



**HAL**  
open science

# Caractérisation du devenir des produits phytosanitaires dans les sols volcaniques antillais : application à l'évaluation du risque de contamination des eaux

Pauline Campan

## ► To cite this version:

Pauline Campan. Caractérisation du devenir des produits phytosanitaires dans les sols volcaniques antillais : application à l'évaluation du risque de contamination des eaux. Hydrologie. Montpellier SupAgro, 2022. Français. NNT : 2022NSAM0034 . tel-04368483

**HAL Id: tel-04368483**

**<https://theses.hal.science/tel-04368483>**

Submitted on 1 Jan 2024

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

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

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR  
DE L'INSTITUT AGRO MONTPELLIER  
ET DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER**

**En Sciences de l'Eau**

**École doctorale GAIA – Biodiversité, Agriculture, Alimentation, Environnement, Terre, Eau**

**Portée par**

**Unité mixte de recherche LISAH**

**Caractérisation du devenir des produits  
phytosanitaires dans les sols volcaniques antillais :  
application à l'évaluation du risque de contamination  
des eaux.**

**Présentée par Pauline CAMPAN**

**Le 29 novembre 2022**

**Sous la direction de Marc VOLTZ**

**Et co-encadrement d'Anatja SAMOUELIAN et David CREVOISIER**

**Devant le jury composé de**

**Céline DUWIG, Chargée de Recherche, UMR IGE**

**Pierre BENOIT, Directeur de Recherche, UMR ECOSYS**

**Patrick LACHASSAGNE, Directeur de Recherche, UMR HSM**

**Antoine RICHARD, Ingénieur de Recherche, UR ASTRO**

**Anatja SAMOUELIAN, Chargée de Recherche, UMR LISAH**

**David CREVOISIER, Ingénieur de Recherche, UMR LISAH**

**Emilie FARAMA, ANSES**

**Marc VOLTZ, Directeur de Recherche, UMR LISAH**

**Rapporteure**

**Rapporteur**

**Président du jury**

**Examineur**

**Examinatrice**

**Invité**

**Invitée**

**Directeur de thèse**



**UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER**









“Medicine, law, business, engineering : these are noble pursuits and necessary to sustain life.

But poetry, beauty, romance, love...

These are what we stay alive for.”

*Dead Poets Society, John Keating (1989)*

*À Bacchus*









## Avant-propos

Cette thèse a été réalisée de novembre 2018 à novembre 2022 au sein de l'UMR LISAH, sous la direction de Marc Voltz et l'encadrement d'Anatja Samouelian et David Crevoisier. Cette thèse a été financée en grande partie par un contrat doctoral de l'Institut Agro. Des compléments de financement ont été apportés par la région Guadeloupe et le fonds européen de développement régional (FEDER) à travers le projet RIVAGE (InnoVer en Agroécologie pour Gérer, préserver et restaurer la qualité Environnementale du territoire, subvention 410-00160). Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet des publications et communications scientifiques suivantes :

- Publications dans des revues à comité de lecture :

**Campan P**, Samouelian A, Voltz M (2022) Evaluation of temperature corrections for pesticide half-lives in tropical and temperate soils, *Environmental Science and Pollution Research* (Accepted on 07/10/2022).

**Campan P**, Samouelian A, Richard A, Négro S, Lagacherie M, Voltz M (2023) Variation of sorption processes of pesticides on a sequence of tropical volcanic ash soils (In preparation).

- Communications dans des congrès :

**Campan P**, Samouelian A, Crevoisier D, Voltz M (2019) Evaluation d'une méthodologie d'estimation du risque de contamination des eaux en contexte volcanique tropical. Communication orale lors du 49<sup>ème</sup> congrès du Groupe de recherche Français sur les Pesticides, 21 au 24 mai 2019 (Montpellier).

**Campan P**, Crevoisier D, Samouelian A, Boivin A, Duboisset A, Fostier J, Voltz M (2019) Evaluation of a methodology for estimating pesticides water contamination in tropical volcanic context. Poster presentation at the XVI Symposium on Pesticide Chemistry: Advances in risk assessment and management, 3 to 5 September 2019, Piacenza, Italy.

**Campan P**, Samouelian A, Crevoisier D, Duboisset A, Farama E, Fostier J, Voltz M (2019) Evaluation of TROPHY, a modelling approach for assessing the risk of surface and groundwater contamination by pesticides in the French West Indies. Poster presentation at the SETAC Europe 31<sup>st</sup> annual meeting, 3 to 6 may 2021 (online).

**Campan P**, Samouelian A, Voltz M (2021) Evaluation de la normalisation par la température et l'humidité des demi-vies de pesticides en milieu tropical. Communication orale lors du congrès du Groupe de recherche Français sur les Pesticides, 21 au 27 mai 2021 (en ligne).





## Remerciements

Quatre ans et cinq lettres : MERCI.

Après quatre années ponctuées de hauts, de bas, de joies, de larmes, cette incroyable aventure touche à sa fin. Difficile d'écrire ces remerciements tant ces années de thèse ont été intenses et riches en émotions.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Marc Voltz, pour sa confiance, sa rigueur, ses conseils toujours avisés et le savoir qu'il a su me transmettre au cours de ces quelques années. Merci également à mon encadrante, Anatja Samouelian, pour ses connaissances, sa disponibilité et sa bienveillance. Je remercie également David Crevoisier, pour son aide précieuse, sa patience pour répondre à chacune de mes questions (et Dieu sait qu'elles ont été nombreuses !) et tout le travail acharné qu'il fournit pour le développement de l'outil de modélisation. Sacré travail d'équipe !

J'en profite également pour remercier l'ensemble des membres de mon comité de suivi pour avoir pris le temps d'échanger sur mes travaux, et dont l'aide m'a été précieuse. J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse et plus particulièrement à mes deux rapporteurs, Céline Duwig et Pierre Benoit, pour avoir pris le temps d'évaluer mon travail.

Mes remerciements se tournent vers l'ensemble du personnel de l'UR ASTRO de Guadeloupe pour leur implication sur le terrain et pour l'acquisition des données nécessaires au bon déroulement de cette thèse, que j'ai eu la chance de rencontrer sous le soleil guadeloupéen lors d'une mission de terrain préalable à la thèse. Une pensée particulière pour Antoine Richard, dont la gentillesse et les connaissances du milieu volcanique tropical m'ont été précieuses.

Après ces plus de quatre années passées au sein de l'UMR LISAH (car il y a aussi eu un stage avant la thèse !), je remercie l'ensemble du personnel pour leur accueil chaleureux et les échanges que nous avons pu avoir. Un clin d'œil à Laurent, Fabrice et Jean-Stéphane pour votre aide ponctuelle mais précieuse. Une pensée particulière pour l'ensemble du pôle administratif, pour m'avoir accueillie avec une bienveillance remarquable alors que je n'étais qu'un bébé stagiaire et pour m'avoir aiguillée dans les rouages de l'administration au cours de ma présence au sein du laboratoire.

Un remerciement particulier pour Sandrine et Manon du pôle expérimental pour m'avoir guidée et épaulée lors des expérimentations au laboratoire.

Que seraient ces remerciements sans évoquer la « PhD team » du labo ! Le meilleur des soutiens ! Merci aux anciens, Quentin, Bruce, pour les parties de fléchettes du fameux bureaux 217 (même si je l'admets ma mauvaise foi m'a rattrapé). Merci Quentin de m'avoir prouvée que cette aventure avait une fin un jour ! Bruce un grand merci pour ta relecture parfaite (et pas du chapitre le plus agréable !) Merci Sebas pour ton accent colombien qui a égayé un peu plus mes journées et pour ton aide précieuse, qui m'a évité un nombre considérable d'heures de code ! Merci Guigui pour nos échanges toujours passionnants, ton aide et ton soutien au travers des méandres de WATSFAR. Merci pour les ppt « Mexico Olé » et longue vie à AI ! Retour de la tranquillité, je ne serais plus là pour râler !

Un énorme merci à mes girls ! Manon mon acolyte de potins et de pause-café, merci pour ta présence et tous les bons moments partagés. Une pensée particulière pour Mariem, avec qui l'aventure a commencé il y a cinq ans déjà. Merci pour tous ces bons moments, ton soutien infaillible et ta bienveillance de chaque instant. Mariem, ma co-bureau du premier au dernier jour ! On aura tout fait ensemble (bon certes à un détail près !) Merci pour m'avoir supportée toutes ces années durant, dans les bons comme les moments plus difficiles ! Ton soutien a été incroyable ! Cette aventure n'aurait pas eu la même saveur sans vous tous !

Je remercie chaleureusement mes acolytes de thèse à distance, Laly et Léonie, dont le soutien aura toujours été présent malgré les kilomètres qui nous séparent. Léonie je garderai longtemps en mémoire nos retrouvailles lors de ta soutenance ! Laly à très vite !

Je ne pourrais poursuivre ces remerciements sans une pensée pour Mégane. Merci pour ton soutien, même dans les moments les plus intenses où je n'ai pas toujours su être présente. Te savoir à mes côtés m'a suffi pour avancer. A notre amitié !

Une pensée pour mes deux petites loutres, Alex et Laure, dont les sourires et la bienveillance m'auront épaulée au quotidien. Merci pour ces instants de déconnexion partagés ! Grâce à vous j'ai pu lancer les dernières simulations sous une yourte à 4 h du mat' au milieu de la pampa ! Notre connexion incroyable m'a portée de la meilleure façon au cours de cette dernière année !

Et comme on dit le meilleur pour la fin ! Un énorme merci à toute l'équipe de Crossfit Clapiers ! J'ai débarqué sortie de nulle part en septembre 2018, synchronicité parfaite avec le début de cette thèse (rien ne se fait au hasard). J'ai trouvé à vos côtés une deuxième famille comme jamais j'aurais pu en rêver ! Merci à chacun d'entre vous pour vos sourires et votre présence qui ont su égayer chacune de mes journées et me donner la force d'avancer ! Vous faites tous partie de cet accomplissement et je mesure la chance incroyable d'avoir une telle communauté à mes côtés ! Vous pouvez être fiers de nous !

Luc, que dire... Merci pour tout ! De coach de Crossfit à véritable mentor ! Merci pour ton soutien, ta sagesse et ta présence. Ton aura incroyable suffit à guider chacun d'entre nous. Merci la vie de m'avoir permis de croiser ta route et de me faire grandir chaque jour grâce à tout ce que tu entreprends. L'aventure ne fait que commencer !

Fred, Adrien... Les mots me manquent ! De simples mots sur un bout de papier ne seront jamais assez forts pour exprimer tout l'amour que j'ai pour vous. Un coup de foudre amical comme l'on en vit qu'un dans la vie ! Merci pour votre soutien au-delà de l'imaginable. Toujours présents pour me changer les idées, recharger mes batteries et trouver les mots justes pour me rebooster quand il le fallait ! Merci pour tous ces moments partagés, plus forts les uns que les autres. La suite promet d'être encore plus belle ! Mes piliers, je vous aime.

Je terminerais ces remerciements par les deux personnes sans qui rien de tout cela n'aurait pu arriver ! Papa, Maman merci pour tout du fond du cœur ! Il vous aura fallu attendre 27 ans pour l'entendre : je vous aime ! Et merci pour vos yeux de relecteurs affutés !

Une dernière pensée et non des moindres vers ceux pour qui je me bats chaque jour de ma vie : Bacchus, Minet, Flocon mes raisons de vivre ! Je vous dois tout ! Le meilleur soutien que je puisse rêver d'avoir, mes inspirations du quotidien ! Merci d'exister !

Enfin, une petite pensée pour tous les litres de café ingurgités, à qui je dois en grande partie le travail accompli !

PhD  
(noun)

The longest and shortest time of your life.

Moments of frustration, fatigue, tears,

Anger and heartbreak. Also, excitement,

Astonishment, joy, friendship, wonder and accomplishment.

@alittlebitmeg



## Résumé

Les Départements et Régions d'Outre-Mer, et plus particulièrement les Antilles françaises, sont aujourd'hui grandement touchés par la pollution des eaux de surface et souterraines par l'usage agricole des produits phytosanitaires (PP). Les agropédosystèmes volcaniques tropicaux sont des situations à risque du fait de cultures intensives (banane et canne à sucre), et des conditions du milieu favorisant la dispersion des PP après épandage (sols très perméables, pluviométrie élevée). L'évaluation des risques de contamination des eaux par les PP aux Antilles souffre de deux limites importantes : i) l'impact de la pédologie spécifique (forte teneur en matière organique et cortège minéralogique particulier) des sols volcaniques antillais sur les propriétés de sorption et de dégradation des PP est peu connu, ii) les procédures d'évaluation du risque en cours aux plans européen et national se basent sur des démarches calibrées exclusivement sur des situations agropédoclimatiques d'Europe continentale, très différentes de celles présentes aux Antilles.

Le travail mené durant cette thèse a visé i) à l'acquisition de connaissances sur les processus de dégradation et de rétention des pesticides dans les sols volcaniques tropicaux, et ii) à l'évaluation d'un outil d'évaluation des risques de contamination des eaux, TROPHY, développé par l'UMR LISAH, afin de considérer de manière ad hoc les mécanismes de transfert d'eaux et de solutés et les situations agropédoclimatiques typiques du milieu antillais. Pour répondre à ces objectifs, des expérimentations ont été menées au laboratoire sur la climatoséquence andosol/nitisol/ferralsol, des données, issues de la littérature et d'études de flux de pesticides menées dans des travaux antérieurs sur le site d'étude, ont été mobilisées.

Les principaux résultats sont triples. Premièrement, une étude de la littérature tropicale la plus exhaustive possible a montré que le formalisme de dépendance des durées de demi-vie des PP à la température, actuellement utilisé dans les outils d'évaluation du risque au niveau européen et établi pour une gamme de températures caractéristiques du contexte tempéré, n'est pas adapté aux températures supérieures à 20 °C prévalant sous climat tropical. La diminution des DT50 au-dessus de 20 °C est plus faible que celle prédite par le formalisme classique. Deuxièmement, des expérimentations en batch ont confirmé que les sols volcaniques, à charges variables et à la minéralogie spécifique, présentent une sorption des PP plus élevée que les situations tempérées. Selon les molécules concernées, la teneur en carbone organique et le pH du sol sont des facteurs explicatifs de la variabilité de rétention entre sols. Le chaulage, fréquent sur les sols volcaniques acides, diminue nettement la rétention des molécules ioniques et devrait être considéré pour



l'analyse du devenir des PP dans ces sols. Enfin, l'évaluation de l'outil d'estimation du risque TROPHY a conduit à apporter des améliorations à l'outil et à cerner ses capacités. La période de simulation a été rallongée à 50 ans afin de considérer la variabilité du climat tropical se produisant lors des cycles culturaux et la représentation du ruissellement a été améliorée. Le caractère protecteur des estimations du risque menées avec TROPHY a été confirmé à l'échelle parcellaire et des pistes d'ajustement ont été identifiées pour l'estimation du risque à l'échelle des eaux de rivière. Le scénario nitisol est à privilégier pour une première évaluation du risque de contamination par les PP car il s'est avéré protecteur pour l'ensemble des compartiments aquatiques considérés.

Les travaux conduits au cours de cette thèse ont donc permis d'améliorer les connaissances sur le devenir des PP en milieu volcanique tropical, confirmant la nécessité d'adapter la procédure d'évaluation du risque de contamination des eaux dans ce contexte, et de valider un nouvel outil, TROPHY, dédié à l'évaluation du risque en milieu volcanique tropical.

**Mots clés** : pesticide, sorption, dégradation, sol volcanique tropical, modélisation, scénario agropédoclimatique.

## Abstract

The Overseas Departments and Regions of France (DROM), and more particularly the French West Indies, are now greatly affected by surface and groundwater pollution by the agricultural use of plant protection products (PP). Tropical volcanic agropedosystems are at risk due to intensive crops (banana and sugarcane), and environmental conditions that favour the dispersion of PP after spreading (very permeable soils, high rainfall). The assessment of the risks of water contamination by PP in the French West Indies suffers from two major limitations : i) the impact of the specific pedology (high organic matter content and particular mineralogical procession) of West Indian volcanic soils on the sorption and degradation properties of PP is not well known, ii) the risk assessment procedures underway at the European and national levels are based on approaches calibrated exclusively on continental European agropedoclimatic situations, which are very different from the ones present in the French West Indies.

The work carried out during this thesis aimed i) at acquiring knowledge on pesticide degradation and retention processes in tropical volcanic soils, and ii) at evaluating a water contamination risk assessment tool, TROPHY, developed by the UMR LISAH, in order to consider, in an ad hoc manner, water and solute transfer mechanisms and agropedoclimatic situations typical of the West Indian environment. To meet these objectives, experiments were conducted in the laboratory on the climatosequence andosol/nitisol/ferralsol, data from the literature and from pesticide flux studies conducted in previous work on the study site were mobilised.

The main results are threefold. Firstly, a study of the most exhaustive tropical literature possible showed that the formalism for the dependence of PP half-lives on soil temperature, currently used in European contamination risk assessment tools and established for a range of temperatures characteristic of the temperate context, is not adapted to the temperatures above 20 °C prevailing in tropical climates. The decrease of DT50 above 20 °C is lower than predicted by the classical formalism. Secondly, batch experiments confirmed that volcanic soils, with variable charges and specific mineralogy, show a higher sorption of PP than temperate situations. Depending on the molecules concerned, the organic carbon content and the soil pH are explanatory factors for the variability of retention between soils. Liming, which is common in acidic volcanic soils, clearly decreases the retention of ionic molecules and should be considered for the analysis of the fate of PP in these soils. Finally, the evaluation of the TROPHY risk estimation tool led to improvements in the tool and to the identification of its capabilities. The simulation

period was extended to 50 years in order to take into account the variability of the tropical climate occurring during crop cycles and the representation of runoff was improved. The protective character of the risk estimates carried out with TROPHY was confirmed at the plot scale and adjustment paths were identified for the estimation of risk at the river water scale. The nitisol scenario is to be preferred for an initial assessment of the risk of CP contamination, as it proved to be protective for all the aquatic compartments considered.

Works carried out during this thesis had therefore improve knowledge of the fate of PP in tropical volcanic environment, confirming the need to adapt the procedure for assessing the risk of water contamination in this particular context, and to validate a new tool, TROPHY, dedicated to assessing the risk in tropical volcanic environment.

**Key words** : pesticide, sorption, degradation, tropical volcanic soil, modelling, agropedoclimatic scenario.

## Table des matières

<b>Avant-propos</b> .....	9
<b>Remerciements</b> .....	11
<b>Résumé</b> .....	15
<b>Abstract</b> .....	17
<b>Liste des figures</b> .....	23
<b>Liste des tableaux</b> .....	25
<b>Liste des abréviations et acronymes</b> .....	27
<b>Introduction générale</b> .....	31
<b>Partie I. Positionnement scientifique et contexte de l'étude</b> .....	35
<b>Chapitre 1. Etat des connaissances et positionnement scientifique</b> .....	37
I. Caractéristiques spécifiques au milieu volcanique tropical : cas d'étude de l'île de Basse-Terre (Guadeloupe).....	39
I.1. Le contexte général guadeloupéen.....	39
I.2. Le climat.....	40
I.3. Les sols.....	43
I.3.1. Pédogenèse et diversité des sols guadeloupéens.....	43
I.3.2. Les andosols .....	44
I.3.3. Les nitisols.....	47
I.3.4. Les ferralsols.....	47
I.3.5. Comparaison des principales caractéristiques des sols volcaniques tropicaux de l'île de Basse-Terre .....	48
I.4. Les cultures .....	49
I.4.1. Canne à sucre.....	49
I.4.2. Banane.....	51
I.5. Les processus hydriques spécifiques .....	54
I.5.1. Bilan hydrologique .....	54
I.5.2. Interception de la pluie par la canopée et « stemflow » .....	54
II. Devenir des PP en milieu volcanique tropical .....	55
II.1. La sorption .....	55
II.2. La dégradation.....	58
II.3. La volatilisation .....	61
II.4. Les transferts de soluté par percolation et ruissellement.....	61

---

III.	Présentation des données disponibles .....	63
III.1.	Données disponibles à l'échelle parcellaire.....	63
III.1.1.	Localisation géographique et caractéristiques principales des parcelles guadeloupéennes .....	63
III.1.2.	Choix des matières actives .....	66
III.1.3.	Propriétés physico-chimiques des matières actives .....	66
III.1.4.	Doses appliquées .....	70
III.1.5.	Description du dispositif expérimental.....	70
III.1.6.	Bilan des données acquises à l'échelle parcellaire .....	73
III.2.	Données disponibles en rivière (Andrieux et al., 2014) .....	76
IV.	Questions de recherche et démarche générale .....	80
V.	Plan de thèse.....	82
 <b>Partie II. Estimation des propriétés physico-chimiques des molécules en contexte volcanique tropical</b> .....		87
<b>Chapitre 2. Estimation de la persistance des matières actives dans les sols tropicaux</b> .....		89
I.	Persistance des produits phytosanitaires : définitions (d'après Inra – Cemagref, 2011) .....	91
II.	Évaluation de la correction de température sur la DT50 des pesticides dans les sols tropicaux et tempérés.....	93
II. 1.	Introduction .....	95
II.2.	Materials and methods.....	97
II.2.1.	DT50 database compilation .....	97
II.2.2.	Normalization of DT50 values with compound reference values.....	99
II.2.3.	Temperature correction models for DT50.....	100
II.2.4.	Model implementation.....	101
II.2.5.	Model performance assessment.....	103
II. 3.	Results .....	104
II.3.1.	Overview of the database characteristics .....	104
II.3.2.	Evaluation of DT50 temperature correction models.....	105
II.4.	Discussion.....	108
II.5.	Conclusions.....	111
III.	Analyse des DT50 de dissipation des MA à partir des suivis expérimentaux.....	112
III.1.	Méthodologie de détermination des DT50 à partir des mesures expérimentales .....	112
III.1.1.	Estimation des concentrations initiales des cinétiques de dissipation .....	112
III.1.2.	Ajustement des cinétiques de dissipation.....	113
III.2.	Résultats et discussion .....	116
III.2.1.	Evolution temporelle des concentrations et dynamique de transfert .....	116
III.2.2.	Variabilité des DT50 de dissipation .....	117
III.2.3.	Comparaison des DT50 avec les données de la littérature.....	123

<b>Chapitre 3. Détermination des paramètres de sorption dans les sols volcaniques tropicaux</b> .....	131
I. Mécanismes de l'adsorption des produits phytosanitaires dans le sol : définitions .....	133
II. Détermination des coefficients d'adsorption et désorption au laboratoire en contexte volcanique tropical .....	134
II. 1. Introduction .....	135
II. 2. Matériel et méthode.....	137
II.2.1. Sols, échantillonnages et analyses des propriétés pédologiques .....	137
II.2.2. Pesticides.....	139
II.2.3. Détermination des isothermes d'adsorption/désorption .....	141
II.2.4. Analyse des données.....	143
II. 3. Résultats.....	143
II.3.1. Propriétés des sols.....	143
II.3.2. Isothermes d'adsorption et désorption .....	145
II. 4. Discussion.....	151
II.4.1. Principaux facteurs influençant les mécanismes de rétention.....	151
II.4.2. Comment prédire l'adsorption sur la séquence de sols ? .....	153
II.4.3. Mobilité des molécules sur la séquence de sols.....	154
II. 5. Conclusion .....	155
III. Contexte volcanique tropical versus contexte tempéré.....	157
 <b>Conclusion transversale de la partie II : Estimation des propriétés physico-chimiques des molécules en contexte volcanique tropical</b> .....	161
 <b>Partie III. Evaluation du risque de contamination des eaux en contexte volcanique tropical</b> .....	165
<b>Chapitre 4. Amélioration de la démarche de modélisation TROPHY et évaluation du risque de contamination des eaux</b> .....	167
I. Nouvelle méthodologie d'évaluation du risque de contamination des eaux en milieu volcanique tropical : TROPHY.....	169
I.1. Démarche d'évaluation des risques de contamination des eaux par les pesticides à l'échelle de l'UE : l'approche FOCUS.....	169
I.2. Les scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens.....	173
I.2.1. Méthodologie d'élaboration des scénarios .....	173
I.2.2. Caractéristiques agronomiques des scénarios .....	173
I.2.3. Caractéristiques pédologiques et hydrodynamiques des sols des scénarios.....	173
I.2.4. Caractéristiques climatiques des scénarios .....	176
I.3. Description du modèle de transfert d'eau et de soluté : WATSFAR (Voltz et al., 2015).....	177
I.3.1. Géométrie du modèle.....	178
I.3.2. Transfert d'eau à l'échelle parcellaire .....	178

I.3.3. Transferts et devenir des pesticides à l'échelle parcellaire .....	182
I.4. Description du modèle de masse d'eau .....	186
I.5. Fonctionnement et sorties de l'outil TROPHY .....	187
II. Méthodologie d'évaluation et d'application de TROPHY .....	190
II.1. Analyse de cohérence fine sur un ensemble de simulation.....	190
II.2. Evaluation de la performance de TROPHY pour l'estimation des risques de contamination .....	191
II.2.1. Caractéristiques des simulations .....	192
II.2.2. Critères d'évaluation de performance selon les masses d'eau considérées et les données disponibles.....	193
III. Résultats et discussion.....	196
III.1. Principaux résultats de l'analyse de cohérence initiale de WATSFAR .....	196
III.2. Performance de TROPHY pour l'estimation du risque de contamination des eaux .....	199
III.2.1. Les eaux de ruissellement.....	199
III.2.2. Les eaux de percolation à 30 cm de profondeur .....	207
III.2.3. Les eaux de rivière.....	216
III.3. Classement des molécules et sols étudiés en termes de risque de dépassement des normes .....	223
III.3.1. Eaux souterraines.....	223
III.3.2. Eaux de surface.....	225
III.4. Classification du risque selon les situations agropédoclimatiques .....	227
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>231</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>239</b>
Annexe A : Matériel supplémentaire de l'article présenté au chapitre 2 .....	241
Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP.....	251
Annexe C : Matériel supplémentaire de l'article présenté au chapitre 3 .....	259
Annexe D : Analyse de cohérence fine du modèle de transfert d'eau et de soluté parcellaire : WATSFAR.....	263
<b>Bibliographie .....</b>	<b>295</b>

## Liste des figures

Figure 1. Localisation géographique des scénarios agropédoclimatiques définis pour les eaux souterraines (a) et pour les eaux de surface (b) par les groupes de travail FOCUS à l'échelle de l'UE (FOCUS, 2000 ; FOCUS, 2001). .....	32
Figure 1.1. Localisation géographique de la Guadeloupe (Jean-Etienne, 2008). .....	39
Figure 1.2. Archipel de la Guadeloupe (Presser et Cuvinot, 2021). .....	40
Figure 1.3. Gradient pluviométrique altitudinal du sud de Basse-Terre (Ponchant et al., 2020). .....	41
Figure 1.4. Cartographie de la pluie moyenne annuelle (mm/an) en Guadeloupe .....	42
Figure 1.5. Arc volcanique des Petites Antilles (Géologie des Antilles, 2018). .....	43
Figure 1.6. Carte schématique de répartition des sols de la Guadeloupe (Y.-M. Cabidoche, INRA-CRAG-APC, 1997). .....	45
Figure 1.7. Distribution géographique des parcelles de banane et canne à sucre en Guadeloupe (Voltz et al., 2015 ; données fournies par l'Association Guadeloupéenne de Recueil d'Informations Géographiques d'Utilité Agricole (AGRIGUA) en 2011). .....	52
Figure 1.8. Représentation schématique de l'adsorption de molécules dissoutes (d'après Calvet et al., 2005). .....	56
Figure 1.9. Localisation géographique des parcelles expérimentales guadeloupéennes. ....	65
Figure 1.10. Evolution des formes des molécules étudiées avec le pKa. ....	68
Figure 1.11. Caractérisation du devenir des MA dans les eaux et les sols en fonction de leurs propriétés physico-chimiques standards. ....	69
Figure 1.12. Localisation des équipements de mesure (a), distribution de l'occupation du sol en 2017 (b) et pédologie (c) des BV Pérou et Pères. ....	77
Figure 1.13. Concentrations moyennes hebdomadaires mesurées à l'exutoire des bassins versants des rivières Pères et Pérou sur la période 2016-2019. ....	79
Figure 1.14. Schéma général de la démarche de thèse. ....	83
Figure 2.1. Schématisation du processus de dissipation (d'après Calvet et al., 2005). ....	92
Figure 2.2. Boxplots of DT50 values, incubation characteristics and soil properties of the selected studies on temperate soils (white boxplots) and tropical soils (grey boxplots) for the overall database. ....	99
Figure 2.3. Curves of the fitted temperature correction models as a function of temperature with A) CAO models, B) CAO2 models and C) QAO models, compared to the standard CAF model. ....	106
Figure 2.4. Evolution au cours du temps de la concentration en PP dans le sol pour les 3 horizons échantillonnés (H1, H2 et H3) pour deux cas contrastés : 2,4-D et difénoconazole et stock initial dans le sol avant le début de l'essai. ....	116
Figure 2.5. Ajustement de la cinétique de 1 <sup>er</sup> ordre ou du modèle bi-phasique FOMC aux concentrations des MA dans le sol pour chaque parcelle exploitable. ....	120
Figure 2.6. Evolution des DT50 de dissipation déterminées sur les sept parcelles guadeloupéennes par matière active. ....	122
Figure 2.7. Intervalles de variation et DT50 de dissipation moyenne déterminés à partir des « essais parcelles » guadeloupéens, de la littérature tropicale et en contexte standard tempéré. ....	125
Figure 3.1. Relation entre teneur en carbone organique et pH H <sub>2</sub> O sur la séquence de sol. ....	144
Figure 3.2. Coefficients d'adsorption en fonction du pH et de la teneur en CO des sols. ....	148
Figure 3.3. Variation de l'indice H d'hystérèse lié à la désorption en fonction de la teneur en carbone organique et du pH des sols. ....	150



Figure 3.4. Comparaison des intervalles de variation des Koc déterminés à partir des expérimentations de laboratoire sur les sols de Guadeloupe avec les données standards tempérées (EFSA). .....	157
Figure II.1. Comparaison des GUS calculés en contexte volcanique tropical aux GUS du milieu tempéré .....	162
Figure 4.1. Schéma simplifié de la méthodologie européenne d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles et repositionnement de TROPHY. ....	172
Figure 4.2. Distribution spatiale des couples canne à sucre/sol (a) et banane/sol (b) établis en Guadeloupe (Voltz et al., 2015).....	174
Figure 4.3. Représentation simplifiée du domaine spatial dans le modèle WATSFAR.....	178
Figure 4.4. Processus hydriques considérés par le modèle de transfert spécifique au contexte volcanique tropical : WATSFAR.....	185
Figure 4.5. Schéma du modèle de masse d'eau. ....	187
Figure 4.6. Paramètres d'entrée, structure et données de sortie de l'outil TROPHY. ....	189
Figure 4.7. Concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement et 80 <sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides). Chaque point représente une concentration simulée pour une période de deux mois suivant l'épandage du PP, réalisé le premier jour du cycle cultural. Sur les graphiques, les molécules sont représentées par ordre croissant de Koc standard. ....	200
Figure 4.8. Evolution des concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement en fonction de l'intervalle de temps entre l'épandage et le pic de concentration.....	202
Figure 4.9. Comparaison des flux de ruissellement simulés aux flux correspondant mesurés sur les parcelles expérimentales.....	203
Figure 4.10. Comparaison du 80 <sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales horaires simulées dans les eaux de ruissellement aux concentrations expérimentales. ....	205
Figure 4.11. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 30 cm de profondeur et 80 <sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides).....	208
Figure 4.12. Position du pic de concentration dans l'eau de percolation par rapport aux pertes en soluté dans les compartiments micro et macroporeux du rang. ....	210
Figure 4.13. Comparaison des flux de percolation simulés à 30 cm de profondeur aux flux correspondant mesurés sur les parcelles expérimentales. ....	211
Figure 4.14. Comparaison du 80 <sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes simulées dans les eaux de percolation à 30 cm de profondeur aux concentrations expérimentales.....	213
Figure 4.15. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 30 cm de profondeur et comparaison aux concentrations expérimentales après combinaison des scénarios andosol et ferralsol. ....	215
Figure 4.16. Concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau et 80 <sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides). ....	217
Figure 4.17. Comparaison du 80 <sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau aux concentrations moyennes observées de 2016 à 2019 sur les rivières Pérou et Pères. ....	220
Figure 4.18. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 1 m de profondeur. ....	224
Figure 4.19. Comparaison du 80 <sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales horaires annuelles simulées dans la masse d'eau à la PNEC (PNEC : données ANSES). Les points au-dessus de la droite 1:1 dépassent la norme. ....	226

## Liste des tableaux

Tableau 1.1. Principales caractéristiques physico-chimiques des sols volcaniques de la Guadeloupe (Voltz et al., 2015 ; Sierra et Desfontaines, 2018). .....	48
Tableau 1.2. Caractéristiques agronomiques de la culture de canne à sucre. ....	50
Tableau 1.3. Caractéristiques agronomiques de la culture de banane. ....	51
Tableau 1.4. Principaux produits phytosanitaires actuellement utilisés par les producteurs guadeloupéens pour la conduite des cultures de banane et canne à sucre (d’après Chabrier et al., 2005 ; BNV-D 2010-2013, DAAF 2015). ....	53
Tableau 1.5. Facteurs affectant la dissipation des PP en contexte volcanique tropical (+ signifie un renforcement du processus et – une atténuation du processus). ....	62
Tableau 1.6. Caractéristiques principales des sites expérimentaux. ....	64
Tableau 1.7. Principales propriétés physico-chimiques des MA étudiées et épandues sur les parcelles guadeloupéennes. ....	67
Tableau 1.8. Doses et quantités de MA appliquées. ....	70
Tableau 1.9. Temps depuis l’application associés aux concentrations prélevées dans le sol. ....	71
Tableau 1.10. Dispositif expérimental in situ sur les parcelles de canne à sucre et banane. ....	72
Tableau 1.11. Nombre de données disponibles dans les eaux et les sols par situation agropédoclimatique. ....	75
Tableau 1.12. Limites de quantification (LQ) et incertitudes liées aux analyses des pesticides au LDA26. ....	78
Table 2.1. Pearson’s correlation coefficients between the parameters of the overall database. ....	105
Table 2.2. Fixed and fitted parameter values and performance criteria of the temperature correction models. ....	108
Tableau 2.3. DT50 de dissipation (j) et paramètres des ajustements pour l’ensemble des sites permettant la détermination des DT50 de dissipation. ....	121
Tableau 2.4. Caractéristiques des principales études de détermination des DT50 de dissipation menées au champ en contexte volcanique tropical ou tropical pour les MA étudiées. ....	124
Tableau 2.5. DT50 de dissipation moyennes et gammes de variation définies sur les parcelles guadeloupéennes, en contexte tropical (issues de la littérature tropicale) et valeurs issues de l’EFSA représentatives du contexte agropédoclimatique tempéré. ....	125
Tableau 3.1. Interactions entre les molécules et les surfaces des constituants des sols ; caractéristiques des surfaces et caractéristiques moléculaires impliquées (Calvet et al., 2005). ....	133
Tableau 3.2. Propriétés des sols. ....	138
Tableau 3.3. Propriétés physico-chimiques des molécules étudiées. ....	140
Tableau 3.4. Coefficients de sorption. ....	146
Tableau 3.5. Régression linéaire pour la prédiction de la sorption. ....	154
Tableau 3.6. Régression linéaire pour la prédiction de l’indice d’hystérèse de désorption. ....	154
Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques utilisées pour le calcul du GUS en contexte volcanique tropical pour chaque MA et chaque situation agropédoclimatiques. ....	162
Tableau 4.1. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO de l’andosol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015). ....	175
Tableau 4.2. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du nitisol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015). ....	175

Tableau 4.3. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du ferralsol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).....	175
Tableau 4.4. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du vertisol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).....	175
Tableau 4.5. Aire et caractéristiques climatiques des scénarios guadeloupéens (Voltz et al., 2015)..	176
Tableau 4.6. Propriétés physico-chimiques standards (EFSA) et volcaniques tropicales, ainsi que les quantités appliquées des MA utilisées pour l'évaluation du risque de contamination des eaux. ....	193
Tableau 4.7. Calendrier d'épandage des PP utilisé pour les simulations des concentrations dans la masse d'eau. ....	195
Tableau 4.8. Récapitulatif des principales améliorations apportées au modèle TROPHY suite à l'analyse de cohérence initiale. ....	198
Tableau 4.9. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de ruissellement pour chaque MA et chaque sol. ....	204
Tableau 4.10. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de percolation à 30 cm de profondeur pour chaque MA et chaque sol. ....	212
Tableau 4.11. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de surface pour chaque MA et chaque sol. ....	219
Tableau 4.12. Hiérarchisation du risque de contamination des eaux souterraines selon les scénarios agropédoclimatiques.....	228
Tableau 4.13. Hiérarchisation du risque de contamination des eaux de surface selon les scénarios agropédoclimatiques.....	228

## Liste des abréviations et acronymes

A : andosol

AGRIGUA : Association Guadeloupéenne de Recueil d'Informations Géographiques d'Utilité Agricole

AIC : Akaike information criterion

AMM : autorisation de mise sur le marché

ANSES : Agence Nationale de Sécurité de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail

B : banane

BIC : Bayesian information criterion

BV : bassin versant

C : canne

CAF : classical Arrhenius model

CAO : classical Arrhenius model optimised

CAO-T : classical Arrhenius model optimised with a fixed temperature effect

CAO-TC : classical Arrhenius model optimised with fixed temperature and random compound effects

CAO-TS : classical Arrhenius model optimised with fixed temperature and soil effects

CAO2 : two-domain classical Arrhenius model optimised

CAO2-T : two-domain classical Arrhenius model optimised with a fixed temperature effect

CAO2-TC : two-domain classical Arrhenius model optimised with fixed temperature and random compound effects

CAO2-TS : two-domain classical Arrhenius model optimised with fixed temperature and soil effects

CEC : Capacité d'Echange Cationique

Cirad : Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement

CO : carbone organique

DROM : Département et Région d'Outre-Mer

DT50 : durée de demi-vie

DU : parcelle ferralsol Duclos

Ea : énergie d'activation

EFSA : European Food Safety Authority (Autorité européenne de sécurité des aliments)

EP : évaporation potentielle

ETM : évapotranspiration maximale

F : ferralsol

FAO : Food and Agriculture Organisation (Organisation pour l'alimentation et l'agriculture)

FEDER : fonds européen de développement régional

FENB : parcelle ferralsol Fenneteau banane

FENC : parcelle ferralsol Fenneteau canne

FOCUS : FORum for Coordination of pesticide fate models and their Use

FOMC : First-Order Multi-Compartment (modèle de dégradation bi-phasique)

GUS : Groundwater Ubiquity Score

GV : parcelle andosol Govindin

H1 : horizon 1

H2 : horizon 2

H3 : horizon 3

HA : horizon A

ha : hectare

HB : horizon B

IR : inter-rang

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

IUSS : International Union of Soil Sciences

Kc : coefficient cultural

Kd : coefficient de distribution

Koc : coefficient de partage carbone organique-eau

Kow : coefficient de partage octanol-eau

Ksat : conductivité hydraulique à saturation

LAI : leaf area index (indice de surface foliaire)

LD : limite de détection

LDA 26 : Laboratoire départemental d'analyse de La Drôme

LISAH : Laboratoire d'Etude des Interactions entre Sol-Agrosystème-Hydrosystème

LQ : limite de quantification

MA : Matière Active

ma : macroporosité

MACRO : Macropore Flow Model

ME : model efficiency coefficient

mi : microporosité

MO : matière organique

MV1 : parcelle nitisol Morvan répétition 1

MV2 : parcelle nitisol Morvan répétition 2

MWHC : maximum water holding capacity

N : nitisol

NA : not available (non disponible)

NC : not calculated

ND : non déterminé

NS : parcelle andosol Narayaninsamy

OCDE : Organisation de coopération et de développement économiques (= OECD : Organisation for Economic Co-operation and Development)

OPALE : Observatoire de la Pollution Agricole aux antILLEs

PEARL : Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales

PEC : Predicted Environmental Concentration

PEC<sub>gw</sub> : Predicted Environmental Concentration in groundwater (Concentration prévisible dans les eaux souterraine)

PEC<sub>sw</sub> : Predicted Environmental Concentration in surface water (Concentration prévisible dans les eaux superficielles)

PELMO : Pesticide Leaching Model

pF<sub>2</sub> : teneur en eau à la capacité au champ

pH : potentiel hydrogène

PMA : pluie moyenne annuelle

PNEC : Predicted No Effect Concentration

PP : produit phytosanitaire

PPDB : Pesticides Properties Data Base

PRZM : Pesticide Root Zone Model

PZC : point de zéro charge

QAO : quadratic Arrhenius model optimised

QAO-T : quadratic Arrhenius model optimised with a fixed temperature effect

QAO-TC : quadratic Arrhenius model optimised with fixed temperature and random compound effects

QAO-TS : quadratic Arrhenius model optimised with fixed temperature and soil effects

R : rang

RIVAGE : InnoVer en Agroécologie pour Gérer, préserver et restaurer la qualité Environnementale du territoire

SAU : surface agricole utile

SFO : single first-order (cinétique de dégradation de premier ordre)

TDR : time domain reflectometry

TOXSWA : TOXic substances in Surface WAters

TP : transpiration potentielle

TPDP : Transfert des Pesticides par voies Dissoutes et Particulaires aux Antilles

TROPHY : nom de l'outil de modélisation en contexte volcanique tropical

TS : taux de saturation

UE : Union Européenne

UMR : Unité Mixte de Recherche

V : vertisol

WATPPASS : Watershed Agricultural Techniques and Pesticide Practices ASSessment

WATSFAR : numerical simulation of WATer and Solute fluxes using a FASt and Robust method

WRB : World Reference Base for Soil Resources



## Introduction générale

L'agriculture intensive telle que nous la connaissons aujourd'hui, nécessaire pour nourrir une population mondiale toujours plus nombreuse, est notamment caractérisée par un usage accru des produits phytosanitaires (PP), également appelés pesticides. Les usages agricoles représentent entre 95 et 98 % de l'utilisation des PP (Leenhardt et al., 2022). A l'échelle mondiale, la France est le troisième consommateur de pesticides et le premier utilisateur en Europe en volume total. L'agriculture française utilise un peu plus de 500 molécules organiques de synthèse, qui entrent dans la formulation d'environ 2 900 produits commercialisés (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2015).

Après épandage, les substances actives des PP, ainsi que les molécules issues de leur dégradation, appelées métabolites, sont susceptibles de se retrouver dans les différents compartiments de l'environnement, tels que l'air, le sol et les eaux, et engendrer une pollution non négligeable des milieux (Leenhardt et al., 2022). Compte tenu des risques que représentent les pesticides, leur suivi dans les cours d'eau et les eaux souterraines n'a cessé de se renforcer depuis le début des années 2000, notamment suite à la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE). En 2014, toutes analyses confondues, des pesticides ont été quantifiés au moins une fois dans 93 % des cours d'eau suivis et 63 % des nappes souterraines à l'échelle de la France métropolitaine. Ces chiffres sont respectivement de 85 et 57 % à l'échelle des Départements et Régions d'Outre-Mer (DROM), où la Guadeloupe et la Martinique sont les principales îles touchées (Service de l'observation et des statistiques, 2016).

Compte tenu de cette forte exposition aux PP, il s'est avéré nécessaire de mettre en place une procédure d'évaluation des risques liés à l'utilisation de ces substances avant mise sur le marché. Au niveau national, depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2010, l'Agence Nationale de Sécurité de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES) évalue, entre autres, l'efficacité et les risques liés à l'utilisation des PP. Depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2015, elle délivre également les autorisations de mise sur le marché de ces produits. Cette mise sur le marché est soumise à la directive européenne 91/414/CEE. La procédure d'évaluation du risque de contamination lié à l'utilisation des PP s'appuie sur des scénarios agropédoclimatiques dits « pires cas réalistes » définis par les groupes de travail « FORum for Co-ordination of pesticide fate models and their Use » (FOCUS). Ces scénarios sont identifiés comme représentatifs de l'agriculture pratiquée dans les principales zones de production de l'Union Européenne (UE) et sont définis pour évaluer le risque de contamination des eaux de surface et souterraines.



Les scénarios agropédoclimatiques FOCUS reflètent des combinaisons réalistes et représentatives d'un sol, d'une culture et d'un climat. Concernant les eaux souterraines (FOCUS, 2000), neuf scénarios agropédoclimatiques ont été identifiés, et 10 pour les eaux de surface (FOCUS, 2001), couvrant 32,9 % de l'ensemble des terres agricoles et censés représenter la variabilité des situations agropédoclimatiques de l'UE. Cependant, comme illustré par la figure 1, les scénarios agropédoclimatiques actuels sont définis à l'échelle de l'Europe continentale et aucun ne considère les régions ultrapériphériques telles que les DROM. Actuellement, l'évaluation du risque lié à l'utilisation des PP dans ces territoires est donc réalisée par défaut, en utilisant les scénarios européens dans lesquels la culture de canne à sucre est substituée par le maïs et le bananier par le pommier, sans autre adaptation spécifique, notamment des sols et du climat.

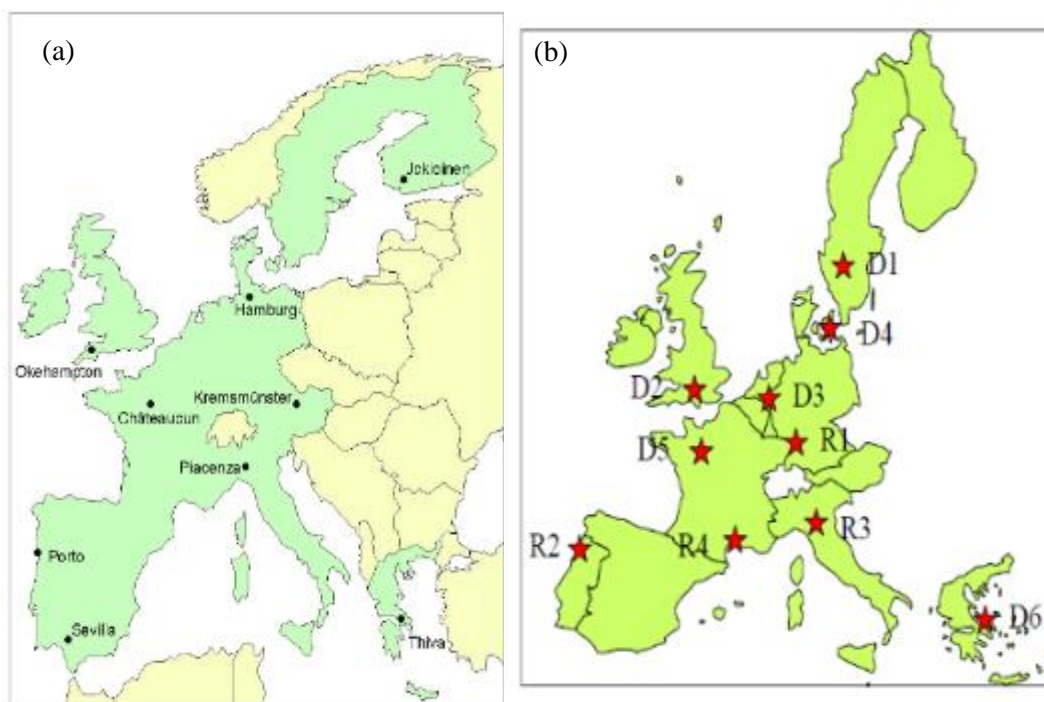


Figure 4. Localisation géographique des scénarios agropédoclimatiques définis pour les eaux souterraines (a) et pour les eaux de surface (b) par les groupes de travail FOCUS à l'échelle de l'UE (FOCUS, 2000 ; FOCUS, 2001).

Pourtant ces territoires possèdent des caractéristiques bien particulières, induisant un devenir des PP dans l'environnement spécifique. La température élevée sous les tropiques induit notamment une dégradation accrue des PP (Laabs et al., 2002a ; Daam et al., 2019) et amplifie la volatilisation (Racke et al., 1997 ; Shunthirasingham et al., 2010 ; Sanchez-Bayo et Hyne, 2011). Le climat tropical humide, caractérisé par des pluies torrentielles, peut favoriser le transfert des PP vers les eaux de surface par ruissellement et vers les eaux souterraines par lixiviation (Langenbach et al., 2001 ; Daam et Van den Brink, 2010). De plus, les sols volcaniques tropicaux, développés sur cendres, possèdent généralement une grande capacité

d'infiltration, due notamment à la présence de macropores, renforçant le risque de contamination des eaux souterraines (Poulenard et al., 2001 ; Sierra et Desfontaines, 2018). Ils sont également reconnus pour posséder une teneur élevée en matière organique (MO) et être généralement plus acides que les sols développés sous climat tempéré. Qui plus est, leur minéralogie particulière, caractérisée entre autres par la présence d'oxyhydroxydes métalliques et de minéraux amorphes tels les allophanes, notamment au sein des andosols, entraîne une évolution des charges de surface sous l'action du pH et de la force ionique du sol. Les sols volcaniques tropicaux sont donc caractérisés de sols à charge variable (Qafoku et al., 2004). Ces différentes particularités pédologiques impactent notamment les mécanismes de sorption des PP dans le sol. Les caractéristiques agropédoclimatiques du milieu volcanique tropical impactent donc directement le devenir des PP et leurs propriétés physico-chimiques, principalement durée de demi-vie (DT50) et coefficient de sorption (Koc), utilisées ensuite comme paramètres d'entrée des outils d'évaluation du risque de contamination.

