



Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des bassins versants en période de crue

Laurie Boithias

► To cite this version:

Laurie Boithias. Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des bassins versants en période de crue. Hydrologie. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2012. Français. NNT : 2012INPT0022 . tel-04266119

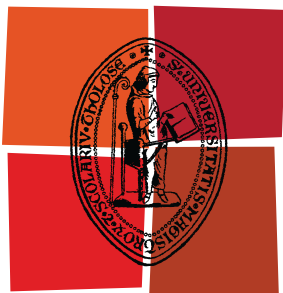
HAL Id: tel-04266119

<https://theses.hal.science/tel-04266119>

Submitted on 31 Oct 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

Présentée et soutenue par :

Laurie BOITHIAS

le : mercredi 4 avril 2012

Titre :

Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des
bassins versants en période de crue

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

ECOLAB UMR 5245

Directeur(s) de Thèse :

José-Miguel SANCHEZ-PEREZ

Sabine SAUVAGE, co-directrice de thèse

Rapporteurs :

Ann VAN GRIENSVEN, rapporteur

Iñaki ANTIGÜEDAD AUZMENDI, rapporteur

Membre(s) du jury :

Ann VAN GRIENSVEN, rapporteur

Iñaki ANTIGÜEDAD AUZMENDI, rapporteur

Hélène BUDZINSKI, examinateur

Ramiro NEVES, examinateur

Jean-Luc PROBST, président du jury

José-Miguel SANCHEZ-PEREZ, directeur de thèse



“Essentially, all models are wrong, but some are useful”

G. E. P. Box and N. R. Draper (1987)

Empirical Model-Building and Response Surfaces, p. 424, Wiley

REMERCIEMENTS

‘Faire une thèse’ était pour moi un projet longuement muri auquel il ne manquait que l’opportunité d’un sujet intéressant dans un cadre enthousiasmant. Sabine Sauvage et José-Miguel Sánchez-Pérez, du laboratoire EcoLab, m’ont proposé et accompagnée sur ce sujet au sein d’un programme européen motivant : merci à eux.

Merci également à tous les participants du projet européen Aguaflash. Ils ont, de près ou de loin, suivi et orienté ce travail. Merci, gracias, obrigada, en particulier à Iñaki Antigüedad, David Brito, Paco Comín, Séverine Jean, Odile Leccia, Francis Macary et Ramiro Neves. J’en profite pour remercier à nouveau l’équipe de Maretec et son accueil à l’IST de Lisbonne, de janvier à mars 2011.

Merci à Georges Merlina pour son temps et l’éclairage patient apporté sur les facéties des pesticides et le K_d des molécules en période de crue.

Many thanks to Raghavan Srinivasan for his invaluable advices and teachings regarding the use of the SWAT model.

Merci aux rapporteurs Ann Van Griensven et Iñaki Antigüedad, ainsi qu’aux membres du jury Hélène Budzinski, Ramiro Neves et Jean-Luc Porbst, d’avoir accepté d’évaluer ces travaux.

Enfin, merci à Hélène Benquet, Caroline Casademont-Gomiero, Virginie Payre, Marie-Jo Tavella et Frédéric Brunet pour leur précieux et minutieux travail de terrain et de laboratoire.

Chers collègues d’EcoLab, merci à tous !

Beaucoup d’autres éléments, parfois moins académiques, contribuent à l’aboutissement d’une thèse : en l’occurrence, des ouvrages non-scientifiques (plein !), des kilomètres à vélo (10000 et une seule rustine), et des sommets (32 cochés) ont ponctué ces deux ans et demi. Et puis il y a les gens.

Merci à Marie-Jo et Annick, qui râlent parce qu’elles sont du Sud mais qui ont le cœur sur la main et sont toujours prêtes à rendre de précieux services.

Merci à Sylvain, sans qui je n’aurais probablement pas eu vent du projet Aguaflash et de sa thèse dans laquelle il ne fallait pas que je m’embarque. Et aussi à Gaëlle, avec qui, si ça se trouve, l’aventure va continuer sous les tropiques arides, et à Laure, qui a choisi les tropiques

humides. Merci à eux qui, en fin de leurs thèses respectives, ont trouvé les bons mots pour faire démarrer la mienne.

Gracias a David, Itsasne, Nadia y Ricardo por la compañía en las reuniones Aguaflash. Gracias a Maite, que es casi de Aguaflash, y por lo menos de SWAT. Obrigada David for your help on MOHID and the nice moments spent in Lisboa. I won't forget the pastéis de nata.

Merci aux copains du labo : Adeline, Adrien, Anton, Aurore, Camille, Caroline, Denis, Désirée, Estelle, Floriane, Fred, Hélène, JB, Noémie, Polo, Roman, Thibault et Virginie, pour leur présence, leurs blagues et leur intérêt à degrés divers pour les vers de terre. Un spécial-merci à Arno, Cyril, Eva, Matthieu et Yannick qui ont fait beaucoup plus qu'animer le bureau 204 et accompagné les promenades à la campagne. Certains ont même corrigé des pages (et des pages) de manuscrit. Christophe, avec qui mes rapports furent aussi variés qu'enrichissants, merci pour tes remarques statistiquement aiguës, et pour tout le reste.

Merci aux copains d'ailleurs, pour leur patience : Alexis, Camille, Dabeul, Elise, Emilia, Emilie, Francesca, François, Guillaume, Juliane, Muriel. Je ne vous ai pas assez vus ces trois dernières années. Merci à Fiona, Sophie et Cécile d'avoir si agréablement partagé le nid à Camille Pujol, et bien plus. Merci à Erwan, toujours présent, et sur les traces de qui je m'appête à partir.

Merci aux parents, qui n'ont jamais tari d'encouragements. Merci à la famille, qui a du mal à comprendre qu'à 29 ans et après huit ans d'études on n'ait toujours pas de 'situation': ça viendra ! Merci aux modernes GPs d'avoir fourni l'internet durant mes expéditions auvergnates. Merci au Nop, compagnon de cordée aussi bien en thèse qu'en altitude, et à Laëtitia, qui nous a surveillés de son regard complice depuis la vallée. Leur présence dans le dernier virage avant la sortie du terrier a été des plus agréables et efficaces. Et bien sûr, n'oublions pas que la montagne est belle !

Merci enfin à Julien : le lapin est sorti du chapeau #12 sous le soleil d'un dimanche de mars. Le monde est vaste et les perspectives sont... belles !

SOMMAIRE

Résumé.....	13
Abstract	14
Liste des tableaux	15
Liste des figures	16
Liste des abréviations	19
Liste des logiciels utilisés.....	22
Introduction	23
1 Contexte général et problématique.....	27
1.1 Généralités sur les pesticides.....	29
1.1.1 Définitions	29
1.1.2 Historique	30
1.1.3 Action des pesticides et classification	31
1.1.4 Marchés mondial, européen, français, régional.....	32
1.1.5 Recommandations institutionnelles et législation en vigueur	34
1.2 Devenir des pesticides dans l'environnement	36
1.2.1 Dégradation des pesticides	37
1.2.2 Transfert vers l'atmosphère.....	39
1.2.3 Transfert vers les eaux de nappe et de surface	39
1.2.4 Transport dans les cours d'eau	40
1.2.5 Facteurs de contrôle du transfert de pesticides.....	41
1.2.5.1 Les facteurs anthropiques.....	41
1.2.5.2 Les facteurs physico-chimiques	42
1.2.5.3 Les facteurs environnementaux.....	43
1.3 Modélisation du transfert de pesticides	44

1.4	Rôle des épisodes de crue.....	46
1.5	Objectifs de la thèse	46
2	Matériel et méthode.....	49
2.1	Site d'étude : le bassin versant de la Save.....	51
2.1.1	Description générale.....	51
2.1.2	Fonctionnement hydrologique du bassin.....	53
2.1.3	Pratiques agricoles.....	55
2.2	Mesures de débit et qualité de l'eau	59
2.2.1	Débit.....	59
2.2.2	Mesures de la qualité de l'eau	59
2.3	Calcul des flux avec le programme Load Estimator (LOADEST)	61
2.4	Approche par modélisation	62
2.4.1	Présentation du modèle SWAT	62
2.4.1.1	Module 'hydrologie'	63
2.4.1.1.1	Dans les HRUs	63
2.4.1.1.2	Dans la rivière	63
2.4.1.2	Module 'matières en suspension'	64
2.4.1.2.1	Dans les HRUs	64
2.4.1.2.2	Dans la rivière	64
2.4.1.3	Module 'nitrates'	64
2.4.1.3.1	Dans les HRUs	64
2.4.1.3.2	Dans la rivière	65
2.4.1.4	Module 'pesticides'	65
2.4.1.4.1	Dans les HRUs	65
2.4.1.4.2	Dans la rivière	69

2.4.2	Données d'entrée du modèle	72
2.4.3	Evaluation des modèles	74
2.4.4	Analyses de sensibilité	75
2.5	Démarche	75
3	Evaluation de la capacité du modèle SWAT à simuler le transfert des pesticides.....	79
3.1	Contexte et objectifs.....	81
3.2	Principaux résultats et discussion.....	82
3.2.1	Analyse préliminaire de l'hydrologie du bassin versant de la Save.....	82
3.2.2	Simulation des pesticides avec SWAT.....	83
3.3	Conclusions	84
3.4	Publication.....	85
4	Modélisation du transfert des phases dissoutes et particulières	97
4.1	Contexte et objectifs.....	99
4.2	Principaux résultats et discussion.....	99
4.2.1	Reconstitution des concentrations journalières de nitrate et de pesticides sur la base des données observées.....	99
4.2.2	Simulation du débit et des nitrates	101
4.2.3	Simulation des matières en suspension et des pesticides	103
4.3	Conclusions	107
4.4	Publication.....	108
5	Influence d'un décalage de la date d'épandage sur la contamination des eaux de surface par les pesticides en période de crue	133
5.1	Contexte et objectifs.....	135
5.2	Principaux résultats et discussion.....	136
5.2.1	Analyse préliminaire des mesures en pesticides	136
5.2.2	Effet de la date d'épandage sur la réponse du modèle	136

5.3	Conclusions	139
5.4	Publication.....	140
6	Caractérisation du coefficient de partition des pesticides dans le bassin de la Save	161
6.1	Contexte et objectifs.....	163
6.2	Principaux résultats et discussion.....	164
6.2.1	Analyse de sensibilité préliminaire	164
6.2.2	Elaboration de l'équation du K_d à l'exutoire de la Save	164
6.3	Conclusions	166
6.4	Publication.....	167
7	Conclusions et perspectives	187
7.1	Conclusion générale	189
7.2	Perspectives	191
	Références bibliographiques	195
	Annexes	211
	Annexe 1 : itinéraires techniques détaillés issus des enquêtes menées dans le cadre du projet européen Aguaflash	213
	Annexe 2 : récapitulatif de la valorisation des travaux de thèse	219

Résumé

Les concentrations élevées en pesticides dans les eaux de surface drainant des bassins versants agricoles sont devenues une préoccupation majeure en Europe depuis une cinquantaine d'années. Les pesticides sont transférés dans l'environnement par différentes voies (le ruissellement de surface et de sub-surface, le flux de nappe), soit en solution soit adsorbés aux particules de sol en suspension dans l'eau. Les eaux de ruissellement et de percolation entraînent avec elles des charges de contaminants dont les concentrations en solution peuvent s'avérer toxiques pour la faune et la flore aquatique et rendre l'eau impropre à la consommation humaine si le réseau de drainage est une source de captage pour l'alimentation en eau potable. Les crues constituent donc des événements hydrologiques de première importance dans la contamination des eaux continentales par les pesticides. Les objectifs de cette thèse ont été de (1) caractériser, à l'aide d'un modèle agro-hydrologique, la dynamique des transferts de pesticides à l'échelle du bassin versant dans une région agricole, notamment en période de crue ; (2) identifier les facteurs de contrôle du transfert de pesticides et (3) améliorer, le cas échéant, les équations formalisées dans le modèle. Deux approches ont été menées de front afin de répondre aux questions posées : l'analyse de données mesurées et modélisées sur le bassin versant agricole de la Save (sud-ouest de la France). Une étude de faisabilité réalisée en préliminaire a montré que le modèle *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT - Arnold et al., 1998) était adapté à la modélisation du transfert de pesticides, dans les phases dissoute et particulaire, à l'échelle du bassin versant. L'hydrologie et les concentrations à l'exutoire des phases dissoute et particulaire (respectivement les nitrates et les matières en suspension) ont été calibrées. Les voies privilégiées de transfert des pesticides en fonction des conditions hydrologiques ont été identifiées. La modélisation a ensuite été mise en œuvre avec des itinéraires techniques plus détaillés en entrée du modèle et des mesures sub-journalières de pesticides en crue. Les différentes voies de transfert des pesticides dans les deux phases, ainsi que leurs facteurs de contrôle environnementaux, ont été étudiés. Deux facteurs de contrôle, respectivement dépendant des pratiques agricoles (la date d'application des pesticides, qui est un facteur anthropique) et intrinsèque aux molécules de pesticides (le coefficient K_d de partition entre phases dissoute et particulaire, qui est un facteur physico-chimique) ont été abordés plus en détail. Le rôle de la typologie du bassin versant sur les transferts est discuté. Des cartes de risque de contamination des eaux de surface par les pesticides sont présentées pour le bassin de la Save. Dans la perspective d'améliorer le formalisme des modèles de transfert des pesticides, une équation qui relie le coefficient K_d au coefficient de distribution octanol/eau K_{ow} et à la concentration en matières en suspension a été proposée.

Abstract

Rising pesticide levels in streams draining intensively managed agricultural land has become a widespread problem throughout Europe in recent decades. Pesticides are transferred into the environment through various pathways (surface and sub-surface runoff, groundwater return flow), either in solution or sorbed onto particles. Runoff and percolating water carry contaminants loads which concentrations in solution may be harmful to terrestrial and aquatic ecosystems rendering water unfit to human consumption if the draining network is a source for drinking water. Floods are hydrological events of major importance in continental waters contamination by pesticides. The objectives of this PhD thesis were (1) to characterise pesticides transfer dynamics at catchment scale in an agricultural area during floods; (2) to identify the factors controlling pesticides transfer and (3) to improve modelling by changing formalism with more suitable equations. Two approaches were set up: analysing both measured and simulated data sets, stemming from the River Save catchment (south-western France). A preliminary feasibility study showed that the *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT - Arnold et al., 1998) was adapted for pesticides transfer modelling in both dissolved and sorbed phases, at catchment scale. Water discharge, dissolved and sorbed phases (respectively nitrate and suspended sediments) were calibrated. Pesticides transfer preferred pathways depending on hydrological conditions were identified. Modelling was then carried on more detailed management practices as input and on sub-daily pesticides concentration measurements during flood events. The various transfer pathways in both phases together with the environmental controlling factors were assessed. At last, two controlling factors, respectively depending on management practices (application date, an anthropogenic factor) and on an intrinsic pesticide molecule property (the partition coefficient K_d which is a physico-chemical factor) were studied. The role of catchment typology was discussed. Surface water contamination risk maps were drawn on Save catchment. In order to improve the formalism of pesticide transfer models, an equation was proposed that relates K_d to the octanol/water partition coefficient K_{ow} and to suspended matter concentration.

Liste des tableaux

Tableau 1. Coefficient de corrélation (R^2) entre les précipitations enregistrées par les 5 stations météorologiques (Castel-Magnoac, Clarac, L'Isle-Jourdain, Lahas et Lannemezan) et (1) le débit mesuré à l'exutoire à Larra (Q) et (2) la fraction de ruissellement de surface calculée (SQ) (2008-2010).	83
Tableau 2. Valeurs calibrées ou calculée (*) pour les principaux paramètres du module « pesticides » dans SWAT.	103
Tableau 3. Indices de qualité des simulations des matières en suspension (MES) et des pesticides (metolachlor et aclonifen) du 1/7/2009 au 30/6/2010.	104
Tableau 4. Liste des principaux paramètres du modèle SWAT et classement en fonction de leur sensibilité sur les variables Débit, MES, NO_3 et pesticides dans les deux phases, d'après l'analyse de sensibilité réalisée avec <i>ArcSWAT Sensitivity Analysis Tool</i> . 1 est le plus sensible et 20 est insensible. La valeur des paramètres calibrés est donnée.	107
Tableau 5. Corrélations entre concentrations observées dissoute et particulaire en metolachlor et aclonifen et délai entre application et crue (11 crues de juillet 2009 à octobre 2010) à l'exutoire du bassin de la Save.	136
Tableau 6. Sensibilité relative moyenne des paramètres SK_{oc} et CK_{oc} sur le flux total moyen annuel à l'exutoire et sur le coefficient $K_d = [\text{particulaire}]/[\text{dissout}]$ moyen annuel à l'exutoire, calculée pour le metolachlor et l'aclonifen sur la période 1998-2010.	164
Tableau 7. Matrice de corrélation entre débit (Q moyen et maximal), concentrations en carbone organique dissout (COD), matières en suspension (MES), carbone organique particulaire (COP) et pH (juillet 2009 – octobre 2010).	165

Liste des figures

Figure 1. Répartition du chiffre d'affaire par région du monde (en millions de dollars) et répartition du marché mondial par catégorie de produits (en millions de dollars) (2010) (Source : Phillips Mc Dougall AgriServices).....	33
Figure 2. Les principaux marchés phytosanitaires (dont herbicides, fongicides et insecticides) en Europe en 2009 (en millions d'euros) (source : ECPA)	33
Figure 3. Tonnage des substances actives (produits de synthèse, cuivre et soufre) vendues en France (en milliers de tonnes) et chiffre d'affaire (en millions d'euros) (2003-2010) (source : UIPP).....	33
Figure 4. Devenir des pesticides et facteurs de contrôle : solubilité (S), constante de Henry (H'), coefficient d'adsorption sur la matière organique (K_{oc}) et facteur de bioaccumulation (BCF) (d'après Linde (1994)).	37
Figure 5. Les processus de transfert des pesticides du champ à la rivière. Les pesticides épandus qui ne sont pas volatilisés percolent de la zone racinaire à l'aquifère, ou sont transférés directement à la rivière par les ruissellements de surface et de sub-surface, ou indirectement par la contribution de la nappe. Ils sont partiellement dégradés dans tous les compartiments traversés.	40
Figure 6. Localisation du bassin versant de la Save (source : Natural Earth et Mansat 2010). 51	
Figure 7. Modèle numérique de terrain (source : BD TOPO R de l'Institut Géographique National) du bassin versant de la Save, localisation de l'exutoire à Larra et des cinq stations de mesure Météo-France.	52
Figure 8. La Save : (a) jonction entre Neste (à gauche) et le ruisseau de la Save (à droite) à Lannemezan, (b) seuil de l'exutoire à Larra, (c) sonde reliée au préleveur automatique à l'exutoire et (d) hydrographe et règle de la Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne à l'exutoire.....	52
Figure 9. Types de sols représentés sur le bassin versant de la Save (source : Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne et Cemagref-ADBx).	53

Figure 10. (a) Précipitations (en mm) mensuelles moyennes enregistrées (1985-2010) dans les cinq stations météorologiques (Lannemezan, Castel-Magnoac, Clarac, Lahas, L'Isle-Jourdain) proches du bassin versant de la Save ; (b) Ecart moyen (en %) des 5 stations par rapport aux moyennes mensuelles interannuelles de juillet 2009 à juin 2010 (source : Météo-France).....	54
Figure 11. (a) Débits ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) moyens mensuel et annuel à la station de mesure de Larra prise comme exutoire de la Save (1965-2011) ; (b) Ecart (en %) des débits de juillet 2009 à juin 2010 par rapport au débit moyen mensuel interannuel (source : Banque Hydro).....	55
Figure 12. Occupation du sol du bassin versant de la Save en 2009 (source : Cemagref-ADBX).	56
Figure 13. Surfaces cultivées sur le bassin versant de la Save : (a) maïs, prairie de fauche et forêt sur le plateau de Lannemezan en tête de bassin, (b) blé et colza en plaine et coteaux à l'aval.....	57
Figure 14. Répartition des 8 pesticides étudiés sur le bassin versant de la Save (dont le metolachlor, l'acelonifén et la trifluralin qui ont été modélisés) en fonction de leur solubilité (mg.L^{-1}) et de leur lipophilie quantifiée par le coefficient de distribution octanol/eau $\log(K_{ow})$ (d'après Tomlin, 2009).	58
Figure 15. Itinéraires techniques simplifiés du maïs, du sorgho et tournesol (source : Cemagref-ADBX).	58
Figure 16. Distribution du modèle SWAT en sous-bassins et HRUs. Les HRUs sont des zones homogènes d'occupation du sol, de pente et de type de sol. La pente est obtenue à partir d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT).	63
Figure 17. Schéma des processus régissant le devenir des pesticides inclus dans le modèle SWAT, dans les phases dissoute (d) et particulaire (p).....	65
Figure 18. Résumé de la démarche suivie dans cette thèse : utilisation des données de terrain (mesures, enquêtes) pour la modélisation.	76
Figure 19. Résumé de la démarche suivie dans cette thèse : utilisation des jeux de données mesurées pour la modélisation.	77

Figure 20. Hydrogramme de la rivière Save à l'exutoire : contributions des ruissellements de surface et de sub-surface, contribution de la nappe, contribution du canal de la Neste (2009-2010).....	82
Figure 21. Reconstitution des données journalières de pesticides avec les programme Loadest : Flux de (a) metolachlor et (b) aclonifen ; Concentration en (c) metolachlor et (d) aclonifen (2008-2010).	101
Figure 22. Bilan hydrologique interannuel (en mm) du bassin versant de la Save (2007-2010) mis en forme avec le programme SWAT Check.....	102
Figure 23. Concentrations (mg.L^{-1}) observées et simulées de matières en suspension (MES) à l'exutoire de la Save (2009-2010).	104
Figure 24. Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) observées et simulées de (a) metolachlor et (b) aclonifen à l'exutoire de la Save (2009-2010).	105
Figure 25. Devenir des pesticides (metolachlor et aclonifen) : dégradation et transfert dans les différentes voies (simulation sur 2009-2010).....	106
Figure 26. Cartes (a) des débits simulés (mm et $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), (b) des flux et des concentrations en nitrate (kg.ha^{-1} et mg.L^{-1}) et (c) des flux et des concentrations en matières en suspension (kg.ha^{-1} et mg.L^{-1}) sur le bassin versant de la Save pour la crue du 5 mai 2010.....	138
Figure 27. Cartes de flux (mg.ha^{-1}) et de concentration (mg.L^{-1}) en pesticides (a) metolachlor « -15 jours », (b) metolachlor « +15 jours », (c) aclonifen « -15 jours » et (d) aclonifen « +15 jours » sur le bassin versant de la Save pour la crue du 5 mai 2010.	139

Liste des abréviations

AEAG	Agence de l'Eau Adour-Garonne
ALPHA_BF	Baseflow factor (constante de récession)
AMLE	Adjusted Maximum Likelihood Estimation
CACG	Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne
CGDD	Commissariat Général au Développement Durable
CK _{oc}	Coefficient d'adsorption sur les MES de la rivière dans SWAT
COD	Carbone Organique Dissout (voir DOC)
COP	Carbone Organique Particulaire (voir POC)
DDT	DichloroDiphenylTrichloroethane
DEA	DeEthylAtrazine
DOC	Dissolved Organic Carbon (voir COD)
DT50	Demi-vie
EC	European Community
ECHA	European CHemicals Agency
ECPA	European Crop Protection Association
E _{NS}	Nash and Sutcliffe Efficiency
FAO	Food and Agriculture Organisation
FEDER	Fonds Européen de DEveloppement Régional
GUS	Groundwater Ubiquity Score
HRU	Hydrological Response Unit
IFEN	Institut Français de l'Environnement

IGN	Institut Géographique National
K_d	Coefficient de partition entre phase dissoute et particulaire
K_{oc}	Coefficient d'adsorption sur la matière organique
K_{ow}	Coefficient de distribution octanol/eau
LAI	Leaf Area Index (indice foliaire)
MES	Matières En Suspension (voir TSM)
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NTU	Nephelometric Turbidity Units
MUSLE	Modified Universal Soil Loss Equation
OMS	Organisation Mondiale de la Santé (voir WHO)
OQ	Objectif de Qualité
PBIAS	Percentage of BIAS
PHU	Potential Heat Unit
PNEC	Concentration Prédite Sans Effet (<i>en anglais</i>)
POC	Particulate Organic Carbon (voir COP)
POPs	Polluants Organiques Persistants
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
SDAGE	Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux
SK_{oc}	Coefficient d'adsorption sur la matière organique du sol dans SWAT
SWAT	Soil and Water Assessment Tool
SWAT-CUP	SWAT-Calibration and Uncertainty Programs
TSM	Total Sediment Matter (voir MES)

UIPP	Union des Industries de la protection des plantes
WHO	World Health Organisation (voir OMS)

Liste des logiciels utilisés

Les travaux de cette thèse ont fait appel à plusieurs codes de calculs :

SWAT 2009	Exécutable	http://swatmodel.tamu.edu/software/swat-model
ArcSWAT*	Interface	http://swatmodel.tamu.edu/software/arcsbat
SWATeDitor	Interface	http://swatmodel.tamu.edu/software/arcsbat
SWAT-CUP (SUF12)	Autocalibration	http://www.eawag.ch/forschung/siam/software/swat/index
Baseflow Program	Séparation d'hydrogrammes	http://swatmodel.tamu.edu/software/baseflow-filter-program
Potential Heat Unit (PHU) Program	Calcul des 'degrés- jour' nécessaires à la maturité des cultures	http://swatmodel.tamu.edu/software/potential-heat-unit-program
SWAT Check	Vision d'ensemble des sorties de SWAT	http://swatmodel.tamu.edu/software/swat-check
Loadest	Estimation automatisée des flux à partir des concentrations et des débits	http://water.usgs.gov/software/loadest/

*Seul programme utilisé dont la licence est payante et non libre

Introduction

Les concentrations élevées en pesticides détectées dans les eaux de surface drainant des bassins versants agricoles sont devenues une préoccupation majeure en Europe depuis une cinquantaine d'années. L'agriculture intensive est connue pour détériorer les sols et la qualité des eaux de surface et de nappe, en provoquant l'érosion des sols et la contamination de l'eau (Soulsby et al., 2001; Zalidis et al., 2002; Probst et al., 2005; Quansah et al., 2008; Zeiger et Fohrer, 2009). Les excès de pesticides non dégradés sont transférés dans l'environnement par différentes voies (le ruissellement de surface et de sub-surface, le flux de nappe), soit en solution soit adsorbés aux particules de sol en suspension dans l'eau. Les eaux de ruissellement et de percolation entraînent avec elles des charges de contaminants dont les concentrations en solution peuvent s'avérer toxiques pour la faune et la flore aquatique (Cuppen et al., 2000; Van den Brink et al., 2000; Becker et al., 2009; Niemi et al., 2009; Polard et al., 2011) et rendre l'eau impropre à la consommation humaine si le réseau de drainage (naturel ou anthropique) constitue une source de captage pour l'alimentation en eau potable. Les événements pluvieux et les crues résultantes constituent donc des événements hydrologiques de première importance dans la contamination des eaux continentales par les pesticides (Lewan et al., 2009; Taghavi et al., 2010, 2011).

En Europe, plusieurs Directives présentent les pesticides comme des substances dangereuses (EC, 2000, 2006a). Les concentrations en pesticides dans les eaux de surface ne doivent pas dépasser $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide individuellement et $0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides en présence (EC, 1998). Le bassin hydrologique a été adopté comme unité de gestion du territoire et il a été demandé à la communauté scientifique de développer des outils à cette échelle spatiale, tels que la modélisation, qui permettent d'identifier les sources de contaminants et leur flux résultants dans les eaux de surface.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet européen Aguaflash (<http://www.aguaflash-sudoe.eu/>), financé par des fonds FEDER et réunissant six équipes de recherche françaises, espagnoles et portugaises. Son objectif est de concevoir un outil transposable sur l'ensemble du territoire sud-ouest européen, qui permette de déterminer les risques de dégradation de la qualité des eaux dans les bassins versants agricoles durant les épisodes de crues.

La présente thèse s'intéresse aux mécanismes qui régissent le transfert des pesticides du champ à la rivière, notamment en période de crue, par une approche couplant mesures *in situ* et modélisation agro-environnementale à l'échelle des bassins versants. Elle est organisée selon sept chapitres :

Le chapitre 1, qui s'appuie sur une revue bibliographique, précise le contexte général de cette étude et définit la problématique et les questions scientifiques auxquelles ce mémoire répond.

Le chapitre 2 détaille l'ensemble des méthodologies utilisées et décrit les dispositifs expérimentaux de mesures et d'analyses. Les processus mis en équation dans le modèle numérique, dont le choix a été préalablement justifié, sont détaillés.

Le chapitre 3 est une étude de faisabilité, qui vise à montrer que le modèle *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT - Arnold et al., 1998) est adapté à la modélisation du transfert de pesticides, dans les phases dissoute et particulaire, à l'échelle du bassin versant et dans le contexte agricole du sud-ouest de la France, en l'occurrence le bassin versant de la Save. Elle utilise des itinéraires techniques simplifiés en entrée et les données de simulation des pesticides à l'exutoire sont comparées à un jeu de mesures de pesticides dont le pas de temps en crue est journalier, collectées de mars 2008 à mars 2009 dans le cadre de la thèse de Lobat Taghavi (Taghavi, 2010) à l'exutoire du bassin. Ces premiers résultats de modélisation mettent également en lumière les facteurs environnementaux qui contrôlent le transfert de pesticides à l'échelle des bassins versants. Ils sont présentés sous la forme d'un article publié dans le *Journal of Hazardous Materials*.

Le chapitre 4 décrit la calibration et la validation du modèle pour la simulation du débit et des phases dissoutes (nitrate, pesticide dans la phase dissoute) et particulières (matières en suspension, pesticide dans la phase particulaire) sur des jeux de données plus précis que l'étude de faisabilité précédente, établis dans le cadre du projet européen Aguaflash. Les itinéraires techniques en entrée du modèle sont plus détaillés et les mesures de pesticides en crue sont des mesures sub-journalières. Ces données ont été prélevées de juillet 2009 à juin 2010 à l'exutoire de la Save. Les différentes voies de transfert des pesticides dans les deux phases, ainsi que leurs facteurs de contrôle, ont été étudiés. La calibration de la phase dissoute a été rédigée sous la forme d'un article accepté par le *Journal of Environmental Quality*.

Le chapitre 5 s'intéresse à la date d'application des pesticides, qui constitue un facteur anthropique de contrôle du transfert. Il étudie, grâce à la modélisation du bassin avec SWAT,

la dynamique à l'exutoire de deux molécules de pesticides de propriétés physico-chimiques éloignées, en fonction de la date d'application. Il met en évidence l'incertitude existante sur le paramètre d'entrée 'date'. Des cartes de risque de contamination des eaux de surface par les pesticides sont présentées pour le bassin versant de la Save.

Le chapitre 6 s'intéresse au coefficient K_d de partition entre phases dissoute et particulaire pour un pesticide donné. Le K_d conditionne la disponibilité et le transport des pesticides dans les hydrosystèmes. Une relation, adaptée au bassin versant de la Save, est établie qui relie K_d au coefficient de partage octanol/eau K_{ow} , qui est un facteur physico-chimique, avec la concentration en matières en suspension.

Enfin, le chapitre 7 réunit les conclusions des travaux de cette thèse, ainsi que les perspectives qui en découlent.

1 Contexte général et problématique

Ce chapitre vise à définir la notion de pesticide, et à dresser le cadre commercial et législatif de leur utilisation en Europe, et plus particulièrement en France. Il s'intéresse ensuite à leur devenir dans l'environnement, à partir d'une revue bibliographique qui présente notamment les facteurs qui contrôlent leur transfert. Enfin, le contexte scientifique et les objectifs de cette thèse sont détaillés.

1.1 Généralités sur les pesticides

1.1.1 Définitions

Le mot ‘pesticide’ vient du latin *pestis* (peste, fléau) et *caedere* (tuer). L’Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l’Organisation des Nations Unies pour l’Alimentation et l’Agriculture (ou Food and Agriculture Organisation – FAO) entendent par ‘pesticide’ toute substance destinée à prévenir, détruire, attirer, repousser ou combattre tout élément nuisible y compris toute espèce indésirable de plantes ou d’insectes pendant la production, le stockage, le transport, la distribution et la préparation d'aliments, de denrées agricoles ou de produits pour l'alimentation animale, ou pouvant être appliquée aux animaux pour les débarrasser d'ectoparasites. Ce terme englobe les substances utilisées comme régulateurs de la croissance végétale, défoliants, exciccateurs, agents d'ébourgeonnement ou inhibiteurs de germination, ainsi que les substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour protéger la production contre toute détérioration pendant le stockage et le transport (FAO et OMS, 1997).

Le terme ‘phytopharmaceutique’ est défini, en 1991, par la directive européenne concernant la mise sur le marché des produits destinés à la protection des productions agricoles (EC, 1991a) : les substances phytopharmaceutiques sont les substances actives ou les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont destinées à :

- protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action ;
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu’il ne s’agisse pas de substances nutritives (par exemple, les régulateurs de croissance) ;
- assurer la conservation des produits végétaux ;
- détruire les végétaux indésirables ;
- détruire les parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.

La même directive définit les résidus de produits phytopharmaceutiques comme étant une ou plusieurs substances présentes dans ou sur des végétaux ou produits d’origine végétale, des produits comestibles d’origine animale, ou ailleurs dans l’environnement, et constituant le

reliquat de l'emploi d'un produit phytopharmaceutique, y compris leur métabolites et produits issus de la dégradation ou de la réaction.

1.1.2 Historique

Depuis l'apparition de l'agriculture au Néolithique, de nombreux procédés ont été expérimentés et développés afin de contrer les compétiteurs des espèces cultivées. La lutte contre les nuisibles des cultures et des stocks se fit d'abord par des procédés physiques et manuels, puis par des méthodes chimiques. Homère et Pline l'Ancien relatent respectivement les fumigations soufrées et l'usage de l'arsenic comme insecticide. En 1763, l'emploi de jus de tabac sur des pêchers infestés de pucerons donne le premier résultat convaincant d'un traitement organique sur une culture. Jusqu'au début du XX^e siècle, les produits phytosanitaires et de protection des semences sont essentiellement des dérivés minéraux (par exemple l'arsenic contre le doryphore de la pomme de terre aux Etats-Unis, sulfate de cuivre contre le mildiou de la vigne en France) ou végétaux (roténone issue des racines de *Derris* malaisien ou *Lonchocarpus* américain, pyrèthre issue des fleurs de chrysanthème). A partir de 1931 apparaissent des pesticides organiques de synthèse, tels que les organochlorés, dont le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). Des formulations très lipophiles, difficilement dégradables, sont recherchées afin que le pesticide puisse franchir les barrières lipidiques des organismes (cuticule des plantes, chitine des insectes et des champignons). Ces pesticides lipophiles s'accumulent dans les tissus riches en lipide des Animaux (dont l'Homme) et polluent durablement les sites traités. Les organophosphorés, plus toxiques et donc d'action plus rapide, mais plus rapidement dégradés, ont été ensuite promus (malathion en 1950). Puis des pesticides plus spécifiques et moins lipophiles furent élaborés (glyphosate, ammonia quaternaires...), en copiant des pesticides d'origine végétale (pyréthrinoides, 1974), ou en stimulant les défenses naturelles des plantes (phoséthyl-aluminium, 1977). Des produits spécifiques impliquant une connaissance poussée de la physiologie du ravageur ou de sa cible sont désormais mis sur le marché (Tissut et al., 2006).

Ces produits, biocides par essence, sont appliqués sous forme solide (épandus en pré-semis ou en pré-levée sur sol nu, les granulés diffusent lentement dans le sol. Les substances actives peuvent être incluses dans des microcapsules poreuses de polymères et sont dispersées en suspension dans l'eau), sous forme liquide ou émulsifiable (épandus en post-levée, à des

stades déterminés le plus souvent par le nombre de feuilles des plants) ou sous forme enrobée (les semences sont enrobées de fongicides ou d'insecticides pour les préserver des nuisibles durant le stockage et après le semis). Tout ou partie des principes actifs ainsi libérés atteint donc le sol. Les polluants de l'eau se répartissent suivant leurs caractéristiques physico-chimiques, dissout (phase dissoute) ou adsorbés aux particules solides (phase particulaire) (Koelmans et al., 1997; Crane, 2003; Chefetz et al., 2004; Weber et al., 2004). Les molécules sont ensuite transférées vers les eaux de nappe et de surface, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, demi-vie, etc.), des événements météorologiques (occurrence et intensité de la pluie), de la structure et de la texture des sols traités, et des pratiques culturales en vigueur dans la zone concernée (labour, irrigation, etc.).

1.1.3 Action des pesticides et classification

L'action des pesticides peut être directe - par destruction de l'élément nuisible - ou indirecte, par réduction des capacités de reproduction des insectes par exemple, ou en pénétrant d'abord la plante-hôte, qui élimine ensuite les bactéries nuisibles. Ces pesticides à action indirecte sont dits aussi *systemiques*. Les pesticides sont classés selon leur cible : en plus des herbicides, insecticides et fongicides, bien connus, il existe les acaricides (contre les acariens), les corvicides (contre les oiseaux), les molluscicides (contre les limaces), les nématicides (contre les nématodes), les rodenticides (contre les rongeurs), les taupicides (contre les taupes), etc.

Les herbicides éliminent les adventices des cultures, qui peuvent diminuer les rendements par compétition d'utilisation des ressources (eau, éléments nutritifs, lumière, espace) ou par excrétion de phytotoxines. Selon les molécules, ils inhibent : la photosynthèse (atrazine, terbutylazine, isoproturon), la division cellulaire (trifluralin, pendimethaline), la synthèse des lipides (famille des cyclohexanediones), la synthèse de la cellulose (chlorotiamide), la synthèse des acides aminés (glyphosate) (Record, 1965; Gunsolus et Curran, 1999).

Les insecticides sont des substances actives organiques de synthèse utilisées pour éliminer le ravageur ou l'empêcher de se reproduire. Les substances minérales et les molécules organiques d'origine naturelle ne sont que d'un usage marginal, utilisées en association (roténone et dérivés de la nicotine) ou dans le cadre de l'agriculture biologique. Les organochlorés, qui représentaient le plus grand danger de bioaccumulation à l'échelle individuelle et de bioamplification à l'échelle de la chaîne trophique, ont été interdits au début

des années 1970 dans les pays développés et leur usage remplacé par celui des organophosphorés (malathion, diméthoate), des carbamates (aldicarbe, carbofuran) et des pyréthriinoïdes de synthèse. Ils peuvent agir comme neurotoxiques, régulateurs de croissance, ou inhibiteurs de respiration cellulaire (Aamlid et al., 2007; James et al., 2008; DeMicco et al., 2010).

Les fongicides ciblent différents champignons pouvant infester les cultures à différents stades de développement, ainsi que les semences et les récoltes durant les phases de stockage. Les maladies cryptogamiques (mildiou de la pomme de terre et de la vigne, charbons et rouilles) sont enrayées par les carbamates (carbendazine, mancozèbe), les triazoles (bromuconazole, triconazole), les dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozone) et les dicarboximides (folpel, iprodione). Ils inhibent la respiration (silthiofame), la division cellulaire (benomyl), la synthèse des acides aminés et des protéines (cypronidil), ou altèrent le métabolisme des glucides (fludioxinil) (Fairbanks et al., 2002; Dane et Dalqıç, 2005).

1.1.4 Marchés mondial, européen, français, régional

Le marché mondial des pesticides (environ 30 millions d'euros par an) est stable depuis 2003. 28% du chiffre d'affaire mondial est réalisé en Europe (Figure 1). En 2009 la France représentait le plus important marché européen (Figure 2). Ramenée à la surface agricole utilisée, la consommation à l'hectare y est également la plus élevée d'Europe, à égalité avec l'Allemagne (source : Eurostats), mais ces statistiques sont à prendre avec précaution car il n'y a aucune indication sur la nature des substances utilisées (une molécule plus toxique est utilisée en moindre quantité pour un résultat équivalent). En 2010, les herbicides ont représenté 45% du marché mondial des pesticides (41% en France) (UIPP, 2011). Leur usage permet de maintenir les sols nus durant l'inter-culture, en prévision des semis à venir. En plus de leur utilisation agricole, les herbicides sont employés par les collectivités, les administrations et les grandes entreprises gestionnaires des grandes infrastructures routières et ferroviaires, et par les particuliers (<10% en 2003) (Miquel, 2003).

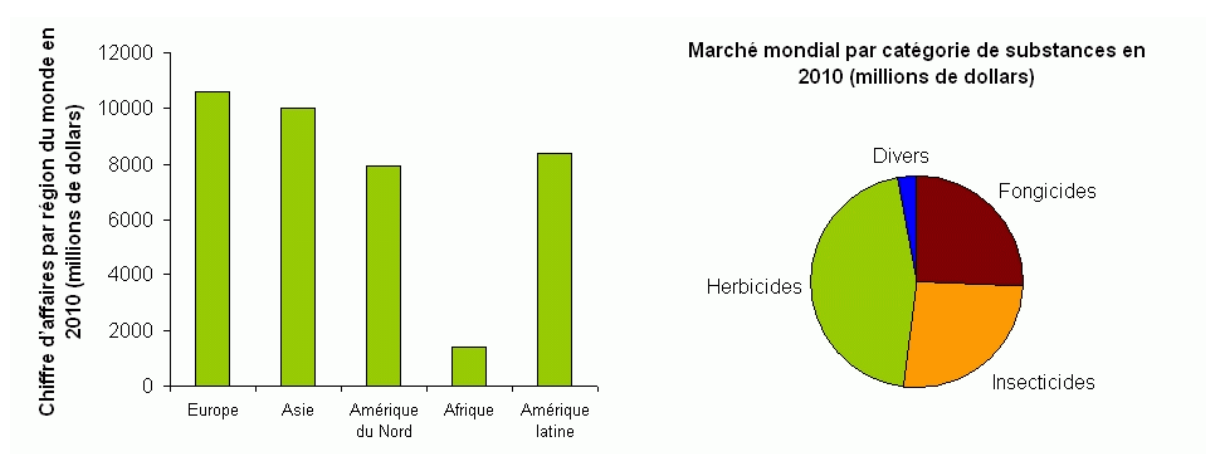


Figure 1. Répartition du chiffre d'affaire par région du monde (en millions de dollars) et répartition du marché mondial par catégorie de produits (en millions de dollars) (2010) (Source : Phillips Mc Dougall AgriServices)

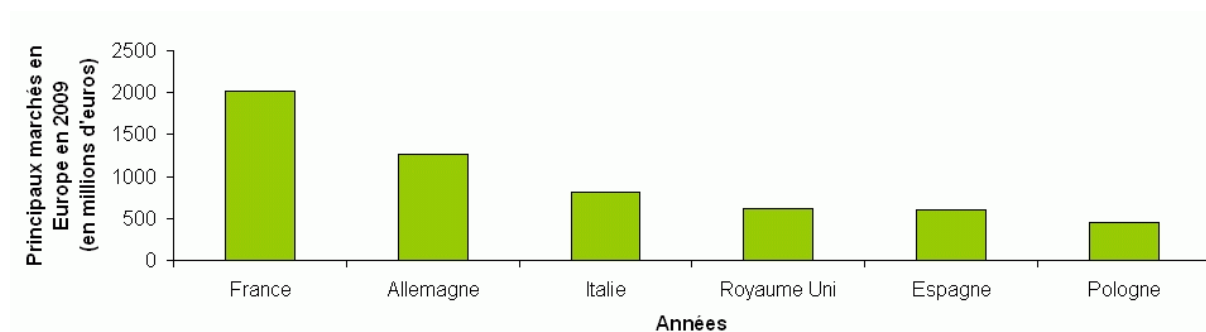


Figure 2. Les principaux marchés phytosanitaires (dont herbicides, fongicides et insecticides) en Europe en 2009 (en millions d'euros) (source : ECPA)

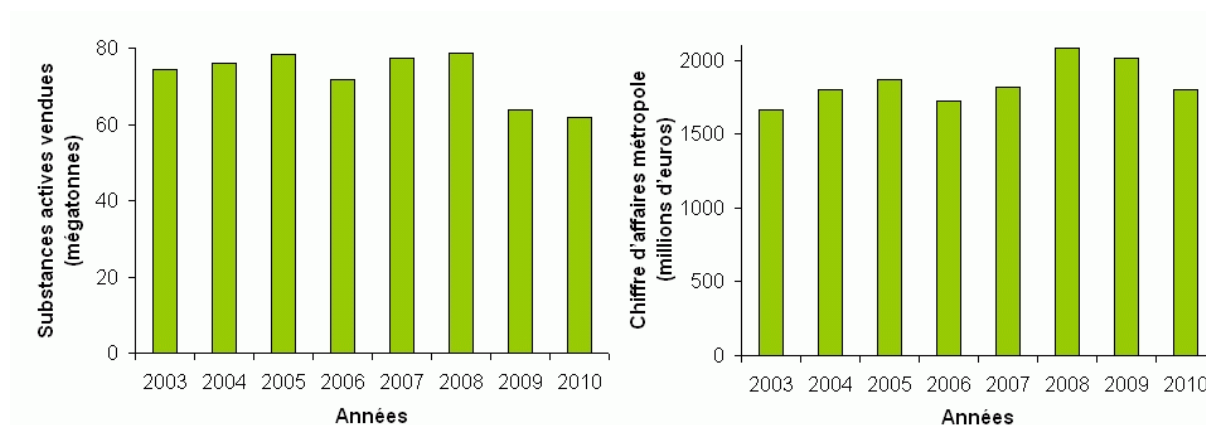


Figure 3. Tonnage des substances actives (produits de synthèse, cuivre et soufre) vendues en France (en milliers de tonnes) et chiffre d'affaire (en millions d'euros) (2003-2010) (source : UIPP)

La France, premier consommateur de pesticides en Europe, est également le premier producteur agricole d'Europe, et notamment de maïs, dont la culture intensive est très demandeuse en herbicides. Le sud-ouest de la France (Aquitaine et Midi-Pyrénées) représente

12% de la surface agricole utile nationale mais concentre un tiers de la surface cultivée de maïs en France et un tiers de la production de maïs grain (source : Agreste 2011).

La Figure 3 montre le tonnage des substances vendues et le chiffre d'affaire correspondant entre 2003 et 2010. Les conditions climatiques sont les premières raisons de variation de consommation de pesticides. Une température élevée augmente la pression de l'entomofaune. Une humidité élevée favorise le développement fongique alors qu'un ensoleillement élevé favorise le développement des adventices. L'acclimatation d'une espèce nuisible invasive sans prédateur naturel induit sa prolifération. Le choix des cultures en fonction des politiques agricoles conditionne l'utilisation des pesticides et donc les ventes. De même l'interdiction et l'apparition de nouvelles substances actives modifient significativement le tonnage. Ainsi, le tonnage de pesticides en Europe s'est trouvé diminué par la généralisation des s-triazines dans les années 1980. Enfin, les contraintes réglementaires et les recommandations visant à rationaliser l'épandage de pesticides modifient les quantités utilisées.

1.1.5 Recommandations institutionnelles et législation en vigueur

Chercheurs et administrations environnementales européennes, nationales et régionales, ont mis en évidence des problématiques liées à la qualité des eaux dans les bassins versants agricoles. La surveillance du devenir des molécules et de leurs effets toxicologiques et écotoxicologiques a été mise en place, et certaines molécules ont été limitées ou interdites. Les cas d'intoxication directe sont rares et sont la plupart du temps dus à des méprises ou des actes volontaires. Leur effet à long terme sur l'environnement et l'Homme justifie davantage leur surveillance. L'Organisation Mondiale de la Santé recense les contaminations maximales avérées et les seuils admissibles, molécule par molécule (WHO, 2008). La contamination par les organochlorés semble en régression dans les pays développés suite à une énergique campagne d'interdiction et de sensibilisation dans les années 1970 et 1980, mais l'inefficacité d'insecticides de substitution utilisés dans les pays tropicaux amène à les employer de nouveau.

La pollution de l'environnement par les pesticides a commencé à être considérée en France à partir de la loi n°64-1245 du 16 décembre 1964, avec la création des Agences de l'Eau et des Comités de Bassin pour chacun des bassins hydrographiques, l'établissement du principe

pollueur-payeur, et les efforts de réduction des pollutions industrielles et urbaines assortis d'un réseau de mesure. Dans les années 1970, 36 xénobiotiques (Jensen et Slorach, 1990) ont été interdits dans les pays occidentaux (1972 pour la plupart d'entre eux en France). La loi sur l'eau n°92-3 du 3 janvier 1992 a généralisé l'épuration des effluents et le terme *milieu aquatique*, englobant les zones humides. Plusieurs outils (réglementations, incitations financières) ont été mis en place pour diminuer les impacts des activités agricoles sur la qualité des eaux et des écosystèmes associés, l'évolution des politiques environnementales nationales étant fortement liée aux obligations de résultats des mesures de grande envergure telles que les directives européennes. La création des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) avait ainsi pour objectif de limiter les pollutions diffuses en ciblant les pesticides à usage agricole. Le dispositif législatif a été renforcé par la Directive 98/83/EC qui a établi les seuils maximaux de concentration autorisés dans les eaux de surface à $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour un pesticide et à $0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le total des pesticides en présence (EC, 1998), puis par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60/EC (EC, 2000), qui résume et amplifie les directives sur l'eau émises par l'Europe depuis 1970. Son objectif est d'atteindre le « bon état écologique » des milieux aquatiques en 2015. Les Normes de Qualité Environnementale (NQE) définissent des seuils de qualité pour l'environnement, dans le contexte réglementaire de la DCE (EC, 2008). Les concentrations dans le milieu sont comparées à une NQE, définie comme la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biota qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». La détermination de ces normes suit une méthodologie élaborée au niveau européen (Chochois and Migné-Fouillen, 2011). Les NQE servent à l'évaluation des états chimique (concerne les 33 substances « prioritaires » de la DCE) et écologique (concerne les substances dites « pertinentes » de la DCE) des milieux. Les NQE sont basées sur le calcul des Concentrations Prédites Sans Effet (en anglais PNEC). On compte plusieurs PNEC : $\text{PNEC}_{\text{aqua}}$ pour les organismes aquatiques ; $\text{PNEC}_{\text{sédiments}}$ pour les organismes benthiques (effets via les sédiments) ; $\text{PNEC}_{\text{empoisonnement secondaire}}$ pour les prédateurs supérieurs (effets via l'ingestion de biota contaminé). La définition d'une NQE prend également en compte des valeurs toxicologiques. Ces valeurs sont définies à partir du calcul de deux Objectifs de Qualité (OQ) pour la santé humaine : $\text{OQ}_{\text{santé humaine dans eau de boisson}}$ pour la consommation par l'homme d'eau contaminée et $\text{OQ}_{\text{santé humaine via le biota}}$ pour la consommation par l'homme de produits de la pêche contaminés.

La nouvelle réglementation européenne sur les substances chimiques (REACH, dont l'acronyme francophone est Enregistrement, Evaluation, Autorisation et Restrictions relatifs aux Substances Chimiques) a été adoptée en décembre 2006 avec la Directive 2006/121/EC (EC, 2006b). Depuis 2007, les entreprises qui produisent ou importent plus d'une tonne d'une substance chimique (dont les pesticides) par an doivent l'enregistrer dans une base de données centrale, gérée par la nouvelle agence européenne des produits chimiques (ECHA, basée à Helsinki). Cette directive a inversé la charge de la preuve : ce n'est plus aux services et laboratoires des autorités sanitaires publiques de prouver l'innocuité des substances, mais aux producteurs de molécules.

1.2 Devenir des pesticides dans l'environnement

En 1962, le grand public prenait connaissance des premiers effets des pesticides sur l'environnement avec l'ouvrage *Silent spring* (Carson, 1962). L'auteur y désignait par *dirty dozen* les treize matières actives les plus impliquées dans des mortalités d'oiseaux pêcheurs. Les effets des pesticides sur les êtres vivants sont de plusieurs types suivant le mode d'administration, la quantité et la rémanence du produit. L'éthologie, la survie des individus au travers de leur capacité respiratoire, alimentaire, sensitive ou motrice, l'intégrité cellulaire (cancérogenèse) et la reproduction des êtres vivants peuvent être affectés par des pesticides (Ongley, 1996; Cuppen et al., 2000; Van den Brink et al., 2000; Tron et al., 2001; Becker et al., 2009; Niemi et al., 2009; Polard et al., 2011).

Pour pénétrer dans les organismes ciblés, les pesticides de contact doivent pouvoir franchir la barrière lipidique que constituent les molécules épidermiques de surface des individus à combattre et être eux-mêmes lipophiles. Or plus un produit est lipophile plus il est stocké dans les cellules riches en lipides (adipocytes, hépatocytes, cellules de Schwann) ou toute sécrétion grasse (lait maternel) (Connell et Hawker, 1988; Jensen et Slorach, 1990) : c'est la bioaccumulation. Elle est directement corrélée à l'âge de l'individu et à son régime alimentaire. L'organisme métabolise les pesticides suivant son équipement enzymatique (Suchail et al., 2000) et les caractéristiques de chaque pesticide. L'élimination des pesticides fonctionnalisés dans les sécrétions aqueuses ne compense que rarement la pénétration dans l'organisme de nouvelles substances actives. Les pesticides sont donc stockés. Ceci peut induire une intoxication sur le long terme (on parle de toxicité chronique) même en milieu

faiblement pollué (Stoner et al., 1982, 1983; Tron et al., 2001). Un prédateur collecte les pesticides bioaccumulés par ses proies. Plus une chaîne trophique est longue, plus la concentration en xénobiotiques dans les tissus des animaux constituant les maillons supérieurs est élevée : c'est la bioamplification. Les Polluants Organiques Persistants (POPs) sont impliqués dans de nombreux cas (Bro-Rasmussen, 1996). Ce phénomène persiste avec les substances aujourd'hui utilisées, mais dans une moindre mesure puisque ces substances sont plus rapidement dégradées.

Le milieu aquatique est justement caractérisé par la longueur de ses chaînes trophiques (phytoplancton, zooplancton, invertébrés, poissons non carnivores, poissons carnivores, oiseaux riverains, humains). C'est pourquoi les contaminations les plus critiques ont toujours été observées dans des réseaux trophiques associés au milieu aquatique. Etant donné que la contamination des chaînes trophiques dépend de la contamination des biotopes, les paragraphes suivants s'attachent à décrire le devenir des pesticides dans l'environnement une fois ceux-ci épanchés, comment représenté dans la Figure 4.

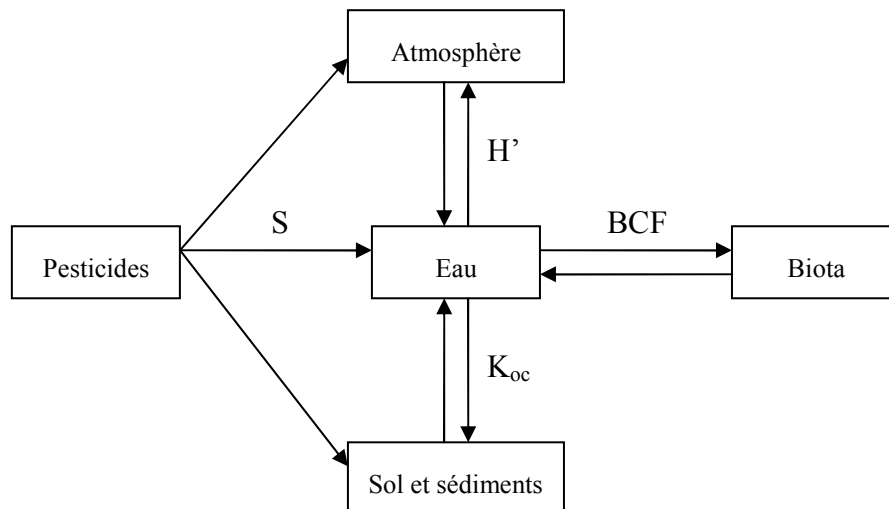


Figure 4. Devenir des pesticides et facteurs de contrôle : solubilité (S), constante de Henry (H'), coefficient d'adsorption sur la matière organique (K_{oc}) et facteur de bioaccumulation (BCF) (d'après Linde, 1994).

1.2.1 Dégradation des pesticides

Les pesticides épanchés sont en partie transformés jusqu'à disparaître, par des processus biotiques ou abiotiques. La dégradation d'un pesticide, souvent exprimée en termes de demi-vie (DT50), est un processus de transformation de la molécule qui aboutit à un changement de sa structure chimique initiale. La dégradation d'un pesticide entraîne l'apparition d'un ou

plusieurs composé(s) chimique(s), appelé(s) métabolite(s). Un métabolite peut être une molécule organique ou inorganique, ou un ion. La courbe de pourcentage de disparition d'herbicides est une sigmoïde avec un seuil asymptotique au-delà duquel la disparition cesse ou se fait à une vitesse imperceptible (Memie et al., 2005).

La dégradation dans les différents compartiments (sol, rivière, etc.) se fait par réaction chimique. Le taux de dégradation chimique est influencé par l'adsorption des molécules aux particules de sol, par la température, le pH et l'humidité du sol. La dégradation microbienne, ou biodégradation, est la dégradation par les micro-organismes tels que les champignons et les bactéries. La biodégradation est le seul processus de transformation apte à minéraliser complètement les pesticides (Alexander, 1981). Elle augmente lorsque les températures sont élevées et lorsque le pH, l'humidité, l'oxygénation et la fertilité du sol sont favorables à la vie microbienne.

