman, B.A., Rabenhorst, M.C., Wester, D.B., 2014. Drainage Ditch Soil Morphology and Mineralogy Influenced by Hydrologic and Soil Treatments. Soil Horiz. 55, 0. doi:10.2136/sh14-01-0003

Sabatini, D.A., 2000. Sorption and Intraparticle Diffusion of Fluorescent Dyes with Consolidated Aquifer Media. Ground Water 38, 651–656. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb02700.x

Sammartino, S., Lissy, A.-S., Bogner, C., Van Den Bogaert, R., Capowiez, Y., Ruy, S., Cornu, S., 2015. Identifying the Functional Macropore Network Related to Preferential Flow in Structured Soils. Vadose Zone J. 14. doi:10.2136/vzj2015.05.0070

Schaap, M.G., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 2001. rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. J. Hydrol. 251, 163–176. doi:10.1016/S0022-1694(01)00466-8

Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nat. Methods 9, 671–675.

Scholz, M., Trepel, M., 2004. Water quality characteristics of vegetated groundwater-fed ditches in a riparian peatland. Sci. Total Environ. 332, 109–122. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.001

Schultz, R.C., Collettil, J.P., Isenhart, T.M., Simpkins, W.W., Mize, C.W., Thompson, M.L., 1995. Design and placement of a multi-species riparian buffer strip system. Agrofor. Syst. 29, 201–226. doi:10.1007/BF00704869

Sidoli, P., Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Baran, N., 2016. Experimental and modeling of the unsaturated transports of S-metolachlor and its metabolites in glaciofluvial vadose zone solids. J. Contam. Hydrol. 190, 1–14. doi:10.1016/j.jconhyd.2016.04.001

Simon, T.N., Travis, J., 2011. The contribution of man-made ditches to the regional stream biodiversity of the new river watershed in the Florida panhandle. Hydrobiologia 661, 163–177. doi:10.1007/s10750-010-0521-3

Šimůnek, J., Genuchten, V., Th, M., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. Vadose Zone J. 7, 782–797. doi:10.2136/vzj2007.0074

Šimůnek, J., Huang, K., Šejna, M., van Genuchten, M.T., 1998. The Hydrus-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated

media (No. IGWMC-TPS-70). International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado.

Šimůnek, J., Jarvis, N.J., van Genuchten, M.T., Gärdenäs, A., 2003. Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. J. Hydrol., Soil Hydrological Properties and Processes and their Variability in Space and Time 272, 14–35. doi:10.1016/S0022-1694(02)00252-4

Šimůnek, J., Šejna, M., Saito, H., Sakai, M., van Genuchten, M.T., 2013. The Hydrus-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 4.17 (No. HYDRUS Software Series 3). Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. Vadose Zone J. 7, 782. doi:10.2136/vzj2007.0074

Skaggs, R.W., 1992. Drainage and water management modeling technology. American Society of Agricultural Engineers.

Skaggs, R.W., Chescheir, G.M., Phillips, B.D., 2005. Methods to determine lateral effect of a drainage ditch on wetland hydrology. Am. Soc. Agric. Eng. 48, 577–584.

Skaggs, R.W., Schilfgaarde, J.V., 1999. Agricultural Drainage, illustrated edition edition. ed. American Society of Agronomy-Crop Science Society of America-Soil Science Society of America, Madison, Wis., USA.

Smith, D.R., Pappas, E.A., 2007. Effect of Ditch Dredging on the Fate of Nutrients in Deep Drainage Ditches of the Midwestern United States. J. Soil Water Conserv. 62, 252–261.

SOeS, Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'énergie, 2013. Contamination globale des cours d'eau par les pesticides [L'essentiel sur…, Environnement, Les pesticides dans les eaux] : Observation et statistiques [WWW Document]. Contam. Glob. Cours Eau Par Pestic. URL http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/contamination-globale-cours-deau-pesticides.html (accessed 2.8.16).

Sofia, G., Fontana, G.D., Tarolli, P., 2014. High-resolution topography and anthropogenic feature extraction: testing geomorphometric parameters in floodplains. Hydrol. Process. 28, 2046–2061. doi:10.1002/hyp.9727

Sorman, A.U., Abdulrazzak, M.J., MorelSeytoux, H.J., 1997. Groundwater recharge estimation from ephemeral streams. Case study: Wadi Tabalah, Saudi Arabia. Hydrol. Process. 11, 1607–1619.

Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta-analysis. J. Environ. Qual. 40, 1068–1080. doi:10.2134/jeq2010.0510

Streek, T., Poletika, N., Jury, W.A., Farmer, W.J., 1995. Description of Simazine Transport with Rate-Limited, Two-Stage, Linear and Nonlinear Sorption. Water Resour. Res. 31, 811–822. doi:10.1029/94WR02822

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. J. Environ. Sci. 24, 351–361. doi:10.1016/S1001-0742(11)60753-5

Tucker, G.E., Bras, R.L., 1998. Hillslope processes, drainage density, and landscape morphology. Water Resour. Res. 34, 2751–2764. doi:10.1029/98WR01474

Twisk, W., Noordervliet, M. a. W., Keurs, W.J. ter, 2003. The nature value of the ditch vegetation in peat areas in relation to farm management. Aquat. Ecol. 37, 191–209. doi:10.1023/A:1023944028022

Ulén, B.M., Larsbo, M., Kreuger, J.K., Svanbäck, A., 2013. Spatial variation in herbicide leaching from a marine clay soil via subsurface drains. Pest Manag. Sci. n/a–n/a. doi:10.1002/ps.3574

Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., Benoit, M., 2014. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. Environ. Sci. Pollut. Res. 1–11. doi:10.1007/s11356-013-1840-5

Van Geert, A., Van Rossum, F., Triest, L., 2010. Do linear landscape elements in farmland act as biological corridors for pollen dispersal? J. Ecol. 98, 178–187. doi:10.1111/j.1365-2745.2009.01600.x

Vanderborght, J., Gähwiller, P., Flühler, H., 2002. Identification of Transport Processes in Soil Cores Using Fluorescent Tracers. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 774–787. doi:10.2136/sssaj2002.7740

VanderKwaak, J.E., 1999. Numerical simulation of flow and chemical transport in integrated surface?subsurface hydrologic systems. University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Vaughan, R.E., Needelman, B.A., Kleinman, P.J.A., Rabenhorst, M.C., 2008. Morphology and Characterization of Ditch Soils at an Atlantic Coastal Plain Farm. Soil Sci. Soc. Am. J. 72, 660. doi:10.2136/sssaj2006.0102

Verdonschot, R.C.M., Keizer-vlek, H.E., Verdonschot, P.F.M., 2011. Biodiversity value of agricultural drainage ditches: a comparative analysis of the aquatic invertebrate fauna of ditches and small lakes. Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst. 21, 715–727. doi:10.1002/aqc.1220

Vereecken, H., 2005. Mobility and leaching of glyphosate: a review. Pest Manag. Sci. 61, 1139–1151. doi:10.1002/ps.1122

Vernier, F., Dubernet, J.F., 1997. The Ruine watershed: evaluation on four years of experiments. Transf. Process Crop Prot. Prod. Model. Catchments Process. Transf. Prod. Phytosanit. Model. DANS BASSINS VERSANTS 272–276.

Villeneuve, A., Larroudé, S., Humbert, J.-F., 2011. Herbicide contamination of freshwater ecosystems: Impact on microbial communities. InTech Open 285–312.

Voltz, M., Louchart, X., 2001. Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface.

Wan, M.T., Kuo, J., McPherson, B., Pasternak, J., 2006. Agricultural Pesticide Residues in Farm Ditches of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. J. Environ. Sci. Health Part B -- Pestic. Food Contam. Agric. Wastes 41, 647–669. doi:10.1080/03601230600701817

Wauchope, R.D., Myers, R.S., 1985. Adsorption-Desorption Kinetics of Atrazine and Linuron in Freshwater-Sediment Aqueous Slurries. J. Environ. Qual. 14, 132–136. doi:10.2134/jeq1985.00472425001400010027x

Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.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 Manag. Sci. 58, 419–445. doi:10.1002/ps.489

Weaver, L., Cousins, J.B., 2005. Unpacking the participatory process. J. Multidiscip. Eval. 19–40.

Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Reinhardt, C.F., 2004a. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere 55, 157–166. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.049

Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Reinhardt, C.F., 2004b. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere 55, 157–166. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.049

Weiler, M., Flühler, H., 2004. Inferring flow types from dye patterns in macroporous soils. Geoderma 120, 137–153. doi:10.1016/j.geoderma.2003.08.014

Werner, I., Deanovic, L.A., Miller, J., Denton, D.L., Crane, D., Mekebri, A., Moore, M.T., Wrysinski, J., 2010. Use of vegetated agricultural drainage ditches to decrease toxicity of irrigation runoff from tomato and alfalfa fields in California, USA. Environ. Toxicol. Chem. 29, 2859–2868. doi:10.1002/etc.356

Westrich, B., Förstner, U., 2007. Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers: An Interdisciplinary Approach. Springer Science & Business Media.

Williams, P., Whitfield, M., Biggs, J., Bray, S., Fox, G., Nicolet, P., Sear, D., 2004. Comparative biodiversity of rivers, streams, ditches and ponds in an agricultural landscape in Southern England. Biol. Conserv. 115, 329–341. doi:10.1016/S0006-3207(03)00153-8

Wu, F.C., Hsieh Wen, S., Chou, Y.-J., 1999. Variation of roughness coefficients for unsubmerged and submerged vegetation. J. Hydraul. Eng. 125, 934–942.

Xu, C., Liu, W., Sheng, G.D., 2008. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. Sci. Total Environ. 392, 284–289. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.11.033

Yang, Y., Sheng, G., 2003a. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. J. Agric. Food Chem. 51, 5047–5051. doi:10.1021/jf0345301

Yang, Y., Sheng, G., 2003b. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. Environ. Sci. Technol. 37, 3635–3639. doi:10.1021/es034006a

Yang, Y., Sheng, G., 2003c. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. J. Agric. Food Chem. 51, 5047–5051. doi:10.1021/jf0345301

Zhang, Z.-Y., Kong, L.-L., Zhu, L., Mwiya, R.M., 2013. Effect of Drainage Ditch Layout on Nitrogen Loss by Runoff from an Agricultural Watershed. Pedosphere 23, 256–264. doi:10.1016/S1002-0160(13)60014-4

Annexes

Annexe A

Grille d'observation des états de surface des fossés

GrilleDetaillée

ID Fossé : Photo : Opérateur : Date : Heure :

Homogénéité		
Le point enquêté est représentatif d'au moins 80 % du linéaire du bief	oui	non

Structure – Observation au niveau du point – à refaire si modification	
Largeur supérieure	cm
Largeur inférieure	cm
Profondeur	cm
Largeur intermédiaire	cm
Hauteur intermédiaire	cm

Végétation paroi rive droite – Observation sur un segment de 5m autour du point			
Taux de couverture spatiale par de la végétation vivante			%
Hauteur de la végétation vivante dominante	< 15 cm	> 15 cm	mixte
Rigidité de la végétation vivante dominante	herbacé	ligneux	mixte

Végétation paroi rive gauche – Observation sur un segment de 5m autour du point			
Taux de couverture spatiale par de la végétation vivante			%
Hauteur de la végétation vivante dominante	< 15 cm	> 15 cm	mixte
Rigidité de la végétation vivante dominante	herbacé	ligneux	mixte

Végétation fond de fossé – Observation sur un segment de 5m autour du point			
Taux de couverture spatiale par de la végétation vivante			%
Hauteur de la végétation vivante dominante	< 15 cm	> 15 cm	mixte
Rigidité de la végétation vivante dominante	herbacé	ligneux	mixte

Caractérisation de la surface du fond de fossé – Observation sur un segment de 5m autour du point				
Présence atterrissements de nature fluviale			oui	non
Taux de couverture spatiale par des éléments grossiers (> 2 mm)				%
Taux de couverture spatiale par de la litière				%
Type de litière dominante	MST : Matière séche (tiges)			
	MSF : Matière séche (feuilles)			
	MOT : Matière organique transformée (humus)			
	MOS : Matière organique transformée (humus) et sédiments			
Épaisseur de litière	0 cm	<1 cm	1 cm < lit < 5 cm	> 5 cm
Dénivelée / sommet du témoin				cm
Présence d'eau			oui	non

Environnement du bief – Observation sur l'ensemble du bief						
Bief sous canopée arborée ou arbustive (au moins 80%)					oui	non
Présence d'effondrement de berges					oui	non
Présence d'embâcles	non		oui, ponctuelles		oui, généralisées	
Dernier Entretien Visible	Fossé non entretenu	Entretien non visible	Curage ponctuel	Fauche ponctuelle	Désherbage Chimique ponctuel	Brûlis ponctuel
			Curage généralisé	Fauche généralisée	Désherbage Chimique généralisé	Brûlis généralisé
Présence de cendres	non	ponctuel sur le bief	oui mais < 50 % de couverture du fond du fossé			
			oui mais > 50 % de couverture du fond du fossé			

Autres observations :

Annexe B

Evolution annuelle post-entretien des états de surface des fossés

Figure B.1 : *Evolution des états de surface sur les quadras témoins entre avril 2015 et mai 2016.*

Figure B.2 : *Evolution des états de surface sur les quadras curés entre avril 2015 et mai 2016.*

Figure B.3 : *Evolution des états de surface sur les quadras fauchés entre avril 2015 et mai 2016.*

Figure B.4 : *Evolution des états de surface sur les quadras brûlés entre avril 2015 et mai 2016.*

Figure B.5 : *Evolution des états de surface sur les quadras désherbés chimiquement entre avril 2015 et mai 2016.*

Annexe C

Développement d'une fonction de pédotransfert pour l'estimation de coefficients de sorption du glyphosate sur les sols

Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions

Jeanne Dollinger[*1], Cécile Dagès[1], Marc Voltz[1]*

Environ Chem Lett (2015) 13:293–307 - DOI 10.1007/s10311-015-0515-5

1. Introduction

First introduced on the market in 1974, glyphosate [N-(phosphomethyl)glycine] rapidly became one of the most widely used broad-spectrum herbicides (Candela et al. 2007; Laitinen et al. 2008; Mazzei and Piccolo 2012; Székacs and Darvas 2012; Vereecken 2005). Since the 1990s, glyphosate has been the most heavily used pesticide worldwide for weed control in agriculture, forestry and urban landscapes, with post-emergent applications (Candela et al. 2007; Kogan et al. 2003; Ololade et al. 2014; Rampoldi et al. 2011; Székacs and Darvas 2012). Despite glyphosate's strong tendency to sorb to soils, its intensive use may be associated with a risk of freshwater and groundwater contamination. In fact, glyphosate and its main degradation product, aminomethyl phosphonic acid (AMPA), have been detected globally in freshwater ecosystems, wetlands and groundwater(Vereecken 2005; Villeneuve et al. 2011). These findings underline the need for the development of tools that enable the detection of zones with a risk of glyphosate dispersion.

The sorption of a given pesticide to soils and sediments after spraying and during its dispersion through landscapes largely controls its fate in the environment (Borggaard and Gimsing 2008; Gevao et al. 2000; Mamy and Barriuso 2005; Vereecken 2005). For example, sorption influences both the immobilization and the microbial degradation of a pesticide. This is demonstrated by the fact that strongly sorbing pesticides exhibit a lower availability for microbial degradation (Aparicio et al. 2013; Eberbach 1999; Strange-Hansen et al. 2004; Székacs and Darvas 2012; Vereecken 2005). Sorption parameters are therefore the main parameters used for risk assessment by regulatory agencies (Wauchope et al. 2002). They are also the most sensitive parameters in models used to predict pesticide dispersion in the soil (Wauchope et al. 2002). Sorption to soil is controlled by the chemical and physical properties of the pesticide and of the soil (Aparicio et al. 2013; Gevao et al. 2000). Accurate predictions of sorption coefficients for a given combination of pesticides and soils require an understanding of the underlying mechanisms and associated soil properties involved in sorption (Ololade et al. 2014).

Glyphosate has three polar functional groups (amine, carboxylate and phosphonate) that can bind to metal polyvalent cations, placing it in the rarely represented class of chelating herbicides (Borggaard and Gimsing 2008; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Morillo et al. 1997). Several mechanisms

have been proposed to explain the sorption of glyphosate to soils and sediments. The formation of strong Fe-O-P(glyphosate) and Al-O-P(glyphosate) bonds by ligand exchange between the glyphosate phosphonate group and singly coordinated Al-OH and Fe-OH groups on the surfaces of variably charged soil minerals has been proposed as a possible sorption mechanism (Borggaard and Gimsing 2008; de Jonge et al. 2001; Dideriksen and Stipp 2003; Mamy and Barriuso 2005; Morillo et al. 1997; Nicholls and Evans 1991; Piccolo et al. 1994; Wang et al. 2006). This mechanism is deemed to occur preferentially on the broken edges of layer silicates, poorly ordered silicates or iron- and aluminum-oxides (Borggaard and Gimsing 2008; Dideriksen and Stipp 2003; Laitinen et al. 2008; Morillo et al. 1997; Ololade et al. 2014; Piccolo et al. 1994). The formation of complexes between glyphosate phosphonate groups and the soil exchanged polyvalent cations has also been suggested to be responsible for the strong sorption of glyphosate to soil (Borggaard and Gimsing 2008; de Jonge et al. 2001; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Mamy and Barriuso 2005; Mcconnell and Hossner 1985; Vereecken 2005). The influence of the soil exchanged cations on the sorption of glyphosate has been reported to follow the order of $Na^{+}<Mg^{2+}<Ca^{2+}<Zn^{2+}<Mn^{2+}<Fe^{3+}<Al^{3+}$ (Borggaard and Gimsing 2008; de Jonge et al. 2001; Mcconnell and Hossner 1985). Furthermore, sorption to humic substances (HS) by hydrogen bonding at acidic or neutral pH or by formation of HS-Me-glyphosate complexes in which Me is a trivalent or divalent metal cation was reported to be a second-order sorption mechanism (Albers et al. 2009; Borggaard and Gimsing 2008; Mazzei and Piccolo 2012; Piccolo et al. 1996, 1992). However, due to its ability to block sorption sites, organic matter plays a dual role in glyphosate sorption (Borggaard and Gimsing 2008). Moreover, the soil pH may also be involved in sorption mechanisms due to a rise in pH, leading to increased negative charges of both the soil and glyphosate and, consequently, to a greater electrostatic repulsion (Candela et al. 2007; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Mcconnell and Hossner 1985; Morillo et al. 2000; Ololade et al. 2014; Wauchope et al. 2002). Finally, glyphosate and phosphate have been reported to exhibit similar sorption mechanisms, thereby leading to potential competition for sorption sites (Gimsing and Borggaard 2002). These sorption mechanisms are evidenced by the influence of clay content (Beltran et al. 1998; Borggaard and Gimsing 2008; Cruz et al. 2007; Dion et al. 2001; Ololade et al. 2014; Pessagno et al. 2008; Singh et al. 2014; Xu et al. 2009), iron- and aluminum-oxide content (de Jonge et al. 2001; Gimsing et al. 2007, 2004; Mamy and Barriuso 2005; Morillo et al. 2000; Pessagno et al. 2008; Wang et al. 2005), pH (Accinelli et al. 2005; Al-Rajab et al. 2008; Borggaard and Gimsing 2008; Cruz et al. 2007; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Dousset et al. 2007; Gimsing et al. 2004; Mamy and Barriuso 2005; Xu et al. 2009; Zhou et al. 2004), phosphorus content (de Jonge et al. 2001; Gimsing and Borggaard 2002), organic carbon (Albers et al. 2009; Cruz et al. 2007; Morillo et al. 2000; Ololade et al. 2014; Pessagno et al. 2008; Wang et al. 2005) and the cation exchange capacity (CEC) (Cruz et

al. 2007; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Mamy and Barriuso 2005; Morillo et al. 1997; Wang et al. 2005; Xu et al. 2009) on the glyphosate sorption coefficients. Contrasting influences of these soil properties were reported among the studies, especially for organic carbon, reflecting variation in ranking among the above-mentioned processes for various soil types.