Cependant, en plus de ne pas considérer les caractéristiques du milieu volcanique tropical au sein des scénarios, les modèles européens, couplés aux scénarios FOCUS, actuellement utilisés pour la modélisation des transferts de pesticides ne permettent pas de représenter les cultures conduites en rang, telles que la banane et la canne à sucre, dont la morphologie induit une redistribution non homogène de la pluie à la surface des parcelles et par conséquent des processus hydriques spécifiques tels le « stemflow ». L'utilisation d'une telle méthodologie en contexte volcanique tropical est donc questionnable. Il semble donc nécessaire d'adapter la procédure d'évaluation du risque de contamination lié à l'utilisation des PP dans ce contexte, à la fois en intégrant les processus spécifiques à ce milieu et leur paramétrage au sein des outils de modélisation et en développant de nouveaux scénarios agropédoclimatiques propres aux zones volcaniques tropicales.

En outre, la méthodologie européenne d'homologation FOCUS est remise en cause dans la littérature. Jarvis et al. (2003) rapportent, pour une étude de cas en Suède, que l'utilisation du scénario européen le plus adapté à la situation étudiée, à savoir le scénario « Chateaudun », entraîne une sous-estimation d'un à deux ordres de grandeur des concentrations simulées dans les eaux souterraines, comparativement aux concentrations simulées à l'aide de trois scénarios agropédoclimatiques définis localement selon les mêmes principes que la méthodologie standard européenne. Les propriétés hydrodynamiques des sols des scénarios locaux ont été déterminées à partir d'expériences de percolation au laboratoire sur colonnes de sol non remaniées. Les écarts observés sont attribués à une différence de pédologie mais surtout de climat, dont la température plus froide en Suède entraîne une dégradation plus lente des PP. Knäbel et al. (2012) mettent également en évidence une sous-estimation des concentrations en insecticides organophosphorés dans l'eau de surface et les sédiments de 43 et 78 % respectivement, par comparaison des concentrations

simulées en utilisant les scénarios FOCUS les plus réalistes possibles à des concentrations mesurées au champ principalement dans l'hémisphère nord. Au contraire, Labite et al. (2013), pour un cas d'étude en Irlande, rapportent une surestimation de 42 à 99 % des concentrations simulées dans les eaux souterraines en utilisant les scénarios FOCUS les plus adaptés comparativement à l'utilisation de scénarios définis localement, notamment due à une teneur en matière organique plus faible des scénarios FOCUS augmentant le potentiel de lessivage. Ces différentes études questionnent donc la robustesse des scénarios européens vis-à-vis de l'évaluation du risque de contamination des eaux par les pesticides et montrent que les conditions locales ont un impact non négligeable sur le devenir des PP et de fait sur l'évaluation du risque.

Afin de pallier l'absence d'outil d'évaluation du risque de contamination spécifique aux zones volcaniques tropicales de l'UE, l'approche de modélisation TROPHY a été développée au sein de l'UMR LISAH, combinant à la fois de nouveaux scénarios agropédoclimatiques et un nouveau modèle de transfert. Cette thèse repose donc sur l'hypothèse principale que le devenir particulier des PP dans l'environnement volcanique tropical, et notamment les sols, nécessite une adaptation des outils d'évaluation du risque de contamination des eaux.

L'objectif général de la présente thèse est double : i) caractériser et approfondir les connaissances sur le devenir des PP dans les sols volcaniques tropicaux des Antilles françaises, notamment en termes de dégradation et rétention, et ii) évaluer l'outil d'évaluation du risque de contamination des eaux lié à l'utilisation des PP dans ce contexte, TROPHY, afin de prendre en compte de manière ad hoc les mécanismes de transfert d'eaux et de solutés et les situations agropédoclimatiques typiques du milieu antillais. Une première partie de la thèse est donc dédiée à la compréhension de différents mécanismes de devenir des PP dans l'environnement volcanique tropical, la dégradation dans un premier temps (Chapitre 2) suivie par la sorption (Chapitre 3). Les connaissances et les données ainsi acquises sont ensuite remobilisées dans la dernière partie (Chapitre 4) afin de réaliser une évaluation de la représentativité des scénarios agropédoclimatiques et de l'outil de modélisation spécifiques au contexte volcanique tropical, regroupés dans l'outil TROPHY, pour permettre l'évaluation du risque de contamination des eaux de surface et souterraines par les PP dans ce milieu.

## Partie I. Positionnement scientifique et contexte de l'étude

Le premier chapitre de cette thèse réalise un état des connaissances sur i) les caractéristiques agropédoclimatiques propres au contexte volcanique tropical, impactant notamment le ii) devenir des PP dans ce milieu. Il présente également iii) les principales caractéristiques de la zone d'étude située sur l'île de Basse-Terre en Guadeloupe et les données disponibles afin de permettre l'approfondissement des connaissances sur le devenir des pesticides, notamment dans les sols volcaniques antillais, nécessaire à la procédure d'évaluation de l'outil de modélisation.

L'objectif de cette première partie est donc de définir les objectifs et questions de recherche précis abordés au cours de cette thèse, découlant des connaissances actuellement disponibles sur le sujet et du matériel mis en place et déjà existant.



## Chapitre 1. Etat des connaissances et positionnement scientifique

Le présent chapitre expose succinctement : i) les caractéristiques spécifiques au milieu volcanique tropical, en se basant sur le cas d'étude de l'île de Basse-Terre en Guadeloupe, ii) le devenir particulier des PP dans ce contexte sous l'impact des conditions agropédoclimatiques locales, notamment en termes de dissipation et de rétention et iii) les données disponibles préalablement au commencement de la thèse. Cet état de l'art permet donc de mettre en lumière les manques de connaissances et découle à la définition des objectifs de la thèse. Ce chapitre se termine par la présentation de la démarche générale du travail de thèse et le plan de cette dernière.



## I. Caractéristiques spécifiques au milieu volcanique tropical : cas d'étude de l'île de Basse-Terre (Guadeloupe)

### I.1. Le contexte général guadeloupéen



Figure 1.1. Localisation géographique de la Guadeloupe (Jean-Etienne, 2008).

La Guadeloupe, département et région d'Outre-Mer français d'une superficie de 1 702 km<sup>2</sup>, est située sur l'arc insulaire des Petites Antilles, dans les Caraïbes, entre l'Equateur et le Tropique du Cancer (Figure 1.1). En tant que DROM, la Guadeloupe fait partie de l'Union Européenne au titre de région ultrapériphérique.

L'archipel de la Guadeloupe est en réalité constitué de quatre groupes d'îles : i) la Guadeloupe continentale (1 438 km<sup>2</sup>), composée de l'île de Basse-Terre à l'ouest (848 km<sup>2</sup>) et de Grande-Terre à l'est (590 km<sup>2</sup>) ; ii) l'archipel des Saintes au sud (14 km<sup>2</sup>) ; iii) La Désirade (22 km<sup>2</sup>) et iv) Marie-Galante (158 km<sup>2</sup>) à l'est (Figure 1.2) (Direction des Affaires Culturelles, 2021).

Concernant la Guadeloupe continentale, Grande-Terre est une vaste table calcaire, ne dépassant pas 132 m d'altitude, alors que Basse-Terre est une chaîne montagneuse massive, dont le volcan de la Soufrière est le point culminant à 1 467 m d'altitude.

Basse-Terre compte de nombreuses rivières permanentes (55 cours d'eau ayant un bassin versant supérieur au km<sup>2</sup>), alors que Grande-Terre, au relief beaucoup moins marqué, compte très peu de cours d'eau (Météo-France).

La topographie du territoire guadeloupéen influence la répartition de la population et l'utilisation du territoire. En 2021, la Guadeloupe compte environ 375 850 habitants, pour une densité de population de 230,87 habitants au km<sup>2</sup>, concentrés principalement sur la côte sud de Grande-Terre et sur le littoral de Basse-Terre (Atlas et population des pays du monde, 2021).



L'économie guadeloupéenne repose principalement sur le secteur agricole, dont la canne à sucre et la banane sont les deux principales cultures. Les zones agricoles majeures de l'archipel sont le nord de Grande-Terre et de Basse-Terre et l'île de Marie-Galante. La culture de la canne à sucre est dominante dans ces zones avec une superficie totale de 14 000 hectares (ha) pour l'ensemble de la Guadeloupe. La banane est la seconde culture dominante, occupant 2 500 ha et cultivée principalement dans le sud-est de Basse-Terre. Enfin, 9 500 ha sont toujours en herbes et utilisés notamment pour le pâturage des bovins (Agreste, 2019 ; Schmitt, 2017).



Figure 1.2. Archipel de la Guadeloupe (Presser et Cuvinot, 2021).

## I.2. Le climat

Le climat tropical maritime de la Guadeloupe se caractérise par une température moyenne annuelle de 26 °C, une humidité relative proche de 75 %, une évapotranspiration moyenne annuelle de 1 200 mm et une insolation annuelle de 2 700 h (Météo-France). La saison des pluies ou hivernage (de juin à décembre) concentre deux tiers des précipitations et la saison plus sèche appelée « carême » concentre le tiers restant (de janvier à mai). D'autre part, le gradient pluviométrique altitudinal est particulièrement marqué de par le fort relief de Basse-Terre (Morell et Jérémie, 1994), caractérisé approximativement par 1 000 mm de

pluie en plus tous les 200 m d'altitude (Figure 1.3). La pluviométrie annuelle varie ainsi d'environ 1 600 mm à 10 000 mm suivant l'altitude (Météo-France, 2014) (Figure 1.4).

Localement, les variables climatiques montrent une faible amplitude annuelle mais peuvent varier de façon importante selon l'altitude et l'exposition aux alizés. La côte ouest de l'île de Basse-Terre, nommée Côte-sous-le-vent, est protégée des alizés, vents dominants chauds venant de l'est, par les massifs montagneux, contrairement à la côte orientale, baptisée Côte-au-vent.

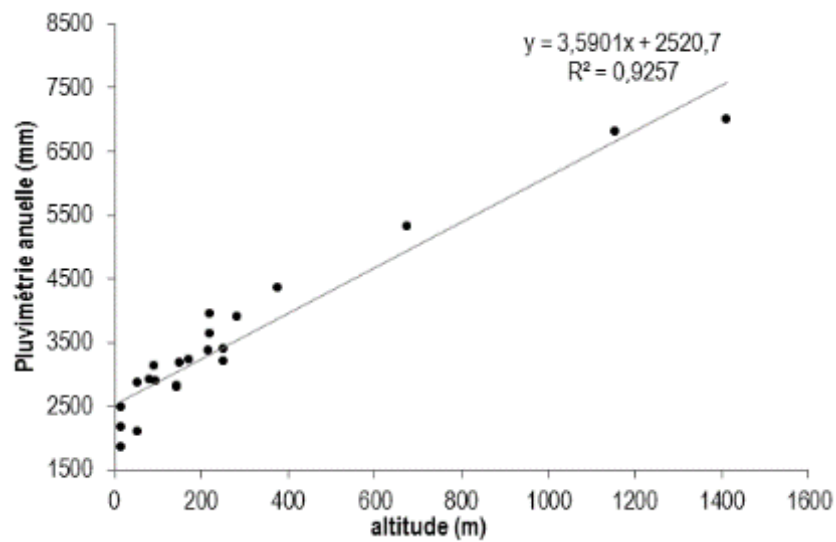


Figure 1.3. Gradient pluviométrique altitudinal du sud de Basse-Terre (Ponchant et al., 2020).

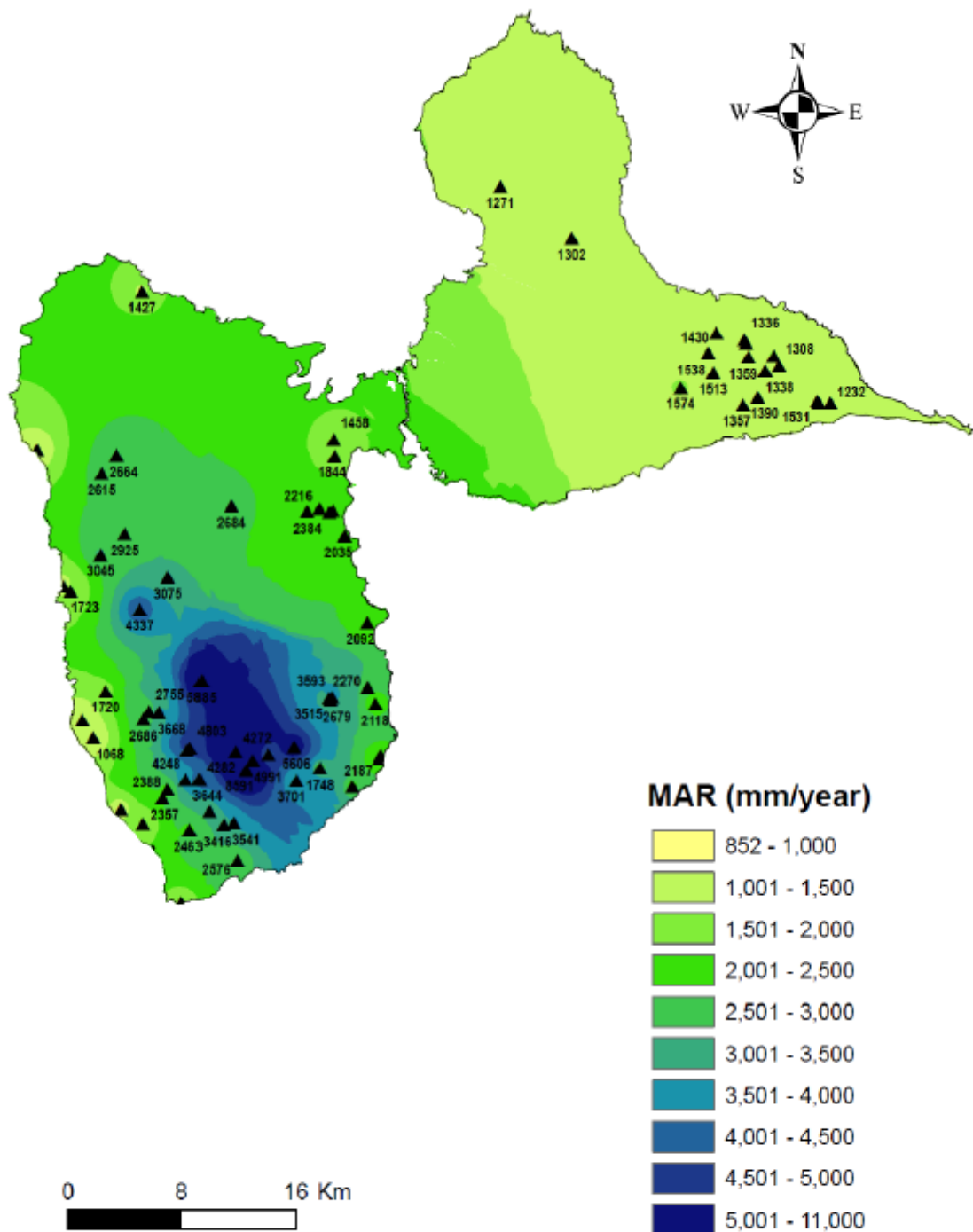


Figure 1.4. Cartographie de la pluie moyenne annuelle (mm/an) en Guadeloupe (Voltz et al., 2015).

### I.3. Les sols

L'archipel de la Guadeloupe abrite une extrême diversité de couvertures pédologiques, représentant 30 % des sols tropicaux et 10 % des sols de la planète (Sierra et Desfontaines, 2018).

#### I.3.1. Pédogenèse et diversité des sols guadeloupéens

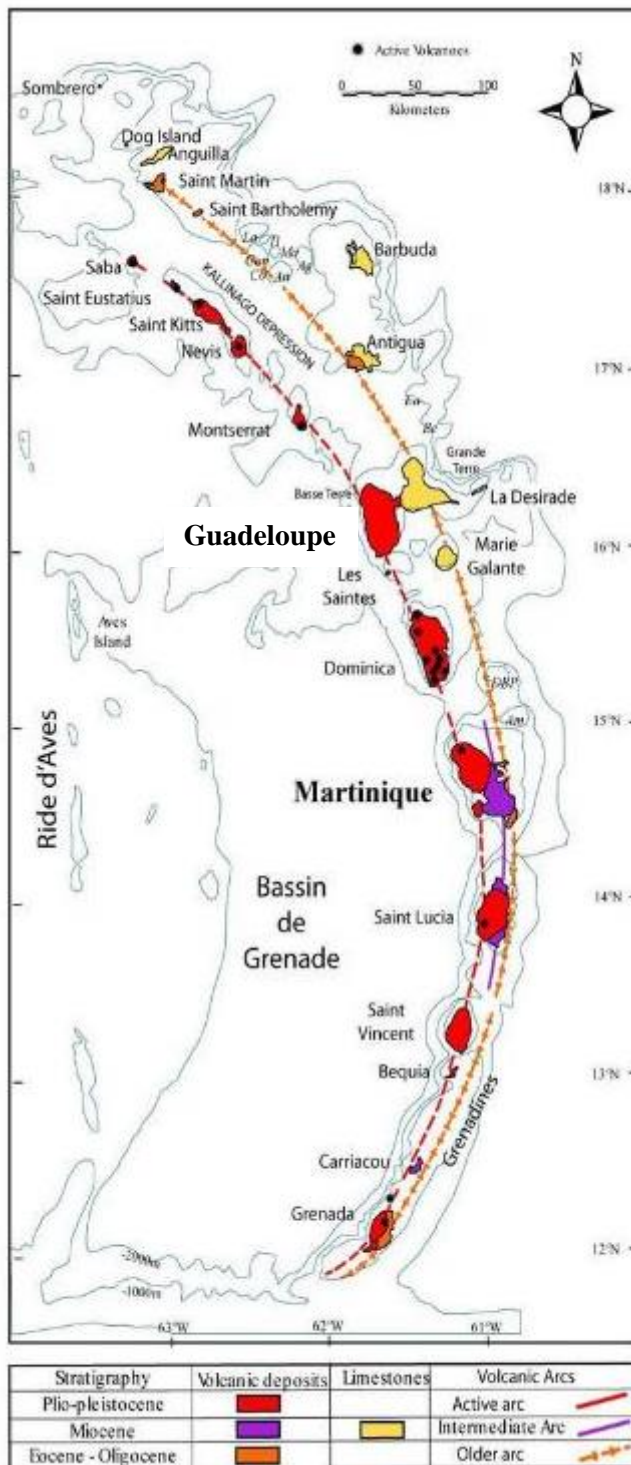


Figure 1.5. Arc volcanique des Petites Antilles (Géologie des Antilles, 2018).

La Guadeloupe se situe sur l'arc volcanique des Petites Antilles, résultat de la subduction (plongement) de la plaque Amérique sous la plaque Caraïbe (Lallemand, 2021). Cet arc volcanique est divisé en deux (Figure 1.5) :

i) L'arc externe, ou arc ancien, actif de l'Eocène à l'Oligocène. N'ayant pas connu d'activité volcanique depuis, il regroupe notamment les plateaux calcaires de Grande-Terre.

ii) L'arc interne, constitué d'îles volcaniques récentes, fonctionne depuis le début du Pliocène et reste encore actif de nos jours (Géologie des Antilles, 2018).

Plus précisément, l'île de Basse-Terre, située sur l'arc interne, s'est formée au fur et à mesure des mouvements tectoniques et des éruptions selon un axe nord-sud, avec au nord les premiers volcans remontant au Pliocène (3 Ma) et au sud le massif beaucoup plus jeune et toujours en activité de la Soufrière, âgé d'environ 200 000 ans et dont la dernière éruption remonte à 1976. Le relief et la géologie de l'archipel guadeloupéen sont donc modelés par l'histoire volcanique (Ponchant et al., 2020).

Cette histoire, associée à de fortes variations climatiques locales, notamment en termes de pluviométrie, aboutit à une diversité pédologique remarquable à courte échelle spatiale. A l'échelle de la Guadeloupe continentale, une opposition peut être faite entre les sols volcaniques de substrats pyroclastites andésitiques de Basse-Terre et les sols sur substrat calcaire corallien de Grande-Terre. D'après les travaux de Colmet-Daage et Lagache (1965), les sols volcaniques tropicaux de la Guadeloupe peuvent être regroupés en cinq grands types selon la classification FAO des sols (IUSS Working Group WRB, 2006) (Figure 1.6) :

- i. Les andosols, ou sols à allophanes, situés en moyenne et haute altitude sur le socle volcanique récent du sud de Basse-Terre.
- ii. Les nitisols, ou sols brun rouille à halloysite et/ou smectite, présents à basse altitude sur le socle volcanique récent du sud de Basse-Terre.
- iii. Les ferralsols, ou sols ferrallitiques, présents sur le socle volcanique ancien du nord de Basse-Terre.
- iv. Les vertisols, dérivés de calcaire corallien situés en Grande-Terre.
- v. Les alluvions continentales et marines.

En se focalisant sur l'île de Basse-Terre, les sols volcaniques tropicaux en présence suivent une logique de distribution spatiale et décrivent une climatoséquence d'altération : andosol → nitisol → ferralsol, correspondant à l'évolution progressive des minéraux secondaires sous l'effet du gradient pluviométrique altitudinal.

Dans la suite, le focus est porté sur la présentation des principaux sols volcaniques de l'île de Basse-Terre (andosol, nitisol et ferralsol), par leur ordre d'apparition au sein de la climatoséquence.

### **I.3.2. Les andosols**

Dans la séquence d'altération, les andosols correspondent aux sols les plus jeunes et donc les moins évolués, développés sur dépôts volcaniques récents. Retrouvés en haut de versant à une altitude minimale de 200 m, ils se développent sous un climat humide à très humide, avec une pluviométrie annuelle minimale de 2 000 mm et une saison sèche très réduite. L'insolation et la température légèrement plus faibles à cette altitude limitent l'évapotranspiration qui, couplée à une forte pluviosité, conserve une forte humidité au sol.

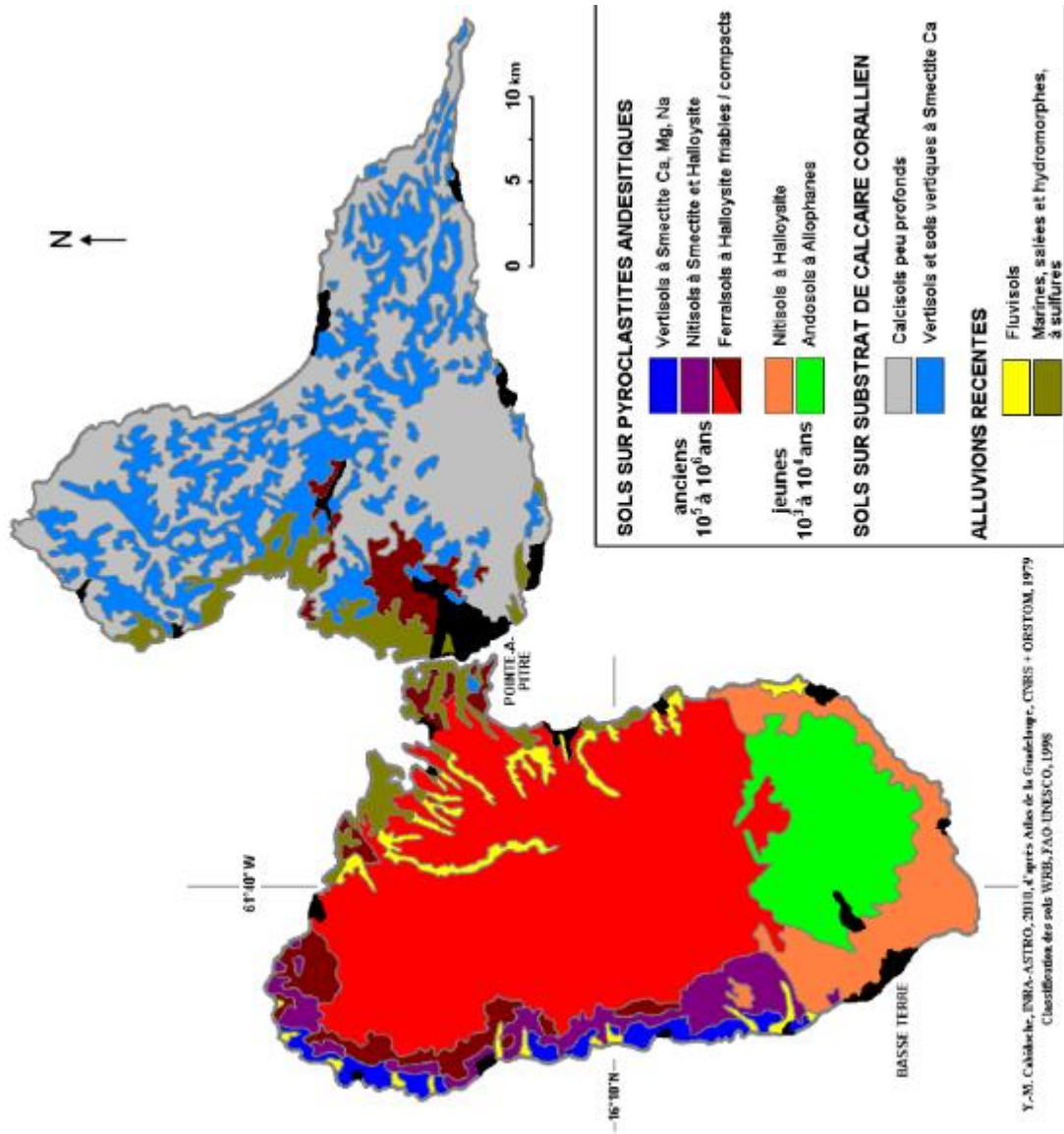


Figure 1.6. Carte schématique de répartition des sols de la Guadeloupe (Y.-M. Cabidoche, INRA-CRAG-APC, 1997).

La pluviométrie importante à haute altitude entraîne une altération physique des matériaux primaires et un lessivage important de la silice et des bases. Ces conditions particulières permettent la formation de minéraux paracrystallins dont l'allophane, de complexes organo-métalliques (Al-humus), la présence d'imogolite et d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Les complexes organo-métalliques exercent notamment une protection vis-à-vis de la matière organique, cette dernière étant retrouvée à de fortes teneurs au sein des andosols, entre 3 et 30 %.

Selon la WRB (2006), afin de pouvoir être considéré comme andique, un horizon de sol doit posséder les propriétés suivantes : i) une densité apparente sans séchage préalable inférieure à  $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ , ii) une teneur en argile supérieure ou égale à 10 % et un ratio  $\text{Al}_o + \frac{1}{2} \text{Fe}_o$  égal à 2, avec  $\text{Al}_o$  et  $\text{Fe}_o$  les teneurs en aluminium et fer après extraction à l'oxalate, iii) une rétention des phosphates supérieure ou égale à 70 %, iv) une teneur en verres volcaniques inférieure à 10 % et v) une épaisseur supérieure à 30 cm.

De plus, les andosols peuvent être différenciés en trois sous-classes : les andosols i) vitriques, peu évolués, riches en minéraux primaires et en verres, contenant une quantité raisonnée de minéraux paracrystallins ; ii) silandiques, riches en allophanes, imogolites et ferrihydrites, avec une teneur en silicium après extraction à l'oxalate supérieure ou égale à 0,6 %, un rapport  $\text{Al}_p/\text{Al}_o$  inférieur à 0,5, avec  $\text{Al}_p$  correspondant à la teneur en aluminium après extraction au pyrophosphate et un pH compris entre 4,9 et 7-8 ; et iii) aluandiques, riches en complexe Al-humus, considérés comme andosols non allophaniques, avec une teneur en silicium après extraction à l'oxalate inférieure à 0,6 %, un rapport  $\text{Al}_p/\text{Al}_o$  supérieur ou égal à 0,5 et un pH inférieur à 4,9.

Dans la présente étude, les analyses sont menées sur un andosol silandique, possédant une teneur en MO moyenne de 10,4 %, une teneur moyenne en oxyhydroxyde d'aluminium de 9 % et de 5,3 % pour les oxyhydroxydes de fer, ainsi qu'une forte teneur en allophanes, de 23,5 % en moyenne, et sur un andosol vitrique, jouant un rôle de transition entre les sols caractérisés par des minéraux amorphes et les sols caractérisés par des minéraux cristallins (nitisols ou sols brun rouille à halloysite) (Colmet-Daage et Lagache, 1965), avec une teneur en MO intermédiaire, en moyenne de 4,9 %, et une nette diminution des teneurs en oxyhydroxydes métalliques (en moyenne de 0,85 %) et en allophanes (en moyenne de 0,62 %).

Enfin, les andosols sont généralement fertiles, ayant un fort potentiel pour la production agricole. L'importante macroporosité des matériaux d'origine volcanique permet une aération adéquate et un enracinement dense et profond. Faciles à cultiver, ils ont une bonne capacité de stockage de l'eau, avec une conductivité hydraulique à saturation comprise entre 50 et  $200 \text{ mm.h}^{-1}$  (Voltz et al., 2015). Cependant, le handicap le plus sérieux des andosols est parfois la forte pente, rendant difficile voire impossible les travaux de mécanisation (labour...). Sur les pentes les plus fortes (jusqu'à 55 %), le ruissellement de

surface atteint une vitesse élevée, notamment sur des cultures peu couvrantes, entraînant un risque d'érosion superficielle (Cabidoche et Carduner, 2005).

### **I.3.3. Les nitisols**

Deuxième groupe de la toposéquence, les nitisols sont issus de l'altération de roches volcaniques récentes et se développent dans des conditions climatiques avec une pluviométrie moins intense et une saison sèche plus marquée que les andosols, au pied des régions volcaniques (e. g., régions côtières du sud de Basse-Terre) (Sierra et Desfontaines, 2018). Pourtant similaires, ils sont plus jeunes et moins évolués que les ferralsols et généralement moins acides et moins désaturés, et ainsi plus riches en cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$ ).

Riches en fer, ils sont dominés par les argiles de type 1:1, telles que l'halloysite, et de type 2:1, comme la smectite, formées par dessiccation. Les nitisols sont donc caractérisés par des horizons très argileux (50 à 80 %). Dans le cas présent, la teneur moyenne en argile des nitisols échantillonnés est de 58 %. L'altération plus prononcée des nitisols entraîne une teneur en MO plus faible que celle des andosols, en moyenne de 2,9 % pour les nitisols échantillonnés ici.

L'horizon de surface peut présenter des alternances saisonnières de gonflement et de retrait de faible amplitude, moins importantes que dans le cas des vertisols (Sierra et Desfontaines, 2018).

D'un point de vue agronomique, les nitisols sont parmi les substrats les plus productifs des tropiques humides, plus fertiles que les ferralsols situés dans les mêmes régions climatiques, grâce notamment à la présence d'argiles à capacité d'échange cationique (CEC) élevée permettant une bonne adsorption des cations et une rétention du phosphore (Sierra et Desfontaines, 2018). Propices à l'enracinement, ils possèdent un bon drainage interne, de bonnes propriétés de rétention d'eau et une perméabilité satisfaisante, avec une conductivité hydraulique à saturation comprise entre 10 et 50  $\text{mm.h}^{-1}$  (Voltz et al., 2015).

### **I.3.4. Les ferralsols**

Dernier groupe de la toposéquence et représentant environ un quart des sols tropicaux, les ferralsols sont développés sur des dépôts volcaniques anciens sous un climat tropical humide (centre et nord de Basse-Terre), dont la longue genèse et les conditions climatiques entraînent une forte altération des matériaux, favorisant la formation d'oxyhydroxydes de fer et d'argiles de type 1:1 à faible activité, principalement l'halloysite et la kaolinite. Les ferralsols de l'île de Basse-Terre étudiés ici possèdent une



teneur en MO moyenne de 4,3 %, une teneur moyenne en oxyhydroxyde d'aluminium de 0,6 % et de 0,8 % pour les oxyhydroxydes de fer.




Ces sols sont acides avec une faible fertilité minérale. Ils présentent en revanche une très bonne micro-agrégation des argiles granulométriques, qui participe à une stabilité structurale élevée et à un risque faible d'érosion (Sierra et Desfontaines, 2018).

D'un point de vue agronomique, la micro-agrégation favorise une excellente porosité, une bonne perméabilité et un taux d'infiltration favorable, avec une conductivité hydraulique à saturation comprise entre 50 et 150 mm.h<sup>-1</sup> (Voltz et al., 2015). La principale contrainte des ferralsols est donc liée à leur acidité et leur faible fertilité chimique, mais grâce à leur fertilité physique élevée ils constituent un très bon support pour les cultures annuelles et pérennes telles que la banane et la canne à sucre.

### I.3.5. Comparaison des principales caractéristiques des sols volcaniques tropicaux de l'île de Basse-Terre

Le tableau 1.1 récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques des trois principaux sols volcaniques retrouvés sur l'île de Basse-Terre en Guadeloupe et précédemment décrits.

Tableau 1.1. Principales caractéristiques physico-chimiques des sols volcaniques de la Guadeloupe (Voltz et al., 2015 ; Sierra et Desfontaines, 2018).

Sol	Andosol	Nitisol	Ferralsol
			
<b>Minéralogie dominante</b>	Allophanes	Halloysites	Kaolinites
<b>MO (%)</b>	3,7 - 11,2	1,8 - 4,6	3 - 5
<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	5 - 6,5	4 - 6	< 5,5
<b>Ksat (mm.h<sup>-1</sup>)</b>	50 - 200	10 - 50	50 - 150

Les trois types de sols volcaniques tropicaux présentent une teneur élevée en MO, comparativement à la majorité des sols sous climat tempéré. La teneur en MO particulièrement élevée des andosols s'explique par la protection exercée par les allophanes et les complexes organo-métalliques, séquestrant le carbone dans leur microporosité. De plus, la teneur en allophanes et en carbone organique (CO) des sols augmente avec l'altitude (Sierra et Desfontaines, 2018). Pour les nitisols et ferralsols, le climat humide et les températures plus élevées favorisant l'activité microbienne et la présence d'argiles peu protectrices de la MO (halloysite) entraînent des taux de MO, et donc de CO, plus faibles.

Les trois sols volcaniques tropicaux majeurs de Basse-Terre sont également plus acides que leurs homologues tempérés. Cependant, les pratiques culturales, telles que le chaulage communément pratiqué afin de corriger l'acidité des sols et éviter la toxicité aluminique, peuvent entraîner des modifications de pH non négligeables, de conditions acides vers des situations neutres voire basiques, notamment sur les horizons de surface. De plus, les groupements chimiques à la surface du cortège minéralogique particulier des sols volcaniques tropicaux (minéraux amorphes et paracrystallins, oxyhydroxydes métalliques) voient leur charge de surface évoluer sous l'action du pH et de la force ionique du sol (Qafoku et al., 2004), conférant à ces sols l'appellation de sol à charge variable.

#### **I.4. Les cultures**

En 2018, les deux principales cultures, canne à sucre et banane, occupent respectivement 13 390 et 2 300 ha du territoire guadeloupéen (Agrete, 2019), ce qui correspond à 47,23 et 8,84 % de la surface agricole utile (SAU). Le climat tropical humide, homogène sur l'année, entraîne une forte fréquence d'application des PP. En Guadeloupe, la culture de banane est principalement retrouvée sur les andosols et nitisols, et la culture de canne à sucre sur les ferralsols et les vertisols de Grande-Terre et Marie-Galante. Cependant, depuis une dizaine d'années, afin de pallier la réduction des traitements phytosanitaires, la rotation banane/canne à sucre s'est développée dans le sud de Basse-Terre, principalement sur les parcelles à faible pente permettant le travail mécanique, situées plutôt au pied des versants sur nitisols et andosols vitriques. Des plantations de bananes existent historiquement sur ferralsols dans les communes de Petit-Bourg et Goyave, et sont aujourd'hui en rotation avec la canne à sucre.

##### **I.4.1. Canne à sucre**

###### **I.4.1.i. Caractéristiques générales (Voltz et al., 2015)**

La canne à sucre est principalement cultivée dans le nord-est de Basse-Terre et sur Grande-Terre. Des parcelles de canne sont également retrouvées dans le sud de Basse-Terre (Figure 1.7). Cette plante

herbacée tropicale appartient à la famille des poacées et au genre *Saccharum*. Elle est principalement cultivée pour sa tige (hauteur : 2 à 5 m ; diamètre : 2 à 5 cm) d'où le sucre est extrait. Les feuilles sont semblables à celles du maïs, de 3 à 8 cm de largeur et jusqu'à 1,5 m de longueur. Le système racinaire est très dense et 90 % des racines sont retrouvés dans les 60 premiers cm de sol. Sur les vertisols guadeloupéens, la profondeur moyenne d'enracinement est d'un mètre. La densité culturale est de 7 à 10 tonnes de boutures par hectare, et la distance entre chaque rang est de 1,60 à 1,85 m. La plantation se fait au début (de début juin à fin août) ou à la fin (octobre-novembre) de la saison des pluies, pour une récolte entre février et juin. La canne à sucre a besoin d'une pluviométrie annuelle minimale de 1 500 mm.

Le premier cycle de culture dure de 7 à 10 mois et les suivants 12 mois. Une plantation de canne à sucre est établie pour environ 5 à 7 ans, avant que son rendement ne baisse. L'indice de surface foliaire (Leaf Area Index : LAI) varie de 0 à 6 au cours du cycle cultural et le coefficient cultural ( $K_C$ ) de 0,2 à 1. Le tableau 1.2 résume les principales caractéristiques agronomiques de la culture de canne à sucre.

Tableau 1.2. Caractéristiques agronomiques de la culture de canne à sucre.

Paramètre	Canne à sucre		
Durée du cycle (mois)	12		
Profondeur racinaire (cm)	100		
Stades phénologiques	Emergence	Maturité	Récolte
Durée (jour)	150	180	30
Indice de surface foliaire (LAI)	0	6	6
Coefficient cultural ( $K_C$ )	0,2	1	0,75

#### **I.4.1.ii. Pratiques phytosanitaires**

Le tableau 1.4 répertorie les principaux herbicides utilisés pour la culture de la canne à sucre, qui est moins consommatrice en intrants que la culture de banane. 90 % des planteurs utilisent un cocktail d'herbicides composé d'asulam contre les graminées et de 2,4-D contre les dicotylédones. Le S-métolachlore, la mésotrione et le benoxacor sont utilisés en pré ou post-levée sur les graminées, si le développement des adventices n'est pas trop important. Le glyphosate, toxique pour la canne, est parfois utilisé pour nettoyer les abords des parcelles mais jamais au sein de ces dernières.

## I.4.2. Banane

### I.4.2.i. Caractéristiques générales (Voltz et al., 2015)

La culture de la banane se fait principalement dans le sud et le sud-est de Basse-Terre (Figure 1.7). Cette plante herbacée se développe à partir d'un bulbe ou rhizome. La profondeur racinaire peut atteindre 1,2 m, mais la plupart des racines nourricières s'étalent latéralement en surface. C'est pourquoi plus de 88 % des racines se retrouvent dans les 60 premiers cm du sol (Araya, 2005). Le bananier requiert une évapotranspiration maximale de 5 à 6 mm par jour.

Chaque cycle cultural dure entre 7 et 15 mois, selon les conditions climatiques, la variété du bananier et le nombre de cycles qui s'enchaînent. En général, le premier cycle d'implantation dure 12 mois, et les suivants de 7 à 8 mois. La culture atteint 3 à 4 m de haut à l'âge adulte. Une plantation de banane est établie environ pour 8 cycles culturaux successifs. Les fleurs apparaissent après le sixième ou septième mois de croissance. La récolte de la banane peut être faite à n'importe quel moment de l'année. La densité de la plantation est comprise entre 1 800 et 2 400 plants par hectare, avec environ 2,5 m d'espacement entre chaque rang. Selon Cattan et al. (2007a), le LAI varie de 1,9 au stade précoce à 3,24 au stade régime. Le  $K_c$  quant à lui varie de 0,7 à 1,1. Le tableau 1.3 résume les principales caractéristiques agronomiques de la culture de banane.

Tableau 1.3. Caractéristiques agronomiques de la culture de banane.

Paramètre	Banane		
Durée du cycle (mois)	8		
Profondeur racinaire (cm)	80		
Stades phénologiques	Croissance	Floraison	Fructification
Durée (jour)	60	140	40
Indice de surface foliaire (LAI)	1,9	3,24	3,24
Coefficient cultural ( $K_C$ )	0,7	1,1	0,8

### I.4.2.ii. Pratiques phytosanitaires

La culture de banane nécessite d'importants apports de pesticides, à différents stades de la culture. Le tableau 1.4 répertorie les principaux PP utilisés en bananeraie. Les inter-rangs sont essentiellement désherbés au glyphosate. En fin de plantation, les bananiers sont piqués au glyphosate pour permettre la

mise en place d'une nouvelle plantation. Les fongicides utilisés ciblent la cercosporiose et sont généralement pulvérisés une fois par mois, directement sur les feuilles.

Le fosthiazate, appliqué sous forme de granulé à la surface du sol, est le principal nématicide utilisé pour lutter contre les nématodes, le charançon du bananier et les ravageurs du sol.

Il est important de noter que depuis la réalisation de cet inventaire d'utilisation des PP sur les cultures de canne à sucre et banane en 2015, certains produits ont été retirés du marché. Les dates de retrait sont mentionnées dans le tableau 1.4. Bien que l'asulam soit retiré du marché depuis 2015, des dérogations étaient encore délivrées en 2018 pour son usage sur les plantations de canne à sucre.

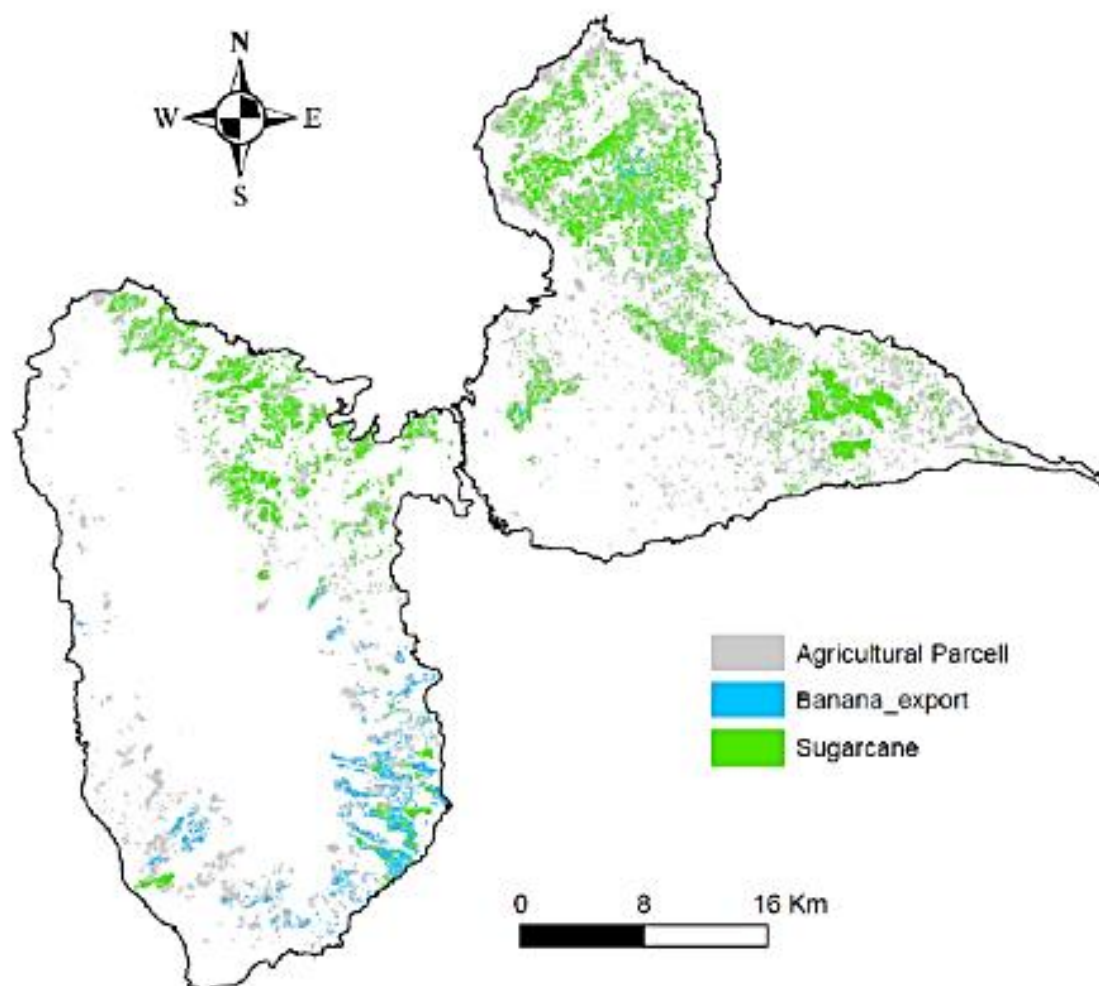


Figure 1.7. Distribution géographique des parcelles de banane et canne à sucre en Guadeloupe (Voltz et al., 2015 ; données fournies par l'Association Guadeloupéenne de Recueil d'Informations Géographiques d'Utilité Agricole (AGRIGUA) en 2011).

Tableau 1.4. Principaux produits phytosanitaires actuellement utilisés par les producteurs guadeloupéens pour la conduite des cultures de banane et canne à sucre (d'après Chabrier et al., 2005 ; BNV-D 2010-2013, DAAF 2015).

	Herbicides			Insecticides			Fongicides			
	Produit commercial (fabricant)	Matière active (MA)	Dose recommandée	Produit commercial (fabricant)	MA	Dose recommandée	Produit commercial (fabricant)	MA	Dose recommandée	
<b>Canne à sucre</b>	Dicopur 600 (Syngenta) – retrait 06/04/2021	2,4-D	1,3 à 10 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Asulox (Syngenta) – retrait 20/05/2015	Asulam	2 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Bauvel 4 S (Syngenta)	Dicamba	0,6 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Carnix (Syngenta)	S-métolachlore								
		Mésotrione		3,75 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>						
		Benoxacor								
	Provi 400 (BASF France SAS)	Pendiméthaline	5 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Starane 200 (Dow Agrosience)	Fluroxypyr	1 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Agrotech-metribuzin – retrait 05/06/2015	Métribuzine	1,25 kg ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
	Merlin (Bayer) – retrait 31/07/2020	Isoxaflutole	0,133 kg.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>							
<b>Banane</b>	Reglone 2 (Syngenta) – retrait 04/05/2019	Diquat	4 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> (1 fois à la plantation)	Némaphorin (Syngenta)	Fosfiazate	20 g pied <sup>-1</sup> (1 max/an)	SICO (Syngenta)	Difenoconazole	0,4 L.ha <sup>-1</sup> (6 max/an)	
	Basta F1 (Bayer) – retrait 24/10/2017	Glufofosinate	3 L.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup>	Vydate (Corteva Agriscience)	Oxanyl	ND	Tilt 250 (Syngenta) – retrait 19/06/2019	Propiconazole	0,4 L.ha <sup>-1</sup> (3 max/an)	
	Touchdown System 4 (Syngenta)	Glyphosate	2 L.ha <sup>-1</sup> (3 max/an)					Gardian (Syngenta)	Fenpropidine	0,5 L.ha <sup>-1</sup> (3 max/an)
								Consist (Bayer)	Trifloxystrobine	0,15 kg.ha <sup>-1</sup>
								Tecto 500 Sc (Syngenta)	Thiabendazole	0,9 L.hL <sup>-1</sup> – post-récolte
							Fungaflo 75c, Neozil 75 sp (Janssen PMP) retrait 06/02/2019	Imazalil	0,5 kg.hL <sup>-1</sup> – post-récolte	

## I. 5. Les processus hydriques spécifiques

### I.5.1. Bilan hydrologique

En milieu tropical humide, les pluies sont importantes et fréquentes, environ 3 500 mm par an sur les zones cultivées de la Guadeloupe. Cela entraîne notamment une saturation du sol, qui serait susceptible de favoriser l'apparition d'écoulements préférentiels vers les eaux souterraines (Charlier et al., 2008). En raison de la forte fréquence des précipitations et de la nature des sols à forte perméabilité, les transferts de pesticides vers les eaux souterraines peuvent se révéler plus fréquents qu'en climat tempéré (Saison et al., 2008). Concernant le ruissellement, dans les conditions agropédoclimatiques des milieux volcaniques tropicaux, il est majoritairement de type hortonien, se produisant lorsque l'intensité de la pluie est supérieure à la conductivité hydraulique à saturation du sol. Selon Cattan et al. (2007b), la production de ruissellement lors des événements pluvieux est relativement faible, pour une parcelle de banane établie sur un andosol guadeloupéen. Le bilan hydrologique de cette parcelle, dont la pluviométrie moyenne annuelle est de 4 291 mm, estime l'évapotranspiration moyenne annuelle à 1 444 mm et la percolation à 2 633 mm. Le ruissellement, quant à lui, est estimé à 5 % des précipitations, soit 215 mm. Avec la pluie, la percolation est donc l'autre terme majeur du bilan hydrologique, mais varie considérablement selon le gradient de pluie altitudinal précédemment évoqué. Sur les sols situés au pied des versants, le ruissellement et la percolation peuvent être du même ordre de grandeur.