En surface, la dégradation photochimique, ou photodégradation, est la dégradation par les ultraviolets (UV) issus de la radiation solaire. Le taux de dégradation par la lumière est influencé par l'intensité du spectre, la longueur de l'exposition et les propriétés physico-chimiques des pesticides. La majorité des pesticides présentent un maximum d'absorption compris entre 200 et 400 nm. La réaction est catalysée par un catalyseur soit organique (pompe à électrons) soit minéral (trace de métaux lourds atmosphériques). Certains pesticides sont oxydés par photochimie : sous l'action des UV, l'oxygène atmosphérique est transformé en ozone O_3 très réactif vis à vis des doubles liaisons $C=C$. Certains pesticides, surtout en phase particulaire, sont hydrolysés en présence de lumière : la molécule H_2O peut aussi être activée par les UV.

Les insecticides (carbamates et pyréthrénoïdes) sont plus affectés par la photodégradation que les herbicides. Considérée au départ comme un défaut, cette faculté est devenue un atout commercial pour ces molécules : elles ont une toxicité intense (près de trois fois plus toxiques que les organochlorés) mais de courte durée, diminuant ainsi le risque de contamination des sols et des réseaux trophiques. L'apport massif et continu d'un ou plusieurs herbicides sur un sol déséquilibre les populations microbiennes et sélectionne les micro-organismes les plus aptes à les dégrader ou les moins sensibles (Vercraene-Eairmal et al., 2010).

1.2.2 Transfert vers l'atmosphère

Les pesticides peuvent être volatilisés lors de l'épandage ou lorsque qu'ils ont atteint leur surface cible (plante ou sol) (Figure 5). Entre 15% (Gouy et al., 2001) et 90% (Perfect, 1980) des pesticides appliqués sont évaporés ou volatilisés. Entre 20 et 22% le sont à même la plante et 50 à 68% directement à partir du sol ou sous forme d'aérosols. Dans l'atmosphère, les molécules sont en partie détruites par photolyse et par des gaz astringents (ozone). Ces molécules peuvent aussi contribuer à une contamination à grande échelle (cas des organochlorés dans les neiges pyrénéennes, Carrera et al., 2001).

1.2.3 Transfert vers les eaux de nappe et de surface

Les pesticides qui atteignent le sol sont partitionnés entre fraction dissoute et fraction particulaire (on parle aussi de phase) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Leur transport est conditionné par cette capacité à se lier aux particules du sol.

Le transfert d'un pesticide du sol vers les eaux de surface se fait selon trois voies présentées dans la Figure 5 :

- le ruissellement de surface entraîne les pesticides dans leurs fractions dissoute et particulaire ;
- les écoulements de sub-surface entraînent les pesticides lessivés dissous dans la solution de sol non saturé ;
- enfin, les écoulements de restitution de la nappe apportent aux eaux de surface les pesticides dissous qui ont atteint ce réservoir par percolation. Ils peuvent être dégradés dans chaque compartiment.

Les formulations commerciales cherchent à réduire le lessivage afin que la molécule reste le plus longtemps possible dans l'horizon superficiel du sol pour prolonger sa durée d'action. Ainsi, environ 90 à 95% de la dose restent dans les 30 premiers centimètres du sol (Barriuso et al., 1996).

Le lessivage est un processus de transfert qui intègre de nombreux paramètres. Le coefficient GUS (*groundwater ubiquity score*) quantifie la mobilité des substances actives dans le sol (Gustafson, 1989), en prenant en compte leur dégradation et leur adsorption. Un GUS

inférieur à 1,8 correspond à une molécule peu mobile, une molécule au GUS supérieur à 2,8 est très mobile. Les molécules au GUS élevé comme l'atrazine (GUS = 3,2) présentent donc une mobilité telle qu'elles peuvent contaminer les eaux.

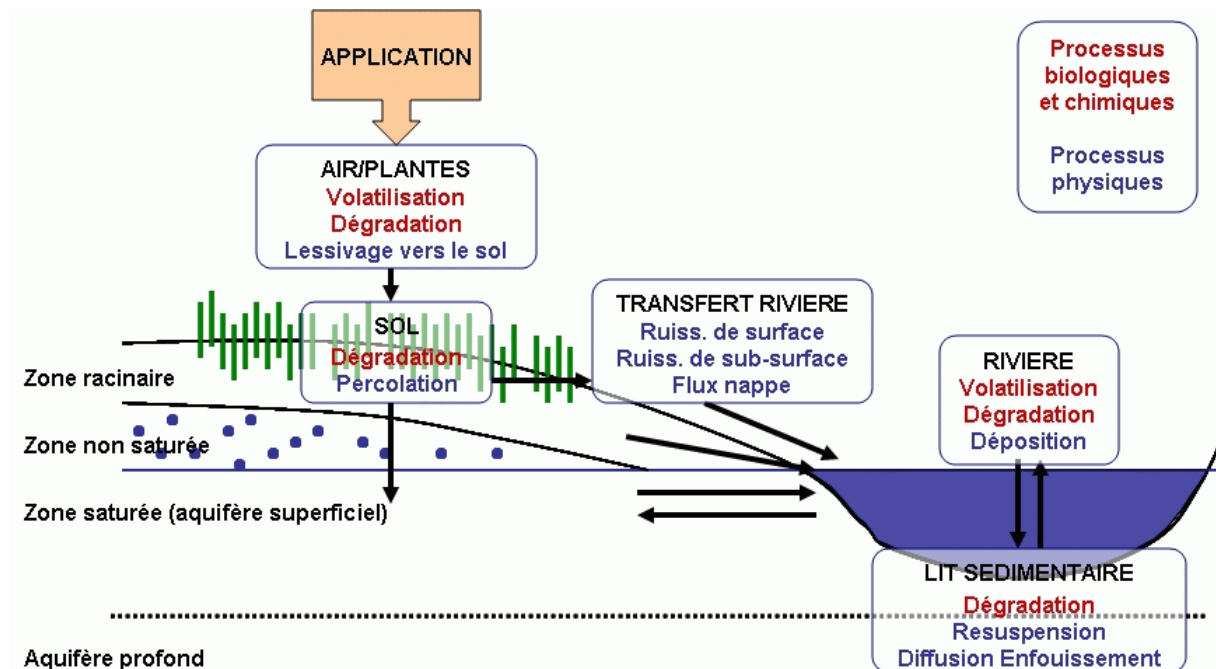


Figure 5. Les processus de transfert des pesticides du champ à la rivière. Les pesticides épandus qui ne sont pas volatilisés percolent de la zone racinaire à l'aquifère, ou sont transférés directement à la rivière par les ruissellements de surface et de sub-surface, ou indirectement par la contribution de la nappe. Ils sont partiellement dégradés dans tous les compartiments traversés.

1.2.4 Transport dans les cours d'eau

Dans les cours d'eau, les pesticides sont également partitionnés entre fraction dissoute et fraction particulaire en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Selon leur phase, ils peuvent être dégradés, volatilisés, déposés et enfouis dans le lit sédimentaire, ou remis en suspension.

La pollution de l'eau par les pesticides a fait l'objet d'une abondante littérature. De nombreuses études ont montré des niveaux de concentration en pesticides fréquemment élevés dans les eaux de surface, de nappes et dans les eaux dites *potables* (Brouwer et al., 1995; Meulenberg et Stoks, 1995; Louter et al., 1996; Griffini et al., 1997; House et al., 1997; Planas et al., 1997; Cerejeira et al., 2003; Blanchoud et al., 2004), de même que dans les sédiments (Camusso et al., 2002; Marvin et al., 2004; Covaci et al., 2005; Niemirycz et al., 2005; Peris et al., 2005; Devault et al., 2007). Les molécules adsorbées aux particules solides

(phase particulière) peuvent être déposées dans les zones de sédimentation et y être stockées temporairement ou définitivement.

En France, des pesticides ont été détectés par les services du Commissariat Général au Développement Durable (CGDD - autrefois dénommé Institut Français de l'ENVironnement (IFEN)) dans 91% des 2889 points de suivi de la qualité des cours d'eau français (départements d'Outre-mer compris), 75% des 201 points de suivi des plans d'eau et 70% des 2321 points de suivi des eaux souterraines (CGDD, 2011). Par ailleurs, une concentration totale en pesticides supérieure à la norme européenne de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ est enregistrée dans 21% des points de suivi des cours d'eau, contre 11% des points de suivi des plans d'eau, et 5% des points d'eaux souterraines. A titre d'exemple, en France, dans le Sud-Ouest, une concentration moyenne en herbicides de $1,17 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été mesurée dans les eaux de la Garonne aux environs de Toulouse entre les confluences de l'Ariège et de la Save en 2005 (Devault et al., 2007).

1.2.5 Facteurs de contrôle du transfert de pesticides

Les processus régissant le devenir des pesticides agricoles dans l'environnement, décrits ci-dessus, sont contrôlés par la combinaison d'un certain nombre de facteurs anthropiques, environnementaux, et physico-chimiques. Les paragraphes ci-dessous recensent et décrivent ces facteurs de contrôle.

1.2.5.1 Les facteurs anthropiques

Le premier facteur induisant la présence de pesticides dans l'environnement est bien sûr l'Homme. Le transfert vers l'environnement des produits appliqués en plein champ et la contamination des eaux de surface et souterraines dépend du choix des espèces cultivées et traitées, donc de l'occupation du sol du bassin versant, de l'état du sol (nu ou non, récemment labouré ou non), du stade de développement des cultures en place, de la date d'application en fonction des prévisions météorologiques (Weber et al., 2007; Lewan et al., 2009).

La volatilisation lors du traitement des sols dépend de la formulation (solide, liquide) des pesticides épandus et des machines d'épandages utilisées. En Europe, les épandages aériens à vocation agricoles ne sont plus pratiqués, aussi pour des questions de coût élevé pour des zones réduites.

L'état du sol conditionne la dégradation. S'il n'est pas travaillé (prairie), le sol est recouvert de matières organiques riches en microorganismes capables de métaboliser les pesticides, mais les fissures qui le structurent facilitent le drainage vers la nappe. Au contraire, le champ, nu ou non, présente un couvert de matières organiques moindre mais le labour permet de déstructurer le sol et d'éliminer les chemins préférentiels de l'eau, diminuant ainsi le drainage (Baker et Johnson, 1979). Un sol remanié par la faune édaphique (Lombricidés) présente une capacité de rétention des herbicides plus élevée (Kersanté, 2003).

L'artificialisation des cours d'eau peut avoir un impact sur le comportement de la rivière : les aménagements (chaussées, retenues) influent sur la qualité des eaux de surface (Carlier et De Marsily, 2004) en facilitant le drainage ou l'accumulation des contaminants.

1.2.5.2 Les facteurs physico-chimiques

Dans le sol, la molécule circule entre les compartiments eau, sol ou sédiment, air et biota, en fonction de ses propriétés physico-chimiques (solubilité, constante de Henry, coefficient de partition octanol/eau K_{ow} , coefficient d'adsorption sur la matière organique K_{oc}). Le coefficient K_d de partition entre phases dissoute et particulaire quantifie la distribution de phase d'une molécule dans un sol ou dans l'eau d'une rivière. C'est un rapport de concentration tel que :

$$K_d = \frac{[particulaire]}{[dissout]}$$

Avec [particulaire] en mg.g^{-1} de matières en suspension et [dissout] en mg.L^{-1} de solution. K_d (L.g^{-1}) est relié au K_{oc} par le taux f_{oc} (%) de carbone organique en présence selon la formule ci-dessous (Karickhoff et al., 1979; Petit et al., 1995; Chapra, 1997; Xu et al., 1999) :

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

Les molécules de solubilité inférieure à 2 mg.L^{-1} sont majoritairement transportées sous forme particulaire et celles de solubilité supérieure à 10 mg.L^{-1} sont majoritairement transportées en solution (Wauchope et al., 1992). Le devenir des pesticides dépend de la capacité de transfert de chaque substance active : une molécule est moins mobile si elle est adsorbée. Sa capacité d'adsorption accroît sa rémanence et donc la pollution à long terme des sols et des eaux souterraines (Dur et al., 1998). La demi-vie (DT_{50}) d'une molécule dépend en partie des

pesticides eux-mêmes. Les facteurs qui contrôlent la mobilité et la dégradation dans les cours d'eau sont sensiblement les mêmes.

1.2.5.3 Les facteurs environnementaux

Les facteurs environnementaux déterminent eux-mêmes la pression des champignons, des adventices et des insectes nuisibles à la production agricole : une humidité élevée et une température élevée favorisent leur développement.

La DT50 d'une molécule dépend également des propriétés du sol. Dans les sols neutres à basiques ($\text{pH} > 5,5$), la biodégradation prédomine, en fonction de la structure chimique de la molécule, des propriétés du sol (texture, teneur en matière organique, activité microbienne, pH) de l'humidité et de la température (Walker et Zimdahl, 1981). Les bactéries, champignons et microalgues (Dalton et al., 1966; Ellis et Camper, 1982), ainsi que les Lombricidés (Schreck et al., 2008) dégradent les molécules. La dégradation ne se réalise que sur la fraction extractible à l'eau qui est vulnérable aux processus biotiques (dégradation) et abiotiques (hydrolyse, volatilisation) (Thompson et al., 1992; Barriuso et al., 1996). Dans un sol acide ($\text{pH} < 5,5$), l'hydrolyse chimique prédomine (Best et Weber, 1974; Walker et al., 1989).

Des températures élevées favorisent la volatilisation dans l'air, et à partir du sol et de l'eau.

Le lessivage et la contamination de l'eau par les pesticides dépendent de leur disponibilité dans le sol au cours du temps, de la topographie des parcelles et de l'éloignement au cours d'eau, des propriétés du sol, de l'intensité et de la durée du ruissellement induit par les précipitations et l'irrigation, et de la durée séparant le traitement et les premières pluies (McColl, 1983; Gish et al., 1994; Novak et al., 1997; Müller et al., 2003; Martins et Owens, 2003; Weber et al., 2007; Lewan et al., 2009). La quantité exportée avec le ruissellement peut atteindre 90% de l'apport de pesticide en cas de pluie violente sur une parcelle récemment traitée (Louchart et al., 2000). Dans la rivière, les phénomènes d'adsorption et de dégradation dépendent du débit, des concentrations en Carbone Organique Dissout (COD), Carbone Organique Particulaire (COP) et en Matières En Suspension (MES) (Barriuso et al., 1996; Gao et al., 1997; Worrall et al., 1999; Wu et al., 2004; Thevenot et al., 2009; Taghavi et al., 2010) et de la granulométrie des particules, qui sont les vecteurs du transport des molécules des pesticides. Les crues peuvent emporter le résultat de décennies de décantation des

molécules ou de leurs métabolites sur des centaines de kilomètres en quelques heures ou jours (cas de la crue cinquantennale du Lot de décembre 2003 : Coynel, 2005).

1.3 Modélisation du transfert de pesticides

La modélisation est un outil efficace pour comprendre et quantifier les processus en jeu à l'échelle de la parcelle, de la rivière et du bassin versant. Elle permet de confirmer ou d'infirmer des hypothèses formulées au sujet de processus difficilement mesurables, et de simuler divers scénarii en fonction des pratiques culturales envisagées (réduction d'intrants, travail du sol superficiel, bandes enherbées) et d'en évaluer l'impact sur la ressource en eau et les pollutions diffuses éventuelles aux différentes échelles spatiales (Arnold et al., 1998; Yan et Kahawita, 2000; Van Griensven et Bauwens, 2005). Les modèles sont de plus en plus utilisés dans le cadre des procédures d'homologation des molécules au sein de l'Union Européenne (Vanclooster et al., 2000). Si le pas de temps choisi est adapté, la modélisation permet d'appréhender des événements plus ou moins ponctuels, tels que les crues, ainsi que leurs conséquences sur le transfert des contaminants.

De nombreux modèles (Carsel et al., 1985; Steen et al., 2002; Scheringer et al., 2004; Gärdenäs et al., 2006) ont été adaptés ou développés spécifiquement pour prédire les transferts de pesticides. Les échelles spatio-temporelles sont fonction des besoins pour lesquels ils ont été créés. Le modèle *Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems* (GLEAMS - Leonard et al., 1987) décrit au pas de temps journalier les processus hydrologiques, d'érosion et du devenir des pesticides à l'échelle de la parcelle pour évaluer l'impact des pratiques agricoles sur le mouvement des intrants chimiques au sein de la zone racinaire. Le modèle unidimensionnel Surface Water Attenuation (Brown et Hollis, 1996) prédit les concentrations de pesticides agricoles dans les eaux de surface. Le transfert de pesticides depuis leur application sur les cultures jusqu'aux eaux de surface est décrit par un facteur d'atténuation. Le modèle unidimensionnel Ecological Relative Risk (EcoRR - Sánchez-Bayo et al., 2002) quantifie et compare le risque pour l'environnement de plusieurs pesticides. L'approche prend en compte la dose de produit appliquée, sa partition entre l'air, le sol, la végétation et les eaux de surface et souterraines, son taux de dégradation et donc sa persistance dans chaque compartiment, sa bioconcentration dans les tissus animaux et sa

toxicité pour toutes les espèces en présence dans chaque compartiment. Parmi les modèles non spatialisés existent aussi CalTOX (McKone, 1993) et POWER (Haverkamp, 2002).

Parmi les modèles qui simulent les variations hydrologiques sur le long terme et la pollution diffuse associée (notamment par les pesticides) à l'échelle des bassins versants existent HSPF (Donigian et al., 1995), MIKE SHE (Refsgaard et Storm, 1995) et AnnAGNPS (Bingner et Theurer, 2001), qui calculent au pas de temps journalier. Le modèle *Soil and Water Assessment Tool* (SWAT - Arnold et al., 1998) est un modèle semi-distribué. Il est adapté à la simulation de l'hydrologie de bassins versants à dominance agricole (Borah et Bera, 2003), et a été développé pour prédire l'impact des pratiques culturales sur la qualité de l'eau à l'échelle des bassins versants (par exemple : Fohrer et al., 2001, 2002). Il est bien documenté et ergonomique (Im et al., 2003), son temps de calcul est raisonnable. Il a déjà été utilisé comme outil dans de nombreux projets européens et notamment dans le cadre de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (Arnold et Fohrer, 2005).

SWAT simule au pas de temps journalier la charge de pesticides, dans les phases dissoute et particulaire, générée par l'unité hydrologique et le devenir de cette charge dans la rivière. Neitsch et al. (2002) ont calibré et validé SWAT sur trois pesticides (atrazine, metolachlor et trifluralin) dans le bassin versant de Sugar Creek (242 km²). Ramanarayanan et al. (2005) ont simulé le devenir de l'isoxaflutole dans quatre bassins de 0,5 à 1434,6 km². Les travaux de Vazquez-Amabile et al. (2006) ont porté sur l'atrazine sur un bassin versant de 2800 km², et ont montré que SWAT était très sensible à la date d'application du produit. Kannan et al. (2006) ont modélisé le devenir et le transport de quatre pesticides (terbuthylazine, terbutryn, cyanazine et bentazone) sur un bassin de 142 ha. Du et al. (2006) ont modélisé l'atrazine sur un bassin versant de 5130 ha. Larose et al. (2007) ont également modélisé le devenir de l'atrazine dans un bassin versant de 707 km². Luo et al. (2008) ont calibré SWAT d'un point de vue hydrologique sur un bassin versant de 563 km² afin de simuler le devenir du chlorpyrifos et du diazinon.

Holvoet et al. (2005, 2007a) ont calibré et validé SWAT sur le bassin versant du Nil (32 km², en Belgique) afin d'étudier l'efficacité de mesures agro-environnementales visant à réduire la quantité de pesticides transférée dans les eaux de surface. Ils ont par la suite proposé une amélioration du formalisme de SWAT afin d'intégrer le phénomène de pertes directes de pesticides après application (par exemple liées au nettoyage des équipements d'épandage,

c'est-à-dire sans délai dû au ruissellement ou au lessivage à travers le sol) (Holvoet et al., 2008).

1.4 Rôle des épisodes de crue

De plus en plus de travaux de recherche montrent l'importance d'évènements ponctuels et intenses, comme les crues, dans la dégradation de la qualité des eaux de surface, et notamment du sud-ouest Européen (Boithias et al., Accepted, 2011; Chu et al., 2008; Oeurng et al., 2010a; b, 2011; Taghavi et al., 2010, 2011). Par exemple, sur la rivière Save, il a été montré que 95% des matières en suspension et 62% des nitrates étaient transférés durant 20% du temps à l'exutoire (Oeurng et al., 2010a; b). Par ailleurs, la fréquence des évènements climatiques extrêmes susceptibles de provoquer des crues intenses pourrait augmenter avec le changement climatique (Naess et al., 2005; Aerts et Botzen, 2011; Zhou et al., 2012).

Parmi les pesticides, les herbicides sont les plus abondamment utilisés dans les pays développés (UIPP, 2011). Les plus critiques sont les herbicides de pré-levée, c'est-à-dire ceux utilisés sur sol nu pour empêcher ou limiter l'apparition d'adventices avant la germination des semences. Ces produits sont utilisés seuls ou mélangés, du début de l'hiver à la fin du printemps, suivant le démarrage des cultures mais aussi de la croissance des plants. Dans les régions tempérées à climat océanique, ils sont donc particulièrement exposés à l'exportation de la parcelle nue vers le milieu naturel lors des pluies hivernales et surtout printanières, génératrices de crues.

1.5 Objectifs de la thèse

Les eaux des bassins versants agricoles, parfois utilisées pour l'alimentation en eau potable, sont soumises aux risques de contaminations par les pesticides en période de crue. La qualité physico-chimique des eaux de surface et souterraines est définie à partir d'indicateurs qui prennent en compte l'état moyen des contaminations. Cependant, même si la qualité physico-chimique moyenne reste en deçà des seuils de contamination établis par les lois, des impacts biologiques sont mesurables : la dégradation constante des indicateurs biologiques est ainsi mesurée (Tron et al., 2001). Les contaminations par les pesticides sont difficiles à mettre en évidence car les concentrations moyennes sont souvent inférieures aux seuils de détection analytique en période hydrologique stable. Leur impact sur la qualité des eaux et la richesse

des écosystèmes répond donc à un processus chronique (bioaccumulation), mais aussi à des processus de toxicité aigüe lors des épisodes de crue. Alors que des travaux décrivant les mécanismes de transfert des pesticides ont déjà été publiés, la quantification de ces transferts et les facteurs qui les contrôlent lors d'évènement extrêmes, tels que les crues, restent peu connus. Ainsi, les questions de recherche abordées dans cette thèse sont les suivantes :

- Quelle est la dynamique de transfert des pesticides dans les eaux de surface à l'échelle d'un bassin versant ?
- Quelles sont les voies de transfert et les quantités exportées en crue ?
- Quels sont les facteurs physico-chimiques, anthropiques et environnementaux qui les contrôlent ?
- Quels éléments d'aide à la décision peut-on apporter à des acteurs institutionnels en charge de la gestion de l'eau d'un bassin versant, et notamment de l'eau potable ?

Les objectifs de cette thèse sont donc de (1) caractériser, à l'aide de la modélisation, la dynamique des transferts de pesticides à l'échelle du bassin versant dans une région à vocation hautement agricole, notamment en période de crue, (2) identifier les facteurs de contrôle du transfert de pesticides, et (3) améliorer, le cas échéant, les équations formalisées dans le modèle choisi.

Le chapitre suivant décrit les matériel et méthode mis en œuvre dans cette thèse dans le but de répondre aux objectifs énumérés ci-dessus.

2 Matériel et méthode

Ce chapitre détaille l'ensemble des méthodologies utilisées et décrit les dispositifs expérimentaux de mesures et d'analyses. Les spécificités du site d'étude sont décrites. Les protocoles expérimentaux de mesures *in situ* et d'analyses en laboratoire sont détaillés. Les processus mis en équation dans le modèle numérique, dont le choix a été préalablement justifié, sont détaillés. La démarche générale est résumée en dernier lieu.

2.1 Site d'étude : le bassin versant de la Save

2.1.1 Description générale

Le bassin versant de la Save (l'un des quatre bassins d'étude du projet Aguaflash) est situé dans la région des Coteaux de Gascogne (Figure 6). La Save prend sa source dans le piedmont pyrénéen (663 m d'altitude) et rejoint la Garonne 140 km en aval (92 m d'altitude). La pente moyenne est de 0,4% (Figure 7). La station hydrométrique de Larra est située à 112 m d'altitude. L'exutoire d'étude a donc été choisi à cet endroit (Figure 6 et Figure 8). Le bassin versant étudié draine ainsi une surface de 1110 km². Le bassin bénéficie des enregistrements quotidiens de cinq stations météorologiques (Figure 7). Le bassin couvre une zone de sédiments détritiques. Les sols calciques représentent 61% de la surface. Ils contiennent entre 35 et 50% d'argile. Les sols non calciques représentent 30% de la surface du bassin. Ils contiennent entre 40 et 60% d'argile (Figure 9).



Figure 6. Localisation du bassin versant de la Save (source : Natural Earth et Mansat 2010).

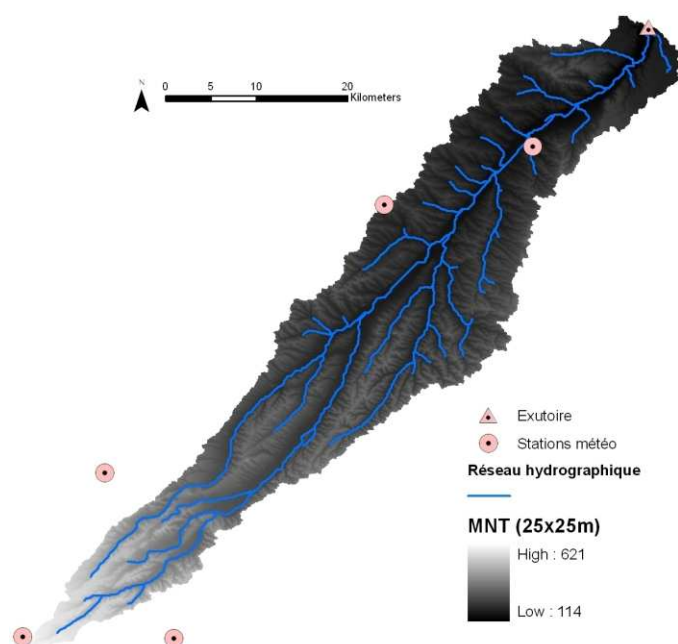


Figure 7. Modèle numérique de terrain (source : BD TOPO R de l'Institut Géographique National) du bassin versant de la Save, localisation de l'exutoire à Larra et des cinq stations de mesure Météo-France.



Figure 8. La Save : (a) jonction entre Neste (à gauche) et le ruisseau de la Save (à droite) à Lannemezan, (b) seuil de l'exutoire à Larra, (c) sonde reliée au préleveur automatique à l'exutoire et (d) hydrographe et règle de la Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne à l'exutoire.

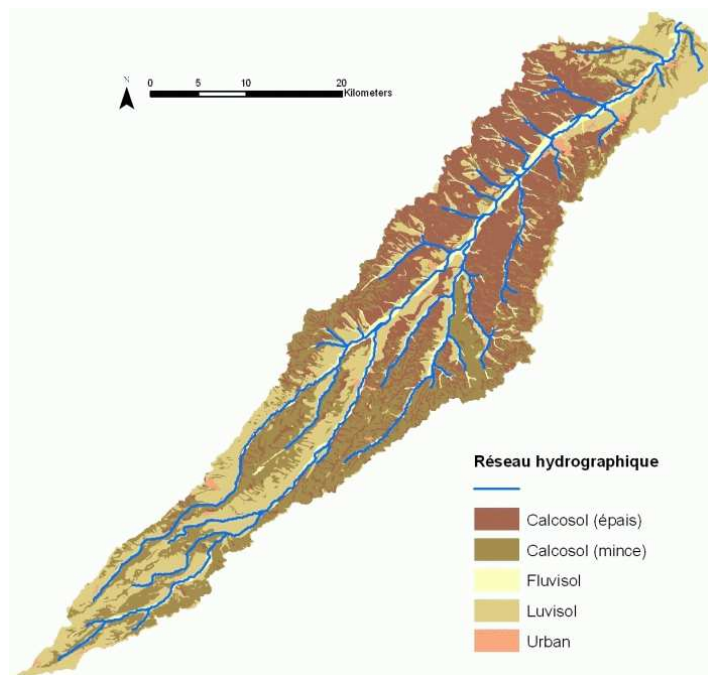


Figure 9. Types de sols représentés sur le bassin versant de la Save (source : Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne et Cemagref-ADBx).

2.1.2 Fonctionnement hydrologique du bassin

Le climat du bassin versant de la Save est océanique. Les précipitations sont en moyenne de 721 mm, avec un écart-type de 99 mm. Les précipitations sont plus abondantes au Sud, qui est aussi l'amont du bassin (Figure 10). Durant l'année d'étude Aguaflash (juillet 2009 - juin 2010), les précipitations ont été entre 40 et 60% inférieures à la moyenne mensuelle interannuelle pendant les mois de mars, avril, août et septembre. Elles ont été en revanche entre 50 et 90% supérieures à la moyenne mensuelle interannuelle les mois de mai, juin et novembre. Le cumul moyen des précipitations des cinq stations météorologiques sur la période 2009-2010 a été inférieur de 3% au cumul moyen annuel (1985-2010).

Le régime hydrologique est pluvial. A la station de Larra, le débit est maximal en février et minimal de juillet à octobre (Figure 11). Le débit moyen interannuel (1965-2011) est de $6,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le débit des années quinquennales sèches est de $4,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le débit des quinquennales humides est de $8,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les crues à Larra s'étalent sur des durées qui varient de la journée à quelques semaines. Le débit en basses eaux est de $1,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (source : Banque HYDRO, données de la Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne (CACG) à la station de Larra (Figure 8)). En période de basses eaux, le débit est soutenu par le canal de la

Neste (environ $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Durant la période juillet 2009 - juin 2010, les débits étaient jusqu'à 60% inférieurs aux débits moyens mensuels interannuels les mois de mars, avril et décembre. Seul le débit moyen du mois de juin était supérieur à la normale, en raison de l'excédent de précipitations durant ce même mois. Durant cette année d'étude, l'écart à la moyenne interannuelle était de -36%, avec un débit moyen de $3,8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'évapotranspiration est comprise entre 500 et 600 mm par an (1998-2010).

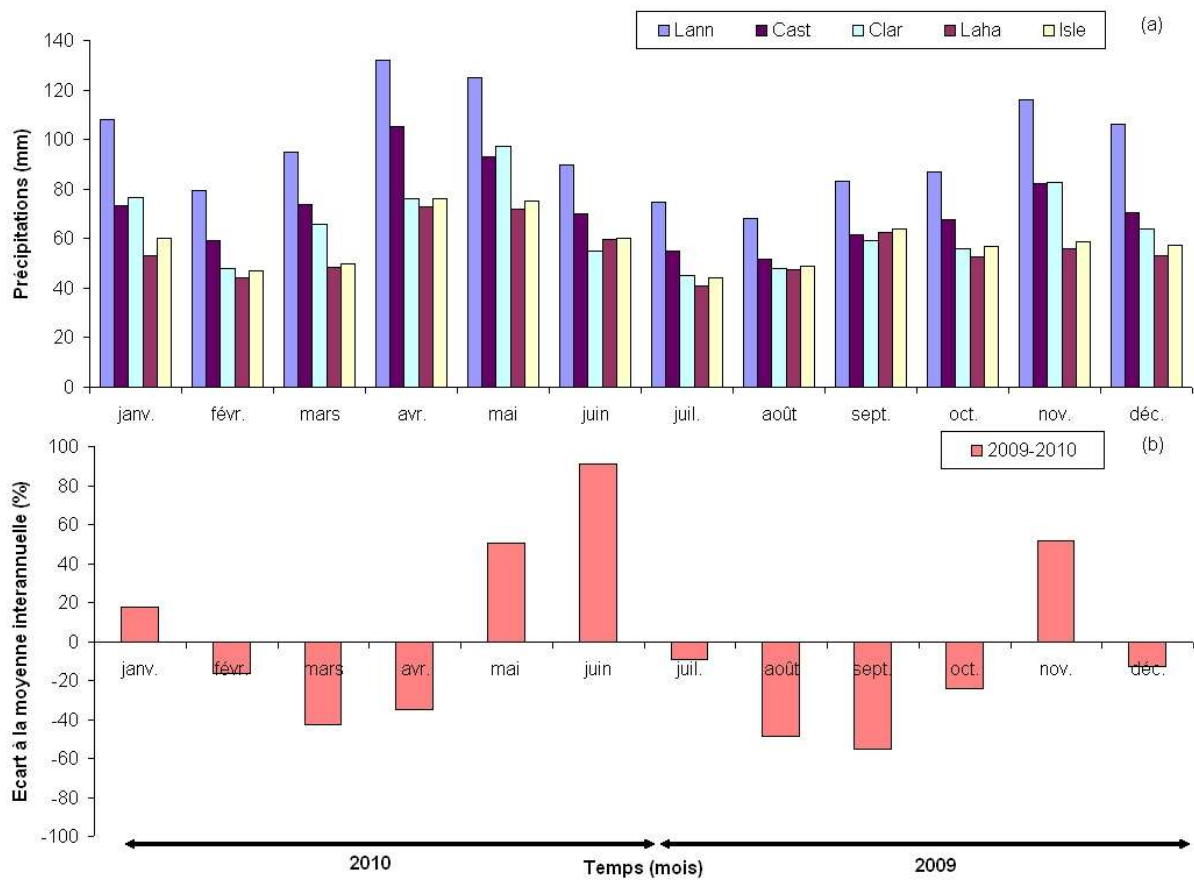


Figure 10. (a) Précipitations (en mm) mensuelles moyennes enregistrées (1985-2010) dans les cinq stations météorologiques (Lannemezan, Castel-Magnoac, Clarac, Lahas, L'Isle-Jourdain) proches du bassin versant de la Save ; (b) Ecart moyen (en %) des 5 stations par rapport aux moyennes mensuelles interannuelles de juillet 2009 à juin 2010 (source : Météo-France).

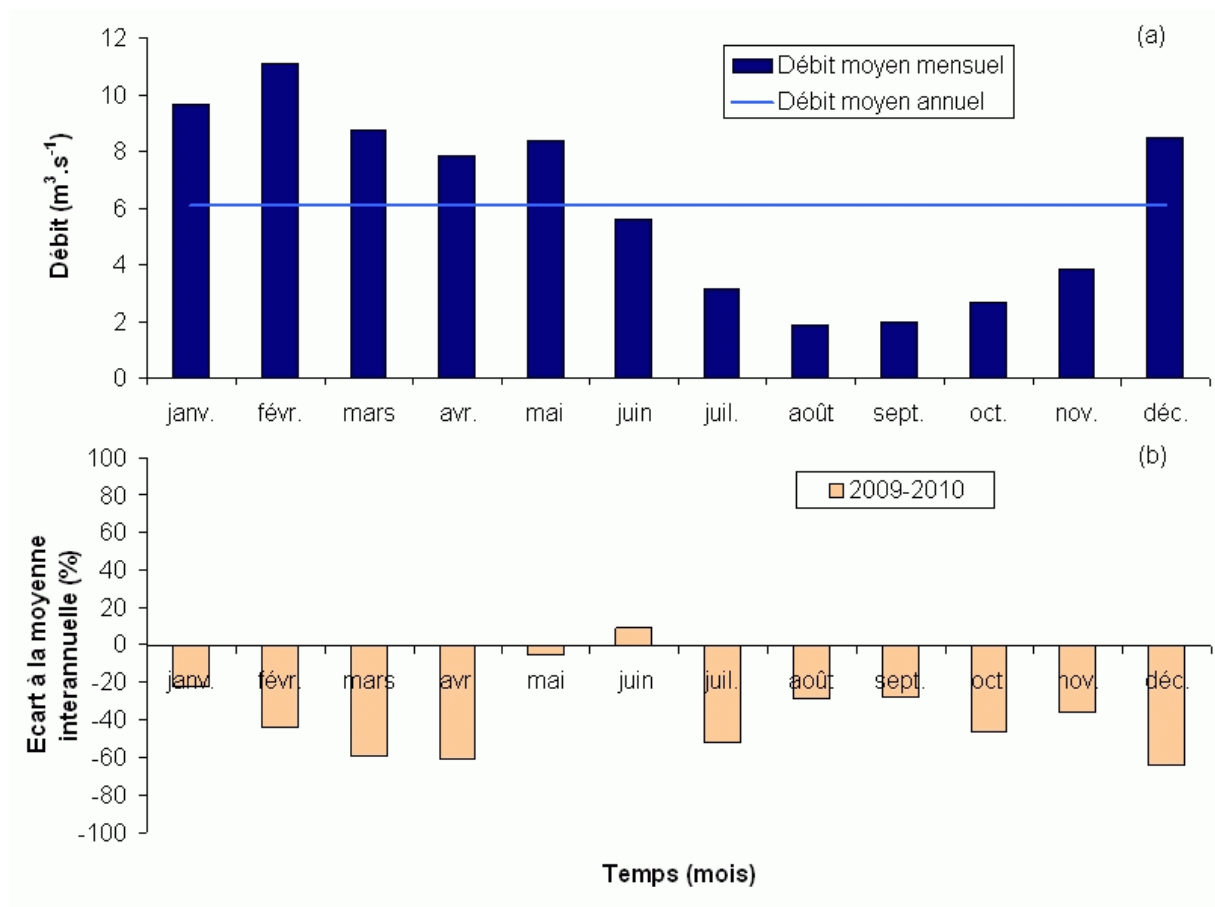


Figure 11. (a) Débits ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) moyens mensuel et annuel à la station de mesure de Larra prise comme exutoire de la Save (1965-2011) ; (b) Écart (en %) des débits de juillet 2009 à juin 2010 par rapport au débit moyen mensuel interannuel (source : Banque Hydro)

Le substrat du bassin est relativement imperméable en raison de sa nature molassique. De ce fait, le débit de la rivière est principalement déterminé par les ruissellements de surface et de sub-surface.

Le réseau hydrographique est fortement anthropisé. En plus d'être alimenté par le canal de la Neste (Figure 8), on dénombre 4 barrages, 23 retenues et 8 gués sur la Save et ses tributaires. Les retenues alimentaient autrefois un dense réseau de canaux dérivés vers des moulins. L'eau d'irrigation est désormais pompée directement dans la rivière ou depuis ces canaux.

2.1.3 Pratiques agricoles

L'occupation du sol et les pratiques culturales ont été décrites par le Cemagref en 2005 (Macary et al., 2006) à l'occasion du projet Life Concert'Eau (2006-2009) portant sur le département du Gers, et en 2009 à l'occasion du projet Aguaflash portant sur le bassin versant

de la Save. Dans ce travail de thèse, les travaux préliminaires ont porté sur les données de 2005 (8 classes d'occupation du sol dont 1 de forêt, 1 d'urbain, 1 d'eau stagnante et 5 itinéraires techniques) dans l'attente des données de 2009 (disponibles en 2010 - 23 classes d'occupation du sol dont 1 de forêt, 1 d'urbain, 1 d'eau stagnante et 20 itinéraires techniques).

Le bassin versant de la Save est dédié à 90% à l'agriculture (Figure 12). La partie amont est principalement couverte de prairies permanentes ou temporaires, fauchées ou pâturées (28% de la surface du bassin) et de forêts (9%), tandis que l'aval est majoritairement couvert de cultures annuelles (dont blés 23% et tournesol 9% sur les coteaux). La culture de maïs, irriguée, couvre 10% du bassin, est distribuée également entre l'amont et l'aval, toujours en plaine le long des cours d'eau. Les zones urbaines représentent 1%. Entre 2005 et 2009, la superficie cultivée en colza est passée de moins de 1% à un petit peu plus de 2%. L'apport azoté moyen sur le bassin est d'environ 130 kg.ha^{-1} d'azote, principalement sous forme minérale. L'irrigation (180 mm.an^{-1} dans le piedmont et 240 en plaine) ne concerne que le maïs.

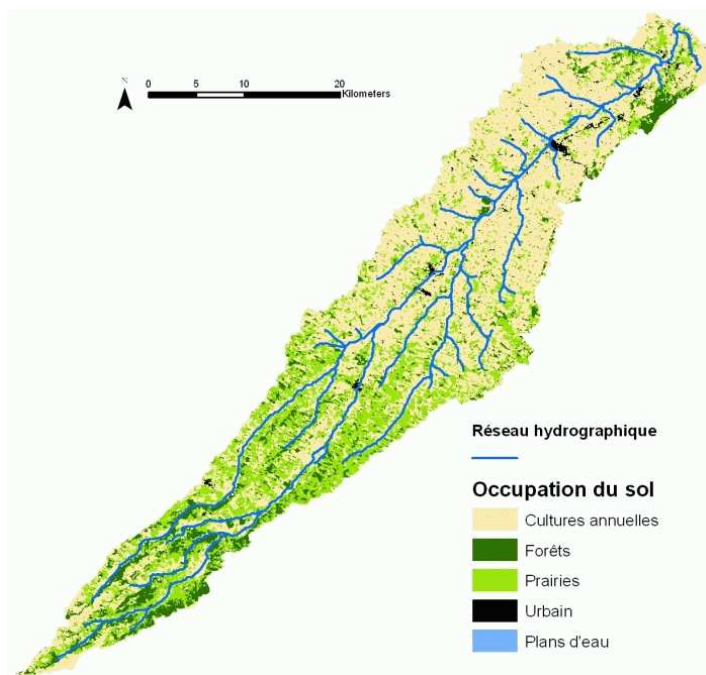


Figure 12. Occupation du sol du bassin versant de la Save en 2009 (source : Cemagref-ADBx).



Figure 13. Surfaces cultivées sur le bassin versant de la Save : (a) maïs, prairie de fauche et forêt sur le plateau de Lannemezan en tête de bassin, (b) blé et colza en plaine et coteaux à l'aval.

Les enquêtes de terrain conduites en 2005 et en 2009 ont recensé respectivement 25 et 40 molécules appliquées chaque année sur le bassin. Les plus utilisées sont le metolachlor, très soluble ($S_w = 480 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 2,9$), la trifluralin, très peu soluble ($S_w = 0,221 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 4,83$), interdite d'utilisation en 2008 et remplacée en partie par l'usage de l'aclonifen, très peu soluble ($S_w = 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 4,37$). En 2005, 23 tonnes de metolachlor et 18 tonnes de trifluralin ont été épandues sur les parcelles semées de tournesol. En 2009, 28 tonnes de metolachlor ont été épandues sur maïs et sorgho et 56 tonnes d'aclonifen ont été épandues sur tournesol, maïs et sorgho. Tous trois sont des herbicides appliqués début avril sur les sols nus récemment semés de maïs, sorgho et de tournesol. Ces trois molécules ont été choisies pour la calibration des modèles de transfert pour trois raisons :

- elles sont les plus utilisées en tonnage ;
- utilisées en herbicides de pré-levée, elles sont particulièrement sujettes au transfert dans les eaux de surface en cas de pluie (ou d'irrigation) ;
- elles couvrent un large spectre de propriétés physico-chimiques (Figure 14).

La Figure 15 résume les applications de metolachlor et d'aclonifen. En moyenne, le metolachlor est épandu le 5 avril sur maïs et sorgho, et l'aclonifen est épandu le 5 avril sur maïs et sorgho et le 20 avril sur tournesol. Les itinéraires techniques détaillés des rotations cultivées sur le bassin de la Save sont présentés en Annexe 1.

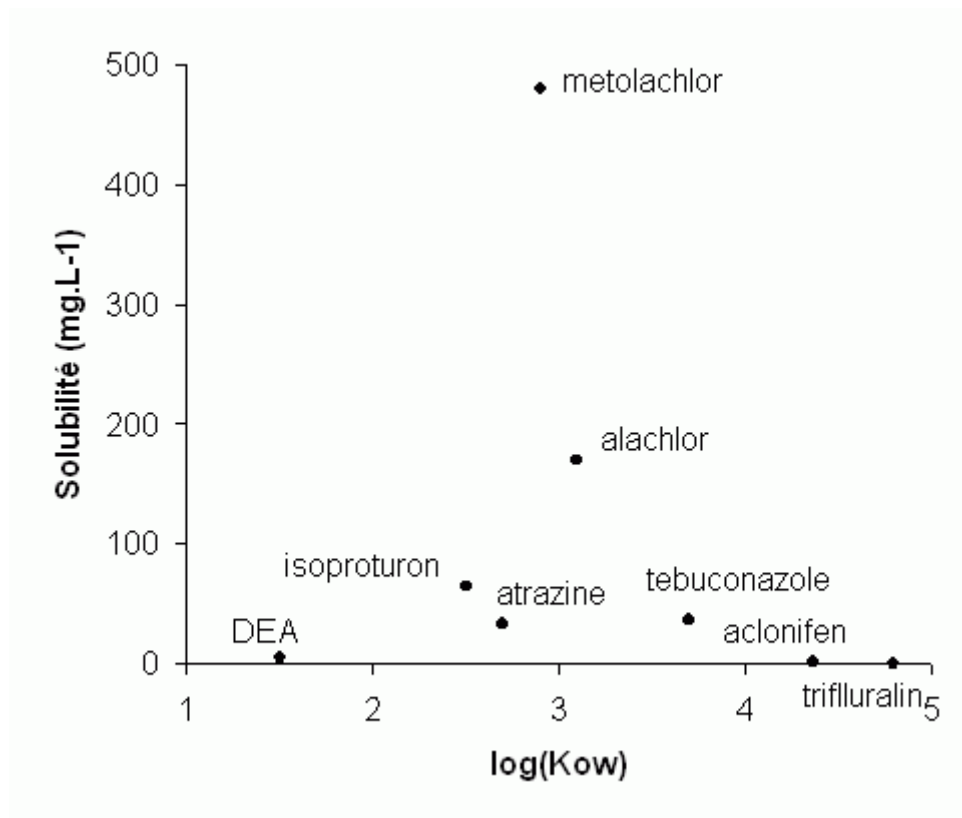


Figure 14. Répartition des 8 pesticides étudiés sur le bassin versant de la Save (dont le metolachlor, l'acлонifen et la trifluralin qui ont été modélisés) en fonction de leur solubilité (mg.L⁻¹) et de leur lipophilie quantifiée par le coefficient de distribution octanol/eau log(K_{ow}) (d'après Tomlin, 2009).

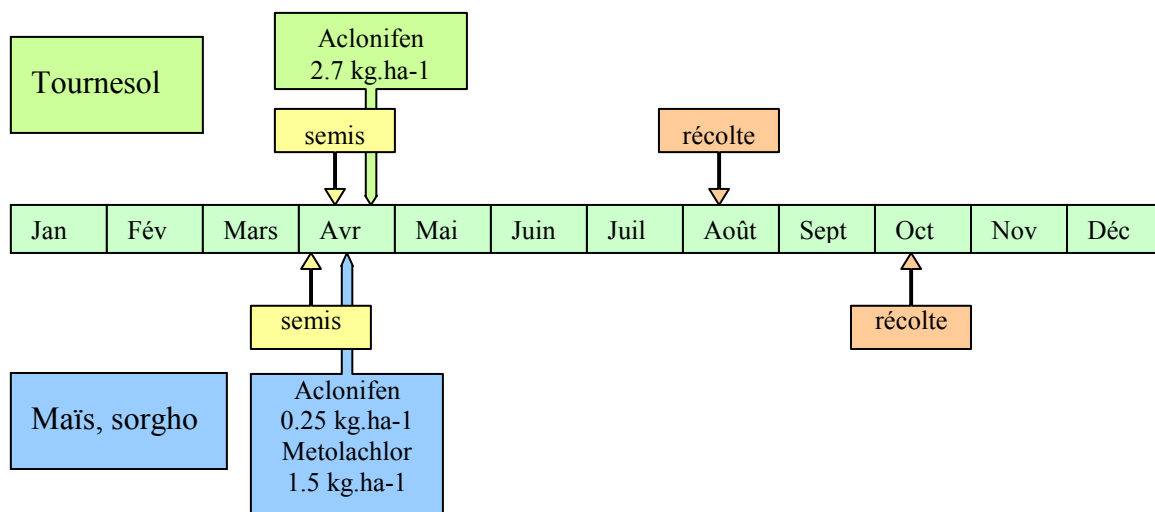


Figure 15. Itinéraires techniques simplifiés du maïs, du sorgho et tournesol (source : Cemagref-ADBx).

2.2 Mesures de débit et qualité de l'eau

2.2.1 Débit

Le débit de la Save à la station de Larra est mesuré depuis 1965 par la CACG. La hauteur d'eau (H) est mesurée en continu. La hauteur moyenne journalière est convertie en débit (Q) par une courbe de tarage H(Q).

Le code de calcul Baseflow Filter (Arnold et al., 1995) a été utilisé pour décomposer l'hydrogramme et calculer la constante de récession (paramètre *alpha baseflow factor*, ALPHA_BF dans SWAT) qui est un indicateur direct de la réponse du flux d'eau de nappe à des variations de recharge (Smedema et Rycroft, 1983).

2.2.2 Mesures de la qualité de l'eau

Les nitrates et les Matières En Suspension (MES) ont été mesurés en continu de janvier 2007 à juin 2011 à Larra à l'aide d'une sonde YSI 6920 (YSI Incorporated, Ohio, USA). Un préleveur automatique de 24 bouteilles d'1 L (ecoTech Umwelt-Meßsysteme GmbH., Bonn, Germany), connecté à la sonde, était programmé pour pomper l'eau en fonction de la variation de la hauteur d'eau : de 10 cm à l'étiage à 30 cm en période de hautes eaux de 2007 à 2009 puis uniquement à 30 cm de 2009 à 2011. La sonde et le tube du préleveur étaient tous deux placés en bord de rivière, sous le pont de Larra (Figure 8), dans une zone où les mouvements d'eau étaient considérés homogènes quelles que soient les conditions hydrologiques. Des échantillons d'eau ont également été prélevés chaque semaine manuellement à côté de la sonde (Oeurng et al., 2010a, 2011). Les échantillons prélevés ont été filtrés au laboratoire en utilisant un filtre de nitrocellulose (Millipore 0,45 µm) pour séparer les fractions dissoutes et particulaires.

Les nitrates ont été analysés par la méthode Chromatographie Ionique Haute Performance (Dionex DX-120) (Oeurng et al., 2010a).

Les sédiments retenus par le filtre ont été séchés à 60°C pendant 48h puis pesés. Les concentrations en MES mesurées ponctuellement ont été reliées à la turbidité mesurée en continu par la sonde selon l'équation ci-dessous (Oeurng et al., 2010b) :

$$C_{MES} = 0,0026 \cdot T^2 - 0,4907 \cdot T \quad (R^2=0,92)$$

Avec C_{MES} la concentration en MES (mg.L^{-1}) et T la turbidité (*Nephelometric Turbidity Units* - NTU). Une interpolation linéaire a été utilisée pour combler les données manquantes, en cas de saturation au dessus de 800 NTU ou en cas d'arrêt de la sonde.

Le Carbone Organique Dissout (COD) a été obtenu à partir d'une filtration des MES à $0,7 \mu\text{m}$. Le filtrat a été acidifié avec HCL (12N; $\text{pH}=2$). Les mesures de concentration en COD ont été réalisées avec l'appareil Shimadzu TOC-5000 utilisant la méthode d'oxydation catalytique à haute température (méthode *High-Temperature Catalytic Oxidation* - HTCO) (Oeurng et al., 2011).

Le Carbone Organique Particulaire (COP) a été obtenu à partir des filtrats de MES : les filtres ont été acidifiés avec HCL 2N pour en ôter les carbonates et séchés à 60°C pendant 24 h. Les mesures de concentration en COP ont été réalisées avec l'appareil LECO CS200 (Etcheber et al., 2007). Le contenu en COP est exprimé en pourcentage du poids sec des MES (%COP) (Oeurng et al., 2011).

Le pH a été mesuré en laboratoire sur les échantillons prélevés avec l'instrument WTW (pH/Cond 340i/SET).

De 2008 à 2009, les échantillons d'eau en vue de mesurer les pesticides ont été prélevés manuellement une fois par semaine en période d'étiage et une fois par jour en période de crue (Taghavi et al., 2010, 2011). De 2009 à 2011, les échantillons ont été prélevés une fois par semaine manuellement d'une part, et automatiquement d'autre part, basé sur des variations de hauteurs d'eau de plus de 30 cm.

La concentration en pesticide a été déterminée par l'approche multi-résidu (Devault et al., 2007). Les analyses ont été réalisées à l'aide de solvants de grade analytique ('pestipure' de Solvent Document Syntheses (SDS), Peypin, France). Du sulfate de sodium anhydre de SDS a été utilisé pour sécher les phases organiques. Le Pesticide Mix44 préparé par Dr. Ehrenstorfer (Cluzeau Information Laboratory (CIL), Sainte-Foy-la-Grande, France) a été utilisé comme étalon de référence.

Chaque échantillon d'eau a été filtré (Millipore, $0,45 \mu\text{m}$) sous vide (Namieśnik et al., 1997). Les blancs ont été mesurés et la concentration en pesticide a toujours été mesurée inférieure à la limite de détection ($0,005$ à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ selon les molécules). La technique d'extraction liquide/liquide a été utilisée avec du dichlorométhane comme solvant pour l'échange de phase

(Ong et Hites, 1995). Le ratio solvant total/eau a été observé à 1:6, V/V. Une fois l'extraction réalisée, le dichlorométhane a été séché avec 50 g de sulfate de sodium anhydre, la phase organique restante a été évaporée sous vide et les résidus secs ont été récupérés avec 2 mL d'héxane. Ce protocole a été utilisé sur les eaux brutes et filtrées.

La méthode analytique a été validée selon le protocole suivant. La séparation par Chromatographie Gazeuse (GC) a été réalisée sur une colonne Zebra ZB-5MS 30 m 0,25 mm i.d., 0,25 μm film (Phenomenex®, Torrance CA) avec un appareil Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA). Les rendements d'extraction ont été réalisés sur des échantillons d'eau dopés avec des mélanges des différentes molécules analysées en utilisant l'étalon Pesticide-Mix44 et chaque molécule séparément. Les rendements étaient compris entre 92% et 102%. La limite de détection basée sur un ratio signal/bruit égal à 3 a été estimée entre 0,005 et 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ selon les molécules.

Les concentrations journalières ponctuelles ont été obtenues en calculant la moyenne des concentrations instantanées d'un même jour, pondérées par les débits instantanés.

En complément, les données de concentration en nitrates, metolachlor, trifluralin et aclonifen mesurées par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) de 1998 à 2009 ont été utilisées (source : <http://adour-garonne.eaufrance.fr/>, extraction 2010).

2.3 Calcul des flux avec le programme Load Estimator (LOADEST)

Le programme LOADEST (Runkel et al., 2004) a été utilisé en complément de la méthode 'manuelle' qui consiste à pondérer les concentrations par les débits (Walling et Webb, 1985), et à interpoler linéairement les données entre elles afin de constituer un jeu de données continu. Il s'agit d'un code de calcul des flux, à un pas de temps choisi, à partir de concentrations mesurées ponctuellement en laboratoire. 11 modèles de régression peuvent être utilisés, dont certains sont paramétrés différemment en fonction de la partition des saisons choisie par l'utilisateur. Le modèle qui fournit la variance minimale est en principe le meilleur. Si la distribution normale des estimations est vérifiée, il est possible d'utiliser les estimations de maximum de vraisemblance ajustée (*Adjusted Maximum Likelihood Estimation* - AMLE). Ce programme a été appliqué aux concentrations en nitrates et en pesticides pour des estimations journalières.

2.4 Approche par modélisation

Compte tenu de la durée des crues sur le site d'étude, un pas de temps de calcul journalier était adapté à la modélisation. Parmi les modèles de transfert de pesticide à l'échelle des bassins versants existants, seul SWAT incluait la partition dissout/particulaire dans le ruissellement et dans la rivière.

2.4.1 Présentation du modèle SWAT

Le modèle SWAT (Arnold et al., 1998) est un modèle agro-hydrologique à bases physiques semi-distribué. Trois modèles développés par l'USDA *Agricultural Research Service* (USDA-ARS) sont à l'origine de SWAT :

- *Chemicals, Runoff and Erosion Agricultural Management Systems* (CREAMS - Knisel, 1980)
- *Groundwater Loading Effects on Agricultural Management Systems* (GLEAMS - Leonard et al., 1987)
- *Environmental Impact Policy Climate* (Izaurrealde et al., 2006), initialement appelé *Erosion Productivity Impact Calculator* (EPIC - Williams, 1990)

Le pas de temps élémentaire est le pas de temps journalier¹. Il calcule les processus à l'échelle des bassins versants et de façon continue dans le temps pour prédire la croissance des plantes, les flux d'eau, de MES et d'intrants agricoles (nitrates, pesticides, etc.), sur le long terme. Le bassin versant modélisé est subdivisé en sous-bassins versants, eux même subdivisés en unités de réponse hydrologique (*Hydrological Response Units* - HRUs) qui sont des zones homogènes d'occupation du sol (itinéraires techniques), de pente et de type de sol (Figure 16). Les HRUs sont des pourcentages de sous-bassins versants et ne sont pas spatialisées durant la simulation, mais sont caractérisées par la distance qui les séparent de la rivière. Les sorties des HRUs sont les entrées du réseau de drainage. Un sous-bassin est drainé par un tronçon de rivière.

¹ Van Griensven et Bauwens (2005) et Debele et al. (2008) ont proposé un code de calcul des processus hydrologiques au pas de temps horaire.