The organic carbon sorption coefficient Koc that is generally used to normalize the sorption capacity of a given pesticide among various soils is not relevant for glyphosate. In fact, for this herbicide, the variability of Koc is greater than that of the linear sorption coefficient Kd (Autio et al. 2004; Mamy and Barriuso 2005). Despite the large number of studies reporting the sorption of glyphosate in different soil types, to our knowledge, no robust relationship has yet been developed between the glyphosate sorption coefficients and the above-mentioned soil properties. For example, although Weber et al. (2004) proposed pedotransfer functions for predicting the Kd values of 57 pesticides, they did not include glyphosate in their study.

Accordingly, the objectives of this study were i) to gather glyphosate sorption parameters and associated soil properties in a database, ii) to investigate the soil properties responsible for the variation of sorption parameters among the soils and iii) to build pedotransfer functions for the estimation of linear (Kd) and non-linear (Kf, n) sorption parameters from the currently available soil properties.

2. Experimental

2.1. Physical and chemical properties of glyphosate

Glyphosate [N-(phosphomethyl)glycine] is a weak acid with strong hydrophilicity and very high water solubility (Table C.1). Speciation of this zwitterionic molecule varies with the pH of the surrounding environment (Figure C.1). The main species within the soil pH range are GH_2^- and GH^{2-}, corresponding to net negative charges of one and two, respectively (Figure C.1) (Borggaard and Gimsing 2008).

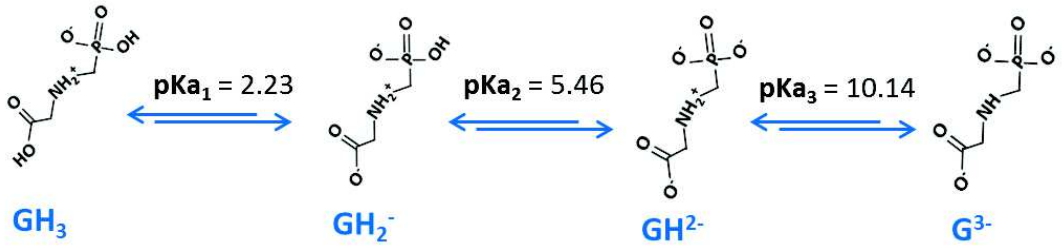


Figure C.1: *Speciation of glyphosate through the entire soil pH range from Albers et al. 2009, Borggaard 2011 and Maqueda et al. 1998*

Table C.1: *Physico-chemical properties of glyphosate*

Properties			References
Formula		$C_3H_8NO_5P$	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
Molecular mass	*g mol^{-1}*	169.1	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
Aqueous solubility at 20°C	*g L^{-1}*	10.5 to 12.0	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
Log Kow at pH 7		-4.1 to -3.2	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
pKa_1 – pKa_2 – pKa_3		2.2 – 5.5 – 10.2	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
Vapor pressure at 25 °C	*mPa*	1.31 x 10^{-2}	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015
Henry's law constant at 25°C	*Pa m^3 mol^{-1}*	2.10 x 10^{-7}	ANSES 2015; FOOTPRINT 2015

2.2. Data mining

We extensively reviewed the literature to assemble a database of observed glyphosate sorption coefficients to both soils and sediments and the associated substrate properties (Table C.2). We found 23 studies reporting sorption parameters for one or more soils or sediments. The soils or sediments for which glyphosate sorption measurements were performed originated from four continents (Europe, Asia and North and South America) and exhibited highly varied texture and properties. The experimental conditions varied greatly as well. For example, the initial glyphosate concentrations in the liquid phase of the batch sorption experiments were distributed over a range of several orders of magnitude, from 0.01 to more than 1,000 mg L^{-1}.

Table C.2: *Glyphosate sorption parameters and associated soils or sediments properties database.*

Substrate type and origin	Texture	pH	CEC	Organic carbon	Clay	Phosphorus	Fe_{ox} and Al_{ox}	Kf	n	Aqueous concentration min - max	Solid : liquid ratio	Aqueous phase	References
	Sand-silt-clay (%)		*cmol kg^{-1}*	*%*	*%*	*mg kg^{-1}*	*g kg^{-1}*	*L kg^{-1} n^{-1}*		*mg L^{-1}*	*g mL^{-1}*		
soil (Italy)	63.4 : 22.6 : 14.0	8.11[a]	na	0.70	14.00	na	na	43.01	0.79	0.20 – 120.00	1/5	$CaCl_2$	Accinelli et al. 2005
soil (USA)	93.5 : 2.7 : 3.8	7.20[a]	na	0.94	3.80	na	na	62.16	0.88	0.20 – 120.00	1/5	$CaCl_2$	Accinelli et al. 2005
soil (France)	sandy loam	5.10[a]	na	0.82	10.50	1240.00	298.73	34.50	0.97	0.73 – 60.13	1/5	$CaCl_2$	Al-Rajab et al. 2008
soil (France)	silt clay loam	6.30[a]	na	1.45	30.60	3240.00	48.57	33.60	1.00	0.73 – 60.13	1/5	$CaCl_2$	Al-Rajab et al. 2008
soil (France)	clay loam	7.90[a]	na	1.91	34.90	2740.00	35.67	16.60	1.00	0.73 – 60.13	1/5	$CaCl_2$	Al-Rajab et al. 2008
soil (Finland)	sandy loam	6.10[b]	na	0.47	17.00	1.60	na	166.00	0.97	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	5.80[b]	na	2.88	46.00	3.00	na	55.00	0.92	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	5.60[b]	na	0.54	58.00	1.10	na	249.00	0.91	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	5.80[b]	na	2.57	13.00	27.40	na	44.00	0.90	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	5.70[b]	na	0.72	4.00	17.10	na	55.00	1.00	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	6.00[b]	na	7.06	41.00	4.10	9.66	97.00	1.03	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	6.00[b]	na	2.96	47.00	1.50	11.22	41.00	1.02	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	6.40[b]	na	5.93	4.00	3.30	9.26	97.00	0.85	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004

soil (Finland)	sandy loam	5.90 [b]	na	1.77	4.00	0.90	6.70	51.00	0.86	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	8.10 [b]	na	2.67	41.00	38.70	na	58.00	0.93	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	7.90 [b]	na	2.50	30.00	22.40	na	113.00	0.87	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	7.10 [b]	na	2.35	21.00	8.80	na	93.00	0.90	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	6.80 [b]	na	0.75	8.00	2.80	na	90.00	0.86	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	clay	6.00 [b]	na	7.05	41.00	5.80	na	179.00	1.26	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	sandy loam	6.30 [b]	na	5.93	4.00	6.40	na	121.00	0.98	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	silty loam	5.40 [a]	na	7.90	5.00	10.00	4.48	159.00	0.93	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	silty loam	5.60 [a]	na	4.50	4.00	3.60	4.29	102.00	1.05	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	silty loam	5.40 [a]	na	1.30	8.00	3.50	4.57	37.00	0.76	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	muddy clay	6.90 [b]	na	12.60	57.00	52.00	na	84.00	0.91	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
soil (Finland)	organic soil	5.20 [b]	na	26.00	79.00	5.10	17.09	303.00	1.11	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Autio et al. 2004
Sediment (France)	35.9 : 39.1 : 25.0	8.44 [a]	12.50	1.58	25.00	19.00	2.78	51.69	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
Sediment (France)	40.3 : 33.1 : 26.6	8.54 [a]	12.10	1.56	26.60	6.00	2.62	129.86	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
Sediment (France)	4.7 : 58.5 : 36.8	8.63 [a]	14.40	0.73	36.80	5.00	3.27	75.38	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
Sediment (France)	7.7 : 57.2 : 35.1	8.71 [a]	14.20	0.96	35.10	5.00	3.48	109.90	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
Sediment (France)	9.7 : 54.6 : 35.7	7.30 [a]	23.20	0.54	35.70	11.00		302.63	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
Sediment (France)	25.5 : 42.0 : 32.5	7.93 [a]	26.10	3.88	32.50	73.00	na	262.41	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al.

Sediment (France)	77.9 : 13.9 : 8.2	6.03 [a]	6.34	0.47	8.20	142.00	na	89.07	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	2015 Bailly et al. 2015
Sediment (France)	7.8 : 62.6 : 29.6	6.19 [a]	17.60	3.67	29.60	144.00	na	318.82	1.00	0.005 – 1.00	1/10	$CaCl_2$	Bailly et al. 2015
soil (Sweden)	7.3 : 46.2 : 46.5	7.20 [a]	28.40	4.00	46.50	na	na	118.00	0.95	0.01 – 0.10	1/10	$CaCl_2$	Bergström et al. 2011
soil (Sweden)	3.3 : 40.6 : 56.1	7.40 [a]	33.60	0.00	56.10	na	na	165.00	1.03	0.01 – 0.10	1/10	$CaCl_2$	Bergström et al. 2011
soil (Sweden)	87.8 : 4.5 : 7.7	7.40 [a]	4.70	2.00	7.70	na	na	40.00	0.92	0.01 – 0.10	1/10	$CaCl_2$	Bergström et al. 2011
soil (Sweden)	95.4 : 4.6 : 0.0	6.40 [a]	1.80	1.00	0.00	na	na	28.70	0.82	0.01 – 0.10	1/10	$CaCl_2$	Bergström et al. 2011
soil (Spain)	82.0 : 11.0 : 7.0	7.90 [a]	5.20*	1.00	7.00	na	36.70	93.00	0.78	0.10 – 5.00	2/5	H_2O	Candela et al. 2007
soil (Spain)	59.0 : 13.0 : 10.0	7.30 [a]	4.60*	0.00	10.00	na	126.50	154.00	0.74	0.10 – 5.00	2/5	H_2O	Candela et al. 2007
soil (Malaysia)	sandy loam	6.70	7.10*	1.30	10.00	na	na	83.80	0.85	0.10 – 5.00	1/5	$CaCl_2$	Cheah et al. 1997
soil (Malaysia)	muck	4.70	54.10*	30.50	32.50	na	na	417.00	0.78	0.10 – 5.00	1/5	$CaCl_2$	Cheah et al. 1997
soil (France)	10.0 : 44.0 : 46.0	7.60 [a]		3.90	46.00	na	4.40	33.90	1.00	0.10 – 5.00	1/5	H_2O	Dousset et al, 2007
soil (France)	53.0 : 25.0 : 22.0	6.60 [a]		1.50	22.00	na	5.10	51.80	1.00	0.10 – 5.00	1/5	H_2O	Dousset et al, 2007
soil (Denmark)	sandy	7.67	12.60	1.70	15.00	na	na	30.90	0.78	0.03 – 67.00	1/20	H_2O	de Jonge and Wollesen de Jonge 1999
soil (Denmark)	sandy	6.13	12.60	1.70	15.50	na	na	78.50	0.75	0.03 – 67.00	1/20	$CaCl_2$	de Jonge and Wollesen de Jonge 1999
soil (Denmark)	sandy	6.30	12.60	1.70	15.50	na	na	78.40	0.75	0.03 – 67.00	1/20	$CaCl_2$	de Jonge and Wollesen de Jonge 1999
soil (Denmark)	sandy	6.53	12.60	1.70	15.50	na	na	48.40	0.77	0.03 – 67.00	1/20	$CaCl_2$	de Jonge and

													Wollesen de Jonge 1999
soil (Chili)	clay loam	4.79 [a]		6.60	18.00	na	na	12.13	1.00	1000.00 – 2500.00	1/10	H_2O	Kogan et al. 2003
soil (Finland)	clay	6.02 [a]		7.10	41.00	4.20	9.66	98.69	1.02	2.00 – 10.00	1/5	H_2O	Laitinen et al. 2008
sediment (Germany)	sandy	7.7 [a]		0.34	0.00	0.00	0.61	1.89	0.48	0.10 - 100.00	1/2	$CaCl_2$	Litz et al. 2011
soil (France)	rendzina over limestone	8.4 [a]	6.40	1.86	8.80	3590.00	2.51	17.60	0.76	0.20 – 10.00	1/5	H_2O	Mamy and Barriuso 2007, 2005
soil (France)	rendzina over limestone	8.2 [a]	7.10	1.86	9.30	2720.00	2.58	34.80	0.80	0.20 – 10.00	1/5	$CaCl_2$	Mamy and Barriuso 2007, 2005
soil (France)	clay loam	8.36 [a]	17.80	2.00	37.60	2490.00	15.20	32.90	0.86	0.20 – 10.00	1/5	H_2O	Mamy and Barriuso 2007, 2005
soil (France)	clay loam	8.2 [a]	20.60	1.69	37.70	2760.00	14.96	41.90	0.80	0.20 – 10.00	1/5	$CaCl_2$	Mamy and Barriuso 2007, 2005
soil (France)	clay loam	6.3 [a]	16.40	1.01	27.40	1460.00	8.58	60.50	0.88	0.20 – 10.00	1/5	H_2O	Mamy and Barriuso 2007, 2005
soil (France)	clay loam	7.6 [a]	15.90	0.96	23.50	1310.00	7.00	276.00	0.77	0.20 – 10.00	1/5	$CaCl_2$	Mamy and Barriuso 2007, 2005
Soil (Greece)	13.4 : 64.1 : 22.6	8.0 [a]	28.30*	0.00	22.60	na	3.40	13.79	0.77	50.00 – 300.00	1/25	$CaCl_2$	Piccolo et al. 1994
Soil (U.K.)	46.3 : 36.8 : 17.0	5.8 [a]	18.30*	3.73	17.00	na	63.10	40.64	0.77	50.00 – 300.00	1/25	$CaCl_2$	Piccolo et al. 1994
Soil (Germany)	81.5 : 12.6 : 6.0	4.6 [a]	30.70*	9.23	6.00	na	14.80	51.14	0.58	50.00 – 300.00	1/25	$CaCl_2$	Piccolo et al. 1994
Soil (France)	1.7 : 82.4 : 16.0	8.3 [a]	11.40*	0.45	16.00	na	22.80	152.85	0.44	50.00 – 300.00	1/25	$CaCl_2$	Piccolo et al. 1994
soil (Brazil)	46.0 : 7.0 : 47.0	5.2 [a]	14.18	3.20	47.00	89.00	222.80	162.90	0.98	0.42 – 6.72	1/5	$CaCl_2$	Prata et al.

soil (Brazil)	38.0 : 60.0 : 56.0	5.0 [a]	12.32	2.50	56.00	59.00	277.10	215.70	0.99	0.42 – 6.72	1/5	$CaCl_2$	2003 Prata et al. 2003
soil (Denmark)	sandy	5.3 [a]	na	na	1.64	na	2.21	403.50	1.00	0.30	1/5	$CaCl_2$	Strange-Hansen et al. 2004
soil (China)	-	7.20 [a]	23.60	4.57	34.30	na	209.50	31.19	0.82	21.00 – 169.00	1/25	H_2O	Wang et al. 2006
wetland sediment (Canada)	sandy	6.70 [a]	13.30	3.20	9.10	na	na	172.90	1.00	1.00	1/10	$CaCl_2$	Xu et al. 2009
wetland sediment (Canada)	sandy	6.40 [a]	16.80	3.80	11.30	na	na	152.60	1.00	1.00	1/10	$CaCl_2$	Xu et al. 2009
wetland sediment (Canada)	sandy	6.40 [a]	24.80	6.80	4.90	na	na	251.90	1.00	1.00	1/10	$CaCl_2$	Xu et al. 2009
wetland sediment (Canada)	sandy	7.20 [a]	33.10	8.70	5.60	na	na	193.10	1.00	1.00	1/10	$CaCl_2$	Xu et al. 2009
wetland sediment (Canada)	sandy	7.10 [a]	31.90	9.60	6.70	na	na	124.90	1.00	1.00	1/10	$CaCl_2$	Xu et al. 2009
soil (Denmark)	sandy	3.70 [b]	na	1.32	4.20	50.55	3.21	107.40	0.62	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	3.60 [b]	na	1.06	4.20	63.49	2.47	80.60	0.62	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	3.60 [b]	na	1.28	4.20	87.39	2.98	83.50	0.66	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	3.80 [b]	na	1.06	4.20	72.15	2.53	79.40	0.68	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.20 [b]	na	1.20	4.20	18.32	2.73	121.20	0.60	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.30 [b]	na	1.33	4.20	27.70	3.36	141.20	0.63	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.20 [b]	na	1.30	4.20	44.58	3.43	118.10	0.67	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.30 [b]	na	1.40	4.20	44.50	3.24	111.50	0.62	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.50 [b]	na	1.26	4.20	12.07	3.23	126.80	0.56	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al.