### I.5.2. Interception de la pluie par la canopée et « stemflow »

Les couverts végétaux présents en Guadeloupe, et principalement les larges feuilles des bananiers, entraînent une redistribution des précipitations incidentes et sont à l'origine du « stemflow », ou écoulement de tige, correspondant au flux de pluie qui ruisselle le long des tiges et du tronc de la plante. Ce phénomène peut avoir un impact significatif sur le partage entre ruissellement et infiltration à l'échelle d'une parcelle, en augmentant considérablement l'intensité de la pluie au pied du bananier, et donc localement la production de ruissellement, même sur des andosols ayant une forte capacité d'infiltration (Cattan et al., 2007a). En effet, Cattan et al. (2007b) estiment que le « stemflow » représente 18 à 26 % du volume de la pluie incidente, selon le stade de développement de la canopée et l'indice de surface foliaire. Ainsi, le taux de précipitation est 20 à 28 fois plus élevé au pied de la plante, pour un bananier pleinement développé. Il est donc important d'en affiner la compréhension pour identifier l'ensemble des voies de transfert des contaminants et primordial de considérer ce processus hydrique lors de la modélisation des transferts d'eau et de pesticide à l'échelle parcellaire.

**En résumé :** Les caractéristiques climatiques, pédologiques et hydrologiques des régions ultrapériphériques sont donc très différentes de celles des territoires européens tempérés. Compte tenu des fortes précipitations, de l'importante capacité d'infiltration des sols et des cultures fortes consommatrices d'intrants, les zones volcaniques tropicales représentent des cas à risque élevé de contamination des eaux de surface, côtières et souterraines par les produits phytosanitaires. Il est donc primordial de mieux comprendre et quantifier l'impact des spécificités du milieu volcanique tropical sur le devenir *in situ* des PP, afin notamment d'identifier les voies de transfert des solutés dans l'environnement et ainsi procéder à une meilleure évaluation du risque de contamination.

## II. Devenir des PP en milieu volcanique tropical

Les caractéristiques spécifiques agropédoclimatiques du milieu volcanique tropical engendrent un devenir bien particulier des PP dans l'environnement, régit par les mêmes processus qu'en conditions tempérées mais à l'intensité différente. La dissipation est l'ensemble de tous les processus qui participent à la disparition (ou l'élimination) des PP d'un compartiment environnemental. Dans cette partie, nous nous intéressons particulièrement au devenir des PP dans les compartiments sol et eau et à l'impact des caractéristiques spécifiques du contexte d'étude sur les différents processus de dissipation des PP.

### II.1. La sorption

La sorption, ou rétention, est définie comme l'ensemble des processus qui contribuent au passage des molécules de la phase liquide ou gazeuse à la phase solide du sol, appelée alors surface adsorbante. Les ions ou molécules non ionisés retenus sont des adsorbats (Figure 1.8). Les processus de sorption permettent donc de fixer les PP à la phase solide du sol et ainsi de constituer un stock de matière active (MA). Ces processus jouent un rôle primordial dans la détermination de la biodisponibilité des pesticides et de leurs transferts, et ainsi de leur risque de contamination des différents compartiments environnementaux, tels le sol et les eaux. Les mécanismes impliqués dans le processus de sorption sont d'origines multiples, physico-chimiques et biologiques. A l'inverse, la libération des PP de la phase solide est appelée désorption.

Les surfaces adsorbantes, exerçant une force d'attraction sur les pesticides en solution, sont principalement de deux natures différentes (Calvet et al., 2005) : i) inorganiques, composées de minéraux primaires (quartz, micas, feldspaths...) et secondaires (minéraux argileux, oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium...) et ii) organiques. La sorption à ces deux phases adsorbantes implique différents groupes fonctionnels de la surface du sol.



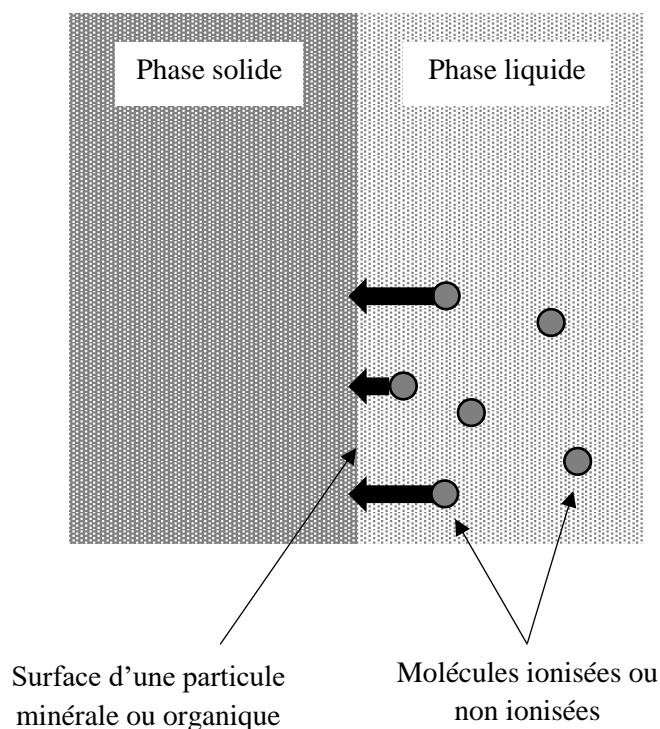


Figure 1.8. Représentation schématique de l'adsorption de molécules dissoutes (d'après Calvet et al., 2005).

Divers paramètres environnementaux peuvent impacter la rétention des PP à la surface et au sein de la colonne de sol, notamment par modification des caractéristiques de la surface adsorbante du sol.

1. Le rôle de la **MO** du sol vis-à-vis de la sorption des PP est controversé et variable selon les molécules. Plus précisément, la MO est à la fois composée de groupes chimiques polaires et apolaires. Son impact sur la sorption est donc fonction de la nature de la molécule pesticide. Elle est généralement le site de sorption privilégié des molécules apolaires, adsorbées par interactions hydrophobes (Kah et Brown, 2006). Cependant, la présence d'acides fulviques et humiques au sein de la MO, chargés négativement dans la gamme de pH environnemental rencontrée dans les sols volcaniques tropicaux guadeloupéens, peut entraîner la répulsion des PP polaires sous forme anionique mais favoriser l'adsorption des pesticides cationiques. Pour les sols à haute teneur en MO (> 8 %), la nature de cette dernière n'a que peu d'importance et la MO est le principal siège de l'adsorption (Stevenson, 1994). Les sols guadeloupéens étudiés au cours de cette thèse ont une teneur en CO non négligeable, comprise entre 2 et 6 %, pouvant être responsable d'une forte adsorption des composés apolaires.
2. L'adsorption des pesticides est également liée à la fraction minérale, prédominée par les **argiles**. Les minéraux argileux, portant une charge permanente négative, favorisent l'adsorption des

pesticides cationiques. Cependant, comme cité précédemment, les sols tropicaux guadeloupéens, tels les andosols et ferralsols, possèdent des **oxydes et hydroxydes métalliques** de fer et d'aluminium chargés positivement en conditions environnementales acides et responsables de l'adsorption des pesticides anioniques.

3. Le **pH** joue aussi un rôle majeur sur la sorption, modifiant les charges à la fois des surfaces adsorbantes (fraction minérale et MO) et des pesticides ionisables, influençant directement les mécanismes de sorption (Kah et Brown, 2006). Comme déjà mentionné dans la section I.3.5, la charge de surface des sols à charge variable est particulièrement sensible aux variations de pH du sol, impactant directement les mécanismes de sorption des PP. Par exemple, l'augmentation du pH du sol entraîne notamment une augmentation de la charge négative de la matière organique et des oxyhydroxydes métalliques, engendrant une répulsion électrostatique avec les formes anioniques des PP. A l'inverse, les pH les plus acides favorisent la sorption des PP sous forme anionique.
4. L'effet de la **teneur en eau** sur l'adsorption des PP est non négligeable, par modification de l'accessibilité des sites d'adsorption et des propriétés de surface de l'adsorbant (Yaron, 1989). Par exemple, pour les pesticides non ioniques, il existe une compétition pour l'adsorption sur la phase solide du sol entre les MA et les molécules d'eau. Une relation négative entre teneur en eau et adsorption des pesticides est donc souvent mentionnée. Sous climat tropical humide, le sol est souvent proche de la saturation. Cet état hydrique pourrait donc entraîner une plus faible adsorption. Cependant, l'adsorption semble augmenter lors de l'alternance des cycles d'humectation/dessiccation (García-Valcárcel et Tadeo, 1999).
5. La **température** du sol a un effet divers sur la sorption. Une augmentation de la température entraîne une accélération de la diffusion moléculaire et donc une saturation de la surface adsorbante plus rapide. C'est pourquoi, généralement, les quantités adsorbées diminuent avec une augmentation de la température, en particulier pour les molécules organiques non ionisées retenues par adsorption physique (Yaron, 1989). La température peut également influencer la solubilité dans l'eau des pesticides. Une diminution de la température peut provoquer une précipitation des pesticides peu solubles et modifier ainsi la quantité adsorbée. La température des sols tropicaux étant plus élevée que la moyenne, le phénomène de précipitation est moins probable dans ce contexte. Cependant, l'influence de la température sur l'adsorption est difficilement généralisable car elle varie selon la nature chimique de la MA. De plus, la température semble n'avoir qu'un effet mineur sur la sorption, contrairement à son effet sur le processus de dégradation.

Les propriétés et la nature des MA impactent également les processus de sorption. L'**ionisation** des molécules détermine la charge électrique portée par ces dernières et influence fortement l'adsorption et la désorption, puisque les cations, les anions et les molécules non ionisées ont des comportements différents et ne sont pas impliqués dans le même type d'interactions avec les surfaces adsorbantes (Calvet et al., 2005). De plus, les **caractéristiques de partition**, telles que la solubilité dans l'eau ou la solubilité dans les solvants organiques, impactent la sorption. Par exemple, plus la solubilité dans l'eau est faible, plus la molécule est hydrophobe, plus elle a d'affinité pour la matière organique du sol.

## II.2. La dégradation

La dégradation désigne la transformation des produits phytosanitaires, par modification de leur structure moléculaire et formation de métabolites. Dans le sol, elle implique des processus abiotiques et biotiques qui, d'un point de vue chimique, obéissent aux mêmes réactions : principalement hydrolyse, réaction d'oxydo-réduction, déhalogénéation. Les transformations abiotiques sont générées par des réactions chimiques catalysées par les constituants organiques et minéraux du sol, sans l'intervention de systèmes enzymatiques contrairement aux transformations biotiques. Dans le sol, la dégradation biotique est réalisée par les micro-organismes, majoritairement bactéries et champignons. Généralement, elle est quantitativement plus importante que les transformations abiotiques, compte tenu de la diversité des micro-organismes impliqués, de par leur nombre et leurs conditions de développement. La minéralisation des pesticides, d'origine biologique dans la majorité des cas, est le processus ultime de la dégradation et le seul provoquant la disparition complète du polluant, en transformant le carbone organique en sa forme inorganique CO<sub>2</sub>. Dans le sol, il est difficile de distinguer les processus abiotiques et biotiques car ils ont souvent lieu en même temps et forment les mêmes produits de réaction.

La dégradation, biotique ou abiotique, est affectée par de nombreux paramètres environnementaux.

1. La **température** élevée sous les tropiques accroît l'activité microbienne, principal moteur de la biodégradation, jusqu'à la limite compatible avec l'activité de la microflore du sol (Calvet et al., 2005). La grande majorité des populations microbiennes responsables de la dégradation sont composées d'organismes dont l'activité métabolique est optimale entre 25 et 40 °C (Calvet et al., 2005). De nombreuses études soulignent une accélération de l'activité microbienne induite par une augmentation de la température, qui serait le principal facteur d'une dégradation plus rapide des pesticides en rizière tropicale d'après Sethunathan et al. (1982). Laabs et al. (2002b) mentionnent également une demi-vie de dissipation parcellaire plus courte d'un facteur 5 à 50 pour un ensemble de pesticides comparé aux conditions tempérées. L'augmentation de la température entraîne

également une accélération des réactions d'hydrolyse, voies importantes de dégradation abiotique (Getzin, 1981). La température tropicale élevée serait donc propice à une dégradation plus rapide. Cette amplification de l'hydrolyse avec la température est généralement bien décrite par l'équation d'Arrhenius, largement utilisée en modélisation pour tenir compte de l'impact de la température sur la dégradation avec une énergie d'activation fixée à 65,4 kJ.mol<sup>-1</sup> comme préconisé par la réglementation européenne (EFSA, 2007).

2. L'**humidité** du sol, généralement élevée en conditions tropicales, engendre elle aussi une biodégradation plus rapide, en favorisant l'activité microbienne (Daam et al., 2019). Plus précisément, l'impact de la teneur en eau sur la dégradation dépend du caractère aérobie ou anaérobie de la microflore impliquée. Dans le premier cas, il existe un domaine d'humidité optimum, situé aux alentours de la capacité au champ. De part et d'autre de ce domaine, l'activité de la microflore diminue et donc la dégradation aussi. Pour la microflore anaérobie, les milieux saturés en eau sont les plus favorables. Les réactions d'oxydation, voies de dégradation abiotique, sont favorisées dans les sols aérobies alors que les réactions de réduction sont privilégiées dans les milieux anaérobies (Racke et al., 1997). Selon la nature et la structure chimique de la MA, l'oxydation ou la réduction est préférée. L'impact de la teneur en eau sur la dégradation abiotique varie donc d'une MA à l'autre. De plus, l'alternance dans le sol des cycles d'oxydation et de réduction fournirait un environnement plus favorable à la dégradation d'une plus grande diversité de pesticides comparativement à un milieu aux conditions d'humidité homogènes (Racke et al., 1997). Enfin, toujours selon Racke et al. (1997), la photodégradation à la surface du sol est également plus rapide dans un sol humide que dans un sol sec. Enfin, la quantité de PP disponible en phase dissoute dans la solution de sol augmente dans un environnement humide tel le milieu tropical, favorisant la dégradation. Une correction de la durée de demi-vie des PP par la teneur en eau du sol est d'ailleurs implémentée dans les outils de modélisation européens selon le formalisme de Walker (FOCUS, 1997 ; FOCUS, 2000) afin de tenir compte de cet effet.
3. L'**irradiation solaire**, plus intense et homogène tout au long de l'année sous les tropiques, accroît et accélère la photodégradation des PP à la surface du sol (Dores et al., 2009 ; Racke et al., 1997). D'après Gohre et Miller (1986), la fraction organique du sol est le catalyseur privilégié de la photodégradation. De plus, le type d'argile dominant dans le sol ne catalyse pas de la même façon les réactions d'oxydation induites par l'irradiation solaire, la kaolinite étant par exemple un meilleur catalyseur de la photo-oxydation du parathion que la montmorillonite (Spencer et al., 1980).

4. Les **caractéristiques pédologiques** du substrat :

- Les sols volcaniques tropicaux présents sur l'île de Basse-Terre sont particulièrement riches en **MO**. Cette dernière a un effet contradictoire sur la dégradation des PP dans le sol. D'une part, elle favorise le maintien d'une microflore abondante et active, accélérant la dégradation ; d'autre part, comme évoqué précédemment elle peut renforcer l'adsorption des matières actives à la matrice solide, qui sont alors moins disponibles pour la dégradation microbienne et/ou chimique.
- Les **argiles** catalysent certaines réactions d'hydrolyse, voies majeures de dégradation chimique, et accélèrent donc la dégradation. Cependant, cette catalyse dépend notamment du type d'argile en présence (Daam et al., 2019). Les **cations métalliques**, et notamment le  $\text{Fe}^{3+}$  présent en quantité significative au sein des sols volcaniques tropicaux, peuvent également catalyser les réactions d'hydrolyse notamment par formation de complexes entre le pesticide et le cation métallique, ou en solution (Larson et Weber, 1994 ; Meikle et Youngson, 1978) ou à la surface du solide adsorbant (Torrents et Stone, 1991).
- Le **pH** du sol joue à la fois un rôle sur les propriétés électriques des PP et des minéraux à la surface du sol, influençant la biodisponibilité pour la dégradation. Ce rôle est particulièrement significatif pour le devenir des composés polaires et acides. Lorsque le pH du sol est supérieur au pKa des MA acides, ces dernières se retrouvent sous leur forme anionique chargée négativement. Comme déjà évoqué, les sols tropicaux possèdent des oxydes de fer et d'aluminium qui sont alors chargés positivement et entraînent une forte adsorption des substances acides. Cette adsorption renforcée diminue la disponibilité des MA pour la dégradation, qui est plus rapide dans les sols alcalins ( $\text{pH} > 7$ ). De plus, le pH a également un impact sur la physiologie de la microflore du sol, dont le développement optimal se situe autour de la neutralité. Dans les sols acides, comme c'est le cas des sols volcaniques tropicaux de Basse-Terre, les populations bactériennes sont moins abondantes et donc la dégradation est ralentie. A l'inverse, Korpraditskul et al. (1993) montrent que les réactions abiotiques d'hydrolyse de l'atrazine sont plus rapides dans les sols à faible pH. L'impact du pH sur la dégradation n'est donc pas homogène et varie d'une molécule à l'autre. De plus, il existe une interdépendance entre les processus de sorption et de dégradation.

### II.3. La volatilisation

La volatilisation correspond au passage en phase gazeuse des PP après épandage, depuis la surface du sol ou du couvert végétal. Certaines particularités du milieu tropical, climatiques notamment, impactent le processus de volatilisation.

1. Déterminée par le climat, la **température** du sol affecte la volatilisation des PP, principalement caractérisée par leur pression de vapeur dépendant de la température. Une augmentation de la température de 10 °C entraîne une augmentation de la volatilisation d'un facteur 3 à 4 (Racke et al., 1997). Shunthirasingham et al. (2010) rapporte également qu'une température élevée favorise la volatilisation des PP, jusqu'à un facteur 4. Les températures tropicales favorisent donc une dissipation du sol par volatilisation plus rapide.
2. Une augmentation de la **teneur en eau** du sol, comme c'est généralement le cas sous les tropiques, favorise la volatilisation, notamment en diminuant l'adsorption à l'interface gaz/solide dans les premiers millimètres du sol. La volatilisation peut être également accentuée par l'évaporation de l'eau en milieu hydraté (Calvet et al., 2005).

### II.4. Les transferts de soluté par percolation et ruissellement

1. La **macroporosité** existant au sein des sols volcaniques est favorable à la circulation de l'eau et donc par conséquent propice aux transferts de PP vers la profondeur par percolation.
2. Les **pluies tropicales torrentielles** caractéristiques du territoire étudié entraînent de fortes pertes de PP vers les eaux de surface par ruissellement et vers les eaux souterraines par lessivage, à la fois sous forme dissoute et particulaire, accentuées par l'existence de flux préférentiels via les macropores des sols volcaniques fortement fracturés. La dissipation et la mobilité des PP vers les compartiments aquatiques sont donc renforcées en conditions agropédoclimatiques volcaniques tropicales.
3. Le « **stemflow** » provoqué par la morphologie des cultures en rang augmente considérablement l'intensité de la pluie au pied de la culture, et donc localement la production de ruissellement (Cattan et al., 2007a). Par conséquent, ce processus hydrique accroît les pertes en soluté dans les eaux de ruissellement, que ce soit en phase dissoute ou particulaire.

La dissipation des PP en milieu volcanique tropical est donc influencée par de nombreux paramètres, principalement climatiques et pédologiques, qui agissent de façon simultanée sur le devenir des PP. Le tableau 1.5 résume les facteurs du milieu volcanique tropical affectant les différents processus de dissipation des PP dans le sol et les eaux.

**En résumé :** Les différents processus de devenir des pesticides dans l'environnement sont donc influencés par de nombreux facteurs environnementaux, aux interactions complexes. Les caractéristiques agropédoclimatiques particulières au milieu volcanique tropical engendrent des processus de dissipation et de sorption spécifiques des PP. Parmi les paramètres caractérisant cette dissipation, la durée de demi-vie (DT50) et le coefficient de sorption (Koc) présentent donc une forte variabilité spatiale selon les caractéristiques du milieu de détermination. Utilisés comme paramètres d'entrée de la modélisation des transferts de pesticides, il est important de les déterminer de façon précise dans le milieu d'étude afin de réaliser une évaluation du risque de contamination des eaux la plus fiable possible. En effet, compte tenu des nombreuses singularités volcaniques tropicales, les données acquises en conditions tempérées et largement présentes dans les bases de données usuelles ne sont que difficilement transposables et utilisables en contexte volcanique tropical.

Tableau 1.5. Facteurs affectant la dissipation des PP en contexte volcanique tropical (+ signifie un renforcement du processus et – une atténuation du processus).

Processus	Facteur	Tropique	Impact
Sorption	MO	Elevée	+
	Oxyhydroxydes métalliques	Abondants	+ pour les pesticides anioniques
	pH	Acide*	+ pour les pesticides anioniques
	Teneur en eau	Elevée	-
Dégradation	Température	Elevée	-
	Teneur en eau	Elevée	+
	Irradiation solaire	Elevée	Photodégradation +
	MO	Elevée	Activité microbienne +
	Argile	Elevée	Disponibilité -
	pH	Acide	Hydrolyse +
			Disponibilité –
Volatilisation	Température	Elevée	+
	Teneur en eau	Elevée	+
Percolation et ruissellement	Macroporosité du sol	Importante	+
	Pluviométrie	Importante	+
	Cyclone	Fréquent	+ sur ruissellement
	Stemflow	Important	+ sur ruissellement

\*Comme mentionné dans la section I.3.5, bien que les sols volcaniques tropicaux soient naturellement acides, les pratiques culturales, telles que le chaulage communément pratiqué afin de corriger l'acidité des sols et éviter la toxicité aluminique, peuvent entraîner des modifications de pH non négligeables, de conditions acides vers des situations neutres voire basiques, notamment sur les horizons de surface, et par conséquent impacter les processus de sorption (cf. Chapitre 3).

### III. Présentation des données disponibles

Préalablement au commencement de cette thèse, deux dispositifs de suivi ont été mis en place en Guadeloupe : i) un dispositif de suivi expérimental des flux de pesticides à l'échelle parcellaire a été mis en place dans le cadre des projets de recherche RIVAGE et TPDP (Transfert des Pesticides par voies Dissoutes et Particulaires aux Antilles), permettant notamment dans le cas présent de caractériser le devenir *in situ* des PP dans ce contexte, et ii) un dispositif de mesure des concentrations en pesticides en rivière dans le cadre de l'observatoire OPALE. Ces deux niveaux spatiaux de mesure permettent notamment de procéder à l'évaluation de l'outil de modélisation TROPHY, présenté dans le chapitre 4. Cette sous-partie présente donc les principales caractéristiques de la zone d'étude et des dispositifs expérimentaux situés sur l'île de Basse-Terre en Guadeloupe et dresse un bilan des données disponibles.

#### III.1. Données disponibles à l'échelle parcellaire

Au cours de la thèse, les données acquises à l'échelle parcellaire ont tout d'abord permis de caractériser le devenir *in-situ* des PP dans ce contexte, en termes de dissipation. Les concentrations en PP mesurées dans les eaux de percolation et ruissellement sur le terrain ont ensuite permis de procéder à l'évaluation de TROPHY, notamment par comparaison des concentrations et des flux mesurés *in situ* avec les concentrations simulées. Cette section présente un extrait de Ponchant et al. (2020).

##### III.1.1. Localisation géographique et caractéristiques principales des parcelles guadeloupéennes

A partir de l'observation des combinaisons sol/culture dominantes en Guadeloupe, six situations agropédoclimatiques ont été identifiées comme représentatives des conduites agricoles de l'île de Basse-Terre et choisies comme sites expérimentaux, dont la localisation géographique est illustrée sur la figure 1.9 :

- i. Deux sites de bananeraies sur andosols : NS et GV.
- ii. Un site de bananeraie sur nitisol mais avec deux suivis correspondant à deux répétitions : MV1 et MV2.
- iii. Un site de banane sur ferralsol : FENB.
- iv. Deux sites de canne à sucre sur ferralsols : FENC et DU.

L'implémentation des parcelles expérimentales a été raisonnée pour couvrir la variabilité des sols de la toposéquence d'altération retrouvée sur l'île de Basse-Terre et caractéristique du contexte volcanique tropical.



Le tableau 1.6 présente les principales caractéristiques des sites expérimentaux.

Tableau 1.6. Caractéristiques principales des sites expérimentaux.

Site	NS	GV	MV1/MV2	FENB	FENC	DU	
<b>Commune</b>	Capesterre-Belle-Eau, Concession	Capesterre-Belle-Eau, Bomba	Capesterre-Belle-Eau, Morne d'Or	Petit-Bourg, Fenneteau	Petit-Bourg, Fenneteau	Petit-Bourg, Prise d'Eau	
<b>Surface essai (m<sup>2</sup>)</b>	32	32	32	32	16	16	
<b>Pédologie</b>	Andosol silandique	Andosol vitrique	Nitisol	Ferralsol	Ferralsol	Ferralsol	
<b>Culture</b>	Banane export	Banane export	Banane export	Banane export	3 <sup>ème</sup> cycle de canne à sucre	1 <sup>er</sup> cycle de canne à sucre	
<b>Durée de l'essai (j)</b>	65	50	75	76	63	70	
<b>Cumul de pluie sur l'essai (mm)</b>	703,5	678	516,2	737,5	636,5	579,5	
<b>Altitude moyenne (m)</b>	281	150	82	144	145	111	
<b>Pente moyenne (°)</b>	9,1	10,5	8	5	5,2	8,2	
<b>Température moyenne du sol sur l'essai (°C)</b>	23,1	26,8	27,5	27,7	28,1	28,2	
<b>% CO</b>	0-10 cm	6,74	2,34	2,22	3,24	3,18	2,18
	30-40 cm	4,45	1,2	1,38	2,13	1,80	1,93
<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	0-10 cm	5,43	4,76	3,92	6,41	5,04	4,82
	30-40 cm	5,31	3,49	3,76	5,19	4,37	4,99
<b>Ksat (mm.h<sup>-1</sup>) min-max</b>	3,6–430,8	19,8–843,1	31,9–564,3	4,9–469,7	1,6–466,6	1,55–759,9	

Les différentes parcelles situées au sein du bassin versant de la rivière Pérou sur la commune de Capesterre-Belle-Eau (NS, GV et MV), organisées selon une toposéquence, illustrent bien le gradient pluviométrique altitudinal rencontré sur l'île de Basse-Terre en Guadeloupe. En effet, la parcelle la plus en altitude (NS) reçoit en moyenne 3 909 mm de pluie par an. Au contraire, la parcelle la plus basse (MV) montre une pluviométrie plus faible de 2 906 mm par an. La parcelle d'altitude intermédiaire possède également une pluviométrie intermédiaire. Une différence d'altitude de 200 m entraîne une diminution de la pluviométrie d'environ 1 000 mm. Les trois parcelles situées en dehors du bassin versant (FENB, FENC et DU), d'une altitude similaire, présentent des conditions pluviométriques comparables, avec en moyenne 2 800 mm par an.

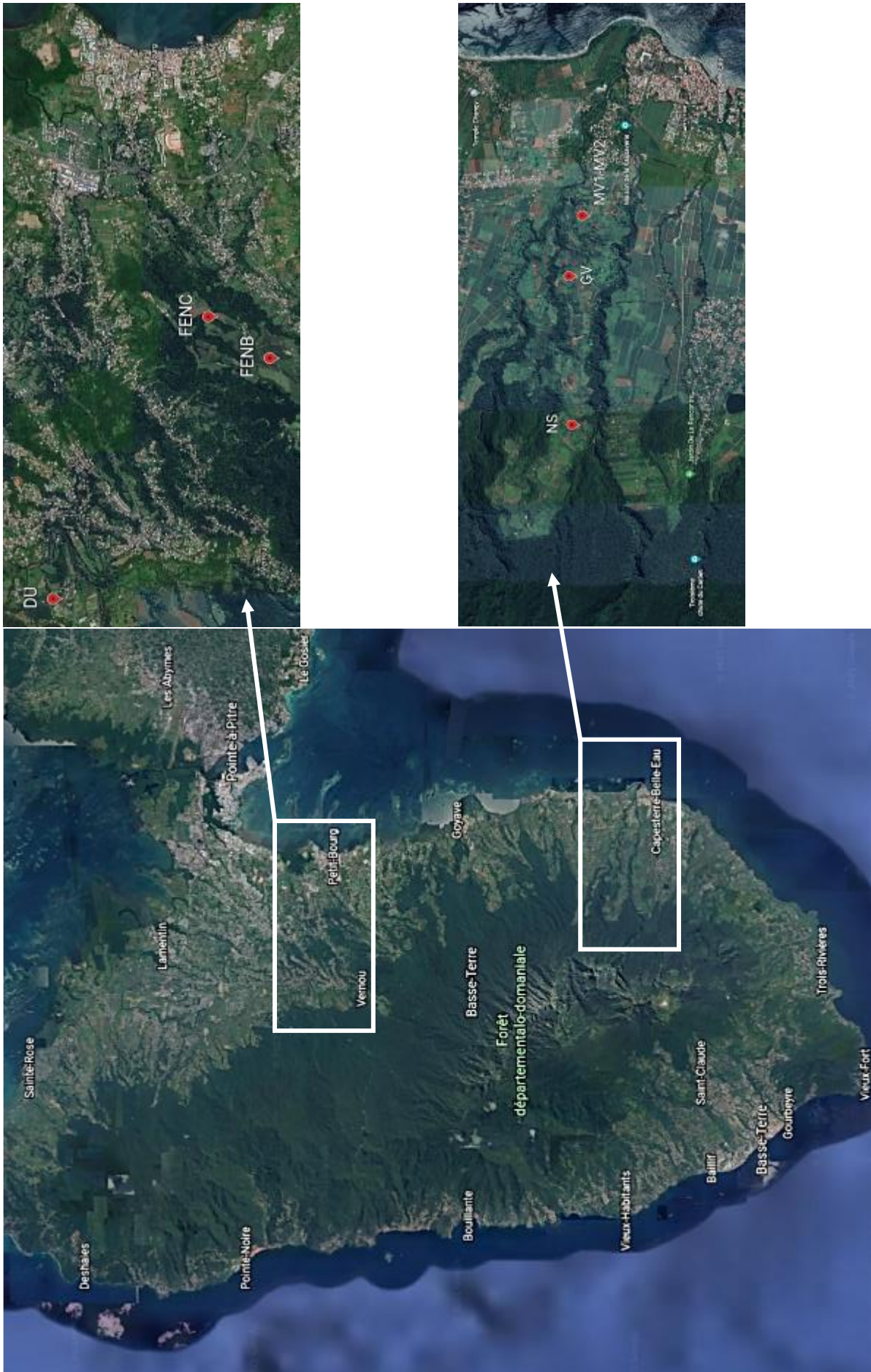


Figure 1.9. Localisation géographique des parcelles expérimentales guadeloupéennes.

Cette hétérogénéité spatiale du climat confère aux sols des propriétés pédologiques contrastées et donc un fonctionnement hydrologique et un devenir des produits phytosanitaires qui diffèrent même à très courte échelle spatiale. Afin de mettre en avant ces différences, chaque site d'étude a fait l'objet d'une caractérisation pédologique fine : de granulométrie, de teneur en minéraux amorphes, de taux de matière organique et de densité apparente. Les analyses ont été faites au laboratoire des sols du Cirad à Montpellier et permettent de caractériser les horizons 0-10 cm et 30-40 cm de profondeur.

### III.1.2. Choix des matières actives

Trois critères ont été utilisés afin de sélectionner les MA étudiées expérimentalement :


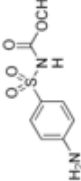
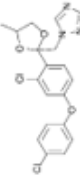
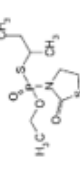
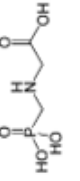
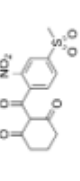
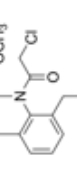
- i. Les MA doivent être actuellement utilisées sur les cultures de banane et canne à sucre.
- ii. Elles doivent posséder des propriétés physico-chimiques contrastées, notamment en termes de dégradation et sorption.
- iii. Elles ne sont pas antagonistes, c'est-à-dire que les MA considérées individuellement ne bloquent ou ne diminuent pas l'effet phytosanitaire des autres MA du cocktail.

Sur base de ces critères, sept MA ont été sélectionnées : cinq herbicides, un insecticide et un fongicide.

### III.1.3. Propriétés physico-chimiques des matières actives

Le tableau 1.7 répertorie les principales propriétés physico-chimiques des MA étudiées. L'ensemble des MA présente une solubilité dans l'eau modérée à élevée, à l'exception de la difénoconazole dont la faible solubilité est associée à son hydrophobicité et son absence de charge. Si on considère le log Kow à pH 7, les deux molécules les moins solubles (difénoconazole et S-métolachlore) sont modérément hydrophiles alors que les cinq autres MA sont fortement hydrophiles. La totalité des MA possèdent une pression de vapeur à 25 °C inférieure à  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa, et sont donc considérées comme non volatiles. Le processus de volatilisation peut donc être négligé lors de la caractérisation du devenir des MA sur les parcelles guadeloupéennes (cf. chapitre 2). Le pH des sols guadeloupéens en présence, compris entre 3,5 et 6,4, est globalement supérieur aux pKa des MA étudiées, qui se retrouvent majoritairement sous leur forme anionique (2,4-D, asulam, glyphosate et mésotrione) ou neutre (difénoconazole) (Figure 1.10), ce qui est confirmé par la connaissance du point isoélectrique et de l'évolution de la charge des MA avec le pH. Le fosthiazate et le S-métolachlore ne se dissocient pas et existent uniquement sous leur forme neutre, quel que soit le pH considéré.

Tableau 1.7. Principales propriétés physico-chimiques des MA étudiées et épanchées sur les parcelles guadeloupéennes.

MA	Usage	Formule	Structure	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	Solubilité dans l'eau à 20°C g.L <sup>-1</sup>	Pression de vapeur à 25°C Pa	Log Kow à pH=7	pKa	DT50 au champ j	DT50 au laboratoire j	Kd L.kg <sup>-1</sup>	Koc L.kg <sup>-1</sup>
2,4-D	Herbicide	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		221,04	24,3	9,9*10 <sup>-6</sup>	-0,82	2,97	28 (22-38)	2 (1-5)	1 (0,3-4)	39 (16-68)
Asulam	Herbicide	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S Na		252,2	962	<5,0*10 <sup>-7</sup>	0,15	1,29; 4,68	9 <sup>a</sup> (6-14)	5 (2-11)	1 <sup>b</sup> (0,2-3)	27 <sup>b</sup> (15-67)
Difénoconazole	Fongicide	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		406,3	0,015	3,32*10 <sup>-8</sup>	4,36	1,07	92 (20-265)	130 (53-456)	41 <sup>b</sup> (2-98)	3 760 <sup>b</sup> (400-7 730)
Fosthiazate	Insecticide	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>		283,36	9	5,6*10 <sup>-4</sup>	1,68	-	13 (9-17)	17 (11-27)	1 <sup>b</sup> (0,7-2)	66 <sup>b</sup> (25-97)
Glyphosate	Herbicide	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> P		169,1	10,5	1,33*10 <sup>-5</sup>	-3,40	<2; 2,6; 5,6; 10,6	19 (6-41)	10 (2-68)	209 (5-811)	14 236 (884-50 660)
Mésotrione	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> S		339,3	1,5	<5,7*10 <sup>-6</sup>	0,11	3,12	5 (3-7)	16 (4-44)	1 <sup>b</sup> (0,1-6)	83 <sup>b</sup> (14-354)
S-métolachlore	Herbicide	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>		283,8	0,48	3,7*10 <sup>-3</sup>	3,13	-	18 (11-31)	17 (8-38)	1 <sup>b</sup> (0,1-27)	220 (110-369)

<sup>a</sup> Paramètre issu de la base de données PPDB : Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire) (donnée EFSA non disponible).

<sup>b</sup> Coefficient de sorption déterminé à partir de l'équation de Freundlich.

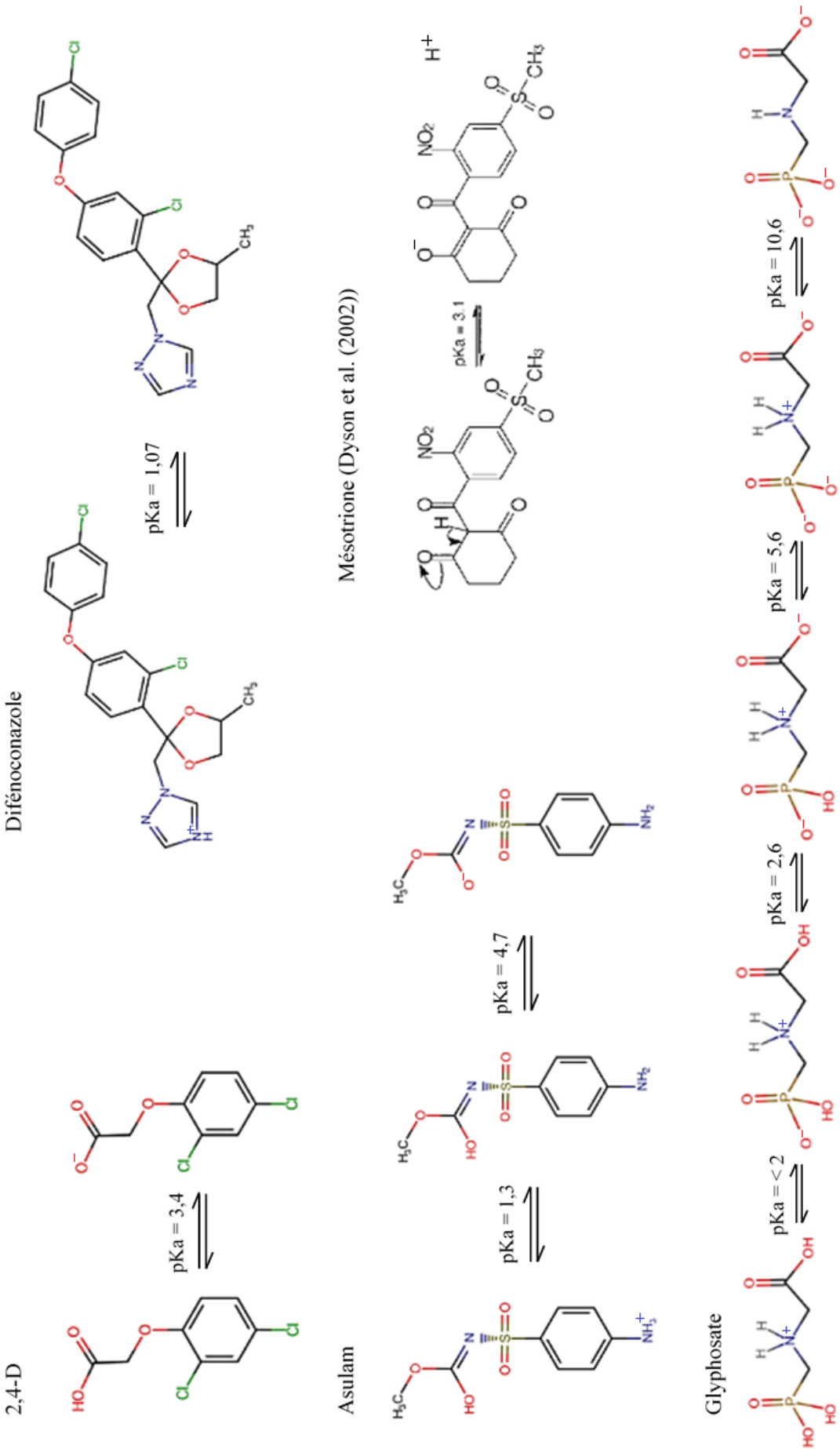


Figure 1.10. Evolution des formes des molécules étudiées avec le pKa.

De plus, au regard d'une base de données standard telle que The Pesticides Properties DataBase (PPDB) ou des études réglementaires évaluées par l'European Food Safety Authority (EFSA), les molécules étudiées couvrent une gamme représentative de propriétés de dégradation (DT50) et de sorption (Koc). Ces paramètres sont répertoriés dans le tableau 1.7 pour les MA étudiées ici. Ils sont issus de la littérature et plus précisément des études réglementaires évaluées par l'EFSA, donc déterminés pour des conditions agropédologiques tempérées. Pour chaque MA, on considère une gamme de valeurs possibles pour chaque paramètre plutôt qu'une valeur moyenne unique, car la DT50 et les coefficients de sorption dépendent fortement des caractéristiques pédologiques du site d'étude et sont fortement variables pour une même molécule.

Sur la base de ces connaissances, il est possible d'établir différents groupes de molécules, en fonction des valeurs moyennes de DT50 estimées au champ et de Koc (Figure 1.11).

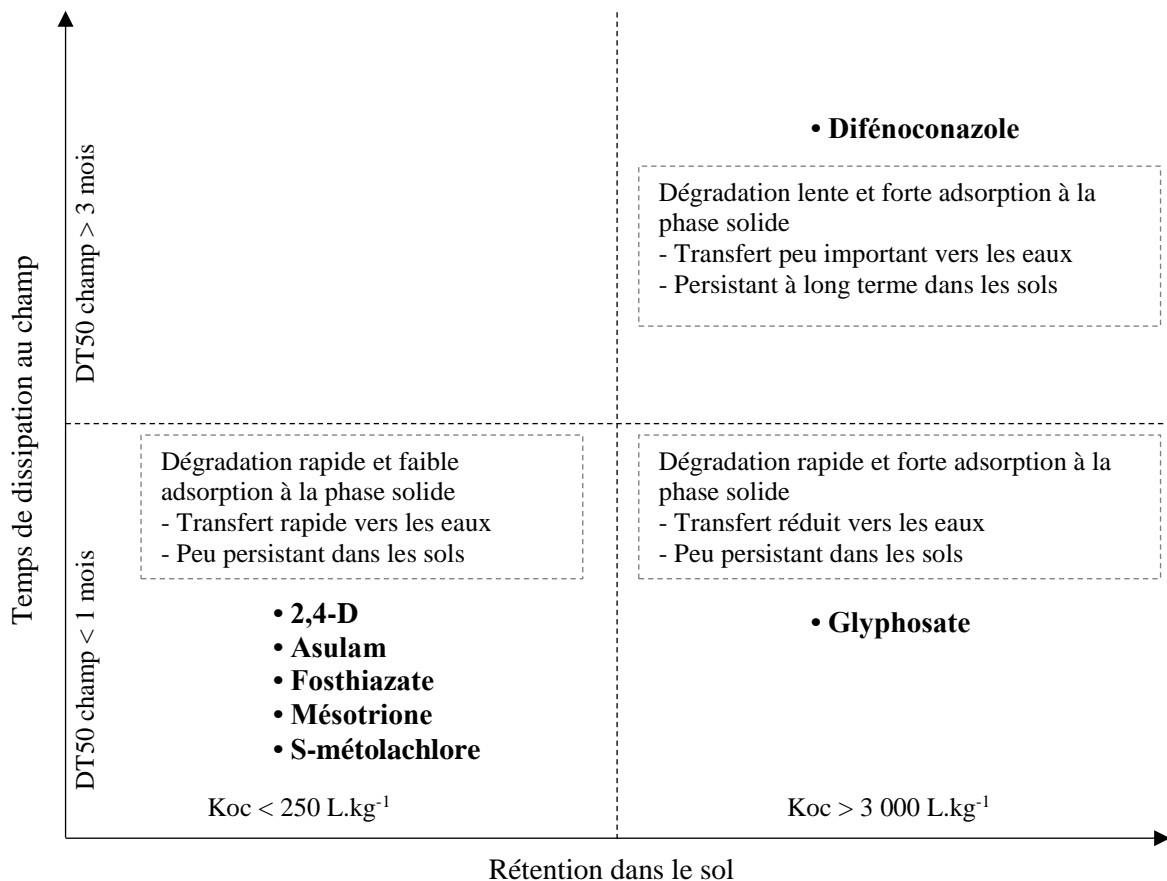


Figure 1.11. Caractérisation du devenir des MA dans les eaux et les sols en fonction de leurs propriétés physico-chimiques standards.

### III.1.4. Doses appliquées

Pour chaque essai, une solution « bouillie » a été préparée contenant six des sept MA (les cinq herbicides et le fongicide) mises en solution dans de l'eau. La bouillie a ensuite été pulvérisée de manière homogène sur le sol de la surface d'essai, sur le rang et l'inter-rang, dans les conditions recommandées (peu de vent, absence de pluie). L'insecticide, sous forme de granulés, a été épandu directement sur le sol car son usage cible les nématodes du sol. Les quantités de pesticides utilisées pour préparer la bouillie ont été calculées sur la base des recommandations aux agriculteurs issues des instituts techniques et coopératives et sont répertoriées dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8. Doses et quantités de MA appliquées.

MA	Dose recommandée L.ha <sup>-1</sup>	[MA] dans le produit g.L <sup>-1</sup>	Dose recommandée g.ha <sup>-1</sup>	Essais « canne à sucre »		Essais « banane »	
				Quantité produit L	MA g	Quantité produit L	MA g
2,4-D	2	600	1 200	0,0032	1,92	0,0064	3,84
Asulam	9	400	3 600	0,0144	5,76	0,0288	11,52
Difénoconazole	0,4	250	100	0,00064	0,16	0,00128	0,32
Fosthiazate (granulés)	20 g.pied <sup>-1</sup>	100 g.kg <sup>-1</sup>	5 625	90 g	9	180 g	18
Glyphosate	2	360	720	0,0032	1,152	0,0064	2,304
Mésotrione	3,75	40	150	0,006	0,24	0,012	0,48
S-métolachlore	3,75	400	1 500	0,006	2,4	0,012	4,8

### III.1.5. Description du dispositif expérimental

Le suivi expérimental a été conçu pour l'analyse des écoulements d'eau et la détermination des concentrations en MA dans les eaux et dans le sol. Le dispositif est le même quel que soit le système de culture étudié, banane ou canne à sucre. Il s'adapte néanmoins à la configuration de la plantation, entraînant des surfaces d'épandage et de collecte de 32 m<sup>2</sup> en bananeraie et de 16 m<sup>2</sup> pour la canne à sucre (Tableau 1.6). Afin de caractériser la dissipation parcellaire des MA et de collecter suffisamment d'écoulements d'eau, la durée moyenne des suivis a été de deux mois.

Plus précisément, les essais ont duré entre 57 et 88 jours après l'application des pesticides afin d'obtenir au moins 6 prélèvements d'eau de drainage et de ruissellement. Les échantillons de sol pour le suivi des MA ont été prélevés à 3 profondeurs différentes (H1 : 0-5 cm, H2 : 5-15 cm et H3 : 30-40 cm). Ce prélèvement s'est échelonné selon 7 intervalles de temps depuis l'application, qui varient légèrement d'une parcelle à l'autre (Tableau 1.9). Le dernier prélèvement de sol a été effectué en même temps que le dernier prélèvement dans les eaux de drainage/ruissellement.

Tableau 1.9. Temps depuis l'application associés aux concentrations prélevées dans le sol.

	NS	GV	MV1	MV2	FENB	FENC	DU
<b>C<sub>0</sub></b>	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
<b>C<sub>1</sub></b>	2 j	1 j	2 j	1 j	1 j	1 j	1 j
<b>C<sub>2</sub></b>	4 j	4 j	4 j	4 j	4 j	3 j	4 j
<b>C<sub>3</sub></b>	8 j	8 j	8 j	7 j	7 j	7 j	8 j
<b>C<sub>4</sub></b>	17 j	15 j	17 j	13 j	14 j	14 j	16 j
<b>C<sub>5</sub></b>	32 j	32 j	32 j	39 j	30 j	30 j	36 j
<b>C<sub>6</sub></b>	65 j	57 j	65 j	75 j	88 j	63 j	71 j

Un prélèvement de sol a été réalisé juste avant l'application des MA afin de connaître l'état de contamination initial du sol pour les trois horizons de suivi. Chaque essai a débuté le jour de l'application des pesticides. Le suivi hydrologique et la collecte des eaux ont été assurés grâce à une case de ruissellement et l'implantation de trois gouttières dans le sol à environ 30-40 cm de profondeur, reliées à des cuves qui intègrent les écoulements sur une période générant une quantité d'eau suffisante pour être analysée (Tableau 1.10). L'ensemble du dispositif est en inox pour éviter l'adsorption des MA. Un capteur de pression est présent dans chaque cuve afin de connaître les instants de déclenchement et d'arrêt des phénomènes de drainage et de ruissellement. Une plaque de protection a été placée en amont de la zone d'essai afin de bloquer le ruissellement provenant de l'amont et éviter d'éventuelles contaminations de la zone d'essai. Trois sondes TDR sont associées à ce dispositif pour le suivi de la teneur en eau volumique du sol et permettent d'estimer les variations de stock d'eau dans le sol à trois profondeurs. Le suivi des précipitations a été réalisé grâce à un pluviographe à auget basculeur (permettant de calculer l'intensité de la pluie et le cumul de la pluie pour un événement) et d'un pluviomètre à lecture manuelle. Une centrale d'acquisition a collecté l'ensemble de ces mesures sur un pas de temps de 5 minutes (capteur de pression, mesure TDR et basculements d'auget). Les états de surface au sein de la case de ruissellement ont également été suivis par observation lors des sorties de terrain afin de caractériser le recouvrement végétal après application des six herbicides et l'évolution de la surface du sol en termes d'ouverture et de fermeture



(fentes de retrait, agrégats, croûte de battance...) suite aux évènements pluvieux ou au travail du sol pour les cycles de canne à sucre. L'ensemble du dispositif expérimental est résumé et illustré dans le tableau 1.10.

Tableau 1.10. Dispositif expérimental in situ sur les parcelles de canne à sucre et banane.