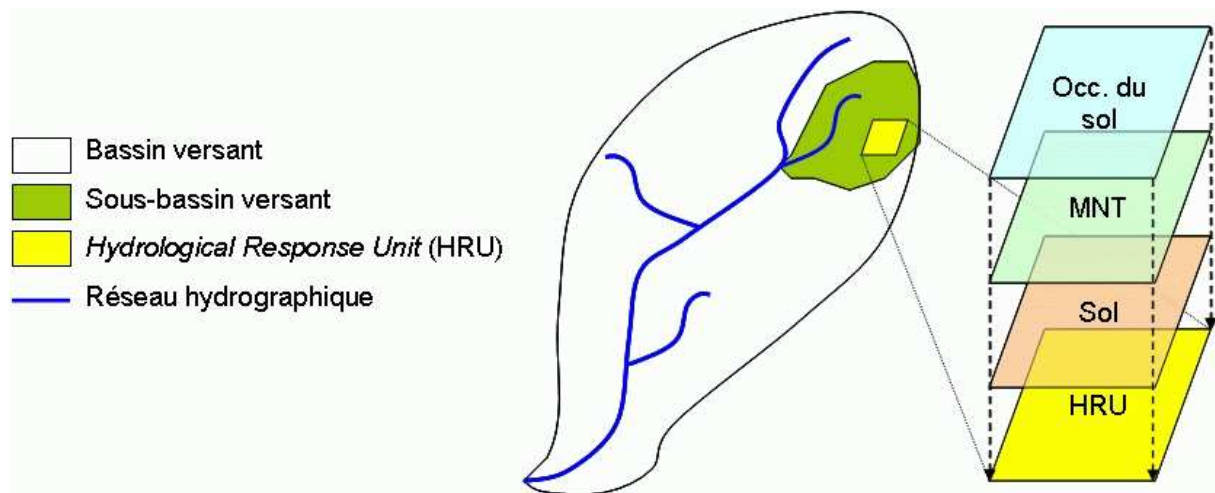


Figure 16. Distribution du modèle SWAT en sous-bassins et HRUs. Les HRUs sont des zones homogènes d'occupation du sol, de pente et de type de sol. La pente est obtenue à partir d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT).

2.4.1.1 Module 'hydrologie'

Une présentation succincte des processus hydrologiques modélisés par SWAT suit ci-dessous. Plus de détails sur ces processus peuvent être trouvés dans Neitsch et al. (2005).

2.4.1.1.1 Dans les HRUs

Pour chaque HRU, le cycle hydrologique est modélisé selon l'équation suivante :

$$SW_t = SW_0 + \sum_{i=1}^t (R_{day} - Q_{surf} - E_a - w_{seep} - Q_{gw})$$

Avec SW_t la quantité finale d'eau dans le sol (mm), SW_0 la quantité initiale d'eau dans le sol le jour i (mm), t le temps (jours), R_{day} la précipitation du jour i (mm), Q_{surf} la quantité d'eau ruisselée le jour i (mm), E_a la quantité d'eau évapotranspirée le jour i (mm), w_{seep} la quantité d'eau entrant dans la zone non saturée le jour i (mm) et Q_{gw} la quantité d'écoulement restitué par la nappe le jour i (mm).

Les processus modélisés sont : stockage dans la canopée, infiltration, redistribution dans le profil de sol, évapotranspiration, ruissellement de surface, écoulement de sub-surface, et contribution de la nappe.

2.4.1.1.2 Dans la rivière

La charge d'eau qui circule dans la rivière peut être diminuée par les processus suivants : évaporation, infiltration, pompage pour l'irrigation ou l'alimentation en eau potable. Elle peut être augmentée par l'addition d'eau par une source ponctuelle (*point source*).

2.4.1.2 Module ‘matières en suspension’

Une présentation succincte des processus d'érosion et de transport des MES suit ci-dessous. Plus de détails sur les processus concernés peuvent être trouvés dans Neitsch et al. (2005).

2.4.1.2.1 Dans les HRUs

L'érosion et le flux de MES transféré vers la rivière sont calculés selon la *Modified Universal Soil Loss Equation* (MUSLE - Williams, 1975). La concentration en MES $conc_{sed,surf}$ dans le ruissellement de surface est calculé selon :

$$conc_{sed,surf} = \frac{sed}{10 \cdot area_{hru} \cdot Q_{surf}}$$

Avec sed la charge en MES le jour considéré (tonnes), $area_{hru}$ la surface de la HRU (ha) et Q_{surf} la quantité d'eau ruisselée en surface un jour donné (mm H₂O).

2.4.1.2.2 Dans la rivière

Le transport de sédiments dans la rivière est contrôlé par deux processus : la déposition et la remise en suspension.

2.4.1.3 Module ‘nitrates’

Une présentation succincte du cycle de l'azote simulé par SWAT est présentée ci-dessous. L'ensemble des processus régissant le cycle de l'azote est détaillé dans Neitsch et al. (2005).

2.4.1.3.1 Dans les HRUs

Cinq pools d'azote minéral (NH₄⁺ et NO₃⁻) et organique sont modélisés dans le sol. Le transfert de l'azote est modélisé dans le profil de sol et dans l'aquifère superficiel. Les algorithmes de minéralisation sont adaptés du modèle PAPRAN (Seligman et Van Keulen, 1981). Deux sources sont considérées : le pool d'azote dans la matière organique fraîche en relation avec les résidus de culture et la biomasse microbienne, et le pool d'azote organique et stable associé à l'humus. SWAT simule la nitrification et la volatilisation de l'ammonium en utilisant une combinaison de méthodes (Reddy et al., 1979; Godwin et al., 1984). Les nitrates peuvent être transportés vers la rivière par les ruissellements de surface et de sub-surface ou percoler jusqu'à l'aquifère superficiel avec la recharge de nappe. Les nitrates dans l'aquifère superficiel peuvent rester dans l'aquifère, migrer avec la recharge de l'aquifère profond,

migrer avec le flux d'eau de la nappe vers la rivière, ou sortir de l'aquifère superficiel avec l'eau qui remonte le profil de sol par capillarité en réponse à un déficit d'eau.

2.4.1.3.2 Dans la rivière

Le modèle de qualité de l'eau dans les cours d'eau inclus dans SWAT est QUAL2E (Brown et Barnwell, 1987). Il simule les interactions suivantes : cycle des nutriments, production d'algues, et demande en oxygène du benthos.

2.4.1.4 Module 'pesticides'

La Figure 17 présente les processus régissant le devenir des pesticides modélisés dans le modèle SWAT, dans les phases dissoute (d) et particulaire (p). Le détail des équations est présenté dans les paragraphes suivants.

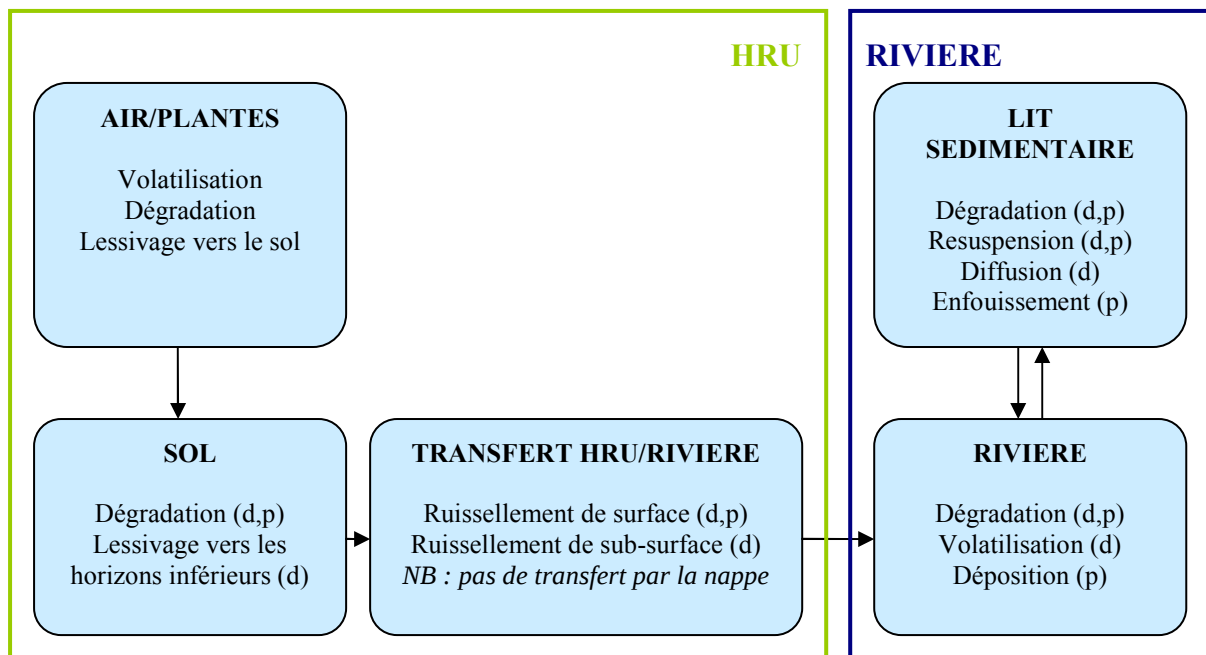


Figure 17. Schéma des processus régissant le devenir des pesticides inclus dans le modèle SWAT, dans les phases dissoute (d) et particulaire (p).

2.4.1.4.1 Dans les HRUs

2.4.1.4.1.1 Lessivage et dégradation

Une partie des pesticides appliqués sur la culture peut être lessivée vers le sol, en fonction de la morphologie de la plante, de la solubilité du pesticide, de l'instant et de l'intensité de la pluie. Dans le modèle, le transfert du milieu aérien au sol se fait selon l'équation suivante :

$$pst_{f, wsh} = fr_{wsh} \cdot pst_f$$

Avec $pst_{f,wsh}$ la quantité de pesticide sur le feuillage qui est lessivée de la plante vers la surface du sol un jour donné ($kg \cdot ha^{-1}$), fr_{wsh} la fraction lessivable pour le pesticide concerné et pst_f la quantité de pesticide sur le feuillage ($kg \cdot ha^{-1}$).

La dégradation est la conversion d'un composé en un composé de forme moins complexe. Elle est provoquée par la lumière, certains éléments chimiques et les organismes en présence. Dans SWAT, la dégradation à la surface des feuilles est :

$$pst_{f,t} = pst_{f,0} \cdot \exp\left(\frac{-0.693 \cdot t}{t_{1/2,f}}\right)$$

Avec $pst_{f,t}$ ($kg \cdot ha^{-1}$) la quantité de pesticide appliquée sur le feuillage à l'instant t (jours), $pst_{f,0}$ la quantité initiale de pesticide ($kg \cdot ha^{-1}$) et $t_{1/2,f}$ la demi-vie de la molécule sur le feuillage (jours). De la même façon, la dégradation dans le sol est :

$$pst_{s,ly,t} = pst_{s,ly,0} \cdot \exp\left(\frac{-0.693 \cdot t}{t_{1/2,s}}\right)$$

Avec $pst_{s,ly,t}$ ($kg \cdot ha^{-1}$) la quantité de pesticide dans l'horizon de sol considéré à l'instant t , $pst_{s,ly,0}$ la quantité initiale de pesticide dans l'horizon, et $t_{1/2,s}$ la demi-vie du pesticide dans le sol (jours).

La répartition des pesticides entre feuillage et sol lors d'un épandage est fonction de l'indice foliaire (*Leaf Area Index* – LAI).

2.4.1.4.1.2 Partition entre phase dissoute et particulaire

Les pesticides dans l'environnement sont transportés en solution ou liés aux MES. Leonard et Wauchope (1980) ont décrit la distribution des pesticides entre phases soluble et particulaire ainsi :

$$K_p = \frac{C_{solidphase}}{C_{solution}}$$

Avec K_p le coefficient d'adsorption au sol du pesticide ($(mg \cdot kg^{-1})/(mg \cdot L^{-1})$), $C_{solidphase}$ la concentration en pesticides adsorbés (phase particulaire, $mg \cdot kg^{-1}$) et $C_{solution}$ la concentration en pesticides en solution (phase soluble, $mg \cdot L^{-1}$).

Comme la partition des pesticides dépend de la quantité de matière organique dans le sol (Pionke et De Angelis, 1980; Green et Karickhoff, 1986), l'input SK_{oc} est normalisé par la quantité de carbone organique dans le sol. La partition de phases K_p est alors calculée selon la relation :

$$K_p = SK_{oc} \cdot \frac{orgC}{100}$$

Avec SK_{oc} le coefficient normalisé d'adsorption sur le carbone organique ((mg.kg⁻¹)/(mg.L⁻¹)) et orgC le pourcentage de carbone organique présent dans le sol. Le SK_{oc} peut dans certains cas être estimé à partir d'autres grandeurs comme le coefficient de partage octanol/eau K_{ow} (Rao et Davidson, 1980).

2.4.1.4.1.3 Transport par percolation

La percolation ne concerne que les pesticides dans leur phase dissoute. La quantité de pesticides déplacée vers les horizons inférieurs par percolation est calculée par :

$$pst_{perc,ly} = conc_{pst,flow} \cdot w_{perc,ly}$$

Avec $pst_{perc,ly}$ la quantité de pesticide déplacée dans l'horizon inférieur par percolation (kg.ha⁻¹), $conc_{pst,flow}$ la concentration en pesticide dans l'eau mobile dans l'horizon considéré (kg.mm⁻¹ H₂O) et $w_{perc,ly}$ la quantité d'eau qui percole vers l'horizon inférieur le jour donné (mm H₂O).

SWAT ne prend pas en compte la remontée des pesticides percolés par évaporation ni l'absorption par la culture dans le cas d'un pesticide systémique, ce qui peut se produire pour des pesticides très solubles et d'autant plus que leur temps de demi-vie est long. SWAT ne modélise pas non plus le transfert des pesticides par la nappe.

2.4.1.4.1.4 Transport par les écoulements de sub-surface

Seule la fraction dissoute peut migrer avec les écoulements de sub-surface. La quantité de pesticide déplacée avec les écoulements latéraux est calculée par :

$$pst_{lat,surf} = \beta_{pst} \cdot conc_{pst,flow} \cdot Q_{lat,surf} \quad \text{pour les 10 premiers millimètres}$$

$$pst_{lat,ly} = conc_{pst,flow} \cdot Q_{lat,ly} \quad \text{pour les horizons inférieurs}$$

Avec $pst_{lat,surf}$ et $pst_{lat,ly}$ les quantités ($kg \cdot ha^{-1}$) de pesticide déplacées par les écoulements latéraux respectivement dans les 10 premiers mm de sol et dans les horizons inférieurs, $conc_{pst,flow}$ la concentration en pesticide dans l'eau mobile pour l'horizon de sol considéré ($kg \cdot mm^{-1} H_2O$), $Q_{lat,surf}$ et $Q_{lat,ly}$ les quantités d'eau qui quittent l'horizon par écoulement latéral ($mm H_2O$) et β_{pst} le coefficient de percolation du pesticide.

2.4.1.4.1.5 Transport par le ruissellement de surface

Le ruissellement de surface entraîne avec lui la fraction particulaire et la partie de la fraction dissoute qui n'a pas percolé. La quantité de pesticide dans la fraction dissoute déplacée par le ruissellement de surface est :

$$pst_{surf} = \beta_{pst} \cdot conc_{pst,flow} \cdot Q_{surf}$$

Avec pst_{surf} la quantité de pesticide déplacée par ruissellement de surface, β_{pst} le coefficient de percolation du pesticide, $conc_{pst,flow}$ la concentration en pesticide dans l'eau mobile pour l'horizon considéré ($kg \cdot mm^{-1} H_2O$), et Q_{surf} le ruissellement de surface généré le jour considéré ($mm H_2O$).

La quantité de pesticide déplacée avec les MES vers la rivière est calculée avec l'équation développée par McElroy et al. (1976) et modifiée par Williams et Hann (1978) :

$$pst_{sed} = 0.001 \cdot C_{solidphase} \cdot \frac{sed}{area_{hru}} \cdot \epsilon_{pst,sed}$$

Avec pst_{sed} la quantité de pesticide particulaire transportée vers la rivière avec le ruissellement de surface ($kg \cdot ha^{-1}$), $C_{solidphase}$ la concentration en pesticide dans les MES des 10 premiers mm du sol ($g \cdot tonnes^{-1} sol$), sed la charge en MES le jour considéré (tonnes), $area_{hru}$ la surface de la HRU (ha) et $\epsilon_{pst,sed}$ le coefficient d'enrichissement du pesticide.

2.4.1.4.1.6 Coefficient d'enrichissement

Le coefficient d'enrichissement est une mesure de l'enrichissement des fractions d'argile et de matière organique dans les MES qui permet d'estimer la capacité de transport de la quantité totale de MES quittant le champ. Il est fonction de la taille et de la composition des agrégats (Leonard et al., 1987). Dans SWAT, l'utilisateur peut définir le coefficient lui-même ou le laisser calculer par le modèle selon l'équation :

$$\varepsilon_{pst, sed} = 0.78 \cdot (\text{conc}_{sed, surf})^{-0.2468}$$

Avec $\varepsilon_{pst, sed}$ le coefficient d'enrichissement du pesticide (sans dimension) et $\text{conc}_{sed, surf}$ la concentration en MES dans le ruissellement de surface (Mg MES/m³ H2O). Le détail des calculs est précisé dans la documentation du modèle (Neitsch et al., 2005).

2.4.1.4.2 Dans la rivière

Lorsque les pesticides entrent dans le milieu aquatique, ils sont soumis à des transformations d'ordre physique, chimique et microbien tels que décrits précédemment. SWAT ne modélise pas, dans la rivière, les processus de bioaccumulation ni les flux de pesticides de la rivière vers la nappe. Les pesticides dans les eaux de surface sont fortement influencés par la présence d'une couche de sédiments (Warren et al., 2003; Holvoet et al., 2007b).

2.4.1.4.2.1 Pesticides dans l'eau

La quantité de pesticides dans le segment hydrographique augmente avec les apports du flux entrant, de la remise en suspension et de la diffusion des pesticides contenus dans la couche de sédiments. Elle diminue avec les départs dans le flux sortant, la dégradation, la volatilisation, la déposition et la diffusion vers les sédiments sous-jacents.

La partition des phases solubles et particulières des pesticides dans la rivière se fait selon :

$$F_d = \frac{1}{1 + CK_{oc} \cdot \text{conc}_{sed}}$$

$$F_p = \frac{CK_{oc} \cdot \text{conc}_{sed}}{1 + CK_{oc} \cdot \text{conc}_{sed}} = 1 - F_d$$

Avec F_d la fraction de pesticide total dans la phase dissoute, F_p la fraction de pesticide total particulaire, CK_{oc} le coefficient de partition du pesticide (m³.g⁻¹) et conc_{sed} la concentration de MES dans l'eau (g.m⁻³). Chapra (1997) propose de calculer CK_{oc} à partir du coefficient de partage octanol/eau K_{ow} selon l'équation suivante :

$$CK_{oc} = 3.085 \cdot 10^{-8} \cdot K_{ow}$$

Avec K_{ow} le coefficient de partition octanol/eau (mg.m⁻³_{oct}/(mg.m⁻³_{eau})). Dans cette équation, la constante (Karickhoff et al., 1979) suppose un pourcentage de carbone organique de 5%.

Les pesticides dans les phases dissoute et particulaire sont dégradés :

$$pst_{deg,wtr} = \frac{0.693}{t_{1/2,aq}} \cdot pst_{rchwtr} \cdot TT$$

Avec $pst_{deg,wtr}$ la quantité de pesticide soustraite à la rivière par dégradation (mg), $t_{1/2,aq}$ la demi-vie du pesticide dans l'eau (jours), pst_{rchwtr} la quantité de pesticide dans l'eau au début du jour (mg) et TT le temps de transfert (jours).

Les pesticides dans la phase dissoute peuvent être volatilisés. La quantité $pst_{vol,wtr}$ (mg) de pesticide soustraite à la rivière par volatilisation est :

$$pst_{vol,wtr} = \frac{v_v}{depth} \cdot F_d \cdot pst_{rchwtr} \cdot TT$$

Avec v_v le coefficient masse/transfert de volatilisation ($m \cdot jour^{-1}$), $depth$ la hauteur de la lame d'eau (m), F_d la fraction de pesticide total dans la phase dissoute, pst_{rchwtr} la quantité de pesticide dans l'eau (mg) et TT le temps de transfert (jours).

A l'inverse, les pesticides particuliers sont soustraits de la rivière par déposition des MES :

$$pst_{stl,wtr} = \frac{v_s}{depth} \cdot F_p \cdot pst_{rchwtr} \cdot TT$$

Avec $pst_{stl,wtr}$ la quantité de pesticide soustraite de la rivière par déposition (mg), v_s la vitesse de déposition ($m \cdot jour^{-1}$), $depth$ la hauteur de la lame d'eau (m), F_p la fraction de pesticide total particulaire, pst_{rchwtr} la quantité de pesticide dans l'eau (mg) et TT le temps de transfert (jours).

2.4.1.4.2.2 Pesticides dans les sédiments

La quantité de pesticide contenue dans la couche de sédiments d'un segment hydrographique est augmentée par les apports de la déposition et de la diffusion depuis l'eau. Elle est diminuée par dégradation, remise en suspension, diffusion vers l'eau et enfouissement.

La partition des phases solubles et particulières des pesticides dans la couche de sédiments se fait selon :

$$conc_{sed}^* = \frac{M_{sed}}{V_{tot}}$$

Avec $\text{conc}_{\text{sed}}^*$ la ‘concentration’ en particules solides dans la couche de sédiments (g.m^{-3}), M_{sed} la quantité de particules solides dans la couche de sédiments (g) et V_{tot} le volume total de la couche de sédiments (m^3).

Les quantités de pesticide dans la phase dissoute et particulaire sont respectivement :

$$F_{d,\text{sed}} = \frac{1}{\phi + (1 - \phi) \cdot \rho_s \cdot CK_{oc}}$$

$$F_{p,\text{sed}} = 1 - F_{d,\text{sed}}$$

Avec $F_{d,\text{sed}}$ la fraction de pesticide total dans la phase dissoute dans la couche de sédiments, $F_{p,\text{sed}}$ la fraction particulaire dans la couche de sédiments, ϕ la porosité, ρ_s la densité des particules (g.m^{-3}) et CK_{oc} le coefficient de partition du pesticide ($\text{m}^3.\text{g}^{-1}$), identique à celui utilisé dans l’eau de la rivière.

Les pesticides dans les phases dissoute et particulaire sont dégradés :

$$pst_{\text{deg},\text{sed}} = \frac{0.693}{t_{1/2,\text{sed}}} \cdot pst_{\text{rchsed}}$$

Avec $pst_{\text{deg},\text{sed}}$ la quantité de pesticide soustraite de la couche de sédiments par la dégradation (mg), $t_{1/2,\text{sed}}$ la demi-vie du pesticide dans la couche de sédiments (jours) et pst_{rchsed} la quantité de pesticide dans la couche de sédiments (mg).

Les pesticides dans la couche de sédiments peuvent également être remis en suspension :

$$pst_{\text{rsp},\text{wtr}} = \frac{v_r}{\text{depth}} \cdot pst_{\text{rchsed}} \cdot TT$$

Avec $pst_{\text{rsp},\text{wtr}}$ la quantité de pesticide soustraite de la couche de sédiments par remise en suspension (mg), v_r la vitesse de remise en suspension (m/jour), depth l’épaisseur de la lame d’eau (m), pst_{rchsed} la quantité de pesticide dans la couche de sédiments (mg) et TT le temps de transfert (jours).

Les pesticides dans la phase dissoute peuvent diffuser entre la couche de sédiments et l’eau. La direction du mouvement est déterminée par la concentration en pesticide. La quantité pst_{dif} de pesticide transférée est :

$$pst_{dif} = \left| \frac{v_d}{depth} \cdot (F_{d, sed} \cdot pst_{rchsed} - F_d \cdot pst_{rchwtr}) \cdot TT \right|$$

Avec v_d la vitesse de diffusion ou mélange (m/jour), $depth$ la hauteur d'eau (m), $F_{d, sed}$ la fraction de pesticide total dans la phase dissoute de la couche de sédiments, pst_{rchsed} la quantité de pesticide dans la couche de sédiments (mg), F_d la fraction de pesticide total dans la phase dissoute dans la rivière, pst_{rchwtr} la quantité de pesticide dans la rivière (mg) et TT le temps de transfert (jours). Si $F_{d, sed} \cdot pst_{rchsed} > F_d \cdot pst_{rchwtr}$, pst_{dif} est transféré de la couche de sédiments vers l'eau. Si $F_{d, sed} \cdot pst_{rchsed} < F_d \cdot pst_{rchwtr}$, pst_{dif} est transféré de l'eau vers la couche de sédiments.

Enfin, les pesticides dans la couche de sédiments peuvent être perdus par enfouissement :

$$pst_{bur} = \frac{v_b}{D_{sed}} \cdot pst_{rchsed}$$

Avec pst_{bur} la quantité de pesticide soustraite par enfouissement (mg), v_b la vitesse d'enfouissement (m/jour), D_{sed} la hauteur de la couche 'active' de sédiments (m) et pst_{rchsed} la quantité de pesticide dans la couche de sédiments (mg).

Plus de détails sont disponibles dans la documentation du modèle (Neitsch et al., 2005).

2.4.2 Données d'entrée du modèle

Les données spatialisées utilisées en entrée du modèle SWAT sont les suivantes :

- le modèle numérique de terrain de résolution 25m×25m de l'Institut Géographique National (IGN) France (BD TOPO R) (Figure 7)
- la carte de sol digitalisée et agrégée par Cemagref-ADBx, à partir de cartes papier établies par les pédologues de la CACG dans les années 1960 et les propriétés des horizons de chaque sol (Figure 9).
- la carte d'occupation du sol de l'année 2009 (Figure 12) à partir d'une image Landsat de 2009 avec les pratiques culturales associées fournies par Cemagref-ADBx: rotations de cultures, dates des opérations (semis, récolte, etc.), quantité et types de fertilisants et de pesticides appliqués, irrigation, pâturage, labour et récoltes moyennés dans le temps et l'espace à partir d'une enquête auprès des agriculteurs sur les

opérations pratiquées sur trois années (2007-2009). Chaque occupation du sol sur l'image de 2009 associée à un itinéraire a été subdivisée (avec la fonction *HRU split* de SWAT) en autant de sous-itinéraires que d'années de rotation afin d'équilibrer les surfaces cultivées d'année simulée en année simulée.

- des données météorologiques journalières de 1994 à 2010 de 5 stations (Figure 7), fournies par Météo-France. Deux stations amont présentaient un jeu complet de données journalières de températures minimale et maximale, vitesse du vent, radiation solaire, humidité relative, utiles pour le calcul de l'évapotranspiration de référence par la méthode de Penman-Monteith (Penman, 1948; Monteith, 1965) dans le modèle.
- les débits journaliers du canal de la Neste qui, dans le modèle, apporte l'eau à la Save sous la forme d'un *point source* à l'amont, données par la CACG. Comme l'eau provient d'une zone montagneuse extensive, les concentrations en nitrates et en pesticides ont été fixées respectivement à 5 mg.L⁻¹ et 0 mg.L⁻¹. Les concentrations en MES ont aussi été fixées à 0 mg.L⁻¹ à défaut d'avoir des données fiables continues dans le temps.

Les unités de chaleur (*heat units*) adaptées à chaque culture pour la zone d'étude ont été calculées à l'aide du code *Potential Heat Unit* (PHU). Les gués et retenues d'eau ont été intégrés sous forme de *ponds* dans les sous-bassins concernés. De même, la géomorphologie du cours d'eau (largeur et profondeur) a été intégrée pour les sous-bassins pour lesquels l'information était disponible.

Les versions 2009.93.7a d'ArcSWAT et de SWATEditor ont été utilisées pour les travaux de modélisation présentés ici. Le bassin a été discrétisé en 73 sous-bassins dont la surface minimale de drainage a été fixée à 500 ha. 2985 HRUs ont été générées, intégrant 23 classes d'occupation du sol, 6 classes de sol et 5 classes de pente : 0-2, 2-5, 5-10, 10-15 et >15%. 2% est le seuil limite au-delà duquel le ruissellement apparaît. Les pentes comprises entre 2 et 10% sont les pentes les plus couramment cultivées. Entre 10 et 15%, il s'agit de fortes pentes cultivées. Au-delà de 15%, les parcelles sont en général des prairies, où le travail mécanisé est très rarement mis en œuvre.

Selon les besoins des travaux, plusieurs projets SWAT ont été créés. Les paramètres régissant les processus hydrologiques et de qualité de l'eau (MES, nitrates, pesticides) ont été calibrés manuellement d'abord, puis à l'aide d'un outil d'autocalibration (SWAT-CUP SUFI2 -

Abbaspour, 2008), basé sur des analyses de sensibilités manuelles ou automatisées (ArcSWAT Sensitivity Analysis Tool - Van Griensven et al., 2006). Plus de détails sont fournis dans les chapitres concernés ci-après.

2.4.3 Evaluation des modèles

La performance du modèle utilisé a été quantifiée à l'aide de trois indices : le coefficient d'efficacité de Nash-Sutcliffe (E_{NS}) (Nash et Sutcliffe, 1970), le coefficient de détermination (R^2) et le pourcentage de biais (PBIAS). E_{NS} varie entre l'infini négatif et 1. Il fonctionne bien quand le coefficient de variation du jeu de donnée est élevé (Pandey et al., 2008). R^2 varie entre 0 et 1. La valeur optimale de PBIAS est 0. Un PBIAS positif indique que les valeurs simulées sont sous-estimées par rapport aux observations, tandis qu'un PBIAS négatif indique que les valeurs simulées sont surestimées (Gupta et al., 1999). Krause et al. (2005) et Moriasi et al. (2007) présentent une discussion détaillée de ces coefficients.

Les indices E_{NS} , R^2 et PBIAS ont été calculés pour des pas de temps journalier et mensuel pour les différentes variables simulées (débits, flux et concentration de nitrates, MES et pesticides), pour les périodes adéquates de calibration et de validation. Ils ont été également calculés pour comparer les valeurs observées et simulées de débit en basses eaux et hautes eaux (les seuils sont spécifiés dans les chapitres concernés).

Dans ces travaux, les indices E_{NS} et R^2 ont été jugés satisfaisants lorsqu'ils étaient respectivement supérieurs à 0,36 (Van Liew et Garbrecht, 2003), et 0,5 (Green et al., 2006). L'indice PBIAS a été jugé satisfaisant lorsqu'il était dans l'intervalle $\pm 25\%$ pour le débit, dans l'intervalle $\pm 55\%$ pour les MES, et dans l'intervalle $\pm 70\%$ pour les nitrates et les pesticides (Moriassi et al., 2007; Luo et Zhang, 2009).

$$E_{NS} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - S_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})(S_i - \bar{S})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}}$$

$$PBIAS = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n O_i - S_i}{\sum_{i=1}^n O_i}$$

O_i et S_i sont respectivement les valeurs observées et simulées, n est le nombre total de valeurs comparées, $\bar{O}$ est la valeur moyenne observée et $\bar{S}$ est la valeur moyenne simulée.

2.4.4 Analyses de sensibilité

La sensibilité d'un paramètre a été calculée comme étant la moyenne des sensibilités relatives S_i :

$$S_i = \frac{\partial P}{\partial I} \cdot \frac{I}{P(I)}$$

Avec P la prédiction et I la valeur en entrée. Deux analyses ont été réalisées : l'une pour quantifier la sensibilité des paramètres SK_{oc} et CK_{oc} sur (1) le flux simulé total (dissout + particulaire) de pesticide à l'exutoire de la Save et (2) le coefficient K_d tel que $K_d = [\text{particulaire}]/[\text{dissout}]$ des concentrations simulées en pesticides à l'exutoire ; l'autre pour quantifier la sensibilité de la date d'application sur le flux total (dissout + particulaire) à l'exutoire.

2.5 Démarche

Deux approches ont été menées de front afin de répondre aux questions posées : l'analyse de données mesurées et modélisées sur le bassin versant agricole de la Save (l'un des quatre bassins d'étude du projet Aguaflash), dont 25% de la surface est dédiée aux cultures de maïs, sorgho et tournesol. La modélisation à l'échelle du bassin versant autorise une vision intégratrice des processus spatiaux et temporels. Si la qualité de la simulation est jugée satisfaisante, notamment par comparaison avec les jeux de données mesurées adéquats, elle permet de s'affranchir d'une campagne de mesures laborieuse et coûteuse. Dans cette étude, un modèle de transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant a donc été choisi, testé et validé pour les fractions dissoute et particulaire de deux herbicides, l'un très soluble (le metolachlor) et l'autre très peu (l'aclonifen), appliqués au printemps sur le maïs, le sorgho et

le tournesol. Des données observées ont servi à paramétrer le modèle (données météorologiques) et à le calibrer (débit, MES, nitrates, pesticides). La Figure 18 résume l'articulation entre utilisation des données de terrain et l'usage qui en a été fait pour la modélisation. La Figure 19 résume les périodes sur lesquelles ont porté les travaux de modélisation dans les 4 chapitres suivants. Les jeux de données simulées complets de concentrations et flux journaliers de pesticides ont été produits sur plusieurs années. Les facteurs contrôlant leur transfert ont été identifiés dans le sol et dans la rivière et leur sensibilité en tant que paramètre du modèle a été évaluée. Une fois les relations entre pesticides et facteurs formalisées, les zones les plus contributives à la contamination des cours d'eau ont été identifiées.

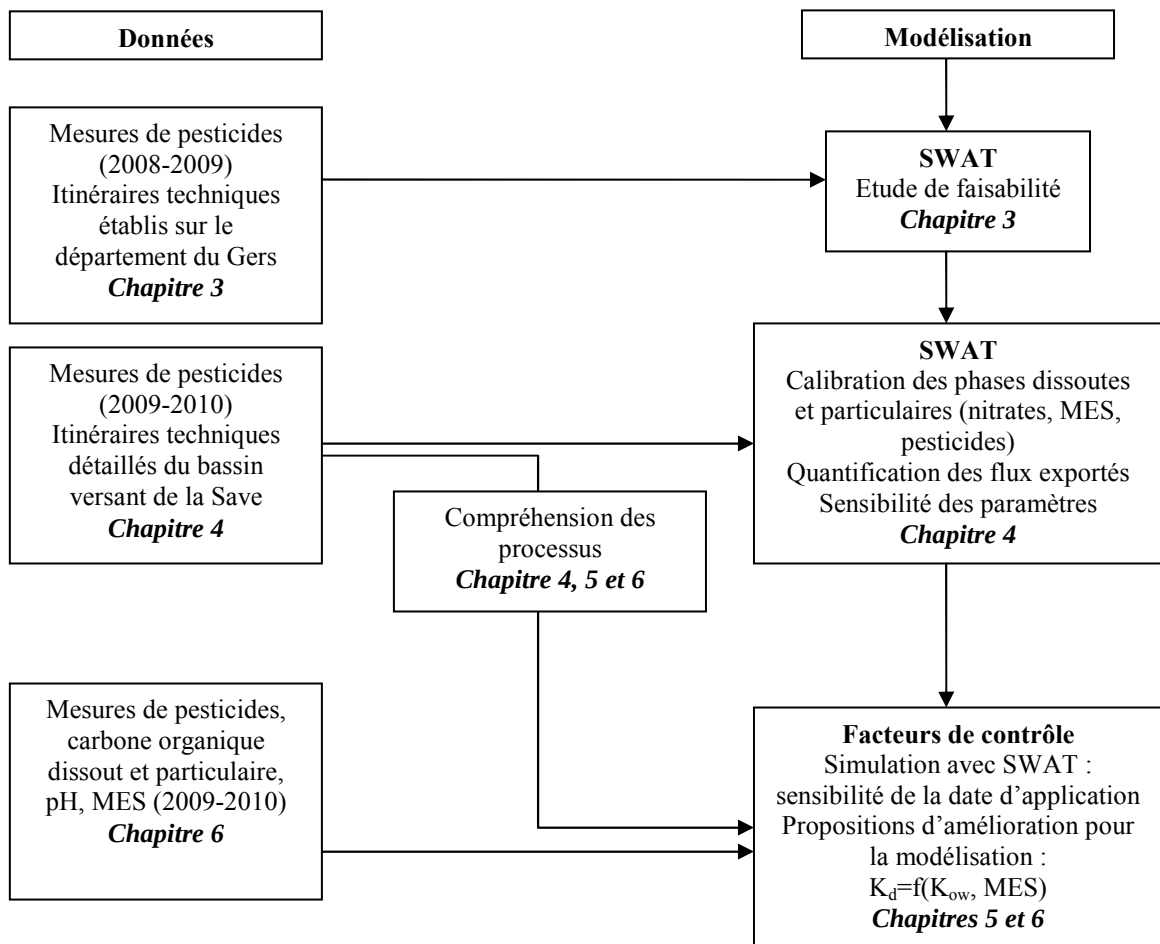


Figure 18. Résumé de la démarche suivie dans cette thèse : utilisation des données de terrain (mesures, enquêtes) pour la modélisation.

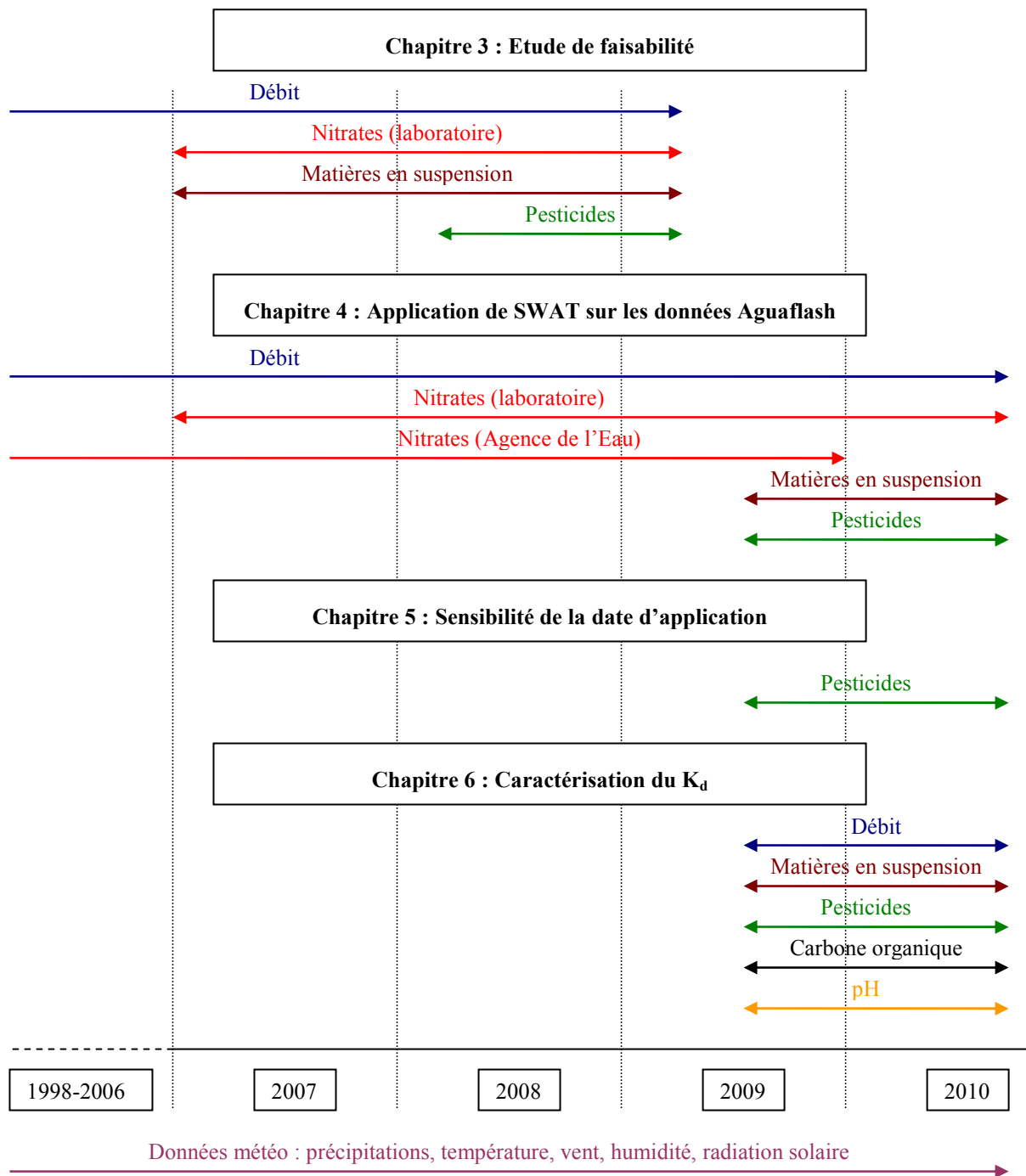


Figure 19. Résumé de la démarche suivie dans cette thèse : utilisation des jeux de données mesurées pour la modélisation.

3 Evaluation de la capacité du modèle SWAT à simuler le transfert des pesticides

Ce chapitre constitue une étude de faisabilité, qui vise à montrer que le modèle SWAT est adapté à la modélisation du transfert de pesticides, dans les phases dissoute et particulaire, à l'échelle du bassin versant de la Save. En préliminaire, l'hydrologie du bassin est étudiée afin de déterminer l'un des paramètres d'entrée du modèle : la constante de récession. La modélisation utilise des itinéraires techniques simplifiés en entrée et les concentrations simulées en pesticides à l'exutoire sont comparées à un jeu de mesures de pesticides dont le pas de temps en crue est journalier, de mars 2008 à mars 2009. Ces premiers résultats de modélisation ont permis d'identifier les facteurs environnementaux qui contrôlent le transfert de pesticide à l'échelle du bassin versant. Ils sont présentés sous la forme d'un article publié :

L. Boithias, S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.-L. Probst et J.-M. Sánchez-Pérez (2011) Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods, Journal of Hazardous Materials 196:210-219.

3.1 Contexte et objectifs

Les pesticides sont transférés dans l'environnement sous forme dissoute ou adsorbés aux particules de sol ou de sédiment en suspension dans la rivière. Les charges excessives en pesticides, dont les voies de transfert sont le ruissellement de surface, le ruissellement de sub-surface et le drainage de la nappe, sont réputées néfastes pour les écosystèmes terrestres et aquatiques (Cuppen et al., 2000; Van den Brink et al., 2000; Becker et al., 2009; Niemi et al., 2009; Polard et al., 2011). Ils rendent les eaux de nappe et de surface impropres à l'alimentation en eau potable. En Europe, plusieurs directives classent les pesticides parmi les substances dangereuses (EC, 2000, 2006a; b). Les concentrations en pesticides ne doivent pas dépasser $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide individuellement et $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides en présence (EC, 1998)

Lorsque cette thèse a débuté, peu de travaux sur la modélisation du transfert de pesticides avec le modèle SWAT avaient été publiés (par exemple Neitsch et al., 2002; Holvoet et al., 2005; Larose et al., 2007; Luo et al., 2008). Aucun, à notre connaissance, n'a cependant été publié sur la simulation du transfert des pesticides dans leur deux phases, dissoute et particulaire, à l'échelle temporelle de la crue, qui s'intéressait aux voies de transfert durant ces épisodes.

Ce chapitre présente les performances du modèle SWAT sur un jeu d'itinéraires techniques simplifiés, établis à l'origine pour le projet Life Concert'Eau, et dont les données simulées de pesticides ont été comparées au jeu de données mesurées par Taghavi (2010), à raison d'une mesure par jour en période de crue. Deux molécules de propriétés physico-chimiques éloignées ont été choisies : le metolachlor ($S_w = 480 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 2,9$) et la trifluralin ($S_w = 0,221 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 4,83$), tous deux appliqués début avril sur sol nu. Les objectifs de cette étude étaient les suivants : (1) établir une première calibration des concentrations et flux journaliers des pesticides metolachlor et trifluralin avec SWAT sur le bassin versant de la Save, sur la base de concentrations en pesticides mesurées de mars 2008 à mars 2009, (2) tester la sensibilité du modèle en quantifiant des flux de pesticides exportés en conditions météorologiques annuelles variables et en appliquant des doses de pesticides constantes sur une durée de 11 ans (1998-2009), (3) reconstituer les concentrations passées en pesticides et quantifier le nombre de jours où ces concentrations ont dépassé les normes européennes, et (4) identifier les facteurs qui contrôlent les exportations et les voies de transfert préférentielles.

3.2 Principaux résultats et discussion

3.2.1 Analyse préliminaire de l'hydrologie du bassin versant de la Save

La Figure 20 présente la décomposition de l'hydrogramme de la Save de juillet 2009 à juin 2010, à l'aide du code de calcul Baseflow Filter (Arnold et al., 1995). La Save apparaît en 2009 comme une rivière intermittente : les apports du canal de la Neste sont donc indispensables au soutien d'étiage pour l'irrigation. Le code de calcul fournit également la constante de récession ALPHA_BF (fichiers .gw). Pour la période 1998-2010, le coefficient ALPHA_BF ainsi calculé était de 0,02 jours. Cette valeur, entrée dans SWAT, a permis de paramétrer le module 'aquifère'.

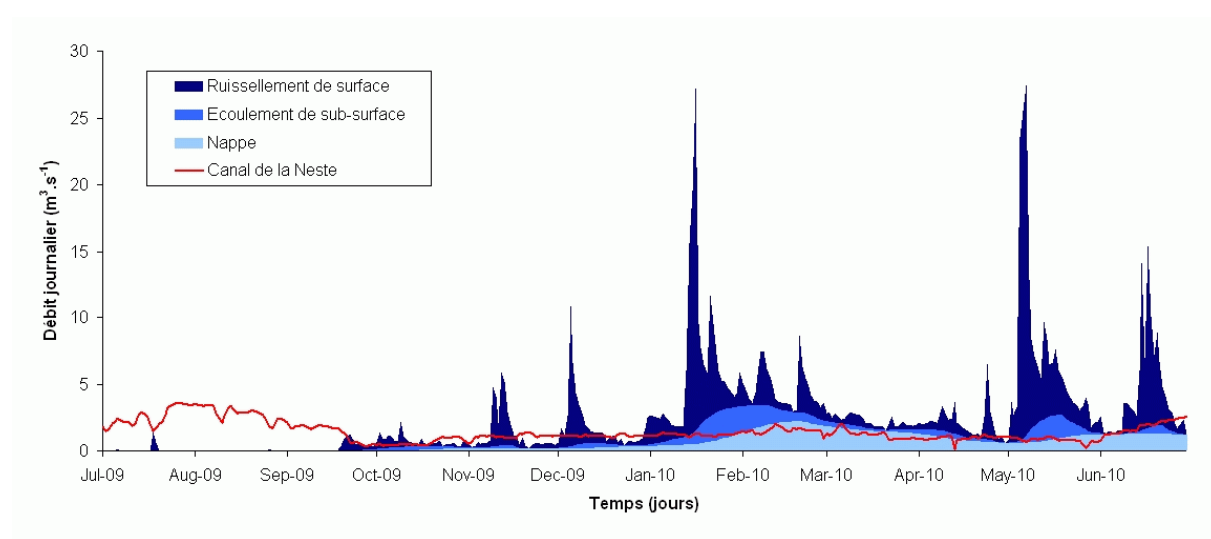


Figure 20. Hydrogramme de la rivière Save à l'exutoire : contributions des ruissellements de surface et de sub-surface, contribution de la nappe, contribution du canal de la Neste (2009-2010).

Afin d'établir le temps de réponse du bassin de la Save aux précipitations, la corrélation entre pluie, débit à l'exutoire et fraction ruisselée a été calculée sur des décalages de 0 à 5 jours. Le décalage de 2 jours enregistre la corrélation la plus élevée. Les corrélations sont les plus fortes pour les stations situées le plus près de l'exutoire (Lahas et L'Isle-Jourdain) (Tableau 1).

Tableau 1. Coefficient de corrélation (R^2) entre les précipitations enregistrées par les 5 stations météorologiques (Castel-Magnoac, Clarac, L'Isle-Jourdain, Lahas et Lannemezan) et (1) le débit mesuré à l'exutoire à Larra (Q) et (2) la fraction de ruissellement de surface calculée (SQ) (2008-2010).

	Castel-Magnoac		Clarac		L'Isle-Jourdain		Lahas		Lannemezan	
	Q	SQ	Q	SQ	Q	SQ	Q	SQ	Q	SQ
j+0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
j+1	0,11	0,12	0,09	0,10	0,11	0,13	0,13	0,14	0,11	0,12
j+2	0,19	0,21	0,15	0,16	0,20	0,21	0,21	0,22	0,16	0,18
j+3	0,10	0,10	0,07	0,07	0,11	0,12	0,10	0,11	0,07	0,08
j+4	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
j+5	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

3.2.2 Simulation des pesticides avec SWAT

Les débits ont été calibrés sur la période 1998-2006 et validés sur la période 2007-2009. Les flux de nitrates et les concentrations en MES ont été calibrés sur la période 2007-2009. Les performances sont dans l'ensemble satisfaisantes : les coefficients E_{NS} étaient de 0,56, 0,37 et 0,27 respectivement pour les débits, les flux de nitrates et les concentrations en MES journaliers, sur la période 2007-2009. Les coefficients R^2 calculés sur les concentrations totales journalières en pesticides sur la période 2008-2009 étaient de 0,26 et 0,02 respectivement pour le metolachlor et la trifluralin. Néanmoins, les ordres de grandeur des concentrations simulées de 1998 à 2009 respectaient l'ordre de grandeur des observations et les flux exportés simulés durant les deux épisodes de crues de 2008 étaient en concordance avec les flux observés.

Durant la période 1998-2008, les crues (lorsque le débit dépasse la moyenne interannuelle de $6,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ont représenté 17% du temps. Selon les résultats de modélisation, 50% des flux de nitrate et 57% des flux de MES ont été exportés en période de crue à l'exutoire. Concernant les pesticides, 61% du metolachlor et 52% de la trifluralin ont été exportées en période crue. Les flux totaux de metolachlor ont varié entre $0,1 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$ (2003) et $80 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$ (2000) selon les conditions météorologiques annuelles, tandis que les flux de trifluralin ont varié entre $0,01 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$ (2003) et $2,3 \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}$ (2000). Les flux moyens exportés de metolachlor et de trifluralin étaient respectivement de 16,7 kg (ET=23 kg) et 0,8 kg (ET=1 kg). A l'exutoire, les quantités totales de metolachlor et de trifluralin exportées étaient de 0,072% et 0,005% de leurs quantités épandues respectives. Sur 4108 jours simulés de 1998 à 2009, la concentration en metolachlor à l'exutoire a dépassé les $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant 149 jours et la trifluralin a dépassé ce même seuil pendant 17 jours (respectivement 3,6 et 0,4% du temps). Toujours selon les résultats de modélisation à l'exutoire, la concentration maximale de metolachlor a

été de $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$, en juillet 2001 tandis que la concentration maximale de trifluralin a été de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, en avril 1998. En additionnant les concentrations des deux pesticides, la limite des $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ a été dépassée durant 24 jours.

A l'échelle du bassin versant, la voie préférentielle simulée de transfert des pesticides était le ruissellement sur surface. A l'échelle des sous-bassins, les flux de trifluralin et de metolachlor dans leurs phases particulières étaient corrélés au flux de MES (respectivement $R^2= 0,69$ et $0,64$). La trifluralin et le metolachlor dans leurs phases dissoutes étaient peu corrélés au flux de nitrate (respectivement $R^2=0,21$ et $0,16$). En effet, la trifluralin et le metolachlor dans leurs phases dissoutes étaient mieux corrélés au flux de MES (respectivement $R^2=0,33$ et $0,67$).

La qualité des performances du modèle, si l'on s'en tient aux indicateurs de qualité, peut avoir plusieurs causes : par exemple une interpolation inadéquate des précipitations sur le bassin, et l'incertitude sur le lieu et la date d'application des pesticides (Luo et al., 2008). Elle peut aussi être due à une calibration inadéquate des paramètres (Tiktak, 2000) qui régissent le transfert des phases dissoutes et particulières (notamment les MES) ainsi qu'à une calibration inadéquate des paramètres du module 'pesticide' : les inversions observées du rapport de concentration [soluble]/[dissout] n'ont pas été modélisées et dans sa version actuelle le modèle SWAT ne simule pas le transfert de pesticides dans la phase dissoute par la nappe. Il ne simule pas non plus les sources ponctuelles de contaminant liées au nettoyage des cuves d'épandage (Reichenberger et al., 2007; Holvoet et al., 2007b). Toutefois, le rôle observé des crues dans le transfert des pesticides associé aux COD et COP à l'échelle du bassin de la Save a été reproduit par le modèle et le contrôle exercé par le ruissellement de surface a été mis en évidence. Le taux d'exportation simulé, inférieur à 1% de la quantité appliquée, a été reporté par d'autres études d'observation (Novak et al., 2001; Leu et al., 2004; Berenzen et al., 2005; Poissant et al., 2008; Rabiet et al., 2010) et est expliqué par la dégradation de la molécule appliquée et par le taux de rétention dans les différents compartiments (sol, nappe, rivière).

3.3 Conclusions

Le modèle SWAT a été appliqué sur le bassin versant de la Save pour simuler le transfert de deux molécules de pesticides (metolachlor et trifluralin). Les performances ont été jugées satisfaisantes, compte tenu de la simplicité des processus implémentés dans le modèle et des

itinéraires techniques utilisés. Le contrôle des facteurs débit, MES, COP et COD observé et reporté dans la littérature est bien reproduit par le modèle.

Une amélioration du modèle pourrait consister en l'ajout du processus du transfert de pesticide par la nappe qui, dans le bassin de la Save, soutient le débit de base de janvier à mai. Néanmoins, l'extrapolation à d'autres molécules est envisageable et SWAT pourrait constituer un outil robuste d'aide à la décision, utile aux gestionnaires du territoire et de l'eau.

Les crues sont des processus relativement rapides : un tel outil pourra aider à :

- cibler 'quoi' et 'quand' surveiller concernant la qualité des eaux de surface ;
- identifier des pics de concentration en pesticides sans campagne de terrain coûteuse ;
- évaluer les flux exportés comme indicateurs de contamination des cours d'eau.

Il sera également possible de se baser sur les prédictions du modèle pour proposer des pratiques localement ciblées, plus respectueuses de l'environnement, ceci afin d'atteindre les objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (EC, 2000).

3.4 Publication

La publication insérée à partir de la page suivante décrit et discute les résultats de l'étude de faisabilité.



Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods

Laurie Boithias^{a,b,*}, Sabine Sauvage^{a,b}, Lobat Taghavi^{a,b,1}, Georges Merlina^{a,b}, Jean-Luc Probst^{a,b}, José Miguel Sánchez Pérez^{a,b,*}

^a University of Toulouse; INP, UPS; Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab); ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

^b CNRS, EcoLab, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2011

Received in revised form 18 August 2011

Accepted 5 September 2011

Available online 10 September 2011

Keywords:

Floods

Metolachlor

Trifluralin

SWAT model

Save river

ABSTRACT

Rising pesticide levels in streams draining intensively managed agricultural land have a detrimental effect on aquatic ecosystems and render water unfit for human consumption. The Soil and Water Assessment Tool (SWAT) was applied to simulate daily pesticide transfer at the outlet from an agriculturally intensive catchment of 1110 km² (Save river, south-western France). SWAT reliably simulated both dissolved and sorbed metolachlor and trifluralin loads and concentrations at the catchment outlet from 1998 to 2009. On average, 17 kg of metolachlor and 1 kg of trifluralin were exported at outlet each year, with annual rainfall variations considered. Surface runoff was identified as the preferred pathway for pesticide transfer, related to the good correlation between suspended sediment exportation and pesticide, in both soluble and sorbed phases. Pesticide exportation rates at catchment outlet were less than 0.1% of the applied amount. At outlet, SWAT hindcasted that (i) 61% of metolachlor and 52% of trifluralin were exported during high flows and (ii) metolachlor and trifluralin concentrations exceeded European drinking water standards of 0.1 µg L⁻¹ for individual pesticides during 149 (3.6%) and 17 (0.4%) days of the 1998–2009 period respectively. SWAT was shown to be a promising tool for assessing large catchment river network pesticide contamination in the event of floods but further useful developments of pesticide transfers and partition coefficient processes would need to be investigated.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rising pesticide levels in stream waters draining intensively managed agricultural land have become a widespread problem throughout Europe in recent decades. Intensive agriculture is known to have a detrimental effect on soils, surface water and groundwater quality, leading to acute problems such as soil erosion and water contamination [e.g. 1–4]. Excessive loading of pesticides, transferred into the environment through various pathways (e.g. surface runoff, subsurface and groundwater flows) either in solution or sorbed onto particles, may be harmful to terrestrial and aquatic ecosystems [5–8], rendering stream water and groundwater unfit for human consumption.

In Europe, pesticides are considered hazardous substances in accordance with current directives regarding water [9,10]. Drinking water quality standard should not exceed 0.1 µg L⁻¹ for an individual pesticide concentration and 0.5 µg L⁻¹ for all pesticide concentration [11]. River basins were adopted as territorial management units and the scientific community was asked to provide reliable modelling tools to evaluate pesticide source contribution to water pollution and to quantify pesticide river loads. To model pesticide fate at catchment scale, spatially variable land management and landscape characteristics, temporally variable climatology and hydrology as well as dissipation processes in the river need to be taken into account. Therefore, the combination of watershed models and river water quality models is needed to calculate pesticide fluxes to the river and transformation processes in the river channel [12].