													2001
soil (Denmark)	sandy	4.70 [b]	na	1.26	4.20	18.56	2.95	120.00	0.58	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.60 [b]	na	1.21	4.20	36.31	2.76	92.00	0.59	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	4.90 [b]	na	1.36	4.20	32.08	3.27	116.20	0.61	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	5.20 [b]	na	1.33	4.20	9.08	3.46	154.00	0.62	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	5.50 [b]	na	1.14	4.20	13.07	3.44	138.80	0.65	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	5.40 [b]	na	1.29	4.20	24.28	3.65	136.60	0.63	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy	5.50 [b]	na	1.20	4.20	25.57	3.32	119.80	0.63	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.20 [b]	na	1.28	10.80	6.19	6.45	214.70	0.56	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.20 [b]	na	1.26	10.80	13.26	5.26	165.10	0.60	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.30 [b]	na	1.25	10.80	24.52	5.35	137.60	0.67	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.40 [b]	na	1.23	10.80	58.74	5.71	106.40	0.71	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.30 [b]	na	1.21	10.80	8.75	5.28	171.70	0.58	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.30 [b]	na	1.40	10.80	15.56	5.04	144.00	0.59	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Denmark)	sandy loam	6.30 [b]	na	1.44	10.80	24.79	4.94	151.30	0.65	0.04 – 65.00	1/18	$CaCl_2$	de Jonge et al. 2001
soil (Brazil)	81.7 : 2.0 : 16.3	4.00 [a]	2.00	0.83	16.30	28.77	212.00	31.32	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	81.7 : 2.0 : 16.3	5.00 [a]	2.00	0.83	16.30	28.77	212.00	17.89	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	81.7 : 2.0 : 16.3	6.00 [a]	2.00	0.83	16.30	28.77	212.00	19.59	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	81.7 : 2.0 : 16.3	7.00 [a]	2.00	0.83	16.30	28.77	212.00	15.52	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	27.7 : 42.0 : 30.3	4.00 [a]	4.00	0.38	30.30	3.12	289.40	0.87	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	27.7 : 42.0 : 30.3	5.00 [a]	4.00	0.38	30.30	3.12	289.40	0.83	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007

soil (Brazil)	27.7 : 42.0 : 30.3	6.00 [a]	4.00	0.38	30.30	3.12	289.40	1.37	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	27.7 : 42.0 : 30.3	7.00 [a]	4.00	0.38	30.30	3.12	289.40	0.90	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	19.7 : 26.0 : 54.3	4.00 [a]	11.00	2.56	54.30	16.93	236.70	4.45	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	19.7 : 26.0 : 54.3	5.00 [a]	11.00	2.56	54.30	16.93	236.70	3.44	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	19.7 : 26.0 : 54.3	6.00 [a]	11.00	2.56	54.30	16.93	236.70	2.51	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007
soil (Brazil)	19.7 : 26.0 : 54.3	7.00 [a]	11.00	2.56	54.30	16.93	236.70	2.01	1.00	3405.00	2/5	$CaCl_2$	Cruz et al. 2007

*Note that sorption parameters included in the database were measured on unmodified soil or sediment and with background electrolyte being either water (H_2O) or calcium chloride ($CaCl_2$). Some parameters were not included in the database because of unit incoherencies (e.g. Jacobsen[61]). **a**: pH_{H2O} - **b**: pH_{CaCl2} - *****: CEC meq/100g - **na**: not available.*

Table C.3: *Statistical characteristics of the database sub-samples*

		Sample A					Sample B					Sample C				
		Nobs.	***Mean***	***Median***	***Min***	***Max***	***Nobs.***	***Mean***	***Median***	***Min***	***Max***	***Nobs.***	***Mean***	***Median***	***Min***	***Max***
Kf	$L\ kg^{-1}\ n^{-1}$	69	108.16	111.50	0.83	403.50	36	96.32	63.00	0.83	297.02	51	118.89	118.10	1.89	297.02
n		69	0.83	0.88	0.48	1.05	36	0.94	1.00	0.75	1.05	51	0.77	0.75	0.48	1.05
Kd_{eq}	$L\ kg^{-1}$	69	73.96	38.89	0.06	403.50	36	87.02	39.05	0.83	318.82	51	72.61	44.78	0.06	318.82
pH		69	6.10	6.30	3.60	8.71	36	6.68	6.85	4.00	8.71	51	6.20	6.30	3.60	8.71
OC	*%*	69	1.79	1.29	0.00	9.60	36	2.62	1.69	0.00	9.60	51	1.50	1.29	0.00	6.44
CEC	$cmol\ kg^{-1}$	36	13.25	12.55	1.80	33.60	36	13.25	12.55	1.80	33.60	19	15.21	12.60	1.80	33.60
Clay	*%*	69	18.32	10.80	0.00	56.10	36	25.36	24.25	0.00	56.10	51	16.11	10.80	0.00	56.10
P_{OLSEN}	$mg\ kg^{-1}$	52	297.88	25.18	0.00	3240.00	26	321.32	16.93	3.12	2760.00	40	382.36	29.89	0.00	3240.00
Fe_{ox}-Al_{ox}	$g\ kg^{-1}$	49	80.87	5.04	0.61	298.73	19	157.32	212.00	2.58	289.40	36	28.00	3.44	0.61	298.73

Sample A*: all data with $CaCl_2$ as thebackground electrolyte -* ***Sample B****: data used for the calibration of Kd and Kf pedotransfer functions –* ***Sample C****: data used for the calibration of the* ***n*** *pedotransfer function. OC: organic carbon, CEC: cation exchange capacity, Fe_{ox}-Al_{ox}: iron- and aluminum-oxides, Nobs.: number of observations.*

Only coefficients of sorption to unmodified soils or sediments were included in the database. Indeed, a large body of literature is based on either the addition or the removal of specific components of soils (e.g., organic matter) to evaluate the role of these components in the sorption mechanisms. Measured coefficients of sorption to organic soils were included in the database, but only those measured for sorption to mineral soils, i.e., with an organic matter content lower than 20% (IUSS, 2014) were used for the statistical analyses. Moreover, several studies have reported that sorption coefficients depend strongly on the background electrolyte (Cruz et al. 2007; de Jonge et al. 2001; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Mamy and Barriuso 2005). Therefore, only sorption coefficients obtained with classical background electrolyte, either Milli-Q water or $CaCl_2$, were included in the database. Among the 101 sorption parameters registered in the database (Table C.2), 69 were measured with $CaCl_2$ as the background electrolyte. For a given soil, the use of $CaCl_2$ as the background electrolyte, as recommended in the standardized method (OECD 2000), has been reported to increase glyphosate sorption compared to the use of Milli-Q water (de Jonge et al. 2001; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999). To filter this potential bias, statistical analyses were only performed for the largest sample i.e. sorption parameters measured with $CaCl_2$ as the background electrolyte. This sample is designated as 'sample A' in the following sections.

2.3. Sorption isotherms

Glyphosate sorption is usually described by either linear or Freundlich models (Equations C.1 and C.2). Freundlich models can be approximated by linear models for **n** values close to 1 (Wauchope et al. 2002). Here, we assumed linearity for Freundlich models with $0.98 < \mathbf{n} < 1.02$. The concentration dependence of the sorption processes is indicated by **n** values lower than 0.98 or higher than 1.02. Low **n** values ($\mathbf{n}<0.98$) indicate the saturation of sorption sites at high concentrations, whereas high *n* values ($\mathbf{n}>1.02$) suggest that the previously sorbed glyphosate increases the sorption power of the substrate (Wauchope et al. 2002).

Linear model: $C_s = Kd\ C_w$ (C.1)

Freundlich model: $C_s = Kf\ C_w^{\ n}$ (C.2)

Mass conservation: $C_{ini} = C_w + C_sR$ (C.3)

where C_s is the concentration of glyphosate in the soil (mg kg^{-1}), C_w is the concentration of glyphosate in the aqueous phase (mg L^{-1}), C_{ini} is the initial concentration of glyphosate in the aqueous phase (mg

L^{-1}) before equilibration with the solid phase, R is the solid:liquid ratio (g mL^{-1}), Kd (L kg^{-1}) is the linear sorption coefficient, Kf (L kg^{-1} n^{-1}) is the non-linear sorption coefficient and n is the non-linearity parameter.

For sample A, approximately two thirds of the sorption models were non-linear Freundlich S-type, as shown by n values lower than 0.98 (Table C.3). To establish a pedotransfer function for Kd, we approximated equivalent Kd values by linearizing the Freundlich models. In practice, most papers in the literature provided the fitted sorption model parameters but did not provide the basic batch data that were used to fit the models. Linearization of each Freundlich model was performed over the actual range of the initial aqueous concentrations of the batch experiment used for model fitting (Table C.3). For this purpose, a set of initial concentrations distributed over the range of the actual batch concentrations was chosen among those presented in Table C.4. For all the concentrations in the set, the solid and aqueous concentrations at equilibrium, namely C_w and C_s, were calculated by Equations C.2 and C.3 using a numerical solver(Microsoft Office, 2010). The numerical solver adjusted C_w and C_s to minimize the difference between C_{ini} resulting from Equations C.2 and C.3 and the target C_{ini} (Table C.4). Then, a linear model (Equation C.1) was fitted to the predicted C_w / C_s pairs corresponding to the selected set of initial concentrations. The relative difference between Kf and its equivalent, Kd (Kd_{eq}), was approximately 30% on average (data not shown).

Table C.4: *Initial aqueous concentration used for the linear approximation of Freundlich isotherms*

	Initial aqueous concentrations *(mg L^{-1})*	**Frequency of use in experimental design** *(%)*
Class 1	0.01 - 0.02 - 0.04 - 0.06 - 0.08	56
Class 2	0.10 - 0.20 - 0.40 - 0.60 - 0.80	59
Class 3	1.00 - 2.00 - 4.00 - 6.00 - 8.00	55
Class 4	10.00 - 20.00 - 40.00 - 60.00 - 80.00	32
Class 5	100.00 - 200.00 - 400.00 - 600.00 - 800.00 - 1000.00	12

2.4. Statistical analyses

Pedotransfer functions aim to predict the sorption parameters Kd, Kf and n from selected substrate properties. Some of the properties, especially CEC, iron- and aluminum-oxides or phosphorus content, were not available for all soils or sediments (Table C.2). This lack of data induced a sub-sampling of sample A for the establishment of pedotransfer functions for the Kd and Kf parameters. This sample is designated as 'sample B' in the following sections and in Table C.3. The sample used for the establishment of the pedotransfer function for the n parameter excluded sorption studies that investigated only one concentration and, thereby, did not consider the possibility that n differs from 1. This sample is designated as 'sample C' in the following sections and in Table C.3.

The statistical analyses were performed using version 3.1.0 of the R statistical computing software (Cran R organization 2015). Correlation analyses were performed using the default 'lm' function of the R software. These analyses aimed at exploring the factors that potentially explain the variations in Kd_{eq}, Kf and n across the range of investigated soils. Correlation analyses were also performed to detect covariation of the soil properties.

The three pedotransfer functions for the estimation of linear and non-linear sorption models were established by forward and backward stepwise multiple regression analyses of the substrate properties and the Kd_{eq}, Kf and n parameters. The stepwise multiple regression analyses were performed using the default 'step' function of the R software. The root mean square error of prediction (RMSEP) of the regression pedotransfer functions was evaluated by leave-one-out cross validation with the function cvFit of the cvTool package of R software version 3.1.0.

The validity of the Kd pedotransfer function is strongly supported by the fact that sorption processes do not depend on the pesticide concentration. However, in sample A, the n values ranged from 0.48 to 1.05, with a mean value of 0.83, indicating saturation of the sorption sites at high glyphosate concentrations. Such a saturation may be induced by the experimental conditions, such as the solid-to-liquid ratio and the initial concentration range or by the limited amount of sorption sites in the soil (Vereecken 2005; Wauchope et al. 2002). A complementary multiple regression between n, the substrate properties and the experimental conditions (C_{max} and R) was therefore performed. The resulting equation (see Equation C.4 in the Results and Discussion section) indicates the linearity range under various conditions.

Finally, we evaluated the accuracy of the predicted equilibrium partitioning of glyphosate between the soil and water by using the sorption parameters provided by the Kd or Kf/n pedotransfer functions. The evaluation was performed for 11 initial concentrations (0.01, 0.04, 0.10, 0.40, 1, 4, 10, 40, 100, 400 and 1,000 mg L^{-1}) in the liquid phase by comparing the predicted soil-to-water glyphosate concentration ratios, as obtained by the pedotransfer estimated sorption parameters, to those obtained by the batch fitted sorption parameters. The aqueous and soil concentrations were calculated for all sample B soils and sediments using the numerical solver as described previously.

3. Results and Discussion

3.1 Database and sample characteristics

The soils and sediments used in the glyphosate sorption measurements displayed great variability in their origins and properties. This variability was preserved in the sub-sampling of the database for pedotransfer function calibration, as seen in Table 3. Indeed, the three subsamples of the database displayed similar distributions of properties and parameters values. The 0.01-1,000 mg L^{-1} concentration range (Table C.4) was also preserved by the sub-sampling of the database. This range covers all possible environmental glyphosate concentrations from concentrations found during spraying to those found in runoff and groundwater (Székacs and Darvas 2012; Vereecken 2005; Villeneuve et al. 2011). It is interesting to note that the data presented in Table C.4 exhibited highly significant correlations between some basic soil properties: the CEC was correlated with organic carbon or iron- and aluminum-oxides, and the clay content was correlated with iron- and aluminum-oxides. In contrast, there was no correlation between clay and CEC, suggesting a large influence of the within-sample variation in clay mineralogy.

Table C.5: *Pearson correlation coefficients matrix among soil properties*

Parameter	CEC	OC	Clay	Phosphorus	Fe_{ox} and Al_{ox}
	cmol kg^{-1}	*%*	*%*	*mg kg^{-1}*	*g kg^{-1}*
pH	**0.407***	NS	***0.250****	***0.339****	NS
	(36)	*(69)*	*(69)*	*(52)*	*(49)*
CEC	-	**0.666*****	NS	NS	**-0.691****
		(36)	*(36)*	*(26)*	*(19)*
OC	-	-	NS	NS	NS
			(69)	*(52)*	*(49)*
Clay	-	-	-	NS	**0.631*****
				(52)	*(49)*
Phosphorus	-	-	-	-	NS
					(49)

*The numbers in brackets correspond to the number of observations for the given correlation. "***", "**" and "*" represent correlation significance levels of 0.001, 0.01 and 0.05, respectively. "NS": correlation is not significant. OC: organic carbon, CEC: cation exchange capacity, Fe_{ox}-Al_{ox}: iron- and aluminum-oxides.*

Table C.6: *Pearson correlation coefficients matrix between sorption parameters and soil properties or experimental conditions*

Parameters	pH	CEC *cmol kg^{-1}*	OC *%*	Clay *%*	Phosphorus *mg kg^{-1}*	Fe_{ox} and Al_{ox} *g kg^{-1}*	C_{max} *mg L^{-1}*	log(R)
Kd_{eq}	NS *(69)*	**0.659***** *(36)*	**0.380**** *(69)*	NS *(69)*	NS *(52)*	NS *(49)*	**-0.364**** *(69)*	NS *(69)*
Kf	NS *(69)*	**0.659***** *(36)*	**0.255*** *(69)*	NS *(69)*	NS *(52)*	**-0.527***** *(49)*	**-0.551***** *(69)*	**-0.432***** *(69)*
n	**0.531***** *(51)*	NS *(19)*	**0.351*** *(51)*	**0.760***** *(51)*	**0.361*** *(40)*	**0.560***** *(36)*	**-0.666***** *(51)*	**0.489***** *(51)*

*The numbers in brackets correspond to the number of observations for the given correlation. "***", "**" and "*" represent correlation significance levels of 0.001, 0.01 and 0.05, respectively. "NS": correlation is not significant. OC: organic carbon, CEC: cation exchange capacity, Fe_{ox}-Al_{ox} iron- and aluminum-oxides, C_{max}: maximal initial concentration (mg L^{-1}), log(R): log-transformed solid-liquid ratio (g mL^{-1}).*

Table C.7: *Pedotransfer functions for the estimation of linear (Kd) and Freundlich (Kf-n) sorption isotherms*

Pedotransfer function	Sample	Soil parameters	Equation	R^2	RMSEP
Kd	**B**	**CEC, Clay**	**Kd** = 24.821 + 7.199***CEC** - 1.307***Clay**	0.48***	7.59 (8.7%) [a]
Kf	**B**	**CEC, Clay, OC**	**Kf** = 50.904 + 9.246***CEC** - 1.985***Clay** - 11.811***OC**	0.52***	16.33 (16.9%) [b]
n	**C**	**Clay, pH**	**n** = 0.505 + 0.007***Clay** + 0.024***pH**	0.62***	0.006 (0.8%) [c]

*"***": correlations are significant at the level 0.001 - a: RMSEP expressed as a percentage of the mean Kd value (87.02 L kg^{-1}) – b: RMSEP expressed as a percentage of the mean Kf value (96.32 L kg^{-1} n^{-1}) – c: RMSEP expressed as a percentage of the mean n value (0.77). OC: organic carbon (%), CEC: cation exchange capacity (cmol kg^{-1}), clay (%)..*

3.2. Glyphosate sorption: mechanisms and prediction

The Pearson correlation coefficients (Table C.6) showed that the Kd_{eq} and Kf values are primarily correlated with CEC and, secondarily, with organic carbon content and Fe_{ox}-Al_{ox} content. They also show that n exhibits significant correlation with all of the selected soil properties, with the exception of CEC.

The multiple regression analysis (Table C.7) provided pedotransfer functions that accurately fit the observed Kd_{eq}, Kf and n values. The functions account for 48-62% of the variation of the sorption parameters. Visual inspection of the disparity between the measured and predicted Kd_{eq}, Kf and n sorption parameters did not reveal systematic departures from the regression, except for one outlier corresponding to high Kd_{eq} and Kf values measured on a sediment containing a particularly high organic carbon content (Figure C.2). The multiple regression analyses highlighted the points that CEC is the main predictor of Kd_{eq} and Kf variation and that clay is a useful predictor. Furthermore, we found that organic carbon was a predictor for Kf only. The analyses also revealed that clay and pH are significant predictors of n.

These results suggest that the formation of complexes between the glyphosate phosphonate groups and the soil-exchanged polyvalent cations is the dominating sorption mechanism across the entire range of analyzed soils. This is indicated by the primary role of CEC in controlling Kd_{eq} and Kf variability. Indeed, several studies have highlighted the role of CEC in the strong sorption of glyphosate to soils (Cruz et al. 2007; Mcconnell and Hossner 1985; Morillo et al. 1997; Xu et al. 2009), although others concluded that clay and Fe_{ox}-Al_{ox} play an even more important role (Bergström et al. 2011; Rampazzo et al. 2013; Wang et al. 2005). Given the high correlation between CEC and Fe_{ox}-Al_{ox} in our sample, it is likely that the influence of the latter property was masked by that of the former. Additionally, we found that clay content explained only approximately 5% of the Kd_{eq} and Kf variability (Tables C.6 and C.7). This corroborates the hypothesis that for the sorption rate, the clay mineralogy and its associated properties, such as the specific surface area, saturating cation or isoelectric point, may be more important than the clay content (Borggaard and Gimsing 2008; Cruz et al. 2007; Kogan et al. 2003; Mcconnell and Hossner 1985; Pessagno et al. 2008). Significant correlations were found between organic carbon and Kd_{eq} or Kf (Table C.6), although organic carbon only slightly increased the R^2 value obtained in the multiple regression analyses of Kf. Organic carbon appeared to be strongly correlated to CEC, indicating the significant contribution of organic matter to CEC; this correlation may explain the correlation of organic carbon with the sorption parameters. This finding is in agreement with the work of Yu and Zhou (2005), who found that the removal of organic matter drastically diminished the CEC of the soils and, consequently, sharply decreased the

sorption coefficients. There is a general consensus that a rise in pH negatively affects the sorption of glyphosate (Accinelli et al. 2005; Al-Rajab et al. 2008; Borggaard and Gimsing 2008; de Jonge and Wollesen de Jonge 1999; Dousset et al. 2007; Gimsing et al. 2004; Mamy and Barriuso 2005; Mcconnell and Hossner 1985; Xu et al. 2009). However, the multiple regression analyses did not detect any influence of pH on Kd_{eq} and Kf variability.

Here, pH and clay explained most of the n parameter variability (Table C.6). The positive correlation of n with pH may be related to the increased negative charges for both glyphosate (Figure C.1) and the soil, favoring the formation of complexes with soil-exchanged polyvalent cations. Despite the increasing electrostatic repulsion, a rise in pH appears to reduce the potential saturation of sorption sites for high initial concentrations by favoring cation bridging between glyphosate and the soil.