Canne à sucre	Bananaïraie
Surface de <b>16 m<sup>2</sup></b>	Surface de <b>32 m<sup>2</sup></b>
<b>1 case de ruissellement</b> en inox de <b>1,6 m<sup>2</sup></b> (1 m x 1,6 m pour une hauteur de 25 cm)	<b>1 case de ruissellement</b> en inox de <b>4,6 m<sup>2</sup></b> (2 m x 2,6 m pour une hauteur de 25 cm)
<b>3 gouttières de récupération</b> des eaux drainées ( <b>60 cm x 9 cm</b> ) implantées vers 30-40 cm de profondeur	<b>3 gouttières de récupération</b> des eaux drainées ( <b>104 cm x 9 cm</b> ) implantées vers 30-40 cm de profondeur
<b>1 cuve de collecte des eaux de ruissellement</b> en inox (30 L) <b>1 cuve de collecte des eaux de drainage</b> infiltrées dans le sol et drainées par les gouttières en inox (80 L)	
1 pluviographe à auget de 0,2 mm <b>1 pluviomètre</b> à lecture manuelle	
<b>3 sondes TDR CS625</b> mesurant l'humidité volumique du sol et situées vers 5-10 cm, 25-30 cm et 30-40 cm de profondeur <b>1 centrale d'acquisition Campbell (CR800)</b> pour programmer les capteurs, centraliser et télécharger les données 1 dispositif d'alimentation électrique par batterie et panneau solaire	

Sur le terrain, pour la détermination de la première concentration 15 minutes après l'épandage dans l'horizon H1, notée  $C_0$ , une dizaine d'échantillons a été prélevée de façon aléatoire, couvrant à la fois le rang et l'inter-rang de la surface traitée de manière homogène, dans l'horizon H1 (0-5cm) à l'aide d'une truelle. Ces échantillons ont ensuite été regroupés pour former un composite (entre 200 g et 500 g suivant les sites) qui a été envoyé au LDA 26 pour analyse. A partir de cet échantillon, le laboratoire a prélevé seulement une faible quantité pour l'analyse, environ 5 g pour le glyphosate et 10 g pour l'ensemble des autres pesticides. De nombreuses incertitudes de prélèvement associées à cette concentration sont donc rencontrées :

- i. Au moment de l'échantillonnage sur le terrain, lors du prélèvement à la truelle sur l'horizon 0-5 cm ;
- ii. Après regroupement des échantillons, l'étape d'homogénéisation manuelle des quelques millimètres de sol en surface impactés par l'épandage avec le reste des 5 cm prélevés est délicate à effectuer et peut entraîner une faible représentativité de l'aliquote ;
- iii. L'étape d'aliquotage au laboratoire d'analyse peut également être à la source d'une mauvaise représentation de la concentration. Le volume analysé peut ne représenter qu'une faible partie de l'horizon réellement impacté par les pesticides.

A noter que durant la période, un essai conduit sur la modalité nitisol/banane (MV1) n'a pas été concluant, avec seulement deux prélèvements d'eau de ruissellement. Les données acquises au cours de cette période n'ont pu être exploitées que pour l'analyse de la dissipation des matières actives dans les sols (cf. III. Chapitre 2). L'essai sur nitisol a donc été reconduit en saison pluvieuse (MV2).

### III.1.6. Bilan des données acquises à l'échelle parcellaire

Le tableau 1.11 résume le nombre de données disponibles, sur chaque site d'étude et au cumul des essais, pour les eaux de ruissellement et de percolation, ainsi que pour le sol.

Au total, 24 échantillons de sol sont disponibles par parcelle : un prélèvement par horizon avant le début de l'essai et un prélèvement par horizon à 7 dates différentes au cours de l'essai pour chaque MA (Tableau 1.9). Sept matières actives étant appliquées, 168 déterminations analytiques sont disponibles par sol, soit un total de 1 176 analyses pour l'ensemble des 7 parcelles.

Les collectes d'eau de percolation et de ruissellement ne sont pas forcément concomitantes. Le nombre et la répartition des prélèvements varient suivant les sites. Le premier prélèvement après épandage varie entre 3 et 13 jours pour les écoulements de percolation et entre 4 et 34 jours pour le ruissellement. Le dernier

prélèvement varie également selon les sites de 50 à 88 jours après l'application dans le cas de la percolation et de 36 à 88 jours pour le ruissellement.

Le nombre de prélèvements par site est assez hétérogène. Les événements ruisselants mesurés varient de 3 (sur FENB) à 9 (sur NS), correspondant respectivement à 21 et 63 analyses de concentration. Au total, l'ensemble des 7 MA correspond à 231 analyses de concentration dans les eaux de ruissellement. Aucune percolation n'a pu être mesurée sur l'andosol NS, le nombre d'évènements percolant varie donc d'un (MV2) à 9 (DU), engendrant de 7 à 63 prélèvements. Au total, 224 analyses de concentrations dans les eaux de percolation ont pu être réalisées. Pour l'ensemble des sept parcelles et des sept MA, c'est donc un total de 455 analyses de concentration réalisées dans les eaux.

L'ensemble du dispositif expérimental déployé sur les parcelles guadeloupéennes a donc permis de mesurer un total de 1 631 concentrations, à la fois dans les eaux et les sols.

Le suivi de ces concentrations permet d'analyser la dynamique d'évolution de la contamination dans les eaux de ruissellement et de percolation, le transfert des PP au sein des profils de sol, de déterminer les propriétés physico-chimiques, notamment relatives à la dissipation parcellaire des MA, afin de mieux caractériser le devenir des PP *in situ* en contexte volcanique tropical et d'évaluer l'outil de modélisation TROPHY propre à ce contexte.

Tableau 1.1.1. Nombre de données disponibles dans les eaux et les sols par situation agropédoclimatique.

Parcelle Culture	Andosol		Nitisol		Ferralsol		
	NS Banane	GV Banane	MV1 Banane	MV2 Banane	FENB Banane	FENC Canne à sucre	DU Canne à sucre
Durée du suivi (j)	65	57	65	75	88	63	68
<b>RUISSELLEMENT</b>							
Nombre d'événements	9	6	2	6	3	5	4
Nombre d'analyses pendant l'essai	9 X 7 MA = 63	6 X 7 MA = 42	-	6 X 7 MA = 42	3 X 7 MA = 21	5 X 7 MA = 35	4 X 7 MA = 28
Total données ruissellement	231						
<b>PERCOLATION</b>							
Nombre d'événements	0	6	-	1	8	8	9
Nombre d'analyses pendant l'essai	0 X 7 MA = 0	6 X 7 MA = 42	-	1 X 7 MA = 7	8 X 7 MA = 56	8 X 7 MA = 56	8 X 7 MA = 63
Total données percolation	224						
<b>SOLS</b>							
Prélèvements avant application	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons	1 x 3 horizons
Prélèvements pendant l'essai	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates	3 horizons – 7 dates
Nombre total d'analyses	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168	24 éch. X 7 MA = 168
Total données sols	1 176						
Total données sol + eaux	1 631						

### III.2. Données disponibles en rivière (Andrieux et al., 2014)

L'Observatoire de la Pollution Agricole aux antilles (OPALE) est constitué de deux bassins versants instrumentés : i) l'hydrosystème de la rivière Pérou et de la rivière des Pères (15 km<sup>2</sup>) à Capesterre-Belle-Eau en Guadeloupe, en bordure du volcan de la Soufrière et ii) le bassin du Galion (40 km<sup>2</sup>) en Martinique. Ces deux sites sont caractéristiques des conditions tropicales, correspondant notamment à un lessivage très important des sols et permettent de couvrir les deux grandes cultures spécifiques aux Antilles, la canne à sucre et la banane.

L'observatoire long terme OPALE vise à suivre les pratiques agricoles et la contamination des sols et des eaux souterraines et superficielles sur un petit territoire agricole. Initialement mis en place pour le suivi de la chlordécone, il s'intéresse aujourd'hui à l'ensemble des pollutions des écosystèmes antillais par les pesticides. Par la suite, le focus est porté sur la description des données acquises en rivière sur l'île de Basse-Terre.

Situé en zone côtière, le bassin versant (BV) de la rivière des Pères couvre une superficie de 2,3 km<sup>2</sup>, avec une altitude variant de 52 à 480 m, alors que le BV de la rivière Pérou s'étend sur 12,7 km<sup>2</sup>, de la côte aux pentes abruptes du volcan de la Soufrière, avec une altitude variant de 15 à 1 411 mètres. L'essentiel de l'activité agricole guadeloupéenne se concentrant en zone côtière, l'agriculture occupe 70 % de la surface du BV des Pères contre seulement 26 % pour le BV du Pérou, où la forêt pluviale occupe la partie amont du bassin. Les deux BV sont dominés par les cultures de banane et canne à sucre (Figure 1.12).

La différence d'altitude significative entre les deux BV entraîne une différence de pluviométrie moyenne annuelle, qui est de 3 305 mm sur le BV de la rivière des Pères et de 4 343 mm sur le BV du Pérou. Le gradient altitudinal étant marqué au sein du BV du Pérou, la pluviométrie moyenne annuelle est d'environ 7 000 mm à l'amont du bassin contre uniquement 2 250 mm à son exutoire.

La pédologie de cet hydrosystème est caractéristique de la climatoséquence d'altération volcanique tropicale précédemment décrite (cf. I.3). Les différents types d'andosols sont localisés en amont des bassins et les nitisols en bas de versant.

La localisation des équipements, capteurs et instruments de mesure au sein des hydrosystèmes repose sur la connaissance de la répartition des sources de pesticides dans le paysage et sur les hypothèses de fonctionnement des différentes unités hydrologiques et hydrogéologiques des sites et des processus impliqués.

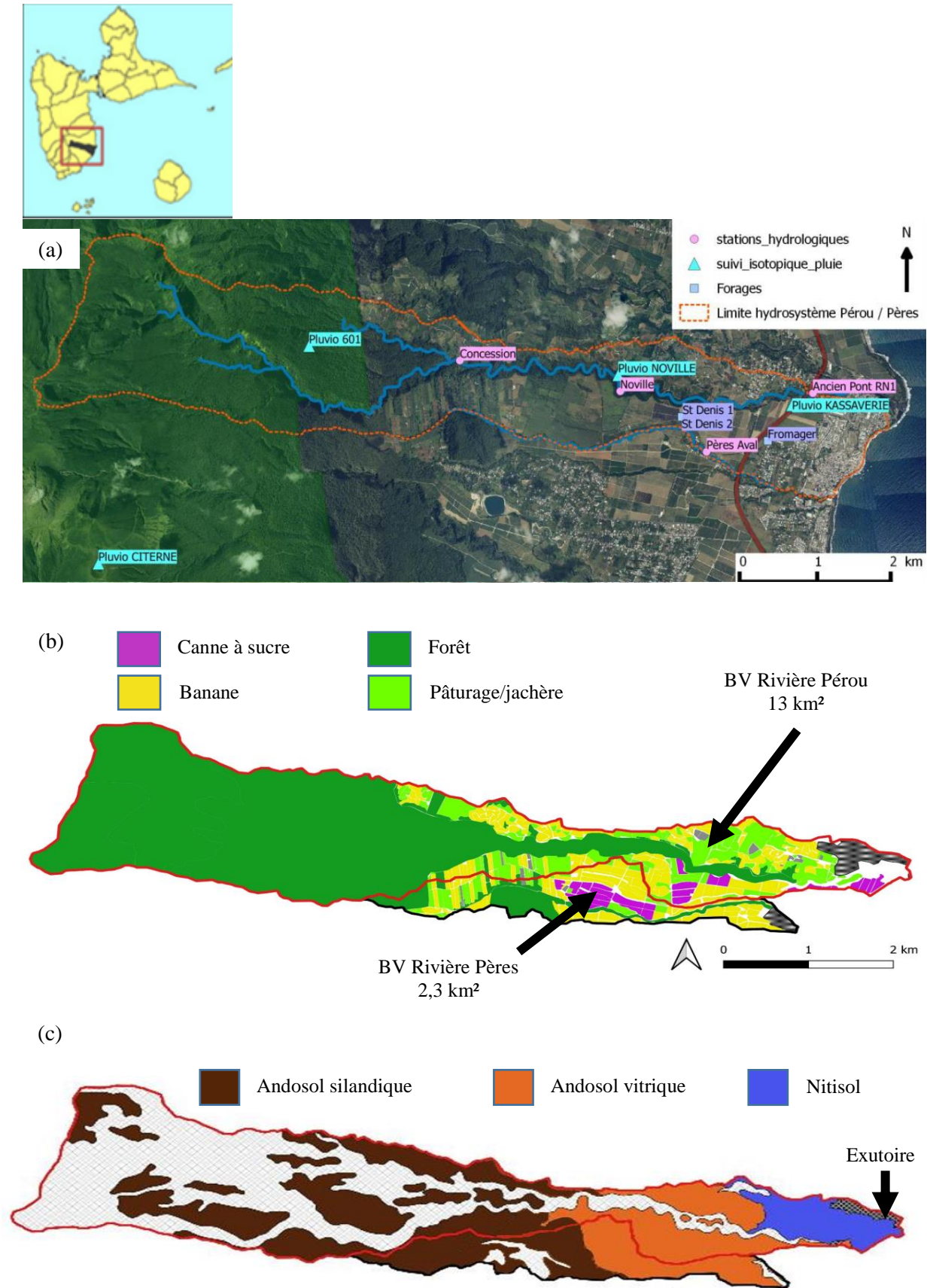


Figure 1.12. Localisation des équipements de mesure (a), distribution de l'occupation du sol en 2017 (b) et pédologie (c) des BV Pérou et Pères.

Les précipitations ont été mesurées grâce à un réseau de huit pluviomètres automatiques implantés à l'intérieur et à proximité des BV (Figure 1.12). Un échantillonnage automatique hebdomadaire a été réalisé à l'exutoire de chaque BV afin de déterminer la concentration moyenne hebdomadaire en PP dans les deux rivières. L'observatoire OPALÉ permet donc l'acquisition de nombreuses données de suivi des eaux superficielles et souterraines, à la fois quantitatives et qualitatives, permettant notamment de caractériser le fonctionnement hydrologique du milieu volcanique tropical et le devenir des pesticides dans ce milieu, en améliorant notamment la connaissance des voies de transfert.

Le suivi hydrologique et de la qualité des eaux utilisé dans ce travail repose sur la chronique acquise entre février 2016 et décembre 2019 à l'exutoire des deux BV. La figure 1.13 représente les concentrations moyennes hebdomadaires mesurées en rivière au cours des quatre années de suivi pour les pesticides appliqués lors des suivis parcellaires (cf. III.1.3) et utilisées par la suite pour l'évaluation de l'outil TROPHY lors des simulations à l'échelle des eaux de rivière (cf. Chapitre 4). Le tableau 1.12 ci-dessous indique les limites de quantification (LQ) et les incertitudes liées aux mesures des concentrations en pesticides réalisées dans les échantillons d'eau et de sol par le LDA 26.

Tableau 1.12. Limites de quantification (LQ) et incertitudes liées aux analyses des pesticides au LDA26.

Matières Actives	Matrice liquide : EAU		Matrice solide : SOL	
	LQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Incertitude %	LQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Incertitude %
2,4-D	0,02	30	50	50
Asulam	0,1	50	40	50
Difénoconazole	0,05	25	50	40
Fosthiazate	0,02	40	20	40
Glyphosate	0,03	50	40	35
Mésotrione	0,01	50	40	50
S-métolachlore	0,02	30	50	40

**En résumé :** Les dispositifs expérimentaux de suivi parcellaire et de mesure des concentrations en rivière des PP mis en place en Guadeloupe permettent de couvrir à la fois une large gamme de situations agropédoclimatiques représentatives du territoire guadeloupéen, un panel varié de MA actuellement appliquées en cultures de canne à sucre et banane et d'échantillonner différents compartiments environnementaux. Dans le présent travail, cette base de données permet, d'une part, d'approfondir les connaissances sur le devenir *in situ* des PP dans les sols volcaniques tropicaux, et notamment en termes de dissipation parcellaire (cf. Chapitre 2), et, d'autre part, d'évaluer l'outil de modélisation TROPHY par comparaison des concentrations simulées dans les eaux de percolation, de ruissellement et de surface aux mesures expérimentales (cf. Chapitre 4).

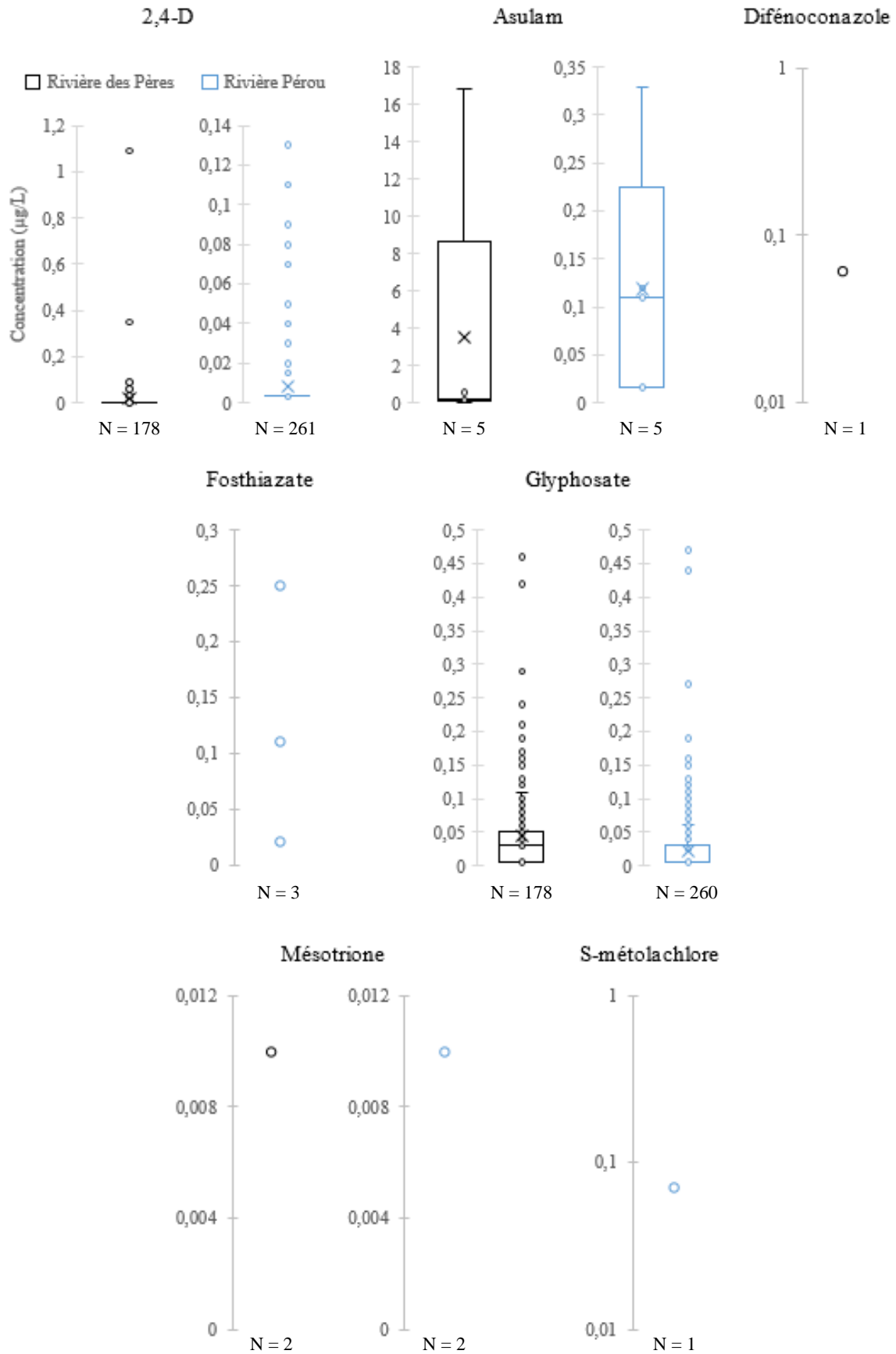


Figure 1.13. Concentrations moyennes hebdomadaires mesurées à l'exutoire des bassins versants des rivières Pères et Pérou sur la période 2016-2019.



#### IV. Questions de recherche et démarche générale

Cet état de l'art permet de mettre en évidence les manques de connaissances découlant directement aux questions de recherche discutées par cette thèse.

1. Les caractéristiques climatiques, pédologiques et agronomiques bien particulières du milieu volcanique tropical entraînent un devenir spécifique des PP, notamment en termes de dégradation et sorption, voies majeures de dissipation, qu'il est important de bien caractériser dans les conditions locales de la zone d'étude, afin notamment de réaliser par la suite une évaluation du risque de contamination fiable. Ce constat conduit à poser la question méthodologique suivante :

- i) **Quel est l'impact des caractéristiques du contexte volcanique tropical sur la dégradation et la sorption des PP comparativement au contexte tempéré ?**

La première partie de cette thèse est donc dédiée à l'**approfondissement des connaissances sur le devenir des PP en contexte volcanique tropical**.

Plus précisément, un premier chapitre traite de l'étude de la persistance des MA dans les sols, en deux temps :

- i) L'évaluation de l'**impact de la température du sol sur le processus de dégradation des pesticides**, à partir de l'analyse d'une base de données de DT50 de dégradation au laboratoire issues de la littérature, reposant principalement sur l'évaluation de l'applicabilité du formalisme d'Arrhenius, actuellement utilisé dans les outils de modélisation européens pour tenir compte de l'impact de la température sur la DT50, au milieu tropical.
  - ii) La détermination des DT50 de dissipation *in situ* des MA actuellement utilisées en cultures de banane et canne à sucre, à partir des suivis expérimentaux parcellaires réalisés en Guadeloupe (cf. III.1), afin de pouvoir caractériser la dégradation des PP dans les sols du contexte d'étude.

Le chapitre suivant étudie l'**impact de la pédologie volcanique tropicale sur la sorption des PP** par :

- La détermination des coefficients d'adsorption et désorption au laboratoire pour une gamme de PP aux propriétés contrastées et utilisés en cultures de banane et canne à sucre, à partir d'expérimentations de type « batch » sur les sols volcaniques tropicaux de la toposéquence guadeloupéenne.

L'objectif général de la première partie est donc d'**améliorer les connaissances sur la dégradation et la sorption des pesticides dans les sols volcaniques tropicaux**, notamment par détermination spécifique

des propriétés physico-chimiques des MA, DT50 et Koc, afin de mieux comprendre les processus mis en jeu lors du transfert des PP et de remobiliser ensuite ces connaissances lors de l'évaluation de l'outil TROPHY.

2. L'outil de modélisation TROPHY a été développé au sein de l'UMR LISAH afin de pallier le manque d'outil d'évaluation du risque de contamination des eaux et des sols propre au contexte volcanique tropical. Cependant, aucune validation de l'outil n'a encore été réalisée sur le territoire guadeloupéen, découlant à la question de recherche suivante :

i) **Quelles pistes sont envisagées pour valider et améliorer une approche d'estimation du risque de contamination des eaux lié à l'utilisation des PP en agriculture volcanique tropicale ?**

La dernière partie de la thèse est donc consacrée à l'**évaluation de l'outil d'estimation du risque TROPHY**, sur des situations agropédoclimatiques représentatives du milieu volcanique tropical et pour les mêmes PP qu'étudiés lors des suivis expérimentaux.

Une première étape consiste à l'évaluation initiale de la démarche de modélisation, basée sur :

- i) L'**analyse de la cohérence fine** des flux d'eau et de solutés modélisés par TROPHY sur un ensemble de simulations à l'échelle parcellaire, par comparaison des dynamiques simulées inter-scénario et des ordres de grandeur des variables des flux simulés avec ceux mesurés sur les essais parcellaires (cf. III.1).
- ii) L'évaluation de la **représentativité des scénarios agropédoclimatiques** dans leur version initiale, par étude de la dynamique d'évolution des concentrations simulées dans les eaux de percolation et ruissellement et comparaison aux données parcellaires expérimentales (cf. III.1).

Cette première étape conduit donc à une version améliorée de l'outil TROPHY.

La deuxième et dernière étape consiste à l'**évaluation de la version améliorée de l'outil TROPHY**, par simulation du risque de contamination des eaux souterraines et de surface sur des situations agropédoclimatiques représentatives du milieu volcanique tropical et pour les mêmes PP qu'étudiés lors des suivis expérimentaux, reposant sur :

- i) La comparaison des concentrations simulées dans les eaux de ruissellement et de percolation à 30 cm de profondeur avec les concentrations mesurées à l'échelle parcellaire décrites en section III.1, et la comparaison des concentrations simulées dans les eaux de rivière avec les concentrations mesurées *in situ* à l'échelle du bassin versant (cf. III.2).

- ii) Une classification du risque de contamination des eaux à l'échelle de Basse-Terre selon le type de sol et le type de MA en présence.

L'objectif général de cette dernière partie de thèse est donc de procéder à la **validation et l'amélioration de l'outil TROPHY**, notamment à partir des connaissances et des données sur le devenir des pesticides acquises en Guadeloupe, afin d'obtenir à terme un outil utilisable pour l'évaluation du risque de contamination des eaux en zone volcanique tropicale.

## V. Plan de thèse

Le plan de thèse est conçu pour répondre aux différentes questions de recherche et objectifs précédemment exposés.

La deuxième partie de la thèse est constituée des chapitres 2 et 3, consacrés respectivement à l'étude de la dégradation des PP et la détermination des propriétés de sorption sur les sols volcaniques tropicaux.

La troisième partie de la thèse, dédiée à l'évaluation de l'outil TROPHY d'estimation du risque, se résume au chapitre 4. Après une présentation détaillée des scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens et des concepts régissant les transferts d'eau et de solutés implémentés au sein de l'outil, la troisième et dernière partie de la thèse est consacrée à i) l'analyse de cohérence fine de la démarche de modélisation TROPHY, sur la première version des scénarios agropédoclimatiques, et à ii) l'évaluation de la version améliorée de TROPHY, avant d'aborder la conclusion générale de la thèse. La démarche générale de la thèse est illustrée par la figure 1.14.

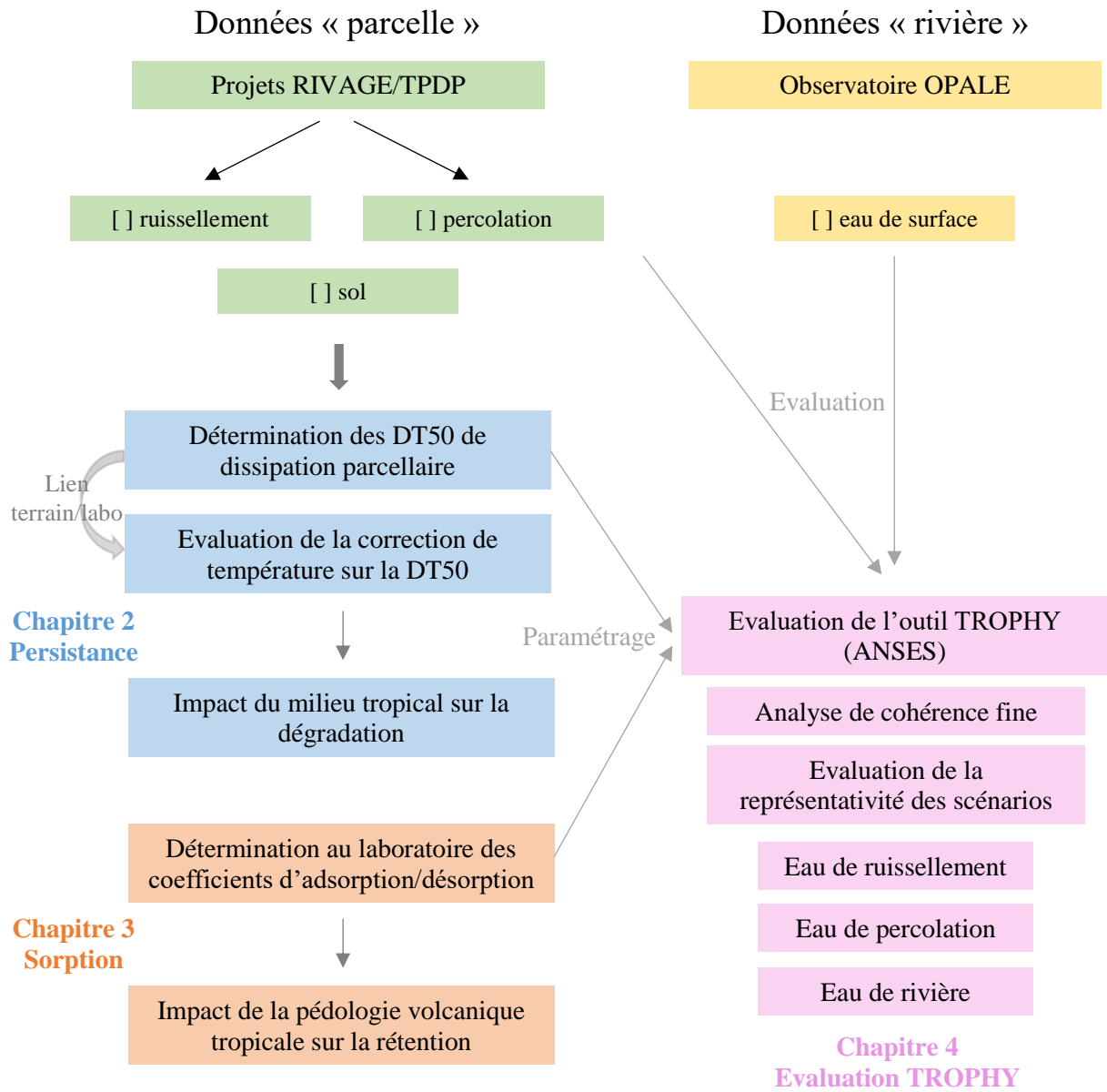


Figure 1.14. Schéma général de la démarche de thèse.



## A retenir du chapitre 1 :



- Un milieu volcanique tropical aux caractéristiques bien spécifiques :

i) agronomiques : avec la présence de cultures fortes consommatrices d'intrants (banane et canne à sucre) et responsables de processus hydriques spécifiques (« stemflow »), ii) climatiques : notamment une température élevée et une forte pluviométrie, sous forme d'épisodes torrentiels, et iii) pédologiques : des sols aux propriétés spécifiques (forte teneur en MO, acidité, minéralogie induisant une charge de surface variable), très infiltrants avec la présence de macropores, responsables du transfert préférentiel vers les eaux souterraines.

considéré comme une zone à risque élevé de contamination des eaux superficielles et souterraines et engendrant :

- un devenir bien particulier des PP, notamment en termes de dégradation et de sorption, qu'il est nécessaire de comprendre et caractériser.

Ayant conduit au développement :

- d'un dispositif de suivi expérimental à l'échelle de la parcelle et de la rivière en Guadeloupe afin d'étudier i) une diversité de situations agropédoclimatiques caractéristiques du milieu volcanique tropical, ii) une diversité de MA, actuellement utilisées en culture de banane et canne à sucre, aux propriétés physico-chimiques contrastées et iii) trois compartiments environnementaux : le sol, les eaux superficielles et les eaux souterraines.

- d'un outil de modélisation spécifique, afin de considérer de manière ad hoc les mécanismes de transfert d'eau et de solutés et les situations agropédoclimatiques typiques du milieu antillais, mais n'ayant pour l'heure jamais été validé.

Cet état des connaissances aboutit à trois principales questions de recherche :

**i) Quel est l'impact du contexte volcanique tropical sur la dégradation (Chapitre 2) et la sorption (Chapitre 3) des PP, comparativement au contexte tempéré ?**

**ii) Après amélioration, l'outil TROPHY permet-il une simulation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles cohérente en contexte volcanique tropical (Chapitre 4) ?**

**iii) Quelles sont les situations agropédoclimatiques de Basse-Terre les plus à risque en termes de contamination des eaux souterraines et de surface par les PP (Chapitre 4) ?**



## Partie II. Estimation des propriétés physico-chimiques des molécules en contexte volcanique tropical

La deuxième partie de cette thèse est dédiée à l'étude du devenir des PP en contexte volcanique tropical, et principalement à l'évaluation de l'impact des caractéristiques du milieu sur les processus de dégradation et sorption des PP, se traduisant notamment par l'estimation des propriétés physico-chimiques des molécules relatives à la dégradation et à la rétention. La coexistence des processus de dégradation et de rétention des MA dans le sol permet de définir un stock de MA, disponible pour le transfert vers d'autres compartiments environnementaux, tels que l'eau, et déterminant le risque de contamination lié à la molécule en question.

Le premier chapitre de cette partie se concentre sur : i) l'évaluation de l'adaptabilité du formalisme standard de dépendance de la dégradation des PP à la température au milieu tropical, à partir de l'analyse d'une base de données de DT50 au laboratoire issues de la littérature, et ii) l'étude de la dissipation parcellaire des MA, en remobilisant les concentrations expérimentales mesurées dans les sols guadeloupéens, afin de déterminer des DT50 de dissipation au champ. L'objectif de ce chapitre est donc de mieux quantifier l'impact des caractéristiques environnementales du milieu tropical sur la dégradation des PP, afin de raffiner les concepts utilisés en modélisation et de caractériser le devenir *in situ* des PP. Ces connaissances sont ensuite remobilisées afin de raffiner la modélisation du risque de contamination des eaux avec TROPHY.

Le deuxième et dernier chapitre de cette partie est consacré à l'étude de la sorption des MA sur les sols à charge variable de Guadeloupe, grâce à la détermination des coefficients d'adsorption et désorption au laboratoire d'un panel de PP. L'objectif général de ce chapitre est donc de caractériser l'impact de la pédologie volcanique tropicale sur la rétention des PP, pour pouvoir notamment améliorer la procédure d'évaluation du risque de contamination des eaux dans ce contexte.

L'objectif de cette deuxième partie de thèse est donc de caractériser la dégradation et la sorption des PP en contexte volcanique tropical, processus déterminants dans la définition du stock en MA responsable de la contamination des milieux aquatiques, en se basant sur les expérimentations parcellaires, des données issues de la littérature et la réalisation d'expérimentations au laboratoire. Les connaissances acquises dans cette première partie sont par la suite remobilisées pour évaluer et affiner la méthodologie d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles en milieu volcanique tropical.





## Chapitre 2. Estimation de la persistance des matières actives dans les sols tropicaux

Après une définition spécifique des processus de dissipation et dégradation des produits phytosanitaires dans le sol, ce chapitre présente : i) l'évaluation de l'impact de la température sur la dégradation des PP, à travers l'évaluation du formalisme de correction d'Arrhenius, et ii) la détermination de la dynamique de dissipation au champ des MA sur les parcelles guadeloupéennes suivies. Il est important de souligner que ce chapitre ne s'intéresse qu'à la dissipation et dégradation des PP dans le sol, et non aux autres compartiments environnementaux, tels que l'eau, la surface des végétaux, les organismes vivants également soumis à la contamination par les pesticides et au sein desquels des processus de dégradation ont lieu.

Les questions de recherche précises abordées dans ce chapitre sont donc :

- i) Le concept utilisé, à l'heure actuelle, dans les outils de modélisation et notamment dans TROPHY, reposant sur la loi d'Arrhenius avec énergie d'activation constante, afin de tenir compte de l'impact de la température sur la dégradation des PP est-il adapté aux températures rencontrées sous les tropiques ?
- ii) Quel est l'impact du contexte volcanique tropical sur la dégradation *in situ* des MA, comparativement au contexte tempéré ?



### I. Persistance des produits phytosanitaires : définitions (d'après Inra – Cemagref, 2011)

La caractérisation de la dégradation permet de déterminer les cinétiques de dégradation, c'est-à-dire l'évolution au cours du temps de la concentration en PP dans un volume de sol donné. Cela permet d'obtenir les valeurs des durées de demi-vie des pesticides, qui correspondent au temps nécessaire à une substance chimique pour perdre 50 % de sa concentration ou de son activité. Ce paramètre est facile à utiliser et permet de caractériser la durée de résidence des PP dans le compartiment de sol. Il est notamment utilisé comme paramètre d'entrée dans les modèles de transfert des solutés.

La détermination de la dégradation peut se faire au laboratoire à partir d'expérimentations d'incubation sur des échantillons de sol de petite taille, en conditions contrôlées de température et d'humidité, le plus souvent en milieu clos. Dans ce cas-là, les données obtenues correspondent uniquement à de la dégradation, sans autres phénomènes de disparition, et on parle de cinétique et de DT50 de dégradation (OCDE, 2002).

Lors d'expérimentations sur le terrain, on parle alors de cinétique et de DT50 de dissipation, nommée encore DT50 au champ ou DT50 parcellaire, souvent décrites par une loi du premier ordre. Le milieu étant ouvert, les conditions climatiques ne sont pas maîtrisées et d'autres phénomènes de disparition des PP du sol s'ajoutent à la stricte dégradation. Le processus de dissipation est donc un majorant de la dégradation des PP car il inclut un certain nombre d'autres processus, qui suivant leur importance permettent de se rapprocher de la DT50 de dégradation. Les principaux processus mis en jeu lors de la dissipation parcellaire sont (Figure 2.1) :

- La **dégradation**, composante principale de la dissipation sauf pour les pesticides très volatils, :
  - i) Par des **transformations chimiques abiotiques et biotiques**.
  - ii) Par **photodégradation**, appartenant à la famille des réactions abiotiques, qui concerne la transformation des molécules présentes à la surface du sol dans les premiers millimètres par photoréactions, suite à l'adsorption des photons émis par le Soleil.
- La **stabilisation** : bien que non extraites et toujours présentes dans le sol, les molécules stabilisées ou retenues sur la phase solide sont immobiles dans le sol et ne peuvent plus participer aux processus de transfert vers d'autres compartiments environnementaux. Elles sont considérées comme ayant disparu. On parle alors de résidus non extractibles. Ce processus existe également lors des expérimentations de laboratoire, mais généralement à une intensité plus faible compte tenu de la durée souvent restreinte de ces dernières.
- Les **transferts** vers d'autres compartiments environnementaux :
  - i) La **volatilisation** vers l'atmosphère, pouvant être très importante pour les pesticides volatils,

- ii) Le **transfert vers les eaux superficielles**, par voie dissoute ou particulaire,
- iii) Le **transfert vers les eaux souterraines**, pouvant se faire par voie dissoute, on parle alors de lixiviation, ou par transport associé à des macromolécules organiques.
- L'**absorption par les organismes vivants** du sol, souvent négligeable.

Dissipation = diminution de la quantité de pesticide extractible dans un volume donné de sol

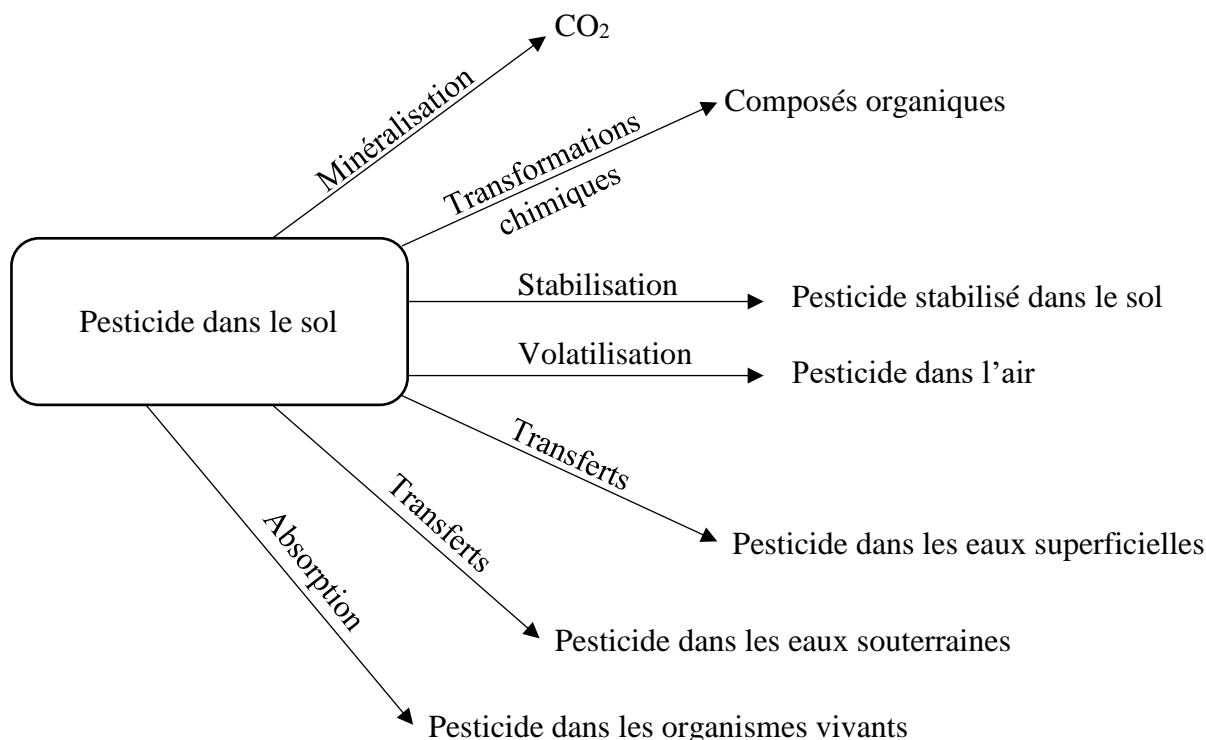


Figure 2.1. Schématisation du processus de dissipation (d'après Calvet et al., 2005).

Comme détaillé dans le chapitre 1 (cf. II. Chapitre 1), de nombreux facteurs environnementaux peuvent influencer la dissipation des pesticides dans le sol, et notamment les processus de dégradation, sorption, volatilisation et transfert vers les eaux de surface et souterraines.

La dissipation des PP dans le sol est donc fortement dépendante des conditions locales et peut présenter une forte variabilité spatiale pour un même pesticide, selon les caractéristiques du lieu considéré. Pour connaître spécifiquement le devenir des pesticides dans un milieu précis, il est donc préférable de déterminer les DT50 de dissipation sur les sites d'étude en question. La compréhension et la caractérisation de la dégradation des polluants est une étape clef de la quantification de la persistance des MA dans le sol et donc par conséquent dans l'évaluation du risque de transfert et de contamination vers les autres compartiments environnementaux.

## II. Évaluation de la correction de température sur la DT50 des pesticides dans les sols tropicaux et tempérés

Comme évoqué lors de l'état de l'art, la température joue un rôle majeur sur la dégradation des PP dans le sol, en agissant principalement sur l'activité microbienne. Afin de prendre en compte l'influence de la température sur la dégradation des PP, les modèles européens d'évaluation du risque lié à l'utilisation des PP, ainsi que l'outil TROPHY, procèdent à une correction des DT50 de dégradation à la température de 20 °C selon le formalisme basé sur la loi d'Arrhenius (FOCUS, 2000 ; EFSA, 2007). Cependant, cette équation de correction a été principalement évaluée pour des gammes de températures et des sols prévalant en régions tempérées, mais aucune étude ne certifie que cette procédure de correction soit efficace et adaptée aux caractéristiques climatiques des régions tropicales.

Réaliser suffisamment d'expérimentations d'incubation au laboratoire sur des sols tropicaux afin d'évaluer la procédure européenne de normalisation des DT50 par la température aurait été trop chronophage dans le temps imparti de la thèse. Cette évaluation en contexte agropédoclimatique tropical repose donc sur la constitution et l'analyse d'une base de données de DT50 de dégradation au laboratoire par étude bibliographique, sur sols tropicaux et tempérés.

Cette partie se présente sous la forme d'un article accepté par *Environmental Science and Pollution Research* (Accepted on 07/10/2022). Le matériel supplémentaire associé à l'article est présenté en annexe A.

### Résumé étendu de l'article

- Contexte et objectif

Les mesures des propriétés de dégradation des PP dans le sol, accessibles dans les bases de données usuelles, et la calibration des équations de normalisation des DT50 par la température et la teneur en eau du sol, actuellement utilisées dans les modèles européens d'estimation des risques de contamination, ont été réalisées pour des gammes de températures rencontrées en contexte tempéré. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) constante utilisée dans le formalisme d'Arrhenius a été déterminée pour des températures variant de 0 à 30 °C, avec une surreprésentation des températures de 10 à 20 °C.

Cependant, rien ne prouve que ce formalisme soit transposable pour normaliser la dégradation des PP dans les conditions de température plus élevée du milieu tropical.

L'objectif est donc d'évaluer l'équation d'Arrhenius pour une utilisation en sol tropical et comparer sa performance avec des équations alternatives.

- Constitution de la base de données

Une recherche bibliographique, la plus exhaustive possible, a permis de constituer une base de données de DT50 de dégradation au laboratoire déterminées sur sols tropicaux pour un ensemble de 32 MA. Pour ces mêmes 32 molécules, les DT50 déterminées sur sols tempérés ont été répertoriées, provenant en priorité des études réglementaires de l'EFSA.

Au final, la base de données contient 509 valeurs de DT50 pour 32 PP, dont 231 déterminations sur sols tropicaux et 278 déterminations sur sols tempérés.

- Modèles de correction des DT50 par la température

Neuf modèles de correction de la DT50 par la température ont pu être appliqués à la base de données, divisés en trois formes :

- i) l'équation classique d'Arrhenius, en optimisant  $E_a$  sur l'ensemble de la base de donnée,
- ii) l'équation classique d'Arrhenius, optimisée en-dessous et au-dessus de 20 °C,
- iii) l'optimisation de la forme quadratique d'Arrhenius sur l'ensemble des données.

Trois effets ont été inclus aux modèles de correction : la température, le type de sol et le type de molécule. Le modèle le plus efficace a été celui présentant les meilleurs indicateurs statistiques.

- Principaux résultats

Aucune différence significative n'est apparue entre les sols tropicaux et tempérés quant à la dépendance de la DT50 à la température. Pour les températures supérieures à 20 °C, une valeur d'énergie d'activation nettement inférieure à la recommandation actuelle, de 10,3 kJ.mol<sup>-1</sup> au lieu de 65,4 kJ.mol<sup>-1</sup>, a été déterminée. La diminution des DT50 au-dessus de 20 °C est donc plus faible que celle prédite par le formalisme classique (Figure 2.3), et souligne la nécessité d'adapter la normalisation en milieu tropical.

- Limites de l'étude

Le nombre limité de données par MA n'a pas permis d'estimer la dépendance de la DT50 de chaque PP à la température. Les résultats obtenus reflètent donc un comportement « moyen » et non spécifique. Le manque de données n'a pas non plus permis d'évaluer l'effet de la teneur en eau sur la dégradation, autre facteur majeur de dépendance.

## Evaluation of temperature corrections for pesticide half-lives in tropical and temperate soils

Pauline Campan, Anatja Samouelian, Marc Voltz

### Abstract:

Temperature is a key factor that influences pesticide degradation. Extrapolating degradation half-lives (DT50) measured at a given temperature to different temperatures remains challenging, especially for tropical conditions with high temperatures. In this study, the use of the standard Arrhenius equation for correcting temperature effects on pesticide degradation in soils was evaluated and its performance was compared with that of alternative Arrhenius-based equations. To do so, a database of 509 DT50 values measured between 5 °C and 35 °C for 32 pesticides on tropical and temperate soils was compiled for the first time through an extensive literature search. The temperature correction models were fitted to the database using linear mixed regression approaches that included soil type and compound effects. No difference in the temperature dependence of DT50 between tropical and temperate soils was detected, regardless of the model. A comparison of the prediction performances of the models showed that a constant activation energy ( $E_a$ ) cannot be considered valid for the whole range of temperatures. The classical Arrhenius equation with an  $E_a$  of 65.4 kJ.mol<sup>-1</sup>, as recommended by the European Food Safety Authority (EFSA), was shown to be valid for correcting the DT50 only for temperatures ranging from 5 to 20 °C. However, for temperatures greater than 20 °C, which are common in tropical environments, the median  $E_a$  was significantly lower at 10.3 kJ.mol<sup>-1</sup>. These findings suggest the need to adapt the standard temperature correction of the European pesticide risk assessment temperature procedure when it is applied in tropical settings.

Key words : Arrhenius, degradation, temperature dependence, FOCUS, DT50, tropical soils, pesticide.

### II. 1. Introduction

Pesticide risk assessment is an important step to ensure the protection of citizens, agricultural workers, and the environment. In the European regulatory framework, risk assessment is mandatory for pesticide registration by the European Union and its member state levels (Boivin and Poulsen 2017). For example, an assessment of environmental exposure to a specific active substance is performed by predicting its environmental concentrations in the air, soil and water under a range of climate, soil and agricultural



conditions that are assumed to represent the diversity of conditions prevailing in continental Europe (FOCUS 2000, FOCUS 2001, FOCUS 2006). Key steps in this prediction process are experimental estimations of the degradation and adsorption properties of each substance with a standard OECD protocol (OECD 2000 and 2002) and their correction for use under nonstandard local conditions. These steps are particularly critical to predict the degradation properties of pesticides in soils in the outermost regions of Europe, where mostly tropical climate and soil conditions prevail. Indeed, both the measurements of the degradation properties of pesticides in the soil and the calibration of correction equations according to temperature and soil moisture content have been predominantly performed for ranges of temperature and moisture conditions that prevail in temperate and northern regions. It is therefore questionable whether the available degradation data and correction procedures can be used for pesticide risk assessment in tropical settings. The Pesticides Properties DataBase (PPDB) (Lewis et al. 2015), which is certainly the most frequently used database of its kind in Europe, has been mainly populated with peer-reviewed data from European and North American countries (such as the European Food Safety Authority (EFSA) risk assessment conclusion documents, the U.S. Reregistration Eligibility Decision documents, peer-reviewed publications and manufacturer datasheets). Moreover, the generally used and recommended equations in the European regulatory procedures that account for the dependence of degradation rates on temperature and moisture were calibrated and evaluated based on a limited set of experiments with an uncertain applicability to tropical conditions. As outlined in the guidance document (EFSA 2014a) for evaluating dissipation studies to obtain the degradation rates of active substances, studies conducted on volcanic soils were excluded because their chemical and physical properties differ substantially from those of temperate mineral soils.