Various models describe the pesticide fate, allowing a better understanding of the processes involved. Among the very first, the Chemical Migration and Risk Assessment (CMRA) methodology [13] included the Agricultural Runoff Management (ARM) [14] and Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems (CREAMS) [15] models. It simulates the transport and fate of both dissolved and sediment-sorbed contaminants and by predicting acute and chronic impacts, provides risk assessment on aquatic

* Corresponding authors at: University of Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France. Tel.: +33 5 34 32 39 20; fax: +33 5 34 32 39 01.

E-mail addresses: lboithias@gmail.com (L. Boithias), sanchez@cict.fr (J.M. Sánchez Pérez).

¹ Present address: Department of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

biota. Many one-dimension, river and catchment scale models simulating pesticide fate have been then developed [e.g. 16–19]. The Soil and Water Assessment Tool (SWAT, [20]) is a semi-distributed model that provides long-term continuous predictions, including hydrology, plant growth, nutrients and suspended sediments from the field to the catchment outlet at daily time-step. Two main processes describe the pesticide transfer in both the soluble and the sorbed phases: the pesticide load generated in the hydrological unit and the fate of the load in the river.

Few works have been published so far on pesticide fate modelling using the SWAT model. Molecules of a wide range of solubility were simulated (e.g. atrazine, metolachlor, trifluralin, diazinon and chlorpyrifos) in catchments ranging from 30 to 15,000 km² [21–24]. To our knowledge, no work has been published on pesticide modelling in both the dissolved and sorbed phases at flood-event scale, i.e. during a few days of high flow.

This study had four objectives: (i) to assess the performance of the SWAT model in the Save catchment (1110 km²) in the Gascogne region, an agriculturally intensive area of south-western France, in predicting daily pesticide river loads and concentrations at the catchment outlet; (ii) to test the sensitivity of SWAT long-term response, in terms of pesticide exportations, to interannual hydrological constraint by using an 11-year constant pesticide supply; (iii) to hindcast earlier pesticide data in order to make the model reliable for predicting river network contamination (e.g. exceeding drinking water standards) depending on the climatic context and possible flood events; (iv) to identify factors controlling exportations and preferred pathways.

2. Material and methods

2.1. Study area

The River Save drains an area of 1110 km² which is mostly farmed with intensive agriculture. It is located in the Coteaux de Gascogne region (south-western France) near Toulouse (Fig. 1). The River Save has its source in the Pyrenees piedmont. It joins the River Garonne after a 140 km course at a 0.4% average slope. Altitudes range from 663 m in the piedmont to 92 m at the Garonne confluence. The Larra gauging station elevation is 114 m (Fig. 1).

The climate is oceanic. The Save river hydrological regime is mainly pluvial with a maximum discharge in May and low flows during the summer (July–September). Annual precipitation is 600–900 mm and annual evaporation is 500–600 mm (1998–2008). The hydrology is complex and subject to large climatic variations: annual average rainfall is 721 mm with a 99 mm standard deviation. The catchment lies on detrital sediments. Calcic soils represent over 90% of the whole catchment with a clay content ranging from 40% to 50%. Non-calcic silty soils represent less than 10% of the soil in this area (50–60% silt) [25].

Because of its high clay content, the catchment substratum is relatively impermeable. River discharge is consequently supplied mainly by surface and subsurface runoff and groundwater is limited to alluvial and colluvial phreatic aquifers. The mean interannual discharge (1965–2006) for the River Save is 6.1 m³ s⁻¹. The annual discharge of 'dry' years is approximately 4.1 m³ s⁻¹ whereas for 'wet' years it is about 8.1 m³ s⁻¹. Low water discharge is about 1.3 m³ s⁻¹ (data from the Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne (CACG) at the Larra gauging station). During low flows, river flow is sustained upstream by the Neste canal (about 1 m³ s⁻¹).

90% of the catchment area is used for agriculture. The upstream part of the catchment is a hilly agricultural area mainly covered with pasture – a 5-year rotation including one year of corn and 4 years of grazed fescue – and sometimes forest. The lower part is devoted to intensive agriculture with mainly a 2-year crop rotation

Table 1
Spatial and temporal 3-year survey averaged management practices for sunflower grown on the Save catchment including metolachlor and trifluralin spreading.

Type of operation	Date of operation	Quantity (kg ha ⁻¹)
Pesticides spreading: trifluralin	05 April	0.874
Fertilizer: 15-15-15	05 April	193.3
Sowing	10 April	–
Pesticides spreading: metolachlor	15 April	1.12
Fertilizer: 15-15-15	16 May	193.3
Harvest	01 October	–

of sunflower and winter wheat. Fertilizers are generally applied from late winter to spring. Average nitrogenous supply throughout the catchment is approximately 72 kg N ha⁻¹, i.e. 320 kg ha⁻¹ nitrate-equivalents. About 150 mm of water is supplied by irrigation of corn.

Various pesticides are applied in the catchment throughout the year depending on the crops. Our study focuses on the most applied pesticides: each year, 23 tons of metolachlor, a highly soluble chemical ($S_w = 488 \text{ mg L}^{-1}$, $\log K_{ow} = 2.9$), and 18 tons of trifluralin, a poorly soluble chemical ($S_w = 0.221 \text{ mg L}^{-1}$, $\log K_{ow} = 4.83$), are applied on the catchment. Both pesticides are herbicides. They are applied each year on sunflower in early April (Table 1). On average, sunflower fields cover 18.4% of the catchment (20,600 ha).

2.2. Observed discharge data

The River Save has been monitored for discharge since 1965. At the Larra hydrometric station, hourly discharges (Q) were obtained from CACG. The hourly discharge was plotted by the rating curve $H(Q)$ in which the water level (H) was measured continuously and then averaged for each day.

2.3. Observed water quality data

2.3.1. Nitrate and suspended sediment monitoring

Nitrate loads and suspended sediment concentrations were monitored continuously from January 2007 to March 2009 at the Larra gauging station, both manually and automatically, as described previously in Oeurng et al. [26–28]: an automatic water sampler, connected to a probe, was programmed to activate pumping water on the basis of water level variations ranging from 10 cm (during low flows) to 30 cm (during high flows) for the rising and falling stages. Grab sampling was also undertaken near the probe position at weekly intervals.

2.3.2. Pesticide monitoring

Pesticides were monitored from March 2008 to March 2009 at the Larra station with weekly grab sampling during low flow and daily grab sampling during flood events. Laboratory analyses were performed as described in Taghavi et al. [29,30]. Additional data from Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) were used for long-term total pesticide concentration comparison (Source: Système d'Information sur l'Eau du Bassin Adour-Garonne, data exported in 2009).

2.3.3. Load calculation

Based on the high frequency of data collection, a linear interpolation method was applied between two neighbouring sampling points to construct the continuous nitrate, suspended sediment and pesticide concentration series and thus calculate continuous daily loads through the product of concentration and water volume. Yearly loads were calculated by totalling daily loads.

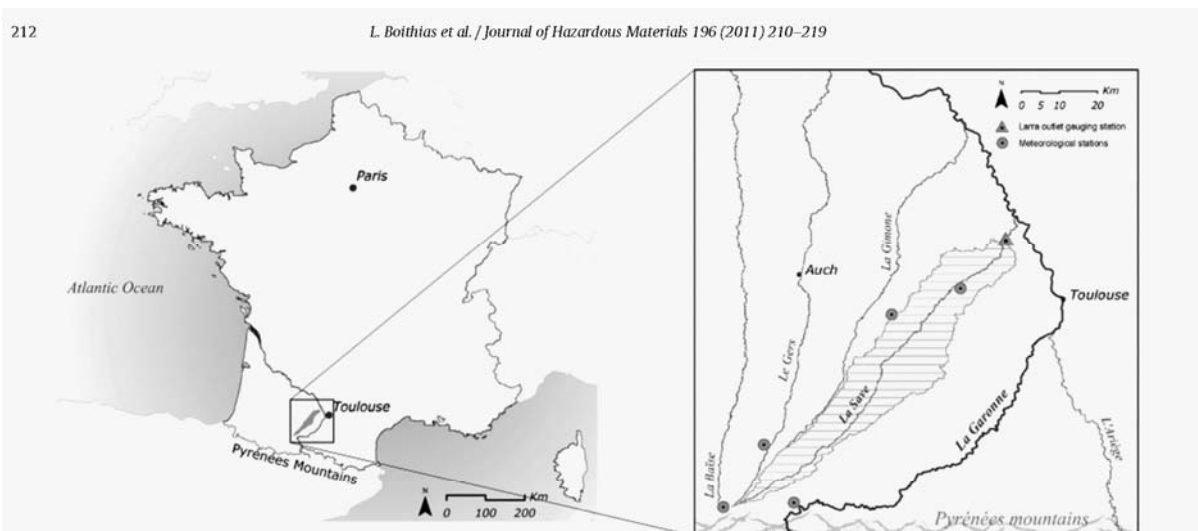


Fig. 1. Localisation of Save catchment, Larra gauging station and meteorological stations.

2.4. Modelling approach

2.4.1. The SWAT model

SWAT is a physically based agro-hydrological model [20]. It operates at a daily time-step and was designed to predict the impact of management practices on water quality in ungauged catchments. It allows the addition of flows by including measured data from point sources. SWAT discretises catchments into sub-basins. Sub-basins are then subdivided into Hydrological Response Units (HRUs). HRUs are areas of homogenous land use, soil type and slope. HRUs outputs are inputs for the connected stream network. One sub-basin is drained by one reach. Authors refer to Neitsch et al. [31] for detailed description of the model.

2.4.2. The pesticide component in SWAT

Pesticide processes in SWAT are divided into three components: (i) pesticide processes in land areas, (ii) transport of pesticides from land areas to the stream network, and (iii) instream pesticide processes.

SWAT uses algorithms from GLEAMS (Groundwater Loading Effects on Agricultural Management Systems) [16] to model pesticide movement and fate in land areas. The partitioning of a pesticide between the dissolved and sorbed phases is defined by a soil adsorption coefficient. Algorithms governing movement of soluble and sorbed forms of pesticide from land areas to the stream network were taken from the EPIC (Erosion-Productivity Impact Calculator) model [32]. The SWAT model incorporates a simple mass-balance method [33] to model the transformation and transport of pesticides in streams. Only one pesticide can be routed through the stream network in a given simulation. The fraction of pesticide in each phase is a function of the pesticide's partition coefficient and the reach segment's suspended solid concentration. Degradation is based on half-life. Authors refer to Neitsch et al. [31] for further details.

2.5. SWAT data inputs

Spatialised data used in this study were:

- Digital Elevation Model with a resolution of 25 m × 25 m from Institut Géographique National (IGN) France (BD TOPO R).

- Soil data on the scale of 1:80,000 from CACG and digitised by Cemagref de Bordeaux [34] and soil properties for the SWAT soil database [35].
- Land use data [34] from Landsat 2005 with associated management practices: spatial and temporal average of planting/seedling dates, amounts, type and date of fertilisation, pesticide application and irrigation, grazing, tillage and harvest operations dates from a 3 year survey (2003–2005) with catchment farmers, applied for each year of simulation.
- Meteorological data from 5 stations (Fig. 1) with daily precipitation from Météo-France. Missing data were generated by linear regression equation from data from the nearest stations with complete measurements. Two stations in the upstream section had a complete set of measurements of daily minimum and maximum air temperature, wind speed, solar radiation and relative humidity that were used to simulate the reference evapotranspiration in the model by Penman–Monteith [36,37] method.
- Point source data: the Save river network is connected upstream to the Neste canal. Daily discharge was given by CACG. Since it is water from a mountainous agricultural extensive area, concentrations of nitrate and pesticides were set constant and equal to 2 and 0 mg L⁻¹ respectively. Since water is derived by a dam where sediments are trapped, suspended sediment concentration was set constant and equal to 10 mg L⁻¹.

In this study, version 2009.93.3 of ArcSWAT was used. The catchment was discretised into 73 sub-basins with a minimal area of 500 ha. 1642 HRUs were generated integrating 8 land uses classes, 23 soil classes and 5 slope classes (%: 0–1, 1–3, 3–5, 5–8 and 8 and over).

Whole simulation was carried out daily from January 1998 to March 2009 (excluding 4 years' warm-up from 1994 to 1997). The sensitivity of 15 parameters governing discharge, nitrate and suspended sediment dynamic was tested using the ArcSWAT2009 sensitivity analysis tool [38]. Calibration of discharge, nitrate, suspended sediment and pesticide at daily time-step was performed manually. Pesticide input values are given in Table 2.

2.6. Model evaluation

The performance of the model was evaluated using the Nash–Sutcliffe efficiency (E_{NS}) index [39] and the coefficient of

Table 2

Manually calibrated values of pesticides parameters: half-lives, K_{oc} and CHPST_KOC and degradation rates in the channel water and in the sediment bed (respectively CHPST_REA and SEDPST_REA).

Parameters	Input file	Metolachlor	Aclonifen
Soil half-life Met/Tri (days)	pest.dat	90	60
K_{oc} Met/Tri ($\text{mg kg}^{-1}/\text{mg L}^{-1}$)	pest.dat	667	13,196
CHPST_KOC Met/Tri ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)	.swq	0.1	2.6
CHPST/SEDPST_REA (days^{-1})	.swq	0.025	0.025

determination (R^2). E_{NS} ranges from negative infinity to 1 whereas R^2 ranges between 0 and 1. We refer to Krause et al. [40] for further discussion on these evaluation criteria.

Daily E_{NS} and R^2 were applied on daily discharge for low flows (below the $6.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ mean annual discharge), high flow (over $6.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) and total (1998–2006 for calibration and 2007–2009 for validation). They were also calculated for nitrate loads and suspended sediment concentrations for the 2007–2009 period. Daily and monthly R^2 were calculated for dissolved, sorbed and total pesticides concentrations for calibration period (2008–2009). Due to data limitation, E_{NS} was not calculated on pesticide concentration. In this study we deemed E_{NS} satisfactory when higher than 0.36 [41] and R^2 satisfactory when higher than 0.5 [42].

2.7. Water quality simulation

2.7.1. Discharge, nitrate and suspended sediment simulation

Daily SWAT interpolated rainfall and simulated water yield (i.e. the amount of water flowing down the outlet) were totalled for each year. Daily simulated nitrate and suspended sediment loads at the Larra outlet were totalled for each year and for low flow and high flow (using the $6.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ threshold). Incoming suspended sediment in a given reach is the total of the amount of suspended sediments coming from the HRUs related to the reach, added to the amount entering from the upstream reach.

2.7.2. Pesticide simulation

Daily pesticide loads were totalled for each year, for April flood (11/04/08–30/04/08) and June flood (14/05/08–18/06/08), and for low flow and high flow (using the $6.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ threshold). Total pesticide concentration is the concentration of pesticide as measured in unfiltered water. Simulated total concentration is calculated as the total of dissolved and sorbed pesticide concentration. The particulate fraction is the fraction of pesticide in the sorbed phase and is calculated as the sorbed pesticide load divided by the total pesticide load. The exportation rate is calculated as the ratio from pesticide load exported at outlet and the amount of pesticide applied on the catchment. As pesticide toxicity is more relevant as concentration than as load, long-term simulation concentrations (1998–2009) were compared to European drinking water quality standards of $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for a single pesticide and of $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for both pesticides being modelled.

Correlation analyses were performed on 1998–2008 interannual-averaged metolachlor and trifluralin (both dissolved and sorbed) loads from reach and HRUs to relate them to reach and HRUs variables such as slope, soil classes, rainfall, water, suspended sediment and nitrate yields.

3. Results

3.1. Discharge, nitrate and suspended sediment simulation

According to sensitivity analysis, parameters governing discharge and nitrate were mostly parameters governing runoff and groundwater transfer (CN2, RCHRG_DP, GWQMN). Parameters governing suspended sediment were

Table 3

Goodness-of-fit indices for daily discharge, nitrate load and suspended sediment simulation ($p < 0.05$).

	Periods	R^2	E_{NS}
Discharge – calibration	1998–2006	0.52	0.50
Discharge – validation	2007–2009	0.58	0.56
Low flow	1998–2009	0.02	0.02
High flow	1998–2009	0.51	0.54
Nitrate load	2007–2009	0.46	0.37
Suspended sediments concentration	2007–2009	0.36	0.27

mostly parameters governing runoff (CN2) and in-stream processes (CH_N2, SPCON, SPEXP).

Fig. 2 focuses on discharge simulated daily from January 2007 to March 2009. The goodness-of-fit indices for daily discharge were satisfactory during both calibration and validation period (Table 3). They were also satisfactory for high flow but unsatisfactory for low flow (Table 3).

Nitrate daily load predictions (Fig. 3(a)) were correlated to observations for the 2007–2009 period (Table 3). Observed and simulated cumulated nitrate loads in 2007 were 2514 and 2388 tons respectively, they were 3047 and 3018 tons respectively in 2008 (Fig. 3(b) and (c)). Considering daily and annual loads prediction on 2007–2009, the model was considered to hind-cast past daily and annual nitrate loads back to 1998 with little error. Annual nitrate loads were correlated to annual water yield ($R^2 = 0.84$, $p < 0.05$).

Daily simulated suspended sediment concentrations fitted observations (Fig. 4(a)) although E_{NS} and R^2 were unsatisfactory (Table 3). Observed and simulated annual suspended sediment loads were 9000 and 15,000 tons respectively in 2007 and 58,000 and 64,000 tons respectively in 2008 (Fig. 4(b) and (c)). Considering concentration and load prediction on 2007–2009, the model was considered to reconstruct past annual loads back to 1998 with little error. Annual suspended sediment loads were correlated to annual water yield ($R^2 = 0.59$, $p < 0.05$). On average across the 73 reaches, the annual ratio of deposited/incoming suspended sediment in the reach is of 54%.

3.2. Pesticide simulation

Simulation results were shown to be poorly sensitive to application date change for both molecules (results not shown) although pesticide losses are known to be determined mainly by the period of time between application and the first rainfall event and by the application dose [43,44]. SWAT pesticide component parameters, including the soil adsorption coefficient (K_{oc}), were also poorly sensitive (results not shown) except the channel partition coefficient between water and suspended sediment (CHPST_KOC).

3.2.1. SWAT performances

The range of daily simulated concentrations of metolachlor and trifluralin followed the range of respective measurements during both the calibration 2008–2009 period (Fig. 5) and the long-term validation 1998–2009 period (Fig. 6). During the calibration period, simulated dissolved and sorbed molecule concentrations during low flow matched respective observations. Flood concentration peaks of dissolved metolachlor were predicted although over-estimated during April and June flood events. Sorbed pesticide concentration peaks during the same period were underestimated. Trifluralin concentration peaks in May were skipped. The model did not simulate the trifluralin concentration peak in early 2009. Simulated partition between soluble and sorbed phases of both molecules roughly followed the observed partition.

In terms of loads, average simulated annual loads at outlet were in the range of observed annual loads (Table 4). The simulated

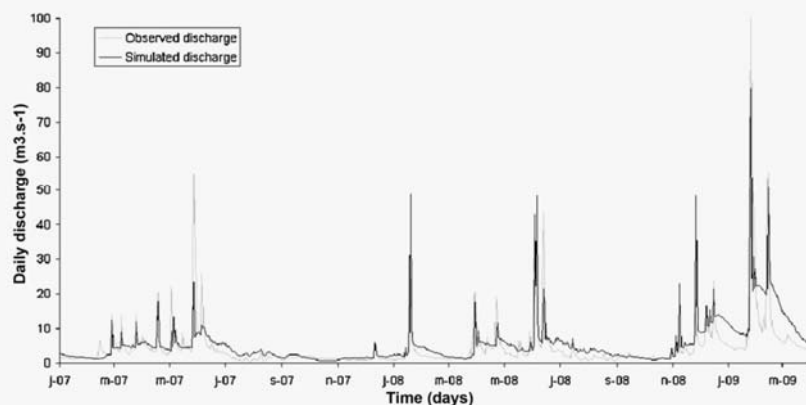


Fig. 2. Observed and simulated daily discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) at the Larra gauging station (January 2007–March 2009).

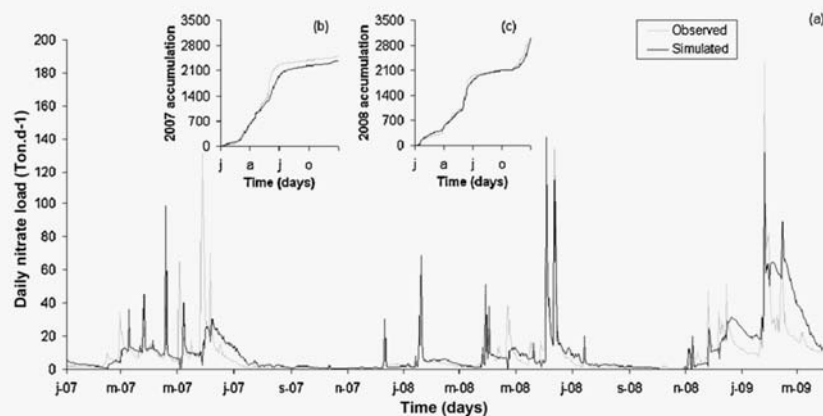


Fig. 3. Observed and simulated daily (a) nitrate load (tons) at the Larra gauging station (January 2007–March 2009), (b) 2007 accumulation (tons) and (c) 2008 accumulation (tons).

metolachlor and trifluralin particulate fractions at catchment outlet fitted the observed particulate fractions and were consistent with the fractions simulated in surface runoff out of the HRUs (Table 4). At flood scale, simulation followed the measured range of

values (Table 5). However, metolachlor loads were underestimated whereas trifluralin loads were overestimated during the April flood and underestimated during the June flood. R^2 for monthly concentrations of metolachlor and trifluralin were over 0.38 except

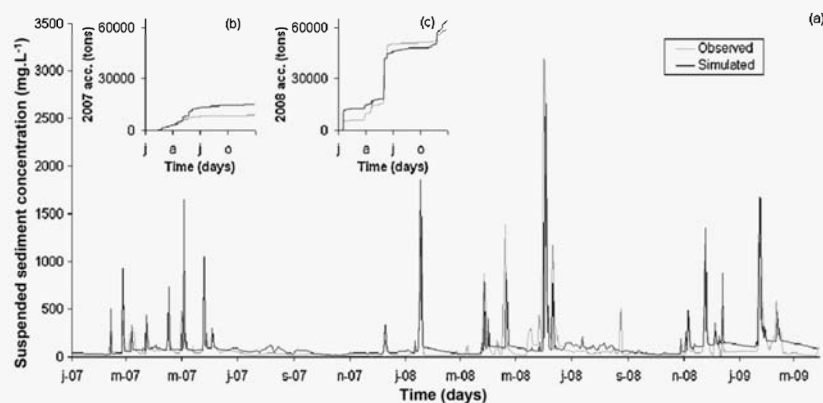


Fig. 4. Observed and simulated daily (a) suspended sediment concentration (mg L^{-1}) at the Larra gauging station (January 2007–March 2009), (b) 2007 accumulation (tons) and (c) 2008 accumulation (tons).

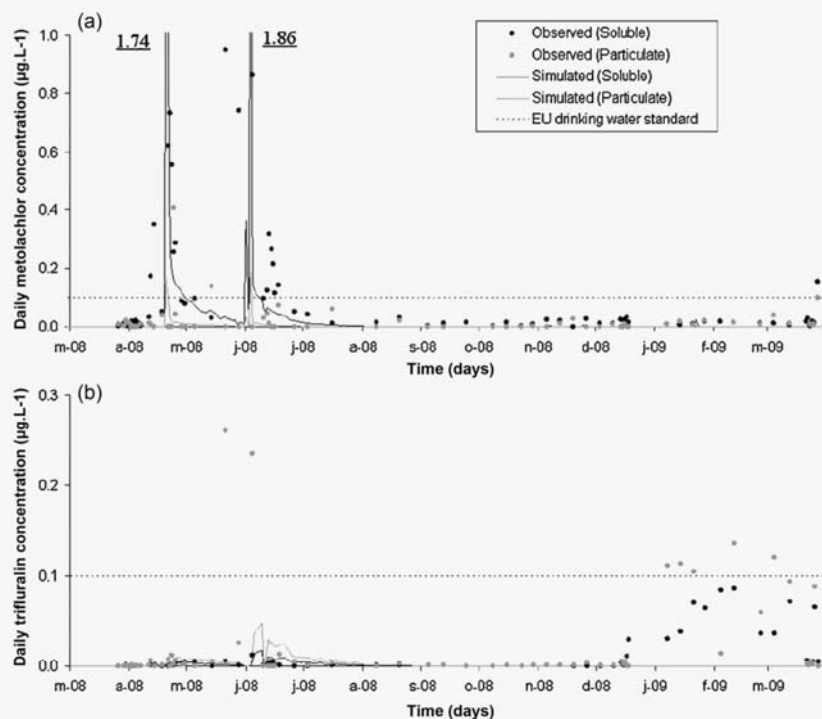


Fig. 5. Observed and simulated daily pesticide concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) at the Larra gauging station (2008–2009): (a) metolachlor and (b) trifluralin.

Table 4

Observed (2008–2009) and simulated (1998–2008) average annual loads of metolachlor and trifluralin in each catchment compartment ($\text{mg ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$) and particulate fraction out of HRUs and at catchment outlet.

	Metolachlor ($\text{mg ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$)		Trifluralin ($\text{mg ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$)	
	Observed	Simulated	Observed	Simulated
HRUs				
Runoff		Dissolved: 1653 Sorbed: 317 Partition: 0.16		Dissolved: 475 Sorbed: 1237 Partition: 0.72
Lateral flow		Dissolved: 200		Dissolved: 10
Outlet				
Flow water	Dissolved: 204 Sorbed: 27 Partition: 0.12	Dissolved: 135 Sorbed: 14 Partition: 0.09	Dissolved: 60 Sorbed: 195 Partition: 0.77	Dissolved: 2 Sorbed: 5 Partition: 0.72

Table 5

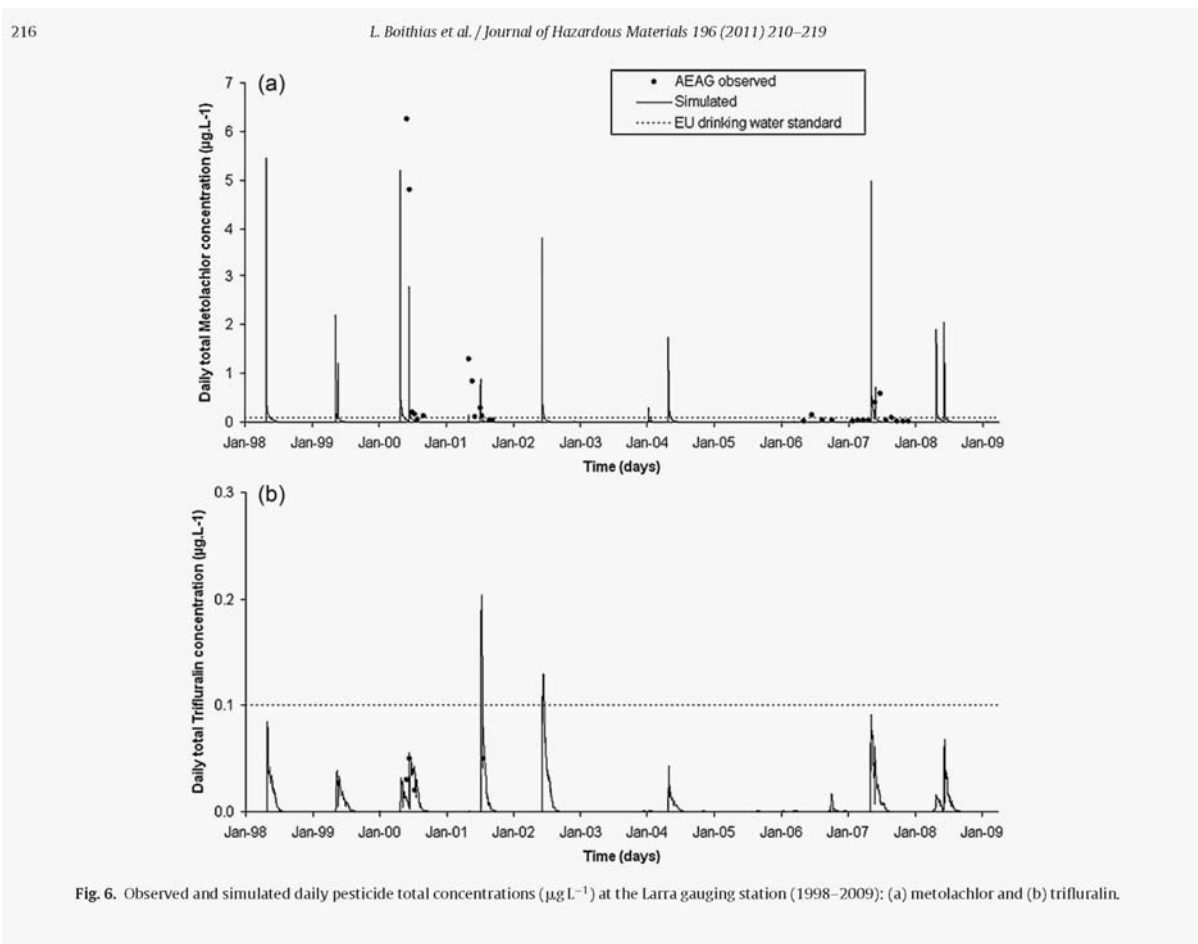
Total and dissolved metolachlor and trifluralin loads (g) during April and June 2008 floods at Larra outlet.

	Metolachlor		Trifluralin	
	April (11/04–30/04)	June (14/05–18/06)	April (11/04–30/04)	June (14/05–18/06)
2008 floods				
Measured total load (g)	5015	16,692	66	3285
Simulated total load (g)	3588	11,283	92	422
Measured dissolved load (g)	4591	16,178	13	186
Simulated dissolved load (g)	3262	10,257	26	117

Table 6

Daily and monthly R^2 for metolachlor and trifluralin concentration (dissolved, sorbed and total) at Larra outlet (2008–2009).

	Metolachlor		Trifluralin	
	Daily	Monthly	Daily	Monthly
Dissolved	0.25	0.43	0.21	0.60
Sorbed	0.01	0.38	0.01	0.15
Total	0.26	0.45	0.02	0.16



for sorbed and total trifluralin. R^2 for daily concentrations did not exceed 0.26 (Table 6).

3.2.2. Long-term pesticide exportation balances at outlet

During the 1998–2008 period, high flows represented 17% of the time considering the $6.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ threshold. 50% of nitrate load and 57% of suspended sediment load were exported during high flow. Annual pesticide loads are shown in Fig. 7. The total metolachlor load varied between 0.1 kg yr^{-1} (2003) and 80 kg yr^{-1} (2000), whereas trifluralin varied between 0.01 kg yr^{-1} (2003) and 2.3 kg yr^{-1} (2000). Average total metolachlor and trifluralin annual loads were 16.7 kg ($\text{SD} = 23 \text{ kg}$) and 0.8 kg ($\text{SD} = 1 \text{ kg}$) respectively. The total metolachlor and trifluralin exported were around 0.072% and 0.005% of the applied amount respectively (exportation rate was 1% out of the HRUs for both molecules). At outlet 61% of the total metolachlor and 52% of the total trifluralin were exported during high flows (Table 7). Out of the 4108 simulated days (1998–2009), metolachlor at Larra outlet exceeded the European standard threshold of $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for 149 days and trifluralin exceeded this same threshold for 17 days (3.6 and 0.4% of the time period respectively). Maximum metolachlor concentration was 5.4 mg L^{-1} , predicted in July 2001 whereas maximum trifluralin concentration was 0.2 mg L^{-1} , predicted in April 1998 (Fig. 6). Considering the sum of total metolachlor and total trifluralin concentrations, the threshold of $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ was exceeded during 24 days at catchment outlet.

3.2.3. Pesticide transfer controlling factors

At catchment scale, the simulated preferred pathway of pesticide transfer was surface runoff (Table 4) with associated nitrate and suspended sediment exportations. At sub-basin scale, trifluralin and metolachlor in the sorbed phase were correlated to suspended sediment loads ($R^2 = 0.69$ and 0.64 , respectively). Trifluralin and metolachlor in the dissolved phase were poorly correlated to nitrate loads ($R^2 = 0.21$ and 0.16 , respectively). Eventually, trifluralin and metolachlor in the dissolved phase were better correlated to suspended sediment loads ($R^2 = 0.33$ and 0.67 respectively). At HRU scale, the correlation analysis did not show any correlation between suspended sediment loads, metolachlor and trifluralin loads in the dissolved phase and catchment variables. Metolachlor and trifluralin loads in the sorbed phase correlated weakly to suspended sediment yields ($R^2 = 0.24$ and 0.43 respectively).

4. Discussion

4.1. Discharge, nitrate and suspended sediment simulation

Overall E_{NS} and R^2 for daily discharge were over the satisfactory threshold. However, gaps between observed and simulated values are explained by errors in observed and simulated values. Errors in observed values can stem from the precision of the sensor and from the use of a rating curve. Errors in simulated values can be attributed to (i) actual local rainfall storms that were not well represented by the SWAT rainfall data interpolation and (ii) the flow

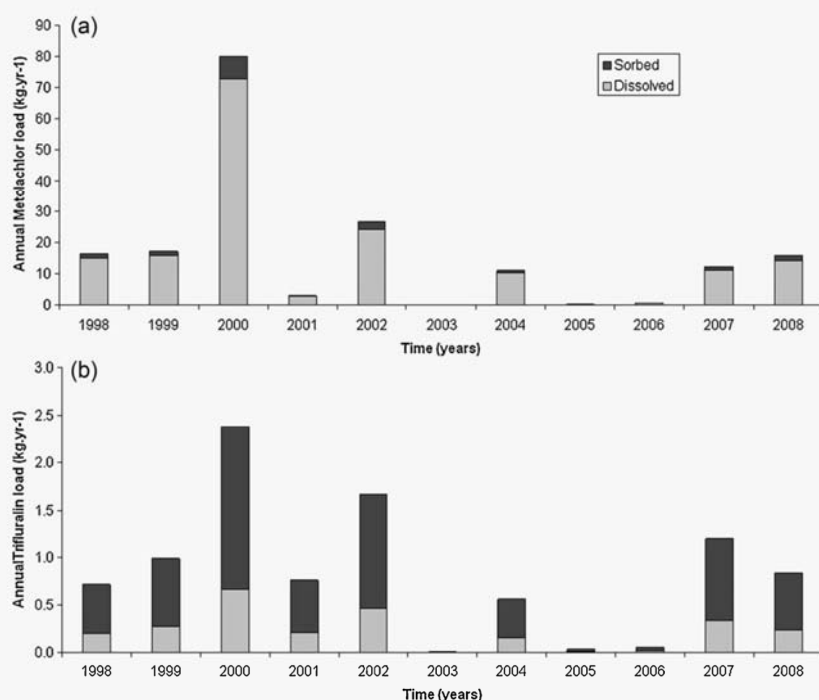


Fig. 7. Simulated annual dissolved and sorbed pesticide loads (kg yr^{-1}) at Larra outlet (1998–2008): (a) metolachlor and (b) trifluralin.

uncertainty in the dense network of canals diverted from the river network to bring part of river flow to many watermills, E_{NS} for low flow was below the satisfactory threshold. Low E_{NS} during low flow has to be related to its generally poor performance in periods of low flow: with only minor simulation errors the denominator of the equation tends towards zero and E_{NS} approaches negative infinity. Low E_{NS} is however of minor concern since pesticides were shown to be mostly exported during floods. Save river discharge simulation quality is however comparable to Oeurng et al. [45].

Daily nitrate prediction is related to daily discharge prediction, as it is a very soluble nutrient. Bias is therefore linked to the inaccuracy of discharge predictions mentioned above. Uncertainty in point-source nutrient input also explains bias. In addition, averaged land use and associated management practice inputs may not reflect well enough the actual and local land use and management practices. They also can evolve over the modelled period depending on agricultural policy trends.

E_{NS} and R^2 for daily suspended sediments concentration were below the satisfactory threshold. Calibration of sediment is difficult in the Save catchment considering the dense network of canals diverted from the river network. The succession of dams and gates traps sediments till their random emptying back to river network. Uncertainty in point-source suspended sediments input may also

explain bias. Suspended sediment results were however consistent with Oeurng et al. [45].

4.2. Pesticide simulation

4.2.1. SWAT performances

R^2 of daily pesticide concentration was below the satisfactory threshold. As highlighted by Luo et al. [24] possible time shifts in the precipitation, agricultural activity, and measurements for flow and water quality data render daily pesticide statistics poor. Errors in pesticide concentration and load predictions may be related to (i) an inadequate calibration of the parameters governing flow and soluble (e.g. nitrate) and particulate (e.g. suspended sediment) phases transport and to (ii) an inadequate calibration of pesticide component parameters.

Sorbed pesticide underestimation has to be related to the high deposition rate of suspended sediment in the channel. Also, as K_{oc} was shown to be poorly sensitive and as CHPST_KOC is set as a constant value, both partition coefficients modelled in HRUs and in reaches vary depending on suspended sediment concentration. They may not reflect actual variations: metolachlor and trifluralin measurements at outlet show various inversions (i.e. [soluble] < [sorbed] for metolachlor and [soluble] > [sorbed] for tri-

Table 7

Average metolachlor and trifluralin daily loads (g d^{-1}) during high flow and low flow in dissolved and sorbed phases and percentage of pesticide load exported during high flow at Larra outlet (1998–2008).

	Dissolved			Sorbed		
	Low flow (g d^{-1})	High flow (g d^{-1})	Flood losses (%)	Low flow (g d^{-1})	High flow (g d^{-1})	Flood losses (%)
Metolachlor	19	137,118	61	2	13,712	61
Trifluralin	0.4	1805	52	1	4694	52

fluralin) of the partition coefficient K_d , as defined by Taghavi et al. [30] at catchment outlet, that were not modelled.

Regarding agricultural activity, i.e. land use and associated management practices, the model did not simulate any trifluralin concentration rise in early 2009. The land use input map was based on a 2005 land cover satellite image that may not reflect long-term actual operations: e.g. canola, representing 1% of the catchment land use in 2005, has been grown increasingly over the past five years in the northern part of the catchment. Up to 2009, canola was managed with an average spread of 1 kg ha^{-1} of trifluralin in August. This was not taken into account in the model because SWAT land use approximation was set to skip land use representing less than 10% of the sub-basin area. Reliable pesticide supply input data are therefore a necessary condition to achieve satisfactory simulation outputs.

A last source of error is the modelled transfer pathways: SWAT simulates pesticide transfers through surface runoff and subsurface lateral flow but not through groundwater flow, drainflow nor atmospheric deposition [31]. This may lead to additional errors in soluble pesticide simulation although leaching of pesticides into deep groundwater and a possible input of pesticides into surface waters by outflowing groundwater is known to be negligible [46,47]. In addition, no point-source, such as the cleaning of the equipment, was modelled in this study [12,48].

Finally, daily pesticide total concentrations R^2 were in the lower range of the values mentioned by Neitsch et al. [21]. They reported R^2 ranging from 0.41 to 0.28 for daily metolachlor total concentration and R^2 ranging from 0.51 to 0.02 for daily trifluralin total concentration.

4.2.2. Long-term pesticide exportation balance at outlet

Simulation showed that pesticides were exported mainly during flood events. Role of floods in pesticide exportation was previously shown at the Save catchment outlet [29]. As interannual average, exportation rates of both pesticides have to be related to their application time (April) and the month of maximum discharge (May). However, simulated values of exportation during a similar high flow period were less than measured values in a small catchment or at field scale [49,50]. The size of the drained area, but also the soil and the land use may modulate the exportation.

Pesticide exportations from land to outlet were less than 1% of applied amount. Such a value was reported by various studies on metolachlor in France, Switzerland and Québec [51–53] and on other pesticides [50,53,54]. About 93% and 99% of metolachlor and trifluralin respectively entering the stream network does not reach the outlet, suggesting high deposition (discussed above) and degradation in stream water. The latter would be consistent with the carbon consumption by river biota shown by Sánchez-Pérez et al. [55] on a similar catchment of Gascogne.

Trifluralin concentration exceeded the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ maximum permissible level less than metolachlor concentration. In the model, trifluralin was less applied than metolachlor among the catchment, its soil half-life was 60 days (instead of 90 days for metolachlor) and its transport was more likely depending on land and river bed erosion. It is worth noting that the European standard of 0.5 mg L^{-1} was exceeded by a pool of only two molecules during 0.6% of the simulation time.

4.2.3. Pesticide transfer controlling factors

Runoff was shown to be the preferred simulated pathway for pesticide exportation. Luo et al. [24,56] already reported the control of runoff on pesticide transfer simulation. In the environment, pesticides may be sorbed onto mineral suspended matter, Particulate Organic Carbon (POC) and complexed by Dissolved Organic Carbon (DOC) [29]. Better correlation was found between dissolved phases and suspended sediment than between dissolved phases

and nitrate. Although pesticide transfer through groundwater is not yet modelled in SWAT, contrarily to nitrate, the relationships highlighted a control of both surface and sub-surface runoffs during floods on dissolved phase exportation. This is consistent with the pesticides' actual ability to sorb onto DOC, i.e. smaller than the $0.45 \mu\text{m}$ mesh filter, and its transfer through sub-surface flow [29].

5. Conclusions

The SWAT model was applied to simulate pesticide transfer at the outlet of a large intensive agricultural catchment. Simulation results were deemed to be satisfactory, taking into account that the modelled transfer processes were simplified and do not represent all actual transfers. Further improvements of the SWAT model may be investigated. The transfer of pesticide in the dissolved phase from land to river through groundwater could be tested to assess possible water-table effect. Also, investigating the variations of the partition coefficient between observed dissolved and sorbed phases during floods in various points in the river (areas of rapid, deep, etc.) would help to assess the accuracy of the SWAT modelled partition at flood-event scale.

However, extrapolation to other chemicals is conceivable and SWAT was shown to be promising for providing a robust decision tool for water quality managers. Floods are quick events. Such a tool would help (i) to target 'what and when' to monitor, (ii) to highlight pesticide concentration peaks without cost-intensive field measurements and predict future peaks and (iii) to evaluate exported loads as contamination indicator. Suggestion of localised mitigation practices to reach water policy objectives such as the European Water Framework Directive is made possible.

Acknowledgements

This work was performed as part of the EU Interreg SUDOE IVB program (SOE1/P2/F146 AguaFlash project, <http://www.aguaflash-sudoe.eu>) and funded by ERDF and the Midi-Pyrénées Region.

We sincerely thank the CACG for discharge data, Météo-France for meteorological data, AEAG for long-term pesticide concentration measurements, Arnaud Mansat and Erwan Motte for their data-processing expertise, and Hugues Alexandre for IT support.

References

- [1] C. Soulsby, A.F. Youngson, H.J. Moir, I.A. Malcolm, Fine sediment influence on salmonid spawning habitat in a lowland agricultural stream: a preliminary assessment, *Sci. Total Environ.* 265 (2001) 295–307.
- [2] G. Zalidis, S. Stamatiadis, V. Takavakoglou, K. Eskridge, N. Misopolinos, Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology, *Agric. Ecosyst. Environ.* 88 (2002) 137–146.
- [3] M. Probst, N. Berenzen, A. Lentzen-Godding, R. Schulz, M. Liess, Linking land use variables and invertebrate taxon richness in small and medium-sized agricultural streams on a landscape level, *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 60 (2005) 140–146.
- [4] M. Zeiger, N. Fohrer, Impact of organic farming systems on runoff formation processes—a long-term sequential rainfall experiment, *Soil Tillage Res.* 102 (2009) 45–54.
- [5] J.G.M. Cuppen, P.J. Van den Brink, E. Camps, K.F. Uil, T. Brock, Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates, *Aquat. Toxicol.* 48 (2000) 233–250.
- [6] P.J. Van den Brink, J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk, T. Brock, Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions, *Aquat. Toxicol.* 48 (2000) 251–264.
- [7] R.M. Niemi, I. Heiskanen, J.H. Ahtainen, A. Rahkonen, K. Mäntykoski, L. Welling, et al., Microbial toxicity and impacts on soil enzyme activities of pesticides used in potato cultivation, *Appl. Soil Ecol.* 41 (2009) 293–304.
- [8] A.G. Becker, B.S. Moraes, C.C. Menezes, V.L. Loro, D.R. Santos, J.M. Reichert, et al., Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silvertail fish, *Rhamdia quelen*, *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 72 (2009) 1734–1739.
- [9] EC, Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community, 2006.

- [10] EC, Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, 2000.
- [11] EC, Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, 1998.
- [12] K. Holvoet, P. Seuntjens, P.A. Vanrolleghem, Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale, *Ecol. Model.* 209 (2007) 53–64.
- [13] Y. Onishi, A.R. Olsen, M.A. Parkhurst, G. Whelan, Computer-based environmental exposure and risk assessment methodology for hazardous materials, *J. Hazard. Mater.* 10 (1985) 389–417.
- [14] A.S. Donigian, N.H. Crawford, Modeling Pesticides and Nutrients on Agricultural Lands, Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1976.
- [15] W.G. Knisel, CREAMS: A Field-scale Model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems, Report, U.S. Department of Agriculture, Washington, DC, 1980.
- [16] R.A. Leonard, W.G. Knisel, D.A. Still, GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems, *Trans. ASAE* 30 (1987) 1403–1918.
- [17] L.C. Brown, T.O. Barnwell, The Enhanced Water Quality Models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual, 1987.
- [18] C.D. Brown, J.M. Hollis, SWAT—a semi-empirical model to predict concentrations of pesticides entering surface waters from agricultural land, *Pestic. Sci.* (1996) 41–50.
- [19] R. Haverkamp, POWER a new approach of watershed modelling, in: Conference Invited by Griffin University, Brisbane, Australia, 6–12 February, 2002.
- [20] J.G. Arnold, R. Srinivasan, R.S. Muttiah, J.R. Williams, Large area hydrologic modeling and assessment. I. Model development, *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34 (1998) 73–89.
- [21] S.L. Neitsch, J.G. Arnold, R. Srinivasan, Pesticides Fate and Transport Predicted by the Soil and Water Assessment Tool (SWAT)—Atrazine, Metolachlor and Trifluralin in the Sugar Creek Watershed, 2002.
- [22] K. Holvoet, A. van Griensven, P. Seuntjens, P.A. Vanrolleghem, Sensitivity analysis for hydrology and pesticide supply towards the river in SWAT, *Phys. Chem. Earth* 30 (2005) 518–526.
- [23] M. Larose, G.C. Heathman, L.D. Norton, B. Engel, Hydrologic and atrazine simulation of the Cedar Creek watershed using the SWAT model, *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 521–531.
- [24] Y. Luo, X. Zhang, X. Liu, D. Ficklin, M. Zhang, Dynamic modeling of organophosphate pesticide load in surface water in the northern San Joaquin Valley watershed of California, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 1171–1181.
- [25] J.C. Revel, M. Guissey, Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on the hillsides of Southwest France. I. Effect of former farming practices, *Soil Tillage Res.* 35 (1995) 147–155.
- [26] C. Oeurng, S. Sauvage, J.M. Sánchez-Pérez, Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, south-west France, *Earth Surf. Process. Landforms* 35 (2010) 1289–1301.
- [27] C. Oeurng, S. Sauvage, J.M. Sánchez-Pérez, Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France, *Sci. Total Environ.* 409 (2010) 140–149.
- [28] C. Oeurng, S. Sauvage, A. Coyne, E. Maneux, H. Etcheber, J.-M. Sánchez-Pérez, Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France, *Hydrol. Process.* 25 (2011) 2365–2378.
- [29] L. Taghavi, G. Merlina, J.-L. Probst, The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems. Case study: the agricultural watershed of Save river (Southwest of France), *Knowl. Manage. Aquat. Ecosyst.* 400 (2011) 11.
- [30] L. Taghavi, J.L. Probst, G. Merlina, A.L. Marchand, G. Durbe, A. Probst, Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montousse at Aurade, south west France), *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90 (2010) 390–405.
- [31] S.L. Neitsch, J.G. Arnold, J.R. Kiniry, J.R. Williams, Soil and Water Assessment Tool Theoretical Documentation—Version 2005, 2005.
- [32] J.R. Williams, A.D. Nicks, J.G. Arnold, Simulator for water resources in rural basins, *J. Hydraul. Eng.* 111 (1985) 970–986.
- [33] S.C. Chapra, Surface Water-Quality Modeling, McGraw Hill, Boston, USA, 1997.
- [34] F. Macary, E. Lavie, G. Lucas, O. Riglos, Méthode de changement d'échelle pour l'estimation du potentiel de contamination des eaux de surface par l'azote, *Ingénieries - EAT* 46 (2006) 35–49.
- [35] J.M. Lescot, P. Bordenave, A decision support to choose between changes of agricultural practices: a spatially distributed cost-effectiveness assessment framework, in: Integrated Assessment of Agriculture and Sustainable Development, Setting the Agenda for Science and Policy, Egmond aan Zee, NLD, 2009, pp. 452–453.
- [36] H.L. Penman, Natural evaporation from open water, bare soil, and grass, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 193 (1948) 120–146.
- [37] J.L. Monteith, Evaporation and environment, in: The State and Movement of Water in Living Organisms, Cambridge University Press, Swansea, 1965, pp. 205–234.
- [38] A. Van Griensven, T. Meixner, S. Grunwald, T. Bishop, M. Diluzio, R. Srinivasan, A global sensitivity analysis tool for the parameters of multi-variable catchment models, *J. Hydrol.* 324 (2006) 10–23.
- [39] J.E. Nash, V. Sutcliffe, River flow forecasting through conceptual models. Part I. A discussion of principles, *J. Hydrol.* 10 (1970) 282–290.
- [40] P. Krause, D.P. Boyle, F. Båse, Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment, *Adv. Geosci.* 5 (2005) 89–97.
- [41] M.W. Van Liew, J. Garbrecht, Hydrologic simulation of the little Washita river experimental watershed using SWAT, *J. Am. Water Resour. Assoc.* 39 (2003) 413–426.
- [42] C.H. Green, M.D. Tomer, M. Di Luzio, J.G. Arnold, Hydrologic evaluation of the soil and water assessment tool for a large tile-drained watershed in Iowa, *Trans. ASABE* 49 (2006) 413–422.
- [43] J.S. Martins, L.B. Owens, Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 944–950.
- [44] K. Müller, M. Deurer, H. Hartmann, M. Bach, M. Spittler, H.G. Frede, Hydrological characterisation of pesticide loads using hydrograph separation at different scales in a German catchment, *J. Hydrol.* 272 (2003) 1–17.
- [45] C. Oeurng, S. Sauvage, J.M. Sánchez-Pérez, Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model, *J. Hydrol.* 401 (2011) 145–153.
- [46] B. Röpke, M. Bach, H.G. Frede, DRIPS—a DSS for estimating the input quantity of pesticides for German river basins, *Environ. Model. Soft.* 19 (2004) 1021–1028.
- [47] R.P. Richards, D.B. Baker, Pesticide concentration patterns in agricultural drainage networks in the Lake Erie Basin, *Environ. Toxicol. Chem.* 12 (1993) 13–26.
- [48] S. Reichenberger, M. Bach, A. Skitschak, H.G. Frede, Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: a review, *Sci. Total Environ.* 384 (2007) 1–35.
- [49] X. Louchart, M. Voltz, P. Andrieux, R. Moussa, Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area, *J. Environ. Qual.* 30 (2001) 982–991.
- [50] M. Rabiet, C. Margoum, V. Gouy, N. Carlier, M. Coquery, Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment—effect of sampling frequency, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 737–748.
- [51] S.M. Novak, J.M. Portal, M. Schiavon, Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage, *Chemosphere* 42 (2001) 235–244.
- [52] C. Leu, H. Singer, C. Stamm, S.R. Muller, R.P. Schwarzenbach, Variability of herbicide losses from 13 fields to surface water within a small catchment after a controlled herbicide application, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3835–3841.
- [53] I. Poissant, C. Beauvais, P. Lafrance, C. Deblois, Pesticides in fluvial wetlands catchments under intensive agricultural activities, *Sci. Total Environ.* 404 (2008) 182–195.
- [54] N. Berenzen, A. Lentzen-Goddling, M. Probst, H. Schulz, R. Schulz, M. Liess, A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level, *Chemosphere* 58 (2005) 683–691.
- [55] J.M. Sánchez-Pérez, M. Gerino, S. Sauvage, P. Dumas, E. Maneux, F. Julien, et al., Effects of wastewater treatment plant pollution on in-stream ecosystems functions in an agricultural watershed, *Int. J. Lim.* 45 (2009) 79–92.
- [56] Y. Luo, M. Zhang, Management-oriented sensitivity analysis for pesticide transport in watershed-scale water quality modeling using SWAT, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 3370–3378.

4 Modélisation du transfert des phases dissoutes et particulaires

Ce chapitre décrit la calibration et la validation du modèle pour la simulation du débit et des phases dissoutes (nitrate, pesticide dans la phase dissoute) et particulaires (matières en suspension, pesticide dans la phase particulaire) sur des jeux de données plus précis que ceux utilisés dans l'étude de faisabilité précédente, établis dans le cadre du projet européen Aguaflash : les itinéraires techniques en entrée du modèle sont plus détaillés et les mesures de pesticides en crue sont des mesures sub-journalières, prélevées de juillet 2009 à juin 2010 à l'exutoire. Les différentes voies de transfert des pesticides dans les deux phases, ainsi que leurs facteurs de contrôle, ont été étudiés. La calibration de la phase dissoute ciblée sur les nitrates a été rédigée sous la forme d'un article, aujourd'hui accepté :

L. Boithias, R. Srinivasan, S. Sauvage, F. Macary et J.-M. Sánchez-Pérez (Accepté) Daily nitrate losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment (south-western France), Journal of Environmental Quality.

4.1 Contexte et objectifs

Il a été montré dans le chapitre précédent que le modèle SWAT était adapté à la simulation du transfert des phases dissoutes et particulières (nitrates, MES, pesticides dans les deux phases) à l'échelle spatiale du bassin versant et à l'échelle temporelle de la crue. Les nitrates, comme les pesticides, sont considérés comme des contaminants des eaux de surface (EC, 1998, 2000, 2006a). L'excès de nitrate conduit à l'eutrophisation des cours d'eau et rend l'eau impropre à l'alimentation humaine (Raffaelli et al., 1989; Vinten et Dunn, 2001). La Directive 'Nitrate' a fixé à 50 mg.L⁻¹ de nitrate le seuil de potabilité des eaux (EC, 1991b). De nombreuses publications ont relaté les capacités du modèle SWAT à simuler le transfert de nitrates à l'échelle du bassin versant (par exemple Santhi et al., 2001; Grizzetti et al., 2003; Jha et al., 2007; Lam et al., 2010).

Ce chapitre vise à évaluer l'apport, sur la qualité de la prédiction de la contamination (nitrate et pesticide) des eaux de surface sur la période s'étalant de juillet 2009 à juin 2010 avec le modèle SWAT, de (1) l'utilisation d'itinéraires techniques plus détaillés associés à une carte d'occupation du sol plus récente (image Landsat 2009), établis à l'occasion du projet européen Aguaflash, et de (2) la comparaison des sorties du modèle avec un jeu de données de concentrations en pesticides mesurées à une fréquence sub-journalière en période de crue. L'usage de la trifluralin ayant été interdit en 2008, l'exemple modélisé de molécule lipophile est ici l'aclonifen ($S_w = 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 4,37$). Le metolachlor ($S_w = 480 \text{ mg.L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 2,9$) est gardé comme exemple de molécule hydrophile. En moyenne, le metolachlor est épandu le 5 avril sur maïs et sorgho, et l'aclonifen est épandu le 5 avril sur maïs et sorgho et le 20 avril sur tournesol.

4.2 Principaux résultats et discussion

4.2.1 Reconstitution des concentrations journalières de nitrate et de pesticides sur la base des données observées

Le programme Loadest (Runkel et al., 2004) a été utilisé afin de reconstituer les concentrations journalières en nitrates et en pesticides à partir des données mesurées

ponctuelles, dans l'idée de faciliter les calibrations manuelles et automatisées de SWAT (comparaison de jeux de données journaliers continus).

Pour les nitrates, l'année civile a été découpée en deux saisons (janvier à juin et juillet à décembre), la première correspondant à la période de fertilisation et croissance. Deux jeux de données mesurées ont été utilisés (données AEAG de 1999 à 2009 et données collectées de 2007 à 2010 par Oeurng (2010) dans le cadre de sa thèse).

Pour les pesticides, l'année civile a été découpée en trois saisons (de janvier à mars, d'avril à juillet et de août à décembre) afin d'isoler la période durant laquelle le metolachlor et l'aclonifen sont épandus et détectés dans les eaux de surface. Les données mesurées utilisées s'étaient de 2008 à 2010.

Ce faisant, le programme Loadest ajuste les paramètres de, respectivement, deux ou trois modèles de régression différents. Les 11 équations de Loadest ont été testées. La résolution d'équation dont la variance résiduelle était la plus petite a été sélectionnée. La normalité des sorties a été vérifiée afin de pouvoir utiliser les prédictions AMLE.

Les estimations journalières de nitrates étaient satisfaisantes. Le R^2 entre les estimations et les mesures de l'AEAG étaient de 0,86. Le R^2 entre les estimations et les mesures du laboratoire étaient de 0,87. Les biais s'expliquent par l'incertitude sur les mesures de débit et de nitrate.

Les flux de metolachlor et d'aclonifen ont été mieux estimés que leurs concentrations estimées respectives (Figure 21), mais les pics n'ont pas été reproduits. Les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0,5. La notion de limite de détection, qui n'existe pas dans le cas des nitrates par exemple, a été peut être mal interprétée par le programme. Changer la limite de détection (de 10^{-3} à 10^{-6}) ou changer le nombre de saisons (par exemple : janvier-mars, avril, mai, et juin-décembre) n'a pas permis d'améliorer ces résultats. Les prédictions du programme Loadest n'ont donc pas été retenues pour une exploitation ultérieure.