The variability of the sorption parameters that is not predicted by the multiple regressions may be largely attributed to the varying experimental conditions among the studies measuring glyphosate sorption to soils and sediments (Table C.2). One source of experimental variation is the differences in the methods used to measure the soil properties, especially the pH, Fe_{ox}-Al_{ox} content or CEC. Another source is the variations in the maximal initial concentration (Cmax) and in the soil-to-solution ratio (R) (Table C.6). It is striking that Kf and n are correlated to these variables. Moreover, if these parameters are considered to be possible predictors in the multiple regressions, they enable a fit to a regression function (Equation C.4) with a better performance (R^2=0.69) than that of the regression using only basic soil properties as predictors for n.

$$n = 0.920 - 0.028 \times \log(Cmax\ (mg\ L^{-1})) + 0.064 \times \log(R\ (g\ mL^{-1})) + 0.005 \times clay\ (\%) \qquad (C.4)$$

A small R implies a limited amount of sorption sites. Combined with high concentrations, this feature leads to a rapid saturation of the sorption sites with increasing glyphosate concentrations (Al-Rajab et al. 2008; Litz et al. 2011; Wauchope et al. 2002). In addition to affecting the linearity of the processes, the experimental conditions also affect the adsorption rates (Wauchope et al. 2002). Wauchope et al. (2002) found that changing R from 1:1 to 1:33 caused a sorption decrease of 50%. Correlations between Kf, Kd_{eq} and the solid-to-liquid ratio or the maximal initial concentration (Table C.6) are further evidence of the influence of the experimental conditions on the sorption. However, unlike the case of the n parameter, inclusion of the experimental conditions (Cmax, R) in the multiple regression analyses did not increase the predictive performance of the regression for Kd_{eq} and Kf. The experimental conditions are usually determined based on analytical constraints and rarely reflect the actual environmental conditions. It must be noted that the pedotransfer functions could be improved with additional experimental sorption studies designed to closely mimic the environmental

conditions and with pH and CEC analyzed with the standardized methods (pH_{H2O}, Metson CEC (cmol kg^{-1})).

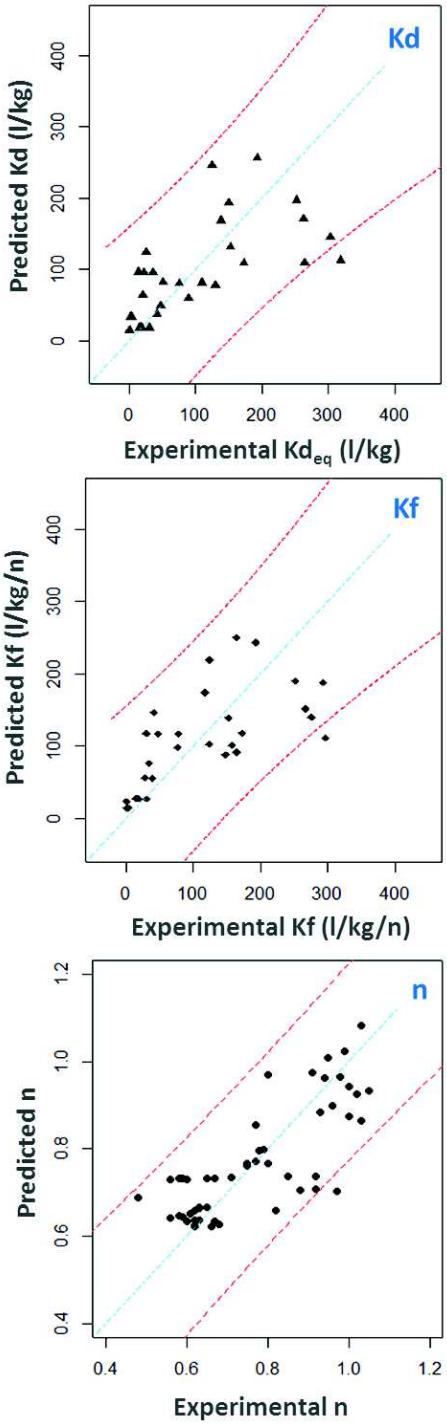


***Figure C.2**: Multiple regression analysis of the sorption coefficients (Kd, Kf, n) and soil properties. The sorption coefficients predicted from the pedotransfer functions presented in Table 6 were plotted against the sorption coefficients (Kf,n) fitted from the experimental data and for Kd_{eq}, against the linearized sorption coefficients.*

3.2 Use of pedotransfer functions for risk assessment

The linear sorption coefficient Kd can be predicted by a pedotransfer function requiring the knowledge of only two properties, the clay content and CEC. The prediction performance is good with an RMSEP of less than 10% of the mean glyphosate Kd_{eq} (Table C.7). However, Figure C.3A shows that the errors in the predicted soil-to-water concentration ratios vary largely according to the initial concentration of water. The errors are moderate for initial liquid phase concentrations below 10 mg L^{-1}, indicating that the Kd pedotransfer function predicts sorption relatively accurately for concentrations below this threshold. The 10 mg L^{-1} may correspond to the threshold above which the concentration-independence of the sorption process can no longer be assumed. This assumption can be checked by examining the variation of n given by Equation C.4. Figure C.4 presents the departure from linearity assumed to occur when n is below 0.9 across a range of clay content values and initial glyphosate concentrations. Soil-to-solution ratios of 1:1 and 1:20 were chosen to represent structured soils (Wauchope et al. 2002) and sediment-water systems, respectively. For the 1:20 soil-to-solution ratio, which exhibits the lowest R among the experimental conditions of the results included in the database, the linearity is respected under 10 mg L^{-1} for clay contents higher than 10%; this is the case for more than 50% of the soils or sediments of sample A. For concentrations above 10 mg L^{-1}, the sorption isotherms are linear only for soils or sediments with clay content higher than 20%; this is the case for only approximately 25% of the soils or sediments of sample A.

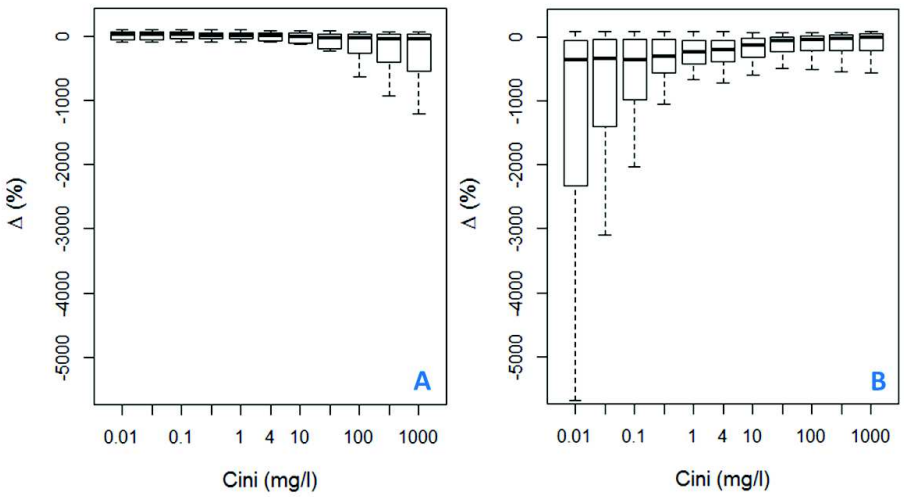


***Figure C.3**: Distributions of the prediction errors for linear sorption isotherms and non-linear sorption isotherms. Δ represents the difference (%) at a given initial concentration between the predicted and the measured ratio of concentrations between soil and water. **A**: Ratios predicted by the Kd pedotransfer function (linear isotherm estimation) and **B**: ratios predicted by the Kf and n pedotransfer function (non-linear isotherm estimation).*

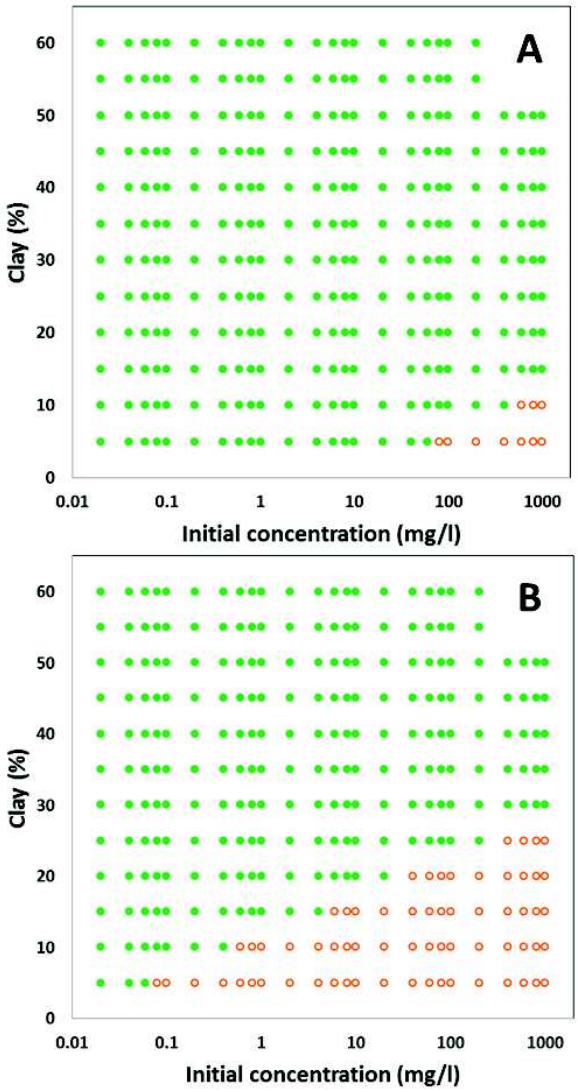


***Figure C.4**: Linearity range of sorption isotherms in relation to the clay content and initial glyphosate concentrations in the liquid phase. Plain green dots represent 0.9<n<1.05, and empty orange dots represent n values lower than 0.9 (bottom right). **A**: n values were calculated from equation 4 with a solid-to-liquid ratio of 1:1 (g/ml). **B**: n values were calculated from Equation 4 with a solid-to-liquid ratio of 1:20 (g/ml). Note that for a solid-to-liquid ratio of 1:1, the saturation of sorption sites occurs at initial concentration higher than 100 mg/l for clay content varying between 0 and 10%, whereas for the 1:20 ratio, the saturation for the same clay content starts at initial concentrations of approximately 0.1 mg/l.*

The Freundlich isotherms can be satisfactorily predicted by two pedotransfer functions requiring the knowledge of four properties, namely, the organic carbon and clay contents, CEC and pH (Table C.7). The RMSEP of predicted Kf values is greater than that for predicted Kd because it is approximately 16% of the mean Kf; the RMSEP of n is smaller than 1% of the mean n, demonstrating the high accuracy of the predicted n. As seen in Figure 4, the prediction errors of the soil-to-water

concentration ratio exceed 1,000% for concentrations between 0.01 and 0.40 mg L^{-1} and 500% for concentrations up to 10 mg L^{-1} (Figure C.3B). Thus, the sorption estimated by the combination of n and Kf pedotransfer functions is significantly underestimated for initial concentrations below 10 mg L^{-1}. This may be due to the multiplication of properties used to estimate the sorption parameters and the accumulation of inherent bias of the two pedotransfer functions. However, it must also be noted that for concentrations higher than 10 mg L^{-1}, the predictions using the estimated Freundlich model parameters show slightly smaller errors than those using the estimated linear isotherms. The application of the Kf pedotransfer function is therefore only advisable for estimating sorption for very high liquid phase concentrations, a condition that is relatively rarely found in the current environmental conditions.

4. Conclusion

Sorption to soils and sediments controls the fate of glyphosate in the environment and thus the potential risk of freshwater and groundwater contamination. Glyphosate sorption appeared to be controlled mainly by cation exchange capacity, clay and organic carbon content and pH. This suggest that the mechanism driving glyphosate sorption over the range of soil and sediment investigated is the complex formation between the phosphonate group of glyphosate and the soil exchanged polyvalent cations. Robust pedotransfer function for the estimation of glyphosate Kd was built from multiple regression analysis of literature data. This Kd pedotransfer function enables prediction of glyphosate sorption for a wide range of soils and sediments with a limited number of properties and with reasonable accuracy for most environmental conditions. This method provides an efficient tool to parameterize models for the evaluation of glyphosate dispersion within a watershed(FOCUS, 2007). The predicted Kd values may also be useful to calibrate simplified risk assessment methods, such as pesticide leaching indices (e.g., the GUS index) (Funari and Vighi 1995) or surface retention indices (e.g., the PRP index) (Lagacherie et al. 2006; Margoum et al. 2006).

References

Accinelli, C., Koskinen, W.C., Seebinger, J.D., Vicari, A., Sadowsky, M.J. (2005). Effects of Incorporated Corn Residues on Glyphosate Mineralization and Sorption in Soil. J. Agric. Food Chem. 53:4110–4117. doi:10.1021/jf050186r

Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S. (2009). The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil – Comparing different soils and humic substances. Environ. Pollut. 157:2865–2870. doi:10.1016/j.envpol.2009.04.004

Al-Rajab, A.J., Amellal, S., Schiavon, M. (2008). Sorption and leaching of 14C-glyphosate in agricultural soils. Agron. Sustain. Dev. 28:419–428. doi:10.1051/agro:2008014

ANSES (2015). Agritox Database. At http://www.agritox.anses.fr/

Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. Chemosphere 93:1866–1873. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.06.041

Autio, S., Siimes, K., Laitinen, P., Rämö, S., Oinonen, S., Eronen, L. (2004). Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. Chemosphere 55:215–226. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.015

Bailly, J. S., Dages, C., Dollinger, J., Lagacherie, P. & Voltz, M.(2015). Protocole de spatialisation et d'évolution d'états de surface de fossés. French Government Water and Aquatic Bodies Office. 60p.

Beltran, J., Gerritse, R.G., Hernandez, F. (1998). Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. Eur. J. Soil Sci. 49:149–156. doi:10.1046/j.1365-2389.1998.00132.x

Bergström, L., Börjesson, E., Stenström, J. (2011). Laboratory and Lysimeter Studies of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in a Sand and a Clay Soil. J. Environ. Qual. 40:98. doi:10.2134/jeq2010.0179

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 Manag. Sci. 64:441–456. doi:10.1002/ps.1512

Candela, L., Álvarez-Benedí, J., Condesso de Melo, M.T., Rao, P.S.C. (2007). Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. Geoderma 140:8–16. doi:10.1016/j.geoderma.2007.02.013

Cheah, U.-B., Kirkwood, R.C., Lum, K.-Y. (1997). Adsorption, Desorption and Mobility of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils. Pestic. Sci. 50:53–63. doi 10.1002/(SICI)1096-9063(199705)50:1<53::AID-PS558>3.0.CO;2-P.

Cran R organization (2015). R. at http://cran.r-project.org/

Cruz, L.H. da, Santana, H. de, Zaia, C.T.B.V., Zaia, D.A.M. (2007). Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná State: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. Braz. Arch. Biol. Technol. 50:385–394. doi:10.1590/S1516-89132007000300004

De Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P. (2001). Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. Soil Sci. 166:230–238. doi:10.1097/00010694-200104000-00002

De Jonge, H., Wollesen de Jonge, L. (1999). Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. Chemosphere 39:753–763. doi:10.1016/S0045-6535(99)00011-9

Dideriksen, K., Stipp, S.L.S. (2003). The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: a molecular-scale atomic force microscopy study. Geochim. Cosmochim. Acta 67:3313–3327. doi:10.1016/S0016-7037(02)01369-8

Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill, H.H.J. (2001). Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. J. Radioanal. Nucl. Chem. 249:385–390. doi:10.1023/A:1013222704311

Dousset, S., Jacobson, A.R., Dessogne, J.-B., Guichard, N., Baveye, P.C., Andreux, F. (2007). Facilitated Transport of Diuron and Glyphosate in High Copper Vineyard Soils. Environ. Sci. Technol. 41:8056–8061. doi:10.1021/es071664c

Eberbach, P.L. (1999). Influence of Incubation Temperature on the Behavior of Triethylamine-Extractable Glyphosate (N-Phosphonomethylglycine) in Four Soils. J. Agric. Food Chem. 47:2459–2467. doi:10.1021/jf980785g

FOOTPRINT (2015). Footprint PPDB Database. At http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/

FOCUS (2007). Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 2: detailed technical reviews. European Commission.

Funari, E., Vighi, M. (1995). Pesticide Risk in Groundwater. CRC Press.

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C. (2000). Bound pesticide residues in soils: a review. Environ. Pollut. 108:3–14. doi:10.1016/S0269-7491(99)00197-9

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K. (2002). Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. Clay Miner. 37:509–515. doi:10.1180/0009855023730049

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M. (2004). Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. Eur. J. Soil Sci. 55:183–191. doi:10.1046/j.1365-2389.2003.00585.x

Gimsing, A.L., Szilas, C., Borggaard, O.K. (2007). Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. Geoderma 138:127–132. doi:10.1016/j.geoderma.2006.11.001

IUSS, W. (2014). World Reference Base for Soil Resources 2014 (No. 106), World Soil Resources Reports.

Kogan, M., Metz, A., Ortega, R. (2003). Adsorption of glyphosate in chilean soils and its relationship with unoccupied phosphate binding sites. Pesqui. Agropecuária Bras. 38:513–519. doi:10.1590/S0100-204X2003000400010

Lagacherie, P., Diot, O., Domange, N., Gouy, V., Floure, C., Kao, C., Moussa, R., Robbez-Masson, J.M., Szleper, V. (2006). An indicator approach for describing the spatial variability of artificial stream

networks with regard to herbicide pollution in cultivated watersheds. Ecol. Indic. 6:265–279. doi:10.1016/j.ecolind.2005.02.003

Laitinen, P., Siimes, K., Rämö, S., Jauhiainen, L., Eronen, L., Oinonen, S., Hartikainen, H. (2008). Effects of Soil Phosphorus Status on Environmental Risk Assessment of Glyphosate and Glufosinate-Ammonium. J. Environ. Qual. 37:830. doi:10.2134/jeq2007.0256

Litz, N.T., Weigert, A., Krause, B., Heise, S., Grützmacher, G. (2011). Comparative studies on the retardation and reduction of glyphosate during subsurface passage. Water Res. 45:3047–3054. doi:10.1016/j.watres.2011.02.015

Mamy, L., Barriuso, E. (2005). Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. Chemosphere 61:844–855. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.051

Mamy, L., Barriuso, E. (2007). Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *Eur. J.* Soil Sci. 58:174–187. doi 10.1111/j.1365-2389.2006.00822.x.

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 63:1835–1841. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.032

Mazzei, P., Piccolo, A. (2012). Quantitative Evaluation of Noncovalent Interactions between Glyphosate and Dissolved Humic Substances by NMR Spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 46:5939–5946. doi:10.1021/es300265a

Maqueda, C., Morillo, E., Undabeytia, T., Martín, F. (1998). Sorption of glyphosate and Cu(II) on a natural fulvic aced complex: Mutual influence. Chemosphere 37:1063–1072. doi:10.1016/S0045-6535(98)00103-9

Mcconnell, J., Hossner, L. (1985). Ph-Dependent Adsorption-Isotherms of Glyphosate. J. Agric. Food Chem. 33:1075–1078. doi:10.1021/jf00066a014

Microsoft Office (2010). Excell 2010.

Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C. (1997). Adsorption of Glyphosate on the Clay Mineral Montmorillonite: Effect of Cu(II) in Solution and Adsorbed on the Mineral. Environ. Sci. Technol. 31:3588–3592. doi:10.1021/es970341l

Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A. (2000). Glyphosate adsorption on soils of different characteristics.: Influence of copper addition. Chemosphere 40:103–107. doi:10.1016/S0045-6535(99)00255-6

Nicholls, P.H., Evans, A.A. (1991). Sorption of Ionisable organic compounds by field soils. Part 2: Cations, bases and zwitterions. Pestic. Sci. 33:331–345. doi:10.1002/ps.2780330307

OECD (2000). OECD Guidelines for testing of chemicals.