For temperature corrections of the degradation half-life (DT50) of pesticides, the FORum for Co-ordination of pesticide fate models and their USE (FOCUS) recommended using the classical Arrhenius equation with an average activation energy ( $E_a$ ) of  $54.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (FOCUS 1997). The value of this parameter was based on 114  $E_a$  estimates for 38 different compounds, obtained from laboratory experimental degradation data at temperatures ranging from  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . The previous default value was subsequently reconsidered by the Panel on Plant Protection Products and their Residues, who compiled a larger database of laboratory degradation experiments with a stringent data quality-control procedure for each study (EFSA 2007). In total, 99  $E_a$  determinations for 53 different compounds, including incubation temperatures ranging from  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , were selected, but temperatures between  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  were still overrepresented. Based on the statistical tests conducted on the new database, the panel concluded that it is defensible to use the Arrhenius equation for temperatures between  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  but that  $E_a$  should be compound-specific if sufficient data are available or should be fixed to  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  otherwise.

However, given the intrinsic limitation of the dataset in terms of temperatures and soils, no evidence is available that the Arrhenius equation and the new estimated value of the activation energy can be applied to correct standard DT50 values acquired in temperate environments for use in tropical environments. In their recent papers, Brown et al. (2020), who analysed petroleum hydrocarbons biodegradation in water samples, and Meynet et al. (2020), who analysed micropollutants biodegradation in an activated sludge sample, even challenge the overall validity of the classical Arrhenius equation for representing the dependence of degradation rates on temperature. Both studies report overpredictions of the actual effects of temperature on biodegradation by the Arrhenius equation. According to Meynet et al. (2020), this overprediction may be related to shifts in the composition and activity of microbial communities with temperature.

In this context, the objectives of the present work were to (i) critically evaluate the Arrhenius equation as a method for correcting temperature effects on pesticide degradation in tropical soils and (ii) compare its performance with alternative equations. Our hypothesis was that the standard correction based on the Arrhenius equation, as implemented by EFSA and FOCUS, is likely to be biased when predicting the actual effects of temperature under tropical soil conditions. The standard correction was calibrated and validated mainly for soils in temperate and/or cold regions and thereby ignored the possibility of differences in the behaviour of soil microbial communities in tropical environments. For the evaluation, we conducted an extensive literature search on laboratory degradation experiments for a range of pesticides at different temperatures on tropical soils and then searched for degradation experiments performed using the same range of pesticides on temperate soils to test all correction equations both globally, on a balanced dataset grouping tropical and temperate soils, and separately on each soil group.

## **II.2. Materials and methods**

### **II.2.1. DT50 database compilation**

The database was established in a sequential manner, starting first with a literature search of scientific publications on laboratory pesticide degradation studies conducted in tropical soil environments. Tropical soils were defined as those located between 23.5 degrees north and south of the equator, representing the landmass between the Tropic of Cancer and the Tropic of Capricorn. The Web of Science database was consulted in the period from 01/11/2021 to 04/23/2021, and a search was performed using the following search criteria: “tropic” and “degradation” and “pesticide” and “soil”, refined by “incubation” or “biodegradation”. Consequently, 22 studies of the degradation of 32 active compounds were identified,

representing 15 herbicides, 13 insecticides and 4 fungicides. In a second step, based on this list of 32 compounds, DT50 studies were compiled for temperate soils, primarily from EFSA regulatory studies to ensure data quality; studies were retrieved from a search of the Web of Science for 10 of these compounds and from PPDB for 2 compounds. In all the retrieved studies, in addition to DT50 values, the following complementary parameters were collected when available: incubation temperature and soil moisture content, duration of the experiments, and soil properties (pH, clay content, organic carbon (OC) content and cation exchange capacity (CEC)).

The studies included in this assessment were selected in two steps. First, the following screening criteria were applied and studies that met one or more of those criteria were excluded:

- i. The incubation temperature exceeded 35 °C.
- ii. The duration of the study and the choice of measurement points were not consistent with the DT50 magnitude, namely, the DT50 value should not have exceeded 1.5 times the incubation time.
- iii. Soils with an extremely high organic carbon content, such as peat.
- iv. Compounds with DT50 values over one year.
- v. Compounds that presented less than 3 determinations including a determination at 20 °C.

Ultimately, 509 DT50 values were grouped in the database, with 231 values for tropical soils and 278 for temperate soils (Figure 2.2 & Table S1 in the Supplementary Information). The number of determinations for each compound ranged from 3 to 52. For tropical soils, the most represented compound was chlorpyrifos (17 % of the determinations), followed by five other compounds (S-metolachlor, glyphosate, mesotrione, atrazine and sulfometuron-methyl), each representing between 6 and 10 % of the determinations. Four compounds (fipronil, isoxathion, MCPA or mepronil) were less well represented, with only one DT50 determination. For temperate soils, the most represented component was atrazine (13 % of the determinations), and only mecoprop was represented by one DT50 determination. The proposed database therefore covered a wide range of DT50 values, ranging from a few days for fenitrothion to 365 days for imidacloprid. The availability of the complementary parameters ranged from 500 out of 509 for pH to 267 for the CEC. It was necessary to standardize the units of pH and soil moisture content since they varied between the studies. For pH, pH H<sub>2</sub>O was chosen as the reference. When only pH KCl or pH CaCl<sub>2</sub> was provided, the corresponding value of pH H<sub>2</sub>O was estimated using the formulas recommended by FOCUS (2014), namely,  $\text{pH H}_2\text{O} = 0.820 \text{ pH KCl} + 1.69$  or  $\text{pH H}_2\text{O} = 0.953 \text{ pH CaCl}_2 + 0.85$ . The expression of soil moisture content was standardized as the percentage of water content at pF2. For the measurements reported in percentages of field capacity (FC), it was assumed that FC was defined as the soil water content at pF2, as recommended by FOCUS (2014). For the other cases when the soil moisture

content was reported as a percentage of the mean water holding capacity or as the water content at 0.33 bar, we followed the approach described in Table 2.2 of FOCUS (2014), which recommends converting the soil moisture content to a percentage of FC using the average retention properties for soil texture classes as estimated by Wösten et al. (1998) (see Table 2.2 in FOCUS 2014).

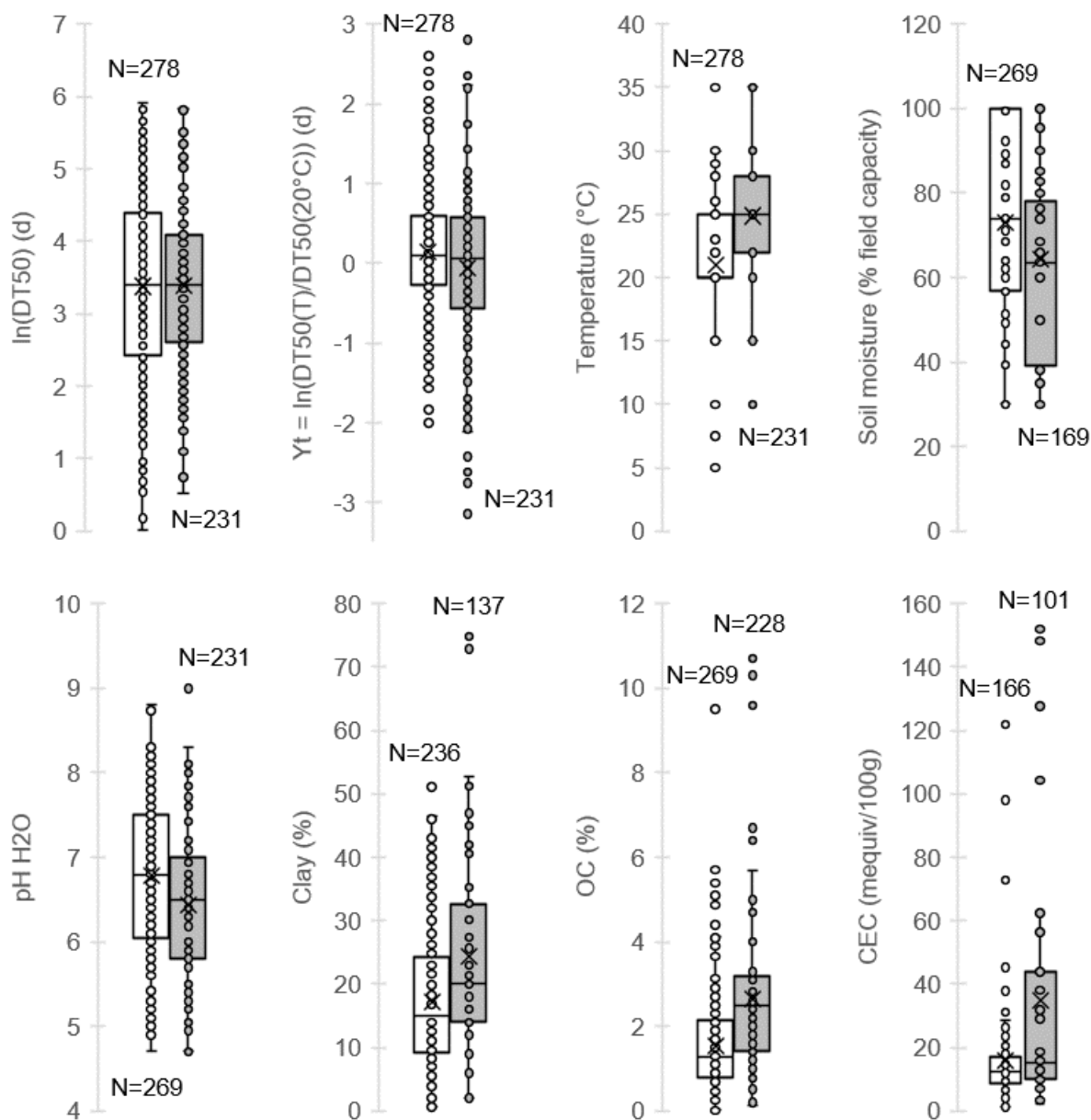


Figure 2.2. Boxplots of DT50 values, incubation characteristics and soil properties of the selected studies on temperate soils (white boxplots) and tropical soils (grey boxplots) for the overall database.

### II.2.2. Normalization of DT50 values with compound reference values

The temperature correction models presented in Section 2.3 require a known DT50 value at a reference temperature of 20 °C for every compound. The reference value of DT50 at 20 °C for every compound was estimated as the mean value of all DT50 determinations for the compound at 20 °C. Note that

determinations obtained under various soil moisture conditions were considered since a preliminary investigation of the database (see Section II.3.1) did not show any clear dependence of the compiled DT50 values on the soil moisture content. Moreover, given the lognormal distribution of the compiled DT50 values, the geometric mean was computed to avoid an excessively large sensitivity of the estimated means to extreme values. Among the 509 DT50 determinations in the database, 133 were determined at 20 °C and used for computing reference values (Table S2 in the Supplementary Information). It was then possible to normalize the remaining 376 DT50 determinations by computing the natural logarithm of the ratio between the DT50 at the incubation temperature T and the DT50 at 20 °C:

$$Y_T = \ln\left(\frac{DT50(T)}{DT50(20\text{ °C})}\right) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

where DT50(T) is the half-life (d) at temperature T (K) and DT50(20 °C) is the reference half-life (d) at 20 °C. The  $Y_T$  values are considered the normalized DT50 values in the equations listed below, which allows to compare the variability in half-life times between compounds with different mean half-lives.

This normalization approach resulted in a dataset of 376 data points for 32 compounds to test the temperature correction models. Note that the number of  $Y_T$  values is almost evenly distributed between tropical and temperate soils (Fig. S1 in the Supplementary Information). A summary of the characteristics of the whole database and of the reference and test datasets is provided in Table S3 in the Supplementary Information.

### II.2.3. Temperature correction models for DT50

Three Arrhenius-based formalisms were tested. The first one stems from the classical form of the Arrhenius model (Eq. 2.2), which assumes an activation energy  $E_a$  that is constant with temperature and leads to the calculation of the variable  $Y_T$  as follows:

$$Y_T = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{20}} \right] \quad (\text{Eq. 2.2})$$

where  $E_a$  is the activation energy ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), R is the perfect gas constant, which is equal to  $0.008314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  and  $T_{20}$  is the temperature in K at 20 °C, namely, 293.15 K.

Two versions of the classical Arrhenius model were considered. One had an  $E_a$  of  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , corresponding to the value recommended by EFSA (EFSA 2007) and used in the European pesticide

transfer assessment procedure (FOCUS 2000, Leistra et al. 2001). This version is hereafter called the classical Arrhenius model (CAF). Another version had a fitted value of  $E_a$  to evaluate whether the optimal value of  $E_a$  in the case of the compiled database differs significantly from  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This second version is called the classical Arrhenius model optimised (CAO).

Two other models assume that  $E_a$  may vary with temperature. One of the models, named two-domain classical Arrhenius model optimised (CAO2), is also based on the classical Arrhenius equation but considers the value of  $E_a$  to differ below and above the reference temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , as suggested by the findings reported by Meynet et al. (2020).

The other model, named quadratic Arrhenius model optimised (QAO), corresponds to a quadratic form of the Arrhenius equation that results in the following equation:

$$Y_T = B \left( \frac{1}{RT_{20}} - \frac{1}{RT} \right) + C \left( \frac{1}{(RT_{20})^2} - \frac{1}{(RT)^2} \right) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

where B and C are fitting parameters expressed in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\text{kJ}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ , respectively. Using this equation, the activation energy is linearly dependent on  $1/T$  (Meynet et al. 2020), namely,  $E_a = -B-2C/RT$ .

#### II.2.4. Model implementation

To fit the values of the parameters in the models, several mixed linear regression approaches that differed according to the fixed and random effects considered were applied to each model. Temperature (T) was of course the basic fixed effect considered. Other effects were introduced through an interaction with temperature. This was done separately to evaluate the specific relevance of each term and prevent the regression models from including too many interaction terms. The grouping in temperate or tropical soils (S) was considered a fixed effect to test whether the model coefficients differed between the two groups. A compound effect (C) was also considered to account for the known differences in  $E_a$  between compounds. The compound effect was assumed to be a random effect, since the aim of the study was not to estimate compound-specific coefficients, which would have required a much larger database, but rather to estimate the mean and variance of the model coefficients for a statistical population of compounds.

Each temperature correction model was fitted for comparison in three main ways, all including a basic fixed effect (T) that was considered either i) independent, ii) combined with an additional soil type effect S, or iii) combined with a random compound effect C. The random compound effect was added to the fixed temperature effect, whereas the soil type effect was considered in interaction with the temperature effect.

This approach resulted in nine different fitted temperature correction models:

$$\text{CAO-T: } Y_{Ti} = \mu_a X_{Ti} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.4})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$  and  $E_a = \mu_a$

$$\text{CAO-TS: } Y_{Ti} = \mu_a X_{Ti} + \mu_{as} S_i * X_{Ti} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.5})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$  and  $E_a = \mu_a$  if  $S_i = 0$  or  $E_a = \mu_a + \mu_{as}$  if  $S_i = 1$

$$\text{CAO-TC: } Y_{Ti} = \mu_a X_{Ti} + \alpha_i X_{Ti} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.6})$$

with  $\alpha_i \sim N(0, \sigma_{\alpha}^2)$ ,  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$  and  $E_a = \mu_a$

$$\text{CAO2-T: } Y_{Ti} = \mu_{a1} X_{Ti} + \mu_{a2} X_{Ti} * I_{20} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.7})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$  and  $E_a = \mu_{a1}$  if  $I_{20} = 0$  or  $E_a = \mu_{a1} + \mu_{a2}$  if  $I_{20} = 1$

$$\text{CAO2-TS: } Y_{Ti} = \mu_{a1} X_{Ti} + \mu_{a1s} S_i * X_{Ti} + \mu_{a2} X_{Ti} * I_{20} + \mu_{a2s} S_i * X_{Ti} * I_{20} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.8})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$   
and  $E_a = \mu_{a1}$  if  $I_{20} = 0$  and  $S_i = 0$ ,  $E_a = \mu_{a1} + \mu_{a1s}$  if  $I_{20} = 0$  and  $S_i = 1$ ,  $E_a = \mu_{a1} + \mu_{a2}$  if  $I_{20} = 1$  and  $S_i = 0$ ,  $E_a = \mu_{a1} + \mu_{a1s} + \mu_{a2} + \mu_{a2s}$  if  $I_{20} = 1$  and  $S_i = 1$

$$\text{CAO2-TC: } Y_{Ti} = \mu_{a1} X_{Ti} + \mu_{a2} X_{Ti} * I_{20} + \alpha_{1i} X_{Ti} + \alpha_{2i} X_{Ti} * I_{20} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.9})$$

with  $\alpha_{1i} \sim N(0, \sigma_{\alpha_1}^2)$ ,  $\alpha_{2i} \sim N(0, \sigma_{\alpha_2}^2)$ ,  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$  and  $E_{ai} = \mu_{a1} + \alpha_{1i}$   
if  $I_{20} = 0$  or  $E_a = \mu_{a1} + \mu_{a2}$  if  $I_{20} = 1$

$$\text{QAO-T: } Y_{Ti} = \mu_B X_{Ti} + \mu_C X_{T2i} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.10})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$ ,  $B = \mu_B$  and  $C = \mu_C$

$$\text{QAO-TS: } Y_{Ti} = \mu_B X_{Ti} + \mu_{Bs} S_i * X_{Ti} + \mu_C X_{T2i} + \mu_{Cs} S_i * X_{T2i} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.11})$$

with  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$ ,  $B = \mu_B$  and  $C = \mu_C$  if  $S_i = 0$ ,  $B = \mu_B + \mu_{Bs}$  and  $C = \mu_C + \mu_{Cs}$   
if  $S_i = 1$

$$\text{QAO-TC: } Y_{Ti} = \mu_B X_{Ti} + \alpha_{Bi} X_{Ti} + \mu_C X_{Ti} + \alpha_{Ci} X_{Ti} + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 2.12})$$

with  $\alpha_{Bi} \sim N(0, \sigma_{\alpha_B}^2)$ ,  $\alpha_{Ci} \sim N(0, \sigma_{\alpha_C}^2)$ ,  $\varepsilon_i \sim N(0, \tau^2)$ ,  $B = \mu_B$  and  $C = \mu_C$

where  $Y_{Ti}$  is observation  $i$  of  $Y_T$ ,  $X_{Ti} = \left[ \frac{1}{RT_i} - \frac{1}{RT_{20}} \right]$  and  $X_{T2i} = \left[ \frac{1}{(RT_i)^2} - \frac{1}{(RT_{20})^2} \right]$  for CAO and CAO2,  $X_{Ti} = \left[ \frac{1}{RT_{20}} - \frac{1}{RT_i} \right]$  and  $X_{T2i} = \left[ \frac{1}{(RT_{20})^2} - \frac{1}{(RT_i)^2} \right]$  for QAO, I20 is 0 if  $T < 20$  °C and 1 if  $T > 20$  °C, Si = 0 for tropical soil and Si=1 for temperate soils, all  $\mu$  terms are fixed coefficients,  $\alpha_i$  is a random term representing the compound effect,  $\varepsilon_i$  is a random residual error term, and both  $\alpha_i$  and  $\varepsilon_i$  terms are assumed to be independent and normally distributed.

Mixed linear regressions with fixed and random effects were performed with the nlme package in R (Pinheiro 2022).

## II.2.5. Model performance assessment

The global performance of the models was compared over the whole database using several statistical measures: the model efficiency coefficient (ME), Akaike information criterion (AIC) and Bayesian information criterion (BIC) (Akaike 1973, Schwarz 1978). The two latter measures evaluate the trade-off between the predicted fit and the simplicity of the model. The model efficiency coefficient was computed using the following equation:

$$ME = 1 - \frac{\sum_i^n (Y_i^{obs} - Y_i^{pred})^2}{\sum_i^n (Y_i^{obs} - Y_{mean})^2} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

The AIC and BIC measures are based on the maximum log-likelihood  $l$  of each fitted model and include a penalty depending on the number of fitted parameters. The variable part of these criteria is defined as follows:

$$AIC \text{ and } BIC = -2 \ln(l) + pk \quad (\text{Eq. 2.14})$$

where  $p$  is the number of fitted parameters of the model,  $k = 2$  for AIC and  $k = \log(n)$  for BIC, with  $n$  representing the number of observations. The model with the lowest value is considered to be the one with the best compromise. Note that for the classical Arrhenius model with a fixed  $E_a$ , the AIC and BIC cannot be computed since this model is not fitted.

In the mixed regression models, the significance of the fixed effects was tested with type III F statistics.



## II. 3. Results

### II.3.1. Overview of the database characteristics

Figure 2.2 provides an overview of the variability in DT50 values, incubation conditions and soil properties among the studies on temperate and tropical soils compiled in the database. The distributions of half-lives among the 32 compounds and the distribution of the ratios between the observed DT50 and the average DT50 at 20 °C were similar for both soil types, which suggests no major sampling bias or deviation between the intrinsic variabilities of the DT50 values of the compiled temperate and tropical datasets. Incubation conditions and soil properties, however, differed slightly between the two datasets and were consistent with expected values. Average incubation temperatures were higher for tropical soils than for temperate soils, at 24.9 °C and 21.0 °C, respectively, whereas the lowest temperatures below 10 °C were associated with temperate soils only. The incubation moisture content ranged from 30 to 100 % of the field capacity, with a higher average moisture content of 73 % recorded for temperate soils versus that of 64 % for tropical soils. The incubations on temperate soils, which were mainly performed for regulatory purposes, were more frequently run at field capacity than those on tropical soils, with 26 % of the studies conducted at field capacity for temperate soils and 11 % for tropical soils. Concerning the soil properties, the ranges in variation in the soil pH, clay content, organic carbon content and CEC were very similar between the temperate and tropical soils. However, differences in the average values of the properties were observed. Tropical soils were on average slightly more acidic (pH of 6.4 vs. pH of 6.8) and richer in organic carbon (2.7 % vs. 1.5 %) than their temperate counterparts. They were also on average richer in clay (24.5 vs. 17 %) and subsequently had a higher CEC (34.8 vs. 15.8 meq/100 g).

The datasets used to estimate the reference values for DT50 at 20 °C and those used for model calibration and evaluation exhibited the same ranges of incubation conditions and soil properties (Fig. S2 in the Supplementary Information), which indicated that there was no marked sampling bias in the composition of the reference and evaluation datasets. However, as expected, they had different standard deviations. The standard deviation of the normalized values for DT50 at 20°C was 55 % of the standard deviation of all normalized values for DT50 (see standard deviations of the reference dataset at 20°C and of the whole DT50 database in Table S3), which suggests that more than half of the variation of the normalized DT50 values in the dataset are linked to factors not related to temperature.

An examination of the correlations between the normalized DT50 and the other variables showed a highly significant linear correlation between  $Y_T$  and the incubation temperature (Table 2.1). On average, the decreasing trend of  $Y_T$  (i.e., a decrease in DT50) with the increase in the incubation temperature is visible

in Figure 2.3, despite a very strong dispersion of  $Y_T$  values that is probably related to the variability in the soil properties and the active substances. It must, however, be noted that  $Y_T$  and the incubation temperature were also both significantly correlated with several soil variables (pH, clay content and CEC), which raises the question of whether the apparent dependence of  $Y_T$  on temperature may mask a dependence of  $Y_T$  on soil properties. In fact, the correlations between  $Y_T$  and soil properties are smaller than those with temperature. These correlations are likely to stem from the simultaneous overrepresentation of high incubation temperatures and acidic soils in the tropical dataset compared to the temperate dataset. Nevertheless, the possible influence of the variation in soil properties on the observed variation in  $Y_T$  in the dataset had to be considered in the regression models. Lastly, the absence of any correlation in the dataset between both actual and normalized DT50 values with the incubation soil moisture content must be highlighted.

Table 2.1. Pearson's correlation coefficients between the parameters of the overall database.

	DT50 (d) n = 509	$Y_t = \ln\left(\frac{DT50(T)}{DT50(20^\circ\text{C})}\right)$ (d) n = 509	T (°C) n = 509	Soil moisture (% FC) n = 438	pH H <sub>2</sub> O (-) n = 500	Clay (%) n = 373	OC (%) n = 497	CEC (meq/100g) n = 267
DT50	1.0	0.390**	-0.168**	0.036	0.016	-0.105*	-0.007	-0.094
$Y_t = \ln\left(\frac{DT50(T)}{DT50(20^\circ\text{C})}\right)$		1.0	-0.328**	-0.026	0.092	-0.118*	-0.082	-0.235**
T			1.0	-0.164**	-0.166**	0.229**	0.007	0.134*
Soil moisture				1.0	0.051	-0.159**	-0.024	-0.205**
pH H <sub>2</sub> O					1.0	-0.068	-0.130**	-0.229**
Clay						1.0	0.092	0.547**
OC							1.0	0.133*
CEC								1.0

\*p-value < 0.05 ; \*\*p-value < 0.01

### II.3.2. Evaluation of DT50 temperature correction models

The behaviours and parameters of the fitted temperature correction models differed markedly from those of the classical Arrhenius model CAF with an  $E_a$  of 65.4 kJ.mol<sup>-1</sup>, as recommended by EFSA (Figure 2.3, Table 2.2).

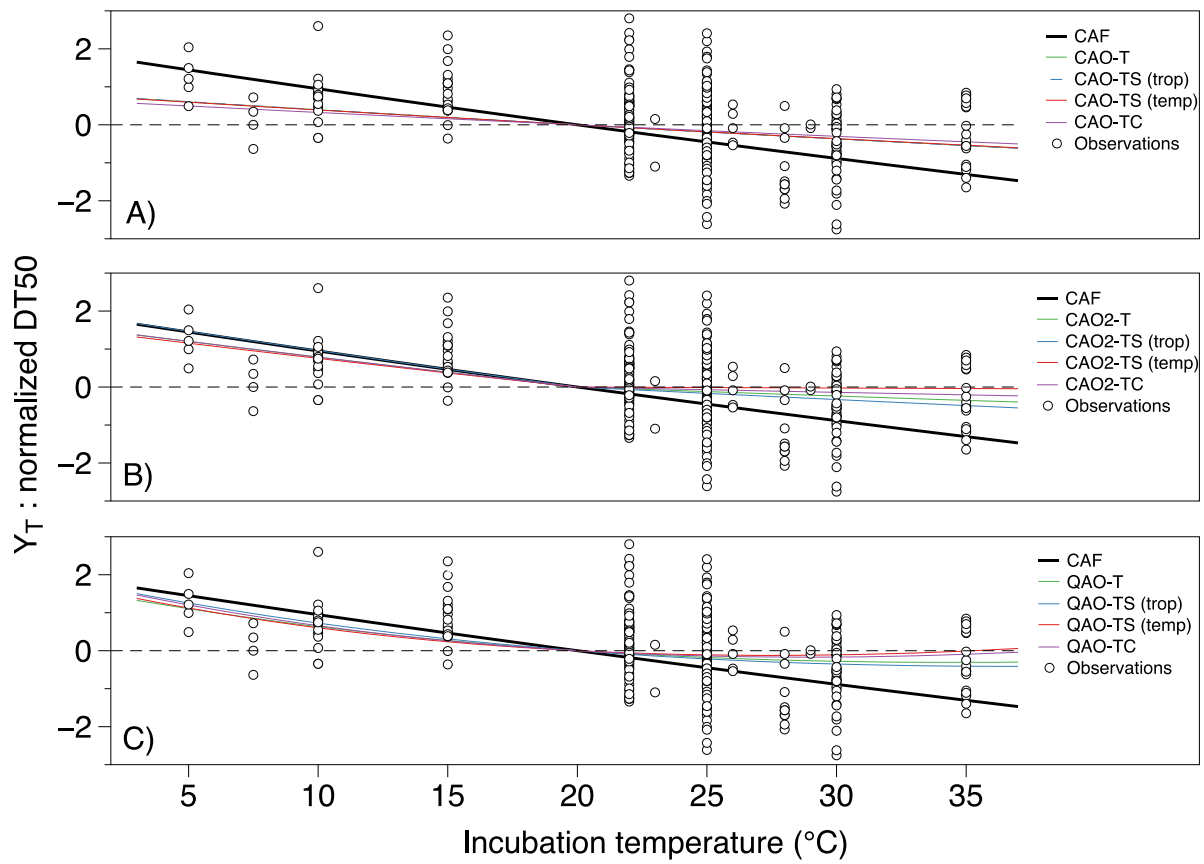


Figure 2.3. Curves of the fitted temperature correction models as a function of temperature with A) CAO models, B) CAO2 models and C) QAO models, compared to the standard CAF model.

When the classical Arrhenius model was calibrated over the whole range of temperatures, the fitted values for  $E_a$  obtained using all CAO versions were always less than  $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and significantly smaller than  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , based on the 95 % confidence intervals of the fitted  $E_a$  values. When the classical Arrhenius model was calibrated by assuming that the  $E_a$  values may differ below and above  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (CAO2 models), the fitted  $E_a$  confirmed this assumption for all CAO2 versions. At temperatures below  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , the estimated  $E_a$  varied between  $52.1$  and  $66.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and the 95 % confidence interval included the standard value of  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , whereas at temperatures above  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , the fitted  $E_a$  ranged from  $2.03$  to  $24.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and their confidence intervals did not include  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The fitted versions of the quadratic Arrhenius model exhibited a behaviour very close to those of the CAO2 models, with a large slope at temperatures below  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and a small slope at temperatures above  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 2.3). At the upper boundary of the temperature range, the fitted QAO models predicted a slight re-increase in DT50 with temperature that was related to boundary effects at the limit of the fitting domain.

Concerning a possible soil type effect on the dependence to the incubation temperature, the model fits showed that including an additional soil type effect in the CAO-TS, CAO2-TS and QAO-TS model equations never yielded significant results (see Table S4 in the Supplementary Information). Differences in shape between the temperate and tropical versions of the fitted models were indeed small. Moreover, since pH was significantly correlated with the normalized DT50 and was determined for many samples in the database ( $n=376$ ), an additional fixed pH effect was tested using the CAO-TS model, but no significant dependence ( $p>0.8$ ) was observed. Accounting for a random compound effect in the CAO-TC, CAO2-TC and QAO-TC models only slightly modified the shape and mean parameter values of the models compared to the corresponding models with a unique fixed temperature effect.

In terms of performance, the standard CAF model performed very poorly. Its mean efficiency was negative, which indicates that estimating the DT50 value at any temperature using the observed mean DT50 at 20 °C would have resulted in better performance. In comparison, all the fitted models performed better. The models including a random compound effect exhibited a mean efficiency ranging from 0.267 to 0.357, indicating that they explained roughly more than 26 % of the variation in the DT50 values in the database. The models with only fixed effects had a mean efficiency only ranging from 0.075 to 0.112, corresponding to an explanation of approximately 8 to 11 % of the variation. Therefore, although the fitted models were much better than the standard model, a very large part of the variance remained unexplained and certainly stemmed from a large study effect due to the diversity of data sources in the dataset. The AIC and BIC measures of performance that account for the number of fitted parameters confirmed this ranking by the mean efficiencies. Among the three types of models, the CAO2 and QAO models, which assume a change in activation energy with temperature, performed significantly better than the classical Arrhenius models. Among the latter models, CAO2-TC exhibited the largest mean efficiency and the lowest AIC and BIC values, indicating that a classical Arrhenius approach with two activation energies, one for temperatures below 20 °C and the other for those above 20 °C, is best suited for describing temperature dependence in the compiled dataset.

Table 2.2. Fixed and fitted parameter values and performance criteria of the temperature correction models.

Model	Soil types	Fixed or estimated values of model coefficients (standard error of estimated values)		ME	AIC	BIC
		$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )				
CAF	All	65.4		-0.082		
CAO-T	All	27.2 (4.8)		0.0747	993.8	1001.6
CAO-TS	Tropical	27.5 (6.5)		0.0747	989.4	1001.2
	Temperate	26.9 (7.15)				
CAO-TC	All	22.4 (8.9)		0.267	957.0	968.8
		$E_a$ (T<20°C)	$E_a$ (T>20°C)			
CAO2-T	All	54.2 (9.2)	17.6 (5.5)	0.103	977.6	989.4
CAO2-TS	Tropical	66.1 (23.4)	24.5 (6.6)	0.112	962.6	982.2
	Temperate	52.1 (10.0)	2.03 (nc)			
CAO2-TC	All	54.3 (8.0)	10.3 (11.6)	0.357	916.7	936.3
		$B$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C$ (kJ <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> )			
QAO-T	All	641.5 (278.3)	-820.5 (341.4)	0.0887	976.5	988.3
QAO-TS	Tropical	669.5 (602.7)	-861.8 (745.3)	0.0942	956.2	975.8
	Temperate	955.4 (380.4)	-1193.9 (463.2)			
QAO-TC	All	938.9 (331.4)	-1178.7 (406.2)	0.287	938.9	958.5

<sup>nc</sup> means not computed

## II.4. Discussion

This study aimed to evaluate the Arrhenius equation with standard parameter values for representing the temperature dependence of the transformation rates of pesticides in tropical soils. To compare the performance of the standard version of the Arrhenius equation with that of alternate equations on both tropical and temperate soil types, a database of 509 DT50 values from incubation studies of 32 active compounds on tropical and temperate soils was compiled. Incubation data for tropical soils were limited, which confirms the general limitation of data availability on pesticide behaviour in tropical soils that was stressed by Lewis et al. (2016). Limitations not only included the number of studies but also the completeness of the compiled incubation data in terms of the range of incubation conditions, namely, the temperature and soil moisture content. Consequently, it was not possible with the available data to estimate

the dependence of the specific DT50 values for each compound on temperature and subsequently analyse the dependence patterns for every compound and their variation between tropical and temperate soils. We therefore analysed all the data together using mixed linear regression approaches. Accordingly, our findings represent only the “average” behaviour that can be expected over a range of compounds and soils, but compound-specific behaviours may vary substantially compared to this average behaviour. Indeed, previous studies have already mentioned the diversity of behaviour for DT50 temperature dependence among pesticides (e.g. EFSA 2014a, Meynet et al. 2020).

To evaluate whether the temperature dependence of half-life times differed between temperate and tropical soils, a fixed soil type effect was introduced in the regression models. The results obtained did not reveal any significant difference in the effect of temperature on the degradation half-lives of pesticides between the two soil types. A limitation of this comparison was that the database did not include incubation studies that compared the degradation rate of given pesticides on both tropical and temperate soils with the same protocol. Most studies concerned either tropical or temperate soils. It is therefore relevant to examine whether differences in protocol may have counterbalanced or obscured actual differences in temperature dependence between the two soil types. In this respect, although the origin of the collected studies differed, namely scientific literature for tropical soils and regulatory studies for temperate soils, no systematic methodological difference was observed between the two types of studies (see the statistics of incubation protocol characteristics in Table S5). The ratios of incubation times to DT50 values, the sampling frequencies of incubation kinetics and the number of repetitions in the incubation experiments were on average very similar between the tropical and temperate studies. Additionally, no marked difference in the type of kinetic model fitted to the incubation data was observed between the soil types, namely, 65 % and 74 % used single first-order models and 9 % and 11 % used first-order multiple compartment models for the tropical and temperate soils, respectively. Therefore, it can be assumed eventually that if a major difference existed between the two soil types in the degradation kinetics of pesticides, it should have appeared, given the extent of the investigated database in terms of pesticides, soils and number of studies. Racke et al. (1997) reviewed the very few studies that were available in 1997 that directly compared pesticide degradation on tropical and temperate soils under laboratory conditions. They also did not notice any significant difference and concluded that there were no inherent differences in the fate of pesticides due to any unique soil properties of the tropical soils. In fact, Racke et al. (1997) mentioned that tropical soils were as variable as temperate soils, as confirmed by the similarity of the variation in the chemical properties of the two soil types in our database.

The classic Arrhenius equation with a generic activation energy of  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  performed, on average, very poorly in predicting changes in DT50 values for temperatures ranging from 5 to 35 °C. The prediction performance was worse than that of a model assuming that the reference DT50 measured at 20 °C was valid regardless of the temperature. The validity of the classic Arrhenius approach and/or the validity of using a fixed  $E_a$  value for describing temperature dependence for a large range of compounds, soils and temperatures needs to be questioned. Concerning the activation energy, EFSA (2007) acknowledged that it is incorrect to assume that there is one median value for all pesticides but still recommended using an  $E_a$  value of  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  if compound-specific  $E_a$  values are not available. In their review on the effects of temperature on the persistence classification of compounds, Matthies and Beulke (2017) confirmed the uncertainties in the use of a generic activation energy for all substances and media. Since this dataset differs from that which EFSA used to derive its estimate of a median  $E_a$ , it was expected that the fixed  $E_a$  value needed adjustment.

However, although the calibration of  $E_a$  in the CAO model improved its average performance over the range of incubation temperatures, the performance remained poor. Therefore, the validity of using the classic Arrhenius equation that assumes a constant activation energy must be questioned. Two recent papers provided evidence of deviations from the Arrhenius equations. Brown et al. (2020) showed that the Arrhenius correction overpredicted the effect of temperature on hydrocarbon biodegradation in surface waters. They suggested that it may be an effect of microbial adaptation to temperature. In biotransformation batch tests of a set of micropollutants on a nitrifying activated sludge, Meynet et al. (2020) also observed that the temperature response deviated from the classic Arrhenius-type behaviour for many compounds, with degradation rates decreasing instead of increasing above a threshold between 20°C and 30 °C. Meynet et al. (2020) correlated this deviation with observed changes in both the composition and activity of the microbial population. These observations are consistent with the better performance of the temperature corrections using the two domain and quadratic Arrhenius models (CAO2 and QAO) in this study. Tests on the database showed that the generic  $E_a$  value of  $65.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  that was recommended by EFSA is an acceptable guess at temperatures below 20 °C since it is included in the confidence interval of the fitted  $E_a$  by the CAO2 model for incubation temperatures below 20 °C. At temperatures above 20 °C, the DT50 values still exhibited a decrease with increasing temperature, but the trend was small and almost nil in the case of the CAO2-TC model. Shukor (2020) also observed a two-part adjustment of the Arrhenius equation to describe the degradation of 2-chloro-4-nitrophenol, with a decrease in  $E_a$  above 27°C. According to the observations reported by Meynet et al. (2020), the effects of temperatures above 20 °C on degradation rates vary substantially between compounds, with some exhibiting increasing rates with temperature and others exhibiting decreasing rates with temperature. This finding may explain why,

on average, the fitted  $E_a$  values for temperatures above 20 °C in the different models were significantly lower than 65.4 kJ.mol<sup>-1</sup>. With reference to the best-fitting model, the best estimate of  $E_a$  was 10.3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Numerous studies have demonstrated the dependence of the half-lives of pesticide compounds on the soil moisture content (e.g. Walker 1978, El Sebaï et al. 2010). The reasons why a significant dependence of the DT50 values on soil moisture were not detected in this database may be diverse. The main reason was certainly the limitation in the compiled data, which illustrates a general limitation in the availability of incubation studies. The number of studies that could be retained for the fit and evaluation was very restricted due to the lack of information on the soil moisture content during the incubation in many studies and the lack of reference incubation studies at field capacity. Moreover, when the soil moisture content during incubation was documented, the method by which the soil moisture content was fixed and measured was often not described. Additionally, in the studies where soil moisture content was not related to field capacity but to pF 2.5 or to maximum water holding capacity (MWHC), the FOCUS procedure that was applied to estimate the soil moisture content as a percentage of field capacity was admittedly fairly crude. Therefore, a large uncertainty in the determination of soil moisture conditions in the compiled incubation experiments existed, which may have obscured any identification of the dependence of the degradation rates on the soil moisture content.

## II.5. Conclusions

Our study shows for the first time, by the analysis of a comprehensive database of pesticide incubation studies on a large range of soils, that no intrinsic difference in the temperature dependence of pesticide half-lives is observed in tropical and temperate soils. It also shows that, for temperature correction, the classic Arrhenius model with a constant activation energy cannot be considered valid on average for the whole range of temperatures from 0 to 30 °C, as stated by EFSA (2007). Implications of this study need to be differentiated between tropical and temperate conditions. For temperatures ranging from 5 to 20 °C that are often found in temperate conditions, it is justified to recommend the application of the Arrhenius equation with a standard activation energy of 65.4 kJ.mol<sup>-1</sup>. For higher mean temperatures, such as those occurring in tropical environments, the median activation energy appears to be significantly lower. In this study, the best estimate of the average activation energy at temperatures above 20 °C was 10.3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Eventually, to go a step further, it would be important to investigate whether temperature dependence relationships can be categorized according to compound characteristics. To do so, many more well-documented degradation studies, including detailed information on soil characteristics and incubation protocols, especially for tropical soils, are needed first.



**En résumé :** L'effet de la température sur la dégradation des PP n'est pas significativement différent entre les sols du contexte tropical et ceux du milieu tempéré. Cependant, l'évaluation de l'impact de la température sur la dégradation des PP montre que le concept actuellement utilisé dans les outils d'évaluation du risque, tels que TROPHY, basé sur une énergie d'activation fixée à  $65,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  quelle que soit la température du sol considérée, n'est pas adapté aux températures supérieures à  $20^\circ\text{C}$  prévalant sous climat tropical, pour lesquelles l'énergie d'activation moyenne estimée est de  $10,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le formalisme de correction actuellement utilisé entraîne donc une surestimation des DT50 et par conséquent une maximisation du risque. Il est donc nécessaire d'adapter le formalisme de correction actuel des DT50 par la température lors de son utilisation en contexte tropical, et notamment au sein des modèles de transfert des PP. Afin de déterminer des propriétés de dégradation appropriées au contexte volcanique tropical, les concentrations mesurées dans les sols lors des suivis sur les parcelles guadeloupéennes (cf. III.1 Chapitre 1) sont par la suite utilisées pour la détermination de DT50 de dissipation des MA dans ce contexte.

### **III. Analyse des DT50 de dissipation des MA à partir des suivis expérimentaux**

Le suivi des concentrations en pesticides dans le sol sur les parcelles guadeloupéennes permet de décrire la dissipation des PP dans les sols *in situ*. L'objectif de cette partie est donc de déterminer, pour une diversité de MA et de situations agropédoclimatiques antillaises représentatives, la DT50 de dissipation au champ des MA et de comparer les résultats obtenus aux propriétés usuelles des produits phytosanitaires, déterminées en contexte tempéré, afin d'identifier un éventuel effet du contexte agropédoclimatique sur la dissipation. Une étude de la littérature disponible est également effectuée afin de comparer les DT50 de dissipation calculées sur les parcelles de Guadeloupe à d'autres données obtenues en contexte volcanique tropical.

#### **III.1. Méthodologie de détermination des DT50 à partir des mesures expérimentales**

La caractérisation de la dissipation est réalisée pour les sept MA appliquées sur les six parcelles guadeloupéennes suivies (Tableau 1.6).

##### **III.1.1. Estimation des concentrations initiales des cinétiques de dissipation**

Tout d'abord, l'évolution au cours du temps de la concentration des échantillons de sol prélevés dans l'horizon de surface 0 – 5 cm (H1) pour chacune des MA et chaque sol, ainsi que les concentrations

mesurées avant le début des essais, ont permis de connaître le stock initial en matière active avant le début des expérimentations à la parcelle.

Afin de prévenir l'impact des nombreuses sources d'incertitude liées au protocole d'échantillonnage expérimental pour la détermination de  $C_0$  (cf. III.1.5 Chapitre 1), cette concentration a été recalculée à partir de la dose appliquée et de la densité apparente du sol par la formule :

$$C_{0,calc} = \frac{(MA/S)}{(Da/épaisseur)} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

avec  $C_{0,calc}$  : concentration en pesticide recalculée dans le sol 15 min après épandage ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ;

MA : quantité de matière active appliquée ( $\mu\text{g}$ ) ;

S : surface de la case de ruissellement ( $\text{m}^2$ ) ;

Da : densité apparente de l'horizon H1 ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

épaisseur : l'épaisseur de l'horizon H1 (m).

Lorsqu'un stock de matière active est présent dans le sol avant le début des essais, la concentration du stock a été ajoutée à la valeur  $C_{0,calc}$ . Il est important de noter que ces incertitudes d'échantillonnage peuvent également affecter de manière non négligeable les premières concentrations mesurées expérimentalement : C1 mesurée en moyenne 24 heures après l'épandage et C2 en moyenne 4 jours après.

### III.1.2. Ajustement des cinétiques de dissipation

La méthodologie de détermination des cinétiques de dissipation, estimées à partir de la variation temporelle des concentrations observées des MA dans le sol, se base sur la procédure recommandée au niveau européen par les groupes de travail FOCUS (FOCUS, 2006b).

La première étape consiste à ajuster une cinétique de premier ordre (SFO) aux concentrations mesurées expérimentalement dans l'horizon de surface H1 (Eq. 2.16) :

$$C(t) = C_{0,calc}e^{-kt} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

avec  $C(t)$  : concentration en pesticide dans le sol au temps  $t$  ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ;

$C_{0,calc}$  : concentration en pesticide recalculée dans le sol 15 min après épandage ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ;

k : constante de vitesse du premier ordre ;

t : temps (j).

Cette méthode d'ajustement suppose que la dissipation d'une molécule présente une cinétique semblable à celle d'une réaction de disparition dont la vitesse est proportionnelle à la concentration du pesticide.

L'ajustement est contraint à passer par  $C_{0,calc}$ . Cet ajustement permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction de dissipation et donc la DT50 correspondante :

$$DT50_{dissipation} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Concernant les points à inclure dans la détermination de la cinétique du 1<sup>er</sup> ordre, la même démarche que FOCUS (2006b) a été appliquée : les valeurs sont incluses jusqu'à la première concentration non-détectée (inférieure à la limite de détection : LD) qui n'est pas suivie par des mesures ultérieures supérieures à la limite de quantification (LQ). Le laboratoire d'analyse estime la LD à LQ/3. Comme recommandé par FOCUS (2006b), les concentrations comprises entre la LD et la LQ ont été fixées à 0,5 x (LQ + LD) et celles inférieures à la LD à 1/2 LD. Une concentration mesurée est considérée comme aberrante si elle est inférieure d'un facteur d'au moins 7 à la donnée précédente et suivante, entraînant une rupture de tendance significative dans l'évolution temporelle des concentrations. Elle est alors exclue de la détermination de la cinétique. Selon l'OCDE, après élimination des valeurs aberrantes, le nombre de mesures doit être supérieur au nombre de paramètres du modèle ajusté et ne doit pas être inférieur à 5. Cependant, dans les cas où la diminution de la concentration de la molécule mère est très rapide, il peut être difficile d'obtenir cinq points de mesure. Le nombre de mesures est considéré acceptable si un ajustement satisfaisant est obtenu.

Une évaluation, à la fois visuelle et statistique, est réalisée afin de juger de la qualité de l'ajustement. L'évaluation visuelle consiste à tracer, sur un même graphique, les concentrations observées et ajustées au cours du temps. Un deuxième graphique est tracé pour représenter les résidus, correspondant à la différence entre concentration ajustée et concentration observée, et permettant de mettre en évidence une sur- ou sous-estimation des concentrations par l'ajustement. La qualité de l'ajustement est appréciée par la représentation graphique des résidus. Des écarts systématiques sont mis en évidence par une répartition non-aléatoire des résidus autour de la ligne du zéro (FOCUS, 2006b).

Plusieurs paramètres sont calculés afin d'évaluer statistiquement les ajustements. Tout d'abord, le pourcentage d'erreur de chaque ajustement de la cinétique de 1<sup>er</sup> ordre aux données expérimentales est déterminé :

$$\text{pourcentage d'erreur} = \sum \frac{|C-O|}{O} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

avec pourcentage d'erreur : pourcentage d'erreur des mesures en % ;

O : la concentration expérimentale observée au temps t en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  ;

C : la concentration ajustée au temps t par le modèle de 1<sup>er</sup> ordre en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Par la suite, comme mentionné dans la documentation FOCUS (2006b), le test du  $\chi^2$  est appliqué pour chaque ajustement réalisé afin de vérifier si les erreurs de l'ajustement suivent bien une loi de distribution de type  $\chi^2$ . Pour cela, le paramètre  $\chi^2$  est calculé :

$$\chi^2 = \sum \frac{(C-O)^2}{\left(\frac{\text{pourcentage erreur} \cdot \bar{O}}{100}\right)^2} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

où pourcentage erreur : pourcentage d'erreur des mesures (%);

$\bar{O}$  : moyenne de toutes les concentrations mesurées expérimentalement en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Le  $\chi^2$  calculé à l'aide de l'équation 2.19 est ensuite comparé au  $\chi_{tabulé}^2$ , défini par :  $\chi_{\alpha,m}^2$ , où m représente le degré de liberté du modèle, qui correspond à la différence entre le nombre de mesures utilisées pour l'ajustement et le nombre de paramètres du modèle (un dans notre cas car le modèle est forcé à passer par  $C_{0,calc}$ ), et  $\alpha$  la probabilité pour que le  $\chi^2$  calculé soit égal ou supérieur au  $\chi_{tabulé}^2$ . Ici,  $\alpha$  est fixé à 0,05, comme ce qui est recommandé dans la procédure FOCUS de détermination des DT50. Les valeurs de  $\chi_{tabulé}^2$  sont répertoriées dans des tables. Si le  $\chi^2$  calculé est supérieur au  $\chi_{tabulé}^2$ , alors le modèle d'ajustement des données n'est pas approprié.