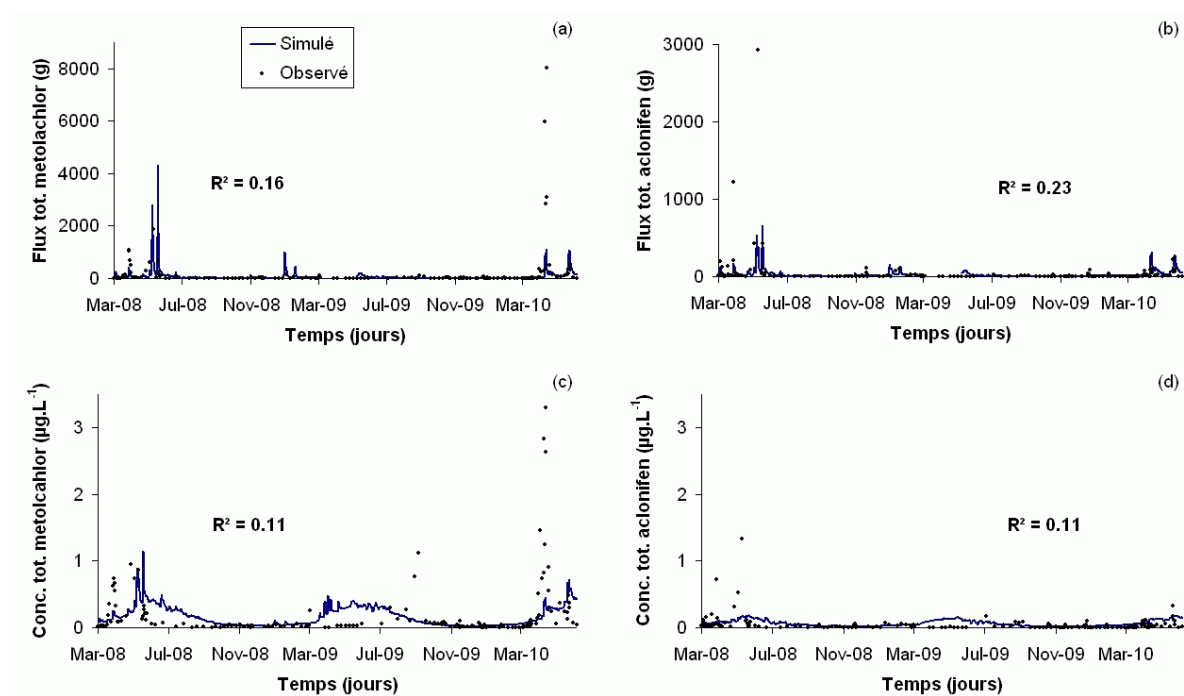


Figure 21. Reconstitution des données journalières de pesticides avec le programme Loadest : Flux de (a) metolachlor et (b) aclonifen ; Concentration en (c) metolachlor et (d) aclonifen (2008-2010).

4.2.2 Simulation du débit et des nitrates

Comme dans le chapitre précédent, les débits journaliers ont été simulés par SWAT de façon satisfaisante ($E_{NS} = 0,61$ et $PBIAS = -22\%$) sur la période 2007-2010. Le bilan hydrologique est exposé dans la Figure 22. 78% des précipitations sont évapotranspirées. 59% des flux totaux sont liés au ruissellement de surface.

Les simulations de flux de nitrates étaient également satisfaisantes ($PBIAS = 21\%$ ou 10% selon le jeu de données observées estimées par le programme Loadest). A l'exutoire, les taux simulés d'exportation des nitrates étaient compris entre 3% (2005) et 8% (1999) des nitrates appliqués en fonction des conditions météorologiques annuelles. Les flux annuels de nitrates étaient corrélés aux flux d'eau annuels ($R^2 = 0,63$). 34% des nitrates exportés à l'exutoire l'ont été durant les périodes de crue, qui ont représenté 18% du temps entre 1998 et 2010 en considérant le seuil de $6,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sur la période 2009-2010, les crues ont représenté 19% du temps. 29% des nitrates exportés à l'exutoire ont été exportés en période de crue. La voie de transfert préférentielle des nitrates vers le réseau hydrographique était le ruissellement de surface (55%). La limite des $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a été dépassée pendant 5,3% du temps de 1998 à 2010 à l'exutoire. D'après la modélisation, une réduction de 20% des apports en fertilisant azotés

diminuait le flux de nitrates à l'exutoire de 17% (2005) à 25% (2004) en fonction des années et ne diminuait les rendements que de 5% à 9% en fonction des espèces cultivées.

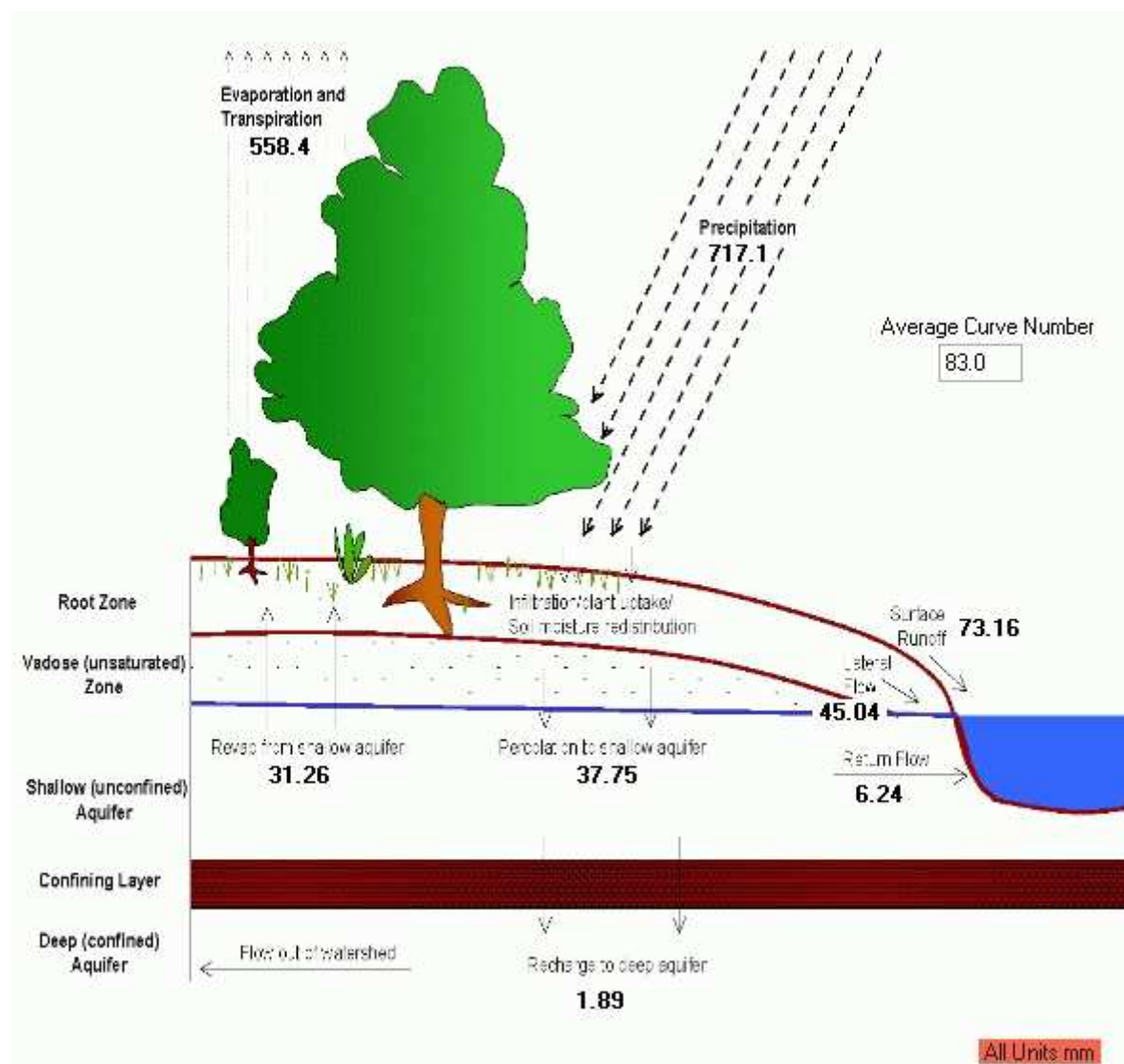


Figure 22. Bilan hydrologique interannuel (en mm) du bassin versant de la Save (2007-2010) mis en forme avec le programme SWAT Check.

La qualité des simulations était de l'ordre de celle obtenue lors de l'étude préliminaire (Boithias et al., 2011). Les biais entre simulations et observations s'expliquent par l'incertitude sur les observations, les données spatialisées en entrée du modèle (précipitations, types de sol, itinéraires techniques, réseau hydrographique anthropisé, présence de sources ponctuelles non prises en compte, par exemple les stations d'épuration), et les processus modélisés (l'accumulation d'azote minéral et organique dans les réservoirs du modèle n'était pas pertinente). Les taux d'exportation étaient en revanche pertinents avec d'autres études (Olness et al., 1980; Jordan et Weller, 1996; Pieterse et al., 2003) bien qu'inférieurs dans

l'ensemble au taux moyen établi antérieurement sur un sous-bassin de la Save (Ferrant et al., 2011). L'exemple de diminution de l'apport azoté de 10% corrobore les résultats de simulation de Jha et al. (2010) sur le bassin versant de la rivière Raccoon (9400 km²) aux Etats-Unis. Cet exemple suggère que les cultivateurs pourraient contribuer à améliorer la qualité des eaux de surface en diminuant les intrants azotés. Seule une solide étude financière quantifiant le gain sur l'économie d'intrant et la perte de rendement permettrait de le confirmer.

4.2.3 Simulation des matières en suspension et des pesticides

La suite du travail de calibration des matières en suspension et des pesticides (metolachlor et aclonifen) se focalise sur la période 2009-2010, concomitante du projet Aguaflash. La calibration des MES s'est inspirée de la calibration pratiquée dans le chapitre précédent. Seuls les paramètres des processus 'rivière' ont été calibrés pour les pesticides, et principalement les paramètres de dégradation. Le coefficient de partition entre phase dissoute et particulaire dans la rivière (CK_{oc}) a été calculé selon la formule de Chapra (1997) (Tableau 2).

Tableau 2. Valeurs calibrées ou calculée (*) pour les principaux paramètres du module « pesticides » dans SWAT.

Paramètre	Nom dans SWAT		Fichier	Metolachlor	Aclonifen
SK_{oc}	K_{oc}	mg.kg ⁻¹ /mg.L ⁻¹	pest.dat	200	8203
CK_{oc} (*)	CHPST_KOC	m ³ .g ⁻¹	.swq	2,5x10 ⁻⁴	7,2x10 ⁻³
Demi-vie dans le sol	HLIFE_S	days	pest.dat	90	90
Taux de dégradation	CHPST/SEDPST_REA	days ⁻¹	.swq	0,025	0,025

Sur cette période, les MES simulées étaient dans le même ordre de grandeur que les observations (Figure 23) bien que les indices de qualité n'étaient pas satisfaisants (Tableau 3). Le biais est en partie dû à la méconnaissance des concentrations réelles en MES qui proviennent du canal de la Neste tout au long de l'année, et aux processus d'érosion simplifiés implémentés dans le modèle. A l'exutoire, 92% des MES exportées ont été exportées en crue durant la période 2009-2010, soit pendant 19% du temps.

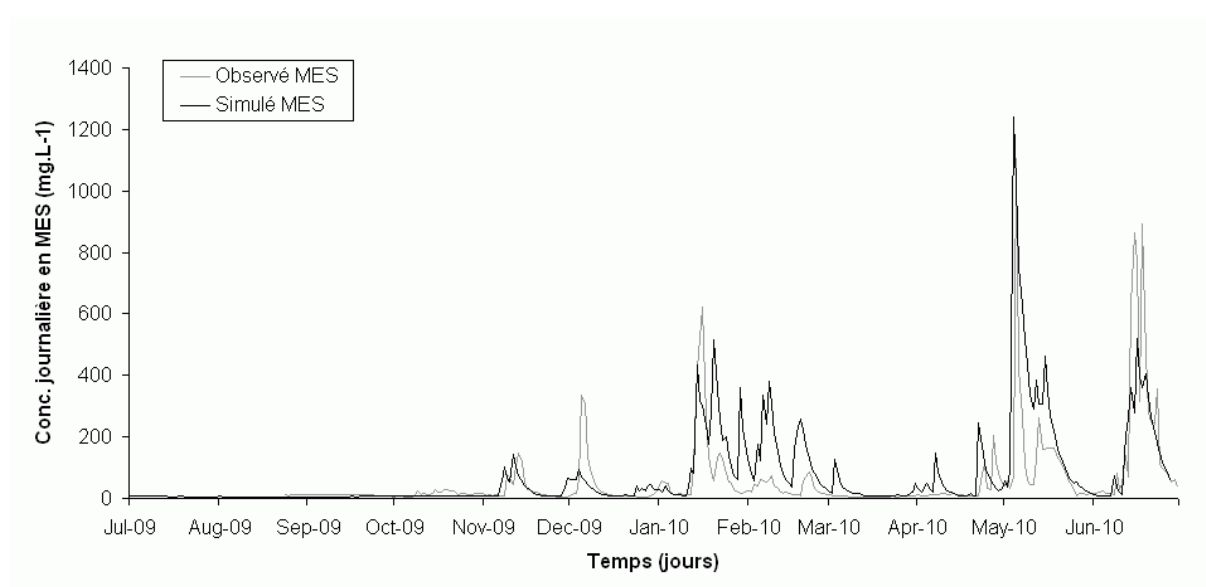


Figure 23. Concentrations (mg.L^{-1}) observées et simulées de matières en suspension (MES) à l'exutoire de la Save (2009-2010).

Tableau 3. Indices de qualité des simulations des matières en suspension (MES) et des pesticides (metolachlor et aclonifen) du 1/7/2009 au 30/6/2010.

	E_{NS}	PBIAS	R^2
MES	-0,11	-46	0,29
Metolachlor			
Dissout	-0,23	-15	0,31
Particulaire	-0,32	35	0,11
Aclonifen			
Dissout	-8,73	-291	0,00
Particulaire	-4,98	-149	0,11

De la même façon, des ordres de grandeur de concentrations simulées en pesticides respectaient les observations (Figure 24). La norme de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été dépassée par le metolachlor pendant 144 jours, soit 39% du temps. Elle a également été dépassée par l'aclonifen pendant 52 jours, soit 14% du temps. Certains pics de concentration étaient surestimés mais le modèle a simulé les inversions de rapport de concentration [dissout]/[particulaire] en période de récession de crue. Les indices de qualités (Tableau 3) étaient du même ordre que ceux reportés dans l'étude de faisabilité. L'outil d'autocalibration SWAT-CUP n'a pas permis d'améliorer les simulations. Un jeu de données observées de mesures journalières plus fréquentes pourrait permettre de meilleurs résultats.

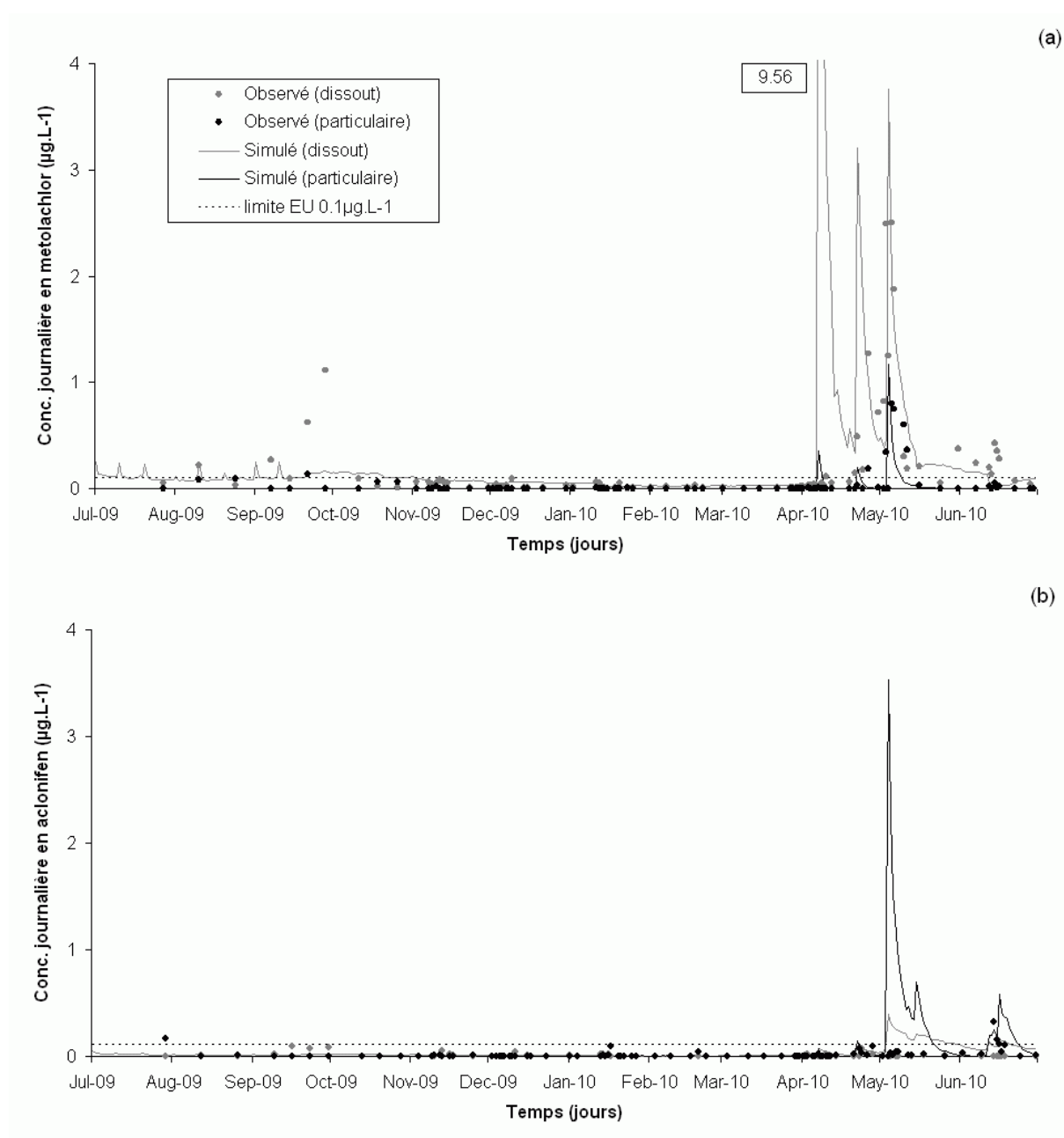


Figure 24. Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) observées et simulées de (a) metolachlor et (b) aclonifen à l'exutoire de la Save (2009-2010).

La Figure 25 présente les quantités simulées de metolachlor et d'aclonifen transférées au travers des différentes voies du champ à la rivière. Plus de 95% des pesticides sont dégradés. Le ruissellement de surface contribue à plus de 90% au transfert des pesticides entraînés vers la rivière en crue. Le rôle des crues dans les exportations est ainsi souligné. Les pesticides transférés vers la nappe ($< 2\%$) sont perdus pour le système modélisé.

A l'exutoire, 74% du metolachlor total simulé et 95% de l'aclonifen total simulé transférés l'ont été pendant les périodes de hautes eaux ($> 6,1 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), qui a représenté 19% de la période

2009-2010. 88% du metolachlor exporté l'est dans la phase dissoute tandis que 79% de l'aclonifen exporté l'est dans la phase particulaire. Sur la période 2009-2010, le taux d'exportation du metolachlor était de 0,25% de la dose de metolachlor appliquée et le taux d'exportation de l'aclonifen était de 0,10% de la dose d'aclonifen appliquée. Ces taux d'exportation sont supérieurs à ceux trouvés par Boithias et al. (2011) dans leur étude de faisabilité sur le bassin de la Save mais dans les ordres de grandeur reportés par plusieurs auteurs (Novak et al., 2001; Leu et al., 2004; Berenzen et al., 2005; Poissant et al., 2008; Rabiet et al., 2010).

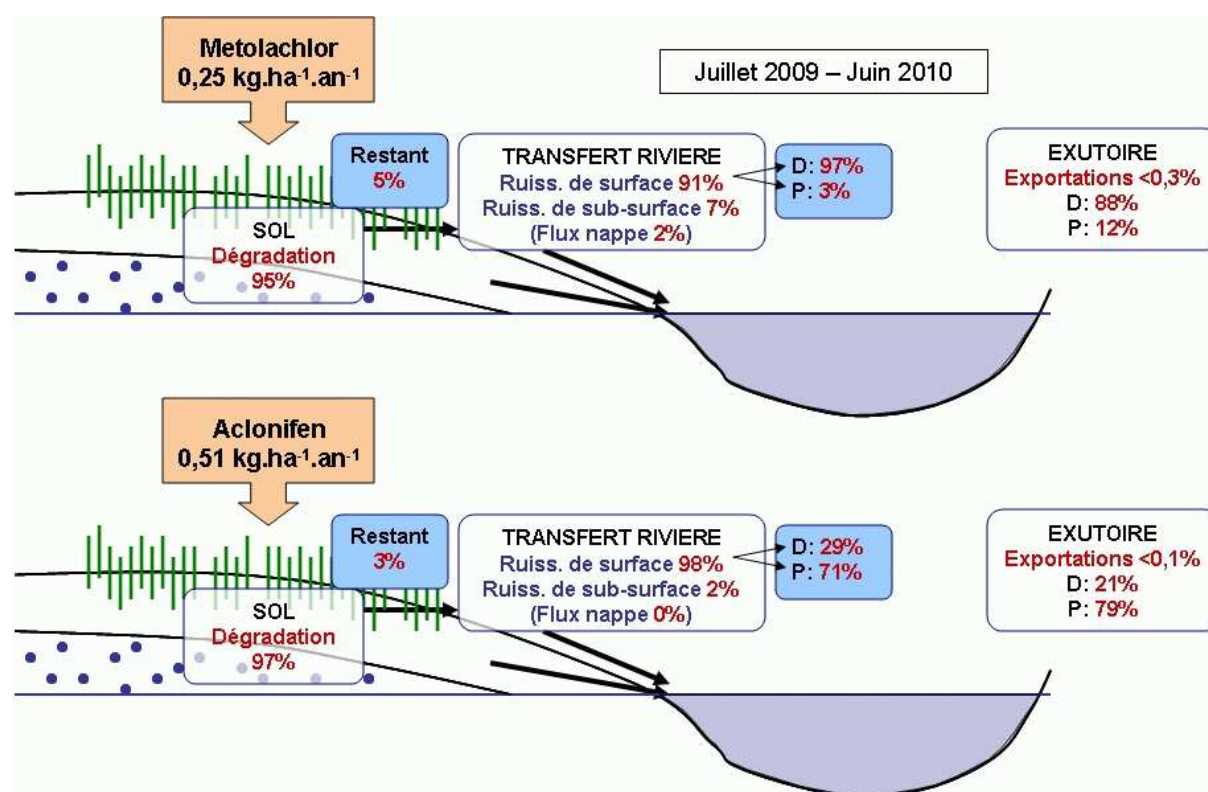


Figure 25. Devenir des pesticides (metolachlor et aclonifen) : dégradation et transfert dans les différentes voies (simulation sur 2009-2010).

L'analyse de sensibilité automatisée a permis d'identifier les paramètres du modèle les plus sensibles au regard du transfert de pesticides à l'exutoire (Tableau 4). Ainsi, les deux paramètres qui influent le plus sur le transfert de pesticides dans les deux phases étaient les coefficients de rugosité du sol et de la rivière (respectivement CN2 et CH_N2). Ces deux paramètres sont liés au transfert de matières en suspension dans ces deux compartiments.

Tableau 4. Liste des principaux paramètres du modèle SWAT et classement en fonction de leur sensibilité sur les variables Débit, MES, NO₃ et pesticides dans les deux phases, d'après l'analyse de sensibilité réalisée avec ArcSWAT *Sensitivity Analysis Tool*. 1 est le plus sensible et 20 est insensible. La valeur des paramètres calibrés est donnée.

Paramètres		Débit (m3/s)	MES (T/d)	NO ₃ (T/d)	Pesticides (diss.) (T/d)	Pesticides (part.) (T/d)	Valeur calibrée
CN2	.mgt	1	1	3	2	2	Ajusté à la pente
Esco	.bsn	2	7	2	8	6	0.7
Sol_K	.sol	3	10	6	7	8	-
Gwqmn	.gw	4	8	5	6	7	550
Sol_Awc	.sol	5	11	7	12	10	-
Slope	.hru	6	6	9	10	4	-
Surlag	.bsn	7	2	4	4	3	0.25
Gw_Delay	.gw	8	12	11	11	9	31
Slsubbsn	.hru	9	4	10	5	5	-
Nperco	.bsn	10	13	1	13	12	1
Ch_Cov	.rte	20	20	20	20	20	0
Ch_Erod	.rte	20	20	20	20	20	0
Ch_K2	.rte	20	20	20	14	20	0.03
Ch_N2	.rte	20	5	8	1	1	6.9
Sol_No3	.chm	20	20	20	20	20	19
Sol_Orgn	.chm	20	20	20	20	20	0
Sol_Orgp	.chm	20	20	20	20	20	0
Spcn	.bsn	20	3	20	3	11	0.0001
Spexp	.bsn	20	9	20	9	13	1

4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, il a été montré que le programme Loadest reconstitue fidèlement des données journalières de flux et de concentration en nitrate. Il a également été montré qu'un jeu de donnée extensif (1 à 2 mesures par mois pendant 12 ans) donne des résultats comparables à l'utilisation d'un jeu de données intensif (1 mesure par jour pendant trois ans et demi). En revanche, l'utilisation de ce programme n'a pas été satisfaisante concernant la reconstitution des données journalières de pesticides.

L'utilisation d'itinéraires techniques détaillés n'a pas permis d'améliorer significativement la qualité des simulations de concentrations en pesticides à l'exutoire. Le degré de simplification des processus dans SWAT, et notamment la distribution par HRUs, est trop élevé pour rendre le modèle sensible à la qualité spatiale de ces détails. Rechercher la date la plus vraisemblable d'épandage des pesticides aidera à améliorer la qualité des simulations.

Les facteurs de contrôle du devenir des pesticides identifiés dans ce chapitre sont principalement la dégradation dans le sol et dans la rivière, et le ruissellement de surface qui régit le transfert vers les rivières et aboutit aux crues. La rugosité des sols et du lit de la rivière sont des paramètres sensibles qui régissent le transfert de pesticides à l'exutoire. Le

coefficient de partition entre phases dissoute et particulaire des pesticides dans la rivière apparaît significatif : la partition entre phases dissoute et particulaire varie en fonction du temps et de la molécule paramétrée, aussi bien dans le ruissellement de surface que dans la rivière.

4.4 Publication

La publication insérée à partir de la page suivante porte sur la calibration des débits et de la phase dissoute ciblée sur les nitrates.

(Article accepté par le Journal of Environmental Quality)

Daily nitrate losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment (south-western France).

3

Laurie BOITHIAS ^{a,b,*}, Raghavan SRINIVASAN ^c, Sabine SAUVAGE ^{a,b},
Francis MACARY ^d, José Miguel SÁNCHEZ PÉREZ ^{a,b,*}

6

^a University of Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

9

^b CNRS, EcoLab, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

^c Spatial Sciences Laboratory, Texas A&M University, College Station, Texas, USA

^d Cemagref, Adbx Research Unit, 50 avenue de Verdun 33612 Gazinet-Cestas Cedex, France

12

Abbreviations:

- 15 AEAG, Agence de l'Eau Adour-Garonne; CACG, Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne; E_{NS} , Nash-Sutcliffe efficiency coefficient; HRU, Hydrological Response Unit; IGN, Institut Géographique National; PAPRAN, PASTure Production limited by Rainfall And
- 18 Nitrogen; PBIAS, Percentage of BIAS; QUAL2E, Enhanced Water Quality model; SUFI-2, Sequential Uncertainty Fitting Ver. 2; SWAT, Soil and Water Assessment Tool; SWAT-CUP, SWAT Calibration and Uncertainty program.

* Corresponding authors. Tel.: +33 5 34 32 39 20, Fax.: +33 5 34 32 39 01. *E-mail addresses:* l.boithias@gmail.com (L. BOITHIAS) and sanchez@cict.fr (J.M. SÁNCHEZ-PÉREZ)

21 **Abstract**

High nitrate concentrations in streams have become a widespread problem throughout Europe in recent decades, damaging surface water and groundwater quality. The European Nitrate Directive fixed a potability threshold of 50 mg.L^{-1} for European rivers. The performance of the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) model was assessed in the 1110 km^2 Save catchment in south-western France in predicting water discharge and nitrate loads and concentrations at the catchment outlet, considering observed data set uncertainty. Simulated values were compared to both an intensive and extensive measurement data sets. Daily discharge fitted observations ($E_{\text{NS}}=0.61$, $R^2=0.7$, and $\text{PBIAS}=-22\%$). Nitrate simulation was within the observed range ($\text{PBIAS}=10\text{-}21\%$, considering observed data set uncertainty). Annual nitrate load at the catchment outlet was correlated to the annual water yield at outlet ($R^2=0.63$). Simulated annual catchment nitrate exportation ranged from 21 to 49 kg.ha^{-1} depending on annual hydrological conditions (average was 36 kg.ha^{-1}). Exportation rates ranged from 3 to 8% of nitrogenous inputs. 34% of the nitrate load was exported during floods, which represented 18% of the 1998-2010 period. Average daily nitrate concentration at outlet was 29 mg.L^{-1} (1998-2010), ranging from 0 to 270 mg.L^{-1} . Nitrate concentration exceeded the European 50 mg.L^{-1} potability threshold during 244 days between 1998 and 2010. A 20% reduction of nitrogenous input reduced crop yield by between 5% and 9% and reduced by 62% the days when the 50 mg.L^{-1} threshold was exceeded.

Key words

Discharge, Nitrate, Flood, SWAT model, Save river, Agricultural watershed, Drinking water.

1 Introduction

Rising nutrient levels, including nitrates, in streams draining intensively managed agricultural land have become a widespread problem throughout Europe in recent decades (Heathwaite et

al., 1996). Excessive loading of nutrients into streams and water bodies will accelerate eutrophication and render the water unfit for human consumption (Raffaelli et al., 1989; Vinten and Dunn, 2001). Intensive agriculture is known to have a detrimental effect on surface water and groundwater quality leading to acute problems such as erosion and diffuse pollution by nutrients (Langan et al., 1997; Zalidis et al., 2002). The Nitrate Directive (EC, 1991) was established by the European Commission to prevent water pollution caused by nitrate from agricultural sources and fixed a potability threshold for European rivers of 50 mg.L⁻¹. One of the main objectives of the European Water Framework Directive (EC, 2000) is to achieve a good ecological state for water bodies by 2015. The Directives adopted river basins as the territorial management unit and reliable modeling tools were needed to evaluate nitrogen sources' contribution to water pollution, quantify loads and evaluate alternative water management policies, such as the European Water Framework Directive (Dørge and Windolf, 2003; Wasson et al., 2003). Various models to simulate nitrogen transformation and transport have been developed at catchment scale to study nitrogen dynamics and spatial interactions (e.g. Beasley et al., 1980; Styczen and Storm, 1993; Arnold et al., 1998; Beaujouan et al., 2002). The Soil and Water Assessment Tool (SWAT) (Arnold et al., 1998) has been widely used to assess hydrology in various catchments, help in identifying pollution sources (Holvoet et al., 2008), assess impact of climate change (Singh and Gosain, 2011), and agricultural management practices (Moriassi et al., 2010). Some authors focused on nitrate (Santhi et al., 2001; Grizzetti et al., 2003; Jha et al., 2007; Lam et al., 2010). They highlighted that SWAT was an appropriate tool to assess nitrate fate from daily to yearly time-step, for a wide range of catchment configurations, but few of them tested scenarios based on nitrate reduction.

This study had three objectives: (i) to assess the performance of the hydrological SWAT model in the 1110 km² Save catchment (south-western France) in predicting daily water

discharge and daily nitrate loads at the catchment outlet, considering observed data set
72 uncertainty; (ii) to predict long term nitrate losses and concentration standard exceeding in
order to understand the processes involved and the nitrate exportation controlling factors; (iii)
to assess the impact on water quality of one scenario of mitigation practice by reducing
75 catchment overall nitrogenous input by 20%.

2 Material and methods

2.1 Study area

78 The Save river is located in south-western France and drains an area of 1110 km² (Figure 1).
Altitudes range from 663 m at its source in the Pyrenees piedmont to 92 m at the confluence
with the Garonne River after a 140 km course at a 0.4% average slope. The Larra gauging
81 station elevation is 114 m (Figure 1).

The climate is oceanic. The Save river hydrological regime is regulated by rainfall with a
maximum discharge in May and low flows during the summer (July to September). Annual
84 average rainfall is 721 mm with a 99 mm standard deviation. Annual evaporation is 500-
600 mm (1998-2008).

Calcic soils represent 61% in the whole catchment with a clay content ranging from 35% to
87 50%. Non-calcic silty soils represent 30% of the soil in this area (40-60% silt). Alluviums
represent 9%. Because of its high clay content, the catchment substratum is relatively
impermeable. River discharge is consequently mainly supplied by surface and subsurface
90 runoffs. Mean annual discharge (1965-2006) is 6.1 m³.s⁻¹. During low flows, river flow is
sustained upstream by the Neste canal (1 m³.s⁻¹) (data from Compagnie d'Aménagement des
Coteaux de Gascogne – CACG).

93 90% of catchment area is used for agriculture. The upstream part of the catchment is a hilly
agricultural area mainly covered with pasture and forest with cereals and corn on small

plateaus. The downstream part is devoted to intensive agriculture with mainly a 4-year crop rotation alternating winter wheat with sunflower and corn or soybean. Fertilizers are applied from January to June. Yearly nitrogenous input supplied among the catchment is 137 kg.ha^{-1} (i.e. 600 kg.ha^{-1} nitrate-equivalent). 210 mm of water is supplied by irrigation of corn.

2.2 Water quality observation

2.2.1 Discharge monitoring

The Save River discharge has been monitored since 1965. At the Larra hydrometric station, hourly discharges (Q) were obtained from CACG. The hourly discharge was plotted by the rating curve $H(Q)$ in which the water level (H) was measured continuously and then averaged for each day.

2.2.2 Nitrate monitoring

Nitrate concentration data from the water agency Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) were used: sampling frequency was 1 and 2 grabs per month from 1998 to 2009 (Source: Système d'Information sur l'Eau du Bassin Adour-Garonne, data exported in 2010).

In addition, nitrate loads were monitored continuously from January 2007 to June 2010 at the Larra gauging station, both manually and automatically, as described in previous studies on the Save catchment (Oeurng et al., 2010a, 2011b, 2010b; Boithias et al., 2011): an automatic water sampler, connected to a probe, was programmed to activate pumping water on the basis of water level variations ranging from 10 cm (during low flows) to 30 cm (during high flows) for the rising and falling stages. Grab sampling was also undertaken near the probe position at weekly intervals.

2.2.3 Nitrate load estimation

117 The Load Estimator (Loadest) program (Runkel et al., 2004) was used to compute daily
nitrate loads from both laboratory and water agency nitrate concentration measurements. Two
different regression models were used for the fertilisation/growing season (January to June)
120 and the non-fertilisation/non-growing season (July to December). Normal probability of
estimation was checked in order to use Adjusted Maximum Likelihood Estimation (AMLE)
outputs.

123 2.3 Modeling approach

2.3.1 The SWAT model

SWAT is a physically-based agro-hydrological model. It operates at a daily time-step and was
126 designed to predict the impact of management practices on water quality in ungauged
catchments. SWAT discretises catchments into sub-basins. Sub-basins are then subdivided
into Hydrological Response Units (HRUs). HRUs are areas of homogenous land use, soil
129 type, and slope. HRUs outputs are inputs for the connected stream network. One sub-basin is
drained by one reach. Authors refer to Neitsch et al. (2005) for detailed description of the
model.

132 2.3.2 The nitrogen (N) component in SWAT

SWAT monitors five different pools of inorganic nitrogen (NH_4^+ and NO_3^-) and organic in the
soil. In the HRUs, nitrogen is modeled by SWAT in the soil profile and in the shallow aquifer.
135 The nitrogen mineralisation algorithms in SWAT are adapted from the PAPRAN
mineralisation model (Seligmand and Van Keulen, 1981). Two sources are considered for
mineralisation: the fresh organic N pool associated with crop residue and microbial biomass,
138 and the active organic and stable nitrogen pool associated with soil humus. SWAT simulates
nitrification and ammonia volatilisation using a combination of methods (Reddy et al., 1979;

Godwin et al., 1984). Nitrate may be transported to stream with surface runoff and lateral
141 flow or percolated to enter the shallow aquifer in recharge from the soil profile. Nitrate in the
shallow aquifer may remain in the aquifer, move with recharge to the deep aquifer, move with
groundwater flow into the main channel, or be transported out of the shallow aquifer with
144 water moving into the soil zone in response to water deficiencies.

The SWAT in-stream water quality model incorporates constituent interactions (nutrient
cycles, algae production, and benthic oxygen demand) used in the QUAL2E model (Brown
147 and Barnwell, 1987). Authors refer to Neitsch et al. (2005) for detailed description of the
nitrogen component.

2.4 SWAT data inputs

150 Spatialized data used in this study were:

- The digital elevation model with a 25m×25m resolution from Institut Géographique
National (IGN) France (BD TOPO R)
- 153 - The soil map digitized and aggregated by Cemagref-ADBX, from paper maps
prepared by soil scientists of the CACG in the 1960s, and soil layer properties
- Land use data from Landsat 2009 with associated management practices provided by
156 Cemagref-ADBX: spatial and temporal average of planting/seedling dates, amounts,
type and date of fertilisation, pesticide application and irrigation, grazing, tillage, and
harvest operations dates from a 3 year survey (2007-2009) with catchment farmers,
159 applied for each year of simulation (Table 1)
- Climate data between 1994 and 2010 from 5 stations (Figure 1) provided by Météo-
France. Two stations in the upstream section had a complete set of measurements of
162 daily minimum and maximum air temperature, wind speed, solar radiation, and
relative humidity that were used to simulate the reference evapotranspiration in the
model by the Penman-Monteith (Penman, 1948; Monteith, 1965) method

- 165 - Daily discharge data for the Neste canal, supplying water as a upstream point source
to the Save river network given by CACG. Since it is water from a mountainous
agriculturally extensive area, concentrations of nitrate were set to constant and equal
168 to 5 mg.L⁻¹.

Version 2009.93.7a of ArcSWAT was used. The catchment was discretized into 73 sub-basins
whose minimal area was 500 ha. 2985 HRUs were generated integrating 23 land uses classes,
171 6 soil classes and 5 slope classes (%: 0-2, 2-5, 5-10, 10-15 and 15-over).

2.5 Model calibration and validation

Whole simulation was carried out daily from January 1998 to June 2010 (excluding a 4 year
174 warm up from 1994 to 1997). Flow and nitrate were calibrated at daily time-step from January
1998 to December 2006. They were validated on the January 2007 to June 2010 period. Fine
nitrate calibration was performed using the SUFI-2 (Abbaspour et al., 2004) algorithm
177 through the SWAT-CUP (Abbaspour, 2008) interface. Crop yields and biomasses were
calibrated according to agronomist expertise. Table 2 gives calibrated and validated
parameters values.

180 2.6 Model evaluation

The performance of the model was evaluated using the Nash-Sutcliffe efficiency (E_{NS}) index
(Nash and Sutcliffe, 1970), the coefficient of determination (R^2), and the percentage of bias
183 (PBIAS). E_{NS} ranges from negative infinity to 1 whereas R^2 ranges between 0 and 1. The
optimal value of PBIAS is 0. Positive values indicate model underestimation bias, and
negative values indicate model overestimation bias (Gupta et al., 1999). We refer to Krause et
186 al. (2005) and Moriasi et al. (2007) for further discussion on these evaluation criteria.

Daily and monthly E_{NS} , R^2 and PBIAS were computed respectively on daily and monthly
discharge during calibration period (1998-2006) and validation period (2007-2010), and for

189 low flows (below the $6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ mean annual discharge) and high flow (over $6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) for the
complete 1998-2010 period. PBIAS was also computed for daily nitrate loads for calibration
period (1998-2006) and validation period (2007-2010).

192 In this study we deemed daily and monthly E_{NS} satisfactory when higher than 0.36 (Van Liew
and Garbrecht, 2003), daily and monthly R^2 satisfactory when higher than 0.5 (Green et al.,
2006). Daily and monthly PBIAS were deemed satisfactory if $\pm 25\%$ for streamflow and if $\pm$
195 70% for nitrate (Moriasi et al., 2007).

2.7 Water quality simulation

The annual exportation rate is calculated as the ratio of annual nitrate load exported at outlet
198 and annual nitrate-equivalent fertilizer applied. Nitrogen annual load and daily concentration
at outlet of a mitigation practice scenario (Scenario S1) was compared to initial nitrate
fertilization conditions (Scenario S0). The purpose was to reduce the catchment overall
201 nitrogenous fertilizer input by 20%. Percentage of time with simulated daily nitrate
concentration exceeding $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was calculated for both scenarios from 1998 to 2010.

3 Results

204 3.1 Discharge simulation

Daily discharge was satisfactorily simulated during validation period (Figure 2 and Table 3).
Monthly simulated discharges were satisfactorily correlated to observations (Table 3) for both
207 calibration and validation period. Some discharge peaks were skipped by the model (e.g.
March 2007). From 1998 to 2010, high flow represented 18% of the time. According to
goodness-of-fit indices, high flow was better simulated than low flow (Table 3).
210 For the calibrated parameter set, the model predicted that the average annual rainfall of the
total simulation period over the area of the catchment (721 mm) mainly goes to
evapotranspiration (78%), then surface runoff (10%), lateral flow (6%), and aquifer recharge

213 (5%). Simulated annual average water yield was 149 mm.y^{-1} (1998-2009), which is comparable to observed (126 mm.y^{-1}).

3.2 Nitrate simulation

216 3.2.1 Load estimation from observed data sets

Figure 3 shows observed and estimated nitrate loads from both laboratory and water agency (AEAG) measurements. R^2 between observed and estimated laboratory measurements was 219 0.87. It was 0.86 between observed and estimated AEAG measurements. Estimated loads from laboratory and AEAG data were strongly correlated ($R^2=0.93$). R^2 was 0.86 between measured laboratory and AEAG daily loads.

222 3.2.2 SWAT simulation

The range of daily simulated loads followed the range of observations, although underestimated: PBIAS with daily laboratory estimated loads were 27% and 21% for 225 calibration and validation periods respectively, whereas PBIAS with daily AEAG estimated loads were respectively 12% and 10%. Figure 4 shows daily nitrate concentration exceedance probability curves for estimated AEAG, estimated laboratory and simulated loads. Simulated 228 concentration peaks were higher than observed and the model did not reproduce the background noise of low concentrations (around 10 mg.L^{-1}).

3.3 Long term river water quality

231 Simulated annual nitrate loads at the catchment outlet are shown in Figure 5(a). They ranged from 21 kg.ha^{-1} (2005) to 49 kg.ha^{-1} (1999). Simulated average annual load was 36 kg.ha^{-1} (1998-2009). Observed ranged between 48 (laboratory) and 40 (AEAG) kg.ha^{-1} . Exportation 234 rates ranged from 3% (2005) to 8% (1999) of applied nitrate-equivalent input. Nitrate load was correlated to annual catchment water yield ($R^2=0.63$, $p<0.05$) (Figure 5(b)). Simulated

nitrate loads during high flow (i.e. 18% of the 1998-2010 period considering the $6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ threshold) represented 34% of the total load at an average of $20 \text{ tons} \cdot \text{d}^{-1}$. During low flow, average daily load was 9 tons. According to catchment nitrogen balance (Figure 6), the main nitrogen input was fertilisation with both mineral and organic nitrogen, whereas the main nitrogen output was plant uptake. 7.3% of total nitrogen input ($193 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) was exported to the river in both organic and mineral forms. The main transfer pathway of nitrate from land to the river was surface runoff with 55% of nitrate load to the river network. The contribution of lateral flow was 36% and the contribution of groundwater flow was 9%. On average, 98% of organic and mineral nitrogen entering the stream network was exported to outlet. According to simulations, nitrate concentration in the Save river-flow at the Larra station exceeded the European Nitrate Directive potability threshold of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during 5.3% of the time (244 days) from 1998 to 2010 (Figure 4). Average daily concentration was $29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (1998-2010).

3.4 Example of mitigation practice

By reducing nitrogenous input by 20% (scenario S1), winter crop (winter wheat, oats, barley, pasture) yields were on average reduced by 5% whereas spring crop (corn, sunflower, sorghum, and canola) yields were reduced by 9%. The annual nitrate load at outlet was reduced by 17% (2005) to 25% (2004) (Figure 5(a)). They ranged from $17 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (2005) to $39 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (1999). Average annual load was $28 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (1998-2009). Nitrate reduction was positively correlated to water yield ($R^2 = 0.38$, $p < 0.05$). Nitrate concentration in the Save river-flow at the Larra station exceeded the European Nitrate Directive potability threshold of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during 2% of the time (93 days) from 1998 to 2010 (Figure 4). Average daily concentration was $23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (1998-2010).

258 **4 Discussion**

4.1 Discharge simulation

Goodness-fit-indices were satisfactory for discharge, except daily calibration period. Gaps
 261 between observed and simulated values are explained by errors in observed and simulated
 values. Errors in observed values can stem (i) from the precision of the sensor and from the
 use of a rating curve (Boithias et al., 2011) and (ii) from a simplified soil map with only 6 soil
 264 classes: (Oeurng et al., 2011a; Boithias et al., 2011) used 23 soil classes to model the same
 catchment. Errors in simulated values can be attributed to (i) actual local rainfall storms that
 were not well represented by the SWAT rainfall data interpolation and (ii) the flow
 267 uncertainty in the dense network of canals diverted from the river network to bring part of
 river flow to many watermills, which were not modeled. Goodness-fit-indices for low flow
 were below the satisfactory threshold. Low E_{NS} and R^2 during low flow have to be related to
 270 their generally poor performance in periods of low flow (Krause et al., 2005). Daily discharge
 simulation quality during validation period is however higher than modeling results
 previously reported on the Save catchment (Oeurng et al., 2011a; Boithias et al., 2011).
 273 Simulated main water flow pathways were consistent with the observed clayey substratum
 that renders the ground impermeable at 1 m depth.

4.2 Nitrate simulation

276 **4.2.1 Load estimation from observed data sets**

The Loadest program was used to extrapolate nitrate concentration measurements from two
 different data sets (2-year intensive and 9-year extensive sampling frequency) in order to
 279 rebuild continuous 1998-2010 observed data sets. Estimations had a very similar pattern.
 Uncertainty of Loadest estimation may then be explained by (i) the accuracy of grab sampling
 and laboratory work and by (ii) the accuracy of discharge measurements.

282 4.2.2 SWAT simulation

Daily nitrate loads were in the range of observations (PBIAS were within the acceptability threshold), as reported in previous nitrate modeling work on the Save catchment (Boithias et al., 2011). Nitrate load overall underestimation at outlet, and consequent concentration overestimation is therefore linked to (i) the inaccuracy of discharge predictions mentioned above, as it is a very soluble nutrient (ii) the uncertainty in the observed data set, as described in previous section, (iii) an inaccurate simulated nitrogen balance where leaching and annual mineral and organic nitrogen accumulation (i.e. gain) act as a sink, and (iv) the uncertainty of model inputs: point-source nutrient input, averaged land use and associated management practice inputs, that may not accurately reflect the actual local land use and management practices (they also can evolve over the modeled period depending on agricultural policy trends).

294 4.3 Long term river water quality

Over the 12 simulated years, nitrate exportation ($21\text{-}49 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) at outlet doubled for a year with 800 mm rainfall compared to a year with 600 mm rainfall. The exportation range was consistent with Oeurng et al. (2010) in their previous study on the Save catchment ($25 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) and was within the range reported by Probst (1985) for the Garonne river ($10\text{-}50 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$). They were a little lower than the $59 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ 15-year average simulated by Ferrant et al. (2011) in the Auradé sub-catchment of the Save catchment, where annual crops (mainly durum wheat and sunflower) are intensively grown on 86% of the surface. Rates were within the range of literature observations: 5.0% (Olness et al., 1980), 5.5% (Pieterse et al., 2003), 0.2-10.3% (Jordan and Weller, 1996), but below the range (10-43%) observed from 1970 to 1980 in the Garonne catchment (Probst, 1985). Ferrant et al. (2011) simulated an average exportation rate of 13% in the Auradé catchment. Correlation between annual nitrate exportation and annual water yield was consistent with previous studies that have shown that in-stream nitrate

concentrations and nitrogen exportation rates are mainly controlled by hydrological conditions and river discharge (Probst, 1985; Petry et al., 2002; Oeurng et al., 2010a).
309 Simulation showed that 34% of total exported nitrate at outlet was exported during 18% of the time. This, and correlation to water yield, highlighted the importance of floods in nitrate exportation on the Save catchment, as shown previously by Oeurng et al. (2010a) and
312 (Boithias et al., 2011) and reported by other authors on various catchments (Gouze et al., 2008; Campanelli et al., 2011). 45% of nitrate load was exported into the river network through subsurface pathways (lateral flow and groundwater) and surface runoff accounted for
315 55%. Previous studies on the Save and Garonne catchments identified lateral flow and groundwater as the main observed pathways for nitrate transfer (Probst, 1985; Oeurng et al., 2010a). Parameters of the nitrogen cycle may still not be suitably calibrated.

318 4.4 Example of mitigation practice

Simulation results showed that a decrease of 20% of nitrogenous input led to a reduction (i) of between 5% and 9% of crop yield, (ii) of between 17% and 25% of annual nitrate load at
321 outlet depending on the annual hydrological conditions, and (iii) of 62% of the number of days with nitrate concentration at outlet higher than the 50 mg.L⁻¹ European threshold. Hu et al. (2007) reported an 18% reduction of nitrogen at outlet by reducing the input by 20%
324 whereas Jha et al. (2010) reported reduction of nitrogen load of between 14% and 33% for nitrogenous input reduction of 12% and 41% respectively.

5 Conclusions

327 This study showed that:

- The Loadest program is a reliable tool to build daily nitrate load from low frequency sampling, if daily discharge data is available.

- 330 - The SWAT model could predict nitrate exportations at outlet and forecast possible
threshold exceeding nitrate concentration, such as the 50 mg.L⁻¹ European threshold,
depending on various meteorological scenarios. The calibrated model can then be used
333 to decide when to measure nitrate, e.g. flood and low flow, and then rebuild a
complete nitrate data set using a reliable extrapolation program.
- 336 - By reducing nitrogenous input, farmers could contribute to overall improvement of
water quality without significantly affecting their crop yields: benefit to the farmer
would be assessed through a detailed economical study, taking into account the rates
of both fertilizers and sold crops.

339

Acknowledgement

This work was performed as part of the EU Interreg SUDOE IVB program (SOE1/P2/F146
342 AguaFlash project, <http://www.aguaflash-sudoe.eu>) and funded by ERDF and the Midi-
Pyrénées Region.

We sincerely thank the CACG for discharge data, Météo-France for meteorological data,
345 AEAG for long-term nitrate concentration measurements, and Ecolab staff for field,
laboratory and IT support.

348 References

- Abbaspour, K.C. 2008. SWAT-CUP2: SWAT Calibration and Uncertainty Programs - A
351 User Manual. Department of Systems Analysis, Integrated Assessment and Modelling
(SIAM), Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology,
Duebendorf, Switzerland.
- 354 Abbaspour, K.C., C.A. Johnson, and M.T. Van Genuchten. 2004. Estimating uncertain flow
and transport parameters using a sequential uncertainty fitting procedure. *Vadose
Zone J.* 3(4): 1340-1352.
- 357 Arnold, J.G., R. Srinivasan, R.S. Muttiah, and J.R. Williams. 1998. Large area hydrologic
modeling and assessment. I. Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34(1):
73-89.

- 360 Beasley, D.B., L.F. Huggins, and E.J. Monke. 1980. ANSWERS: A model for watershed
planning. *Trans. ASAE* 23(4): 938-944.
- 363 Beaujouan, V., P. Durand, L. Ruiz, P. Aurousseau, and G. Cotteret. 2002. A hydrological
model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and
transformation: rationale and application to the geomorphology - denitrification
relationship. *Hydrol. Process.* 16(2): 493-507.
- 366 Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez. 2011.
Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural
catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* Available at
369 <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411011125> (verified 26
September 2011).
- 372 Brown, L.C., and J., T.O. Barnwell. 1987. The Enhanced Water Quality Models QUAL2E
and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual. US Environmental
Protection Agency, Athens, GA.
- 375 Campanelli, A., F. Grilli, E. Paschini, and M. Marini. 2011. The influence of an exceptional
Po River flood on the physical and chemical oceanographic properties of the Adriatic
Sea. *Dyn. Atmos. Oceans* 52: 284-297.
- 378 Dørge, J., and J. Windolf. 2003. Implementation of the water framework directive - can we
use models as a tool in integrated river basin management? *Int. J. River Basin
Manage.* 1(2): 165-171.
- EC. 1991. Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused
by nitrates from agricultural sources.
- 381 EC. 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October
2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- 384 Ferrant, S., F. Oehler, P. Durand, L. Ruiz, J. Salmon-Monviola, E. Justes, P. Dugast, A.
Probst, J.L. Probst, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Understanding nitrogen transfer
dynamics in a small agricultural catchment: comparison of a distributed (TNT2) and a
semi distributed (SWAT) modelling approaches. *J. Hydrol.* 406: 1-15.
- 387 Godwin, D.C., C.A. Jones, J.T. Ritchie, P.L.G. Vlek, and L.G. Youngdahl. 1984. The water
and nitrogen components of the CERES models. p. 95-100. *In* Proc. Intl Symp. on
390 minimum data sets for agrotechnology transfer, march 1983. Patancheru, India. Intl.
Crops Research Institute for the semi-arid tropics.
- 393 Gouze, E., P. Raimbault, N. Garcia, G. Bernard, and P. Picon. 2008. Nutrient and suspended
matter discharge by tributaries into the Berre Lagoon (France): The contribution of
flood events to the matter budget. *C. R. Geosci.* 340: 233-244.
- 396 Green, C.H., M.D. Tomer, M. Di Luzio, and J.G. Arnold. 2006. Hydrologic evaluation of the
soil and water assessment tool for a large tile-drained watershed in Iowa. *Trans.
ASABE* 49(2): 413-422.

- 399 Grizzetti, B., F. Bouraoui, K. Granlund, S. Rekolainen, and G. Bidoglio. 2003. Modelling diffuse emission and retention of nutrients in the Vantaanjoki watershed (Finland) using the SWAT model. *Ecol. Model.* 169(1): 25–38.
- 402 Gupta, H.V., S. Sorooshian, and P.O. Yapo. 1999. Status of automatic calibration for hydrologic models: Comparison with multilevel expert calibration. *J. Hydr. Engrg.* 4(2): 135-143.
- Heathwaite, A.L., P.J. Johnes, and N.E. Peters. 1996. Trends in nutrients. *Hydrol. Process.* 10: 263-293.
- 405 Holvoet, K., A. Van Griensven, V. Gevaert, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2008. Modifications to the SWAT code for modelling direct pesticide losses. *Environ. Model. Soft.* 23(1): 72–81.
- 408 Hu, X., G.F. McIsaac, M.B. David, and C.A.L. Louwers. 2007. Modeling riverine nitrate export from an east-central Illinois watershed using SWAT. *J. Environ. Qual.* 36: 996-1005.
- 411 Jha, M.K., P.W. Gassman, and J.G. Arnold. 2007. Water quality modeling for the Raccoon River watershed using SWAT. *Transactions of the ASAE* 50(2): 479–493.
- 414 Jha, M.K., C.F. Wolter, K.E. Schilling, and P.W. Gassman. 2010. Assessment of total maximum daily load implementation strategies for nitrate impairment of the Raccoon River, Iowa. *J. Environ. Qual.* 39: 1317-1327.
- 417 Jordan, T.E., and D.E. Weller. 1996. Human contributions to terrestrial nitrogen flux. *BioScience* 46(9): 655–664.
- Krause, P., D.P. Boyle, and F. Bäse. 2005. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5: 89–97.
- 420 Lam, Q.D., B. Schmalz, and N. Fohrer. 2010. Modelling point and diffuse source pollution of nitrate in a rural lowland catchment using the SWAT model. *Agric. Water Manage.* 97(2): 317–325.
- 423 Langan, J., A.J. Wade, R. Smart, A.C. Edwards, C. Soulsby, M.F. Billett, H.P. Jarvie, M.S. Cresser, R. Owen, and R.C. Ferrier. 1997. The prediction and management of water quality in a relatively unpolluted major Scottish catchment: current issues and experimental approaches. *Sci. Total Environ.* 194/195: 419-435.
- 426 Van Liew, M.W., and J. Garbrecht. 2003. Hydrologic simulation of the little Washita river experimental watershed using SWAT. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 39(2): 413-426.
- 429 Monteith, J.L. 1965. Evaporation and Environment. p. 205-234. *In* The State and Movement of Water in Living Organisms. XIXth Symposium. Soc. For Exp. Biol. Swansea, Cambridge University Press.
- 432 Moriasi, D.N., J.G. Arnold, M.W. Van Liew, R.L. Bingner, R.D. Harmel, and T.L. Veith. 2007. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Trans. ASABE* 50(3): 885-900.