Ololade, I.A., Oladoja, N.A., Oloye, F.F., Alomaja, F., Akerele, D.D., Iwaye, J., Aikpokpodion, P. (2014). Sorption of Glyphosate on Soil Components: The Roles of Metal Oxides and Organic Materials. Soil Sediment Contam. 23:571–585. doi:10.1080/15320383.2014.846900

Pessagno, R.C., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M. (2008). Glyphosate behavior at soil and mineral–water interfaces. Environ. Pollut. 153:53–59. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.025

Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., Mirabella, A. (1994). Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. J. Environ. Sci. Health Part B 29:1105–1115. doi:10.1080/03601239409372918

Piccolo, A., Celano, G., Conte, P. (1996). Adsorption of Glyphosate by Humic Substances†. J. Agric. Food Chem. 44:2442–2446. doi:10.1021/jf950620x

Piccolo, A., Celano, G., Pietramellara, G. (1992). Adsorption of the herbicide glyphosate on a metal-humic acid complex. Sci. Total Environ., Behaviour of Pesticides in the Soil Environment 123–124:77–82. doi:10.1016/0048-9697(92)90134-E

Prata, F., Cardinali, V.C. do B., Lavorenti, A., Tornisielo, V.L., Regitano, J.B. (2003). Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. Sci. Agric. 60:175–180. doi:10.1590/S0103-90162003000100026

Rampazzo, N., Rampazzo Todorovic, G., Mentler, A., Blum, W.E.H. (2013). Adsorption of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils. Int. Agrophysics 27:203–209.

Rampoldi, E.A., Hang, S., Barriuso, E. (2011). The Fate of Glyphosate in Crop Residues. Soil Sci. Soc. Am. J. 75:553. doi:10.2136/sssaj2010.0105

Singh, B., Farenhorst, A., Gaultier, J., Pennock, D., Degenhardt, D., McQueen, R. (2014). Soil characteristics and herbicide sorption coefficients in 140 soil profiles of two irregular undulating to hummocky terrains of western Canada. Geoderma 232–234:107–116. doi:10.1016/j.geoderma.2014.05.003

Strange-Hansen, R., Holm, P.E., Jacobsen, O.S., Jacobsen, C.S. (2004). Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) in five different types of gravel. Pest Manag. Sci. 60:570–578. doi:10.1002/ps.842

Székacs, A., Darvas, B. (2012). Forty Years with Glyphosate. Hungarian Academy of Sciences: Hungary.

Vereecken, H. (2005). Mobility and leaching of glyphosate: a review. Pest Manag. Sci. 61:1139–1151. doi:10.1002/ps.1122

Villeneuve, A., Larroudé, S., Humbert, J.-F. (2011). Herbicide contamination of freshwater ecosystems: Impact on microbial communities. InTech Open pp. 285–312.

Wang, Y.-J., Zhou, D.-M., Sun, R.-J., Cang, L., Hao, X.-Z. (2006). Cosorption of zinc and glyphosate on two soils with different characteristics. J. Hazard. Mater. 137:76–82. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.032

Wang, Y., Zhou, D., Sun, R. (2005). Effects of phosphate on the adsorption of glyphosate on three different types of Chinese soils. J. Environ. Sci. 17:711–715.

Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B.H.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 Manag. Sci. 58:419–445. doi:10.1002/ps.489

Xu, D., Meyer, S., Gaultier, J., Farenhorst, A., Pennock, D. (2009). Land Use and Riparian Effects on Prairie Wetland Sediment Properties and Herbicide Sorption Coefficients. J. Environ. Qual. 38:1757. doi:10.2134/jeq2008.0357

Yu, Y., Zhou, Q.-X. (2005). Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. Chemosphere 58:811–816. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.064

Zhou, D.-M., Wang, Y.-J., Cang, L., Hao, X.-Z., Luo, X.-S. (2004). Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. Chemosphere 57:1237–1244. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.043

Annexe D

Utilisation de traceurs hydrologiques pour appréhender les transferts et la rétention de pesticides dans les fossés

Contrasted sorption of fluorescent dyes used as proxies to optimize herbicide removal by buffer zones

Jeanne Dollinger*[a], Cécile Dagès[a], Marc Voltz[a]

Soumis à Chemosphere le 26/08/2016 (en review)

1. Introduction

Pesticide losses from croplands via runoff or drainage primarily arise from pesticides sprayed to protect crops from pests and weeds (e.g., Louchart et al., 2001; Tang et al., 2012; Voltz and Louchart, 2001). This non-point source pollution threatens the quality and ecological health of surface water bodies and groundwater. To reduce inputs of pesticides in both surface and groundwater, the implementation of buffer zones is encouraged in cropped catchments (Reichenberger et al., 2007). Common buffer zones, designed to mitigate non-point source pollution, include vegetated ditches, grass buffers, artificial wetlands or riparian buffers (Lacas et al., 2005; Needelman et al., 2007a; Reichenberger et al., 2007). Among all of the buffer zones, ditches play a particularly critical role in pesticide fate within cropped catchments because they are designed to collect runoff and drainage fluxes and rapidly route them to receiving water bodies, bypassing grass strips and riparian buffers (Dollinger et al., 2015). However, despite providing contaminant dispersal pathways because they link cropped fields with water bodies, ditches may also serve as buffer zones to prevent water pollution by pesticides (Dollinger et al., 2015; Herzon and Helenius, 2008; Needelman et al., 2007a). The efficacy of the different buffer zones in retaining pesticides varies according to landscape settings, hydraulic regime and system design (Reichenberger et al., 2007; Stehle et al., 2011).

The mitigation of pesticides in buffer zones involves an array of biogeochemical processes, including sorption, biodegradation or abiotic degradation (photolysis, hydrolysis) (Dollinger et al., 2015). The occurrence and intensity of these processes depend on many factors, such as pesticide properties, hydraulic retention time, water level, vegetation density and sediment or soil biochemistry (Dollinger et al., 2015; Stehle et al., 2011). Evaluating the performance of the different systems for a range of pesticides and varying environmental conditions can be very expensive. Because of their sorption or photolysis properties (Gutowski et al., 2015; Smart and Laidlaw, 1977), fluorescent dyes may be used

to trace the behavior of sorptive and photosensitive micropollutants in buffer zones (e.g., Durst et al., 2013; Lange et al., 2011). Thus, fluorescent dyes may offer an inexpensive alternative for evaluating the mitigation capacities of different buffer zone designs under varying landscape settings and hydraulic regimes (Durst et al., 2013).

Fluorescent dyes such as uranine or sulforhodamine B have historically been used as conservative tracers to investigate water pathways and to estimate residence times in both surface and groundwater systems (Flury and Wai, 2003). However sulforhodamine B and, to a lesser extent, uranine were reported to sorb onto sediments, the vadose zone and aquifer materials with a particular affinity for organic materials (e.g., Kasnavia et al., 1999; Sabatini, 2000; Smart and Laidlaw, 1977). Recently, uranine and sulforhodamine B were used as proxies for herbicides to investigate the mitigation capacity of various buffer zones, including artificial wetlands, forest buffers or drainage ditches (e.g., Lange et al., 2011; Maillard et al., 2016; Passeport et al., 2010). When jointly injected into buffer zones, the herbicides isoproturon or metolachlor exhibited either similar or different recovery rates and transport patterns compared with those of uranine and sulforhodamine B, making a direct comparison difficult (Durst et al., 2013; Lange et al., 2011; Maillard et al., 2016; Passeport et al., 2010). However, uranine and sulforhodamine B experiments were very useful to calibrate micropollutant transport models (e.g., Schuetz et al., 2012).

Calibrating and validating modelling approaches based on fluorescent dye experiments for evaluating the herbicide mitigation capacity of buffer zones under various contexts require a good characterization of the various processes involved in the fate of the fluorescent dyes. For uranine, this characterization includes sorption and photolytic decay, and for sulforhodamine B, this includes only sorption, as both tracers were reported to be stable to biodegradation (Smart and Laidlaw, 1977). The photolytic decay of uranine has been extensively studied (e.g., Gutowski et al., 2015; Smart and Laidlaw, 1977), but the sorption processes of both tracers have rarely been investigated. In this context, the objectives of this study are i) to characterize the sorption processes of uranine and sulforhodamine B on buffer zone materials, i.e., soils, litters and vegetation, ii) to compare the hierarchy of sorption affinity among the materials between the fluorescent dyes and selected herbicides and iii) to evaluate the potential of both fluorescent dyes to represent herbicide behavior in buffer zones. Given the particularly key role of ditches in pesticide fate within a cropped catchment (Dollinger et al., 2015) and the absence of fluorescent dye sorption data for ditch materials, this study focuses on the characterization of sorption processes in ditches.

2. Materials and Methods

2.1. Physico-chemical properties of the fluorescent dyes

The physico-chemical properties of uranine and sulforhodamine B are described in Table C.1. Uranine (UR) is neutral at a pH below 8.7 and is negatively charged above pH 8.7, whereas sulforhodamine B (SRB) is negatively charged over the entire range of environmental pH values. Both tracers have high water solubility and low (SRB) to moderate (UR) hydrophobicity. UR and SRB were supplied by FluoTechnik (Cavaillon, France).

Table C.1: *Physico-chemical properties of the fluorescent dyes uranine (UR) and sulforhodamine B (SRB)*

Properties		Uranine	Sulforhodamine B
Formula[a]		$C_{20}H_{10}Na_2O_5$	$C_{27}H_{30}N_2O_7S_2Na$
Molecular mass[a]	*g mol*$^{-1}$	376.3	580.7
Aqueous solubility at 20°C[b]	*g L*$^{-1}$	25.0	70.0
Log Kow at pH 7[c]		3.9	1.3
pKa$_1$ – pKa$_2$ [c]		8,7– 9,3	1,1 – 2,2
Photolytic decay (*DT50$_{photolysis}$*)[d]	*day*	0.5	34
Hydrolytic decay (*DT50$_{hydrolysis}$*) [d]	*day*	stable	stable
Water-sediment DT50 [g]	*day*	stable	stable
Retention in ditches	*%*	0 [e] – 17 [e]	0 [f] - 32 [e]

*Sources **a**: ChemID - **b**: Sabatini 2000; **c**: chemicalize.org; **d**: Durst et al., 2013; **e**: Lange et al,. 2011; **f**: Laurent et al., 2015; **g**: Smart and Laidlow, 1977*

2.2. Laboratory characterization of uranine and sulforhodamine B sorption processes

2.2.1. Collection and characterization of ditch materials

Soil samples were collected in 15 distinct ditches from 4 sites in France that were characterized by different agricultural, climatic and pedological settings. Soils RO-D1-S to RO-D9-S were collected from the Roujan catchment (Herault, France, 43°30' North 3°19' Est), soils RU-D1-S and RU-D2-S from the Ruiné catchment (Charente, France, 45°49' North, 0°001' Est), soils MO-D1-S and MO-D2-S from the Morcille catchment (Beaujolais, France, 46°16' North 4°65' Est) and soils ME-D1-S and ME-D2-S from the Merle farm (Crau, France, 43°64' North, 5°01' Est). Characteristics of the sites are described in Andrieux et al. (1993), Rabiet et al. (2010), Vernier and Dubernet (1997) and Hajj et al. (2014) for the Roujan, Morcille, Ruiné and Merle sites, respectively. Litters, including dead leaves (RO-DL), hay (RO-Ha) and decaying plant residues (RO-DPR), and plants, including *Rubus fructicosus* (P1), *Arum* (P2) and *Elytrigia* (P3), were collected from ditches in the Roujan catchment. Plants were collected shortly before the experiments and were grown in the greenhouse to maintain freshness for the sorption experiments. The three perennial plant species collected in this study are widespread and ubiquitous in ditch networks from the four sampled catchments. Farm ditches host a wide diversity of terrestrial and wetland plants (Herzon and Helenius, 2008). The plant species selected for this study provide an overview of the main types of vegetation that commonly colonize farm ditches in France. The physico-chemical properties of the soils are described in Table C.2, and the properties of the litters and plants are available in Dollinger et al. (in press).

***Table C.2**: Properties of ditch soils*

Material	ID	Sampling depth	Texture			pH_{H2O}	CEC	OC	P-olsen	N_{TOT}	ρ
			Sand	Silt	Clay						
		cm	*%*	*%*	*%*		*cmol/kg*	*%*	*mg/kg*	*g/kg*	*g/cm³*
Soil Roujan catchment	**RO-D1-S**	0-5	49.60	21.40	29.00	8.07	23.40	4.29	35.00	2630.00	1.05 [a]
	RO-D2-S	0-5	25.40	47.20	27.40	8.22	14.80	1.99	21.00	1640.00	1.14 [a]
	RO-D3-S	0-5	35.80	35.00	29.20	8.34	13.80	5.05	9.00	1360.00	1.37 [a]
	RO-D4-S	0-5	58.50	22.60	18.90	8.30	11.50	1.56	23.00	1320.00	1.25 [a]
	RO-D5-S	0-5	31.90	41.40	26.70	8.46	12.40	1.44	6.00	1000.00	1.31 [a]
	RO-D6-S	0-5	38.40	36.20	25.40	8.34	12.10	1.27	10.00	960.00	1.33 [a]
	RO-D7-S	0-5	48.50	28.30	23.20	8.57	11.60	0.95	15.00	850.00	1.69 [a]
	RO-D8-S	0-5	53.70	25.90	20.40	8.39	11.00	1.49	38.00	1240.00	1.34 [a]
	RO-D9-S	0-7	35.90	39.10	25.00	8.44	12.50	1.58	19.00	1330.00	1.25
Soil Ruiné catchment	**RU-D1-S**	0-10	9.70	54.60	35.70	7.30	23.20	0.54	11.00	570.00	nd
	RU-D2-S	0-10	25.50	42.00	32.50	7.93	26.10	3.88	73.00	3120.00	nd
Soil Morcille catchment	**MO-D1-S**	0-10	77.90	13.90	8.20	6.03	6.34	0.47	142.00	470.00	nd
	MO-D2-S	0-10	7.80	62.60	29.60	6.19	17.60	3.67	144.00	2990.00	nd
Soil Merle farm	**ME-D1-S**	0-2	35.2	41.5	23.3	8.39	9.42	2.52	nd	nd	1.24
	ME-D2-S	0-10	26.5	48.1	25.4	8.43	8.93	1.71	nd	nd	1.26

a: data from Elamri (2013)

2.2.2. Measurement of adsorption and desorption coefficients

Soil samples were air-dried to a target humidity of 10% (w-w) and passed through a 2-mm sieve. Leaves and stems from fresh plants were chopped into 3- to 5-cm fragments immediately prior to performing the batch experiments. Decaying vegetation samples were dried at 30°C to a final humidity of 10% (w-w). Shortly before the experiment, the dead leaves were chopped into 3-cm fragments, and mowing residues were chopped into 3- to 5-cm fragments. The dry weight and final humidity of all materials were determined from the difference of their masses before and after oven drying for 24 h at 105°C.

Solutions with concentrations of 25, 37.5, 50, 250 and 500 µg l^{-1} and 50, 75, 100, 500 and 1000 µg l^{-1} of UR and SRB, respectively, were prepared in a 0.01 M $CaCl_2$ and 200 mg l^{-1} NaN_3 electrolyte solution. Sodium azide was used to prevent potential microbial biodegradation during the batch experiments. For adsorption batch experiments, a fixed volume of 10 ml of each solution was added to the various materials in glass centrifuge tubes with Teflon-lined caps. The solid-to-solution ratios (g ml^{-1}) were 1/5 for soils, 1/10 for litters and 1/10 for plants. The centrifuge tubes were shaken in dark containers to prevent photolysis of UR for 24 h at 23 $\pm$ 2°C before centrifugation at 3000 rpm for 10 min. Aliquots of 1 ml were sampled from the supernatant solutions, and concentrations were quantified using luminescence spectroscopy (Xenius Safas, Monaco, France) according to the method described by Lange et al. (2011). The amounts of dyes in the materials were calculated from the concentration difference between the initial and supernatant solutions. Adsorption isotherms were represented by both linear (Eq. C-1) and Freundlich models (Eq. C-2):

$$C_s = K\mathrm{d}\ C_w \qquad \text{(Equation C-1)}$$

$$C_s = K\mathrm{f}\ C_w^{\,n} \qquad \text{(Equation C-2)}$$

where C_s is the amount of sorbed dye in the material at equilibrium (µg kg^{-1}), C_w is the concentration in the supernatant (µg l^{-1}), Kd is the linear sorption coefficient (l kg^{-1}), and Kf ([$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$]) and n are the Freundlich coefficients.

Desorption batch tests were conducted for all materials in triplicate, except for soils RO-D1-S to RO-D8-S. After 24 h of equilibration with the solution at 250 µg l^{-1} for UR and 500 µg l^{-1} for SRB, the concentration in the supernatant was measured as previously described, and the residual supernatant was removed. Then, an equivalent volume of fresh electrolyte was added, and the tubes were shaken again for 24 h. Five successive desorption steps of 24 h each were performed. For each desorption step, the concentration in the supernatant and the exact volumes of the removed

supernatant and added electrolyte were precisely measured. The amounts of dyes sorbed to each material at each step were calculated by mass balance. Desorption isotherms were described using the Freundlich model (Eq. C-2). Hysteresis between the corresponding adsorption and desorption isotherms was represented by the H parameter (Eq. C-3).

$$H = \frac{n_{des}}{n_{ads}} \quad \text{(Equation C-3)}$$

2.2.3. Measurement of adsorption kinetics

To determine the adsorption kinetics on soils, litters and plants, the 250 µg l^{-1} and 500 µg l^{-1} solutions of UR and SRB, respectively, were equilibrated with soil, litter and fresh plant samples with the same solid-to-liquid ratios as those used for the adsorption batch tests (section 2.2.2), with a shaking speed of 15 rev min^{-1} and equilibration times of 1 min, 30 min, 1 h, 6 h and 24 h. The shaking speed of 15 rev min^{-1} is representative of water turbulence during flood events with relatively high flow rates in ditches (Garon-Boucher, 2003). Kinetic batch tests were conducted in triplicate. Kinetic adsorption isotherms were fitted to the Ho and Mckay model (Eq. C-4) (Ho and Mckay, 1998):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kqe^2} + \frac{1}{qe}t \quad \text{(Equation C-4)}$$

where *qt* is the amount of sorbed dye in the material at time t (mg g^{-1}), *qe* is the amount of sorbed dye in the material at equilibrium (mg g^{-1}), *t* is the time (min) and *k* is the second order adsorption rate constant (g mg^{-1} min^{-1}).

Adsorption kinetics depends on the rate of adsorption processes (*k*) and on the amount of dye sorbed at equilibrium (*qe*). For equivalent *qe*, equilibrium is reached faster for higher *k* values, but for equivalent *k* values, a larger *qe* indicates that equilibrium is reached at a slower rate.

2.2.4. Statistical analyses

Statistical analyses were performed to identify the soil properties explaining the variations in *Kd* across the range of investigated ditch soils. The statistical analyses were performed using version 3.1.0 of the R statistical computing software (R Core Team, 2014). Regression equations between soil properties and the adsorption coefficient *Kd* of both SRB and UR were established with forward and backward stepwise multiple regression analyses (see Eq. C-6 and C-7 in section 3.). The stepwise

multiple regression analyses were performed using the default 'step' function of the R software. The root mean square error of prediction (RMSEP) of the regressions was evaluated by leave-one-out cross validation with the function cvFit of the cvTool package of R software version 3.1.0.