Enfin, le test du  $\chi^2$  permet également de comparer la qualité de l'ajustement de plusieurs modèles. Pour cela, il prend en compte les écarts entre les valeurs observées et calculées par rapport à l'incertitude des mesures (FOCUS, 2006b), et permet de calculer l'erreur pour laquelle le test du  $\chi^2$  est satisfait, c'est-à-dire l'erreur pour laquelle  $\chi_{calculé}^2 = \chi_{tabulé}^2$ . Le modèle avec le plus petit pourcentage d'erreur est défini comme le plus approprié :

$$\text{erreur } \chi^2 = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{\chi_{tabulé}^2} \cdot \sum \frac{(C-O)^2}{\bar{O}^2}} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

où erreur  $\chi^2$  : pourcentage d'erreur des mesures issu du test du  $\chi^2$  (%);

C : concentration calculée à l'aide de l'ajustement du modèle ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ );

O : concentration mesurée ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ );

$\bar{O}$  : moyenne de toutes les concentrations mesurées ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ).

Si, à ce stade, la cinétique de 1<sup>er</sup> ordre n'était pas satisfaisante pour décrire la dissipation des substances, alors le modèle bi-phasique FOMC a été ajusté aux données de dissipation toujours en passant par  $C_{0,calc}$  et évalué selon la méthodologie décrite précédemment (visuellement et statistiquement). Le nombre limité de paramètres justifie en grande partie le choix du modèle bi-phasique FOMC (Eq. 2.21) :

$$C(t) = \frac{C_{0,calc}}{\left(\frac{t}{\beta} + 1\right)^\alpha} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

avec  $C(t)$  : concentration en pesticide dans le sol au temps  $t$  ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ;

$C_{0,calc}$  : concentration en pesticide dans le sol au temps  $t = 0$  ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ;

$t$  : temps (j) ;

$\beta$  : le paramètre d'emplacement ;

$\alpha$  : le paramètre de forme déterminé par le coefficient de variation des valeurs de  $k$ .

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Evolution temporelle des concentrations et dynamique de transfert

La figure 2.4 représente un exemple d'évolution des concentrations au cours du temps dans les 3 horizons de sol échantillonnés, pour deux MA au comportement contrasté : i) le 2,4-D à la dissipation rapide et ii) la difénoconazole à la dissipation plus lente, ainsi que le stock initial en pesticide de chaque horizon avant le début des essais. L'ensemble des figures pour chaque MA sur chaque parcelle est présenté en annexe B.

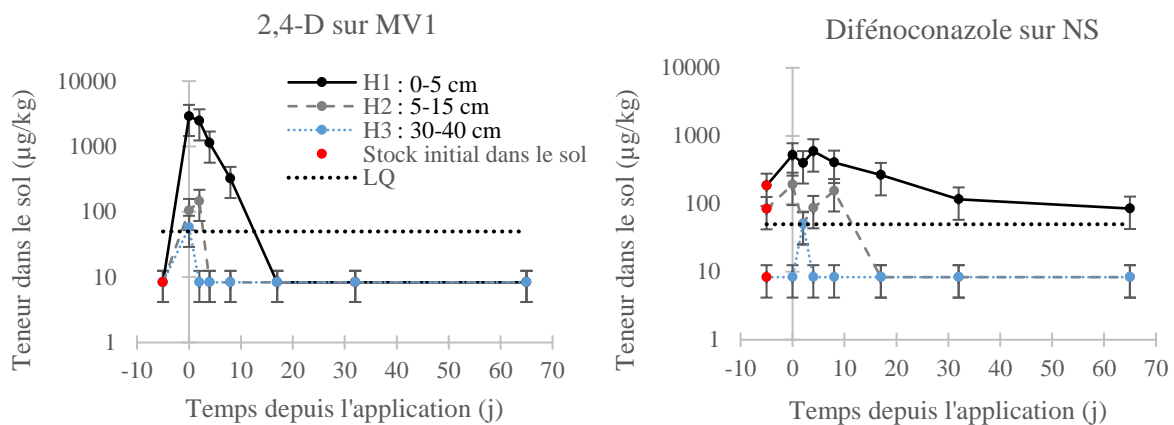


Figure 2.4. Evolution au cours du temps de la concentration en PP dans le sol pour les 3 horizons échantillonnés (H1, H2 et H3) pour deux cas contrastés : 2,4-D et difénoconazole et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

- Stock initial en MA avant le début des expérimentations

En tenant compte des incertitudes analytiques et des limites de quantification, deux MA, le glyphosate et la difénoconazole, sont retrouvées dans le sol avant le début des essais, aussi bien en surface (0 – 5 cm) qu'en profondeur (30 – 40 cm). Plus précisément, le glyphosate est retrouvé dans les deux premiers horizons des parcelles NS et GV et dans la totalité des horizons du ferralsol DU, à des teneurs comprises entre 85 et 160  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , les teneurs les plus élevées concernant le site NS. La difénoconazole est uniquement retrouvée dans les deux premiers horizons de l'andosol NS, à des teneurs de 84  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  dans

l'horizon H1 et de  $185 \mu\text{g.kg}^{-1}$  dans l'horizon H2. Le S-métolachlore est également retrouvé avant l'essai de façon très ponctuelle, uniquement dans l'horizon H2 du site MV2 à une teneur de  $99 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Les itinéraires techniques appliqués sur les parcelles NS et GV indiquent un désherbage chimique au glyphosate, ainsi que l'utilisation de la difénoconazole comme fongicide foliaire, ce qui peut être à l'origine des stocks identifiés. Cependant, la parcelle DU est une parcelle expérimentale n'ayant reçu aucun traitement depuis 2011, le stock en glyphosate observé est donc difficilement explicable par simple considération de l'itinéraire technique. Les stocks en MA préalables aux essais ne concernent donc que les molécules au coefficient de sorption élevé, voire intermédiaire pour le S-métolachlore.

- Dynamique des concentrations

D'après la dynamique de dissipation des MA, toutes les molécules présentent une diminution de la concentration au cours du temps. Cependant, les MA montrent des cinétiques de dissipation différentes et cohérentes avec leurs propriétés physico-chimiques. Les MA ayant une DT50 standard courte présentent une diminution des concentrations de plusieurs ordres de grandeur sur la durée de l'expérimentation, tandis que pour la difénoconazole associée à une DT50 plus longue la diminution de la concentration dans le sol au cours du temps est plus lente.

Les essais n'ayant pas montré de détection dans l'horizon H1 (2,4-D/MV2, 2,4-D/FENC, difénoconazole/MV2, mésotrione/MV2 et mésotrione/FENC) n'en montrent pas non plus dans les horizons plus profonds. Différentes hypothèses peuvent expliquer ces observations : i) une DT50 de dissipation rapide (surtout pour la mésotrione et le 2,4-D) qui entraîne un passage sous la LQ quasi-directement après l'application dans l'horizon H1 et donc un transfert inexistant vers la profondeur, ii) une dissipation rapide des matières actives entraînant de fortes incertitudes d'échantillonnage pour les premières concentrations mesurées, ou iii) des erreurs analytiques commises par le LDA 26 lors de la détermination des concentrations.

### III.2.2. Variabilité des DT50 de dissipation

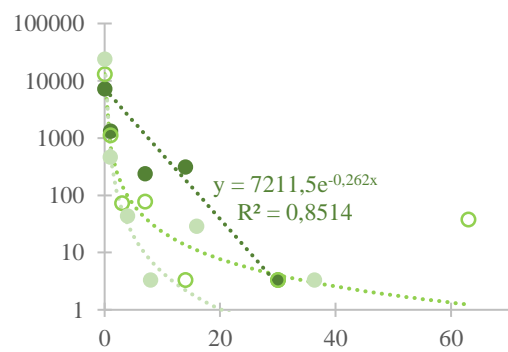
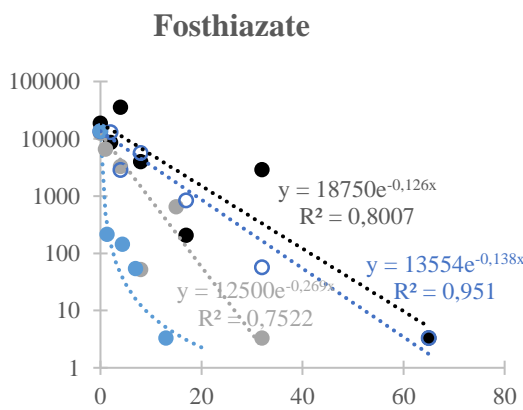
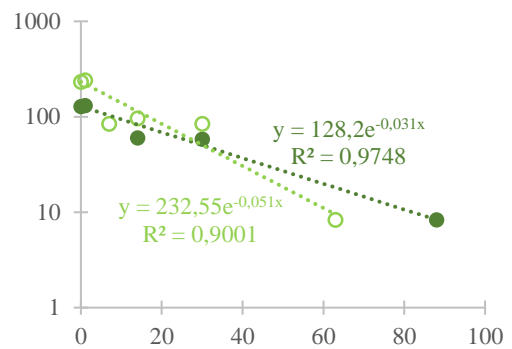
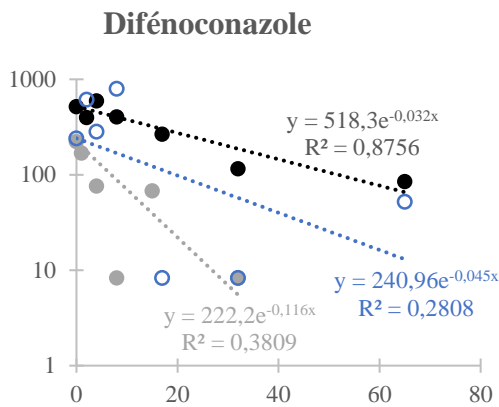
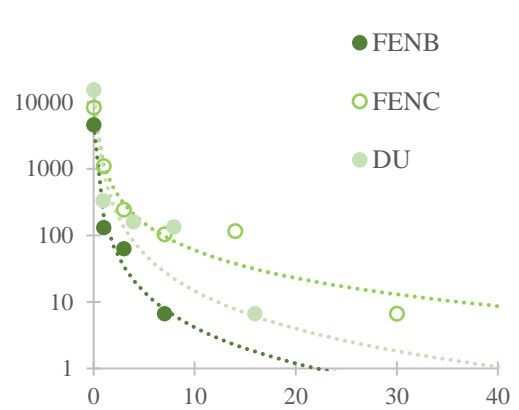
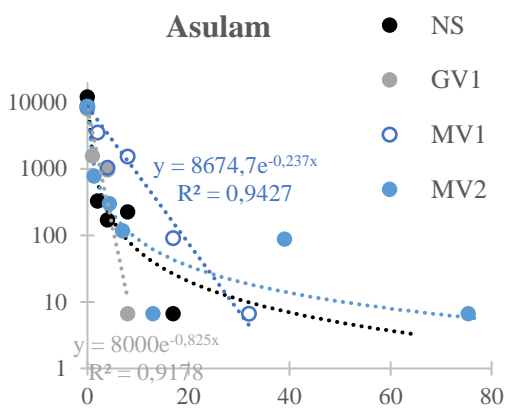
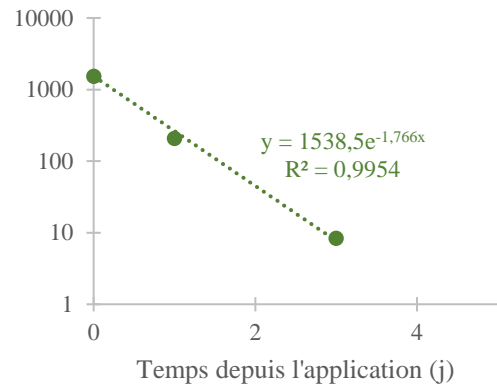
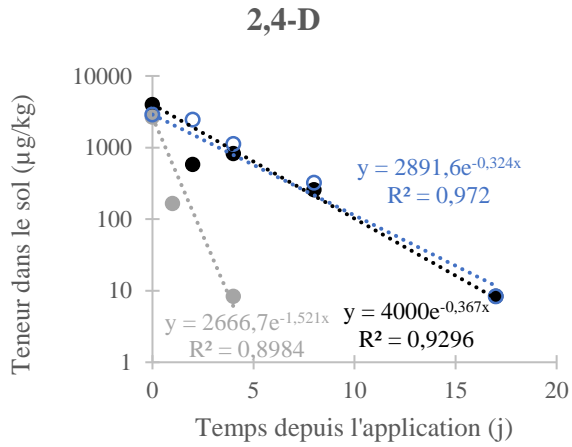
L'ajustement de la cinétique de premier ordre ou du modèle bi-phasique aux concentrations des MA dans le sol est illustré sur la figure 2.5. Les résultats numériques et les caractéristiques de l'ensemble des ajustements sont synthétisés dans le tableau 2.3.

Compte tenu des données mesurées, huit situations n'ont pas pu être exploitées pour la détermination des DT50 de dissipation. Dans six cas (2,4-D sur MV2, FC et DU ; difénoconazole sur MV2 et mésotrione sur MV2 et FC), seule la première concentration mesurée dans l'horizon H1, 15 min après l'épandage, est

supérieure à la LQ, probablement signe d'une dissipation trop rapide pour pouvoir être estimée. Une oscillation au cours du temps des concentrations en difénoconazole sur le site DU est observée, sans présenter de tendance globale de diminution des concentrations au cours de l'essai. Pour le glyphosate sur l'andosol NS, une augmentation des concentrations au cours du temps est même observée. Ces deux essais sont donc inexploitable et écartés de la détermination des DT50 de dissipation.

Dans la majorité des cas, l'ajustement de la cinétique de 1<sup>er</sup> ordre entraîne une erreur non négligeable, en particulier pour les premières concentrations mesurées. Ces écarts peuvent être dus à la grande fluctuation d'échantillonnage suspectée sur les premières mesures après épandage. La DT50 est donc un paramètre fortement variable et associé à une incertitude non négligeable.

Sur les 41 situations d'ajustement, l'ajustement bi-phasique est utilisé dans 16 cas, motivé par des valeurs importantes de l'erreur du test du  $\chi^2$  pour l'ajustement SFO, soit quasiment 40 % des cas. Ces situations concernent l'asulam, le fosthiazate, le S-métolachlore pour certains sites et le glyphosate pour la totalité des parcelles exploitables. Pour la totalité de ces cas, l'utilisation du modèle bi-phasique permet une diminution significative de l'erreur d'ajustement. Ce modèle est caractérisé par une première phase de dissipation rapide, entraînant une forte diminution de la DT50 déterminée, comparativement au modèle SFO. Dans l'ensemble des modèles européens utilisés actuellement pour l'évaluation du risque de contamination ainsi que dans l'outil TROPHY, la dégradation est décrite par une cinétique de premier ordre. Or, les présents résultats montrent que la cinétique de premier ordre ne suffit pas à décrire la rapidité de la dissipation parcellaire des MA, qui peut en partie s'expliquer par une dégradation dans le sol plus rapide dans ce contexte. En effet, les MA étudiées ne sont pas ou très peu volatiles (Tableau 1.7). Le processus de volatilisation est donc négligeable dans la dissipation parcellaire. De plus, le transfert moyen vers les eaux de ruissellement sur les parcelles n'excède pas 1 % de la quantité de MA appliquée dans le pire des cas, et 12 % pour le transfert vers les eaux de percolation (Ponchant et al., 2020). Le processus de dégradation dans le sol contribue donc probablement de façon majoritaire à la dissipation des MA sur les parcelles guadeloupéennes. La température moyenne du sol des parcelles, variant de 23 °C à 28 °C, peut en partie expliquer une dégradation plus rapide et donc une meilleure adaptation du modèle bi-phasique pour la détermination des DT50.





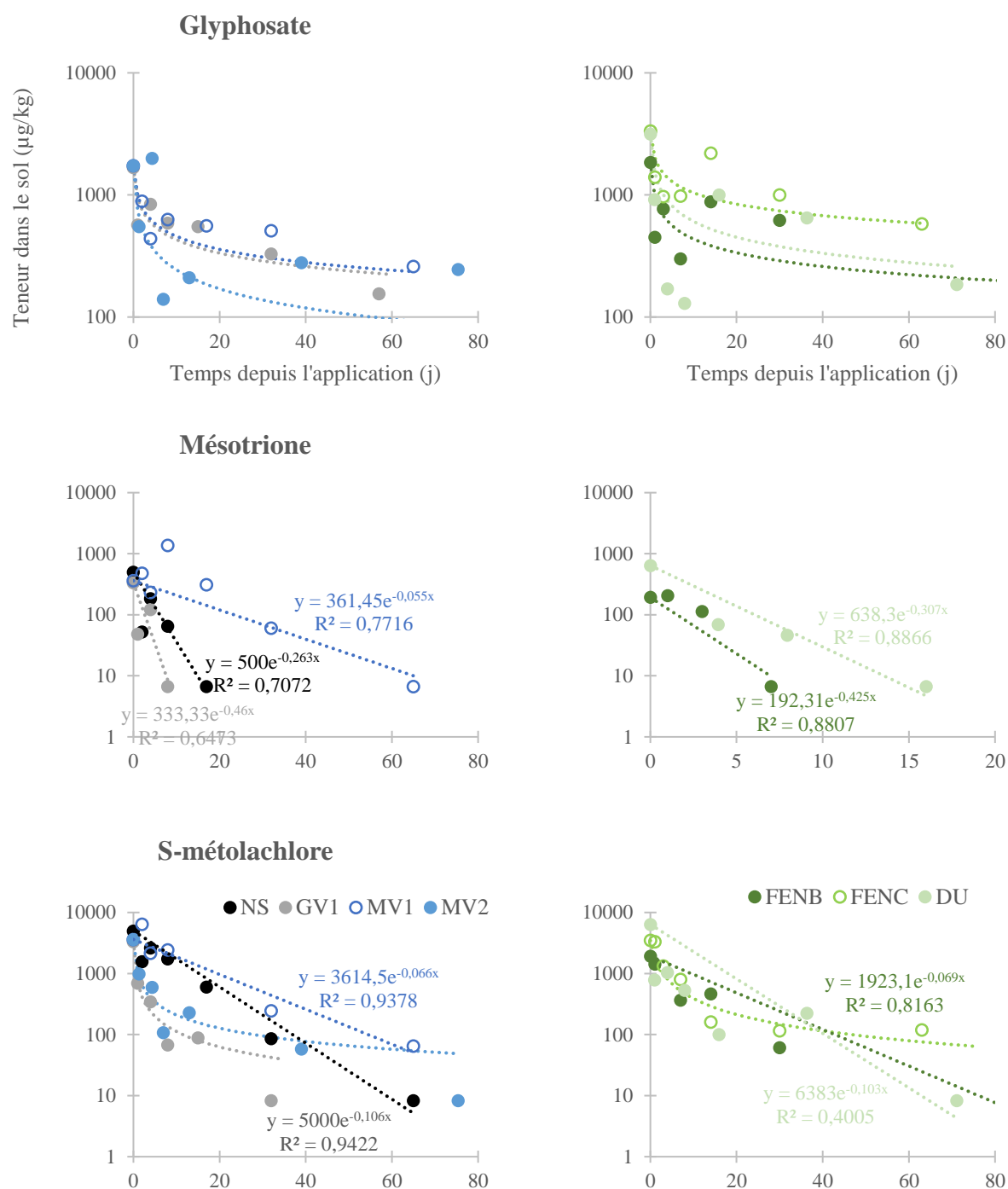


Figure 2.5. Ajustement de la cinétique de 1<sup>er</sup> ordre ou du modèle bi-phasique FOMC aux concentrations des MA dans le sol pour chaque parcelle exploitable.

Tableau 2.3. DT50 de dissipation (j) et paramètres des ajustements pour l'ensemble des sites permettant la détermination des DT50 de dissipation.

		NS	GV	MV1	MV2	FENB	FENC	DU
2,4-D	Modèle	SFO	SFO	SFO		SFO		
	DT50 (j)	1,9	0,5	2,1	ND	0,4	ND	ND
	Nombre de points expérimentaux	5	3	5		3		
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	38,4	18	24,3		3,9		
Asulam	Modèle	FOMC	SFO	SFO	FOMC	FOMC	FOMC	FOMC
	DT50 (j)	0,21	0,8	2,9	0,16	0,085	0,2	0,086
	Nombre de points expérimentaux	5	4	6	7	4	6	5
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	4,6	27,9	36,1	12,8	2,5	1,9	5,5
Difénoconazole	Modèle	SFO	SFO	SFO		SFO	SFO	
	DT50 (j)	21,6	6	15,4	ND	22,4	13,6	ND
	Nombre de points expérimentaux	7	6	7		5	6	
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	15,1	35,9	74,5		10,6	21,7	
Fosthiazate	Modèle	SFO	SFO	SFO	FOMC	SFO	FOMC	FOMC
	DT50 (j)	5,5	2,6	5	0,094	2,6	0,11	0,073
	Nombre de points expérimentaux	7	6	7	5	5	7	6
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	71,8	27	31,9	3,4	77,1	6,2	0,2
Glyphosate	Modèle		FOMC	FOMC	FOMC	FOMC	FOMC	FOMC
	DT50 (j)	ND	2,5	1,8	0,8	4,4	44,7	2,0
	Nombre de points expérimentaux		7	7	7	7	7	7
	Erreur X <sup>2</sup> (%)		22,2	15,6	67,1	36	30,9	42
Mésotrione	Modèle	SFO	SFO	SFO		SFO		SFO
	DT50 (j)	2,6	1,5	12,6	ND	1,6	ND	2,3
	Nombre de points expérimentaux	5	4	7		4		4
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	49	49,5	80,9		27,6		22,3
S-métolachlore	Modèle	SFO	FOMC	SFO	FOMC	SFO	FOMC	SFO
	DT50 (j)	6,5	0,24	10,5	0,32	10	1,3	6,7
	Nombre de points expérimentaux	7	6	6	7	6	7	7
	Erreur X <sup>2</sup> (%)	44	5,7	40,3	10	39,8	34,7	139,8

La figure 2.6 ci-dessous synthétise les DT50 de dissipation déterminées pour chaque MA sur chacune des parcelles. Des comportements différents entre molécules peuvent être identifiés :

- i) L'asulam et le 2,4-D sont très faiblement persistants sur l'ensemble des parcelles guadeloupéennes, avec une DT50 moyenne de 0,6 et 1,2 jours respectivement ;
- ii) Le fosthiazate, la mésotrione, le S-métolachlore et le glyphosate sont considérés comme moyennement persistants, avec des DT50 moyennes variant de 2,3 à 9,4 jours ;
- iii) La difénoconazole est la molécule la plus persistante dans ce contexte volcanique tropical, dont la DT50 moyenne est de 16 jours.

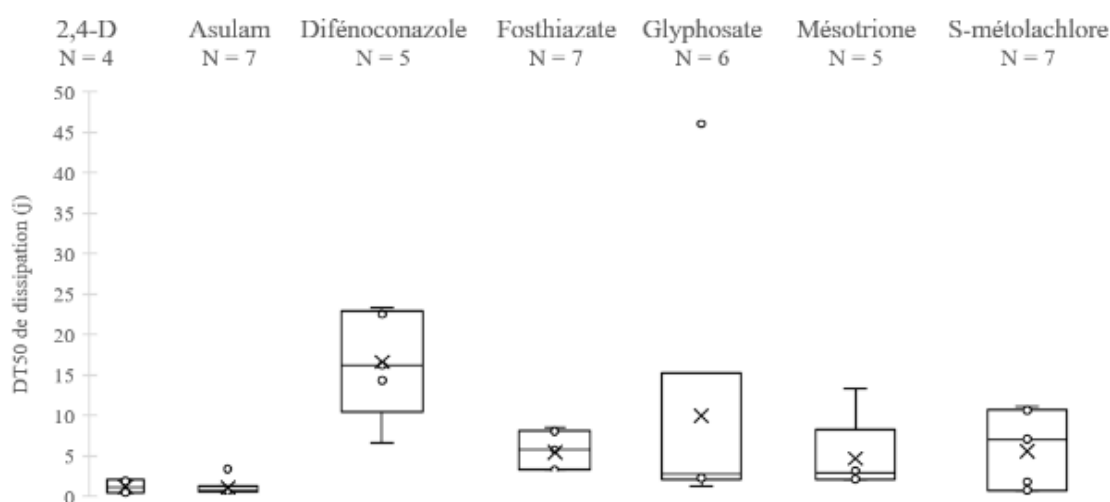


Figure 2.6. Evolution des DT50 de dissipation déterminées sur les sept parcelles guadeloupéennes par matière active.

On observe globalement une faible variabilité inter-site des DT50 pour le 2,4-D, l'asulam et le fosthiazate. Le glyphosate et la mésotrione présentent également une faible variabilité, hormis pour un site, respectivement la parcelle FENC et MV1. Les deux autres matières actives (difénoconazole et S-métolachlore) montrent des DT50 plus variables entre les sites. Cependant, à ce stade il est difficile d'identifier une typologie claire entre parcelles selon les DT50 déterminées, et donc de caractériser l'influence du type de sol sur la dissipation des MA. Pour 4 matières actives (2,4-D, difénoconazole, mésotrione et S-métolachlore), la parcelle GV présente une des plus faibles DT50, et le site FENB dans 3 cas sur 7 (2,4-D, asulam et mésotrione). Au contraire, le site MV1 montre une des DT50 les plus élevées pour 5 MA (2,4-D, asulam, fosthiazate, mésotrione et S-métolachlore). Cette absence de différence notable en termes de dissipation des PP au sein des différents sols concorde avec les observations de Kah et al. (2007) qui, après détermination de la DT50 de dégradation par expérimentation d'incubation au

laboratoire de dix pesticides sur les 20 premiers centimètres de neuf sols arables sous climat tempéré, n'ont également pas pu déterminer de corrélation générale entre la dégradation des pesticides et les propriétés des sols, soulignant que les paramètres, notamment pédologiques, pouvant expliquer les variations de dégradation dépendent de la combinaison sol-pesticide, et que les interactions complexes entre les différents processus de devenir des PP se produisant dans le sol et les paramètres pédologiques rendent difficile une prédiction globale de la dégradation à partir des caractéristiques du milieu.

### III.2.3. Comparaison des DT50 avec les données de la littérature

Dans un premier temps, pour chaque MA, une étude de la littérature disponible en contexte volcanique tropical a été effectuée, afin de comparer les DT50 déterminées à partir des « essais parcelles » guadeloupéens à d'autres DT50 de dissipation issues d'un contexte agropédoclimatique similaire. Cependant, cette recherche bibliographique n'a été concluante que pour le S-métolachlore, seule MA à posséder des DT50 de dissipation parcellaire dans ce contexte agropédoclimatique, cette molécule étant particulièrement usitée sur les cultures tropicales (canne à sucre, ananas, sorgho, maïs). A la vue de cette observation, l'étude de la littérature a donc été élargie au contexte climatique tropical, sans nécessité de détermination des DT50 sur sols volcaniques. Malgré cela, les études de la dissipation parcellaire dans ce contexte restent peu nombreuses et ne concernent que la difénoconazole et le S-métolachlore. Le tableau 2.4 résume les principales caractéristiques des études de détermination des DT50 de dissipation, effectuées en contexte volcanique tropical ou tropical, répertoriées pour les MA étudiées ici.

Les DT50 de dissipation propres au contexte tropical, déterminées à partir des suivis expérimentaux guadeloupéens ou issues de la littérature, ont ensuite été comparées aux données fournies par les études règlementaires évaluées par l'EFSA, déterminées pour des conditions agropédoclimatiques tempérées. Cette comparaison permet donc d'identifier l'impact du contexte volcanique tropical sur la dissipation parcellaire des MA en question.

Tableau 2.4. Caractéristiques des principales études de détermination des DT50 de dissipation menées au champ en contexte volcanique tropical ou tropical pour les MA étudiées.

Auteurs	Matière active	Pays	Sol	Climat/ pluviométrie	T	CO	pH	Méthodologie	Concentration appliquée	DT50
					°C	%			g.ha-1	j
Huan et al. (2013)	Difénoconazole	Chine	Non volcaniques : 2 sols (S1 et S2).	Tropical : S1 : 785 mm ; S2 : 419 mm.	S1 : 25,7 ; S2 : 17,4.	S1 : 1,22 ; S2 : 2,42.		2 placettes de 30 m <sup>2</sup> ; échantillons 2 h à 60 j après application.	337,5	S1 : 23,1 et 23,2 ; S2 : 16,7 et 15,5.
Zhang et al. (2015)	Difénoconazole	Chine	Non volcaniques : 3 sols (S1, S2 et S3).	Mousson				3 placettes de 30 m <sup>2</sup> ; échantillons 2 h à 28 j après application.	135	S1 : 4,9 ; S2 : 4,9 ; S3 : 5,8.
Cooper et Zheng, 1994	S-métolachlore	Martinique	Volcaniques : un vertisol (V) et un ferralsol (F).	Tropical : V : 700 mm ; F : 900 mm.	25,5	V : 1,3 ; F : 1,8.	V : 6,95 ; F : 5,05.	2 parcelles de 4 x 25 m <sup>2</sup> : échantillons jusqu'à 56 j après application.	3 072	V : 30,5 ; F : 21,8.
Laabs et al. (2000)	S-métolachlore	Brésil	Volcanique : un ferralsol.	Tropical de savane : 340 mm.	23	2,63.	5,2.	Lysimètre de 25*25 cm <sup>2</sup> : échantillons jusqu'à 28 j après application.	7 200	13,9.
Laabs et al. (2002b)	S-métolachlore	Brésil	Volcaniques : 2 ferralsols (F1 et F2).	Tropical de savane : 705 mm.	23	F1 : 1,63 à 3,06 ; F2 : 0,71 à 1,02.	F1 : 5,6 à 6,3 ; F2 : 5,1 à 5,2.	Echantillons jusqu'à 80 j après application sur placette de 64 m <sup>2</sup> .	3 840	F1 : 20 ; F2 : 7,9.
Dores et al. (2009)	S-métolachlore	Brésil	Volcanique : un ferralsol.	Tropical : 1 746,5 mm en 6 mois.	25	1,55	5,1	5 placettes de 5*10 m ; échantillons jusqu'à 128 j après application.	1 200	18 ± 5.
Sanyal et al. (2000)	S-métolachlore	Inde	Non volcanique	Tropical : 190 mm.	Été	0,41	8,2	Placette de 5*5 m <sup>2</sup> ; suivi pendant 56 jours.	1 000	27.

Le tableau 2.5 ci-dessous présente les DT50 moyennes de dissipation ainsi que leur intervalle de variation pour chaque MA, pour les suivis expérimentaux guadeloupéens, la littérature tropicale et enfin en considérant les données des études règlementaires évaluées par l'EFSA réalisées en contexte tempéré. Les données du tableau 2.5 sont illustrées sur la figure 2.7.

Tableau 2.5. DT50 de dissipation moyennes et gammes de variation définies sur les parcelles guadeloupéennes, en contexte tropical (issues de la littérature tropicale) et valeurs issues de l'EFSA représentatives du contexte agropédoclimatique tempéré.

MA	2,4-D	Asulam	Difénoconazole	Fosthiazate	Glyphosate	Mésotrione	S-métolachlore
DT50 déterminées en Guadeloupe (j)	1,2 (0,4-2,1)	0,6 (0,09-2,9)	15,8 (6-22,4)	2,3 (0,073-5,5)	9,4 (0,8-44,7)	4,1 (1,5-12,6)	5,1 (0,24-10,5)
DT50 de la littérature tropicale (j)			11,0 (4,9-23,2)				18,4 (7,9-30,5)
DT50 standards au champ (j) (EFSA)	28 (22-38)	9 <sup>a</sup> (6-14)	92 (20-265)	13 (9-17)	19 (5,7-40,9)	5 (3-7)	18 (11-31)

<sup>a</sup> Paramètre issu de la base de données PPDB : Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire) (donnée EFSA non disponible).

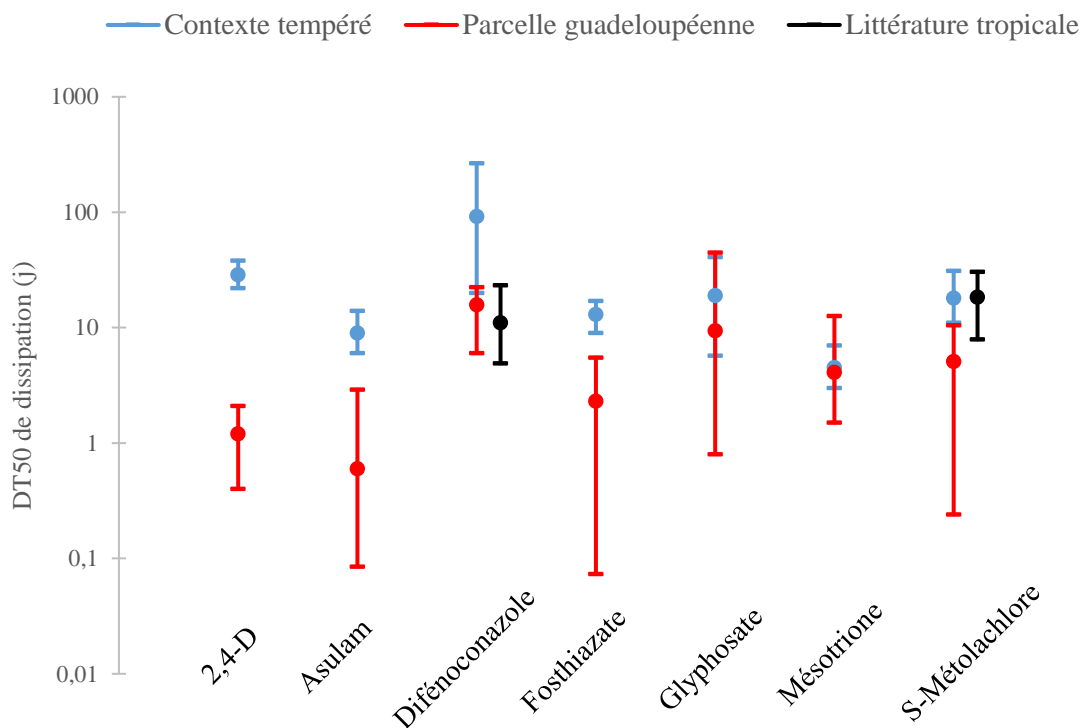


Figure 2.7. Intervalles de variation et DT50 de dissipation moyenne déterminés à partir des « essais parcelles » guadeloupéens, de la littérature tropicale et en contexte standard tempéré.

D'après la figure 2.7, la difénoconazole possède une DT50 moyenne issue de la littérature ainsi qu'une gamme de variation très similaire aux déterminations réalisées sur les parcelles guadeloupéennes. Au contraire, la DT50 moyenne du S-métolachlore issue de la littérature tropicale est environ quatre fois supérieure à la DT50 issues des parcelles, et égale à la DT50 du contexte tempéré avec la même gamme de variation. Dans un contexte similaire, la difénoconazole, à la DT50 plus longue sur les parcelles guadeloupéennes, semble donc moins sensible aux caractéristiques agropédoclimatiques du milieu. Toutefois, dans des conditions agropédoclimatiques similaires et pour une même molécule, la DT50 de dissipation est un paramètre fortement variable, même à très courte échelle spatiale, qu'il est difficile de prédire à partir des paramètres agropédoclimatiques du milieu.

Pour cinq des sept MA étudiées (2,4-D, asulam, difénoconazole, fosthiazate et S-métolachlore), les DT50 de dissipation obtenues à partir des suivis parcellaires guadeloupéens sont inférieures aux DT50 standards issues des bases de données de référence établies principalement en contexte tempéré. Pour le S-métolachlore, si on considère les données issues de la littérature tropicale (en noir sur la figure 2.7), la gamme de variation et la DT50 moyenne sont similaires aux DT50 standards. Pour le glyphosate et la mésotrione, la DT50 moyenne issue des expérimentations est inférieure à la DT50 moyenne standard, bien que sa gamme de variation couvre la gamme des DT50 standards. Dans tous les cas, les DT50 moyennes de dissipation déterminées expérimentalement en contexte volcanique tropical sont inférieures à leurs homologues répertoriées dans les références de l'EFSA, déterminées en contexte tempéré.

De plus, en termes de persistance, la hiérarchie intermoléculaire des DT50 mesurées est similaire entre les déterminations parcellaires et les références tempérées de l'EFSA. La difénoconazole possède une DT50 moyenne nettement supérieure aux autres MA dans les deux cas. Le glyphosate fait également partie des MA les plus persistantes dans les deux contextes, et l'asulam, le fosthiazate et la mésotrione parmi les moins persistantes. Au contraire, une différence est observée pour le 2,4-D, étant faiblement persistant en contexte volcanique tropical et parmi les MA les moins dégradées en contexte tempéré.

De nombreux facteurs environnementaux propres aux Antilles et au climat tropical peuvent expliquer les différences observées entre les deux milieux (cf. II.2 Chapitre 1). La température et l'humidité du sol plus élevées sous les tropiques favorisent l'activité microbienne, accélérant la biodégradation des PP dans le sol, ainsi que la dégradation abiotique. L'irradiation solaire, plus intense et homogène tout au long de l'année sous les tropiques, accroît et accélère la photodégradation des PP à la surface du sol après application. De plus, les sols des parcelles guadeloupéennes instrumentées sont particulièrement riches en CO, favorisant le maintien d'une microflore abondante et active, accélérant la dégradation des PP. Enfin, le régime hydrique tropical de la Guadeloupe, caractérisé par des pluies torrentielles, favorise les transferts

de pesticides par ruissellement et percolation, par voie dissoute ou particulaire. Ces transferts sont exacerbés par la macroporosité des sols en présence, responsable d'un transfert préférentiel important vers les profondeurs, accélérant ainsi significativement la dissipation parcellaire des MA comparativement au milieu tempéré ; bien que, dans le cas présent, l'exportation des MA vers les eaux, à la fois souterraines et de surface, soit un facteur de second ordre dans le processus de dissipation parcellaire.

Plusieurs auteurs (Laabs et al., 2002b ; Daam et al., 2019) reportent également une dissipation plus rapide des pesticides en contexte volcanique tropical que sous climat tempéré. Laabs et al. (2002b) mentionnent notamment des DT50 de dissipation issues du contexte volcanique tropical brésilien inférieures d'un facteur 5 à 50 par rapport aux valeurs retrouvées en conditions tempérées, notamment dû à une température plus élevée sous les tropiques. Ici, le facteur d'infériorité reste du même ordre de grandeur, variant de 1,6 (pour la mésotrione) à environ 30 (pour le 2,4-D et l'asulam).

Le processus de volatilisation et les transferts vers les eaux souterraines et superficielles sont négligeables pour les MA considérées : le transfert moyen vers les eaux de ruissellement sur les parcelles n'excède pas 1 % de la quantité de MA appliquée dans le pire des cas et 12 % pour le transfert vers les eaux de percolation (Ponchant et al., 2020). Les DT50 de dissipation déterminées à partir des suivis parcellaires guadeloupéens s'apparentent donc à des DT50 de dégradation et peuvent être utilisées, entre autres, comme paramètres d'entrée de l'outil de modélisation TROPHY, afin de procéder à une évaluation du risque de contamination par les PP en milieu volcanique tropical.

**En résumé :** La détermination des DT50 à partir des concentrations mesurées sur les parcelles de Guadeloupe confirme que les caractéristiques agropédoclimatiques volcaniques tropicales, notamment la température élevée, l'irradiation solaire intense et la forte teneur en CO des sols, entraînent une dissipation accélérée des MA. Pour l'ensemble des sept MA étudiées, les DT50 de dissipation déterminées en contexte volcanique tropical sont inférieures aux références du contexte tempéré, d'un à deux ordres de grandeur. L'utilisation de DT50 standards lors des procédures d'évaluation du risque de contamination comme réalisé actuellement au niveau national notamment, entraîne donc une maximisation du risque dans ce contexte. Du fait des transferts vers les eaux souterraines et de ruissellement des PP négligeables sur les parcelles, les DT50 de dissipation déterminées ici s'apparentent à des DT50 de dégradation, et peuvent être remobilisées lors de la procédure d'évaluation du risque de contamination des eaux (Chapitre 4). Cependant, le transfert des PP vers les eaux est dépendant du stock résiduel de PP dans le sol, principalement déterminé par les processus de dégradation et sorption. Il est donc également nécessaire de caractériser la rétention des PP dans les sols volcaniques tropicaux.





## A retenir du chapitre 2 :



- Le formalisme actuellement utilisé dans les outils d'évaluation du risque, basé sur une énergie d'activation fixée à  $65,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , pour corriger l'effet de la température sur la dégradation des PP n'est pas valide sur toute la gamme des températures environnementales, et peut être amélioré pour les températures supérieures à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , et donc en contexte volcanique tropical. Au-dessus de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , l'énergie d'activation ajustée à  $10,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  montre une meilleure performance pour la correction par la température que la valeur de  $65,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  recommandée. Actuellement, la correction des DT50 est donc surestimée au-dessus de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et par conséquent le risque de contamination maximisé. En-dessous de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , le formalisme classique d'Arrhenius reste valide. Ce résultat souligne donc la nécessité d'adapter les pratiques de correction des vitesses de dégradation des PP par la température lors de l'estimation du risque de contamination par modélisation en contexte tropical.

- Les expérimentations parcellaires menées *in situ* ont permis de quantifier différents termes impliqués dans la dissipation des PP. Le transfert des PP vers les eaux et dans la colonne de sol par percolation et ruissellement est négligeable, permettant d'accepter la dégradation comme le processus majoritaire de la dissipation au champ.

- Pour l'ensemble des sept MA étudiées, la dissipation moyenne parcellaire en contexte volcanique tropical est plus rapide, d'un à deux ordres de grandeur, qu'en conditions tempérées, résultante de l'impact combiné des caractéristiques agropédoclimatiques du milieu, notamment :

i) une température, une humidité et une teneur en CO du sol plus importantes, favorisant l'activité microbienne et accélérant la dégradation dans le sol, et ii) une irradiation solaire plus intense et plus homogène à la surface du sol, accentuant les réactions de photodégradation.

A nouveau, l'utilisation des DT50 standards du milieu tempéré lors de l'évaluation du risque de contamination maximise donc la persistance des stocks de PP dans les sols volcaniques tropicaux, et par conséquent maximise les risques de contamination des eaux et des sols estimés.

- L'étude de la persistance des PP dans les sols volcaniques tropicaux révèle donc une nécessité d'adapter les outils européens d'évaluation du risque pour une utilisation en contexte volcanique tropical, à la fois en termes de DT50 utilisée comme variable d'entrée des modèles de transfert et de procédure de correction des effets de la température sur la dégradation des PP, basée sur la loi d'Arrhenius.



## Chapitre 3. Détermination des paramètres de sorption dans les sols volcaniques tropicaux

Après une définition spécifique des mécanismes mis en jeu lors de la sorption des produits phytosanitaires dans le sol, ce chapitre présente la détermination des coefficients d'adsorption et désorption réalisée au laboratoire pour un ensemble de PP aux propriétés contrastées et actuellement utilisés sur les cultures de banane et canne à sucre, et sur les sols de Guadeloupe caractéristiques de la toposéquence d'altération retrouvée sur l'île de Basse-Terre.

Les questions de recherche précises abordées dans ce chapitre sont donc :

- i) Quels sont les principaux mécanismes qui caractérisent l'adsorption et la désorption de PP aux propriétés physico-chimiques contrastées sur la toposéquence de sols volcaniques tropicaux, développés sur cendres ?
- ii) Quels sont les facteurs pédologiques les plus appropriés pour prédire la variabilité de la sorption sur ces sols ?
- ii) Quel est l'impact de la pédologie volcanique tropicale sur la sorption des PP comparé au contexte tempéré ?



### I. Mécanismes de l'adsorption des produits phytosanitaires dans le sol : définitions

Les interactions entre les surfaces adsorbantes et les pesticides dépendent notamment de la composition et de la structure des molécules, d'une part, et des caractéristiques de la surface des constituants du sol, d'autre part. Plusieurs interactions, à l'origine d'une attraction ou d'une répulsion, peuvent ainsi s'établir à l'interface liquide/solide. Le tableau 3.1, issu de Calvet et al. (2005), répertorie les caractéristiques des interactions possibles entre les molécules et les surfaces adsorbantes du sol.

Tableau 3.1. Interactions entre les molécules et les surfaces des constituants des sols ; caractéristiques des surfaces et caractéristiques moléculaires impliquées (Calvet et al., 2005).

Caractéristiques des surfaces adsorbantes	Caractéristiques de la molécule de pesticide	Interactions entre le pesticide et la surface	Mécanisme de l'adsorption
Charge électrique permanente ou provenant de l'ionisation d'un groupe chimique fonctionnel	Charge électrique portée par les molécules ionisées	Interactions entre charges électriques ; liaison ionique	Echange d'ions
Cations appartenant à un réseau minéral	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Transferts d'électrons ; Liaison de complexation	Echange de ligands
Cations compensateurs situés sur les surfaces	Polarité, polarisabilité	Interactions entre des charges électriques et des dipôles électriques	Echange d'ions
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Transferts d'électrons ; Liaison de complexation	Echange de ligands
Groupes OH (minéraux)	Polarité, polarisabilité	Interactions polaires	Echange de molécules
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Liaisons hydrogène	
Groupes chimiques porteurs d'un proton (RCOOH, ROH, RNH...) et d'atomes possédant des électrons libres (O, N, S, P)	Polarité, polarisabilité	Interactions polaires	Echange de molécules
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Liaisons hydrogène	
Groupes chimiques apolaires	Présence de groupes chimiques aliphatiques et aromatiques ou d'atomes d'halogènes	Forces de dispersion	Adsorption avec ou sans échange de molécules

L'ensemble des interactions possibles à l'origine de l'adsorption des pesticides (Tableau 3.1) peuvent toutes intervenir simultanément. Leur importance relative dépend de la nature de la molécule (ionisée ou non ionisée, très polaire ou peu polaire avec des groupes aliphatiques, aromatiques ou des atomes d'halogènes). Concernant les molécules ionisées, de façon simplifiée, les pesticides cationiques (bases faibles notamment) sont très fortement retenus et leur désorption est difficile alors que les pesticides anioniques (acides faibles notamment) ne sont généralement pas adsorbés dans les sols des régions tempérées, contenant peu d'oxydes et hydroxydes métalliques, mais, au contraire, peuvent être fortement adsorbés dans les sols tropicaux, qui possèdent des teneurs élevées en oxydes et hydroxydes. De plus, le pH du sol joue un rôle majeur sur la nature des mécanismes d'adsorption des pesticides ionisables. L'importance relative de chaque mécanisme coexistant varie en fonction du pH.

Comme détaillé dans le chapitre 1 (cf. II.1 Chapitre 1), de nombreux facteurs environnementaux peuvent influencer la sorption des pesticides dans le sol, tels que la teneur en MO, la fraction minérale et le pH.

La sorption des PP dans le sol dépend donc à la fois des conditions pédologiques locales et de la nature du PP considéré, et peut donc présenter une forte variabilité spatiale pour un même pesticide. La forte variabilité à courte échelle spatiale de la pédologie des sols volcaniques tropicaux peut être propice à une forte variation de la sorption des PP dans ce contexte. Pour connaître spécifiquement le devenir des pesticides dans un milieu précis et réaliser une évaluation du risque de contamination fiable, il est donc préférable de déterminer les coefficients de sorption sur les sites d'étude en question.

### **II. Détermination des coefficients d'adsorption et désorption au laboratoire en contexte volcanique tropical**

Comme mentionné précédemment, les caractéristiques particulières des sols antillais, notamment leur richesse en MO, leur acidité et leurs teneurs élevées en allophanes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, pour les andosols notamment, devraient entraîner des mécanismes et coefficients de sorption pour les PP étudiés différents des données usuellement rencontrées, principalement déterminées en contexte tempéré.

Afin de caractériser et quantifier les processus d'adsorption et désorption, des expérimentations au laboratoire ont été menées sur les sols de Guadeloupe et pour certains des pesticides appliqués lors des suivis parcellaires (cf. III.1 Chapitre 1). Ces expérimentations permettent notamment de caractériser les mécanismes de sorption mis en jeu au sein des sols volcaniques tropicaux à charge variable, et d'identifier les dynamiques de rétention inter-sol et les principaux facteurs pédologiques influant la sorption. A noter que les expérimentations de laboratoire n'ont pas pu être réalisées pour l'ensemble des MA épandues lors des suivis parcellaires en raison de la disponibilité de certains PP et du coût financier des expérimentations.

Cette partie est présentée sous la forme d'un article scientifique en cours de rédaction et prochainement soumis à un journal à comité de lecture. Le matériel supplémentaire associé à l'article est présenté en annexe C. A la fin du chapitre, les coefficients ainsi obtenus sont comparés aux données de référence du contexte tempéré afin d'identifier les différences entre les deux milieux.

### **Variation of sorption processes of ionisable and nonpolar pesticides on a sequence of tropical volcanic ash soils**

Pauline Campan, Anatja Samouelian, Antoine Richard, Sandrine Négro, Manon Lagacherie, Marc Voltz

#### **II. 1. Introduction**

En contexte tropical, les systèmes de production agricole intensifs sont soumis à une grande pression des ravageurs en raison des conditions environnementales favorables à la prolifération d'insectes nuisibles, de mauvaises herbes, ou encore d'agents pathogènes sur les cultures (Lewis et al., 2016). De ce fait, l'usage de produits phytosanitaires reste un moyen de contrôle important, qui peut être à l'origine de la contamination de milieux non cibles, notamment les sols et les eaux (e.g., Cabidoche et al., 2009 ; Rawlins et al., 1998 ; Dusek et al., 2010 ; Charlier et al., 2009 ; Dores et al., 2016 ; Crabit et al., 2016). Dans une revue sur l'état actuel des connaissances sur le devenir des pesticides en conditions tropicales, Lewis et al. (2016) alertent sur la difficulté de transférer les connaissances et résultats des milieux tempérés bien documentés vers les milieux tropicaux car les processus impliqués dans le devenir des pesticides sont très dépendants des conditions agropédoclimatiques.