- 435 Moriasi, D.N., J.L. Steiner, and J.G. Arnold. 2010. Sediment measurement and transport modeling: impact of riparian and filter strip buffers. *J. Environ. Qual.* 40(3): 807-814.
- Nash, J.E., and V. Sutcliffe. 1970. River flow forecasting through conceptual models. Part I -
438 A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10: 282-290.
- Neitsch, S.L., J.G. Arnold, J.R. Kiniry, and J.R. Williams. 2005. Soil and Water Assessment Tool theoretical documentation - version 2005.
- 441 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010a. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409: 140-149.
- 444 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010b. Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, south-west France. *Earth Surf. Process. Landforms* 35: 1289-1301.
- 447 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011a. Assessment of hydrology, sediment and particulate organic carbon yield in a large agricultural catchment using the SWAT model. *J. Hydrol.* 401: 145-153.
- 450 Oeurng, C., S. Sauvage, A. Coynel, E. Maneux, H. Etcheber, and J.-M. Sánchez-Pérez. 2011b. Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrol. Process.* 25(15):
453 2365-2378.
- Olness, A., E.D. Rhoades, S.J. Smith, and R.G. Menzel. 1980. Fertilizer nutrient losses from rangeland watersheds in central Oklahoma. *J. Environ. Qual.* 9(1): 81-87.
- 456 Penman, H.L. 1948. Natural evaporation from open water, bare soil, and grass. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 193: 120-146.
- Petry, J., C. Soulsby, I. Malcolm, and A. Youngson. 2002. Hydrological controls on nutrient concentrations and fluxes in agricultural catchments. *Sci. Total Environ.* 294: 95-110.
- 459 Pieterse, N.M., W. Bleuten, and S.E. Jørgensen. 2003. Contribution of point sources and diffuse sources to nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries. *J. Hydrol.* 271(1-4): 213-225.
- 462 Probst, J.L. 1985. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne basin (France). *J. Hydrol.* 76: 281-305.
- 465 Raffaelli, D., S. Hull, and H. Milne. 1989. Long-term changes in nutrients, weed mats and shore birds in an Estuarine ecosystem. *Cah. Biol. Mar.* 30: 259-270.
- 468 Reddy, K.R., R. Khaleel, M.R. Overcrash, and P.W. Westerman. 1979. A nonpoint source model for land areas receiving animal wastes: II. Ammonia volatilization. *Trans. ASABE* 22: 1398-1404.
- 471 Runkel, R.L., C.G. Crawford, and T.A. Cohn. 2004. Load Estimator (LOADEST): A FORTRAN Program for Estimating Constituent Loads in Streams and Rivers. U.S. Geological Survey.

- 474 Santhi, C., J.G. Arnold, J.R. Williams, W.A. Dugas, R. Srinivasan, and L.M. Hauck. 2001.
Validation of the SWAT model on a large river basin with point and nonpoint sources.
J. Am. Water Resour. Assoc. 37(5): 1169–1188.
- 477 Seligmand, N.G., and H. Van Keulen. 1981. PAPRAN: a simulation model of annual pasture
production limited by rainfall and nitrogen. p. 192-221. *In* Simulation of nitrogen
behaviour of soil-plant systems. Proc. Workshop. M.J. Frissel and J.A. van Veedts
(eds), Wageningen, Jan.-Feb. 1980.
- 480 Singh, A., and A.K. Gosain. 2011. Climate-change impact assessment using GIS-based
hydrological modelling. Water Int. 36(3): 386-397.
- 483 Styczen, M., and B. Storm. 1993. Modelling of N-movements on catchment scale - a tool for
analysis and decision making. 1 Model Description. Nutrient Cycling in
Agroecosystems 36(1): 1-6.
- 486 Vinten, A., and S.M. Dunn. 2001. Assessing the effects of land use on temporal change in
well water quality in a designated nitrate vulnerable zone. Sci. Total Environ. 265:
253-268.
- 489 Wasson, J.G., M.H. Tusseau-Vuillemin, V. Andréassian, C. Perrin, J.B. Faure, O. Barreteau,
M. Bousquet, and B. Chastan. 2003. What kind of water models are needed for the
implementation of the European Water Framework Directive? Examples from France.
Int. J. River Basin Manage. 1(2): 125–135.
- 492 Zalidis, G., S. Stamatidis, V. Takavakoglou, K. Eskridge, and N. Misopolinos. 2002. Impacts
of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and
proposed assessment methodology. Agric. Ecosyst. Environ. 88(2): 137–146.
- 495



Figure 1 Save catchment localization

498

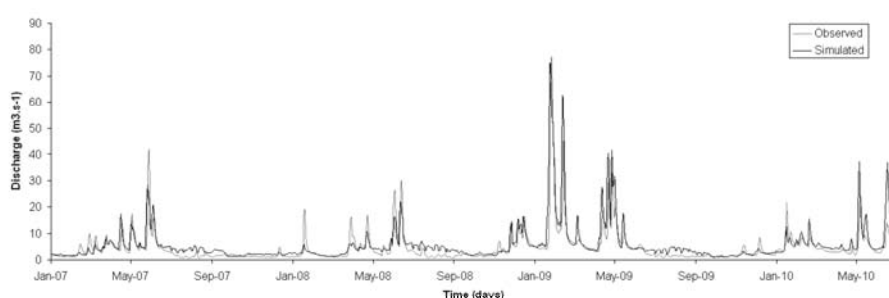


Figure 2 Daily simulated and observed discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) at the Larra gauging station (validation period: January 2007 – June 2010).

501

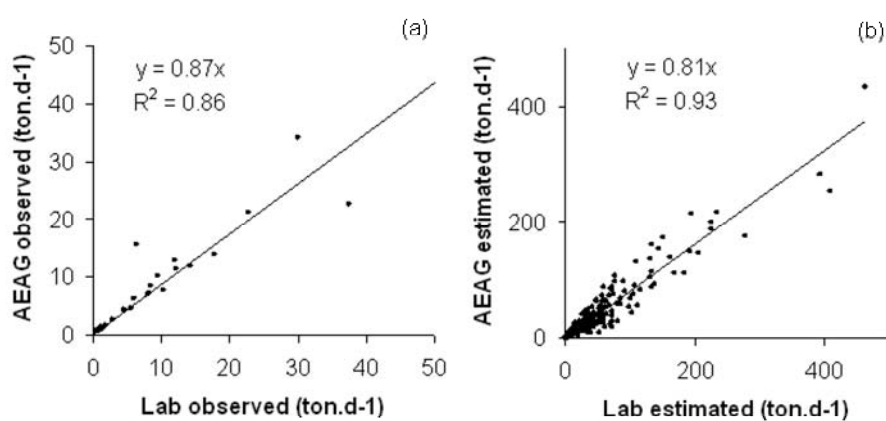


Figure 3 (a) Observed nitrate loads (ton.d^{-1}) from both laboratory and water agency (AEAG), and (b) Loadest estimated nitrate loads (ton.d^{-1}) from both laboratory and AEAG measured data sets at the Larra gauging station (1998-2010).

507

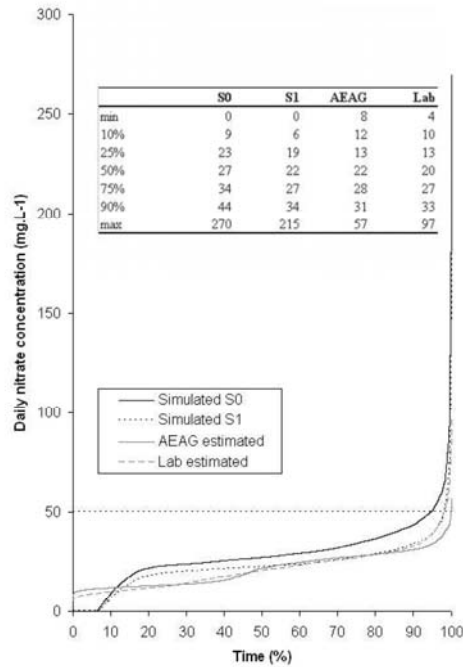


Figure 4 Daily nitrate concentration percent exceedance probability curves (mg.L^{-1}) for AEAG and laboratory Loadest estimated data sets, initial S0 scenario and -20% nitrogen input S1 scenario at the Larra gauging station (1998-2010); 50 mg.L^{-1} European Nitrate Directive threshold; AEAG, lab, S0 and S1 data set percentiles at the Larra gauging station.

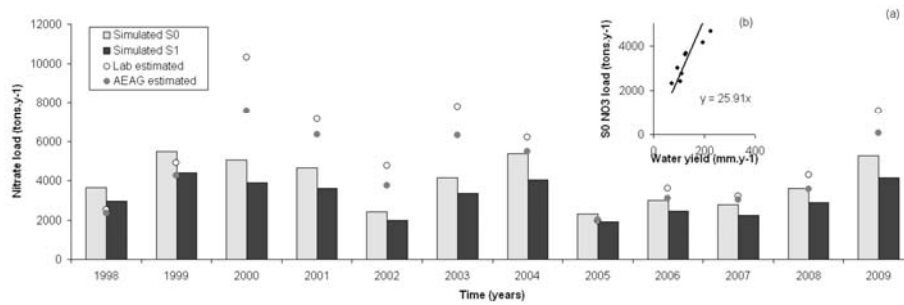


Figure 5 (a) Annual simulated (initial S0 scenario and -20% nitrogen input S1 scenario) and observed nitrate loads (ton.y^{-1}), and (b) correlation between scenario S0 annual loads (ton.y^{-1}) and annual water yields (mm.y^{-1}) (1998-2009).

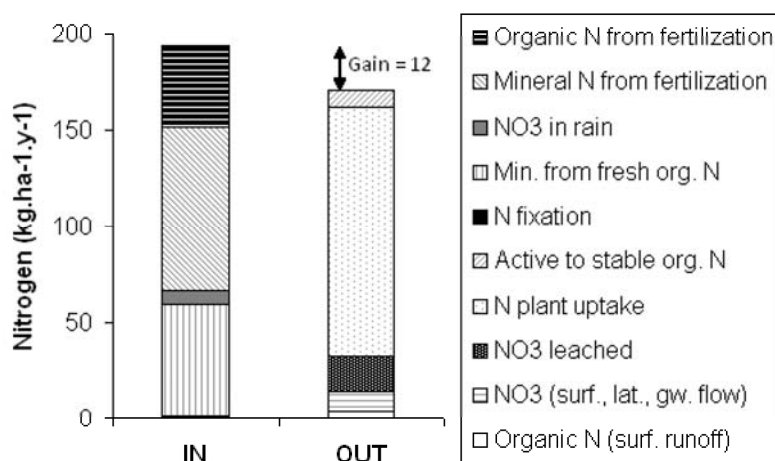


Figure 6 Simulated annual average nitrogen balance ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{y}^{-1}$) on the Save catchment (1998-2010).

Table 1 Average spreading of nitrogenous fertilizers on crops on the Save catchment.

Crop	% of area	Fertilization date		Fertilizer	Fertilization amount ($\text{kg.ha}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
Winter wheat (hills and plain)	21	Jan	25	15-30-30	250
		Mar	10	33-00-00	250
Winter wheat (piedmont)	2	Jan	25	15-30-30	200
		Feb	20	33-00-00	151
		Mar	30	33-00-00	151
Barley	8	Jan	25	Elem. $\text{N}^{\dagger}$	50
		Mar	10	Elem. $\text{N}^{\dagger}$	50
Sunflower	9	Apr	15	14-08-20	300
Canola	2	Feb	1	15-30-00	400
		Mar	15	Elem. $\text{N}^{\dagger}$	74
		Apr	15	46-00-00	100
Corn	10	Apr	1	15-15-15	400
		May	5	18-46-00	150
		June	7	46-00-00	250
Sorghum	6	Apr	1	15-15-15	400
		Jun	7	46-00-00	150
Pastures	28	Feb	5	46-00-00	100
		180 days from Apr 1 till Sep 30		Beef manure	6
Soybean, Forest and Urban	14	-	-	-	-

[†]Elem. N: elemental N when no information on fertilizer type

Table 2 Calibrated values of SWAT parameters.

Parameters	Input file	Literature range	Calibrated value
ALPHA_BF	.gw	0-1	0.02
CH_K2	.rte	0-150	0.03
CH_N2	.rte	0.01-0.5	Default
CN2	.mgt	35-98	Default, ajusted to slope
DEPIMP_BSN	.bsn	0-6000	0
EPCO	.bsn	0.01-1	1
ESCO	.bsn	0.01-1	0.7
GW_DELAY	.gw	0-500	31
GW_REVAP	.gw	0.02-0.2	0.1
GWQMN	.gw	0-5000	550
RCHRG_DP	.gw	0-1	0.05
REVAPMN	.gw	0-500	250
SURLAG	.bsn	1-24	0.25
AI1	.wwq	0.07-0.09	0.08
BIOMIX	.mgt	0-1	0.2
CDN	.bsn	0-3	0
CMN	.bsn	0.0001-0.003	0.0003
N_UPDIS	.bsn	0-100	5
NPERCO	.bsn	0.01-1	1
RSDCO	.bsn	0.02-0.1	0.02
SDNCO	.bsn	0-1	0

528

Table 3 Goodness-of-fit indices for daily and monthly discharge simulation at the Larra gauging station.

		Number of points		E _{NS}		R ²		PBIAS (%)	
		Daily	Monthly	Daily	Monthly	Daily	Monthly	Daily	Monthly
Calibration	1998-2006	3287	108	0.32	0.71	0.43	0.77	-7	-17
Validation	2007-2010	1277	42	0.61	0.76	0.70	0.89	-22	-22
Low flow	1998-2010	3728	113	-0.56	-0.15	0.30	0.40	-33	-28
High flow	1998-2010	836	37	0.37	0.40	0.48	0.58	-7	-11

531

5 Influence d'un décalage de la date d'épandage sur la contamination des eaux de surface par les pesticides en période de crue

Ce chapitre se base sur le projet SWAT calibré et validé précédemment et différencie, à l'aide de la modélisation, le comportement de deux molécules de propriétés physico-chimiques éloignées (metolachlor et aclonifen) durant un épisode de crue. En faisant varier, grâce au modèle, la date d'épandage, qui est un facteur de contrôle anthropique, le rôle des facteurs environnementaux et physico-chimique tels que le K_d est établi. Des cartes de risque de contamination des eaux de surface par les pesticides sont présentées pour le bassin de la Save. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article, aujourd'hui en préparation :

L. Boithias, et al. (en préparation), Assessment of pesticide application date shifts on surface water contamination during floods using the SWAT model in the Save catchment (south-western France), Agricultural Water Management.

5.1 Contexte et objectifs

L'intensité des précipitations et de l'irrigation et leurs timings sont les principaux inducteurs du transfert de pesticides (Wauchope, 1978; Leonard, 1990; Garmouma et al., 1997; Patty et al., 1997; Dur et al., 1998; Lewan et al., 2009). Décaler les dates d'épandage est une stratégie efficace de diminution des contaminants dans les eaux de surface (Reichenberger et al., 2007). Plusieurs études de modélisation ont corroboré les observations qui avaient été faites sur l'incidence du ruissellement de surface sur les exportations de pesticides (Chu et Mariño, 2004; Boithias et al., 2011; Zhang et Zhang, 2011) et sur le rôle du timing à l'échelle saisonnière (Luo et al., 2008) et à l'échelle de l'évènement pluvieux (Neitsch et al., 2002; Holvoet et al., 2005). La répartition temporelle et spatiale des épandages de pesticides, qui apparaissent comme un facteur anthropique de contrôle du transfert dépendant de chaque cultivateur, a été recensé par Dubus et al. (2003) dans leur revue parmi les incertitudes inhérentes à la modélisation du devenir des pesticides.

Dans le sud-ouest de la France, il a été montré que les crues de printemps constituaient l'inducteur principal de la contamination des eaux de surface par les pesticides, parce qu'ils sont en général appliqués sur des sols nus, dans une période de l'année en général pluvieuse (Devault et al., 2009; Taghavi et al., 2010, 2011). Ainsi, comme première étape dans l'évaluation de l'incertitude sur les données d'entrée du modèle SWAT, l'objectif de ce chapitre est de (1) évaluer la sensibilité du modèle SWAT en rapport avec le décalage de la date d'épandage, en faisant varier celle-ci sur une échelle de temps plausible, avec comme exemple l'application de metolachlor et d'acronifen sur le bassin versant de la Save, (2) évaluer la réponse à court et moyen terme de ces deux pesticides en rapport avec leurs propriétés physico-chimiques (lipophilie), et (3) évaluer la distribution spatiale des flux de pesticides en fonction des décalages de la date, afin d'estimer le risque de contamination en fonction du délai entre épandage et crue.

5.2 Principaux résultats et discussion

5.2.1 Analyse préliminaire des mesures en pesticides

En premier lieu, il a été vérifié que les concentrations observées en metolachlor et en aclonifen, tous deux épandus au printemps, étaient effectivement inversement corrélées au délai entre épandage et crue. Pour cela, 11 crues ont été identifiées de juillet 2009 à octobre 2010 (deux crues ont été considérées distinctes lorsque le débit redescendait au niveau de base). Les concentrations moyennes pondérées par les débits ont été calculés pour les phases dissoutes et particulaires, et ont été comparées au nombre de jours écoulés entre la date d'épandage théorique et la date du débit de chaque crue. Les corrélations négatives indiquent que les concentrations à l'exutoire en metolachlor et aclonifen étaient les plus élevées lors des épisodes de crues suivant l'épandage. Les crues apparaissent donc bien comme un facteur de contrôle sensible des concentrations en pesticides.

Tableau 5. Corrélations entre concentrations observées dissoute et particulaire en metolachlor et aclonifen et délai entre application et crue (11 crues de juillet 2009 à octobre 2010) à l'exutoire du bassin de la Save.

		R ²
Metolachlor	Phase dissoute	-0,49
	Phase particulaire	-0,50
Aclonifen	Phase dissoute	-0,73
	Phase particulaire	-0,65

5.2.2 Effet de la date d'épandage sur la réponse du modèle

Pour atteindre le premier objectif, une analyse de sensibilité a été réalisée en faisant varier I de -15, -12, -9, -6, -3, +3, +6, +9, +12 et +15 jours. Le projet SWAT calibré dans le chapitre précédent a été réutilisé à cet effet, sur la période 2008-2010.

Les courbes de concentration simulée en metolachlor et en aclonifen constituent donc un faisceau, qui s'ajuste aux observations. Ainsi, les concentrations simulées en metolachlor correspondent mieux aux observations en reculant la date d'épandage de 3 jours. De même, les concentrations simulées en aclonifen correspondent mieux aux observations en reculant la date de 15 jours. Globalement, les concentrations étaient surestimées. Dans le modèle, toutes les applications sur une culture donnée se font le même jour dans toutes les zones définies selon l'itinéraire technique correspondant. Dans la réalité, tous les cultivateurs n'épandent pas

sur toutes les parcelles concernées la même quantité le même jour. Dans l'ensemble les épandages sont raisonnés en fonction de la pression (en l'occurrence des adventices) et des prévisions météorologiques.

La réponse du metolachlor, en termes de flux, était plus sensible que celle de l'aclonifen durant les trois mois de crue de printemps en 2010, tandis que la réponse de l'aclonifen était plus sensible que celle du metolachlor sur la période 2008-2010. Ceci est expliqué par les facteurs qui contrôlent le transfert. Le metolachlor, plus soluble, a été transféré avec les ruissellements de surface et de sub-surface. Sa concentration dans la rivière dépendait donc principalement du délai entre épandage et premières précipitations. A l'inverse, l'aclonifen était plus présent dans la phase particulaire. Son transfert était donc tributaire de l'intensité des précipitations pour être exporté avec les particules de sol par le ruissellement de surface. Ainsi, à eux seuls, les coefficients de partition entre phase dissoute et particulaire dans le sol et dans la rivière (respectivement les paramètres SK_{oc} et CK_{oc} dans SWAT) suffisent à expliquer les dynamiques différentes à l'exutoire des deux pesticides étudiés.

La réponse du modèle a été analysée plus en détail sur l'exemple de la crue du 5 mai 2010, consécutive à un événement pluvieux de 44 mm en moyenne sur le bassin. Les cartes de débit simulés et de concentration simulées en nitrates et MES (Figure 26) ont été établies en vue de les comparer aux cartes de concentration en pesticides à la même date. Les flux d'eau en amont du bassin s'expliquent par des précipitations plus importantes sur cette zone. Celles-ci expliquent également les flux de nitrates plus importants dans la moitié Sud du bassin. Le seuil de 50 mg.L^{-1} de nitrates n'a pas été dépassé ce jour : les cultures, déjà bien établies, ont utilisé la plupart des apports azotés et l'excédent a été lessivé lors des précédents événements pluvieux. Les exportations en MES sont tributaires à la fois des précipitations et de la pente du sous-bassin concerné.

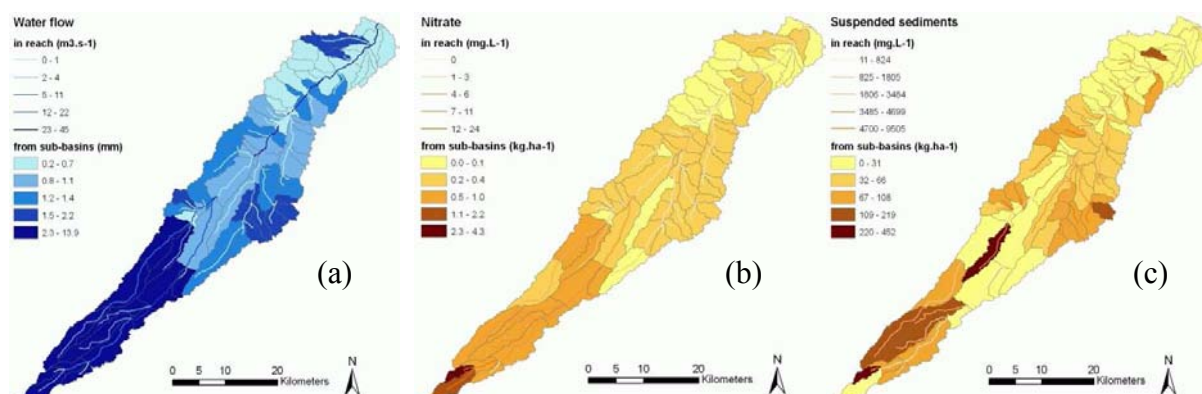


Figure 26. Cartes (a) des débits simulés (mm et $m^3.s^{-1}$), (b) des flux et des concentrations en nitrate ($kg.ha^{-1}$ et $mg.L^{-1}$) et (c) des flux et des concentrations en matières en suspension ($kg.ha^{-1}$ et $mg.L^{-1}$) sur le bassin versant de la Save pour la crue du 5 mai 2010.

La réponse des pesticides était variable selon la date d'épandage en entrée du modèle : entre 87 et 91% du metolachlor et entre 96 et 98% de l'aclonifen transférés de juillet 2009 à juin 2010 à l'exutoire ont été transférés durant la période de crue de printemps 2010 (3 mois). Les concentrations totales (dissout + particulaire) en metolachlor et aclonifen ont dépassé le seuil de $0,1 \mu g.L^{-1}$ dans 93% des tronçons de cours d'eau (Figure 27). L'amplitude de risque entre « -15 » et « +15 » à cette date était variable dans l'espace. Les amplitudes étaient les plus grandes soit dans les zones de plus forte application et de plus forte pente, soit dans les zones les plus pluvieuses.

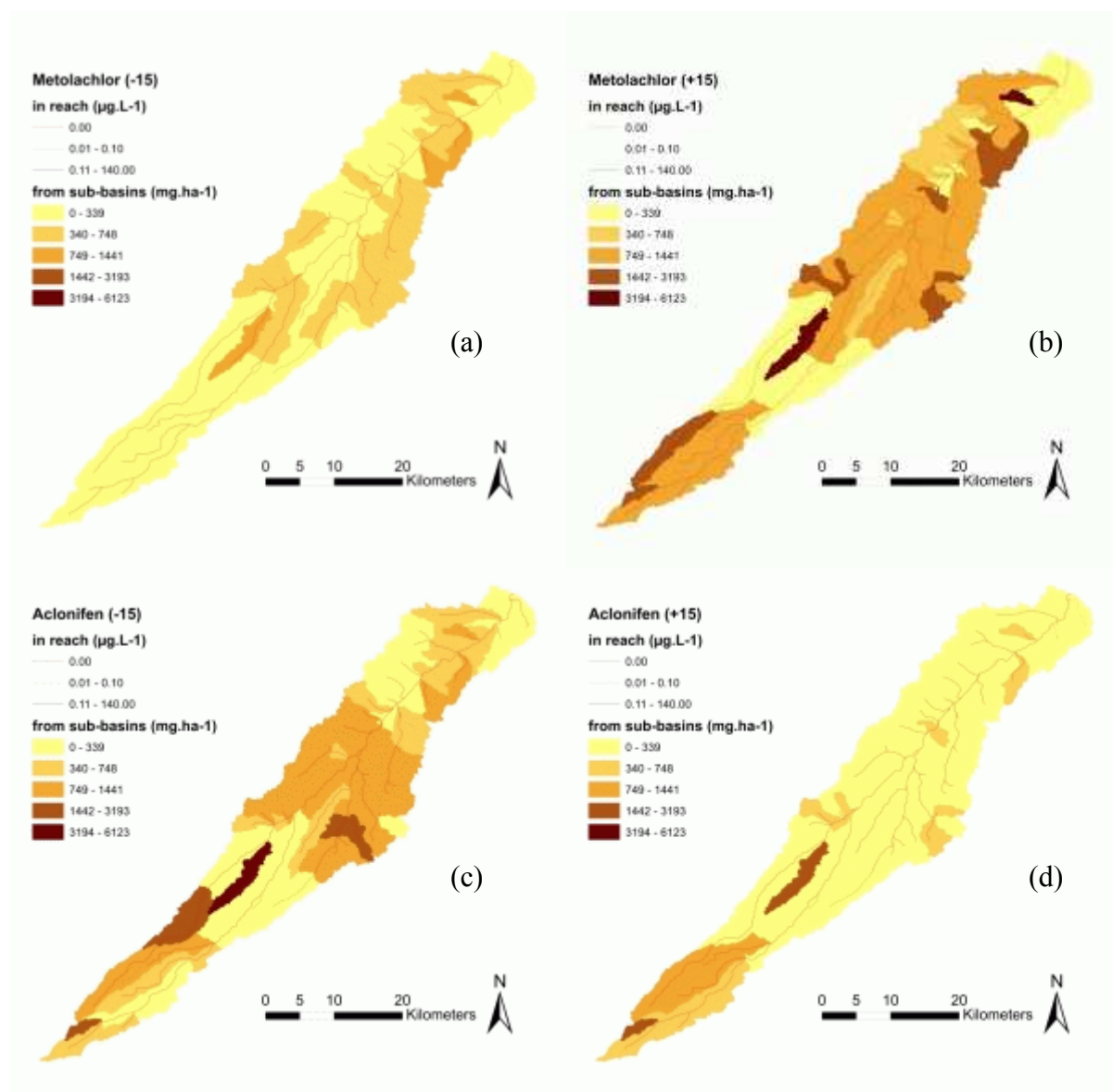


Figure 27. Cartes de flux (mg.ha^{-1}) et de concentration (mg.L^{-1}) en pesticides (a) metolachlor « -15 jours », (b) metolachlor « +15 jours », (c) aclonifen « -15 jours » et (d) aclonifen « +15 jours » sur le bassin versant de la Save pour la crue du 5 mai 2010.

5.3 Conclusions

Dans ce chapitre, l'influence de la date d'application a été explorée sur les flux et les concentrations en pesticides, à l'exutoire et sur le bassin versant. Considérant l'incertitude sur la date d'épandage en entrée du modèle, il est apparu raisonnable de faire varier ce paramètre dans un intervalle de dates plausibles dans le contexte agricole du bassin de la Save, et d'améliorer de la sorte la qualité de la simulation. Le délai entre la date d'application d'un

pesticide et la première pluie constitue un facteur anthropique de contrôle du transfert à différents niveaux, valable si la demi-vie des molécules est largement supérieure au délai entre épandage et premier évènement pluvieux. En considérant tous les autres paramètres constants (demi-vie, etc.), pour le metolachlor qui est un pesticide très soluble, seul le délai contrôle le flux transféré. En revanche, pour l'aclonifen qui est un pesticide très peu soluble et plus à même de se lier aux particules du sol, c'est la combinaison de l'intensité de la pluie et du délai entre application et pluie qui contrôle le transfert. La capacité de sorption des pesticides conditionne donc sa réponse à un épisode pluvieux entraînant une crue.

La localisation des zones les plus contributives a été possible. Ces zones correspondaient soit à des zones sur lesquelles la pression agricole était intense, soit à des zones dans lesquelles l'intensité des précipitations était favorable au transfert. L'exploitation de mesures de concentration en pesticides effectuées en divers points du réseau hydrographique du bassin a néanmoins manqué pour affiner la qualité de la simulation en tous points du bassin et la compréhension des processus.

5.4 Publication

La publication insérée à partir de la page suivante porte sur l'influence de la date d'application sur le signal des concentrations en pesticides à l'exutoire.

Assessment of pesticide application date shifts on surface water contamination during floods using the SWAT model in the Save catchment (south-western France).

Laurie BOITHIAS ^{a,b,*}, et al.

^a University of Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

^b CNRS, EcoLab, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

* Corresponding authors. Tel.: +33 5 34 32 39 20, Fax.: +33 5 34 32 39 01. *E-mail addresses:* l.boithias@gmail.com (L. BOITHIAS)

Abstract

12 In agricultural watersheds, pesticide contamination in surface water mostly occurs during
flood events. Among all the parameters involved in the contaminations risks, the pesticide
application date input was changed within a one-month interval using the Soil and Water
15 Assessment Tool (SWAT) in an agricultural watershed in the South-West of France. The Save
River drains an 1110 km² area of essentially wheat, corn, sorghum and sunflower grown with
intensive pesticide inputs, mostly herbicides. The SWAT model was applied to simulate daily
18 metolachlor and aclonifen transfer at the catchment outlet from January 2008 to June 2010.
Metolachlor is a highly soluble and poorly lipophilic herbicide whereas aclonifen is a poorly
soluble and highly lipophilic herbicide. A single catchment average application date
21 established by a 3-year survey (2007-2009) was assumed for each land use. Total metolachlor
concentration prediction could be improved by an application timing shift to 3 days later
(Daily $R^2 = 0.22$ and PBIAS = -57%). Total aclonifen concentration prediction could not be
24 improved by any timing shift in the chosen range of dates. By testing the behaviour of the two
molecules, it was shown that sorption processes were driving the transfer. Metolachlor
concentration in the channel mostly depended on both discharge and delay between
27 application date and first flood event whereas transfer of aclonifen mostly depended on
rainfall intensity for exportation with suspended sediments through surface runoff.
Contamination risk maps were built.

30

Key words

Application timing, Sensitivity analysis, Metolachlor, Aclonifen, Flood, Save river.

33 1 Introduction

The detrimental effect of intensive agriculture on surface water and groundwater quality has
been shown by various authors (Soulsby et al., 2001; Zalidis et al., 2002; Probst et al., 2005;

36 Zeiger and Fohrer, 2009). The transfer of excessive pesticides loading from cultivated land to
surrounding surface water either dissolved or sorbed onto particles (Gao et al., 1997; Worrall
et al., 1999; Wu et al., 2004; Thevenot et al., 2009; Taghavi et al., 2010) may be harmful to
39 terrestrial and aquatic ecosystems (Cuppen et al., 2000; Van den Brink et al., 2000; Niemi et
al., 2009; Becker et al., 2009; Polard et al., 2011). Exportations, from either point losses (e.g.
through leaking tools) or diffuse sources (i.e. mostly through runoff and droplet drift) (e.g.
42 Holvoet et al., 2005), may render stream water and groundwater unfit for human
consumption: European water quality standard is of $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ for an individual pesticide
concentration and $0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ for all pesticide concentration (EC, 1998). Recent studies
45 showed the role of one-off and intense events, such as floods, on water quality degradation
regarding pesticides, including in the south-western France area (Boithias et al., Submitted,
Accepted, 2011b; Taghavi et al., 2010, 2011). Intensity and timing of rain and irrigation were
48 shown to be the main inducers of pesticide transfers (Wauchope, 1978; Leonard, 1990;
Garmouma et al., 1997; Patty et al., 1997; Dur et al., 1998). Short-term (5-day) precipitation
and antecedent soil water deficit were identified as the two most important explanatory
51 variables for maximum pesticide concentrations in drainflow (Lewan et al., 2009).
Reichenberger et al. (2007) listed the shift of the pesticide application to an earlier or later
date as an efficient mitigation strategy. Modelling studies corroborated observations for
54 runoff incidence on pesticide exportation (Chu and Mariño, 2004; Zhang and Zhang, 2011;
Boithias et al., 2011b) and for application timing role at seasonal scale (Luo et al., 2008) and
at rainfall event scale (Neitsch et al., 2002; Holvoet et al., 2005; Vazquez-Amabile et al.,
57 2006). Dubus et al. (2003) highlighted the uncertainties inherent in pesticide fate modelling,
including application timing, which depends on the farmer and varies from year to year
(Beernaerts et al., 2002; Campbell et al., 2004).

60 In south-western France, spring floods were shown to be the main inducers of pre-emergence herbicides stream network contamination, as they are mostly applied on bare soils in the most rainy periods. When applied, pesticide doses are assumed to be equal to manufacturer
63 recommendation. For contaminant fate modelling and possible catchment-scale risk assessment, uncertainty lies in temporal and spatial patterns of pesticide application. Boithias et al. (2011) concluded that the Soil and Water Assessment Tool (SWAT - Arnold et al.,
66 1998) was an appropriate catchment-scale model to simulate the fate of dissolved and sorbed phases of pesticides at a daily time-step. As a first step to assess uncertainty of SWAT pesticide inputs, aims of this study were threefold: (1) to assess the sensitivity of the SWAT
69 model to application timing shifts within a plausible range of application dates, considering two herbicides characterised by two different octanol/water partition coefficients, (2) to evaluate both short-term on long-term response of these two pesticides, and (3) to assess the
72 spatial distribution of pesticide loads to stream network and subsequent concentrations in river channels depending on application date shifts, in order to assess the contamination risk depending on the delay between application and flood event.

75 **2 Material and methods**

2.1 Study area

The Save river is located in south-western France and drains an area of 1110 km² (Figure 1).
78 Altitudes range from 663 m at its source in the Pyrenees piedmont to 92 m at the confluence with the Garonne River after a 140 km course at a 0.4% average slope. The Larra gauging station elevation is 114 m (Figure 1).
81 The climate is oceanic. Annual average rainfall is 721 mm with a 99 mm standard deviation. Annual evaporation is 500-600 mm (1998-2008). Because of its high clay content, the catchment substratum is relatively impermeable. Save river discharge is consequently mainly

84 supplied by surface and subsurface runoffs. Maximum discharge occurs in May and low flow
lasts from July to October. Mean annual discharge (1965-2006) is $6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. During low
flows, river flow is sustained upstream by the Neste canal ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (data from Compagnie
87 d'Aménagement des Coteaux de Gascogne – CACG).

90 90% of catchment area is used for agriculture. The upstream part of the catchment is a hilly
agricultural area mainly covered with pasture and forest with cereals and corn on small
plateaus. The downstream part is devoted to intensive agriculture with mainly a 4-year crop
rotation alternating winter wheat with sunflower and corn, sorghum or soybean. According to
a 3-year survey (2007-2009) with catchment farmers, fertilizers are applied from January to
93 June. Yearly nitrogenous input supplied among the catchment is $137 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (i.e. $600 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$
nitrate-equivalent). 210 mm of water is supplied by irrigation of corn. The most applied
pesticides are metolachlor and aclonifen, both are herbicides. Each year, 28 tonnes of
96 metolachlor, a highly soluble chemical ($S_w = 480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 2.9$), and 56 tonnes of
aclonifen, a poorly soluble chemical ($S_w = 1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\log(K_{ow}) = 4.37$), are applied on the
catchment. Metolachlor is applied each year on corn and sorghum around April the 5th.
99 Aclonifen is applied each year on corn and sorghum around April the 5th and on sunflower
around April the 20th. On average, each year sunflower fields cover 9% of the catchment
(10000 ha), corn covers 10% of the catchment (11200 ha) and sorghum covers 6% (7000 ha).

102 2.2 Observed pesticide concentrations

Pesticide were monitored from July 2009 to October 2010, both manually and automatically,
as described in previous studies on Save catchment (Boithias et al., Submitted, 2011b; Oeurng
105 et al., 2010a; b, 2011; Taghavi et al., 2010, 2011): an automatic water sampler, connected to
the probe, was programmed to activate pumping water for 30 cm water level variations during
high flows, for the rising and falling stages. Grab sampling was also undertaken near the
108 probe position at weekly intervals during low flow. Pesticide laboratory analyses were

performed as described in previous studies (Taghavi et al., 2010, 2011; Boithias et al., 2011b).

170 samplings were analyzed for pesticides. In case of sub-daily samplings, daily
111 concentrations were calculated as an average concentration balanced by the instantaneous
discharge, in order to be compared to SWAT model daily outputs (Boithias et al., Submitted).

2.3 Modelling approach

114 2.3.1 The SWAT model

The Soil and Water Assessment Tool (SWAT - Arnold et al., 1998) was chosen because its
operating time-step was adapted to the modelling of floods on the Save catchment, and
117 because it simulates pesticide in both dissolved and sorbed phases in land and in river channel
(Boithias et al., 2011b). The SWAT model is a physically-based agro-hydrological model
operating at a daily time-step. SWAT discretises catchments into sub-basins. Sub-basins are
120 then subdivided into Hydrological Response Units (HRUs). HRUs are areas of homogenous
land use, soil type and slope. HRUs outputs are inputs for the connected stream network. One
sub-basin is drained by one reach. Pesticide processes in SWAT are divided into three
123 components: (1) pesticide processes in land areas, (2) transport of pesticides from land areas
to the stream network, and (3) instream pesticide processes. Authors refer to Neitsch et al.
(2005) for detailed description of the model.

126 2.3.2 SWAT data inputs

SWAT 25m×25m digital elevation model, land use and soil input maps, including associated
soil layer properties and management practices, were described in Boithias et al. (Submitted).
129 Climate data between 1994 and 2010 from 5 stations (Figure 1) provided by Météo-France
were used. Two stations in the upstream section had a complete set of measurements of daily
minimum and maximum air temperature, wind speed, solar radiation, and relative humidity
132 that were used to simulate the reference evapotranspiration by the Penman-Monteith method.

Daily discharge data for the Neste canal, supplying water as an upstream point source to the Save river network, was given by CACG. Version 2009.93.7a of ArcSWAT and SWAT Editor were used. The catchment was discretized into 73 sub-basins whose minimal area was 500 ha. 2985 HRUs were generated integrating 23 land uses classes, 6 soil classes and 5 slope classes (%: 0-2, 2-5, 5-10, 10-15 and 15-over).

2.3.3 Model calibration and validation

Pesticide in the environment can be transported in solution or attached to suspended matter. Therefore, calibration and validation of dissolved phase (e.g. nitrate) and particulate phase (e.g. suspended matter) was of major concern. This study uses a SWAT project which was validated for discharge, nitrate loads and concentrations, crop yields and biomasses, suspended matter and both dissolved and sorbed phases of pesticide concentrations (metolachlor and aclonifen) (Boithias et al., Submitted, Submittedb) (Table 1). Here simulation was carried out daily from January 2008 to June 2010 (excluding a 3-year warm up from 2005 to 2007), considering that management practices did not change significantly during this period.

2.4 Application date scenarios

Simulations of metolachlor and aclonifen concentrations were calibrated on the average values of application date given in the introduction section. 10 additional application date scenarios were then run by shifting the application dates every 3 days, down to -15 days before average and up to +15 days after average. Focus was then done on 2010 spring flood, lasting from March to June. Each simulation scenario's performance was evaluated using the coefficient of determination (R^2) and the percentage of bias (PBIAS) computed on daily dissolved, sorbed and total metolachlor and aclonifen simulated and observed concentrations and was compared to the performance of the "0" scenario. In this study we deemed daily R^2

satisfactory when higher than 0.5 (Green et al., 2006) and daily PBIAS satisfactory if $\pm 70\%$ for pesticides (Boithias et al., Submitted; Moriasi et al., 2007).

159 2.5 Sensitivity analysis

The sensitivity of the application date input was assessed on both metolachlor and aclonifen total load at catchment outlet. It was calculated as the average (S) of 10 relative sensitivity
162 indices (S_i), each of them calculated as:

$$S_i = \frac{\partial P}{\partial I} \cdot \frac{I}{P(I)} \quad (1)$$

With P the prediction (total load at outlet) and I the input value (application date). I was -15, -12, -9, -6, -3, +3, +6, +9, +12 and +15 days. S was calculated for two periods: a 3-months
165 short period (2010 spring flood, lasting from March to June) and a longer period lasting from January 2008 to June 2010.

2.6 Contamination risk spatialisation

168 A flood peak was chosen in 2010 and contamination maps were build for both metolachlor and aclonifen, with both “-15 days” and “+15 days” scenarios. Simulated total pesticide loads from sub-basins and simulated pesticide total concentrations in reaches were mapped.

171 3 Results

3.1 Application date scenarios

Figure 2 shows average SWAT interpolated rainfall, simulated suspended sediment and the
174 concentration of metolachlor and aclonifen for the 11 pesticide application date scenarios, from March to June 2010. For total metolachlor concentration, scenario “+3” fitted observations the most (Table 2), where R^2 for dissolved and sorbed concentration were 0.21
177 and 0.10 respectively and PBIAS were 100% and 100% respectively. For aclonifen, best

scenario was "+15", where R^2 for dissolved and sorbed concentration were 0.03 and 0.05 respectively and PBIAS were 99% and 99% respectively.

180 3.2 Sensitivity analysis

Changes in application date had the highest impact on aclonifen total load when considering the 2008-2010 period: S_i of metolachlor was 0.05 whereas it was -0.76 for aclonifen.

183 Focusing on the 2010 spring flood period, sensitivity was higher on total metolachlor load: S_i was -0.20 for metolachlor whereas it was -0.06 for aclonifen.

3.3 Contamination risk spatialisation

186 Pesticide transfer response to rainfall (44 mm on May the 5th) varied depending on application date. Figure 3 shows surface water pesticide contamination risk maps on the Save catchment: values represent the magnitude of pesticide concentrations in reach and pesticide loads from
189 subbasins when applying pesticides 15 days before their average spreading date and 15 days later than their average spreading date. Amplitudes were the largest in the areas of major pesticide supply of in areas of major rainfall. For each scenario and both pesticides, the total
192 concentration was exceeding the $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ threshold in more than 93% of the reaches: up to $139 \mu\text{g.L}^{-1}$ for metolachlor in reach 18 and $65 \mu\text{g.L}^{-1}$ for aclonifen in reach 38 (maximal total concentrations on March the 1st, during low flow preceding any herbicide application, were
195 $0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ in reach 60 and $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ in reach 38 for metolachlor and aclonifen respectively).

4 Discussion

4.1 Application date scenarios

198 Although simulations of pesticides were not satisfactory according to goodness-of-fit indices, simulation quality was greatly improved by shifting the application date. Compared to observed order of magnitude, simulated pesticide concentrations were on the whole

201 overestimated, especially for aclonifen. Spatial and temporal pattern is therefore uncertain. On
one hand, all farmers did not apply pesticides on all their crops (e.g. sunflower, corn or
sorghum) the same day: farmers staggered the application depending on weed pressure and on
204 amount of rainfall announced by weather forecast, contrarily to simulation where only one
application date per land use was considered. On the other hand, pre-emergence pesticide as
metolachlor and aclonifen are usually applied before germination of seeds. Thus, there is little
207 chance that aclonifen had been applied before March the 21st and after April the 22nd. This
suggests that aclonifen might not have been applied by farmers, or maybe in much lower
quantity (dose and spread surface) than they did in 2008 (Boithias et al., 2011b). According to
210 the 3-year survey, most of aclonifen was usually applied around April the 20th. In 2010, if
farmers missed the weather window lasting from April the 8th to April 18th, they had no time
to spread pesticide later as it had been raining every two days during the following weeks.
213 Metolachlor was probably applied from April the 8th to April 18th. Analysing weather forecast
made at that time would confirm or invalidate it. Forecasted rainfall threshold and timing
beyond which Save catchment farmers gave up to spread pesticides should also be
216 investigated. Lewan et al. (2009) showed that the risk of acute toxicological effects in surface
waters following pesticide applications in spring could be reduced by a factor of 2-3 by
avoiding application when 5-day weather forecasts predict precipitation > 10 mm.
219 Prediction bias may also come from an inadequate calibration of pesticide parameters e.g.
half-life, reaction and settling coefficients although their uncertainty is large (Walker et al.,
2002; Dubus et al., 2003). Uncertainty also exists among observed data (Dubus et al., 2003).
222 In addition, pesticide transfer processes may be not or badly modeled in SWAT: (1) only
diffuse source pollution is considered in this study (Gevaert et al., 2008; Holvoet et al., 2008),
(2) in semi-spatially distributed models as SWAT, loads are transferred from land to channel
225 directly from the HRUs to the reaches: SWAT embedded processes neglect transfers and

transformation when transferring from one type of soil to another, and (3) no interaction between channel and groundwater is modelled regarding pesticides transfers. In case of flood
228 total pesticide load was transferred to reaches at the same time. Spatially distributed field measurements campaign would help.

4.2 Sensitivity analysis

231 Application date shift had more impact on metolachlor considering the only spring flood period. Explanation comes from environmental factors controlling pesticide transfer. Because of its high solubility, metolachlor was mostly found in the dissolved phases, thus allowing
234 transfers through surface and sub-surface runoffs. Its concentration in the channel mostly depended on both discharge and delay between application date and first flood event. Conversely, aclonifen was mostly sorbed to soil particles. Its transfer mostly depended on
237 rainfall intensity for exportation with suspended sediments through surface runoff (Boithias et al., 2011a). The effect of application time was itself depending on environmental factors controlling pesticide transfers, as their sorption ability.

240 4.3 Contamination risk spatialisation

Spatialisation results should be examined with caution as (1) pesticide concentration calibration has been done only on one point, at the catchment outlet and as (2) application of
243 aclonifen in 2010 is uncertain. Contamination maps allowed identifying those areas where the magnitude of risk is broad. In the South, more frequent and intense rainfall induced the pesticide exportation. In the North, pesticides were applied in larger amount. Due to the
246 shown high sensitivity of the application date as model input, it would be useful to describe this input factor as a probability distribution, in order to reflect the uncertainty related to it on river concentrations (Gevaert et al., 2008). At last, maps could help, knowing when the
249 farmers applied pesticides, and depending on previous rainfall events and on weather forecast

(Lewan et al., 2009), to assess the contamination risk and drinking water pumping could be stopped on time.

252 5 Conclusion

Results suggest that although the SWAT model is capable to simulate pesticide transfer in the Save catchment, the capacity to accurately account for all factors that can contribute to water degradation is uncertain and pesticide concentration signal at outlet is a combination of spatial and temporal patterns of application date, in addition to environmental controlling factors.

- Modelling the fate of more pesticide should be done to accurately generalise risk assessment method to all pesticide depending on their physico-chemical properties e.g. solubility and lipophily;
- Testing all combinations of spatial and temporal application date patterns in an expert system to get the combination fitting the best the observed signal at outlet would help to localise the contamination sources and suggest mitigation practices to farmers;
- In addition, testing pesticide supply splitting, considering that actual standard application is a Gaussian with relative standard deviation, thus distributing the supply in time and space.

267

Acknowledgement

This work was performed as part of the EU Interreg SUDOE IVB program (SOE1/P2/F146 AguaFlash project, <http://www.aguaflash-sudoe.eu>) and funded by ERDF and the Midi-Pyrénées Region. We sincerely thank the CACG for discharge data, Météo-France for meteorological data, and Ecolab staff for field and laboratory support.

273

References

- 276 Arnold, J.G., R. Srinivasan, R.S. Muttiah, and J.R. Williams. 1998. Large area hydrologic modeling and assessment. I. Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34(1): 73-89.
- 279 Becker, A.G., B.S. Moraes, C.C. Menezes, V.L. Loro, D.R. Santos, J.M. Reichert, and B. Baldisserotto. 2009. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silvercatfish, *Rhamdia quelen*. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 72: 1734-1739.
- 282 Beernaerts, S., P. Debongie, C. DeVleeschouwer, and L. Pussemier. 2002. Het pilootproject voor het Nil bekken. Groenboek Belgauqua-Phytophar 2002, Belgium.
- 285 Boithias, L., S. Sauvage, S. Jean, F. Macary, O. Leccia, J.-L. Probst, G. Merlina, R. Srinivasan, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011a. Modeling pesticide fluxes during highflow events in an intensive agricultural catchment: the Save River (Southwestern France) case study. *In* Book of Abstracts, 2011 SWAT Conference, June 15-17. Toledo.
- 288 Boithias, L., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. Submitted. Assessment of the pesticide partition coefficient at the outlet of an agricultural catchment in south-western France. *Water Research*.
- 291 Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez. 2011b. Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* 196: 210-219.
- 294 Boithias, L., R. Srinivasan, S. Sauvage, and J.M. Sánchez Pérez. Accepted. Daily nitrate losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment (south-western France). *J. Environ. Qual.*
- 297 Van den Brink, P.J., J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk, and T. Brock. 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions. *Aquat. Toxicol.* 48(2-3): 251-264.
- 300 Campbell, N., B. D'Arcy, A. Frost, V. Novotny, and A. Sansom. 2004. *Diffuse Pollution: An Introduction to the Problems and Solutions*. (first edn). IWA Publishing, London, UK.
- 303 Chu, X., and M.A. Mariño. 2004. Semidiscrete pesticide transport modeling and application. *J. Hydrol.* 285: 19-40.
- 306 Cuppen, J.G.M., P.J. Van den Brink, E. Camps, K.F. Uil, and T. Brock. 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. *Aquat. Toxicol.* 48(2-3): 233-250.
- 309 Dubus, I.G., C.D. Brown, and S. Beulke. 2003. Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Sci. Total Environ.* 317(1-3): 53-72.
- 312 Dur, J.C., V. Gouy, R. Calvet, R. Belamie, and V. Chaplain. 1998. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences* 327: 405-411.

- EC. 1998. Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- 315 Gao, J.P., J. Maguhn, P. Spitzauer, and A. Kettrup. 1997. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelsweiher pond (Southern Germany). *Water Res.* 31(11): 2811–2819.
- 318 Garmouma, M., M. Blanchard, A. Chesterikoff, P. Ansart, and M. Chevreuil. 1997. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Mèlarchez (France). *Water Res.* 31(6): 1489–1503.
- 321 Gevaert, V., A. Van Griensven, K. Holvoet, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2008. SWAT developments and recommendations for modelling agricultural pesticide mitigation measures in river basins. *Hydrol. Sci. J.* 53(5): 1075–1089.
- 324 Gish, T.G., A. Shirmohammadi, and B.J. Wienhold. 1994. Field-Scale Mobility and Persistence of Commercial and Starch-Encapsulated Atrazine and Alachlor. *J. Environ. Qual.* 23: 355–359.
- 327 Green, C.H., M.D. Tomer, M. Di Luzio, and J.G. Arnold. 2006. Hydrologic evaluation of the soil and water assessment tool for a large tile-drained watershed in Iowa. *Trans. ASABE* 49(2): 413–422.
- 330 Holvoet, K., A. Van Griensven, V. Gevaert, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2008. Modifications to the SWAT code for modelling direct pesticide losses. *Environ. Model. Soft.* 23(1): 72–81.
- 333 Holvoet, K., A. van Griensven, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2005. Sensitivity analysis for hydrology and pesticide supply towards the river in SWAT. *Phys. Chem. Earth* 30(8–10): 518–526.
- 336 Leonard, R.A. 1990. Movement of pesticides into surface waters. p. 303–349. *In* Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. SSSA Book Series. Cheng, H.H. (Ed.), Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- 339 Lewan, E., J. Kreuger, and N. Jarvis. 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manage.* 96: 1633–1640.
- 342 Luo, Y., X. Zhang, X. Liu, D. Ficklin, and M. Zhang. 2008. Dynamic modeling of organophosphate pesticide load in surface water in the northern San Joaquin Valley watershed of California. *Environ. Pollut.* 156(3): 1171–1181.
- 345 Martins, J.S., and L.B. Owens. 2003. Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds. *Environ. Sci. Technol.* 37: 944–950.
- 348 Moriasi, D.N., J.G. Arnold, M.W. Van Liew, R.L. Bingner, R.D. Harmel, and T.L. Veith. 2007. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Trans. ASABE* 50(3): 885–900.

- 351 Müller, K., M. Deurer, H. Hartmann, M. Bach, M. Spiteller, and H.G. Frede. 2003. Hydrological characterisation of pesticide loads using hydrograph separation at different scales in a German catchment. *J. Hydrol.* 272: 1-17.
- 354 Neitsch, S.L., J.G. Arnold, J.R. Kiniry, and J.R. Williams. 2005. Soil and Water Assessment Tool theoretical documentation - version 2005.
- 357 Neitsch, S.L., J.G. Arnold, and R. Srinivasan. 2002. Pesticides Fate and Transport Predicted by the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) - Atrazine, Metolachlor and Trifluralin in the Sugar Creek Watershed.
- 360 Niemi, R.M., I. Heiskanen, J.H. Ahtiainen, A. Rahkonen, K. Mäntykoski, L. Welling, P. Laitinen, and P. Ruuttunen. 2009. Microbial toxicity and impacts on soil enzyme activities of pesticides used in potato cultivation. *Appl. Soil Ecol.* 41(3): 293-304.
- 363 Oeurng, C., S. Sauvage, A. Coynel, E. Maneux, H. Etcheber, and J.-M. Sánchez-Pérez. 2011. Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrol. Process.* 25(15): 2365-2378.
- 366 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010a. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409: 140-149.
- 369 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010b. Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, south-west France. *Earth Surf. Process. Landforms* 35: 1289-1301.
- 372 Patty, L., L. Réal, and J. Gril. 1997. The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides, Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pestic. Sci.* 49(3): 243-251.
- 375 Polard, T., S. Jean, L. Gauthier, C. Laplanche, G. Merlina, J. Sánchez-Pérez, and E. Pinelli. 2011. Mutagenic impact on fish of runoff events in agricultural areas in south-west France. *Aquat. Toxicol.* 101(1): 126-134.
- 378 Probst, M., N. Berenzen, A. Lentzen-Godding, R. Schulz, and M. Liess. 2005. Linking land use variables and invertebrate taxon richness in small and medium-sized agricultural streams on a landscape level. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 60: 140-146.
- 381 Reichenberger, S., M. Bach, A. Skitschak, and H.G. Frede. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Sci. Total Environ.* 384(1-3): 1-35.
- 384 Soulsby, C., A.F. Youngson, H.J. Moir, and I.A. Malcolm. 2001. Fine sediment influence on salmonid spawning habitat in a lowland agricultural stream: a preliminary assessment. *Sci. Total Environ.* 265(1-3): 295-307.
- 387 Taghavi, L., G. Merlina, and J.-L. Probst. 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems. Case study: the agricultural watershed of Save river (Southwest of France). *Knowl. Manage. Aquat. Ecosyst.* 400(06): 11.

- 390 Taghavi, L., J.L. Probst, G. Merlina, A.L. Marchand, G. Durbe, and A. Probst. 2010. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montousse at Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90(3): 390-405.
- 393 Thevenot, M., S. Dousset, N. Hertkorn, P. Schmitt-Kopplin, and F. Andreux. 2009. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Sci. Total Environ.* 407(14): 4297-4302.
- 396 Vazquez-Amabile, G., B.A. Engel, and D.C. Flanagan. 2006. Modeling and risk analysis of nonpoint-source pollution caused by atrazine using SWAT. *Trans. ASABE* 49(3): 667-678.
- 399 Walker, A., R.H. Bromilow, P.H. Nicholls, A.A. Evans, and V.J.R. Smith. 2002. Spatial variability in the degradation rates of isoproturon and chlorotoluron in clay soil. *Weed Res.* 42: 39-44.
- 402 Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *J. Environ. Qual.* 7: 459-472.
- 405 Worrall, F., A. Parker, J.E. Rae, and A.C. Johnson. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.* 28(2): 595-604.
- 408 Wu, Q., G. Riise, H. Lundekvam, J. Mulder, and L. Haugen. 2004. Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. *Environmental geochemistry and health* 26(2): 295-302.
- 411 Zalidis, G., S. Stamatiadis, V. Takavakoglou, K. Eskridge, and N. Misopolinos. 2002. Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. *Agric. Ecosyst. Environ.* 88(2): 137-146.
- 414 Zeiger, M., and N. Fohrer. 2009. Impact of organic farming systems on runoff formation processes—A long-term sequential rainfall experiment. *Soil Tillage Res.* 102(1): 45-54.
- 417 Zhang, X., and M. Zhang. 2011. Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. *Sci. Total Environ.* 409: 1949-1958.