2.3. Selected herbicides

Four herbicides with different physico-chemical properties, i.e., diuron, glyphosate, isoproturon and metolachlor, were selected to compare the sorption processes with UR and SRB. Isoproturon, diuron and metolachlor are moderately to highly hydrophobic, respectively, and have moderate to low water solubility (Table C.3), whereas glyphosate is greatly hydrophilic and has very high water solubility (Table C.3). The four herbicides cover a wide range of the physico-chemical properties of herbicides, enabling an investigation of the generalizability of the use of UR and SRB as herbicide proxies.

Sorption coefficients of glyphosate and diuron were determined in a previous study (Dollinger et al., in press) under equivalent experimental conditions on identical ditch-bed materials, allowing a direct comparison. For isoproturon and metolachlor, the adsorption coefficient values (*Kd*) are available in the literature for the range of ditch materials or can be estimated using pedotransfer functions (Table C.3). However, for these herbicides, the *Kd* values for litters and plants were measured using different methods and on slightly different materials. Moreover, soil *Kd* values were not available for the soils of the investigated ditches and had to be estimated using pedotransfer functions (Table C.3). For isoproturon and metolachlor, a comparison with UR and SRB sorption properties is more indicative than that for diuron and glyphosate.

The Kd_{ads} values for isoproturon reported in Table C.3 were measured on similar litter and plant materials as those used for diuron, glyphosate, UR and SRB. The isoproturon Kd_{ads} values for all soils were estimated from organic matter contents and the pH values reported in Table C.2, using the pedotransfer function reported in Table C.3. The metolachlor adsorption coefficients for soils were estimated from the organic matter contents reported in Table C.2, using the pedotransfer function reported in Table C.3. However, the ditch plant and litter data are lacking; thus, the Kd_{ads} values of fresh switchgrass and switchgrass residues were used as approximate values (Table C.3).

***Table C.3**: Physico-chemical properties of herbicides and parameters of mitigation processes*

		Isoproturon	Diuron	Metolachlor	Glyphosate
Formula [c]		$C_{12}H_{18}N_2O$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	$C_3H_8NO_5P$
log Kow [c]		2.5	2.87	3.05	-3.2
Sw [c]	*mg l^{-1}*	70	42	480	10500
$DT50_{photolysis}$ [c]	*day*	48	43	stable	69
Water-sediment DT50 [c]	*day*	149	48	47.5	74.5
Water DT50 [c]	*day*	40	8.8	9	9.9
Soil Kd	*l kg^{-1}*	[f] Kd = 1.78 + 0.016**OC**$^{1.5}$ – 0.196**pH** ± 0.5	[i] Kd = -1.4 + 3.26**OM** – 0.1**OM**^{2} ± 1.1	[i] Kd = -0.5 + 0.63**OM** ± 0.26	[a] Kd = 24.82 + 7.20**CEC** – 1.31**Clay** ± 7.6
Decayed plant residues Kd	*l kg^{-1}*	[d] 51	[b] 22.44	-	[b] 5.25
Dead leaves Kd	*l kg^{-1}*	[g] 43 - [d] 128	[b] 46.53	-	[b] 4.35
Hay/straw Kd	*l kg^{-1}*	[h] 20.48	[b] 28.62	[e] 15.10	[b] 0.77
Ditch/wetland vegetation Kd	*l kg^{-1}*	[g] 34 - [d] 61	[b] 2.15 – 3.15	[e] 32.90	[b] 0.30 – 2.04
Retention in ditches	*%*	<1 – 34 [j]	3 - 39 [j]	-	-
References		**a**: Dollinger et al., 2015; **b:** Dollinger et al. forthcoming; **c:** FOOTPRINT, 2015; **d:** Garon-Boucher, 2003; **e:** Mersie et al., 2006; **f:** Moeys et al., 2011; **g:** Passeport et al., 2011; **h:** Vallée et al., 2014; **i:** Weber et al., 2004; **j**: Margoum et al. 2003			

2.4. Case study of fluorescent dyes used as proxies of herbicides: calculation of the pesticide retention indicator for intermittently flooded ditches

The pesticide retention capacities of ditches depend on not only the relative affinity of a given pesticide for the available ditch materials (*Kd*) but also the abundance and characteristics of these materials and the hydraulic regime (Dollinger et al., 2015). Sorption coefficients alone are insufficient for characterizing the pesticide sorption capacities of ditch beds because they only provide information regarding the relative affinities of given pesticides to the various materials. Dollinger et al. (in press) proposed the Sorption-induced Pesticide Indicator (SPRI) that is based on a pesticide mass balance equation and integrates the influence of all the above-mentioned factors to evaluate the proportion of pesticides passing through intermittently flooded ditches that is potentially retained by sorption processes. SPRI is calculated from the mass of the different ditch-bed materials and the affinity of the pesticide for these materials (*Kd*) as follows:

$$SPRI\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i}{\sum_{i=1}^{n} M_i\, Kd_i + V} 100 \qquad \text{(Equation C-5)}$$

where M_i is the mass of material i where i is one of the ditch materials [soil (s), decaying (DV) and living vegetation (veg) (g)]; Kd_i is the sorption coefficient of material i and V is the volume of water flowing into the ditch during a flood event (cm^3).

The theory and hypotheses underlying the estimation of pesticide retention in ditches during a flood event with SPRI are detailed in Dollinger et al. (in press). Note that the SPRI calculation is based on the hypothesis that sorption equilibrium is almost instantaneous.

SPRI could not be calculated for all 15 investigated ditches due to a lack of data, especially bulk density data. Thus, SPRI was calculated for only 6 ditches from the Roujan catchment (RO-D1, RO-D2, RO-D3, RO-D4, RO-D5 and RO-D7), which are representative of the diversity of the investigated ditches.

SPRI values for the 6 ditches from the Roujan catchment were calculated for UR and SRB from the experimental adsorption coefficients reported in Table C.3 and the ditch properties and hydraulic conditions reported in Dollinger et al. (in press). Because the values are calculated under identical conditions, the SPRI for UR and SRB could be directly compared with both SPRI values for diuron and glyphosate presented in Dollinger et al. (in press) and the SPRI values for isoproturon and metolachlor calculated for the same ditches and hydraulic conditions with the estimated *Kd* values,

as previously described. The SPRI of the four herbicides were plotted against the SPRI of UR and SRB, which were calculated for water levels of 0.5, 1, 5, 10 and 15 cm.

3. Results and discussion

3.1. Sorption of uranine and sulforhodamine B on ditch materials

Both the linear and Freundlich models were satisfactorily adjusted to the experimental UR and SRB adsorption isotherms (Table C.4). Adsorption coefficients (Kd_{ads}, Kf_{ads}) are highly variable among soils and cover 1 and 2 orders of magnitude for UR and SRB, respectively. The adsorption *Kd* values on soils are approximately 10-fold higher for SRB than for UR, which is consistent with previous studies reporting a strong adsorption of SRB on sediments and weak to null adsorption of UR (Schuetz et al., 2012; Smart and Laidlaw, 1977). The adsorption coefficients for litters are high for both dyes and are less variable than the soil *Kd*, although litters have very different properties (Dollinger et al., in press). For both UR and SRB, the Kd_{ads} values are low for plants and do not greatly vary among plant types (Table C.4).

The high variability of soil Kd_{ads} values is linked to the variation in certain soil properties, including clay content (*clay*), organic carbon content (*OC*) and pH (Eq. C-6 and C-7). The results of the stepwise multiple regression analyses highlight that the variability of SRB soil Kd_{ads} (Kd_{SRB}) values is mainly attributable to the different clay contents and, to a lesser extent, organic carbon contents (Eq. C-6, Table C.2). The two soil properties explain 69% (R^2 = 0.69, $p<0.001$) of the Kd_{SRB} variability with a RMSE of 5.14 l kg^{-1}. This finding is consistent with a previous study reporting a strong sorption of SRB onto mineral surfaces, including alumina and silica (Kasnavia et al., 1999).

$$\boldsymbol{Kd_{SRB}}\ (\text{l kg}^{-1}) = 2.88\ \boldsymbol{clay}\ \textit{(\%)} - 4.76\ \boldsymbol{OC}\ \textit{(\%)} - 31.14 \qquad \text{(Equation C-6)}$$

The variability of UR soil Kd_{ads} (Kd_{UR}) is mainly attributable to the different pH values and organic carbon contents (Eq. C-7, Table C), as evidenced by an R^2 of 0.82 ($p<0.001$) and a RMSE of 1.02 l kg^{-1}. This finding is consistent with the chemical properties of UR, namely, its hydrophobicity and pH-dependent ionization (Table C.1).

$$\boldsymbol{Kd_{UR}}\ (\text{l kg}^{-1}) = 0.63\ \boldsymbol{OC}\ \textit{(\%)} - 3.08\ \boldsymbol{pH} + 26.80 \qquad \text{(Equation C-7)}$$

***Table C.4**: Sorption coefficients of sulforhodamine B and uranine on ditch materials*

Material	Kf_{ads} [$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$]	n_{ads} [-]	R^2 [-]	Kd_{ads} [$l\ kg^{-1}$]	R^2 [-]	Kf_{des} [$\mu g^{(1-n)}\ l^n\ kg^{-1}$]	n_{des} [-]	R^2 [-]	H [-]	k [$g\ mg^{-1}\ min$]	q_e [$mg\ g^{-1}$]
					Sulforhodamine B						
RO-D1-S	63.88	0.75	0.99	17.25	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D2-S	453.00	0.40	0.82	44.01	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D3-S	17.06	1.06	0.99	23.79	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D4-S	122.25	0.64	0.99	16.35	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D5-S	488.62	0.42	0.94	44.00	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D6-S	168.82	0.68	0.96	43.46	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D7-S	21.12	1.01	1.00	22.53	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D8-S	56.53	0.82	1.00	21.32	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D9-S	184.69	0.55	0.97	23.86	0.97	224.81	0.41	0.96	0.74	195.95	$4.9\ 10^{-3}$
RU-D1-S	98.24	0.84	1.00	50.99	1.00	594.14	0.28	1.00	0.34	30.92	$5.2\ 10^{-3}$
RU-D2-S	50.51	0.59	0.97	4.73	0.97	5.91	0.94	0.98	1.59	23.97	$5.3\ 10^{-3}$
MO-D1-S	67.83	0.89	0.99	44.33	0.99	349.08	0.37	0.98	0.42	13.59	$2.5\ 10^{-3}$
MO-D2-S	144.69	0.82	0.99	77.43	0.99	487.65	0.35	0.90	0.43	147.19	$4.5\ 10^{-3}$
ME-D1-S	55.93	0.73	1.00	12.84	0.98	657.57	0.30	0.99	0.41	8.65	$3.9\ 10^{-3}$
ME-D2-S	33.53	0.86	1.00	15.71	1.00	369.84	0.44	1.00	0.51	22.02	$4.4\ 10^{-3}$
RO-DPR	245.16	0.83	0.98	115.13	0.89	nr	nr	nr	nr	7.478	$1.0\ 10^{-2}$
RO-DL	135.79	0.73	0.95	34.57	0.94	nr	nr	nr	nr	2.16	$8.3\ 10^{-3}$
RO-Ha	182.00	0.73	0.93	55.62	0.97	nr	nr	nr	nr	3.47	$1.0\ 10^{-2}$
RO-P1	55.42	0.50	0.74	3.15	0.92	156.84	0.15	0.99	0.33	11.38	$2.7\ 10^{-3}$
RO-P2	50.43	0.42	0.94	1.05	0.45	*	*	*	*	5.46	$9.0\ 10^{-4}$
RO-P3	117.36	0.29	0.69	1.16	0.26	*	*	*	*	3.81	$1.1\ 10^{-3}$

						Uranine					
RO-D1-S	28.11	0.68	0.99	4.99	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D2-S	18.70	0.70	1.00	3.62	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D3-S	2.69	0.99	0.98	2.86	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D4-S	13.41	0.71	0.99	2.86	1.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D5-S	8.36	0.69	1.00	1.43	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D6-S	7.41	0.70	1.00	1.30	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D7-S	6.22	0.68	1.00	0.96	0.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D8-S	15.47	0.65	1.00	2.01	0.98	nd	nd	nd	nd	nd	nd
RO-D9-S	18.46	0.57	1.00	1.56	0.82	99.44	0.23	0.74	0.40	40.97	$4.9\ 10^{-4}$
RU-D1-S	15.87	0.62	1.00	1.92	0.93	5.18	0.79	0.90	1.26	130.45	$6.0\ 10^{-4}$
RU-D2-S	33.88	0.69	1.00	6.56	0.95	88.01	0.46	0.93	0.68	13.64	$1.4\ 10^{-3}$
MO-D1-S	40.54	0.69	0.99	9.69	0.98	99.83	0.41	0.91	0.60	32.42	$1.4\ 10^{-3}$
ME-D1-S	20.66	0.67	1.00	3.28	0.95	413.25	0.03	0.32	0.04	10.07	$1.0\ 10^{-3}$
ME-D2-S	18.88	0.65	1.00	3.39	0.93	184.62	0.06	0.34	0.09	32.83	$9.7\ 10^{-4}$
RO-DPR	79.25	0.84	0.96	37.71	0.89	nr	nr	nr	nr	13.43	$3.8\ 10^{-3}$
RO-DL	261.75	0.63	0.99	59.45	0.94	nr	nr	nr	nr	7.04	$4.3\ 10^{-3}$
RO-Ha	270.85	0.67	0.99	74.43	0.97	nr	nr	nr	nr	13.51	$4.6\ 10^{-3}$
RO-P1	30.02	0.60	0.94	2.83	0.55	174.52	0.198	0.89	0.33	11.98	$8.0\ 10^{-4}$
RO-P2	15.67	0.68	0.99	2.67	0.97	*	*	*	*	27.97	$1.0\ 10^{-3}$
RO-P3	12.60	0.77	0.97	3.59	0.97	*	*	*	*	16.78	$1.1\ 10^{-3}$

*: almost complete desorption after only one desorption step; nr: non-reversible sorption (no significant desorption after five desorption steps); nd: not determined.

The high accuracy of both regressions (Eq. C-6 and C-7) allows their usage as tools to predict the magnitude of sorption coefficients on ditch soils when the pH, clay and organic contents are characterized.

The Ho and Mckay models (Ho and Mckay, 1998) were satisfactorily adjusted to the adsorption kinetic isotherms (Table C.4). For SRB, the adsorption kinetics is slow for litters and plants, with equilibrium reached within 6 h, whereas the adsorption kinetics for soils is faster, with equilibrium reached between 30 min and 1 h for most soils. In contrast, the UR adsorption kinetics is rapid for litters and plants, with equilibrium reached within an hour. The adsorptions kinetics of UR varies greatly among soils, ranging from almost instantaneous sorption (RU-D1-S) to reaching sorption equilibrium between 1 and 6 h. Care must be taken when using kinetic data, as adsorption rates may vary according to the shaking speed and component concentrations. Thus, the values presented in Table C.3 are susceptible to variation, according to the experimental conditions.

Freundlich models were satisfactorily adjusted to the soil desorption isotherms. Desorption hysteresis is commonly considered significant when H is lower than 0.70 (Passeport et al., 2011). Accordingly, the desorption hysteresis was significant in all soils, except for soils RO-D9-S and RU-D2-S for SRB and soils RU-D1-S and RU-D2-S for UR. Except for *Rubus fructicosus* (RO-P1), the Freundlich models could not be adjusted for litters and plants (Table 4). Indeed, no significant desorption was measured after 5 successive desorption steps from litters, and almost complete desorption from plants was recorded after only one desorption step for both UR and SRB.

3.2. Comparison of fluorescent dyes and selected herbicide sorption processes

The hierarchy of sorption affinity is similar for UR and moderately hydrophobic herbicides over the range of ditch materials (Fig. C.1C, C.1E and C.1G). UR exhibits low sorption affinity for plants, low to moderate affinity for soil and high affinity for litters (Table C.4). The same trend is observable for moderately hydrophobic herbicides, such as diuron, isoproturon and metolachlor (Table C.3). For soils, the preferential sorption of UR on soil organic carbon was similarly reported for the herbicides isoproturon, diuron and metolachlor (Eq. C-7, Table C.3). However, the pH-dependent ionization of UR and isoproturon contrasts with the constant neutral form of diuron and metolachlor. The range of pH values across the investigated soils is narrow (Table C.2) and corresponds to the pH range at

which UR is mainly in a neutral form (Table C.1). Thus, an overall good correlation between UR and moderately hydrophobic herbicide Kd_{ads} values is observed for the range of investigated ditch soils (Fig. C.1C, C.1E and C.1G).

The adsorption coefficients of UR over the entire range of ditch materials are better correlated to the adsorption coefficients of diuron (Fig. C.1C) than to those of isoproturon and metolachlor. The greater Kd_{ads} values for plants reported for isoproturon and metolachlor (Table C.2) are partly attributable to data expressed for plant dry weight, whereas Kd_{ads} values for diuron and UR are expressed for plant fresh weight. Indeed, the humidity of the plants used for the batch experiments varied from 63% for *Rubus fructicosa* to 93% for *Arum* sp. When expressed as plant dry weight, the Kd_{ads} values of UR varied from 7 to 34 (l kg^{-1}), which are highly similar to the values reported for isoproturon and metolachlor (Table C.3). Moreover, the Kd_{ads} values for both UR and diuron were measured on the same ditch-bed materials with equivalent methods. However, the pedotransfer functions used to estimate soil Kd_{ads} (Table C.3) of isoproturon and metolachlor are associated with uncertainties. Consequently, soil Kd_{ads} estimated for these herbicides may be slightly biased. Furthermore, Kd_{ads} for litters and plants were measured on different materials using slightly different methods. These factors may explain the greater divergence in Kd_{ads} correlations between UR and isoproturon or metolachlor (Fig. C.1E and C.1G).

Diuron, isoproturon and metolachlor have similar physico-chemical properties (Table C.3), but their sorptive properties differ from one another. The adsorption coefficients of diuron, isoproturon and metolachlor for the range of ditch-bed materials display this disparity (Tables C.3 and C.4). The same trend in the hierarchy of sorption affinity among ditch-bed materials is observable for the 3 hydrophobic herbicides, and UR embodies this sorption hierarchy. Thus, UR, if not providing directly transposable retention values, may be a good proxy of hydrophobic herbicides to rank ditches regarding their sorption capacity.

SRB has a different hierarchy of sorption affinity than that of hydrophobic herbicides (Fig. C.1D, C.1F and C.1H). SRB exhibits low sorption affinity for plants and high affinity for litters, similar to hydrophobic herbicides, but has very high sorption affinity for soils, in contrast to the aforementioned herbicides (Table C.4). Consequently, SRB is not a suitable proxy to rank ditches regarding the sorption capacity of hydrophobic pesticides.