Les îles volcaniques tropicales comme les îles des Antilles françaises constituent à cet égard un cas d'étude pertinent. Elles sont particulièrement concernées par les risques de contamination du milieu par les pesticides du fait de leur occupation du sol, qui consiste de manière prépondérante en des cultures intensives, comme celles de la banane et de la canne à sucre, et du fait d'un régime pluviométrique intense qui favorise les processus de lessivage des pesticides (Saison et al., 2008). On constate ainsi des situations sévères de pollution des sols et des eaux dans ces îles (Cabidoche et al., 2009 ; Crabit et al., 2016). De surcroît, leurs sols, d'origine volcanique, présentent des caractéristiques physiques et physico-chimiques spécifiques que l'on retrouve peu dans d'autres types de sols, telles qu'une faible densité apparente, une teneur élevée en matière organique, une forte capacité d'échange, une adsorption élevée du phosphate (Shoji et al., 1993). La connaissance des propriétés de sorption des pesticides sur les sols de ces îles volcaniques tropicales est encore peu documentée alors qu'elle est un préalable essentiel pour pouvoir analyser les risques de contamination des différents compartiments de leurs écosystèmes.



Les sols volcaniques tropicaux sont issus d'une pédogenèse étroitement liée aux successions de projections volcaniques et à leur altération sous l'influence d'un régime pluviométrique intense. Ces sols sont généralement de nature acide et présentent une forte teneur en matière organique et un cortège minéralogique constitué de minéraux amorphes et d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium (Racke et al., 1997 ; Daam et al., 2019), dont la proportion varie en fonction de leur degré d'altération. Les constituants des sols volcaniques présentent des charges de surface variables suivant les conditions de pH et de la force ionique de la solution des sols. Les propriétés de rétention des pesticides dans ces sols sont donc souvent élevées mais variables selon la composition exacte des sols volcaniques et la nature des molécules (Cáceres-Jensen et al., 2009 ; Duwig et al., 2006 ; Fernandez-Bayo et al., 2013). Les teneurs en allophanes et la teneur en CO des sols volcaniques sont reconnues comme des facteurs majeurs augmentant la rétention des molécules (e.g., Kogan et al., 2003 ; Duwig et al., 2006 ; Fernández-Bayo et al., 2013). Il a par ailleurs été démontré que le pH est un facteur important, négativement corrélé aux propriétés de rétention des molécules sur ces sols, en particulier pour les molécules ioniques, en raison de l'influence du pH sur les charges de surface à la fois des molécules et des constituants minéraux (Cáceres-Jensen et al., 2009). Enfin, certaines études pointent l'effet possible, dans ces sols, d'une diminution de la rétention des pesticides ioniques, tels que le 2,4-D, le prosulfuron et le glyphosate, en raison d'une concurrence avec le phosphate sur les sites potentiels d'adsorption (Vasudevan et Cooper, 2004 ; Hyun et Lee, 2004 ; Kogan et al., 2003). Toutefois, à notre connaissance, il n'existe pas de modèle qui permette de prédire les propriétés de rétention des molécules pour les sols volcaniques en fonction de leur composition. De surcroît, seuls quelques travaux ont étudié le processus de désorption sur sols volcaniques en complément du processus d'adsorption. Ils indiquent pour l'ensemble des molécules étudiées une hystérèse marquée de la désorption (Cáceres-Jensen et al., 2009 ; Olvera-Velona et al., 2008 ; Fernández-Bayo et al., 2013), sauf pour le cadusafos dont le comportement observé diffère selon les auteurs (Fernández-Bayo ; 2013).

Dans ce contexte, l'objectif de cet article est d'étudier la variabilité des processus de sorption et de désorption des pesticides sur les principaux sols volcaniques de l'île de Basse-Terre en Guadeloupe pour quatre pesticides présentant une gamme contrastée de propriétés physico-chimiques et couramment utilisés en cultures de banane et canne à sucre. La gamme de sols étudiés, andosol, nitisol et ferralsol, est issue d'un même milieu volcanique mais diffère fortement dans sa composition minéralogique, du fait des différences d'âge des matériaux volcaniques d'origine et d'intensité d'altération subie. Notre hypothèse est que la variabilité pédologique analysée permet d'identifier les principaux facteurs prédictifs de la sorption dans ces sols, en lien avec les propriétés physico-chimiques propres des molécules. Les objectifs spécifiques sont i) de préciser les mécanismes principaux responsables de la variabilité de la rétention dans ces sols, ii) de proposer des relations ad hoc pour prédire la variabilité de sorption sur ces sols, et iii)

d'établir la comparaison des sols volcaniques étudiés en termes de propriétés de sorption et désorption des pesticides.

## II. 2. Matériel et méthode

### II.2.1. Sols, échantillonnages et analyses des propriétés pédologiques

Cinq sites situés sur l'île de Basse-Terre (16 °N, 61 °O) en Guadeloupe et communs à une étude expérimentale sur le devenir au champ de pesticides sur des parcelles cultivées en banane et canne à sucre (Ponchant et al., 2020) ont été sélectionnés à partir de la carte des sols de Guadeloupe au 1 :20 000 (Colmet-Daage, 1969), afin de couvrir une majeure partie de la variabilité pédologique observée sur l'île de Basse-Terre, à savoir : andosol, nitisol et ferralsol. Ces sites échantillonnent les principaux types de sol développés sur cendres volcaniques que l'on rencontre sur de courtes distances dans les îles volcaniques caraïbes (Colmet-Daage et Lagache, 1965). D'après la carte de sols de Colmet-Daage (1969), les 5 sites correspondent, suivant la classification locale en vigueur lors de l'établissement de la carte, aux sols suivants : andosol, sol brun andique, sol brun rouille à halloysite et sol ferrallitique, dont les deux premiers sont classés dans la classification des sols FAO (WRB, 2014) comme andosols et les deux suivants comme nitisol et ferralsol. Ces types de sols se différencient selon l'âge des dépôts volcaniques dont ils sont issus. Pour les dépôts récents, à proximité du volcan de la Soufrière en Basse-Terre, les sols s'organisent sur les versants selon une climatoséquence allant d'andosol à nitisol, avec les transformations minéralogiques suivantes : cendres → gibbsite, allophane → halloysite (Colmet-Daage et Lagache, 1965 ; Ndayiragije, 1996 ; Ndayiragije et Delvaux, 2003). Le gradient pluviométrique, avec des précipitations annuelles moyennes supérieures à 5 000 mm à 500 m d'altitude et de l'ordre de 2 500 mm au niveau de la mer, est à l'origine de cette séquence progressive d'altération minéralogique. Les pluviométries les plus fortes, en haut de versant, permettent un lessivage important de la silice et des bases qui conduit à la formation de minéraux non cristallins (allophanes) et de complexes humus-Aluminium (Mizota et Van Reeuwijk, 1989 ; Chadwick et al., 2003 ; Henriot et al., 2008), tandis que la pluviométrie plus faible de bas de versant permet un maintien de la disponibilité en silice qui favorise la formation de minéraux argileux de type 1:1, tels que l'halloysite (Parfitt et al., 1983 ; Dahlgren et al., 2004). Pour les dépôts anciens, situés au nord du volcan de la Soufrière, les sols formés de type ferralsol ont subi une altération plus marquée que sur la climatoséquence précédente, aboutissant à la formation de kaolinite et d'hydroxydes de fer ou d'halloysite et hydroxydes de fer (Colmet-Daage et Lagache, 1965 ; Dupuits-Bonin et al., 2015). La localisation de chaque site est indiquée dans le tableau 3.2. Les quatre premiers sites, As, Av, NiM et NiP s'inscrivent dans la climatoséquence andosol à nitisol, tandis que le cinquième site Fer représente les ferralsols développés sur dépôts anciens.

Tableau 3.2. Propriétés des sols.

Sol	Localité	Altitude moyenne	Echantillon	pH eau	pH KCl	Sable	Limon	Argile	CO	CEC	Ca <sup>2+</sup>	TS	Alox*	Feox*	Siox*	Alp*	Fep*	FeCBD*	Allophane**
		m				%	%	%	%	mequiv/100g	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Andosol Silandique (As)	Concession		AsH1	5,9	5,4	35,2	34,3	30,4	6,50	44,5	11,58	37,5	7,94	4,01	2,86	0,98	0,81	3,8	20,32
	16,059771 ; -61,609136	281	AsH2	6,4	5,9	24,4	35,4	40,3	5,62	48,5	11,20	28,0	10,43	6,67	3,76	0,99	0,95	5,2	26,67
Andosol Vitrique (Av)	Bomba		AvH1	7,5	7,0	9,1	17,2	73,7	3,54	30,2	20,61	91,1	1,01	1,15	0,14	0,24	0,50	6,8	1
	16,06133 ; -61,590132	170	AvH2	5,1	4,2	8,8	15	76,2	2,13	28,1	4,45	27,0	0,70	0,48	0,039	0,29	0,54	7,5	< 1
Nitrosol (NiM et NiP)	Mome d'Or		NiMH1	4,6	4,1	10,6	21,9	67,5	1,51	16,3	1,97	23,0	0,54	0,93	0,029	0,27	0,48	5,9	< 1
	16,058650 ; -61,581710	82	NiMH2	4,8	4,1	9,6	24,4	66,1	1,02	13,7	1,72	19,9	0,58	0,93	0,05	0,20	0,34	6,7	< 1
Ferralsol (Fer)	Cassaverie		NiPH1	6,3	5,7	24,7	30,4	46,6	2,66	28,7	16,79	76,1							
	16,0308 ; -61,3414	48	NiPH2	5,3	4,3	13,2	24,8	50,5	1,46	23,6	4,22	26,6							
Ferralsol (Fer)	Fenneteau		FerH1	5,3	4,8	12,7	38,2	49,1	2,95	20,8	4,04	35,5	0,70	1,04	0,070	0,28	0,72	5,8	< 1
	16,1856161 ; -61,6257848	145	FerH2	5,4	4,8	11,8	41,1	47,1	2,39	17,4	2,91	30,6	0,69	0,57	0,039	0,21	0,50	7,6	< 1

\* ox pour extraction à l'oxalate (Méthode de Tamm), p pour extraction au pyrophosphate de sodium, CBD pour extraction au Dithionite-Citrate-Bicarbonate (méthode Mehra-Jackson).

\*\* La teneur en allophane est estimée par la formule proposée par Parfitt et Wilson (1985) : allophane = 7,1 x Siox, avec Siox la teneur en Si après extraction à l'oxalate. Les relations Alp/Alox et Alox + 1/2 Feox sont utilisées comme indicateurs pour la classification des andosols reflétant un degré d'altération des verres volcaniques suivant un caractère plus ou moins marqué en allophane ou en complexe organo-aluminique (Shoji et al., 1996 dans Legros, 2007).

Pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des cinq profils de sols, deux profondeurs de sol (H1 = 0-10 cm et H2 = 20-30 cm) ont été échantillonnées et analysées sur chaque site au laboratoire d'analyse des sols du CIRAD (Montpellier, France) certifié ISO 9001. Les échantillons ont été préparés selon la norme NF ISO 11464 (X31-412) avant analyse, qui comprend notamment un séchage à l'air et un tamisage à 2 mm. Pour les deux sites andosols, les échantillons ont été conservés et analysés à partir de leur état d'humidité initial pour éviter les modifications de certaines propriétés physico-chimiques irréversibles dues au séchage (Baize et Girard, 2008). Les propriétés pédologiques mesurées sont : i) le pH H<sub>2</sub>O et KCl dans un rapport volumique de 1/5 et une concentration en KCl de 1 mol.L<sup>-1</sup>, ii) la granulométrie 5 fractions par sédimentation (AFNOR NF X 31-107), à noter que pour les andosols un post-traitement spécifique de dissolution des éléments amorphes (Fe, Al, Si) par dispersion acide à l'oxalate d'ammonium à pH 3 a été conduit selon les recommandations de Baize (2018), iii) les teneurs en matière organique et azote après combustion sèche (NF ISO 10694 et NF ISO 13878), iv) les cations échangeables (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>), v) la CEC et le taux de saturation (TS) après extraction à l'acétate d'ammonium à pH 7. Une évaluation du cortège minéralogique a été faite par dissolutions sélectives des composés en Al, Fe et Si. Les composés amorphes ont été estimés après extraction avec une solution d'oxalate d'ammonium, et les complexes organo-minéraux après extraction avec une solution de pyrophosphate (Blakemore et al., 1987).

Les principales caractéristiques des horizons de sol sont présentées dans le tableau 3.2. Elles ont permis de préciser leur classification FAO. Deux des cinq sites ont des horizons caractéristiques aux andosols, le plus en altitude est proche d'un andosol silandique (As) et celui à plus basse altitude d'un andosol vitrique (Av) moins développé. Deux sites ont des propriétés de nitisol, avec trois horizons dystriques (NiMH1, NiMH2 et NiPH2) caractérisés par un rapport S/T inférieur à 50 % et un horizon eutrique (NiPH1) dont le rapport S/T est supérieur à 50 %, où S représente la somme des cations échangeables et T la CEC. Enfin, les deux horizons FerH1 et FerH2 sont issus d'un profil de ferralsol.

### II.2.2. Pesticides

Quatre pesticides ont été choisis pour être représentatifs des molécules actuellement utilisées dans les traitements phytosanitaires sur les cultures majoritaires (banane et canne à sucre), et pour permettre d'explorer une variabilité de comportement de sorption du fait de leurs propriétés physico-chimiques contrastées. Les principales propriétés des molécules sont rassemblées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Propriétés physico-chimiques des molécules étudiées.

Pesticide	Formes moléculaires dominantes dans la gamme de pH des sols	Masse molaire	Solubilité dans l'eau à 20°C	Log Kow	pKa	Pression de vapeur à 20 °C
		g.mol <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>			mPa
2,4-D	<p><math>pK_a = 3,4</math></p>	221,04	3 390 à pH 4 ; 24 300 à pH 7	0,71 à -1	3,4	0,009
Mésotrione	<p><math>pK_a = 3,1</math></p>	339,32	2 200 à pH 5	1,09 à 0,51	3,12	$5,70 \cdot 10^{-3}$
Glyphosate	<p><math>pK_{a1} = 2,23</math> <math>pK_{a2} = 5,46</math></p>	169,07	10 500 à pH 2	-3,2	2,23 5,46 10,14	0,0131
Difénoconazole	<p><math>pK_a = 1,07</math></p>	406,26	15 à pH 7	4,86	1,07	$3,33 \cdot 10^{-5}$

Le 2,4-D et la mésotrione sont des acides faibles, présents majoritairement sous forme anionique dans la gamme de pH des sols étudiés. Ils ont un comportement hydrophile et présentent une solubilité élevée. Le glyphosate est un zwitterion, avec une très forte solubilité et un comportement hydrophile, dont la charge négative augmente avec le pH, dans la gamme de pH des sols. La difénoconazole se classe parmi les composés hydrophobes et une faible solubilité. Sur la gamme de pH environnemental, cette molécule est présente sous sa forme neutre.

Par ailleurs, ces molécules ont également été retenues car disponibles en molécules marquées au  $^{14}\text{C}$ , prérequis nécessaire à la conduite des expérimentations. Les molécules marquées ont été fournies par l'Institut des Isotopes Co., Ltd. (H-1121 Budapest) pour la mésotrione, [1,3-cyclohexanedione-2- $^{14}\text{C}$ ] (activité spécifique de 1 691 MBq.mmol $^{-1}$ ; radiopurity 97 %) et le 2,4-D, [RING-U- $^{14}\text{C}$ ] (activité spécifique de 1 136 MBq.mmol $^{-1}$ ; radiopurity 98 %) ; et par la société Isobio (Belgique) pour le glyphosate, [glycine-2- $^{14}\text{C}$ ] (activité spécifique de 1 850 MBq.mmol $^{-1}$ ; radiopurity 98 %) et la difénoconazole, [4-chlorophenyl ring- $^{14}\text{C}$ (U)] (activité spécifique de 2 390,2 MBq.mmol $^{-1}$ ; radiopurity 97 %). Les molécules non radio-marquées ont été fournies par la société Sigma-Aldrich (France).

### II.2.3. Détermination des isothermes d'adsorption/désorption

La détermination des isothermes a été conduite avec des solutions composées d'un mélange de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$  et non marquées pour optimiser la quantification par scintillation liquide. Les solutions de pesticides ont été préparées dans une solution de 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  et 200 mg.L $^{-1}$  de  $\text{NaN}_3$ , sauf pour le glyphosate pour lequel uniquement le  $\text{NaN}_3$  a été utilisé comme agent biocide afin d'éviter une augmentation artificielle de sa sorption par pontage cationique (Dollinger et al., 2015). Les isothermes d'adsorption ont été déterminés pour 5 concentrations : 5, 50, 200, 500 et 1 000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le 2,4-D, la mésotrione et la difénoconazole et 5, 10, 50, 100 et 1 000  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le glyphosate.

Les isothermes de sorption ont été réalisés par la méthode des batch à l'équilibre en suivant les recommandations du protocole n°106 OCDE (2000). Le ratio solide/liquide est de 2 :10 (g/mL) pour le 2,4-D, mésotrione et difénoconazole, et 1 :10 (g/mL) pour le glyphosate. Pour ne pas perturber les propriétés physico-chimiques des sols, ceux-ci ont été stabilisés à l'humidité à pF2 par équilibre sur presses à plaques. Les sols ont été mis en agitation pendant 24 h à  $20 \pm 2$  °C avec les solutions de pesticides dans des tubes en verre, agités mécaniquement à 150 rpm orientés verticalement la tête vers le haut. Les tubes ont ensuite été centrifugés pendant 10 min à 3 000 rpm (centrifugeuse SIGMA 3-16PK), afin de séparer le sol du surnageant. Des blancs sans pesticide ont été inclus et préparés selon le même protocole. Pour chaque pesticide, les isothermes d'adsorption ont été réalisés en triplicat pour chaque couple sol-

concentration. Après centrifugation, 1 mL de surnageant a été prélevé à la micropipette et ajouté à 4 mL de liquide de scintillation pour mesurer la teneur de pesticide radio-marqué résultante dans le surnageant après adsorption, permettant de déterminer la concentration de pesticide en solution à l'équilibre :  $C_e$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La radioactivité a été mesurée en duplicat par comptage de la scintillation liquide, en utilisant un compteur Packard Tri-Carb 2100TR avec de l'Ultima gold XR (Packard) comme liquide de scintillation. La teneur de pesticide adsorbée à la matrice solide,  $C_s$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  de sol séché à 105 °C), a été calculée à partir de la différence de concentration entre la concentration initiale de pesticide en solution,  $C_0$ , et  $C_e$  :

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_s} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

où  $V$  est le volume de solution dans le tube, correspondant à la somme de solution aqueuse de pesticide radio-marqué et l'eau contenue dans le sol ; et  $m_s$  la masse de sol sec dans le tube d'adsorption.

Les isothermes de sorption ont été à la fois décrits par l'équation linéaire :

$$C_s = K_d C_e \quad (\text{Eq. 4.2})$$

et l'équation de Freundlich :

$$C_s = K_f C_e^n \quad (\text{Eq. 4.3})$$

où  $K_d$  est le coefficient de sorption ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $K_f$  le coefficient de sorption empirique de Freundlich ( $\text{g}^{(1-n)}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{L}^n$ ) et  $n$  le degré de linéarité de l'isotherme.

La désorption a ensuite été mesurée pour chaque échantillon après adsorption avec une concentration de 1 000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  suivant le protocole OCDE (2000). Pour chaque tube, le surnageant a été retiré (environ 8 mL), puis remplacé par 8 mL de  $\text{CaCl}_2$  à 0,01 M et 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaN}_3$  pour le 2,4-D, la mésotrione et la difénoconazole et par 8 mL d'eau osmosée et 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaN}_3$  pour le glyphosate. Les tubes ont ensuite été agités mécaniquement à 150 rpm pendant 24 h à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C). Pour finir, les tubes ont été centrifugés pendant 10 min à 3 000 rpm et la concentration en pesticide en solution déterminée comme décrit précédemment. Cette procédure de désorption a été répétée cinq fois de façon successive. Les isothermes de désorption ont été décrits par l'équation de Freundlich :

$$C_s = K_{f,des} C_e^{n_{des}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

où  $K_{f,des}$  est le coefficient de désorption empirique de Freundlich ( $\text{g}^{(1-n)}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{L}^n$ ) et  $n_{des}$  le degré de linéarité de l'isotherme de désorption.

L'index d'hystérèse,  $H$ , a été calculé grâce à l'équation suivante (Mamy et Barriuso, 2007) :

$$H = \frac{n_{des}}{n_{ads}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

où  $n_{des}$  et  $n_{ads}$  sont respectivement les exposants de l'équation de Freundlich pour les isothermes de désorption et d'adsorption. On considère une hystérèse lorsque  $H < 0,7$  (Barriuso et al., 1994). Lorsque  $H$  diminue, l'hystérèse augmente, indiquant une sorption d'autant plus irréversible.

#### II.2.4. Analyse des données

Les corrélations de Pearson entre les coefficients de sorption et les propriétés de sols et les p-valeurs associées ont été calculées à l'aide de la fonction `Cor` de la version 3.6.0 du logiciel R. Une approche de régression linéaire multiple a été appliquée afin d'obtenir une relation entre les coefficients de sorption et les propriétés des sols en utilisant la fonction `lm` du logiciel R (version 3.6.0).

### II. 3. Résultats

#### II.3.1. Propriétés des sols

Le tableau 3.2 rassemble l'ensemble des propriétés pédologiques mesurées sur les échantillons de sol. Pour tous les sites étudiés, les teneurs en matière organique montrent un gradient systématique avec la profondeur. Un gradient de teneur en matière organique est également retrouvé sur la séquence de sol andosol/nitisol/ferralsol. Le site andosol silandique en haut de versant (As) a les teneurs en matière organique les plus importantes, supérieures à 5,5 %, ce qui est cohérent avec la présence des allophanes reconnus pour avoir un effet protecteur vis-à-vis de la matière organique et favoriser sa stabilisation et son accumulation (Shoji et al., 1996). Cette spécificité place ce type de sols parmi les plus riches en matière organique de la planète (Sierra et Causeret, 2018). Une différence marquée est observée entre l'andosol silandique (As) et l'andosol vitrique (Av), ce dernier présentant une quasi absence d'allophanes et une plus faible teneur en matière organique par rapport au premier. On observe également une teneur en argile granulométrique plus faible sur As que sur Av, probablement liée au caractère particulièrement floculant des composés amorphes abondants dans le profil de sol As, et ce malgré les précautions prises pour la détermination granulométrique. En bas de versant, sur les sites nitisols et ferralsol, on observe une nette diminution des teneurs en Al, Fe et Si extraits à l'oxalate, ce qui reflète une diminution des teneurs en oxyhydroxydes amorphes et matériaux allophaniques au profit d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium mieux cristallisés. Comprises entre 1 et 3 %, les teneurs en carbone organique sont plus faibles que sur les sites andosols. Le site ferralsol cultivé en canne présente les teneurs les plus élevées proches de 3 % en surface, et le site nitisol NiM cultivé en banane a les teneurs les plus faibles entre 1 et 1,5 %.



Sur la séquence de sols, les profils sont majoritairement modérément acides avec un pH compris entre 5 et 6, hormis pour le nitisol NiM dont les deux horizons ont un pH inférieur à 5 et pour deux autres situations de surface dont la valeur de pH est plus élevée, respectivement 7,5 et 6,3 pour l'andosol vitrique AvH1 et le nitisol NiPH1. Pour ces deux horizons, une diminution d'une à deux unités de pH entre l'horizon de surface et l'horizon profond est observée. Ces valeurs de pH plus élevées en surface sont cohérentes avec la connaissance a priori des pratiques agronomiques sur ces deux sites, où un recours au chaulage a eu lieu quelques temps avant les prélèvements. Pour ces deux horizons, une des conséquences du chaulage est d'augmenter significativement la teneur en cations échangeables, dont notamment en  $\text{Ca}^{2+}$ . Par ailleurs, la différence entre pH KCl et pH  $\text{H}_2\text{O}$  est systématiquement négative, indiquant que l'ensemble des sols de la séquence a une charge surfacique nette négative, ce qui place ces sols dans des conditions plutôt favorables à la répulsion de composés anioniques. De plus, sur la séquence de sol, on remarque qu'une augmentation de pH est associée à une augmentation de teneur en CO (Figure 3.1 et tableau S1 dans le matériel supplémentaire). La relation n'est par contre pas significative si l'on considère l'ensemble des échantillons ( $R^2 = 0,33$  et p-valeur = 0,087). On distingue deux situations contrastées, reliées i) soit aux deux échantillons du profil de l'andosol silandique (AsH1 et AsH2) présentant une teneur élevée en carbone organique, supérieure à 5 %, pour une valeur de pH proche de 6, ii) soit aux deux horizons de surface chaulés (AvH1 et NiPH1) ayant une valeur de pH supérieure à 6 et des teneurs en carbone organique inférieures à 3,5 %. Ainsi, l'exclusion de deux horizons, soit de l'andosol silandique (As) soit chaulés, permet de rendre significative la corrélation entre pH et carbone organique (sans As :  $R^2 = 0,652$  et p-valeur = 0,015 ; sans les horizons chaulés :  $R^2 = 0,76$  et p-valeur = 0,005).

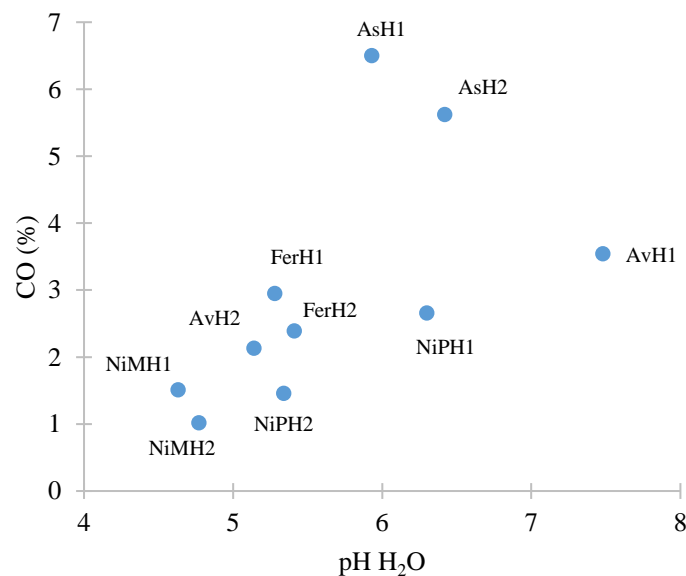


Figure 3.1. Relation entre teneur en carbone organique et pH  $\text{H}_2\text{O}$  sur la séquence de sol.

## II.3.2. Isothermes d'adsorption et désorption

### II.3.2.i. Adsorption

Le modèle linéaire et le modèle de Freundlich montrent des capacités équivalentes à décrire le processus de sorption des quatre molécules sur les différents sols (Tableau 3.4 et figure S1 dans le matériel supplémentaire). Comme le paramètre  $n$  de Freundlich n'est soit pas significativement différent de 1 soit seulement faiblement différent (Tableau S2 dans le matériel supplémentaire), par souci de simplicité, seuls les coefficients  $K_d$  sont analysés dans la suite de l'étude. Les valeurs de  $K_d$  couvrent une large gamme de variation, de 1,5 à 230 L.kg<sup>-1</sup>, et s'ordonnent de la façon suivante en fonction des molécules : 2,4-D < mésotrione - glyphosate < difénoconazole. Le 2,4-D est la molécule avec la plus faible sorption, son  $K_d$  est compris entre 1,5 et 7,1 L.kg<sup>-1</sup>, et présente une variation modérée en fonction des différents horizons de sols. Le glyphosate et la mésotrione présentent également une variation modérée avec des coefficients de sorption d'ordres de grandeur similaires, supérieurs à ceux du 2,4-D, compris entre 1,7 et 21 L.kg<sup>-1</sup> et entre 8,6 et 25,7 L.kg<sup>-1</sup> respectivement. La difénoconazole est la molécule qui présente à la fois les coefficients de sorption les plus élevés, compris entre 14,4 et 228,5 L.kg<sup>-1</sup>, mais également le plus de variation en fonction des sols. La figure 3.2 présente les évolutions des coefficients de sorption en fonction des deux variables pédologiques d'intérêt retenues, que sont la teneur en CO et le pH des sols.

Concernant le 2,4-D, on distingue des corrélations différentes entre  $K_d$ , CO et pH en tenant compte ou non des deux horizons de l'andosol silandique. En considérant tous les sols, une corrélation positive entre la sorption et la teneur en CO des sols existe ( $R^2 = 0,43$  et  $p$ -valeur = 0,033), et aucune relation n'est observable avec le pH ( $R^2 = 0,007$  et  $p$ -valeur = 0,813). Sans les deux horizons As, au contraire une corrélation négative entre la sorption du 2,4-D et le pH est observée ( $R^2 = 0,56$  et  $p$ -valeur = 0,033), et la relation avec le carbone organique n'est plus significative ( $R^2 = 0,28$  et  $p$ -valeur = 0,177). Cela suggère que le 2,4-D est sensible aux variations de pH et de carbone organique, et que l'andosol silandique, de par ses spécificités pédologiques, ne suit pas les mêmes dynamiques que les autres sols de la séquence.

Dans le cas de la mésotrione, si l'on considère tous les sols, le coefficient de sorption diminue avec les teneurs en CO et le pH, mais la relation n'est significative que pour le pH (pH :  $R^2 = 0,71$  et  $p$ -valeur = 0,002, CO :  $R^2 = 0,26$  et  $p$ -valeur = 0,129). Les corrélations négatives sont renforcées après l'exclusion des deux horizons du profil de l'andosol silandique (pH :  $R^2 = 0,73$  et  $p$ -valeur = 0,007 ; CO :  $R^2 = 0,75$  et  $p$ -valeur = 0,005).

Pour ces deux acides faibles, on note donc que le comportement de l'andosol silandique, caractérisé notamment par des teneurs importantes en carbone organique, en allophane et en oxyhydroxyde amorphe de fer et d'aluminium, se différencie des autres sols.

Tableau 3.4. Coefficients de sorption.

MA	Sol	Kf $\text{g}^{(1-n)} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^n$	n ads	R <sup>2</sup>	Kd $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	R <sup>2</sup>	Kf, des $\text{g}^{(1-n)} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{L}^n$	n des	R <sup>2</sup>	H
2,4-D	AsH1	8,7	0,95	1,00	6,8	1,00	498,9	0,31	0,94	0,33
	AsH2	7,0	1,00	1,00	7,1	1,00	863,1	0,23	0,90	0,23
	AvH1	1,9	0,96	1,00	1,5	1,00	388,2	0,15	0,90	0,16
	AvH2	3,9	0,98	1,00	3,3	1,00	228,6	0,34	0,99	0,35
	NiMH1	5,1	0,93	1,00	3,3	1,00	167,7	0,38	0,99	0,41
	NiMH2	5,0	0,94	1,00	3,5	1,00	185,2	0,38	0,99	0,40
	NiPH1	3,5	0,95	1,00	2,5	1,00	274,4	0,28	1,00	0,29
	NiPH2	7,5	0,90	1,00	4,2	1,00	209,4	0,39	0,98	0,43
	FerH1	5,7	0,94	1,00	3,8	1,00	289,7	0,33	0,98	0,35
	FerH2	6,6	0,94	1,00	4,6	1,00	220,6	0,38	0,99	0,41
Mésotrione	AsH1	8,5	1,00	1,00	8,2	1,00	834	0,23	0,97	0,23
	AsH2	8,6	1,00	1,00	8,5	1,00	1112	0,20	0,99	0,20
	AvH1	2,0	0,98	1,00	1,7	1,00	578	0,10	0,88	0,10
	AvH2	12,3	1,00	1,00	12,3	1,00	395	0,38	0,96	0,38
	NiMH1	18,0	1,00	1,00	17,1	1,00	369	0,43	0,86	0,43
	NiMH2	21,5	1,00	1,00	21,0	1,00	382	0,44	0,88	0,44
	NiPH1	2,7	0,97	1,00	2,1	1,00	435	0,18	0,96	0,18
	NiPH2	13,2	0,98	1,00	11,5	1,00	461	0,34	0,87	0,35
	FerH1	9,8	0,97	1,00	7,3	1,00	481	0,31	0,97	0,32
	FerH2	12,9	1,02	1,00	14,2	1,00	355	0,42	0,96	0,41
Glyphosate	AsH1	11,3	1,01	1,00	12,4	1,00	1 351	0,22	0,97	0,22
	AsH2	13,1	1,01	1,00	14,2	1,00	1 750	0,20	0,98	0,20
	AvH1	21,1	1,02	1,00	25,7	1,00	4 620	0,07	0,94	0,07
	AvH2	9,0	1,01	1,00	9,7	1,00	1 505	0,18	0,96	0,18
	NiMH1	7,9	1,01	1,00	8,6	1,00	1 397	0,18	0,98	0,18
	NiMH2	9,4	1,00	1,00	9,8	1,00	1 321	0,20	0,97	0,20
	NiPH1	11,7	1,02	1,00	12,5	1,00	1 714	0,16	0,81	0,16
	NiPH2	11,5	1,01	1,00	12,0	1,00	1 000	0,27	0,99	0,27
	FerH1	8,7	1,02	1,00	10,4	1,00	1 081	0,25	0,98	0,24
	FerH2	8,8	1,00	1,00	8,6	1,00	1 350	0,19	0,97	0,19
Difénoconazole	AsH1	211,7	1,01	1,00	228,5	1,00	3 946	0,06	0,96	0,05
	AsH2	187,0	0,97	1,00	178,9	1,00	4 673	0,07	0,89	0,08
	AvH1	97,9	1,01	1,00	99,4	0,99	2 511	0,06	0,97	0,06
	AvH2	51,3	0,96	1,00	43,9	0,99	1 954	0,12	0,98	0,12
	NiMH1	49,4	0,97	1,00	43,0	0,99	2 054	0,09	0,94	0,10
	NiMH2	21,4	0,93	0,99	14,4	0,97	935	0,20	1,00	0,22
	NiPH1	105,0	1,04	1,00	113,9	1,00	3 324	0,02	0,99	0,02
	NiPH2	75,5	0,96	0,99	57,2	0,97	2 573	0,08	1,00	0,08
	FerH1	103,4	0,99	1,00	100,1	1,00	3 065	0,03	0,87	0,04
	FerH2	61,4	0,98	1,00	57,3	0,99	2 181	0,10	0,95	0,10

En écartant l'andosol silandique, la corrélation négative avec le pH apparaît systématiquement la plus forte et en cohérence avec l'évolution des charges en fonction du pH. La corrélation négative avec le carbone organique observée dans le cas de la mésotriène est au contraire plus surprenante et doit sans doute s'interpréter comme une conséquence de la corrélation positive entre pH et CO au sein de l'échantillon de sol (Figure 3.1).

Concernant le glyphosate, au contraire des molécules précédentes, une augmentation du coefficient de sorption avec le pH et le carbone organique est observée, mais la relation n'est significative que pour le pH (pH :  $R^2 = 0,80$  et p-valeur  $< 0,001$  ; CO :  $R^2 = 0,12$  et p-valeur  $= 0,329$ ). A noter que, dans ce cas, l'exclusion des horizons As ne modifie pas les observations précédentes (pH :  $R^2 = 0,834$  et p-valeur  $= 0,002$  ; CO :  $R^2 = 0,42$  et p-valeur  $= 0,08$ ). Le pH est connu pour être un facteur de variabilité de l'adsorption du glyphosate (Dollinger et al., 2015). Néanmoins, la corrélation positive entre  $K_d$  et pH est plutôt inattendue, et en désaccord avec la littérature qui s'accorde sur un consensus d'une diminution de la sorption avec le pH (e.g., de Jonge et de Jonge, 1999 ; Mamy et Barriuso, 2005 ; Gimsing et al., 2007). Dans notre cas, la corrélation positive est largement guidée par les deux sites chaulés, NiPH1 et AvH1, qui ont également les teneurs en  $Ca^{2+}$  les plus élevées. Pour ces deux situations, on fait l'hypothèse que l'affinité entre sol et glyphosate est accrue par la présence de sites de complexation par pontage cationique (Dollinger et al., 2015).

Pour la difénoconazole, l'augmentation de la sorption est liée à l'augmentation de la teneur en carbone organique et à celle du pH pour l'ensemble des échantillons, bien que celle-ci ne soit significative que pour le carbone organique (CO :  $R^2 = 0,94$  et p-valeur  $< 0,0001$  ; pH :  $R^2 = 0,30$  et p-valeur  $= 0,09$ ). Vu le caractère électriquement neutre de la difénoconazole, le facteur de sorption préférentiel attendu était la matière organique (Kah et Brown, 2006). Il semble donc qu'ici, à l'inverse des molécules précédentes, ce soit la corrélation entre CO et pH dans l'échantillon de sols qui soit due à la relation apparente entre pH et  $K_d$ .

#### II.3.2.ii. Désorption

L'ensemble des isothermes de désorption est décrit par l'équation de Freundlich, avec des coefficients de détermination  $R^2 \geq 0,81$  (Tableau 3.4 et figure S1 dans le matériel supplémentaire). Quel que soit la molécule ou le sol considéré, l'isotherme de désorption montre un décalage par rapport à l'isotherme d'adsorption, qui se traduit par une valeur d'hystérèse  $H$  systématiquement inférieure à 0,7 et des coefficients de désorption d'un à trois ordres de grandeur supérieurs aux coefficients d'adsorption. Ce comportement d'hystérèse suggère des liaisons d'assez fortes énergies entre les molécules et le sol. A noter que la valeur de  $H$  est très similaire de celle du coefficient de Freundlich  $n_{des}$  car l'adsorption estimée à partir du formalisme de Freundlich présente une valeur de  $n_{ads}$  très proche de la valeur unitaire.

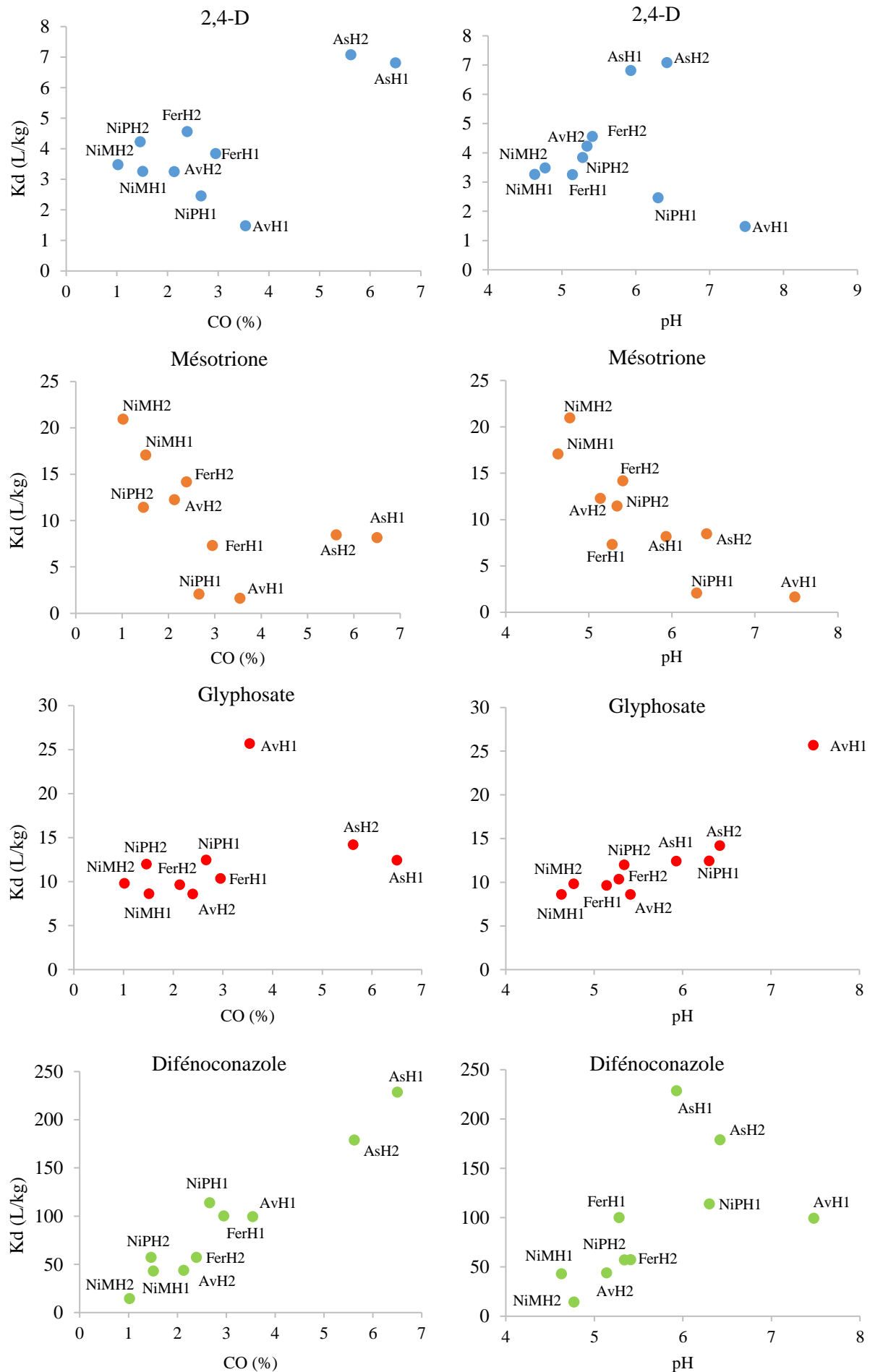


Figure 3.2. Coefficients d'adsorption en fonction du pH et de la teneur en CO des sols.

En termes de coefficients de désorption et d'intensité de l'hystérèse, les molécules s'ordonnent d'une manière proche à leur classement en termes de coefficient d'adsorption : 2,4-D et mésotrione < glyphosate < difénoconazole. Le 2,4-D et la mésotrione présentent l'hystérèse la plus modérée, avec des valeurs de H similaires comprises entre 0,16 et 0,43 et 0,1 et 0,44 respectivement, et des valeurs de coefficients de désorption de Freundlich comprises entre 150 et 1 000 L.kg<sup>-1</sup> (Tableau 3.4). Le glyphosate montre une hystérèse plus élevée, avec des valeurs de H comprises entre 0,07 et 0,27, et des coefficients de Freundlich de désorption également plus élevés, compris entre 1 000 et 4 600 L.kg<sup>-1</sup>. Enfin, la difénoconazole, de manière similaire au glyphosate, a des coefficients de désorption élevés compris entre 950 et 4 600 L.kg<sup>-1</sup> et présente les hystérèses les plus marquées avec des valeurs de H comprises majoritairement entre 0,02 et 0,12, sauf pour le site NiMH2 à 0,22.

A partir de l'ensemble des échantillons, une diminution de la valeur de H, c'est-à-dire une augmentation de l'hystérèse, s'observe pour le 2,4-D quand le pH et la teneur en carbone organique augmentent (Figure 3.3). Cette corrélation est significative pour le pH ( $R^2 = 0,84$  et p-valeur = 0,00017), mais ne l'est pas pour la teneur en carbone organique ( $R^2 = 0,33$  et p-valeur = 0,33). L'exclusion des horizons As, dont les teneurs en carbone organique sont nettement supérieures aux autres sols, permet de consolider la relation entre H et CO ( $R^2 = 0,66$  et p-valeur = 0,014). Le comportement observé de la mésotrione suit celui du 2,4-D. La corrélation négative de H avec le pH est très forte, avec ou sans les horizons de l'andosol silandique (avec  $R^2 = 0,91$  et p-valeur < 0,0001 ; sans  $R^2 = 0,91$  et p-valeur = 0,00027), tandis que la corrélation avec le carbone organique s'améliore en excluant les horizons As (avec  $R^2 = 0,42$  et p-valeur = 0,04 ; sans  $R^2 = 0,64$  et p-valeur = 0,017). Dans le cas du glyphosate, la valeur de l'hystérèse est également corrélée négativement au pH, et l'exclusion des horizons de l'andosol silandique accentue cette dynamique (avec  $R^2 = 0,39$  et p-valeur = 0,051 ; sans  $R^2 = 0,53$  et p-valeur = 0,04). A noter qu'aucune corrélation négative significative de H avec la teneur en carbone organique n'est observée, que les horizons de l'andosol silandique soient pris en compte ou non (avec  $R^2 = 0,003$  et p-valeur = 0,886 ; sans  $R^2 = 0,33$  et p-valeur = 0,138). Dans le cas de la difénoconazole, aucune corrélation linéaire significative de l'index d'hystérèse H avec le pH ou la teneur en carbone organique n'est observée (pH :  $R^2 = 0,29$  et p-valeur = 0,108 ; CO :  $R^2 = 0,24$  et p-valeur = 0,147). L'exclusion des deux horizons As rend néanmoins significative, à une probabilité seuil de 0,05, la corrélation de H avec le carbone organique ( $R^2 = 0,32$  et p-valeur = 0,043), qui reste toutefois faible.

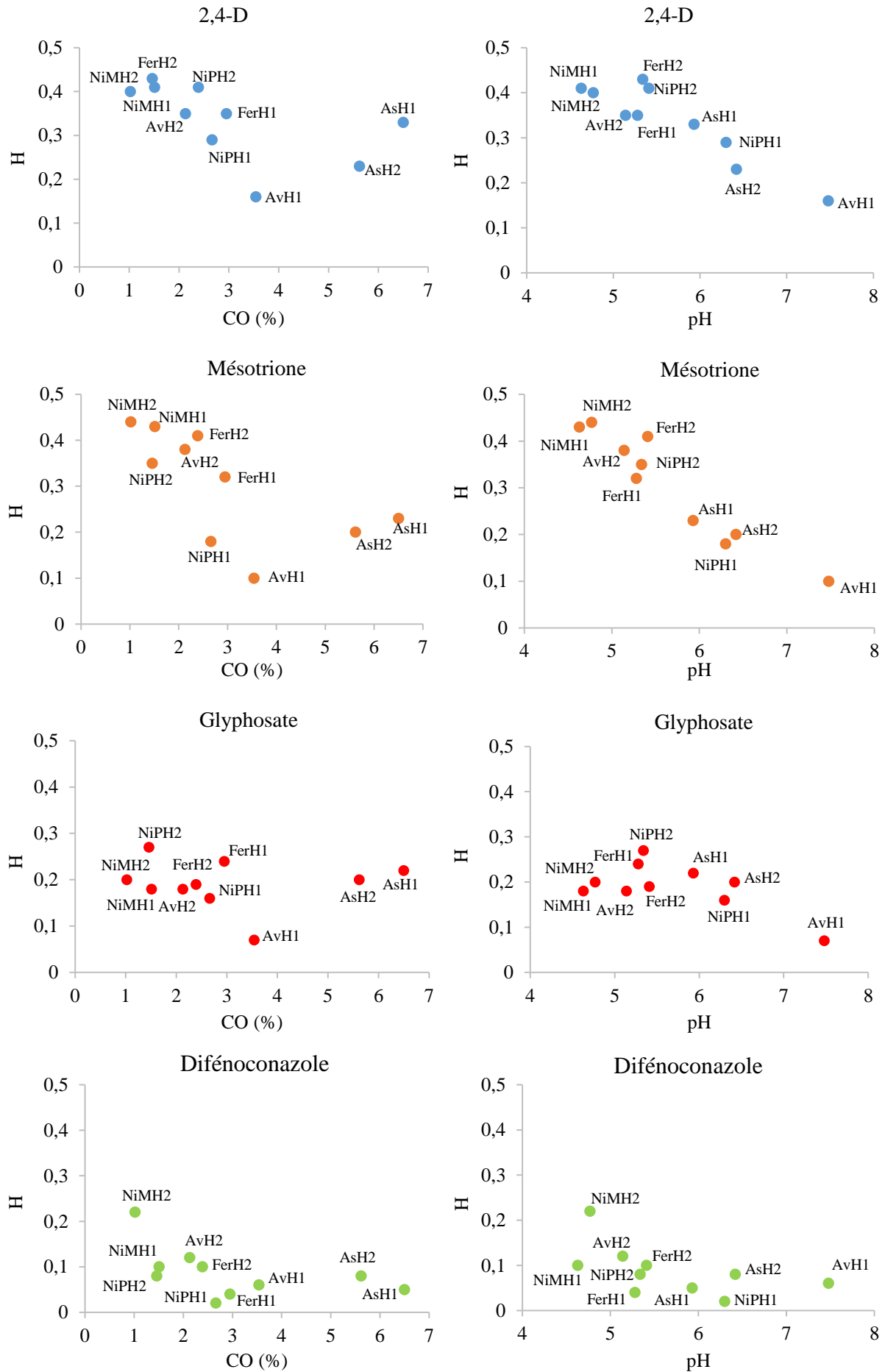


Figure 3.3. Variation de l'indice  $H$  d'hystérèse lié à la désorption en fonction de la teneur en carbone organique et du pH des sols.