420

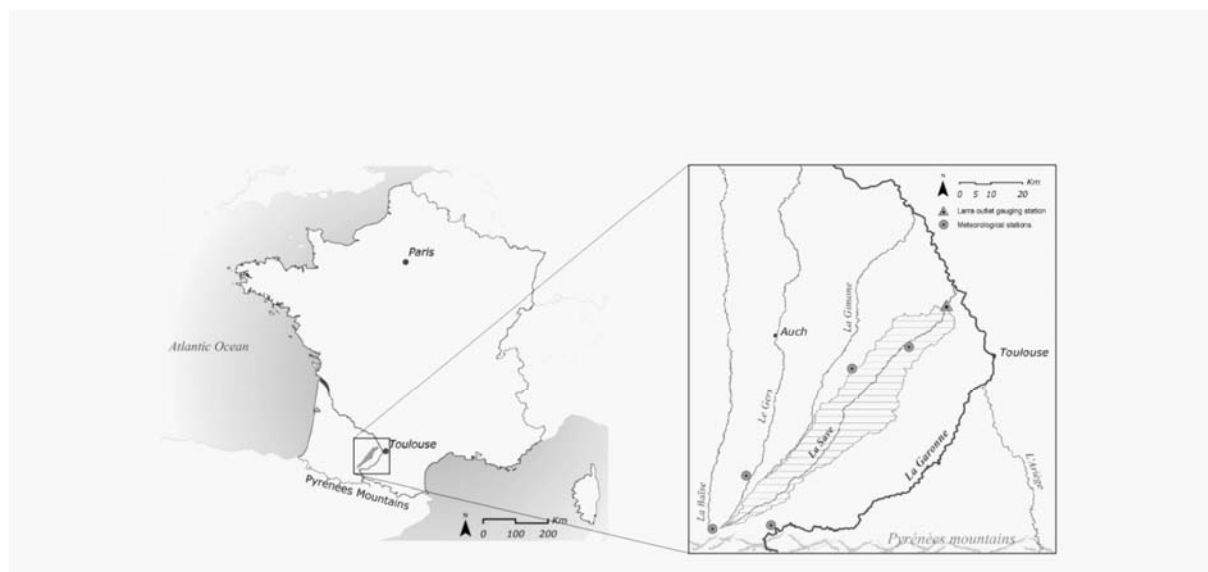


Figure 1 Localisation of Save catchment, Larra gauging station and meteorological stations

423

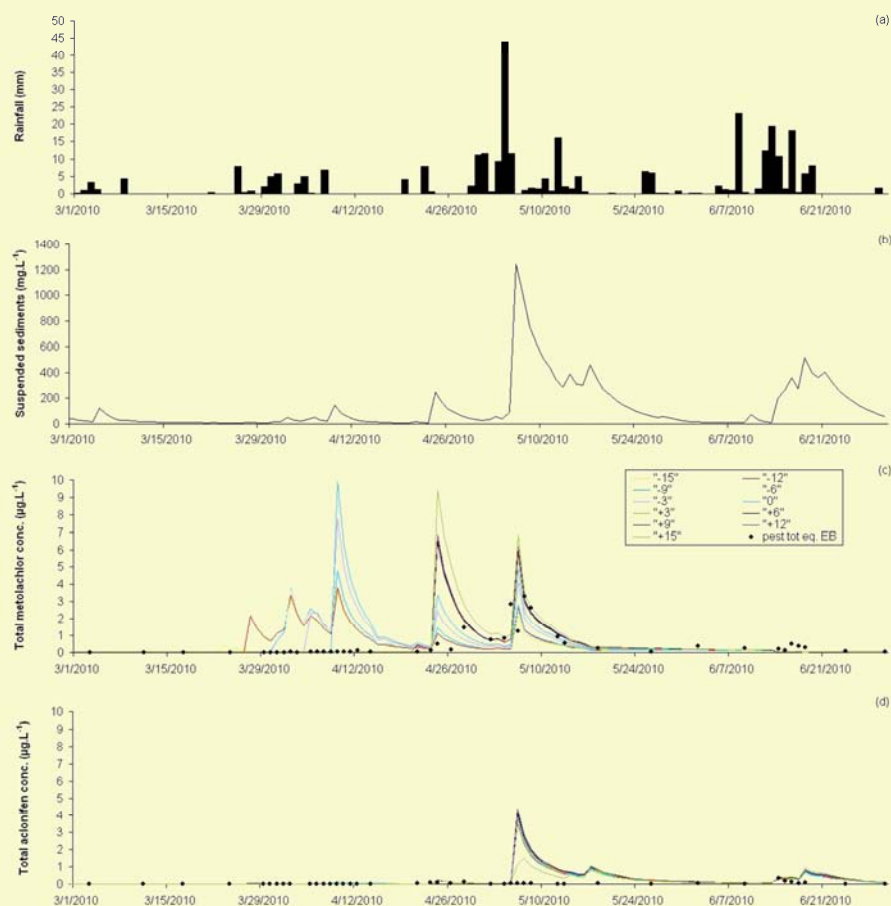


Figure 2 Observations and simulations on the Save catchment from March to June 2010: (a) Average SWAT interpolated rainfall; (b) Simulated suspended sediment concentration (mg.L⁻¹) at outlet; (c) Observed and simulated total metolachlor concentration (µg.L⁻¹) at outlet for 11 application date scenarios and (d) Observed and simulated total aclonifen concentration (µg.L⁻¹) at outlet for 11 application date scenarios.

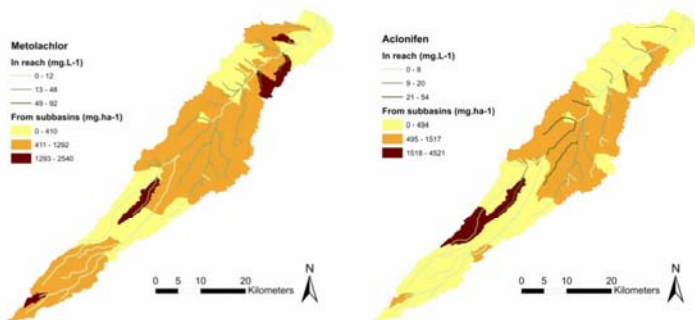


Figure 3 Surface water pesticide contamination risk maps on the Save catchment (case of metolachlor and aclonifen). Values represent the magnitude of pesticide concentrations in reach and pesticide loads from subbasins when applying pesticides 15 days before their average spreading date and 15 days later their average spreading date.

Table 1 Physicochemical properties and mass-transfer calibrated coefficients for metolachlor and aclonifen in the SWAT model: SK_{oc} , CK_{oc} , half-life and degradation rate in the channel water and in the sediment bed (respectively $CHPST_REA$ and $SEDPST_REA$).

Parameters	Name in SWAT	File	Metolachlor	Aclonifen
SK_{oc}	K_{oc}	pest.dat	200.0	8203.0
CK_{oc}	$CHPST_KOC$	.swq	2.5×10^{-4}	7.2×10^{-3}
Soil half-life	$HLIFE_S$	pest.dat	90	90
Degradation rate	$CHPST/SEDPST_REA$	.swq	0.025	0.025

Table 2 Goodness-of-fit indices of metolachlor and aclonifen total concentrations for 11 application date scenarios.

	Metolachlor		Aclonifen	
	R^2	PBIAS (%)	R^2	PBIAS (%)
"-15"	0.01	-91	0.01	-788
"-12"	0.00	-100	0.01	-810
"-9"	0.00	-120	0.01	-831
"-6"	0.00	-137	0.01	-851
"-3"	0.00	-142	0.01	-867
"0"	0.01	-150	0.01	-885
"3"	0.22	-57	0.01	-893
"6"	0.22	-60	0.01	-916
"9"	0.22	-64	0.01	-940
"12"	0.22	-67	0.01	-978
"15"	0.19	-104	0.09	-535

6 Caractérisation du coefficient de partition des pesticides dans le bassin de la Save

L'étude de sensibilité sur la date d'épandage, exposée dans le chapitre précédent, a montré que la réponse des flux de pesticides exportés dépendait notamment des propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés. Ce chapitre s'intéresse plus particulièrement au coefficient K_d de partition entre phases dissoute et particulaire, qui est un facteur de contrôle physico-chimique du transfert de pesticide, déterminé par des contraintes environnementales. L'équation qui relie le K_d au coefficient de distribution octanol/eau K_{ow} et à la concentration en matières en suspension a été formulée dans le contexte environnemental de la Save. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article, aujourd'hui en préparation :

L. Boithias, et al. (en préparation), Improving the pesticide partition coefficient K_d in rivers for modelling purpose: case of an agricultural catchment in south-western France, Water Research.

6.1 Contexte et objectifs

Les relations existant entre les pesticides et les MES, qui incluent le COP, et le COD, ont été démontrées par plusieurs auteurs (Gao et al., 1997; Worrall et al., 1999; Wu et al., 2004; Thevenot et al., 2009; Taghavi et al., 2010; Oeurng et al., 2011). D'autres études ont montré que l'adsorption des pesticides sur la phase solide (matière organique et argiles) était le processus clé régissant la mobilité des pesticides dans l'environnement, de même que le pH (Hayes, 1970; Coquet et Barriuso, 2002; Weber et al., 2004; El Bakouri et al., 2009). Le coefficient de partition entre phase dissoute et particulaire K_d est donc un bon indicateur du contrôle de la phase solide sur le devenir des pesticides, notamment en période de crue. Plusieurs relations entre K_d et le coefficient de distribution octanol/eau K_{ow} ont été proposées (Karickhoff et al., 1979; Chapra, 1997), notamment en vue de la modélisation du transfert de pesticides dans l'environnement. Celles-ci ne s'intéressaient à l'époque qu'à des molécules très lipophiles (moyenne $\log(K_{ow}) = 5$). A notre connaissance, aucune relation n'a été publiée pour des molécules moins lipophiles (moyenne $\log(K_{ow}) = 3$), telles que celles utilisées actuellement dans le bassin de la Save.

Dans le modèle SWAT, le coefficient K_d qui régit la partition entre les phases dissoute et particulaire des pesticides dans la rivière est paramétré avec une constante, dans le temps et l'espace, basée sur les équations mentionnées ci-dessus.

Les objectifs de cette étude étaient donc de (1) identifier quels facteurs environnementaux parmi le débit, les MES, le carbone organique et le pH étaient significativement différents entre crue et étiage à l'exutoire du bassin versant de la Save pour contrôler la partition des pesticides entre phases dissoute et particulaire et régir ainsi son aptitude au transfert, et (2) établir une relation simple entre les facteurs identifiés préalablement et les coefficients K_d et K_{ow} , adaptée au contexte environnemental du bassin de la Save.

6.2 Principaux résultats et discussion

6.2.1 Analyse de sensibilité préliminaire

Une analyse de sensibilité préliminaire a été réalisée sur les paramètres SK_{oc} et CK_{oc} du modèle SWAT (Tableau 6), qui sont dans SWAT respectivement les coefficients de partition dans le sol et dans la rivière. Leur sensibilité sur le flux total (dissout + particulaire) moyen annuel et sur le coefficient K_d moyen annuel (1998-2010) tel que $K_d = [\text{particulaire}]/[\text{dissout}]$ à l'exutoire a été évaluée sur la base de quatre sensibilités relatives (avec I changé de -50, -25, +25 et +50% des valeurs initiales de SK_{oc} et CK_{oc}). Le paramètre CK_{oc} est le plus sensible sur K_d . C'est donc sur ce paramètre, régissant la partition entre phases dissoute et particulaire dans la rivière, que l'attention devra se porter pour améliorer sa description dans le contexte environnemental de la Save.

Tableau 6. Sensibilité relative moyenne des paramètres SK_{oc} et CK_{oc} sur le flux total moyen annuel à l'exutoire et sur le coefficient $K_d = [\text{particulaire}]/[\text{dissout}]$ moyen annuel à l'exutoire, calculée pour le metolachlor et l'aclonifen sur la période 1998-2010.

	Metolachlor		Aclonifen	
	Total	K_d	Total	K_d
SK_{oc}	0,11	-0,44	-0,18	-0,30
CK_{oc}	-0,14	-1,17	-0,01	-0,95

6.2.2 Elaboration de l'équation du K_d à l'exutoire de la Save

Une première équation a été formulée à partir des mesures ponctuelles de concentration en MES (mg.L^{-1}) et %COP à l'exutoire de la Save enregistrées de janvier 2007 à octobre 2010 :

$$\%COP = \frac{9,40}{(MES - 5)} + 2,07$$

Cette équation est valable pour des concentration en MES comprises dans l'intervalle $]5 ; +\infty[$. Le coefficient R^2 entre %COP observés et modélisés est de 0,50 ($p < 0,05$). Le numérateur du premier terme est une constante d'ajustement. Les 5 mg.L^{-1} du dénominateur correspondent à la concentration en MES minimale à l'exutoire de la Save, correspondante à la concentration en MES tributaire du soutien d'étiage apporté par le canal de la Neste. Le deuxième terme (2,07) correspond à la teneur en COP des horizons superficiels de sol dans cette région (Guirette et Revel, 1995).

Afin de s'affranchir du biais induit par le nombre d'échantillons prélevés et mesurés par crue, les mesures ont été moyennées (par pondération avec les débits) par événement hydrologique. Deux crues ont été considérées distinctes lorsque le débit redescendait au niveau de base et les périodes d'étiage ont été découpées en périodes de 30 jours, correspondant au nombre de jours au delà duquel le coefficient d'autocorrélation est inférieur à 0,2. 11 épisodes de crue et 5 étiages ont été ainsi distingués de juillet 2009 à octobre 2010. Le test de Fisher a ensuite permis d'établir si les débits (moyens et maximaux), les concentrations moyennes en MES, COP, COD et le pH moyen étaient significativement différents entre crue et étiage. Seules les valeurs de débits (moyens et maximaux), de MES et de COP étaient significativement différents ($p < 0,05$). Ces trois facteurs étant fortement corrélés entre eux (Tableau 7), une relation simple entre K_d et l'un de ces facteurs a été recherchée.

Tableau 7. Matrice de corrélation entre débit (Q moyen et maximal), concentrations en carbone organique dissout (COD), matières en suspension (MES), carbone organique particulaire (COP) et pH (juillet 2009 – octobre 2010).

Facteurs	Q moyen	Q maximal	COD	MES	COP	pH
Q moyen	1,00					
Q maximal	0,80	1,00				
COP	0,46	0,62	1,00			
MES	0,61	0,93	0,63	1,00		
COP	0,67	0,96	0,62	0,98	1,00	
pH	0,42	0,28	0,37	0,13	0,15	1,00

La relation entre les K_{oc} et K_{ow} des pesticides en présence a été calculée sur la base des concentrations en phases dissoute et particulaire de 7 molécules (alachlor, atrazine, DEA, isoproturon, metolachlor, tebuconazole, trifluralin) mesurées majoritairement à l'exutoire de la Save de juillet 2009 à octobre 2011 :

$$K_{oc} = 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot K_{ow} + 0,39 \quad (R^2 = 0,79)$$

En l'injectant dans l'équation de K_d , celui-ci s'exprimait de la façon suivante :

$$K_d = \%COP \cdot (1,4 \cdot 10^{-5} \cdot K_{ow} + 0,39)$$

En remplaçant %COP par la fonction de MES :

$$K_d = \left(\frac{9,40}{MES - 5} + 2,07 \right) \cdot (1,4 \cdot 10^{-5} \cdot K_{ow} + 0,39)$$

Cette équation est donc valable à l'exutoire du bassin versant de la Save, pour des concentrations en MES comprises dans l'intervalle $]5 ; +\infty[$ et des $\log(K_{ow})$ compris dans l'intervalle $[1,5 ; 4,8]$. Les K_d des 7 molécules ont été calculés selon cette dernière équation et comparés aux K_d calculés sur les observations. Les K_d ainsi modélisés respectaient les tendances observées et étaient situés dans l'intervalle défini par l'erreur standard sur les observations. Au delà de 40 mg.L^{-1} de MES, les variations de $\log(K_d)$ sont inférieures à 1%.

6.3 Conclusions

Ce chapitre a permis d'établir une relation entre le coefficient de partition K_d , le coefficient de distribution octanol/eau K_{ow} , et les matières en suspension. Les modèles de transfert des pesticides à l'échelle des bassins versants tels que SWAT n'implémentent que les MES dans leurs équations qui décrivent les processus dans la rivière, s'affranchissant ainsi du COP. Par ailleurs, le paramètre K_d actuellement implémenté dans SWAT (CK_{oc}) influe sensiblement la partition de phase à l'exutoire. L'équation proposée dans ce chapitre pourrait donc :

- être testée en paramétrant le coefficient K_d (CK_{oc}) de partition de phase des pesticides dans les rivières du modèle SWAT appliqué au bassin de la Save, en fonction du K_{ow} de la molécule modélisée et sur la base d'une concentration moyenne interannuelle en MES ;
- être elle-même implémentée parmi les équations du modèle appliqué à la Save. Le coefficient K_d (CK_{oc}), deviendrait alors une variable dans le temps et l'espace, en fonction de la concentration en MES locale calculée au pas de temps journalier, la seule constante restante étant le K_{ow} de la molécule modélisée ;
- être testé sur des bassins versants similaires.

Par ailleurs, la méthode décrite ici peut être aisément mise en œuvre pour d'autres bassins versants pour lesquels des jeux de données suffisants de concentrations en pesticides dans les phases dissoute et particulaire, de concentrations en MES et de concentrations en POC sont disponibles.

6.4 Publication

La publication insérée à partir de la page suivante s'intéresse à l'amélioration du formalisme du paramètre K_d dans le modèle SWAT.

**Improving the pesticide partition coefficient K_d in rivers for
modelling purpose: case of an agricultural catchment in south-
western France.**

Laurie BOITHIAS ^{a,b,*}, et al.

^a University of Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement
(EcoLab), Avenue de l'Agrobiopole, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

^b CNRS, EcoLab, 31326 Castanet Tolosan Cedex, France

* Corresponding authors. Tel.: +33 5 34 32 39 20, Fax.: +33 5 34 32 39 01. *E-mail addresses:*
l.boithias@gmail.com (L. BOITHIAS)

Abstract

Pesticides used for crop protection are known to be leached with rainfall events to ground and surface water, rendering water unfit for human consumption. The river Save (south-western France) drains an 1110 km² area which northern half is grown with wheat, corn, sorghum and sunflower. Intensive pesticide inputs is supplied, mostly herbicides. The objectives of this study were (1) to check which of the environmental factors (i.e. discharge, pH, concentrations of total suspended matter (TSM), dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC)) was significantly different between high flow and low flow at the outlet of the Save catchment, thus highlighting which one(s) could be controlling the pesticide partition between dissolved and sorbed phases, and (2) to establish a relationship between environmental factors, river partition coefficient K_d and octanol/water distribution coefficient K_{ow} suitable to the Save environmental context. The catchment was monitored at outlet for discharge, pH, TSM, DOC and POC concentrations from July 2009 to October 2010. The concentration in both dissolved and sorbed phases of 7 pesticide molecules (alachlor, atrazine, DEA, isoproturon, tebuconazole and trifluralin) was also monitored. 11 high flow periods and 5 low flow periods were identified. Discharge, TSM and POC were identified as the factors most likely controlling the pesticide sorption processes in Save river network. This study showed that the relationship between K_d and K_{ow} was depending on TSM concentration. The constants of the relationship relating K_d , K_{ow} and TSM were suggested for further pesticide fate modelling in the Save area.

Key words

K_d , Pesticide sorption, Flood, Organic carbon, Save river.

1 Introduction

Intensive agriculture is known to have a detrimental effect on soils, surface water and groundwater quality, leading to acute problems such as soil erosion and water contamination (Soulsby et al., 2001; Probst et al., 2005; Zeiger and Fohrer, 2009). The transport of excessive pesticides loading from cultivated land to surrounding surface water occurs through various pathways, e.g. surface runoff, subsurface and groundwater flows (Richards and Baker, 1993; Larson et al., 1995). The transfer in the environment either dissolved or sorbed onto particles may be harmful to terrestrial and aquatic ecosystems (Cuppen et al., 2000; Van den Brink et al., 2000; Niemi et al., 2009; Polard et al., 2011), rendering stream water and groundwater unfit for human consumption. Recent studies showed the role of one-off and intense events, such as floods, on water quality degradation regarding nutrient, suspended matters and pesticides, including in the south-western France area (Chu et al., 2008; Oeurng et al., 2010a; b, 2011; Taghavi et al., 2010, 2011; Boithias et al., 2011).

Understanding pesticide fate during floods is therefore of major importance to assess surface water quality degradation risk. The occurrence of pesticides in water is controlled by various factors. Intensity and timing of rain and irrigation were shown to be the main inducers of pesticide transfers (Leonard, 1990; Garmouma et al., 1997; Patty et al., 1997; Dur et al., 1998). Relationship between pesticide and suspended sediment, dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC) were highlighted in various studies (Gao et al., 1997; Worrall et al., 1999; Wu et al., 2004; Thevenot et al., 2009; Taghavi et al., 2010). Adsorption of pesticide onto the soil solid phase (organic matter and clay content) was shown to be a key process driving the mobility of pesticides in the environment, as well as pH (Hayes, 1970; Novak et al., 1997; Coquet and Barriuso, 2002; Weber et al., 2004; El Bakouri et al., 2009). Chiou et al. (1979) described the extent of sorption in terms of the organic carbon normalised partition coefficient (K_{oc}). The octanol/water distribution coefficient (K_{ow}) gives a measure of

organic molecule's hydrophobicity and describes the intensity of pesticide adsorption and
63 desorption reaction in water. A relationship between K_{oc} and K_{ow} has been found by several
authors (e.g. Karickhoff et al., 1979; US EPA, 1996; Toul et al., 2003). Karickhoff et al.
(1979) also suggested that the partition coefficient K_d of non-charged organic hydrophobic
66 compounds in river could be expressed as a function of the percentage of POC (%POC) and
 K_{ow} :

$$K_d = 6.17 \cdot 10^{-7} \cdot \%POC \cdot K_{ow} \quad (1)$$

This relationship is suggested to parameterize K_d in pesticide fate models (e.g. SWAT -
69 Arnold et al., 1998), assuming %POC=5% (Chapra, 1997). Thus, K_d is defined as a constant
value for the whole river network.

The objectives of this study were (1) to check which of the environmental factors (i.e.
72 discharge, total suspended matter, organic carbon, pH) was significantly different between
high flow and low flow at the outlet of the Save catchment, thus highlighting which one(s)
could be controlling the pesticide partition between dissolved and sorbed phases, and (2) to
75 establish a relationship between environmental factors, K_d and K_{ow} suitable to the Save
environmental context.

2 Material and methods

78 2.1 Study area

The river Save is located in south-western France and drains an area of 1110 km² (Figure 1).
Altitudes range from 663 m at its source in the Pyrenees piedmont to 92 m at the confluence
81 with the Garonne River after a 140 km course at a 0.4% average slope. The Larra gauging
station elevation is 114 m (Figure 1). Calcic soils represent 61% in the whole catchment with
a clay content ranging from 35% to 50%. Non-calcic silty soils represent 30% of the soil in

84 this area (40-60% silt). Alluviums represent 9% (Boithias et al., Accepted). Organic matter
content is 2% (Guiesse and Revel, 1995).

The climate is oceanic. Annual average rainfall is 721 mm with a 99 mm standard deviation.

87 Annual evaporation is 500-600 mm (1998-2008). Because of its high clay content, the
catchment substratum is relatively impermeable. River Save discharge is consequently mainly
supplied by surface and subsurface runoffs. Maximum discharge occurs in May and low flow
90 lasts from July to October. Mean annual discharge (1965-2006) is $6.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. During low
flows, river flow is sustained upstream by the Neste canal ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (data from Compagnie
d'Aménagement des Coteaux de Gascogne – CACG).

93 90% of catchment area is used for agriculture. The upstream part of the catchment is a hilly
agricultural area mainly covered with pasture and forest with cereals and corn on small
plateaus. The downstream part is devoted to intensive agriculture with mainly a 4-year crop
96 rotation alternating winter wheat with sunflower and corn, sorghum or soybean. Fertilizers are
applied from January to June. Yearly nitrogenous input supplied among the catchment is
 $137 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (i.e. $600 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ nitrate-equivalent). 210 mm of water is supplied by irrigation of
99 corn. Various pesticides are applied in the catchment throughout the year depending on the
crops.

2.2 Observed data

102 2.2.1 Discharge

The river Save discharge has been monitored since 1965. At the Larra hydrometric station,
hourly discharges (Q) were obtained from CACG. The hourly discharge was plotted by the
105 rating curve $H(Q)$ in which the water level (H) was measured continuously and then averaged
for each day. Figure 2 shows daily aggregated discharge data.

2.2.2 Water quality monitoring

108 At the Larra gauging station, Total Suspended Matter (TSM), Dissolved Organic Carbon
(DOC), Particulate Organic Carbon (POC), pH and pesticide were monitored from July 2009
to October 2010, both manually and automatically, as described in previous studies on Save
111 catchment (Boithias et al., Accepted, 2011; Oeurng et al., 2010a; b, 2011; Taghavi et al.,
2010, 2011); an automatic water sampler, connected to the probe, was programmed to activate
pumping water for 30 cm water level variations during high flows, for the rising and falling
114 stages. Grab sampling was also undertaken near the probe position at weekly intervals during
low flow.

Additional POC and TSM concentration measured from January 2007 to March 2009 were
117 used in this study (Oeurng et al., 2011). Lowest values of TSM measured at catchment outlet
were about 5 mg.L^{-1} , when there is no other TSM supply to the river than the supply from the
Neste canal.

120 Pesticide laboratory analysis of 170 samplings were performed as described in previous
studies on the Save catchment (Taghavi et al., 2010, 2011; Boithias et al., 2011). 7 non-
charged molecules (alachlor, atrazine, deethylatrazine (DEA), isoproturon, metolachlor,
123 tebuconazole and trifluralin) out of 46 sought molecules were observed in the majority and
were considered in this study. They cover a wide range of K_{ow} values: from 1.5 to 4.8,
average is 3 (STD=1). DEA is a metabolite of atrazine.

126 2.3 Relationship between POC and TSM

Relationship between the percentage of POC (%POC) and TSM was sought using following
equation (2), which solving criterion was the minimum error between measured and modelled
129 %POC. The minimal TSM value at catchment outlet was reported to the denominator as
 5 mg.L^{-1} .

$$\%POC = \frac{a_2}{TSM - 5} - b_2 \quad (2)$$

2.4 Hydrological event-scale aggregated calculation

Working at event-scale was chosen in order to avoid bias stemming from the data sampling frequency. 11 high flow periods, i.e. flood events, and 5 low flow periods, were identified from July 2009 to October 2010 (Figure 2). Discharge peak was considered as a flood when the discharge was back to its base level. Low flow periods were separated with autocorrelation method: below $R^2=0.2$, discharge signal was considered as being no more correlated. For each period, average observed DOC, POC, TSM concentrations and pH, were balanced by the observed discharge. Discrepancy of those values between high and low flow periods was sought with Fisher's statistical test.

2.5 Relationship between K_d , K_{ow} and TSM

The partition coefficient K_d ($m^3 \cdot g^{-1}$), of each molecule was calculated at catchment outlet as following:

$$K_d = \frac{C_{sorbed}}{C_{soluble}} \cdot \frac{1}{TSM} \quad (3)$$

With C_{sorbed} ($\mu g \cdot L^{-1}$) and $C_{soluble}$ ($\mu g \cdot L^{-1}$) the pesticide concentrations in sorbed and dissolved phases respectively and TSM in $g \cdot m^{-3}$.

No K_d was calculated when $C_{soluble}$ or C_{sorbed} were under the detection limit (0.001 to 0.003 $\mu g \cdot L^{-1}$ depending on the molecules). Depending on the molecules, only 9% (tebuconazole) to 41% (metolachlor) of the samplings could be used for K calculations.

According to Karickhoff et al. (1979):

$$K_d = \%POC \cdot K_{oc} \quad (4)$$

And

$$K_{oc} = a_5 \cdot K_{ow} + b_5 \quad (5)$$

K_{oc} were calculated for the 7 molecules, based on K_d of equation (3). The relationship
150 between K_{oc} and K_{ow} was then sought at Save catchment outlet to get the two constants a_5 and
 b_5 . At last, K_d was expressed in terms of TSM combining equation (4) and equation (2).

3 Results

153 3.1 Relationship between POC and TSM

Figure 3 shows, for each sample grabbed from 2007 to 2010, the relationship between %POC
and TSM and subsequent equation which validity domain is $]5; +\infty[$. %POC decreased when
156 TSM increased, following a hyperbolic relationship.

3.2 Hydrological event-scale aggregated calculation

Figure 4 shows event-scale aggregations (average and maximal discharge, TSM, DOC, POC
159 concentrations and pH) plotted as boxplots for both low flow and high flow. Average and
maximal discharge, TSM and POC concentrations were significantly different between low
flow and highflow periods ($p < 0.05$). Correlation between POC and TSM was 0.98.
162 Correlation between TSM and average discharge was 0.61 and 0.93 with maximal discharge.
Correlation between POC and average discharge was 0.67 and 0.96 with maximal discharge.

3.3 Relationship between K_d , K_{ow} and TSM

165 Constants a_5 and b_5 were found to be respectively $1.4 \cdot 10^{-5}$ and 0.39. R^2 of the relationship
between K_{oc} and K_{ow} was 0.79. K_d could be then expressed as following:

$$K_d = \%POC \cdot (1.4 \cdot 10^{-5} \cdot K_{ow} + 0.39) \quad (6)$$

Figure 5 shows observed K_d calculated from equation (3) and from equation (6) based on
168 observed %POC for a constant value of TSM. The slopes and intercept are similar (Table 1)
and calculated K_d are in the range of the observations standard error.

171 Replacing %POC from equation (2) into equation (6):

$$K_d = \left(\frac{9.40}{TSM - 5} + 2.07 \right) \cdot (1.4 \cdot 10^{-5} \cdot K_{ow} + 0.39) \quad (7)$$

K_d is now expressed as a function of TSM. Figure 5 shows the relationship between K_d expressed in terms of TSM values and the K_{ow} of the 7 molecules. The slopes and intercept
174 are similar (Table 1) and calculated K_d are in the range of the observations standard error.

Figure 6 shows a 3D view of equation (7). Beyond $TSM = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, changes in $\log(K_d)$ became less than 1% for a given value of $\log(K_{ow})$.

177 4 Discussion

4.1 Relationship between POC and TSM

The trend of the relationship between TMS and %POC was reported by various authors in
180 other catchments (e.g. Ludwig and Probst, 1996; Coynel et al., 2005) although they did not express it as an hyperbolic function of TSM. The decrease of %POC together with the increase of TSM is attributed to changes in organic carbon sources. High %POC corresponds
183 to phytoplankton production and litter contribution during low flood periods while low %POC corresponds to POC from soil erosion during high flow periods, generally from allochthonous origin (Coynel et al., 2005; Oeurng et al., 2011). When TSM was higher than 2000 mg.L^{-1} ,
186 included POC was from terrigenous origin which mainly originated from the soil. Therefore, the b_2 constant was the approximated value of %POC when TSM was very high. Its value (2.07%) was relevant with values of top soil POC rates related in southwestern France
189 catchments (Guiesse and Revel, 1995). The a_2 constant was an adjusted constant to better fit the measured values.

4.2 Hydrological event-scale aggregated calculation

192 On the whole, results on aggregated observed data gave an idea of trends although the number
of points was little. Insignificant difference between DOC concentrations during low flow and
high flow periods suggested that discharge was probably not the sole factor controlling DOC
195 concentration (Wagner et al., 2008; Taghavi, 2010). High difference between TSM, POC is
related to the control of discharge on them, as shown by Oeurng et al. (2010b, 2011) on
previous studies at Save outlet. Changes of pH were insignificant between low flow and high
198 flow, suggesting that the 3 factors controlling pesticide partition between dissolved and
sorbed phase in the river Save were discharge, POC and TSM.

4.3 Relationship between K_d , K_{ow} and TSM

201 Catchment-scale models as SWAT focus on TSM and do not simulate the fate of organic
carbon. As discharge, POC and TSM were correlated among them, it was relevant to choose a
simplified equation expressed in terms of TSM only.

204 As reported by Toul et al. (2003), observed values K_{oc} and K_d may broadly differ depending
on the sorbed substance and on the sorbent. In this study, the constants relating K_{ow} to K_{oc}
were slightly different from the ones found by Karickhoff et al. (1979). Their conditions of
207 experimentations were different: they worked on 10 hydrophobic molecules which average
 $\log(K_{ow})$ was about 5 (SD=1) in laboratory conditions.

The assumption of Chapra (1997), stating that %POC = 5% also appeared unsuited to the
210 Save catchment as %POC may range from 0.25 to 8% of TSM depending on hydrological
regime, on sediments supply from Neste canal and on irrigation. Bias between observed K_d
and calculated K_d was more marked when K_d was calculated from modelled %POC. The
213 equation relating %POC to TSM should be properly fitted to avoid further bias.

This relationship only considered POC. Although DOC was shown to be poorly changeable
depending on hydrological periods, DOC may also be involved in pesticide transfer. It was for

216 example shown for metolachlor (Taghavi, 2010) and linuron (Taghavi et al., 2010) at the
outlet of a Save sub-basins. Therefore, this relationship may not be suitable in areas where
organic carbon is mainly on its dissolved form or during low flow periods.

219 **5 Conclusion**

This study showed that the relationship between the partition coefficient K_d and the laboratory
standard value octanol/water distribution coefficient K_{ow} was depending on total suspended
222 matter (TSM) concentration. It established the constants of this relationships for the Save
catchment and for pesticide which K_{ow} ranged from 1.5 to 4.8.

This relationship may help for further modelling application on the Save catchment:

- 225 - Calculated on the basis of an interannual average TSM concentration, it could be used
to parameterise the K_d parameter as a function of K_{ow} in the Soil and Water
Assessment Tool (Arnold et al., 1998), here K_d determines the partition between
228 dissolved and sorbed phases in the modelled river network for each modelled
molecule;
- By implementing the relationship depending on TSM and K_{ow} into the model, the K_d
231 parameter would become a spatialised channel variable based on local TSM variations
and appropriate K_{ow} value of modelled molecule.

Furthermore, the method described in this study may be easily implemented in any other
234 catchment in the world or in any other model describing the fate of pesticides in both
dissolved and sorbed phases at catchment scale.

237 **Acknowledgement**

This work was performed as part of the EU Interreg SUDOE IVB program (SOE1/P2/F146
AguaFlash project, <http://www.aguaflash-sudoe.eu>) and funded by ERDF and the Midi-

240 Pyrénées Region. We sincerely thank the CACG for discharge data and Ecolab staff for field
and laboratory support.

243 References

- Arnold, J.G., R. Srinivasan, R.S. Muttiah, and J.R. Williams. 1998. Large area hydrologic
246 modeling and assessment. I. Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34(1):
73-89.
- Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez. 2011.
249 Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural
catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* 196: 210-219.
- Boithias, L., R. Srinivasan, S. Sauvage, and J.M. Sánchez Pérez. Accepted. Daily nitrate
252 losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment
(south-western France). *J. Environ. Qual.*
- Van den Brink, P.J., J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk, and T. Brock. 2000. Impact of the
255 fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers
and final conclusions. *Aquat. Toxicol.* 48(2-3): 251-264.
- Chapra, S.C. 1997. Surface water-quality modeling. McGrawHill, Boston, USA.
- Chiou, C.T., L.J. Peters, and V.H. Freed. 1979. A Physical Concept of Soil-Water Equilibria
258 for Nonionic Organic Compounds. *Science* 206(4420): 831-832.
- Chu, Y., C. Salles, F. Cernesson, J.L. Perrin, and M.G. Tournoud. 2008. Nutrient load
modelling during floods in intermittent rivers: An operational approach. *Environ.*
261 *Model. Soft.* 23: 768-781.
- Coquet, Y., and E. Barriuso. 2002. Spatial variability of pesticide adsorption within the
topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie* 22: 389-398.
- 264 Coynel, A., H. Etcheber, G. Abril, E. Maneux, J. Dumas, and J.E. Hurtrez. 2005. Contribution
of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay.
Biogeochemistry 74(2): 151-171.
- 267 Cuppen, J.G.M., P.J. Van den Brink, E. Camps, K.F. Uil, and T. Brock. 2000. Impact of the
fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of
270 particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. *Aquat. Toxicol.* 48(2-
3): 233-250.
- Dur, J.C., V. Gouy, R. Calvet, R. Belamie, and V. Chaplain. 1998. Influence of adsorption-
desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *C.*
273 *R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences* 327: 405-411.
- El Bakouri, H., J. Morillo, J. Usero, and A. Ouassini. 2009. Natural attenuation of pesticide
water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated

- 276 pesticides included in European Water Framework Directive. *J. Hydrol.* 364(1-2):
175–181.
- 279 Gao, J.P., J. Maguhn, P. Spitzauer, and A. Kettrup. 1997. Distribution of pesticides in the
sediment of the small Teufelsweiher pond (Southern Germany). *Water Res.* 31(11):
2811–2819.
- 282 Garmouma, M., M. Blanchard, A. Chesterikoff, P. Ansart, and M. Chevreuil. 1997. Seasonal
transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an
agricultural basin: Mèlarchez (France). *Water Res.* 31(6): 1489–1503.
- 285 Guirresse, M., and J.C. Revel. 1995. Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on
hillsides in south-west France. II. Effect of ploughing down the steepest slope. *Soil
Tillage Res.* 35: 157-166.
- 288 Hayes, M.H. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short
review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.* 32: 131-174.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown, and T.A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on
natural sediments. *Water Res.* 13(3): 241–248.
- 291 Larson, S.J., P.D. Capel, D.A. Goolsby, S.D. Zaugg, and M.W. Sandstrom. 1995. Relations
between pesticide use and riverine flux in the Mississippi River basin. *Chemosphere*
31(5): 3305–3321.
- 294 Leonard, R.A. 1990. Movement of pesticides into surface waters. p. 303-349. *In* Pesticides in
the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. SSSA Book Series. Cheng,
H.H. (Ed.), Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- 297 Ludwig, W., and J.L. Probst. 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by
continental erosion. *Global Biogeochem. Cycles* 10(1): 23-41.
- 300 Niemi, R.M., I. Heiskanen, J.H. Ahtiainen, A. Rahkonen, K. Mäntykoski, L. Welling, P.
Laitinen, and P. Ruuttunen. 2009. Microbial toxicity and impacts on soil enzyme
activities of pesticides used in potato cultivation. *Appl. Soil Ecol.* 41(3): 293–304.
- 303 Novak, J.M., T.B. Moorman, and C.A. Cambardella. 1997. Atrazine sorption at the field scale
in relation to soils and landscape position. *J. Environ. Qual.* 26(5): 1271-1277.
- 306 Oeurng, C., S. Sauvage, A. Coynel, E. Maneux, H. Etcheber, and J.-M. Sánchez-Pérez. 2011.
Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a
large agricultural catchment in southwest France. *Hydrol. Process.* 25(15): 2365-2378.
- 309 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010a. Temporal variability of nitrate
transport through hydrological response during flood events within a large agricultural
catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409: 140-149.
- 312 Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010b. Dynamics of suspended sediment
transport and yield in a large agricultural catchment, south-west France. *Earth Surf.
Process. Landforms* 35: 1289-1301.

- 315 Patty, L., L. Réal, and J. Gril. 1997. The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides,
Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pestic. Sci.* 49(3):
243-251.
- 318 Polard, T., S. Jean, L. Gauthier, C. Laplanche, G. Merlina, J. Sánchez-Pérez, and E. Pinelli.
2011. Mutagenic impact on fish of runoff events in agricultural areas in south-west
France. *Aquat. Toxicol.* 101(1): 126-134.
- 321 Probst, M., N. Berenzen, A. Lentzen-Godding, R. Schulz, and M. Liess. 2005. Linking land
use variables and invertebrate taxon richness in small and medium-sized agricultural
streams on a landscape level. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 60: 140-146.
- Richards, R.P., and D.B. Baker. 1993. Pesticide concentration patterns in agricultural
drainage networks in the Lake Erie Basin. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 13-26.
- 324 Soulsby, C., A.F. Youngson, H.J. Moir, and I.A. Malcolm. 2001. Fine sediment influence on
salmonid spawning habitat in a lowland agricultural stream: a preliminary assessment.
Sci. Total Environ. 265(1-3): 295-307.
- 327 Taghavi, L. 2010. Dynamique de transfert des pesticides en périodes de crue sur les bassins
versants agricoles gascons.
- 330 Taghavi, L., G. Merlina, and J.-L. Probst. 2011. The role of storm flows in concentration of
pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic
ecosystems. Case study: the agricultural watershed of Save river (Southwest of
France). *Knowl. Manage. Aquat. Ecosyst.* 400(06): 11.
- 333 Taghavi, L., J.L. Probst, G. Merlina, A.L. Marchand, G. Durbe, and A. Probst. 2010. Flood
event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montousse at
Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90(3): 390-405.
- 336 Thevenot, M., S. Dousset, N. Hertkorn, P. Schmitt-Kopplin, and F. Andreux. 2009.
Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Sci.
Total Environ.* 407(14): 4297-4302.
- 339 Toul, J., J. Bezdek, M. Kovarova, Z. Bohacek, J. Hanák, J. Milicka, and P. Müller. 2003.
Sorption of hydrophobic organic pollutants on soils and sediments. *Bulletin of
Geosciences* 78(3): 205-223.
- 342 US EPA. 1996. Soil organic carbon (Koc) / octanol - water (Kow) partition coefficients. In:
Soil screening guidance: technical background document. EPA/540/R 95/128
Appendix K.
- 345 Wagner, L., P. Vidon, L.P. Tedesco, and M. Gray. 2008. Stream nitrate and DOC dynamics
during three spring storms across land uses in glaciated landscapes of the Midwest. *J.
Hydrol.* 362(3-4): 177-190.
- 348 Weber, J.B., G.G. Wilkerson, and C.F. Reinhardt. 2004. Calculating pesticide sorption
coefficients (Kd) using selected soil properties. *Chemosphere* 55: 157-166.

- 351 Worrall, F., A. Parker, J.E. Rae, and A.C. Johnson. 1999. A study of suspended and colloidal
matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ.
Qual.* 28(2): 595-604.
- 354 Wu, Q., G. Riise, H. Lundekvam, J. Mulder, and L. Haugen. 2004. Influences of suspended
particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway.
Environmental geochemistry and health 26(2): 295-302.
- 357 Zeiger, M., and N. Fohrer. 2009. Impact of organic farming systems on runoff formation
processes—A long-term sequential rainfall experiment. *Soil Tillage Res.* 102(1): 45-
54.

360



Figure 1 Localisation of the Save catchment.

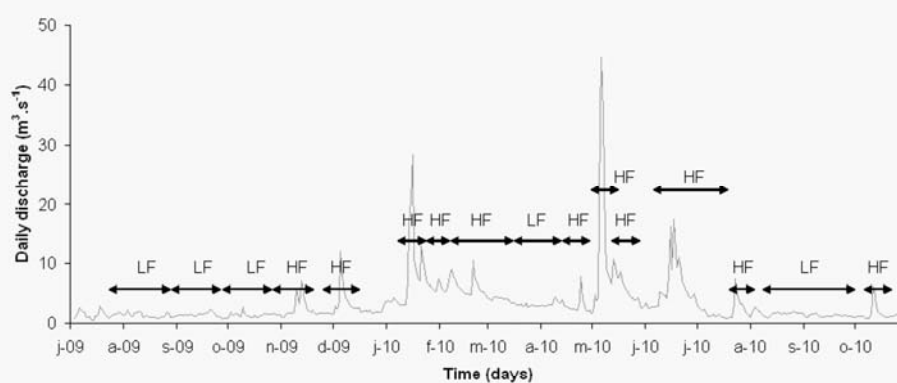
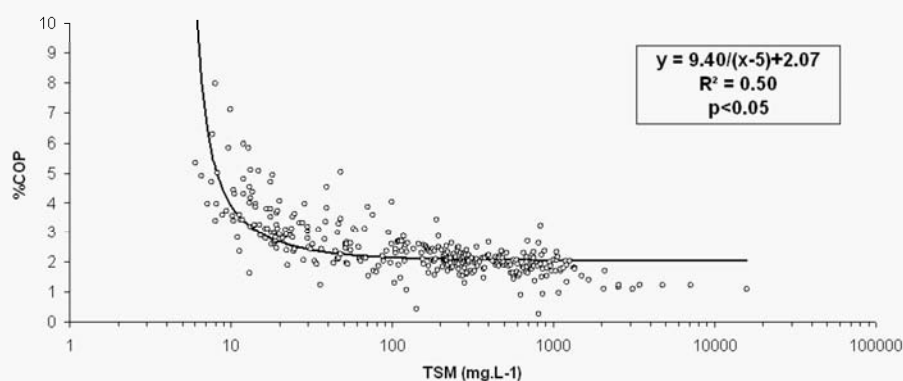
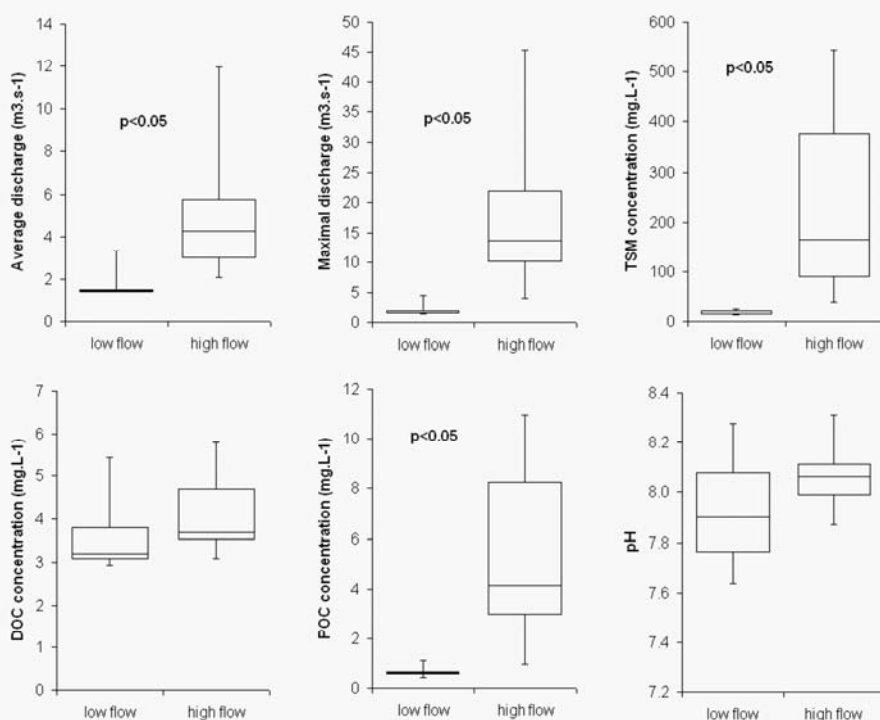


Figure 2 Daily observed discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), with 11 high flow (HF) periods and 5 low flow (LF) periods (July 2009 – October 2010).



372 **Figure 3 Relationship between Particulate Organic Carbon (POC) content (% of dry weight) and Total**
373 **Sediment Matter (TSM) concentration (mg.L⁻¹) at catchment outlet (January 2007 to October 2010).**



375 **Figure 4 Boxplots of average discharge, maximal discharge, Total Sediment Matter (TSM) concentration,**
376 **Dissolved Organic Carbon (DOC) concentration, Particulate Organic Carbon (POC) concentration and**
377 **pH during low flow (5 samples) and high flow periods (11 samples) from July 2009 to October 2009.**
378 **Significantly different means are highlighted by p < 0.05 (Fisher's test).**

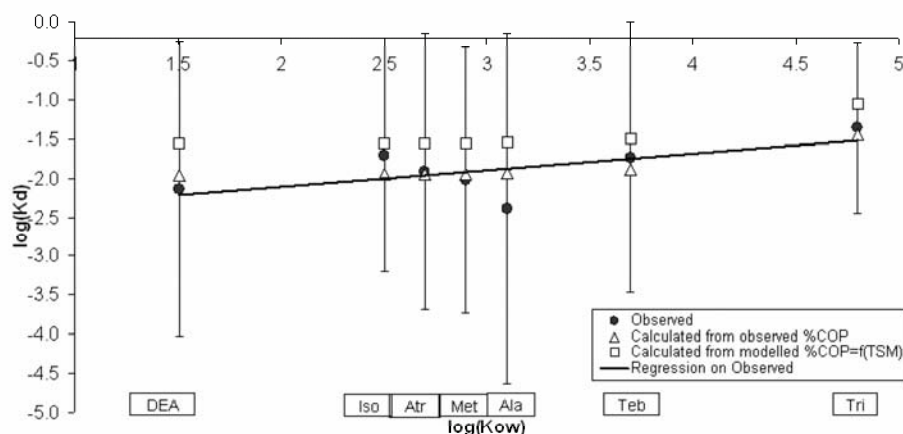


Figure 5 Relationship between the K_{ow} of 7 molecules and $\log(K_d)$ calculated from observed pesticide concentrations, from observed percentage of Particulate Organic Carbon (%POC) in Total Suspended Matter (TSM) concentration, and modelled as a function of TSM (July 2009 – October 2010). Error bars represent standard deviations.

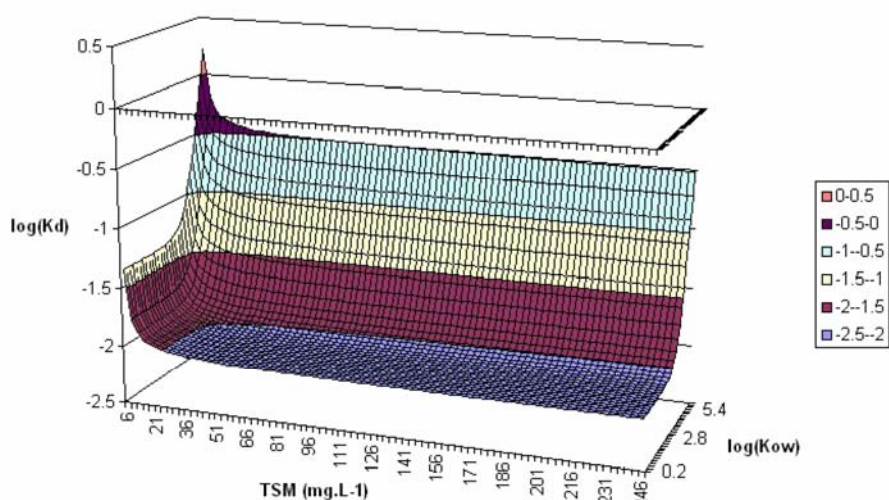


Figure 6 Relationship between $\log(K_d)$, $\log(K_{ow})$ and Total Suspended Matter (TSM) concentration.

Table 1 Equations and R^2 values of regression lines between K_d and K_{ow} for 7 observed molecules for a constant value of Total Suspended Matter (TSM) concentration (July 2009 – October 2010).

	Equation	R^2	p-value
Observed	$y=5.28E-7x-0.01$	0.84	
Calculated from observed %COP	$y=3.93E-7x-0.01$	1	
Calculated from modelled %COP=f(TSM)	$y=9.57E-7x-0.03$	1	

7 Conclusions et perspectives

Cette dernière partie reprend les principales conclusions issues des différents chapitres de cette thèse et propose des perspectives de recherche.

7.1 Conclusion générale

Ce travail de thèse s'appuie sur l'analyse de données collectées *in situ* et sur une approche par modélisation pour étudier le transfert de pesticides à l'échelle du bassin versant en période de crue. Le modèle SWAT est appliqué sur un bassin versant agricole du sud-ouest de la France, le bassin de la Save. Le devenir des phases dissoute et particulaire des pesticides à l'échelle du bassin est simulé après avoir dûment calibré l'hydrologie, la phase dissoute représentée par les nitrates et la phase particulaire représentée par les matières en suspension. Les débits et les exportations de nitrate et de matières en suspension sont simulés de façons satisfaisantes par SWAT sur le bassin de la Save, de même que les rendements des cultures en place. Les écoulements et les transferts de matières par les ruissellements de surface et de sub-surface, et par la nappe, sont reproduits par le modèle. Deux molécules de pesticides sont choisies, parce qu'elles sont épandues en plus grande quantité au printemps sur le bassin, et qu'elles couvrent un large spectre de solubilité et de lipophilie.

L'étude de faisabilité préliminaire vise à évaluer la capacité de SWAT à simuler le devenir des molécules metolachlor et trifluralin, de 2008 à 2009. Les performances du modèle, testé sur le bassin de la Save, sont jugées satisfaisantes compte tenu de la simplicité des processus implémentés dans le modèle (distribution par HRU, processus simplifiés du module pesticides). Dans les études de modélisation suivantes, qui portent sur la période 2009-2010, la trifluralin, dont l'usage a été interdit en 2008, est remplacée par l'aclonifen. Sur cette période, les crues représentent 19% du temps. 92% des flux de matières en suspension exportés à l'exutoire sont exportés en crue et 29% des flux de nitrates exportés à l'exutoire sont exportés en crue. Concernant les pesticides, les crues sont responsables de 74% des exportations de metolachlor et de 95% des exportations d'aclonifen à l'exutoire. Le taux d'exportation du metolachlor est de 0,25% de la dose de metolachlor appliquée et le taux d'exportation de l'aclonifen est de 0,10% de la dose d'aclonifen appliquée. L'utilisation d'itinéraires techniques détaillés, intégrant des rotations sur plusieurs années, n'améliore pas de façon tangible la qualité des simulations. Le degré de simplification des processus dans SWAT, et notamment la distribution par HRUs, est trop élevé pour rendre le modèle sensible à la qualité spatiale de ces détails. En revanche, faire varier la date d'épandage des pesticides par rapport à la date moyenne établie par les enquêtes de terrain permet d'améliorer la qualité des simulations. Ainsi, le R^2 et le PBIAS des simulations de concentrations en metolachlor à

l'exutoire sont passés respectivement de 0,01 et -150% à 0,22 et -57% en reculant la date d'épandage de trois jours.

La modélisation permet de mettre en évidence un certain nombre de facteurs de contrôle (anthropiques, physico-chimiques et environnementaux) qui, combinés entre eux, régissent le transfert des pesticides en période de crue à l'échelle du bassin versant. En termes de flux, le premier facteur de contrôle est le taux de dégradation, ou demi-vie des pesticides, dans le sol et dans la rivière. A la dégradation s'ajoutent les processus de rétention et de volatilisation : ainsi, plus de 99% des pesticides épandus n'atteignent pas l'exutoire, alors que sur la même période (2009-2010) les concentrations en metolachlor ont dépassé la norme de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pendant 29% du temps et les concentrations en aclonifen ont dépassé cette norme pendant 14% du temps. Lors du transfert du sol à la rivière, les deux pesticides modélisés sont préférentiellement transférés avec le ruissellement de surface : plus de 90% des pesticides transférés vers la rivière sont transférés avec le ruissellement de surface. Sur la période 1998-2008, on montre que les flux de trifluralin et de metolachlor dans leurs phases particulières sont corrélés au flux de MES (respectivement $R^2= 0,69$ et $0,64$). La trifluralin et le metolachlor dans leurs phases dissoutes sont peu corrélés au flux de nitrate (respectivement $R^2=0,21$ et $0,16$). La trifluralin et le metolachlor dans leurs phases dissoutes sont mieux corrélés au flux de MES (respectivement $R^2=0,33$ et $0,67$).

La capacité de sorption des pesticides, liée à ses propriétés de solubilité et de lipophilie, conditionne donc sa réponse à un épisode pluvieux entraînant une crue. Le transfert des molécules solubles comme le metolachlor est contrôlé principalement par la date de la première pluie qui suit l'épandage, tandis que le transfert des molécules peu solubles comme l'aclonifen est tributaire de la combinaison de l'intensité de la pluie avec le délai entre application et pluie. La date d'application des pesticides, en rapport avec la date des premières pluies suivant l'épandage, conditionne donc aussi les flux et les concentrations en pesticides à l'exutoire et sur le bassin versant. Considérant l'incertitude sur la donnée d'entrée 'date' dans le modèle, il est raisonnable de faire varier ce paramètre dans un intervalle de dates plausibles, et d'améliorer la qualité de la simulation le cas échéant. Les pesticides simulés à l'exutoire sont sous le contrôle des facteurs débit et matières en suspension. Ils suffisent à reproduire le rôle observé des concentrations en carbone organique dissout ou particulaire, eux-mêmes tributaires du débit et principalement exportés en période de crue.

Le coefficient de partition K_d entre phases dissoute et particulaire dépend de facteurs différents en fonction du compartiment étudié. L'étude de sensibilité par la modélisation montre que ce coefficient est plus sensible dans la rivière que dans le sol. Le contrôle du coefficient de distribution octanol/eau K_{ow} et des matières en suspension est mis en évidence en analysant des données observées. Une équation, valable à l'exutoire de la Save, est proposée. Elle relie les coefficients K_d et K_{ow} avec la concentration en matières en suspension, variable dans le temps et l'espace. Cette équation est valable aussi bien en période de crue qu'en période d'étiage, puisque c'est la concentration en matières en suspension qui conditionne le K_d pour un pesticide de K_{ow} donné.

La spatialisation de l'information sur toute la zone drainée est réalisée sur la base des calibrations effectuées à l'exutoire. La localisation des zones les plus contributives en période de crue est donc possible, soit que la pression agricole y est intense, soit que l'intensité des précipitations y est favorable au transfert. L'exploitation de mesures de concentration en pesticides effectuées en divers points du réseau hydrographique du bassin manque néanmoins pour affiner la qualité de la simulation en tous points du bassin.

7.2 Perspectives

Les perspectives de recherche à l'issue de ce travail de thèse sont multiples et concernent aussi bien les mesures de terrain que l'amélioration de la modélisation.