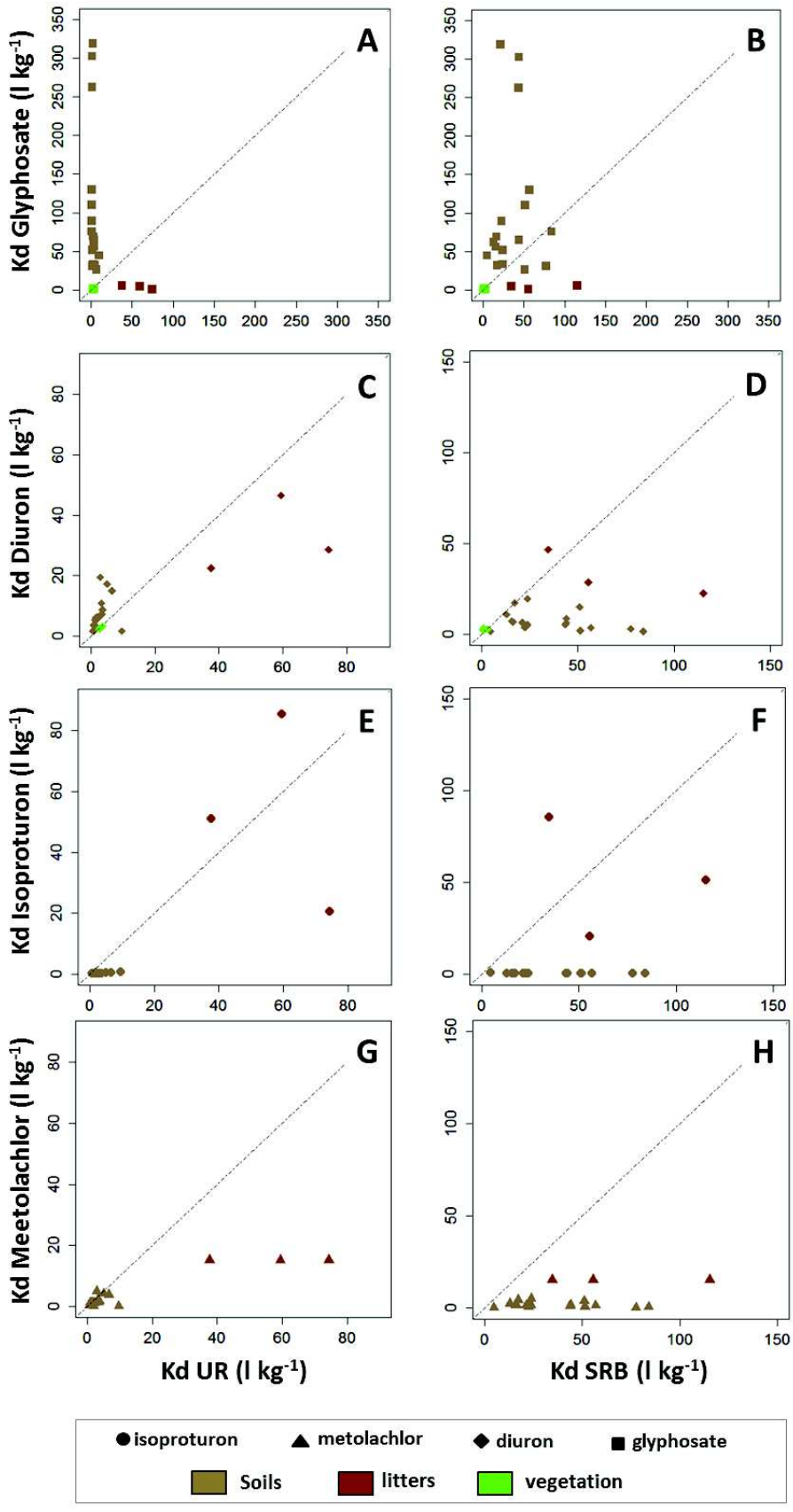


***Figure C.1**: Comparison of sorption coefficients between fluorescent dyes and selected herbicides*

The hierarchy of sorption affinity for SRB is similar to that of glyphosate for soils and plants but differs for litters (Fig. C.1B). Indeed, the sorption affinity of SRB is high for litters, whereas it is very low for glyphosate (Fig. C.1B). For both glyphosate and SRB, clay is the main adsorbent constituent in soils, which explains the overall good correlation of soil Kd_{ads} values (Tables C.3, Eq. C-7). However, the soil Kd_{ads} for SRB is also affected by the organic carbon content and the Kd_{ads} of glyphosate by the cation exchange capacity, which may explain the divergence in the correlation observed for a few soils (Fig. C.1B). Because soil is the main adsorbent of herbicides, especially of glyphosate, in ditches (Dollinger et al., in press), SRB may be a suitable proxy of glyphosate to rank ditches regarding their sorption capacity. Indeed, even if the soil properties influencing the soil *Kd* of SRB and glyphosate slightly differ, both molecules have a similar enhanced affinity for soils with poor organic carbon contents and high clay fractions.

In summary, UR exhibits a similar hierarchy of sorption affinity among ditch-bed materials to that displayed by hydrophobic herbicides, i.e., diuron, isoproturon and metolachlor, and is a suitable proxy to rank the sorption capacity of ditches for this group of pesticides. SRB does not embody the sorption affinity hierarchy of hydrophobic herbicides but does exhibit a similar hierarchy in sorption affinity to the more strongly sorbing herbicide glyphosate.

3.3. Case studies of fluorescent dyes used as proxies of herbicides in buffer zones

The SPRI values of UR computed for 6 ditches from the Roujan catchment characterized by different properties and a 0.5- to 15-cm water level are well correlated to the SPRI values computed under identical conditions for diuron, isoproturon and metolachlor for the same ditches (Fig. C.2A). This finding is consistent with the similar hierarchy of sorption affinity among ditch materials for UR and the moderately hydrophobic herbicides (Fig. C.1C, C.1E and C.1G). The SPRI of SRB is well correlated to the SPRI of the more strongly sorbing glyphosate (Fig. C.2B). This finding is consistent with the equivalent range and the relatively good correlation of SRB and glyphosate sorption coefficients on ditch soils (Fig. C.1B), as soil is the main adsorbent of herbicides in ditches (Dollinger et al., in press).

The SPRI was constructed to estimate the proportion of pesticides retained by sorption in ditches during short flood events for non-varying and low water levels (Dollinger et al., in press). Ditches that are located in highlands, arid, and semi-arid areas, as well as irrigation ditches, are subject to

intermittent flooding. Flood events usually last a few hours, and because of relatively high flow velocities, hydraulic retention times are short, ranging from a few minutes to less than 7 h (Bundschuh et al., 2016; Dollinger et al., 2015; Lange et al., 2011; Stehle et al., 2011). Therefore, given the DT50 values of several days (Table C.3), biotic and abiotic degradation processes of herbicides are very limited, and sorption constitutes the main mitigation process (Dollinger et al., 2015). Biodegradation of UR and SRB and abiotic degradation of SRB are unlikely to be significant in intermittently flooded ditches because their DT50 ranges from 8 to 150 days (Table C.1). However, for a hydraulic retention time of a few hours, photolysis of UR may be more significant than sorption on ditch materials, as evidenced by the low photolysis DT50 (Table C.1), which is not the case for isoproturon, diuron, metolachlor or glyphosate (Table C.3).

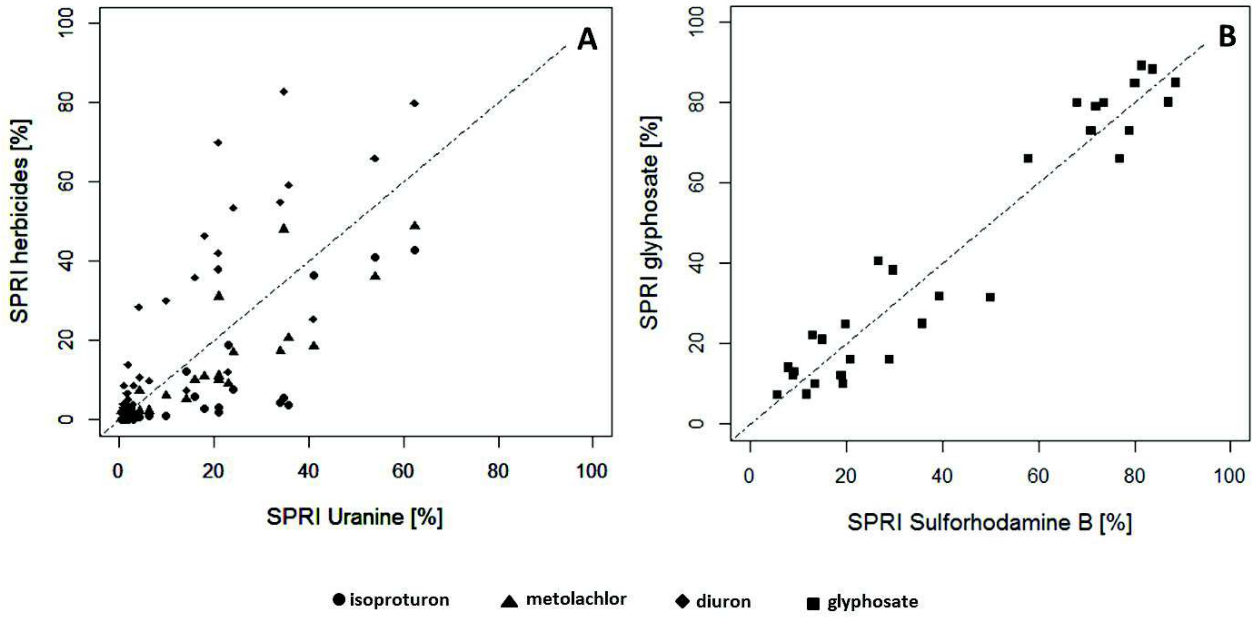


***Figure C.2**: Comparison of the Sorption-induced Pesticide Retention Indicator (SPRI) among fluorescent dyes and selected herbicides*

SPRI can be directly calculated for a range of pesticides when the *Kd* values for the range of ditch materials are characterized or can be estimated using pedotransfer functions. However, SPRI is based on several simplified hypotheses and may require a preliminary calibration before its use for the accurate estimation of ditch retention capacities. Particularly, the hypothesis that sorption equilibrium is almost instantaneous may lead to the overestimation of the potential retention

capacity of ditches, especially for low hydraulic retention times. Indeed, the adsorption of pesticides requires minutes to hours to reach equilibrium (e.g., de Wilde et al., 2008; Dollinger et al., in press; Fernández-Bayo et al., 2008). Given the different sorption kinetic behaviors of UR and SRB (Table C.4), field experimentation with these fluorescent dyes allows the investigation of the effect of non-equilibrium sorption on ditch retention capacity. Moreover, the depth of the soil layer reacting with the water column and the influence of the hydraulic regime are also sensitive parameters that may require preliminary calibration (Dollinger et al., in press). Field experiments of UR and SRB retention in ditches would allow an accurate calibration of these parameters. Once calibrated, the estimated SPRI values of the dyes can provide accurate estimations of mitigation capacities of ditches under varying hydraulic conditions for a wide array of pesticides. Care must be taken when performing field experiments with UR with the aim of calibrating SPRI because when exposed to sunlight, UR may undergo significant photodegradation (Gutowski et al., 2015), which may bias the quantification of the sorption-induced retention. Photolytic decay monitoring should be jointly performed with field characterization of UR retention in ditches to dissociate mitigation attributable either to photolysis or to sorption.

Moreover, infiltration fluxes are likely to occur in vegetated ditches as in other grassed buffer zones (Dollinger et al., 2015; Reichenberger et al., 2007). Root, worm or insect channels as well as rodent galleries create some macroporosity in ditch and grass buffer soil horizons, increasing the infiltration flux magnitude (e.g., Needelman et al., 2007b; Pot et al., 2005; Vaughan et al., 2008). Preferential flow in macropores may lead to the rapid transfer of pesticides under the root zone, with most of the water and associated pesticide fluxes bypassing the soil matrix (Vanderborght et al., 2002). The preferential transfer of pesticides in soils is often associated with non-equilibrium sorption, and the magnitude of non-equilibrium sorption for a given soil greatly varies with rainfall intensity or flood characteristics (e.g., Pot et al., 2005). Due to their different kinetic sorption behaviors (Table 4), SRB and UR offer an inexpensive and interesting opportunity to investigate the effect of non-equilibrium sorption on seepage and retention of herbicides in buffer zone soils using soil column experiments.

4. Conclusion

In this study, we characterized the sorption processes of the hydrological tracers uranine (UR) and sulforhodamine B (SRB) for a diverse range of ditch-bed materials, i.e., soils, litters and vegetation, and compared the hierarchy of sorption affinity among materials between these tracers and selected

herbicides. Both tracers sorbed to all ditch-bed materials but with different affinities. UR exhibited low sorption affinity for plants, low to moderate affinity for soil and high affinity for litters. In contrast, SRB exhibited low sorption affinity for plants, high affinity for litters and very high sorption affinity for soils. The adsorption of UR and SRB was non-reversible for litters and was greatly hysteretic for soils. Moreover, the adsorption kinetics was highly variable among ditch-bed materials with the equilibrium time ranging from a few minutes to approximately 6 h.

The hierarchy of UR sorption affinity among ditch-bed materials was similar to that of the hydrophobic herbicides diuron, isoproturon and metolachlor. SRB did not embody the sorption affinity hierarchy of hydrophobic herbicides but exhibited a similar sorption affinity hierarchy to the more strongly sorbing herbicide glyphosate. Accordingly, the buffering capacity of ditches estimated using the SPRI indicator was equivalent for UR and the hydrophobic pesticides and for SRB and glyphosate. The different sorption properties (adsorption, desorption and kinetics) of both tracers combined with the fact that their behavior in ditches was similar to that of a large range of herbicides make UR and SRB suitable and cost-effective tools to experimentally investigate the effect of variable ditch and flood characteristics on pesticide retention performance.

References

Andrieux, P., Bouzigues, R., Joseph, C., Voltz, M., 1993. Le bassin versant de Roujan: caractéristi ques générales du milieu, Report of the INRA, Montpellier. INRA, Montpellier.

ANSES, 2015. Agritox database.

Bundschuh, M., Elsaesser, D., Stang, C., Schulz, R., 2016. Mitigation of fungicide pollution in detention ponds and vegetated ditches within a vine-growing area in Germany. Ecol. Eng. 89, 121–130. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.12.015

Cran R organization, 2015. R.

de Wilde, T., Mertens, J., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P., Springael, D., 2008. Sorption kinetics and its effects on retention and leaching. Chemosphere 72, 509–516. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.02.053

Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J.S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015a. Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. Agron. Sustain. Dev. 35, 999–1020. doi:10.1007/s13593-015-0301-6

Dollinger, J., Dagès, C., Voltz, M., 2015b. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. Environ. Chem. Lett. 1–15. doi:10.1007/s10311-015-0515-5

Dollinger, J., Dagès, C., Negro, S., Bailly, J.S., Voltz, In Press. Variability of glyphosate and diuron sorption capacities of ditch beds determined using new indicator-based methods. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.168

Durst, R., Imfeld, G., Lange, J., 2013. Transport of pesticides and artificial tracers in vertical-flow lab-scale wetlands. Water Resour. Res. 49, 554–564. doi:10.1002/wrcr.20080

Elamri, Y., 2013. Influence des pratiques d?entretien des fossés agricoles sur leur état de surface et leur infiltrabilité. Université Montpellier 2.

Fernández-Bayo, J.D., Nogales, R., Romero, E., 2008. Evaluation of the Sorption Process for Imidacloprid and Diuron in Eight Agricultural Soils from Southern Europe Using Various Kinetic Models. J. Agric. Food Chem. 56, 5266–5272. doi:10.1021/jf8004349

Flury, M., Wai, N.N., 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. Rev. Geophys. 41, n/a–n/a. doi:10.1029/2001RG000109

FOOTPRINT, 2015. FOOTPRINT PPDB Database.

Garon-Boucher, C., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors de l'écoulement dans les fosses: caractérisation physico-chimique et hydrodynamique.

Gutowski, L., Olsson, O., Lange, J., Kümmerer, K., 2015. Photolytic transformation products and biological stability of the hydrological tracer Uranine. Sci. Total Environ. 533, 446–453. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.002

Hajj, M.E., Baghdadi, N., Belaud, G., Zribi, M., Cheviron, B., Courault, D., Hagolle, O., Charron, F., 2014. Irrigated Grassland Monitoring Using a Time Series of TerraSAR-X and COSMO-SkyMed X-Band SAR Data. Remote Sens. 6, 10002–10032. doi:10.3390/rs61010002

Herzon, I., Helenius, J., 2008. Agricultural drainage ditches, their biological importance and functioning. Biol. Conserv. 141, 1171–1183. doi:10.1016/j.biocon.2008.03.005

Ho, Y.S., Mckay, G., 1998. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. Process Saf. Environ. Prot. 76, 183–191. doi:10.1205/095758298529326

Kasnavia, T., Vu, D., Sabatini, D.A., 1999. Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. Ground Water 37, 376–381. doi:10.1111/j.1745-6584.1999.tb01114.x

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. Agron. Sustain. Dev. 25, 253–266.

Lange, J., Schuetz, T., Gregoire, C., Elsaesser, D., Schulz, R., Passeport, E., Tournebize, J., 2011. Multi-tracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands. Int. J. Environ. Anal. Chem. 91, 768–785. doi:10.1080/03067319.2010.525635

Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide Transport to Surface Waters at Field and Watershed Scales in a Mediterranean Vineyard Area. J. Environ. Qual. 30, 982–991.

Maillard, E., Lange, J., Schreiber, S., Dollinger, J., Herbstritt, B., Millet, M., Imfeld, G., 2016. Dissipation of hydrological tracers and the herbicide S-metolachlor in batch and continuous-flow wetlands. Chemosphere 144, 2489–2496. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.027

Mersie, W., Seybold, C.A., Wu, J., McNamee, C., 2006. Atrazine and Metolachlor Sorption to Switchgrass Residues. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 37, 465–472. doi:10.1080/00103620500449336

Moeys, J., Bergheaud, V., Coquet, Y., 2011. Pedotransfer functions for isoproturon sorption on soils and vadose zone materials. Pest Manag. Sci. 67, 1309–1319. doi:10.1002/ps.2187

Needelman, B.A., Kleinman, P.J.A., Strock, J.S., Allen, A.L., 2007a. Improved management of agricultural drainage ditches for water quality protection: An overview. J. Soil Water Conserv. 62, 171–178.

Needelman, B.A., Ruppert, D.E., Vaughan, R.E., 2007b. The Role of Ditch Soil Formation and Redox Biogeochemistry in Mitigating Nutrient and Pollutant Losses from Agriculture. J. Soil Water Conserv. 62, 207–215.

Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J., 2011. Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer. Environ. Toxicol. Chem. SETAC 30, 1669–1676. doi:10.1002/etc.554

Passeport, E., Tournebize, J., Jankowfsky, S., Prömse, B., Chaumont, C., Coquet, Y., Lange, J., 2010. Artificial Wetland and Forest Buffer Zone: Hydraulic and Tracer Characterization. Vadose Zone J. 9, 73. doi:10.2136/vzj2008.0164

Pot, V., Simůnek, 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. J. Contam. Hydrol. 81, 63–88. doi:10.1016/j.jconhyd.2005.06.013

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. Environ. Pollut. 158, 737–748. doi:10.1016/j.envpol.2009.10.014

Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.-G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. Sci. Total Environ. 384, 1–35. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.046

Sabatini, D.A., 2000. Sorption and Intraparticle Diffusion of Fluorescent Dyes with Consolidated Aquifer Media. Ground Water 38, 651–656. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb02700.x

Schuetz, T., Weiler, M., Lange, J., 2012. Multitracer assessment of wetland succession: Effects on conservative and nonconservative transport processes. Water Resour. Res. 48, n/a–n/a. doi:10.1029/2011WR011292

Smart, P.L., Laidlaw, I.M.S., 1977. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. Water Resour. Res. 13, 15–33. doi:10.1029/WR013i001p00015

Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta-analysis. J. Environ. Qual. 40, 1068–1080. doi:10.2134/jeq2010.0510

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. J. Environ. Sci. 24, 351–361. doi:10.1016/S1001-0742(11)60753-5

Vallée, R., Dousset, S., Billet, D., Benoit, M., 2014. Sorption of selected pesticides on soils, sediment and straw from a constructed agricultural drainage ditch or pond. Environ. Sci. Pollut. Res. 1–11. doi:10.1007/s11356-013-1840-5

Vanderborght, J., Gähwiller, P., Flühler, H., 2002. Identification of Transport Processes in Soil Cores Using Fluorescent Tracers. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 774–787. doi:10.2136/sssaj2002.7740

Vaughan, R.E., Needelman, B.A., Kleinman, P.J.A., Rabenhorst, M.C., 2008. Morphology and Characterization of Ditch Soils at an Atlantic Coastal Plain Farm. Soil Sci. Soc. Am. J. 72, 660. doi:10.2136/sssaj2006.0102

Vernier, F., Dubernet, J.F., 1997. The Ruine watershed: evaluation on four years of experiments. Transf. Process Crop Prot. Prod. Model. Catchments Process. Transf. Prod. Phytosanit. Model. DANS BASSINS VERSANTS 272–276.

Voltz, M., Louchart, X., 2001. Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface.

Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Reinhardt, C.F., 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere 55, 157–166. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.049

Annexe E

Description du modèle FIP-OpenFluid : hypothèses et algorithmes

Modèle FIP : Transfert réactif de pesticides dans les fossés infiltrants

Ce document est une version provisoire de la documentation du modèle FIP, adapté pour la présente thèse.

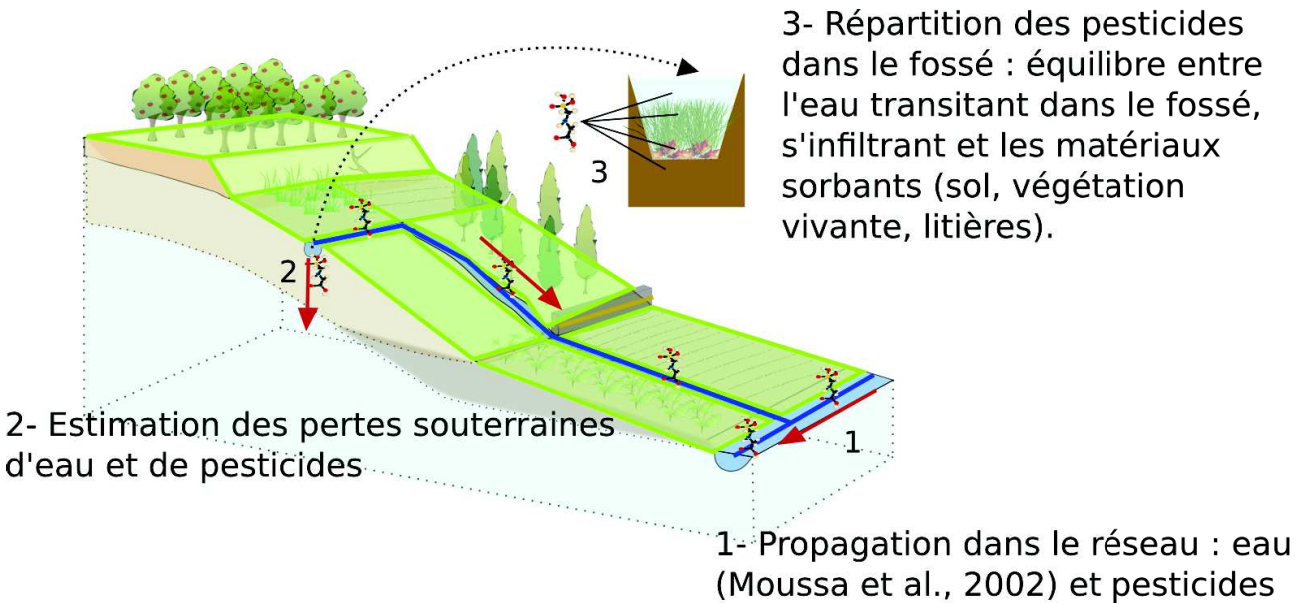
Présentation générale

Le modèle FIP permet de simuler le transport réactif dans les fossés infiltrants. Développé sous la plateforme de modélisation OpenFLUID (Fabre et al., 2010), il résulte du couplage des principaux processus intervenant dans le devenir des pesticides dans les fossés à l'échelle des crues (Fig. 1):

transferts d'eau et de pesticides en surface : le modèle résout l'équation de l'onde cinématique, dans la direction du bief, qui est classiquement utilisée pour modéliser les écoulements d'eaux à la surface du sol et dans les réseaux hydrographiques (Moussa et al., 2002). Les pesticides sont transportés avec cette eau, à la même vitesse et en supposant les mêmes phénomènes de dispersion.

infiltration d'eau et de pesticides à travers le lit et les berges : Les volumes d'eau infiltrés à travers les berges et le lit du fossé sont déterminés à partir d'un métamodèle en fonction de la conductivité à saturation du sol et de la surface mouillée (donc de la hauteur d'eau dans le fossé). Les masses de pesticides infiltrées dépendent du volume infiltré et de la concentration d'eau s'infiltrant, qu'on suppose égale à la concentration à l'équilibre dans le fossé définie ci-dessous.

sorption de pesticides dans le fossé : la concentration dans le fossé résulte d'une mise à l'équilibre des pesticides entre les différents matériaux sorbants (sol du lit et des berges, végétation vivante ou morte, cendres) et l'eau transitant dans le fossé. Pour le sol, comme classiquement admis, on considère que seuls les premiers centimètres (par défaut 2 cm) se mettent à l'équilibre avec l'eau et les autres matériaux sorbants. L'adsorption et la désorption sont modélisées, avec une représentation possible d'une hystérèse si besoin.



Ce modèle simplifié a l'avantage d'être robuste et de reposer sur des hypothèses de transfert raisonnables pour simuler le transport des pesticides dans les fossés. On peut cependant noter deux limites :

• la première est que l'on ne simule pas le devenir de l'eau et des pesticides infiltrés. En conséquence, ce modèle permet de définir un risque, a priori maximal, de contamination des eaux souterraines depuis les fossés, mais ne permet pas d'estimer les masses de pesticides atteignant les eaux souterraines. En contre-partie, on ne simule pas explicitement les phénomènes d'écoulements préférentiels qui peuvent accroître le risque. Ceci constitue une très forte limitation de l'infiltration, et tend donc à minimiser le risque souterrain.

• la seconde est que les processus de dégradation ne sont pas pris en compte. Cette simplification est acceptable pour des molécules ayant un temps de demi-vie significativement supérieur à la durée des événements de crue simulés.

Principes de l'algorithme et formulation mathématique

Les étapes suivantes sont mises en œuvre à l'échelle du fossé élémentaire et chaque pas de temps :

Transfert d'eau

1- Calcul du transfert d'eau dans le fossé, sans prendre en compte l'infiltration, avec calcul d'un débit potentiel (notée Q^*, m³/s) et d'une hauteur d'eau associée (H^*, m).

La propagation dans le réseau est approchée par l'équation de l'onde diffusante (eq. 1), dans la direction du bief, résolue par la solution analytique d'Hayami (eq. 2), en supposant que la célérité C(t) et la diffusivité D(t) sont constants dans le temps et l'absence de condition avale (Moussa et al., 1996).

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -C\left(\frac{\partial Q}{\partial x} - q\right) + D\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial x}\right) \quad \text{(eq. 1)}$$

avec :

- *Q*, le débit (m³/s)

- *q*, les flux latéraux (m²/s) (*q*>0 : apports ; *q*<0 : pertes)

- *C*, la célérité (m/s)

- *D*, la diffusivité (m²/s)

Avec la solution d'Hayami on utilise le produit de convolution suivant :

$$Q(x,t) = Q(x,0) + \int_0^t \left(Q(0,t-\tau) - Q(0,0)\right)\Phi(x,\tau)\,d\tau \quad \text{(eq. 2), avec}$$

$$\Phi(x,\tau) = \sqrt{\frac{k_m Z}{\pi \tau^3}}\exp\left(Z\left(2 - \frac{\tau}{k_m}\right) - \frac{k_m}{\tau}\right) \quad \text{(eq. 3) où}$$

$Z = \frac{C_m x}{4 D_m}$ (eq.4) est un nombre adimensionnel caractérisant la diffusivité de l'écoulement, avec C_m et D_m, les valeurs moyennes de *C* et *D* et

$k_m = \frac{x}{C_m}$ (eq. 5) correspond à la durée de propagation d'une onde de translation simple.

Le débit entrant dans un fossé est la somme des débits en provenance des fossés et des parcelles en amont.

2- Calcul de l'infiltration potentielle (IP, m³/s) sur la section mouillée définie à partir de la hauteur calculée en étape 1 (H^*, m).

L'infiltration potentielle est estimée par un métamodèle défini à partir d'une large gamme de situations de fossés infiltrants telles que décrit dans Dagès et al. (2016) et qui estime le flux d'infiltration moyen (*i,* m/s) sur la section mouillé d'un fossé en fonction de la conductivité à saturation du sol du fossé :

$i = a * Ks + b$ (eq. 6) avec a= 1.58 et b = 1.6e-5

Le débit d'infiltration correspond au flux d'infiltration moyen multiplié par la surface mouillée du bief.

3- Calcul de l'infiltration réelle (IR, m³/s) et du débit en prenant en compte l'infiltration (QR, m³/s) , avec :

$IR = min(Q^*, IP)$ (eq.7) et $QR = Q^* - IR$ (eq. 8)

Ce bilan de masse permet de limiter le terme d'infiltration au volume d'eau disponible dans le bief. En relation avec l'équation de propagation utilisée, le volume d'eau disponible est assimilé au volume d'eau sortant du bief sur le pas de temps.

Transfert de pesticides

4- Calcul du transfert de pesticides, sans prendre en compte l'infiltration et la sorption, avec calcul d'un débit massique potentiel (notée Q_{pop}^*, kg) et d'une concentration associée (C_{pop}^*, kg/m³).

La propagation des pesticides dans le réseau est calquée sur celle de l'eau, selon les équations 1 et 2, mais en remplaçant le débit d'eau (m³/s) par un débit massique (kg/s). Ceci sous-tend une propagation simplifiée des pesticides, avec la même célérité et la même diffusivité que l'eau.

La concentration associée est définie comme étant le rapport entre le débit massique potentiel et le débit d'eau potentiel.

Le débit massique entrant dans un fossé est la somme des débits massiques en provenance des fossés et des parcelles en amont.

5- Calcul des masses de matériaux sorbants en contact avec l'eau (en fonction de la hauteur d'eau dans le fossé) : sol, végétation vivante, végétation morte (tige et feuille), végétation en décomposition, cendres.

Les masses des différents matériaux sont calculées selon les équations 3.1-10 à 3.1-13 détaillées dans le chapitre 3, hormis pour la masse de sol ($M_{mat,sol}$) pour laquelle la portion des parois immergées est également prise en compte (eq. 9). L'épaisseur de sol susceptible de participer à l'équilibre, h_s, est un paramètre de la fonction et peut donc être fixé par l'opérateur. Il est par défaut fixé à 2cm.

$$M_{mat,sol} = (l + h_w(t)) * L * h_s * \rho_{sol} \qquad \text{(eq. 9)}$$

avec :

- l, la largeur du lit du fossé (m)

- h_w, la hauteur d'eau dans le fossé (m)

- L, la longueur du fossé (m)

- ρ_{sol}, la masse volumique du sol (m³/m³)

Le volume d'eau participant à l'équilibre correspond au volume d'eau sortant, s'infiltrant et celui contenu dans l'eau de la couche de sol participant à l'équilibre (eq. 10).

$$V_{eq} = (QR(t) + IR(t)) * dt + (l + h_w(t)) * L * h_s * \theta_s$$ (eq. 10)

6- Calcul de la concentration à l'équilibre dans le fossé, des masses sorbées et exportées, en fonction des différents matériaux sorbants en contact avec le volume d'eau.

Le calcul de la concentration résulte de la combinaison d'une équation de bilan de masse et d'équilibre de sorption. Dans ce modèle nous avons choisi de considérer un modèle linéaire pour l'adsorption et un modèle de freundlich pour la désorption. On suppose qu'on est en adsorption tant que la concentration avant équilibre estimée à l'étape 4 ($C_{pop}^{*}(t)$) est inférieure à la concentration à l'équilibre au pas de temps précédent ($C_{eq}(t-1)$).

En adsorption, linéaire : la concentration à l'équilibre et la masse sorbée dans chacun des matériaux se calculent selon les équations 11 et 12

$$C_{eq} = M_{pop} / (M_{mat} + V_{eq})$$ (eq 11)

$$M_{pop,i} = C_{eq} * Kd_i * M_{mat,i}$$ (eq 12)

avec :

- $M_{pop,i}$ la masse de pesticides sorbés dans le matériau *i* (avec i, sol, cendres, végétation vivante ou morte)

- M_{pop}, la masse totale de pesticides dans le fossé et participant à l'équilibre correspondant à la masse de pesticide sorbés sur l'ensemble des matériaux en début de pas de temps et la masse de pesticides propagée (étape 4).

- $M_{mat,i}$ et M_{mat}, la masse du matériau *i* et la masse totale des matériaux sorbants.

- Kd_i, le coefficient de sorption linéaire du matériau *i*

En désorption, non linéaire : il n'y a pas de solution analytique. La concentration à l'équilibre est calculée avec un schéma numérique basé sur les itérations de Newton. La masse sorbée sur chacun des matériaux est calculée selon l'équation 13 :

$$M_{pop,i} = (C_{eq})_i^n * Kf_i * M_{mat,i} \quad \text{(eq 13)}$$

avec :

- Kf_i et n_i, les coefficients de Freundlich du matériau *i*

La masse exportée ($M_{pop,out}$) est :

$$M_{pop,out} = C_{eq} * QR * dt \quad \text{(eq 14).}$$

Les couplages spatio-temporels

Ce modèle est développé sur la plateforme de modélisation OpenFLUID (Fabre et al., 2010). La boucle temporelle est gérée par le moteur d'OpenFLUID et les boucles spatiales sont gérées dans les fonctions de simulation. Ainsi,

- les étapes 1, 2 et 3 sont rassemblées dans une seule fonction de simulation (transfert d'eau). Elles sont répétées pour chaque fossé de l'amont vers l'aval, en raison

i) de couplages spatiaux forts pour un même processus. On considère en effet que le débit entrant dans un fossé au pas de temps *t* correspond au débit sortant du ou des fossés (et parcelles) amont au même pas de temps

ii) de couplages temporels forts entre processus. Les échanges surface-souterrains jouent à la fois sur les volumes d'eau infiltrés et transférés en surface : le volume infiltré dépend de la hauteur d'eau dans le fossé mais ne peut excéder le volume contenu par le fossé ; le débit de surface dépend des quantités infiltrées.

- les étapes 4, 5, 6 sont également rassemblées dans une seule fonction de simulation (transfert réactif) et sont répétées pour chaque fossé de l'amont vers l'aval, comme pour l'eau, en raison de couplages spatiaux et temporels forts.

Résumé : Les fossés agricoles sont des lieux préférentiels d'écoulement des pesticides à l'échelle du bassin versant depuis les parcelles agricoles vers les masses d'eau avales de surface et souterraines. Du fait de leur capacité de rétention ils sont réputés pouvoir exercer un pouvoir tampon pour limiter la dispersion des pesticides dans l'environnement. Les opérations d'entretien des fossés sont identifiées comme un moyen d'améliorer ce pouvoir tampon. Cependant, la connaissance du pouvoir tampon des fossés en fonction de leurs caractéristiques et de leur entretien est très limitée. L'objectif de ce travail est ainsi de quantifier l'impact des principales pratiques d'entretien sur l'évolution du pouvoir tampon d'une gamme de fossés infiltrants.

La démarche suivie repose sur i) une caractérisation expérimentale de l'effet des principales pratiques d'entretien sur l'évolution des propriétés des fossés, ii) une analyse de l'influence de ces propriétés sur deux processus clé modulant la rétention des herbicides : la sorption et l'infiltration, iii) une exploration numérique, conçue sur la base des expérimentations, de l'effet de chaque pratique sur l'évolution annuelle du pouvoir tampon des fossés. Le dispositif expérimental a combiné des observations in situ à l'échelle du fossé élémentaire sur 3 bassins versants et des expérimentations au laboratoire et a concerné l'étude du comportement de 3 herbicides, glyphosate, diuron et isoproturon.

Les résultats de ce travail ont mis en évidence que les opérations de brûlis, fauche et désherbage chimique améliorent le pouvoir tampon des fossés par rapport à un fossé non-entretenu alors que le curage le détériore. Ils ont aussi permis d'améliorer notre connaissance des prorpiétés et de la variabilité des matériaux formant les fossés, de proposer un nouvel indicateur de la capacité de rétention des fossés et d'évaluer des approches de modélisation de la rétention des pesticides par un bief de fossé infiltrant.

Mots clés : Fossés agricoles, rétention des pesticides, pouvoir tampon, pratiques d'entretien, sorption, infiltration, propriétés des fossés, modélisation, indicateurs.

Abstract: By linking cropped fields to downstream groundwater and surface water bodies, farm ditches constitute preferential pathways for pesticide dispersal at the catchment scale. But thanks to their pesticide retention capacity ditches are known for buffering pesticide non-point source pollutions. Ditch management operations were identified as mean to improve ditch buffering capacities. However, little is known about how pesticide retention capacities of ditches vary as a function of ditch properties and management. Accordingly, the objective of this work is to quantify how pesticide retention capacity in a range of infiltrating ditches evolves subsequently to the main management operations.

The methodology relies on i) an experimental characterization of the main management operation effects on the evolution of ditch properties, ii) an analysis of how these properties influence two key processes regulating herbicides retention: sorption and infiltration, iii) a numerical exploration, based on the previously mentioned experimentations, of each operation effects on the yearly evolution of pesticide retention capacity of ditches. The experimental design combined in situ observations at the reach scale on 3 catchments as well as laboratory experimentations and concerned the behavior of 3 herbicides, glyphosate, diuron and isoproturon.

The results of this works highlighted the fact that burning, mowing and chemical weeding operations increase pesticide retention capacities of the ditches as compared to an unmanaged ditch while dredging deteriorates it. They also allowed us to improve our knowledge on ditch materials properties and variability, to propose a new indicator of ditch retention capacity and to evaluate different modelling approaches of pesticide retention by an infiltrating ditch.

Key words: Farmed ditches, pesticide retention, buffering capacity, management operations, sorption, infiltration, ditch properties, modelling, indicators.