L'implémentation de deux nouveaux processus dans le modèle SWAT améliorera la qualité des simulations à l'échelle du bassin versant de la Save. Bien que réduite sur le bassin, la nappe aquifère soutient le débit de base de janvier à mai. La simulation des pesticides les plus solubles pourra être améliorée par l'intégration d'équations de transfert nappe/rivière et rivière/nappe, et de stockage et de dégradation dans ce compartiment. Des travaux en ce sens sont déjà en cours sur le bassin versant de l'Alegria, dans le Pays Basque espagnol, dont les débits de la rivière sont entièrement conditionnés par l'aquifère alluvial superficiel. Il a été suggéré par ailleurs que la partition simulée des pesticides entre phases dissoute et particulaire pouvait être améliorée par une équation, en l'occurrence adaptée au bassin de la Save qui relie les matières en suspension aux coefficients K_d et K_{ow} . Cette équation pourra être intégrée à la place de l'actuel paramètre constant K_d de SWAT, pour en faire une variable spatiale et temporelle fonction de la concentration en matières en suspension dans le tronçon de rivière

concerné. La constante restante sera le K_{ow} de la molécule modélisée, qui est une mesure de laboratoire largement reportée dans la littérature. Tester cette équation sur des bassins plus ou moins similaires à celui de la Save permettra d'en affiner son domaine de validité.

Dans cette thèse, seule la pollution diffuse des pesticides a été considérée. S'intéresser aux sources de pollution ponctuelle permettra de quantifier les doses de pesticides perdues à l'occasion des lavages de cuve d'épandage, et de localiser ces dernières afin de reporter rigoureusement ces données dans le modèle et d'en simuler les effets sur les concentrations à l'exutoire, ou dans les tributaires si des mesures sont disponibles.

Il a été montré que plus de 99% des pesticides épandus n'atteignaient pas l'exutoire. Le rôle de la matière organique des sols sur le stockage des pesticides dans ce compartiment pourra être étudié plus en détail dans une perspective d'appauvrissement général des sols soumis à des pratiques agricoles intensives. Si les processus de sorption/désorption sont aujourd'hui assez bien connus dans la rivière, leur formalisme dans les modèles est encore très simplifié en raison de la complexité spatiale de l'hydromorphologie (mouilles, radiers) du cours d'eau et de la complexité temporelle des régimes hydrologiques. Aussi, le devenir des pesticides dans des zones tampons, telles que les zones humides et les retenues de barrages, est peu appréhendé. Il sera intéressant, en plus des phénomènes de rétention des pesticides en divers lieux du bassin, de mesurer les cinétiques de dégradation des molécules dans les différents compartiments (sol, rivière), en fonction de la typologie de ces derniers, ainsi que les cinétiques de sorption/désorption et de complexation avec d'autres contaminants. Les résultats de ces études pourront permettre d'améliorer le formalisme mathématique des modèles utilisés.

Dans cette étude, la sensibilité de tous les facteurs de contrôle n'a pas été étudiée selon la même perspective. Un travail d'analyse portant sur tous les facteurs physico-chimiques, environnementaux et anthropiques, sur une même période d'étude, permettra de hiérarchiser précisément les facteurs prépondérants. La modélisation, par exemple à l'aide du modèle SWAT dont les performances sur le bassin de la Save ont été démontrées, pourra aider à cette analyse.

De la même façon, l'étude par la modélisation ne s'est intéressée qu'à deux molécules choisies parce qu'elles couvraient un large spectre de solubilité et de lipophilie. Tester les

hypothèses dégagées par ce travail sur d'autres molécules intermédiaires permettra de généraliser ces conclusions à un nombre plus important de pesticides.

Si les processus de transfert des pesticides, propres au bassin versant de la Save, sont bien connus, et leur devenir dans l'environnement bien simulé, le modèle pourra servir d'outil prédictif et d'aide à la décision dans cette zone géographique. Le choix des types et des dates des labours, de la date d'application en fonction des prévisions météorologiques, de la dose d'application en fonction de la pression des nuisibles, etc., pourra être fait sur la base de connaissances étayées. Des scénarii visant à réduire la contamination d'origine agricole des cours d'eau pourront être testés et évalués, notamment dans une perspective de changement climatique. Enfin les services écologiques rendus par l'environnement quant à la dépollution 'naturelle' des cours d'eau pourront être évalués, comme par exemple le rôle des compartiments tampons (zones humides, lit sédimentaire des cours d'eau) sur le stockage et la dégradation des molécules.

Ainsi, les suggestions d'amélioration du modèle reportées précédemment, ainsi que l'identification des processus dominants, pourront constituer une base de travail en vue des prochains développements d'autres modèles de transfert de pesticide dans les phases dissoute et particulaire à l'échelle des bassins versants. De même, il est envisageable de développer un système expert qui reconstitue, en fonction du signal de pesticides à l'exutoire ou en d'autres points d'un bassin, les différentes sources de pesticides dans ce bassin. Il intégrerait les pratiques agricoles, variables en fonction des secteurs géographiques, des cultures, de la sensibilité de chaque agriculteur concerné, et du contexte climatique de chaque secteur. Le modèle de transfert actuellement en développement MOHID (Trancoso et al., 2009) pourra bénéficier de ces avancées, de même que des outils simplifiés d'aide à la décision, dans lesquels seuls les processus dominants sur la zone géographique concernée seraient implémentés. Ce type d'outil, simple à mettre en œuvre, est adapté à la gestion institutionnelle du territoire, notamment en ce qui concerne l'alimentation en eau potable. Les gestionnaires pourront ainsi :

- cibler 'quoi' et 'quand' surveiller concernant la qualité des eaux de surface ;
- identifier des pics de concentration en pesticides sans campagne de terrain coûteuse ;
- évaluer les flux exportés comme indicateurs de contamination des cours d'eau.

Il sera également possible de se baser sur les prédictions de cet outil pour proposer des pratiques localement ciblées, plus respectueuses de l'environnement, ceci afin d'atteindre les objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (EC, 2000). Ainsi, en fonction du contexte climatique et agricole, l'usage de pesticides plus ou moins solubles pourra être encouragé. Si la priorité des gestionnaires est la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, l'usage de formulations lipophiles et peu solubles ferait que les pesticides sont plus à même d'être stockés dans l'environnement en amont des captages pour l'alimentation en eau potable. Leur transfert vers l'aval serait non seulement limité, mais quand bien même ils seraient exportés, il serait plus aisé de les piéger dans les bassins de décantation des stations de lagunage.

Références bibliographiques

- Aamlid, T.S., A. Andersen, R. Skuterud, and G.H. Jonassen. 2007. Seed production of common bent (*Agrostis capillaris*) as affected by insecticides and plant growth regulators. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science* 57(1): 45–52.
- Abbaspour, K.C. 2008. SWAT-CUP2: SWAT Calibration and Uncertainty Programs - A User Manual. Department of Systems Analysis, Integrated Assessment and Modelling (SIAM), Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Duebendorf, Switzerland.
- Aerts, J.C.J.H., and W.J.W. Botzen. 2011. Climate change impacts on pricing long-term flood insurance: A comprehensive study for the Netherlands. *Global Environ. Change* 21: 1045–1060.
- Alexander, M. 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science* 211: 132–138.
- Arnold, J.G., P.M. Allen, R. Muttiah, and G. Bernhardt. 1995. Automated base flow separation and recession analysis techniques. *Ground Water* 33(6): 1010–1018.
- Arnold, J.G., and N. Fohrer. 2005. SWAT2000: current capabilities and research opportunities in applied watershed modelling. *Hydrol. Process.* 19(3): 563–572.
- Arnold, J.G., R. Srinivasan, R.S. Muttiah, and J.R. Williams. 1998. Large area hydrologic modeling and assessment. I. Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34(1): 73–89.
- Baker, J.L., and H.P. Johnson. 1979. The effect of tillage systems on pesticides in runoff from small watersheds. *Trans. ASABE* 22(3): 554–559.
- Barriuso, E., R. Calvet, M. Schiavon, and G. Soulas. 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols: transformation et dissipation. *Et. Gest. Sols* 3(3): 279–296.
- Becker, A.G., B.S. Moraes, C.C. Menezes, V.L. Loro, D.R. Santos, J.M. Reichert, and B. Baldisserotto. 2009. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silverscatfish, *Rhamdia quelen*. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 72: 1734–1739.
- Berenzen, N., A. Lentzen-Godding, M. Probst, H. Schulz, R. Schulz, and M. Liess. 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere* 58(5): 683–691.
- Best, J.A., and J.B. Weber. 1974. Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach. *Weed Sci.* 22(4): 364–373.

- Bingner, R.L., and F.D. Theurer. 2001. AnnAGNPS Technical Processes: Documentation Version 2.
- Blanchoud, H., F. Farrugia, and J.M. Mouchel. 2004. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere* 55(6): 905–913.
- Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez. 2011. Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *J. Hazard. Mater.* 196: 210–219.
- Boithias, L., R. Srinivasan, S. Sauvage, and J.M. Sánchez Pérez. Accepted. Daily nitrate losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment (south-western France). *J. Environ. Qual.*
- Borah, D.K., and M. Bera. 2003. Watershed-scale hydrologic and nonpoint-source pollution models: Review of mathematical bases. *Trans. ASAE* 46(6): 1553–1566.
- Van den Brink, P.J., J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk, and T. Brock. 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions. *Aquat. Toxicol.* 48(2-3): 251–264.
- Bro-Rasmussen, F. 1996. Contamination by persistent chemicals in food chain and human health. *Sci. Total Environ.* 188: S45–S60.
- Brouwer, E.R., S. Kofman, and U.A. Brinkman. 1995. Selected procedures for the monitoring of polar pesticides and related microcontaminants in aquatic samples. *J. Chromatogr. A* 703(1-2): 167–190.
- Brown, L.C., and T.O. Barnwell Jr. 1987. The Enhanced Water Quality Models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual. US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- Brown, C.D., and J.M. Hollis. 1996. SWAT-A Semi-empirical Model to Predict Concentrations of Pesticides Entering Surface Waters from Agricultural Land. *Pestic. Sci.*: 41–50.
- Camusso, M., S. Galassi, and D. Vignati. 2002. Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis. *Water Res.* 36: 2491–2504.
- Carluer, N., and G. De Marsily. 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.
- Carrera, G., P. Fernández, R.M. Vilanova, and J.O. Grimalt. 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmos. Environ.* 35(2): 245–254.
- Carsel, R.F., L.A. Mulkey, M.N. Lorber, and L.B. Baskin. 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): A procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecol. Model.* 30(1-2): 49–69.

- Carson, R. 1962. *Silent Spring*. The Riverside Press; Cambridge, Mass., U.S.A.
- Cerejeira, M.J., P. Viana, T. Batista, T. Pereira, E. Silva, M.J. Valério, A. Silva, M. Ferreira, and A.M. Silva-Fernandes. 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.* 37: 1055–1063.
- CGDD. 2011. Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux - Période 2007-2009. Commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques.
- Chapra, S.C. 1997. *Surface water-quality modeling*. McGrawHill, Boston, USA.
- Chefetz, B., Y.I. Bilkis, and T. Polubesova. 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* 38(20): 4383–4394.
- Chochois, L., and V. Migné-Fouillen. 2011. Méthodologie utilisée pour la détermination de normes de qualité environnementale (NQE). INERIS.
- Chu, X., and M.A. Mariño. 2004. Semidiscrete pesticide transport modeling and application. *J. Hydrol.* 285: 19–40.
- Chu, Y., C. Salles, F. Cernesson, J.L. Perrin, and M.G. Tournoud. 2008. Nutrient load modelling during floods in intermittent rivers: An operational approach. *Environ. Model. Soft.* 23: 768–781.
- Connell, D.W., and D.W. Hawker. 1988. Use of polynomial expressions to describe the bioconcentration of hydrophobic chemicals by fish. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 16(3): 242–257.
- Coquet, Y., and E. Barriuso. 2002. Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie* 22: 389–398.
- Covaci, A., A. Gheorghe, S. Voorspoels, J. Maervoet, E. Steen Redeker, R. Blust, and P. Schepens. 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environ. Int.* 31(3): 367–375.
- Coynel, A. 2005. *Erosion mécanique des sols et transferts géochimiques dans le bassin Adour-Garonne*. Université de Bordeaux 1. 596p.
- Crane, M. 2003. Proposed development of sediment quality guidelines under the European Water Framework Directive: a critique. *Toxicol. Letters* 142(3): 195–206.
- Cuppen, J.G.M., P.J. Van den Brink, E. Camps, K.F. Uil, and T. Brock. 2000. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. *Aquat. Toxicol.* 48(2-3): 233–250.
- Dalton, R.L., A.W. Evans, and R.C. Rhodes. 1966. Disappearance of diuron from cotton fields soils. *Weeds* 14(1): 14–31.

- Dane, F., and O. Dalgiç. 2005. The effects of fungicide benomyl (benlate) on growth and mitosis in onion (*Allium cepa* L.) root apical meristem. *Acta Biol. Hung.* 56(1-2): 119–128.
- Debele, B., R. Srinivasan, and J.Y. Parlange. 2008. Hourly Analyses of Hydrological and Water Quality Simulations Using the ESWAT Model. *Water Resour. Manage.* 23(2): 303–324.
- DeMicco, A., K.R. Cooper, J.R. Richardson, and L.A. White. 2010. Developmental Neurotoxicity of Pyrethroid Insecticides in Zebrafish Embryos. *Toxicol. Sci.* 113(1): 177–186.
- Devault, D.A., M. Gérino, C. Laplanche, F. Julien, P. Winterton, G. Merlina, F. Delmas, P. Lim, J.M. Sánchez-Pérez, and E. Pinelli. 2009. Herbicide accumulation and evolution in reservoir sediments. *Sci. Total Environ.* 407(8): 2659–2665.
- Devault, D., G. Merlina, P. Lim, J.L. Probst, and E. Pinelli. 2007. Multi-residues analysis of preemergence herbicides in fluvial sediments: application to the mid-Garonne River. *Environ. Monit.* 9: 1009–1017.
- Donigian, A.S., Jr., B.R. Bicknell, and J.C. Imhoff. 1995. Hydrological simulation program - Fortran (HSPF). Chapter 12. p. 395–442. *In* Computer Models of Watershed Hydrology. V. P. Singh, ed. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.
- Du, B., A. Saleh, D.B. Jaynes, and J.G. Arnold. 2006. Evaluation of SWAT in simulating nitrate nitrogen and atrazine fates in a watershed with tiles and potholes. *Trans. ASABE* 49(4): 949–959.
- Dubus, I.G., C.D. Brown, and S. Beulke. 2003. Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Sci. Total Environ.* 317(1-3): 53–72.
- Dur, J.C., V. Gouy, R. Calvet, R. Belamie, and V. Chaplain. 1998. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences* 327: 405–411.
- EC. 1991a. Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market.
- EC. 1991b. Directive 91/676/EEC concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources.
- EC. 1998. Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- EC. 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- EC. 2006a. Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community.

- EC. 2006b. Directive 2006/121/EC of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 amending Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances in order to adapt it to Regulation (EC) No 1907/2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) and establishing a European Chemicals Agency.
- EC. 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.
- El Bakouri, H., J. Morillo, J. Usero, and A. Ouassini. 2009. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J. Hydrol.* 364(1-2): 175–181.
- Ellis, P.A., and N.D. Camper. 1982. Aerobic degradation of diuron by aquatic microorganisms. *J. Environ. Sci. Health B.* 17(3): 277–289.
- Etcheber, H., A. Taillez, G. Abril, J. Garnier, P. Servais, F. Moatar, and M.V. Commarieu. 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* 558(1): 247–259.
- Fairbanks, M.M., G.E.S.J. Hardy, and J.A. McComb. 2002. Mitosis and meiosis in plants are affected by the fungicide phosphite. *Australasian Plant Pathology* 31(3): 281–289.
- FAO, and OMS. 1997. Commission du Codex Alimentarius: Manuel de Procédure. Dixième édition. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, Italie.
- Ferrant, S., F. Oehler, P. Durand, L. Ruiz, J. Salmon-Monviola, E. Justes, P. Dugast, A. Probst, J.L. Probst, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Understanding nitrogen transfer dynamics in a small agricultural catchment: comparison of a distributed (TNT2) and a semi distributed (SWAT) modelling approaches. *J. Hydrol.* 406: 1–15.
- Fohrer, N., S. Haverkamp, K. Eckhardt, and H.G. Frede. 2001. Hydrologic response to land use changes on the catchment scale. *Phys. Chem. Earth* 26(7-8): 577–582.
- Fohrer, N., D. Möller, and N. Steiner. 2002. An interdisciplinary modelling approach to evaluate the effects of land use change. *Phys. Chem. Earth* 27: 655–662.
- Gao, J.P., J. Maguhn, P. Spitzauer, and A. Kettrup. 1997. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelsweiher pond (Southern Germany). *Water Res.* 31(11): 2811–2819.

- Gärdenäs, A.I., J. Simunek, N. Jarvis, and M.T. Van Genuchten. 2006. Two-dimensional modelling of preferential water flow and pesticide transport from a tile-drained field. *J. Hydrol.* 329: 647–660.
- Garmouma, M., M. Blanchard, A. Chesterikoff, P. Ansart, and M. Chevreuil. 1997. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Mèlarchez (France). *Water Res.* 31(6): 1489–1503.
- Gish, T.G., A. Shirmohammadi, and B.J. Wienhold. 1994. Field-Scale Mobility and Persistence of Commercial and Starch-Encapsulated Atrazine and Alachlor. *J. Environ. Qual.* 23: 355–359.
- Godwin, D.C., C.A. Jones, J.T. Ritchie, P.L.G. Vlek, and L.G. Youngdahl. 1984. The water and nitrogen components of the CERES models. p. 95–100. *In* Proc. Intl Symp. on minimum data sets for agrotechnology transfer, march 1983. Patancheru, India. Intl. Crops Research Institute for the semi-arid tropics.
- Gouy, V., C. Garon-Boucher, P. Ravanel, and M. Tissut. 2001. Produits phytosanitaires: de la parcelle au cours d'eau. ACT1.32-1. Base documentaire Loire Nature.
- Green, R.E., and S.W. Karickhoff. 1986. Estimating pesticide sorption coefficients for soils and sediments. Unpublished technical report, prepared for publication by the USDA, ARS, in supporting documentation for the Small Watershed Model (SWAM).
- Green, C.H., M.D. Tomer, M. Di Luzio, and J.G. Arnold. 2006. Hydrologic evaluation of the soil and water assessment tool for a large tile-drained watershed in Iowa. *Trans. ASABE* 49(2): 413–422.
- Van Griensven, A., and W. Bauwens. 2005. Application and evaluation of ESWAT on the Dender basin and the Wister Lake basin. *Hydrol. Process.* 19(3): 827–838.
- Van Griensven, A., T. Meixner, S. Grunwald, T. Bishop, M. Diluzio, and R. Srinivasan. 2006. A global sensitivity analysis tool for the parameters of multi-variable catchment models. *J. Hydrol.* 324(1-4): 10–23.
- Griffini, O., M.L. Bao, C. Barbieri, D. Burrini, and F. Pantani. 1997. Occurrence of pesticides in the Arno River and in potable water—A survey of the period 1992–1995. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 59(2): 202–209.
- Grizzetti, B., F. Bouraoui, K. Granlund, S. Rekolainen, and G. Bidoglio. 2003. Modelling diffuse emission and retention of nutrients in the Vantaanjoki watershed (Finland) using the SWAT model. *Ecol. Model.* 169(1): 25–38.
- Guiresse, M., and J.C. Revel. 1995. Erosion due to cultivation of calcareous clay soils on hillsides in south-west France. II. Effect of ploughing down the steepest slope. *Soil Tillage Res.* 35: 157–166.
- Gunsolus, J.L., and W.S. Curran. 1999. Herbicide Mode of Action and Injury Symptoms. North Central Regional Extension Publication. University of Minnesota.

- Gupta, H.V., S. Sorooshian, and P.O. Yapo. 1999. Status of automatic calibration for hydrologic models: Comparison with multilevel expert calibration. *J. Hydr. Engrg.* 4(2): 135–143.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8(4): 339–357.
- Haverkamp, R. 2002. POWER a New Approach of Watershed Modelling. *In* Conference Invited by Griffin University, 6-12 February 2002. Brisbane (Australia).
- Hayes, M.H. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.* 32: 131–174.
- Holvoet, K., V. Gevaert, A. van Griensven, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2007a. Modelling the Effectiveness of Agricultural Measures to Reduce the Amount of Pesticides Entering Surface Waters. *Water Resour. Manage.* 21(12): 2027–2035.
- Holvoet, K., A. Van Griensven, V. Gevaert, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2008. Modifications to the SWAT code for modelling direct pesticide losses. *Environ. Model. Soft.* 23(1): 72–81.
- Holvoet, K., A. van Griensven, P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2005. Sensitivity analysis for hydrology and pesticide supply towards the river in SWAT. *Phys. Chem. Earth* 30(8-10): 518–526.
- Holvoet, K., P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem. 2007b. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecol. Model.* 209(1): 53–64.
- House, W.A., D. Leach, J.L.A. Long, P. Cranwell, C. Smith, L. Bharwaj, A. Meharg, G. Ryland, D.O. Orr, and J. Wright. 1997. Micro-organic compounds in the Humber rivers. *Sci. Total Environ.* 194/195: 357–371.
- Im, S., K. Brannan, S. Mostaghimi, and J. Cho. 2003. A comparison of SWAT and HSPF models for simulating hydrologic and water quality responses from an urbanizing watershed. *In* 2003 ASAE Annual International Meeting, American Society of Agricultural Engineers, Las Vegas, Nevada (ASAE Paper No. OS2175).
- Izaurrealde, R.C., J.R. Williams, W.B. McGill, N.J. Rosenberg, and M.C. Jakas. 2006. Simulating soil C dynamics with EPIC: Model description and testing against long-term data. *Ecol. Model.* 192(3-4): 362–384.
- James, P.J., A.P. Cramp, and S.E. Hook. 2008. Resistance to insect growth regulator insecticides in populations of sheep lice as assessed by a moulting disruption assay. *Medical and Veterinary Entomology* 22(4): 326–330.
- Jensen, A.A., and S.A. Slorach. 1990. Chemical Contaminants in Human Milk. 298p. Jensen & Slorach.
- Jha, M.K., P.W. Gassman, and J.G. Arnold. 2007. Water quality modeling for the Raccoon River watershed using SWAT. *Transactions of the ASAE* 50(2): 479–493.

- Jha, M.K., C.F. Wolter, K.E. Schilling, and P.W. Gassman. 2010. Assessment of total maximum daily load implementation strategies for nitrate impairment of the Raccoon River, Iowa. *J. Environ. Qual.* 39: 1317–1327.
- Jordan, T.E., and D.E. Weller. 1996. Human contributions to terrestrial nitrogen flux. *BioScience* 46(9): 655–664.
- Kannan, N., S.M. White, F. Worrall, and M.J. Whelan. 2006. Pesticide modelling for a small catchment using SWAT-2000. *J. Environ. Sci. Health B.* 41(7): 1049–1070.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown, and T.A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13(3): 241–248.
- Kersanté, A. 2003. Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l’herbicide atrazine en sol cultivé tempéré. Université de Rennes 1. 201p.
- Knisel, W.G. 1980. CREAMS: A field-scale model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems. U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Koelmans, A.A., F. Gillissen, W. Makatita, and M. Van Den Berg. 1997. Organic carbon normalisation of PCB, PAH and pesticide concentrations in suspended solids. *Water Res.* 31(3): 461–470.
- Krause, P., D.P. Boyle, and F. Bäse. 2005. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5: 89–97.
- Lam, Q.D., B. Schmalz, and N. Fohrer. 2010. Modelling point and diffuse source pollution of nitrate in a rural lowland catchment using the SWAT model. *Agric. Water Manage.* 97(2): 317–325.
- Larose, M., G.C. Heathman, L.D. Norton, and B. Engel. 2007. Hydrologic and atrazine simulation of the Cedar Creek watershed using the SWAT model. *J. Environ. Qual.* 36(2): 521–531.
- Leonard, R.A. 1990. Movement of pesticides into surface waters. p. 303–349. *In* Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. SSSA Book Series. Cheng, H.H. (Ed.), Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Leonard, R.A., W.G. Knisel, and D.A. Still. 1987. GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. *Trans. ASAE* 30(5): 1403–1918.
- Leonard, R.A., and R.D. Wauchope. 1980. Chapter 5: The pesticide submodel. p. 88–112. *In* CREAMS: A field-scale model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems. Conservation research report no. 26. Knisel, W.G., U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Leu, C., H. Singer, C. Stamm, S.R. Muller, and R.P. Schwarzenbach. 2004. Variability of herbicide losses from 13 fields to surface water within a small catchment after a controlled herbicide application. *Environ. Sci. Technol.* 38(14): 3835–3841.

- Lewan, E., J. Kreuger, and N. Jarvis. 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manage.* 96: 1633–1640.
- Van Liew, M.W., and J. Garbrecht. 2003. Hydrologic simulation of the little Washita river experimental watershed using SWAT. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 39(2): 413–426.
- Linde, C.D. 1994. *Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides*. Environmental Protection Agency Department of Pesticide Regulation, Sacramento, CA.
- Louchart, X., M. Voltz, and P. Andrieux. 2000. Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement in situ. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth and Planetary Sciences* 331: 474–481.
- Louter, A.J.H., C.A. Van Beekvelt, P. Cid Montanes, J. Slobodnik, J.J. Vreuls, and U.A.T. Brinkman. 1996. Analysis of microcontaminants in aqueous samples by fully automated on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass selective detection. *J. Chromatogr. A* 725(1): 67–83.
- Luo, Y., and M. Zhang. 2009. Management-oriented sensitivity analysis for pesticide transport in watershed-scale water quality modeling using SWAT. *Environ. Pollut.* 157(12): 3370–3378.
- Luo, Y., X. Zhang, X. Liu, D. Ficklin, and M. Zhang. 2008. Dynamic modeling of organophosphate pesticide load in surface water in the northern San Joaquin Valley watershed of California. *Environ. Pollut.* 156(3): 1171–1181.
- Macary, F., E. Lavie, G. Lucas, and O. Riglos. 2006. Méthode de changement d'échelle pour l'estimation du potentiel de contamination des eaux de surface par l'azote. *Ingénieries - E A T* 46: 35–49.
- Martins, J.S., and L.B. Owens. 2003. Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in surface runoff from conservation tilled watersheds. *Environ. Sci. Technol.* 37: 944–950.
- Marvin, C.H., S. Painter, M.N. Charlton, M.E. Fox, and P.A. Lina Thiessen. 2004. Trends in spatial and temporal levels of persistent organic pollutants in Lake Erie sediments. *Chemosphere* 54(1): 33–40.
- McColl, R.H.S. 1983. *Agricultural management and water quality*. F.W. Schaller and G.W. Bailey, Iowa State University Press, Ames, IA, U.S.A.
- McElroy, A.D., S.Y. Chiu, J.W. Nebgen, A. Aleti, and F.W. Bennett. 1976. Loading functions for assessment of water pollution from nonpoint sources. *Environ. Prot. Tech. Serv.* 600(2): 76–151.
- McKone, T.E. 1993. *CalTOX, A multimedia total-exposure model for hazardous-wastes sites*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.

- Memic, M., M. Vrtacnik, V. Vatrenjak-Velagic, and K.S. Wissiak Grm. 2005. Comparative biodegradation studies of pre-emergence broadleaf and grass herbicides in aqueous medium. *Inter. Biodet. Biodegr.* 55(2): 109–113.
- Meulenberg, E.P., and P.G. Stoks. 1995. Water quality control in the production of drinking water from river water. The application of immunological techniques for the detection of chlorophenoxy acid herbicides (2, 4-D). *Anal. Chim. Acta* 311(3): 407–413.
- Miquel, G. 2003. La qualité de l'eau et l'assainissement en France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques.
- Monteith, J.L. 1965. Evaporation and Environment. p. 205–234. *In* The State and Movement of Water in Living Organisms. XIXth Symposium. Soc. For Exp. Biol. Swansea, Cambridge University Press.
- Moriasi, D.N., J.G. Arnold, M.W. Van Liew, R.L. Bingner, R.D. Harmel, and T.L. Veith. 2007. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *Trans. ASABE* 50(3): 885–900.
- Müller, K., M. Deurer, H. Hartmann, M. Bach, M. Spiteller, and H.G. Frede. 2003. Hydrological characterisation of pesticide loads using hydrograph separation at different scales in a German catchment. *J. Hydrol.* 272: 1–17.
- Naess, L.O., G. Bang, S. Eriksen, and J. Vevatne. 2005. Institutional adaptation to climate change: flood responses at the municipal level in Norway. *Global Environ. Change* 15(2): 125–138.
- Namieśnik, J., Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, and L. Torres. 1997. Przygotowanie próbek Brodowiskowych do analizy. *Chemia y Inżynieria Ekologiczna* 4: 3–128.
- Nash, J.E., and V. Sutcliffe. 1970. River flow forecasting through conceptual models. Part I - A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10: 282–290.
- Neitsch, S.L., J.G. Arnold, J.R. Kiniry, and J.R. Williams. 2005. Soil and Water Assessment Tool theoretical documentation - version 2005.
- Neitsch, S.L., J.G. Arnold, and R. Srinivasan. 2002. Pesticides Fate and Transport Predicted by the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) - Atrazine, Metolachlor and Trifluralin in the Sugar Creek Watershed.
- Niemi, R.M., I. Heiskanen, J.H. Ahtiainen, A. Rahkonen, K. Mäntykoski, L. Welling, P. Laitinen, and P. Ruuttunen. 2009. Microbial toxicity and impacts on soil enzyme activities of pesticides used in potato cultivation. *Appl. Soil Ecol.* 41(3): 293–304.
- Niemirycz, E., A. Kaczmarczyk, and J. Blazejowski. 2005. Extractable organic halogens (EOX) in sediments from selected Polish rivers and lakes—a measure of the quality of the inland water environment. *Chemosphere* 61: 92–97.
- Novak, J.M., T.B. Moorman, and C.A. Cambardella. 1997. Atrazine sorption at the field scale in relation to soils and landscape position. *J. Environ. Qual.* 26(5): 1271–1277.

- Novak, S.M., J.M. Portal, and M. Schiavon. 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42: 235–244.
- Oeurng, C. 2010. Transport des matières en suspension et du carbone organique à l'échelle d'un bassin versant agricole: analyse de la dynamique et modélisation agro-hydrologique (SWAT). Université Toulouse III - Paul Sabatier. 203p.
- Oeurng, C., S. Sauvage, A. Coynel, E. Maneux, H. Etcheber, and J.-M. Sánchez-Pérez. 2011. Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrol. Process.* 25(15): 2365–2378.
- Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010a. Temporal variability of nitrate transport through hydrological response during flood events within a large agricultural catchment in south-west France. *Sci. Total Environ.* 409: 140–149.
- Oeurng, C., S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010b. Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, south-west France. *Earth Surf. Process. Landforms* 35: 1289–1301.
- Olness, A., E.D. Rhoades, S.J. Smith, and R.G. Menzel. 1980. Fertilizer nutrient losses from rangeland watersheds in central Oklahoma. *J. Environ. Qual.* 9(1): 81–87.
- Ong, V.S., and R.A. Hites. 1995. Determination of pesticides and polychlorinated Biphenyls in water. *Environmental science & technology* 29: 1259–1266.
- Ongley, E.D. 1996. Control of water pollution from agriculture - FAO irrigation and drainage paper 55. FAO, Rome.
- Pandey, A., V.M. Chowdary, B.C. Mal, and M. Billib. 2008. Runoff and sediment yield modeling from a small agricultural watershed in India using the WEPP model. *J. Hydrol.* 348(3-4): 305–319.
- Patty, L., L. Réal, and J.. Gril. 1997. The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides, Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pestic. Sci.* 49(3): 243–251.
- Penman, H.L. 1948. Natural evaporation from open water, bare soil, and grass. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 193: 120–146.
- Perfect, J. 1980. The environmental impact of DDT in a tropical agro-ecosystem. *Ambio* 9(1): 16–21.
- Peris, E., S. Requena, M. De la Guardia, A. Pastor, and J. Carrasco. 2005. Organochlorinated pesticides in sediments from the Lake Albufera of Valencia (Spain). *Chemosphere* 60(11): 1542–1549.
- Petit, V., R. Cabridenc, R.P.J. Swannell, and R.S. Sokhi. 1995. Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems. *Environ. Int.* 21(2): 167–176.

- Pieterse, N.M., W. Bleuten, and S.E. Jørgensen. 2003. Contribution of point sources and diffuse sources to nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries. *J. Hydrol.* 271(1-4): 213–225.
- Pionke, H.B., and R.J. De Angelis. 1980. Method for distributing pesticide loss in field runoff between the solution and adsorbed phase. p. 607–643. *In* CREAMS: A field-scale model for Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems. Conservation research report no. 26. Knisel, W.G., U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C.
- Planas, C., J. Caixach, F.J. Santos, and J. Rivera. 1997. Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Chemosphere* 34(11): 2393–2406.
- Poissant, L., C. Beauvais, P. Lafrance, and C. Deblois. 2008. Pesticides in fluvial wetlands catchments under intensive agricultural activities. *Sci. Total Environ.* 404(1): 182–195.
- Polard, T., S. Jean, L. Gauthier, C. Laplanche, G. Merlina, J. Sánchez-Pérez, and E. Pinelli. 2011. Mutagenic impact on fish of runoff events in agricultural areas in south-west France. *Aquat. Toxicol.* 101(1): 126–134.
- Probst, M., N. Berenzen, A. Lentzen-Godding, R. Schulz, and M. Liess. 2005. Linking land use variables and invertebrate taxon richness in small and medium-sized agricultural streams on a landscape level. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 60: 140–146.
- Quansah, J.E., B.A. Engel, and I. Chaubey. 2008. Tillage Practices Usage in Early Warning Prediction of Atrazine Pollution. *Trans. ASABE* 51(4): 1311–1321.
- Rabiet, M., C. Margoum, V. Gouy, N. Carluet, and M. Coquery. 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environ. Pollut.* 158: 737–748.
- Raffaelli, D., S. Hull, and H. Milne. 1989. Long-term changes in nutrients, weed mats and shore birds in an Estuarine ecosystem. *Cah. Biol. Mar.* 30: 259–270.
- Ramanarayanan, T., B. Narasimhan, and R. Srinivasan. 2005. Characterization of fate and transport of isoxaflutole, a soil-applied corn herbicide, in surface water using a watershed model. *J. Agric. Food Chem.* 53(22): 8848–8858.
- Rao, P.S.C., and J.M. Davidson. 1980. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. p. 23–68. *In* Environmental impact of nonpoint source pollution. M.R. Overcash and J.M. Davidson, Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- Record, L. 1965. Long Term Effects of Herbicides. Annual Turf Conference, University of Massachusetts. p. 7–10.

- Reddy, K.R., R. Khaleel, M.R. Overcrash, and P.W. Westerman. 1979. A nonpoint source model for land areas receiving animal wastes: II. Ammonia volatilization. *Trans. ASABE* 22: 1398–1404.
- Refsgaard, J.C., and B. Storm. 1995. MIKE SHE. Chapter 23. p. 809–846. *In* Computer Models of Watershed Hydrology. V. P. Singh, ed. Highlands Ranch, Colo.: Water Resources Publications.
- Reichenberger, S., M. Bach, A. Skitschak, and H.G. Frede. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Sci. Total Environ.* 384(1-3): 1–35.
- Runkel, R.L., C.G. Crawford, and T.A. Cohn. 2004. Load Estimator (LOADEST): A FORTRAN Program for Estimating Constituent Loads in Streams and Rivers. U.S. Geological Survey.
- Sánchez-Bayo, F., S. Baskaran, and I.R. Kennedy. 2002. Ecological relative risk (EcoRR): another approach for risk assessment of pesticides in agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* 91(1-3): 37–57.
- Santhi, C., J.G. Arnold, J.R. Williams, W.A. Dugas, R. Srinivasan, and L.M. Hauck. 2001. Validation of the SWAT model on a large river basin with point and nonpoint sources. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 37(5): 1169–1188.
- Scheringer, M., M. Salzmann, M. Stroebe, F. Wegmann, K. Fenner, and K. Hungerbühler. 2004. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environ. Pollut.* 128(1-2): 177–188.
- Schreck, E., F. Geret, L. Gontier, and M. Treilhou. 2008. Neurotoxic effect and metabolic responses induced by a mixture of six pesticides on the earthworm *Aporrectodea caliginosa nocturna*. *Chemosphere* 71(10): 1832–1839.
- Seligman, N.G., and H. Van Keulen. 1981. PAPRAN: a simulation model of annual pasture production limited by rainfall and nitrogen. p. 192–221. *In* Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems. Proc. Workshop. M.J. Frissel and J.A. van Veen (eds), Wageningen, Jan.-Feb. 1980.
- Smedema, L.K., and D.W. Rycroft. 1983. Land drainage - planning and design of agricultural drainage systems. Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
- Soulsby, C., A.F. Youngson, H.J. Moir, and I.A. Malcolm. 2001. Fine sediment influence on salmonid spawning habitat in a lowland agricultural stream: a preliminary assessment. *Sci. Total Environ.* 265(1-3): 295–307.
- Steen, R., E.H.G. Evers, B. Van Hattum, W.P. Cofino, and U.A. Brinkman. 2002. Net fluxes of pesticides from the Scheldt Estuary into the North Sea: a model approach. *Environ. Pollut.* 116(1): 75–84.

- Stoner, A., W.T. Wilson, and J. Harvey. 1983. Dimethoate (Cygon): effect of long-term feeding of low doses on honeybees in standard-size fields colonies. *The Southwestern Entomologist* 8(3): 174–177.
- Stoner, A., W.T. Wilson, and R.A. Howard. 1982. Carbofuran: Effect of Long-Term Feeding of Low Doses in Sucrose Syrup on Honey Bees in Standard-Size Field Colonies. *Environmental Entomology* 11(1): 53–59.
- Suchail, S., D. Guez, and L.P. Belzunces. 2000. Characteristics of imidacloprid toxicity in two *Apis mellifera* subspecies. *Environ. Toxicol. Chem.* 19(7): 1901–1905.
- Taghavi, L. 2010. Dynamique de transfert des pesticides en périodes de crue sur les bassins versants agricoles gascons. PhD diss., Institut National Polytechnique de Toulouse. 302p.
- Taghavi, L., G. Merlina, and J.-L. Probst. 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems. Case study: the agricultural watershed of Save river (Southwest of France). *Knowl. Manage. Aquat. Ecosyst.* 400(06): 11.
- Taghavi, L., J.L. Probst, G. Merlina, A.L. Marchand, G. Durbe, and A. Probst. 2010. Flood event impact on pesticide transfer in a small agricultural catchment (Montousse at Aurade, south west France). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90(3): 390–405.
- Thevenot, M., S. Dousset, N. Hertkorn, P. Schmitt-Kopplin, and F. Andreux. 2009. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. *Sci. Total Environ.* 407(14): 4297–4302.
- Thompson, D.G., L.M. MacDonald, and B. Staznik. 1992. Persistence of hexazinone and metsulfuron-methyl in a mixed-wood/boreal forest lake. *J. Agric. Food Chem.* 40(8): 1444–1449.
- Tiktak, A. 2000. Application of pesticide leaching models to the Vredepeel dataset: II Pesticide fate. *Agric. Water Manage.* 44(1-3): 119–134.
- Tissut, M., P. Delval, J. Mamarot, and P. Ravanel. 2006. Plantes, herbicides et désherbage. *Acta*.
- Tomlin, E. 2009. *The Pesticide Manual*. Fifteenth ed. C.D.S. Tomlin.
- Trancoso, A.R., F. Braunschweig, P. Chambel Leitão, M. Obermann, and R. Neves. 2009. An advanced modelling tool for simulating complex river systems. *Sci. Total Environ.* 407(8): 3004–3016.
- Tron, I., O. Piquet, and S. Cohuet. 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé: état actuel des connaissances. *Observatoire Régional de Santé de Bretagne*.
- UIPP. 2011. *Rapport d'activité 2010-2011*.

- Vanclooster, M., J. Boesten, M. Trevisan, C.D. Brown, E. Capri, O.M. Eklo, B. Gottesbüren, V. Gouy, and A.M.A. Van der Linden. 2000. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. *Agric. Water Manage.* 44(1-3): 1–19.
- Vazquez-Amabile, G., B.A. Engel, and D.C. Flanagan. 2006. Modeling and risk analysis of nonpoint-source pollution caused by atrazine using SWAT. *Trans. ASABE* 49(3): 667–678.
- Vercraene-Eairmal, M., B. Lauga, S. Saint Laurent, N. Mazzella, S. Boutry, M. Simon, S. Karama, F. Delmas, and R. Duran. 2010. Diuron biotransformation and its effects on biofilm bacterial community structure. *Chemosphere* 81(7): 837–843.
- Vinten, A., and S.M. Dunn. 2001. Assessing the effects of land use on temporal change in well water quality in a designated nitrate vulnerable zone. *Sci. Total Environ.* 265: 253–268.
- Walker, A., E.G. Cotterill, and S.J. Welch. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.* 29(4): 281–287.
- Walker, A., and R.L. Zimdahl. 1981. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. *Weed Res.* 21(6): 255–265.
- Walling, D.E., and B.W. Webb. 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin* 16: 488–492.
- Warren, N., I.J. Allan, J.E. Carter, W.A. House, and A. Parker. 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review. *Appl. Geochem.* 18(2): 159–194.
- Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *J. Environ. Qual.* 7: 459–472.
- Wauchope, R.D., T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W. Augustijn-Beckers, and J.P. Burt. 1992. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1–155.
- Weber, J.B., R.L. Warren, L.R. Swain, and F.H. Yelverton. 2007. Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicide mobility in field lysimeters. *Crop Prot.* 26(3): 299–311.
- Weber, J.B., G.G. Wilkerson, and C.F. Reinhardt. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere* 55: 157–166.
- WHO. 2008. Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed. World Health Organization, Geneva.
- Williams, J.R. 1975. Sediment routing for agricultural watersheds. *Water Resources Bulletin* 11(5): 965–974.

- Williams, J.R. 1990. The erosion-productivity impact calculator (EPIC) model: A case history. *Philosophical Transactions: Biological Sciences* 329(1255): 421–428.
- Williams, J.R., and R.W. Hann. 1978. Optimal operation of large agricultural watersheds with water quality constraints. Texas Water Resources Institute, Texas A&M Univ.
- Worrall, F., A. Parker, J.E. Rae, and A.C. Johnson. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.* 28(2): 595–604.
- Wu, Q., G. Riise, H. Lundekvam, J. Mulder, and L. Haugen. 2004. Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. *Environmental geochemistry and health* 26(2): 295–302.
- Xu, F., X.M. Liang, F. Su, Q. Zhang, B.C. Lin, W.Z. Wu, A. Yediler, and A. Kettrup. 1999. A column method for determination of soil organic partition coefficients of eight pesticides. *Chemosphere* 39(5): 787–794.
- Yan, M., and R. Kahawita. 2000. Modelling the fate of pollutant in overland flow. *Wat. Res.* 34(13): 3335–3344.
- Zalidis, G., S. Stamatiadis, V. Takavakoglou, K. Eskridge, and N. Misopolinos. 2002. Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. *Agric. Ecosyst. Environ.* 88(2): 137–146.
- Zeiger, M., and N. Fohrer. 2009. Impact of organic farming systems on runoff formation processes—A long-term sequential rainfall experiment. *Soil Tillage Res.* 102(1): 45–54.
- Zhang, X., and M. Zhang. 2011. Modeling effectiveness of agricultural BMPs to reduce sediment load and organophosphate pesticides in surface runoff. *Sci. Total Environ.* 409: 1949–1958.
- Zhou, Q., P.S. Mikkelsen, K. Halsnaes, and K. Arnbjerg-Nielsen. 2012. Framework for economic pluvial flood risk assessment considering climate change effects and adaptation benefits. *J. Hydrol.* 414-415: 539–549.

Annexes

Annexe 1 : itinéraires techniques détaillés issus des enquêtes menées dans le cadre du projet européen Aguaflash

En zone de piedmont :

OATY=WWHY=CORY

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	10	15	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
2	4	1	Plant/begin. growing season	Maïs		
2	4	1	Fertilizer	33-00-00	121	kg/ha
2	4	5	pesticide	S-Met (Camix)	1.5	kg/ha
2	4	5	pesticide	Aclonifen (Lagon)	0.5	kg/ha
2	4	20	Fertilizer	Dairy Fresh manure	10	ton/ha
2	5	5	Fertilizer	33-00-00	424	kg/ha
2	7	1	irrigation		30	mm
2	7	10	irrigation		30	mm
2	7	20	irrigation		30	mm
2	8	1	irrigation		30	mm
2	8	10	irrigation		30	mm
2	8	20	irrigation		30	mm
2	11	15	Harvest and kill operation			
2	11	20	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
2	11	22	Tillage	Harrow		
2	11	25	Plant/begin. growing season	Blé		
2	11	25	pesticide	chlortoluron		
3	1	25	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
3	2	1	pesticide	Absolu		
3	2	20	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
3	3	30	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
			pesticide	Density	2/3dose	
3	7	1	Harvest and kill operation			
3	7	25	Tillage	Cover crop		
3	11	1	Plant/begin. growing season	Orge		
3	11	15	pesticide	Quetzal		
4	1	25	Fertilizer	elem-N	50	kg/ha
4	3	10	Fertilizer	elem-N	50	kg/ha
4	4	1	pesticide	Mextra		
4			pesticide	density	2/3dose	
4	7	1	Harvest and kill operation			

PRTY

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	7	25	Tillage	Cover crop		
1	11	5	Tillage	Harrow		
1	11	10	Plant/begin. growing season	Luz/Dact/Fét/RG=past		
2	2	5	Fertilizer	elem-N	60	kg/ha
2	3	15	Grazing		240	days
2	10	31	Kill/end of growing season			
2	11	10	Plant/begin. growing season	Luz/Dact/Fét/RG=past		
2	2	5	Fertilizer	elem-N	60	kg/ha

3	3	15	Grazing		240	days
3	10	31	Kill/end of growing season			
3	11	10	Plant/begin. growing season	Luz/Dact/Fét/RG=past		
4	2	5	Fertilizer	elem-N	60	kg/ha
4	3	15	Grazing		240	days
4	10	31	Kill/end of growing season			
4	11	10	Plant/begin. growing season	Luz/Dact/Fét/RG=past		
5	2	5	Fertilizer	elem-N	60	kg/ha
5	3	15	Grazing		240	days
5	10	31	Kill/end of growing season			
5	11	10	Plant/begin. growing season	Luz/Dact/Fét/RG=past		
6	2	5	Fertilizer	elem-N	60	kg/ha
6	3	15	Grazing		240	days
6	10	31	Kill/end of growing season			
6	11	20	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
6	11	22	Tillage	Harrow		
6	11	25	Plant/begin. growing season	Blé		
6	11	25	pesticide	chlorotoluron		
7	1	25	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
7	2	1	pesticide	Absolu		
7	2	20	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
7	3	30	Fertilizer	33-00-00	151	kg/ha
			pesticide	density	2/3dose	
7	7	1	Harvest and kill operation			

PRPY=PRPX=PRTX

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	1	1	Plant/begin. growing season	Past		
1	3	1	Fertilizer	46-00-00	100	kg/ha
1	3	15	Grazing		240	days
1	12	31	Kill/end of growing season			

En zone de coteaux :

WWHX=SUNX

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
2	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
2	2	15	pesticide	Hussar		
2	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
2	6	1	pesticide	Comet		
2	6	1	pesticide	Player		
2	7	10	Harvest and kill operation			
2	9	8	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
3	4	1	Tillage	Harrow		
3	4	15	Plant/begin. growing season	Tournesol		
3	4	15	Fertilizer	14-08-20	300	kg/ha
				Aclonifen		
3	4	20	pesticide	(Challenge)	2.7	kg/ha
3			pesticide	antilmace		
3	8	25	Harvest and kill operation			

CANX

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
2	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
2	2	15	pesticide	hussar		
2	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
2	6	1	pesticide	comet		
2	6	1	pesticide	player		
2	7	10	Harvest and kill operation			
2	9	8	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
3	4	1	Tillage	Harrow		
3	4	15	Plant/begin. growing season	Tournesol		
3	4	15	Fertilizer	14-8-20	300	kg/ha
				Aclonifen		
3	4	20	pesticide	(Challenge)	2.7	kg/ha
3			pesticide	antilmace		
3	8	25	Harvest and kill operation			
4	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
4	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
4	2	15	pesticide	hussar		
4	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
4	6	1	pesticide	comet		
4	6	1	pesticide	player		
4	7	10	Harvest and kill operation			
4	7	25	Tillage	Cover crop		
4			Tillage	Harrow		
4	9	10	Plant/begin. growing season	Colza		
4	9	15	pesticide	Noval		
4	10	15	pesticide	Karate zéon		
4	12	25	pesticide	Decis		
5	2	1	Fertilizer	15-30-00	250	kg/ha
5	3	1	pesticide	Karate open		

5 7 1 Harvest and kill operation

SOYX

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
2	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
2	2	15	pesticide	hussar		
2	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
2	6	1	pesticide	comet		
2	6	1	pesticide	player		
2	7	10	Harvest and kill operation			
3	5	1	Plant/begin. growing season	Soja		
			pesticide	Ronstar	3L	
4	10	1	Harvest and kill operation			
4	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
4	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
4	2	15	pesticide	hussar		
4	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
4	6	1	pesticide	comet		
4	6	1	pesticide	player		
4	7	10	Harvest and kill operation			
4	7	25	Tillage	Cover crop		
4			Tillage	Harrow		
4	9	10	Plant/begin. growing season	Colza		
4	9	15	pesticide	Noval		
4	10	15	pesticide	Karate zéon		
4	12	25	pesticide	Decis		
5	2	1	Fertilizer	15-30-00	250	kg/ha
5	3	1	pesticide	Karate open		
5	7	1	Harvest and kill operation			

OATX

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	11	1	Plant/begin. growing season	AvOrTr		
2	2	15	Fertilizer	33-00-00	150	kg/ha
2	3	1	Fertilizer	33-00-00	150	kg/ha
2	6	25	Harvest and kill operation			
2	9	8	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
3	4	1	Tillage	Harrow		
3	4	15	Plant/begin. growing season	Tournesol		
3	4	15	Fertilizer	14-08-20	300	kg/ha
				Aclonifen		
3	4	20	pesticide	(Challenge)	2.7	kg/ha
3			pesticide	antilmace		
3	8	25	Harvest and kill operation			

PRTX=PRPX CF: PRPY

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	1	1	Plant/begin. growing season	Past		
1	3	1	Fertilizer	Urea	100	kg/ha
1	3	15	Grazing		240	days
1	12	31	Kill/end of growing season			

En zone de plaine :

CORZ=WWHZ(=SUNZ)

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	7	25	Tillage	Cover crop		
1	10	1	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
2	1	31	Tillage	Harrow		
2	4	1	Plant/begin. growing season	Maïs		
2	4	1	Fertilizer	18-46-00	150	kg/ha
2	4	7	pesticide	S-Met (Camix)	1.5	kg/ha
2	4	7	pesticide	Aclonifen (Lagon)	0.5	kg/ha
2	6	7	Fertilizer	46-00-00	435	kg/ha
2	6	15	pesticide	dimilin	0.8 l/ha	
2	7	1	irrigation		30	mm
2	7	10	irrigation		30	mm
2	7	20	irrigation		30	mm
2	8	1	irrigation		30	mm
2	8	10	irrigation		30	mm
2	8	20	irrigation		30	mm
2	9	1	irrigation		30	mm
2	9	10	irrigation		30	mm
2	10	15	harvest			
2	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
3	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
3	2	15	pesticide	hussar		
3	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
3	6	1	pesticide	comet		
3	6	1	pesticide	player		
3	7	10	harvest			
3	9	8	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
4	4	1	Tillage	Harrow		
4	4	15	Plant/begin. growing season	Tournesol		
4	4	15	Fertilizer	14-08-20	300	kg/ha
4	4	20	pesticide	Aclonifen (Challenge)	2.7	kg/ha
4			pesticide	antilmace		
4	8	25	harvest			
4	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
5	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
5	2	15	pesticide	hussar		
5	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
5	6	1	pesticide	comet		
5	6	1	pesticide	player		
5	7	10	harvest			

SOYZ

YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	7	25	Tillage	Cover crop		
1	10	1	Tillage	Generic Fall Plowing Operation		
2	1	31	Tillage	Harrow		
2	4	1	Plant/begin. growing season	Maïs		
2	4	1	Fertilizer	18-46-00	150	kg/ha

2	4	7	pesticide	S-Met (Camix)	1.5	kg/ha
2	4	7	pesticide	Aclonifen (Lagon)	0.5	kg/ha
2	6	7	Fertilizer	46-00-00	435	kg/ha
2	6	15	pesticide	dimilin	0.8 l/ha	
2	7	1	irrigation		30	mm
2	7	10	irrigation		30	mm
2	7	20	irrigation		30	mm
2	8	1	irrigation		30	mm
2	8	10	irrigation		30	mm
2	8	20	irrigation		30	mm
2	9	1	irrigation		30	mm
2	9	10	irrigation		30	mm
2	10	15	Harvest and kill operation			
2	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
3	1	25	Fertilizer	15-30-00	200	kg/ha
3	2	15	pesticide	hussar		
3	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
3	6	1	pesticide	comet		
3	6	1	pesticide	player		
3	7	10	Harvest and kill operation			
3	7	15	Tillage	Cover crop		
3	7	20	Tillage	Harrow		
3	5	1	Plant/begin. growing season	Soja		
			pesticide	Ronstar	3L	
4	10	1	Harvest and kill operation			
4	11	1	Plant/begin. growing season	Blé		
5	1	25	Fertilizer	15-30-0	200	kg/ha
5	2	15	pesticide	hussar		
5	3	10	Fertilizer	33-00-00	200	kg/ha
5	6	1	pesticide	comet		
5	6	1	pesticide	player		
5	7	10	Harvest and kill operation			
PRPZ						
YEAR	MOIS	JOUR	OP	TYPE	QTE	
1	1	1	Plant/begin. growing season	Past		
1	2	15	Fertilizer	15-15-15	300	kg/ha
1	6	1	Harvest only operation			
1	12	31	Kill/end of growing season			

Annexe 2 : récapitulatif de la valorisation des travaux de thèse

Les travaux de cette thèse ont donné lieu à des publications et à des présentations dans des conférences internationales :

ARTICLES :

- Boithias, L., S. Sauvage, L. Taghavi, G. Merlina, J.L. Probst, and J.M. Sánchez Pérez, (2011), Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods, *Journal of Hazardous Materials*, 196:210-219
- Boithias, L., R. Srinivasan, S. Sauvage, and J.-M. Sánchez-Pérez, (Accepté), Daily nitrate losses: implication on long term river quality in an intensive agricultural catchment (south-western France). *Journal of Environmental Quality*.
- Boithias, L., et al., (en préparation), Assessment of pesticide application date shifts on surface water contamination during floods using the SWAT model in the Save catchment (south-western France), *Agricultural Water Management*.
- Boithias, L., et al., (en préparation), Improving the pesticide partition coefficient K_d in rivers for modelling purpose: case of an agricultural catchment in south-western France, *Water Research*.

CONFÉRENCES :

- Boithias, L., S. Sauvage, S. Jean, F. Macary, O. Leccia, J.-L. Probst, G. Merlina, R. Srinivasan, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Modeling pesticide fluxes during highflow events in an intensive agricultural catchment: the Save River (Southwestern France) case study. *In Book of Abstracts, 2011 SWAT Conference, June 15-17. Toledo (présentation orale)*.
- Boithias, L., L. Taghavi, C. Oeurng, T. Polard, S. Ferrant, S. Jean, J.-L. Probst, G. Merlina, S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2010. Modeling pesticide transfer during flood events in an agricultural catchment using the SWAT model. *In Geophysical Research Abstracts, 2010 EGU General Assembly, May 3-7. Wien (poster)*.
- Cerro, I., I. Antigüedad, L. Boithias, F. Macary, O. Leccia, S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Assessment the pollutant transport with SWAT model, in an agricultural watershed dominated by an alluvial aquifer. *In Book of Abstracts, 2011 SWAT Conference, June 15-17. Toledo*.
- Meaurio, M., A. Zabaleta, I. Antigüedad, L. Boithias, S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Application of SWAT model to evaluate the impacts on water resources of some

- climatic scenarios in a catchment of the Basque Country. *In Book of Abstracts, 2011 SWAT Conference, June 15-17. Toledo.*
- Sorando, R., F.A. Comin, N. Darwiche, C. Pedrocchi, D. Brito, L. Boithias, F. Macary, O. Leccia, S. Sauvage, and J.M. Sánchez-Pérez. 2011. Modeling the pollutant dynamic in an intensive irrigation agricultural watershed of a semi-arid zone: the Flumen River in Northeastern Spain. *In Book of Abstracts, 2011 SWAT Conference, June 15-17. Toledo.*
- Boithias, L., et al. (en préparation). Assessment of pesticide application date shifts on surface water contamination during floods using the SWAT model in the Save catchment (south-western France). *In Book of Abstracts, 2012 SWAT Conference, June 16-20. New Delhi (présentation orale).*
- Boithias, L., et al. (en préparation). Improving modelling of dissolved and particulate pesticides transport in rivers using the SWAT model in an agricultural catchment. *In Book of Abstracts, 2012 SWAT Conference, June 16-20. New Delhi (présentation orale).*