## II. 4. Discussion

### II.4.1. Principaux facteurs influençant les mécanismes de rétention

A partir de la gamme de molécules étudiées et de la séquence de sols, différents mécanismes impliqués dans la rétention des matières actives sont identifiés, suivant leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans le cas des acides faibles (2,4-D et mésotrione), on montre que le pH du sol est un facteur discriminant de premier ordre des capacités de sorption des sols volcaniques, en lien avec la dissociation des molécules en fonction de leurs valeurs de pKa (e.g., Kah et Brown, 2006) et des charges variables de surface de la matrice solide (Qafoku et al., 2004). En effet, les interactions des pesticides sous leur forme anionique sont alors principalement guidées par des liaisons électrostatiques de faibles énergies et de transfert de charges. Associé à ces interactions de relativement faibles énergies, on observe pour ces deux molécules la plus forte réversibilité de sorption. Dans ce cas, plus la quantité de pesticides adsorbés augmente, plus la désorption est facilitée.

Par ailleurs, ces résultats suggèrent une influence particulière des constituants à charge variable les plus importants de ces sols, à savoir les allophanes, les oxyhydroxydes d'aluminium et de fer amorphes ou cristallisés, ou bien encore associés à la matière organique, sont les composés à charges variables les plus importants (Parfitt et al., 1983 ; Parfitt et Wilson, 1985 ; Childs et al., 1991). Ainsi, la sorption plus élevée du 2,4-D sur le profil d'andosol silandique peut s'expliquer par la création d'un site de complexation entre les cations  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  et le groupement hydrophile carboxylate du 2,4-D. Clausen et Fabricius (2001) suggèrent en effet que, pour les conditions environnementales, la surface des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium puisse être chargée positivement. Ce résultat est par ailleurs cohérent avec des études antérieures soulevant des interactions positives entre la présence d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et composés allophaniques et la rétention du 2,4-D (Barriuso et al., 1992 ; Duwig et al., 2006 ; Baskaran et al., 1996 ; Dubus et al., 2001), ou de la mésotrione (Mendes et al., 2016 ; Dyson et al., 2002).

Concernant l'influence de la matière organique sur l'adsorption des acides faibles, la littérature semble plus divergente. Si certaines études montrent une corrélation positive entre le paramètre de sorption et la teneur en carbone organique (e.g., Duwig et al., 2006), d'autres études ne soulèvent pas de lien spécifique (e.g., Barriuso et al., 1992 ; Mendes et al., 2016). Barriuso et al. (1992) soulignent qu'une augmentation du pH favorise la déprotonation des acides humiques présents dans la matière organique. Ainsi, sur la séquence de sols étudiée, on propose d'interpréter la corrélation existante entre pH et teneur en carbone organique (Figure 3.1) comme indirectement due à une augmentation des charges négatives de surface favorisant la répulsion électrostatique des molécules anioniques.



Nos résultats mettent également en avant une relation positive inattendue entre le pH des sols étudiés et le glyphosate. En effet, il est reconnu qu'une augmentation du pH va favoriser une augmentation des charges négatives de surface du sol et du glyphosate, à l'origine d'une plus grande répulsion électrostatique (e.g., Wauchope et al., 2002 ; de Jonge et de Jonge, 1999). Sur la séquence de sol, on interprète l'augmentation de la sorption par deux facteurs distincts qui montrent des corrélations positives avec le pH. L'un est lié à une relation avec la teneur en cation divalent ( $R^2 = 0,895$  et  $p\text{-valeur} < 0,0001$ ), et l'autre est lié à une relation avec les teneurs en oxyhydroxydes de fer et d'aluminium après exclusion des deux horizons de surface chaulés (NiPH1 et AvH1) (Alox :  $R^2 = 0,784$  et  $p\text{-valeur} = 0,003$  ; Feox :  $R^2 = 0,755$  et  $p\text{-valeur} = 0,005$ ). Ainsi, dans les horizons de surface (NiPH1 et AvH1), la teneur en cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ) est entre 2 et 20 fois plus importantes que pour les autres horizons profonds suite à une pratique de chaulage. La présence de cations divalents est connue pour favoriser l'adsorption du glyphosate par échange de ligands et pontage cationique des fonctions phosphate (de Jonge et de Jonge, 1999 ; de Jonge et al., 2001). Ce mécanisme est d'ailleurs introduit indirectement dans la prédiction de l'adsorption du glyphosate sur les sols et sédiments en utilisant la CEC comme facteur prédictif dans une approche par fonction de pédotransfert (Dollinger et al., 2015). Concernant les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, leur présence favorise la création de liaisons fortes par échange de ligands entre les groupes hydroxyles de surface et la fonction phosphonate du glyphosate (Fe-OH et Al-OH ; e.g., Borggaard et Gimsing, 2002 ; de Jonge et al. 2001 ; Mamy et Barriuso, 2005 ; Gimsing et al., 2007). Par ailleurs, le glyphosate, qui présente une adsorption plus importante que les deux autres molécules ioniques, a également une hystérèse de désorption plus importante en lien avec des liaisons de plus forte énergie.

Sur la gamme de molécules étudiées, l'adsorption de la difénoconazole, caractérisée par des groupements hydrophobes, est principalement gouvernée par des interactions hydrophobes avec les acides humiques de la matière organique. Ainsi, l'affinité de la difénoconazole pour la matière organique se décline en fonction du gradient de carbone organique de la séquence de sol mais également à l'échelle du profil de sol, avec des coefficients de sorption systématiquement supérieurs pour les horizons de surface, plus riches en CO que les horizons plus profonds. A noter que peu d'études sont disponibles dans la littérature sur l'étude des mécanismes d'adsorption de la difénoconazole, mais Fernández-Bayo et al. (2013) ont montré une forte corrélation de la sorption pour deux molécules neutres également hydrophobes, la chlordécone et le cadusafos, avec la teneur en CO des sols de la toposéquence antillaise. A l'inverse des acides faibles, 2,4-D et mésotrione, la difénoconazole montre une désorption plus difficile lorsque l'adsorption augmente. Les interactions hydrophobes mises en jeu avec la matière organique, principal moteur de l'adsorption de la difénoconazole, semblent donc suffisamment énergétiques pour en limiter la désorption.

#### II.4.2. Comment prédire l'adsorption sur la séquence de sols volcaniques ?

Sur la séquence de sols étudiés, les gradients de pH et de teneur en carbone organique sont deux variables pédologiques qui intègrent une diversité de mécanismes liés à la sorption des pesticides ioniques, zwitterions ou neutres. L'étude des mécanismes montre que la nature minéralogique est également importante et influence le comportement de sorption. A contrario, utiliser les teneurs en allophane ou en oxyhydroxyde amorphe, spécifiques des andosols silandiques, comme variables explicatives et prédictives de la sorption limite l'utilisation de cette prédiction, par rapport à l'hétérogénéité des sols présents dans la séquence. La prédiction du coefficient de sorption ( $K_d$ ) à partir de régressions linéaires (Tableau 3.5) montre que le pH et la teneur en carbone organique, seuls ou en combinaison suivant les cas, sont des variables explicatives performantes. Pour les 4 molécules, les régressions linéaires proposées expliquent entre 72 % et 94 % de la variabilité, et la performance de prédiction est bonne avec un RMSEP compris entre 5 % et 10 % du  $K_d$  moyen suivant la molécule. Dans le cas de la mésotrione et du glyphosate, seul le pH est une variable significative explicative. Mendes et al. (2016) proposent également une fonction de pédotransfert pour l'estimation de la sorption de la mésotrione corrélée négativement avec le pH [ $K_d = 17,2813 - 2,3191pH$ ]. Dans ce cas, le RSMEP des valeurs prédites est toutefois plus élevé, et correspond à 23,1 % du  $K_d$  moyen de la mésotrione. Concernant le glyphosate, une revue de la littérature conduite par Dollinger et al. (2015) propose une fonction plus complexe, qui s'appuie sur la CEC et la teneur en argile [ $K_d = 24,821 + 7,199CEC - 1,307argile$ ], mais qui ne s'adapte pas aux spécificités de notre jeu de données ( $R^2 = 0,10$ ). A l'inverse, dans le cas de la difénoconazole, la seule variable significative est la teneur en carbone organique. Aucune fonction de pédotransfert n'a été retrouvée dans la littérature pour cette molécule. Le 2,4-D est la seule molécule qui présente les deux variables, pH et CO, comme significatives. Boivin et al. (2005) proposent également une fonction de pédotransfert pour le 2,4-D qui s'appuie également sur le pH et la teneur en carbone organique des sols [ $K_f = 0,771OM - 0,682 pH + 5,837$ ], Weber et al. (2004) n'utilisent que le pH [ $K_d = 1,9 - 0,2pH$ ]. De manière similaire à la régression proposée (Tableau 3.5), ces deux fonctions issues de la littérature proposent également une corrélation négative avec le pH et positive avec la teneur en carbone organique. Néanmoins, l'application de ces formalismes n'apporte pas des performances de prédiction très satisfaisantes, ce qui confirme la spécificité de la sorption sur la séquence de sols antillaise. Les RMSEP des valeurs prédites sont respectivement de 29 % et 42 % par rapport aux valeurs moyennes des coefficients de sorption pour les formalismes proposés par Weber et al. (2004) et Boivin et al. (2005).

Tableau 3.5. Régression linéaire pour la prédiction de la sorption.

Pesticide	Estimation du coefficient de sorption par régression linéaire	R <sup>2</sup>	p-valeur
2,4-D	$K_d = 8,852 - 1,40 \text{ pH}^* + 1,046 \text{ OC}^{**}$	0,77	0,005718
Mésotrione	$K_d = 44,281 - 5,981 \text{ pH}^{**}$	0,72	0,001975
Glyphosate	$K_d = -16,842 + 5,156 \text{ pH}^{***}$	0,80	0,0005129
Difénoconazole	$K_d = -13,10 + 35,85 \text{ OC}^{***}$	0,94	< 0,0001

\*p-valeur < 0,05 ; \*\* p-valeur < 0,01 ; \*\*\*p-valeur < 0,001

La prédiction de l'hystérèse de désorption (H) a été également estimée par des régressions linéaires (Tableau 3.6). Le pH est l'unique variable prédictive significative, et les régressions linéaires proposées expliquent entre 40 % et 91 % de la variabilité en fonction des molécules. Aucune régression avec le pH ou le carbone organique n'est possible dans le cas de la difénoconazole. Pour les trois autres molécules, la prédiction de l'indice d'hystérèse est corrélée négativement au pH. La performance de prédiction est inégale : dans le cas du 2,4-D et de la mésotrione, le RMSEP des valeurs prédites est proche de 3,5 % de la valeur moyenne de l'hystérèse H, tandis que celle-ci augmente à 74,3 % dans le cas du glyphosate.

Tableau 3.6. Régression linéaire pour la prédiction de l'indice d'hystérèse de désorption.

Pesticide	Estimation du coefficient d'hystérèse de désorption par régression linéaire	R <sup>2</sup>	p-valeur
2,4-D	$H = 0,861 - 0,0925 \text{ pH}^{***}$	0,84	0,0001955
Mésotrione	$H = 1,043 - 0,130 \text{ pH}^{***}$	0,91	< 0,0001
Glyphosate	$H = 0,411 - 0,0392 \text{ pH}^*$	0,40	0,04926
Difénoconazole	-	-	> 0,05

\*p-valeur < 0,05 ; \*\* p-valeur < 0,01 ; \*\*\*p-valeur < 0,001

Aucune régression n'est significative pour la difénoconazole.

### II.4.3. Mobilité des molécules sur la séquence de sols

Sur la séquence de sols étudiés, l'andosol silandique correspond au sol qui possède les capacités de rétention parmi les plus importantes au regard des différents pesticides testés, et cela pour les deux horizons de sols étudiés. Dans le cas de la mésotrione seulement, ce sol n'a pas un coefficient de sorption situé dans la gamme haute par rapport aux autres profils de sol. Associé à cette forte adsorption, les molécules présentent également une forte hystérèse de désorption. Un résultat similaire a également été montré par

Fernández-Bayo et al. (2013) sur la base de comparaison de coefficients de sorption de deux molécules neutres, le cadusafos et la chlordécone, sur une séquence andosol-nitisol également prélevée en contexte volcanique tropical. Cadidoche et al. (2009) avaient également estimé par modélisation des coefficients de sorption de la chlordécone en fonction de la nature des sols, pointant une rétention accrue de la chlordécone dans le cas des andosols par rapport aux nitisols et ferralsols. Dans le cas des molécules neutres, les mécanismes de sorption mis en avant sont liés principalement à des interactions hydrophobes. Les andosols reconnus pour avoir des teneurs particulièrement élevées en carbone organique sont ainsi des situations pédologiques privilégiées pour l'adsorption des pesticides neutres par rapport aux autres sols de la séquence. Par ailleurs, plusieurs études comparant la sorption des pesticides ioniques sur des sols issus de cendres volcaniques concluent également à une meilleure adsorption pour les sols contenant des cortèges minéralogiques spécifiques d'allophanes et d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. C'est le cas par exemple pour des molécules ioniques comme le 2,4-D dans les travaux de Duwig et al. (2006) et Baskaran et al (1996), ou encore par rapport au glyphosate dans le cas des travaux de Cáceres-Jensen et al. (2009) et Kogan et al. (2003). Dans le cas spécifique de molécules peu dégradables, cela influence fortement les dynamiques long terme de risque de contamination des eaux. A noter que le comportement de l'andosol vitrique est assez distinct de celui de l'andosol silandique. Sur ce sol, si on exclut l'horizon de surface (AvH1) qui étant chaulé va répondre à d'autres mécanismes, on peut classer ce sol parmi ceux qui ont une faible sorption, pour l'ensemble des molécules, hormis pour la mésotrione dont la sorption se situe dans la gamme haute. Ainsi, bien que classés dans une gamme proche, ces deux sols présentent des propriétés de rétention contrastées qu'il convient de distinguer d'un point de vue du risque de transfert.

En lien avec les propriétés intrinsèques des sols, les résultats mettent en exergue le rôle important du chaulage sur les capacités de sorption des molécules ioniques, en lien avec l'influence du pH sur l'adsorption des molécules ioniques. En effet, parmi les dix horizons de sols, les deux horizons chaulés (NiPH1 et AvH1) ont, soit des capacités de sorption très faibles dans le cas des molécules ioniques 2,4-D et mésotrione, soit des capacités de sorption parmi les plus élevées dans le cas du glyphosate. Ce résultat souligne l'importance de la prise en compte des pratiques agronomiques modifiant le pH des sols, telles que le chaulage, dans l'estimation des propriétés de sorption des molécules ioniques dans ces sols volcaniques.

## II. 5. Conclusion

Les particularités pédologiques des sols volcaniques tropicaux développés sur cendres étudiés ici, caractéristiques des toposéquences d'altération rencontrées dans ce contexte, impactent directement la sorption des PP. En outre, cet impact varie selon la nature physico-chimique des pesticides, et permet

d'appréhender des comportements en fonction des molécules. La sorption des acides faibles, 2,4-D et mésotrione, est principalement impactée par le pH des sols et les teneurs en oxyhydroxydes métalliques. Pour ces deux molécules, on constate une adsorption plus faible et une plus forte réversibilité dans la désorption. La sorption du glyphosate est soit guidée par la présence des cations divalents, reliée ici à l'effet du chaulage, soit par la quantité d'oxydes de fer et d'aluminium très présents dans les andosols silandiques. Enfin, la teneur en carbone organique joue un rôle majeur dans la sorption de la difénoconazole, qui part ailleurs présente également la désorption la plus faible.

Sur la séquence de sol, l'andosol silandique, avec ses caractéristiques pédologiques spécifiques : cortège minéralogique favorisant les formes amorphes et teneur en matière organique importante, constitue un profil de sol atypique, avec des interactions fortes entre le pH et les charges de surface des différents composés de la matrice solide. Exclure les horizons de l'andosol silandique des régressions de prédiction de la sorption clarifie les corrélations i) du coefficient de sorption des molécules ioniques et ii) de l'index d'hystérèse H avec les paramètres pédologiques, que sont carbone organique et pH du sol.

L'échantillonnage au sein de la séquence de sols a permis de caractériser la variabilité du comportement de sorption entre les différents types de sols volcaniques et de proposer des formalismes d'estimation du coefficient de sorption relativement robustes. Cependant, l'échantillonnage actuel ne permet pas de prendre en compte la variabilité de sorption au sein d'un même type de sol, dû notamment à des évolutions faibles de teneur en matière organique ou cortège minéralogique, en lien avec les processus pédologiques fortement influencés par la position topographique sur le versant. Les résultats obtenus montrent, par ailleurs, une sensibilité importante des propriétés de sorption des molécules ioniques par rapport aux modifications du pH induites par le chaulage. Ce point soulève un mécanisme important dans l'expression de la sorption en fonction des pratiques agronomiques présentes sur cette séquence de sols qu'il conviendrait de mieux appréhender pour tenir compte de l'évolution des propriétés de sorption pour un sol donné. Ainsi, pour compléter ce travail, un plan d'échantillonnage doit, d'une part, couvrir plus de répétitions au sein d'un type de sol, et inclure une variabilité plus explicite des pratiques agronomiques telles que le chaulage. Augmenter l'échantillonnage permettrait de confirmer les mécanismes identifiés et d'améliorer le caractère prédictif des relations proposées.

### III. Contexte volcanique tropical versus contexte tempéré

Afin d'évaluer l'impact de la pédologie volcanique tropicale sur la sorption des PP, la figure 3.4 représente la comparaison des  $K_{oc}$  déterminés à partir des expérimentations au laboratoire sur la séquence de sol de Basse-Terre et les références standards, issues des données de l'EFSA et principalement déterminées sur des sols tempérés.

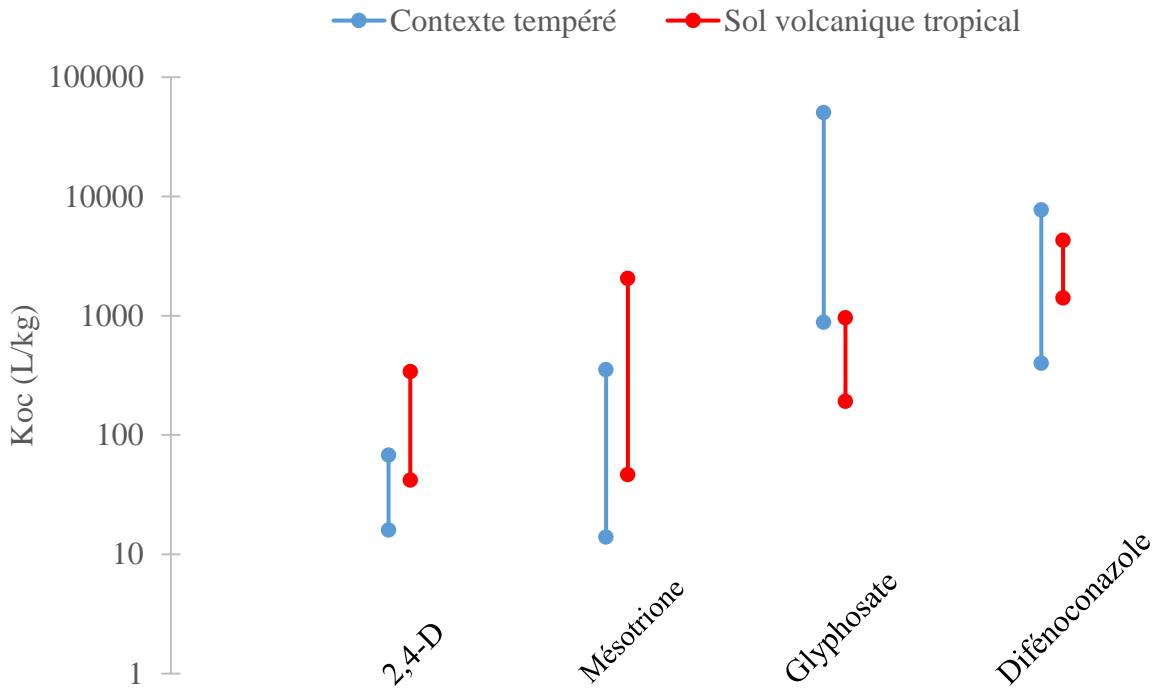


Figure 3.4. Comparaison des intervalles de variation des  $K_{oc}$  déterminés à partir des expérimentations de laboratoire sur les sols de Guadeloupe avec les données standards tempérées (EFSA).

Deux cas de figure sont distingués :

i) Une adsorption renforcée sur les sols volcaniques tropicaux pour trois des quatre MA étudiées : 2,4-D, mésoctriane et difénoconazole, confirmant que le cortège minéralogique (allophane et oxyhydroxydes métalliques) et la forte teneur en MO favorisent la rétention des PP.

ii) Une adsorption considérablement plus faible pour le glyphosate sur les sols volcaniques qu'en conditions tempérées, notamment associée au choix du protocole expérimental de ne pas utiliser d'électrolyte composé de  $\text{CaCl}_2$ , contrairement à la préconisation du protocole standard (OCDE, 2000), dont la présence amplifie artificiellement le processus de sorption du glyphosate par pontage cationique.

Ces différences sont notamment à considérer lors de l'évaluation du risque de contamination des eaux par les PP en contexte volcanique tropical (cf. Chapitre 4).





### A retenir du chapitre 3 :

- L'étude au laboratoire de la sorption de PP, actuellement utilisés en agriculture antillaise, sur une séquence représentative des sols volcaniques tropicaux, montre que l'impact de la pédologie volcanique tropicale sur la sorption varie en fonction de la nature physico-chimique des pesticides :

i) La sorption des acides faibles, 2,4-D et mésotrione, est particulièrement impactée par les évolutions de pH du sol et les teneurs en oxyhydroxydes métalliques.

ii) La sorption du zwitterion glyphosate est renforcée par la présence de cations divalents  $\text{Ca}^{2+}$  sous l'effet du chaulage. Les itinéraires techniques appliqués sur le terrain afin d'optimiser la production agricole peuvent donc impacter, parfois de façon considérable, la rétention des PP et par conséquent le transfert vers les compartiments aquatiques.

iii) L'adsorption de la difénoconazole, molécule neutre, est gouvernée par la teneur en CO des sols.

- Le pH et la teneur en carbone organique des sols, seuls ou en combinaison, sont donc des variables explicatives de la sorption performantes.

- L'andosol silandique montre un comportement atypique vis-à-vis de la sorption, notamment en raison de son cortège minéralogique particulier et de sa forte teneur en MO. La forte variabilité des propriétés pédologiques des sols tropicaux développés sur cendres volcaniques peut donc entraîner une variation de la rétention des PP non négligeable, parfois à très courte échelle spatiale et pour une même classe de sol.

- L'hystérèse de désorption, pouvant être prédite par le pH, est rencontrée de façon systématique. L'hypothèse simplificatrice considérant une adsorption instantanée et à l'équilibre ainsi qu'une désorption linéaire dans les outils de modélisation est donc à considérer avec précaution. Afin d'améliorer l'évaluation du risque de contamination en contexte volcanique tropical, il pourrait être judicieux de considérer des phénomènes cinétiques d'adsorption-désorption dans l'outil de modélisation TROPHY.

- La comparaison entre les contextes tropicaux et tempérés montre : i) une rétention renforcée sur les sols volcaniques tropicaux pour trois des quatre MA étudiées, confirmant l'impact du cortège minéralogique et de la forte teneur en MO ; et ii) une rétention plus faible pour le glyphosate sur les sols volcaniques, reliée à une différence de protocole expérimental. Les données de référence, déterminées sur sols tempérés, semblent donc difficilement transposables aux conditions agropédoclimatiques volcaniques tropicales, notamment pour réaliser l'évaluation du risque de contamination des eaux.





## Conclusion transversale de la partie II : Estimation des propriétés physico-chimiques des molécules en contexte volcanique tropical

La riche base de données disponible suite aux suivis parcellaires réalisés en Guadeloupe, les données disponibles dans la littérature, de DT50 notamment, et les expérimentations réalisées au laboratoire ont donc permis de caractériser précisément le devenir des PP utilisés en agriculture volcanique tropicale, notamment en termes de dissipation et de sorption.

Cependant, les processus de dégradation et de sorption n'interviennent pas de manière indépendante dans l'environnement, et notamment dans le sol. La sorption définit, en partie, la quantité de PP disponible pour la dégradation. Une molécule fortement liée à la fraction solide du sol ne sera pas ou moins disponible pour la dégradation biotique ou abiotique. Le stock et la mobilité des pesticides, au sein de la colonne de sol ou vers les autres compartiments environnementaux, tels que les eaux, sont donc déterminés par le couplage des processus de rétention et de dégradation. L'indice empirique Groundwater Ubiquity Score (GUS ; Gustafson, 1989) donne une indication sur le potentiel d'une molécule à contaminer les eaux souterraines par lessivage et les eaux superficielles par infiltration via les systèmes de drainage parcellaire, et se calcule en combinant les paramètres DT50 et Koc :

$$GUS = \log[(DT50) * (4 - \log(Koc))] \quad (\text{Eq. II.1})$$

où la DT50 est une DT50 de dégradation aérobie au laboratoire et le Koc un coefficient d'adsorption sur le carbone organique.

Suite à l'analyse des données effectuée dans cette partie II, il est donc possible de calculer un GUS en contexte volcanique tropical pour les quatre MA et les situations agropédoclimatiques étudiées au laboratoire. Le tableau II.1 ci-dessous indique les valeurs utilisées pour le calcul du GUS. La DT50 est issue de la détermination réalisée à partir des concentrations mesurées dans le sol des parcelles guadeloupéennes (cf. III Chapitre 2). Il ne s'agit donc pas d'une DT50 de dégradation stricte comme préconisé par la formule de Gustafson (1989) mais qui s'en rapproche suite à la quantification des processus de dissipation sur les parcelles guadeloupéennes, les molécules étudiées étant non volatiles et les quantités transférées vers les eaux négligeables. Pour le nitisol MV, lorsqu'une DT50 a pu être calculée sur les deux essais réalisés (MV1 et MV2), la DT50 résultante est une moyenne arithmétique des DT50 des deux essais. Il en est de même sur les ferralsols : la DT50 utilisée pour calculer le GUS est la moyenne arithmétique des DT50 parcellaires déterminées sur les parcelles FENB, FENC et DU, selon les données

## Conclusion transversale de la partie II

disponibles. Les Koc d'adsorption proviennent des expérimentations réalisées au laboratoire sur l'horizon de surface du sol des parcelles.

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques utilisées pour le calcul du GUS en contexte volcanique tropical pour chaque MA et chaque situation agropédoclimatiques.

MA	Andosol silandique		Andosol vitrique		Nitisol		Ferralsol	
	NS		GV		MV		FENB- FENC- DU	FENC
	DT50 j	Koc L.kg <sup>-1</sup>	DT50 j	Koc L.kg <sup>-1</sup>	DT50 j	Koc L.kg <sup>-1</sup>	DT50 j	Koc L.kg <sup>-1</sup>
<b>2,4-D</b>	1,9	104,8	0,5	41,9	2,1	216	0,4	130,1
<b>Mésotrione</b>	2,6	125,8	1,5	46,6	12,6	1 131,7	2	248,4
<b>Glyphosate</b>	ND	191,5	2,5	725,8	1,3	571,5	17	351,3
<b>Difénoconazole</b>	21,6	3 515,7	6	2 808,2	15,4	2 847,6	18	3 393,4

A partir des données du tableau II.1, les GUS calculés pour chaque molécule et chaque situation agropédoclimatique sont comparés aux GUS de référence du milieu tempéré sur la figure II.1 ci-dessous.

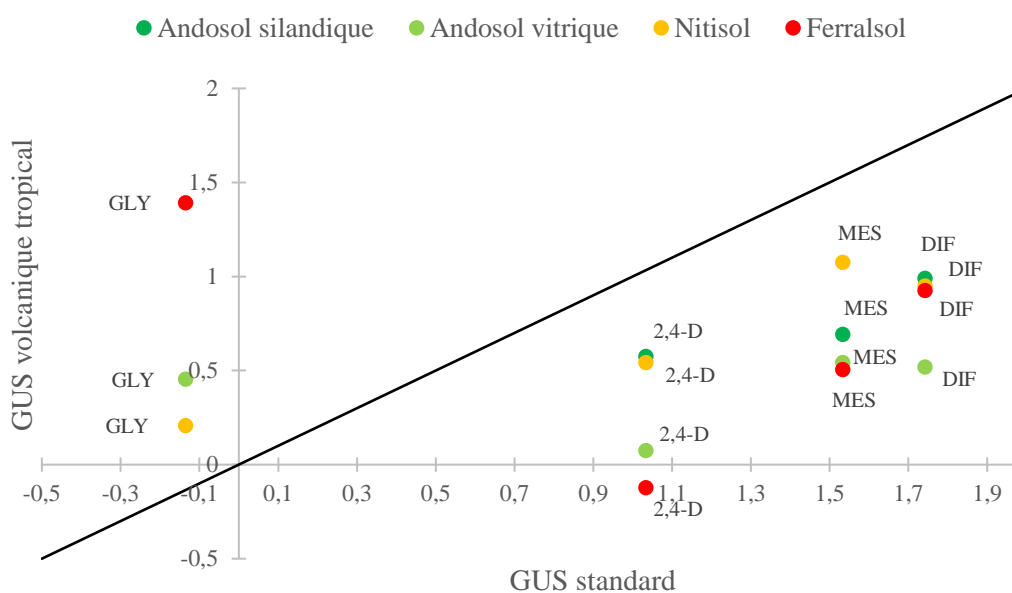


Figure II.1. Comparaison des GUS calculés en contexte volcanique tropical aux GUS du milieu tempéré.

La dégradation plus rapide, notamment du 2,4-D, de la mésotrione et de la difénoconazole, entraîne des GUS plus faibles pour ces trois MA en contexte volcanique tropical. Au contraire, la rétention du glyphosate moins intense dans ce contexte entraîne une augmentation du GUS et donc potentiellement un risque de lessivage accru. Le GUS souligne donc à nouveau la différence entre les deux contextes en termes de devenir des PP.

En termes d'interprétation, un GUS inférieur à 1,8 représente un potentiel faible de lessivage du PP vers les eaux. Plus le GUS augmente, plus le potentiel de lessivage est élevé. Le GUS est inférieur à 1,8 pour l'ensemble des situations du milieu volcanique tropical. Cependant, l'utilisation des DT50 parcellaires dans le calcul du GUS entraîne probablement une diminution de la valeur et de la variabilité inter-site de l'indicateur comparé à des durées de demi-vie déterminées en conditions contrôlées de laboratoire. Cela ne signifie pas pour autant que les molécules considérées ne sont pas ou peu lessivables en milieu volcanique tropical. Le calcul du GUS réalisé permet toutefois de mettre en évidence une dynamique intermoléculaire et inter-parcellaire du risque de lessivage.

En termes de dynamique intermoléculaire, deux groupes de molécules peuvent être identifiés en considérant le GUS moyen : i) les molécules au potentiel de lessivage plus faible, tel le 2,4-D, qui sont aussi les MA aux DT50 et Koc faibles, et ii) les molécules plus fortement lessivables présentant donc un risque de contamination des eaux plus fort (glyphosate, mésotrione et difénoconazole) et aux propriétés intermédiaires à élevées.

La dynamique inter-parcellaire révèle que l'andosol vitrique GV présente en moyenne le risque de lessivage le plus faible. Cependant, les expérimentations de sorption menées au laboratoire ont révélé que l'itinéraire technique appliqué sur cette parcelle, et notamment le chaulage, diminue la sorption des pesticides ioniques. De plus, l'augmentation du pH entraînée par le chaulage impacte également la dégradation des PP. Les populations bactériennes semblent plus abondantes en milieu basique et entraînent donc une dissipation plus rapide. Les pratiques culturales expliqueraient donc en partie le risque de lessivage faible de l'andosol GV. Le ferralsol, représenté par trois parcelles expérimentales, notamment en termes de dissipation, et le nitisol présentent un risque modéré de contamination des eaux. Vient enfin l'andosol silandique au risque de lessivage le plus élevé parmi les situations agropédologiques étudiées, et donc au risque de contamination des eaux le plus accru. Cependant, la DT50 de dissipation parcellaire n'ayant pu être déterminée pour le glyphosate sur ce sol-là, la représentativité du GUS associée à l'andosol silandique est plus faible. La caractérisation du devenir des PP dans les sols antillais montre donc que pour deux sous-catégories d'andosols le devenir des PP peut être bien différent, confirmant la complexité et le fort contraste pédologique au sein des andosols.



## Partie III. Evaluation du risque de contamination des eaux en contexte volcanique tropical

La troisième et dernière partie de cette thèse est dédiée à l'évaluation, l'amélioration et l'application de l'outil de modélisation TROPHY, développé au sein de l'UMR LISAH (Voltz et al., 2015) en collaboration avec l'ANSES et en référence à la démarche FOCUS au plan de l'UE, pour la simulation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles par les pesticides en milieu volcanique antillais. Cette partie est composée d'un unique chapitre.



## Chapitre 4. Amélioration de la démarche de modélisation TROPHY et évaluation du risque de contamination des eaux

Ce chapitre se divise en trois sections présentant :

- i) La démarche d'estimation du risque développée dans TROPHY, basée sur la méthodologie européenne FOCUS, qui combine la définition de scénarios agropédoclimatiques spécifiques au milieu antillais et une modélisation du transfert d'eau et de soluté adaptée aux conditions des cultures tropicales,
- ii) La méthodologie d'évaluation et d'application de TROPHY mise en œuvre dans cette thèse, qui s'appuie sur les bases de données de contamination des eaux disponibles, décrites dans le chapitre 1, et sur les résultats de caractérisation des propriétés de dégradation (Chapitre 2) et de sorption (Chapitre 3) de molécules pesticides en sols volcaniques tropicaux,
- iii) Les résultats de l'évaluation de performance de TROPHY et de l'analyse des risques de contamination des eaux selon les types de sols volcaniques tropicaux par un ensemble de molécules utilisées en cultures de banane et canne à sucre.

Ce chapitre répond aux questions de recherche suivantes :

- i) Dans sa version initiale, l'outil de modélisation TROPHY est-il cohérent au plan de la simulation des flux d'eau et de solutés par rapport aux connaissances disponibles sur le devenir des pesticides dans les sols et les eaux, et quelles améliorations éventuelles doit-on lui apporter ?
- ii) Après amélioration, l'évaluation du risque de contamination des eaux réalisée avec TROPHY est-elle satisfaisante et la représentativité des scénarios agropédoclimatiques suffisante ?
- iii) Quels sont les principaux sols et molécules à risque de contamination dans le contexte antillais ?





## **I. Nouvelle méthodologie d'évaluation du risque de contamination des eaux en milieu volcanique tropical : TROPHY**

Comme déjà mentionné en introduction générale, actuellement, aucune approche de modélisation n'est adaptée à l'évaluation du risque de contamination des eaux en milieu volcanique tropical. Pour pallier ce manque de moyen, l'outil TROPHY a été développé au sein de l'UMR LISAH (Voltz et al., 2015), sur le modèle de la méthodologie d'évaluation utilisée à l'échelle de l'UE (FOCUS, 2000 pour les eaux souterraines ; FOCUS, 2001 pour les eaux de surface). Ce nouvel outil d'évaluation du risque de contamination des eaux lié à l'utilisation des PP est donc la combinaison i) de scénarios agropédoclimatiques spécifiques, représentant les deux cultures majeures, la banane et la canne à sucre, et la diversité pédologique et climatique volcanique tropicale guadeloupéenne, couplés à ii) un nouveau modèle de transfert d'eau et de solutés à l'échelle parcellaire, appelé WATSFAR, estimant simultanément la concentration en PP dans les eaux de percolation et ruissellement, et à iii) un module de masse d'eau permettant l'estimation de la concentration en PP dans les eaux de surface à l'exutoire d'un bassin versant.

La première partie de cette section synthétise les grands principes de la méthodologie d'évaluation du risque de contamination utilisée à l'échelle européenne et repositionne TROPHY par rapport à cette dernière. Les scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens sont présentés de façon détaillée dans un second temps, ainsi que le modèle de transfert spécifique WATSFAR et le module de masse d'eau. La première version de l'outil TROPHY ainsi décrite a été développée préalablement au commencement de cette thèse.

### **I.1. Démarche d'évaluation des risques de contamination des eaux par les pesticides à l'échelle de l'UE : l'approche FOCUS**

A l'échelle de l'UE, les groupes de travail FOCUS ont été chargés d'établir les démarches d'estimation des concentrations environnementales en produits phytosanitaires dans les eaux souterraines et de surface, en vue d'évaluer les risques de contamination de ces eaux dans le cadre de la procédure de délivrance des autorisations de mise sur le marché des PP. Pour cela, les groupes FOCUS ont défini des scénarios agropédoclimatiques résultant de la combinaison d'un type de culture, d'un type de sol et d'un climat, afin de représenter la majorité des conditions prévalant sur le territoire agricole de l'UE. Ces scénarios réalistes et représentatifs sont définis pour servir de base à l'évaluation des risques de contamination i) des eaux souterraines et ii) des eaux de surface.

Concernant les eaux souterraines (FOCUS, 2000 ; FOCUS, 2014), neuf scénarios agropédoclimatiques ont été identifiés, dont le climat est caractérisé par la température moyenne annuelle et la pluviométrie annuelle de chaque localisation, et le sol par sa texture et sa teneur en matière organique. Le sol choisi doit être plus vulnérable que le sol médian, mais ne doit pas être un cas extrême de vulnérabilité pour éviter de représenter un cas irréaliste ou exceptionnel. Les caractéristiques agronomiques de cinq cultures représentatives de l'ensemble de l'UE ont ensuite été associées à l'ensemble des scénarios, et vingt autres au cas par cas selon leurs zones de culture spécifiques.

Pour les eaux de surface (FOCUS, 2001), dix grands scénarios ont été identifiés à l'échelle de l'UE, couvrant 32,9 % de l'ensemble des terres agricoles. Le climat est caractérisé par les mêmes paramètres que les scénarios souterrains, le sol également tout en tenant compte de la pente de surface des parcelles des scénarios. 23 cultures ont été associées aux scénarios au cas par cas selon leurs zones de répartition.

Afin de déterminer le risque lié à l'utilisation des PP, des modèles de transfert d'eau et de soluté à l'échelle parcellaire sont ensuite appliqués aux scénarios agropédoclimatiques :

- Quatre modèles de transfert vertical dans les sols à une dimension sont utilisés pour la simulation des concentrations en PP dans les eaux souterraines, dont deux sont basés sur l'équation de Richards, MACRO (Jarvis, 1994) et PEARL (Leistra et al., 2000), et les deux autres sont des modèles à réservoir, PELMO (Klein et al., 1997) et PRZM (Dean et al., 1989). MACRO est le seul modèle décrivant le sol en deux compartiments, micro et macroporosité, permettant ainsi de simuler les flux préférentiels dans la colonne de sol. Au minimum deux de ces quatre modèles doivent être utilisés sur l'ensemble des scénarios agropédoclimatiques définis à l'échelle de l'UE pour réaliser l'homologation des pesticides.
- Les concentrations en PP dans les eaux de surface sont calculées à l'aide du modèle TOXSWA (Adriaanse, 1997), modèle numérique quasi 2D qui décrit le comportement des pesticides dans une masse d'eau à l'échelle parcellaire. Dans la méthodologie FOCUS, la masse d'eau peut avoir trois configurations différentes : un fossé, un étang ou un ruisseau adjacent à un champ, aux dimensions bien définies. Le scénario de masse d'eau utilise comme données d'entrée les sorties des modèles MACRO et PRZM.

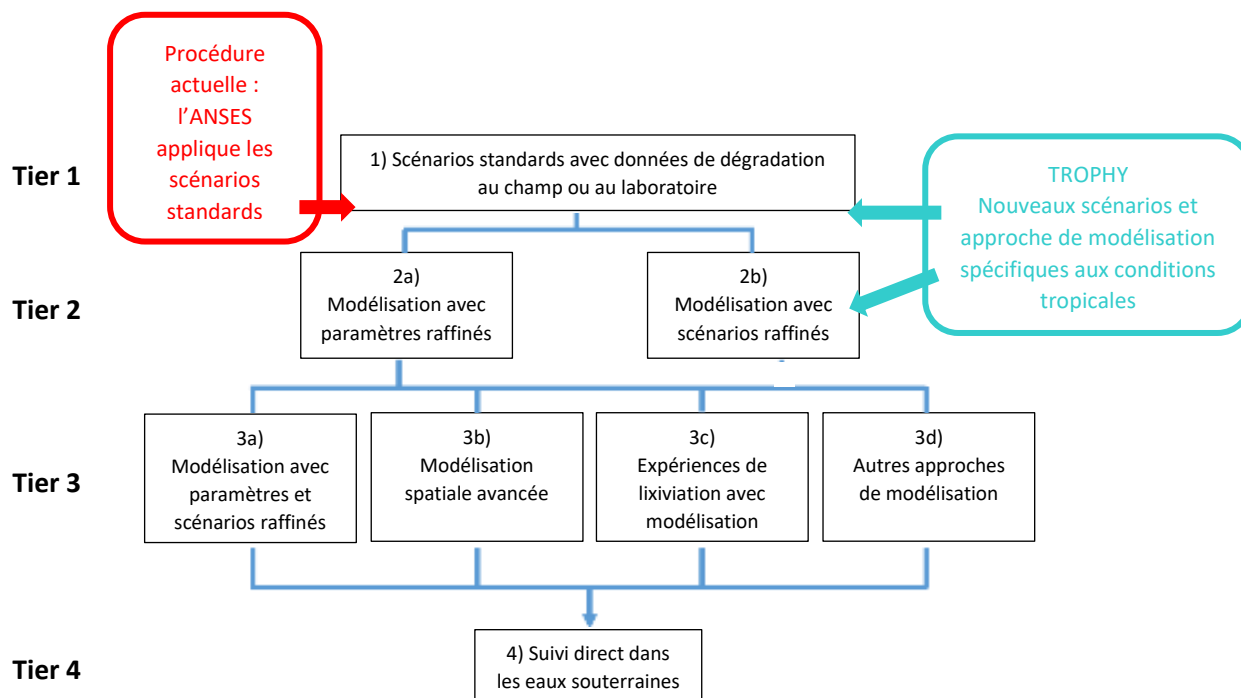
L'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines est réalisée sur vingt années climatiques alors que celle des eaux de surface n'est réalisée que sur seize ou dix-huit mois. Deux critères sont utilisés par FOCUS pour l'évaluation du risque de contamination à l'échelle de l'UE :

- i) le 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration environnementale prédite (ou Predicted Environmental Concentration : PEC) dans les eaux souterraines, appelé PEC<sub>gw</sub>, correspondant au 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration moyenne annuelle simulée à un mètre de profondeur dans l'eau de percolation. Afin de franchir l'homologation, le PEC<sub>gw</sub> ne doit pas dépasser la norme en vigueur de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> par pesticide.
- ii) La concentration environnementale prédite dans les eaux de surface, appelé PEC<sub>sw</sub>, correspondant à la concentration maximale horaire simulée dans la masse d'eau. La prédiction du risque se base sur un critère écotoxicologique puisqu'un risque est supposé lorsque le PEC<sub>sw</sub> est supérieur à la « Predicted No Effect Concentration » (PNEC) de la substance considérée, c'est-à-dire la plus forte concentration de la substance sans risque pour l'environnement.

L'évaluation du risque de contamination à l'échelle de l'UE se fait de façon séquentielle à différents niveaux, appelés « tiers », du moins au plus spécifique. La figure 4.1 schématise de façon simplifiée la hiérarchie de ces différents niveaux pour l'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles. Le raffinement de l'évaluation se fait par l'inclusion de données de plus en plus spécifiques, concernant à la fois les caractéristiques des scénarios agropédoclimatiques et les données relatives au devenir des PP dans le sol.

Actuellement, l'ANSES réalise une évaluation du risque lié à l'utilisation des PP aux Antilles par défaut, en utilisant les scénarios européens dans lesquels la culture de canne à sucre est substituée par le maïs et le bananier par le pommier. Cependant, comme mentionné dans le chapitre 1 (cf. II. Chapitre 1 et tableau 1.5) et mis en évidence lors de la partie précédente, de nombreuses spécificités agropédoclimatiques du milieu volcanique tropical affectent le devenir des PP, notamment en termes de dégradation et de sorption. Il est donc nécessaire de développer une approche d'évaluation spécifiquement adaptée aux cultures en rang et capable de simuler de façon simultanée le transfert des PP par percolation et ruissellement, afin de considérer la rapidité des écoulements en milieu volcanique tropical, notamment.

**Pour les eaux souterraines (d'après FOCUS, 2000) :**



**Pour les eaux de surface (d'après FOCUS, 2001) :**

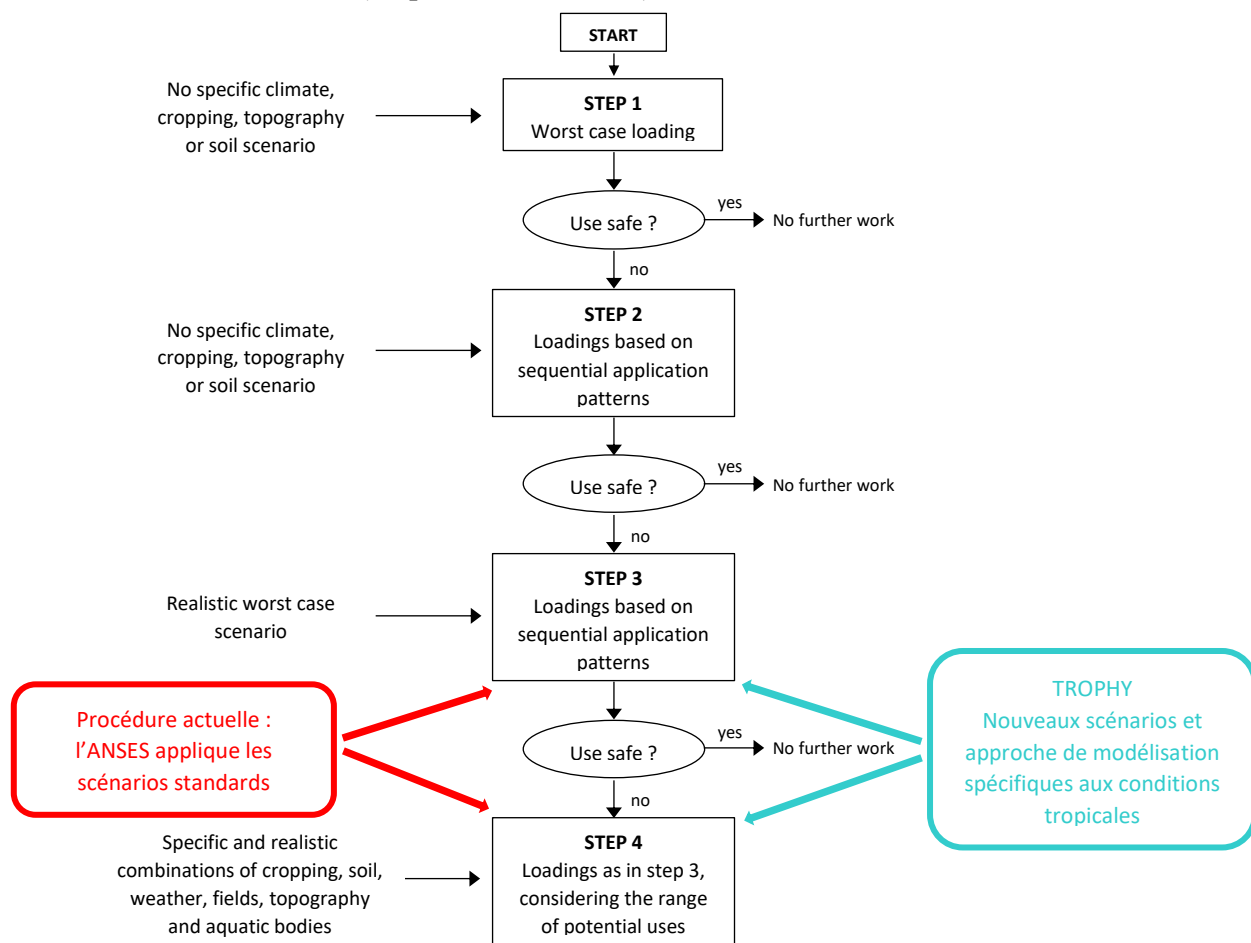


Figure 4.1. Schéma simplifié de la méthodologie européenne d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et superficielles et repositionnement de TROPHY.

## **I.2. Les scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens**

### **I.2.1. Méthodologie d'élaboration des scénarios**

L'évaluation du risque de contamination des eaux en milieu volcanique tropical nécessite l'élaboration de nouveaux scénarios agropédoclimatiques. Ainsi, pour représenter au mieux l'ensemble du territoire guadeloupéen, 24 scénarios ont été établis en deux étapes, en appliquant une méthodologie proche de celle de l'approche européenne FOCUS (FOCUS, 2000 ; FOCUS, 2001).

Premièrement, l'identification des combinaisons sol/culture majeures en termes d'occupation du sol et d'application de pesticides a été réalisée à l'échelle de la Guadeloupe (Figure 4.2). Deuxièmement, la définition de scénarios climatiques moyens, pires et extrêmes en termes de risque de lixiviation par percolation et de lessivage par ruissellement des pesticides pour chacune des combinaisons sol/culture a été effectuée. Cette méthodologie a conduit à 24 scénarios, à savoir cultures de canne à sucre et banane combinée chacune aux quatre sols majeurs de la Guadeloupe (andosol, nitisol, ferralsol et vertisol), chaque combinaison sol/culture étant associée à trois percentiles climatiques. Chaque scénario possède donc des caractéristiques agronomiques, pédologiques et climatiques qui lui sont propres.

### **I.2.2. Caractéristiques agronomiques des scénarios**

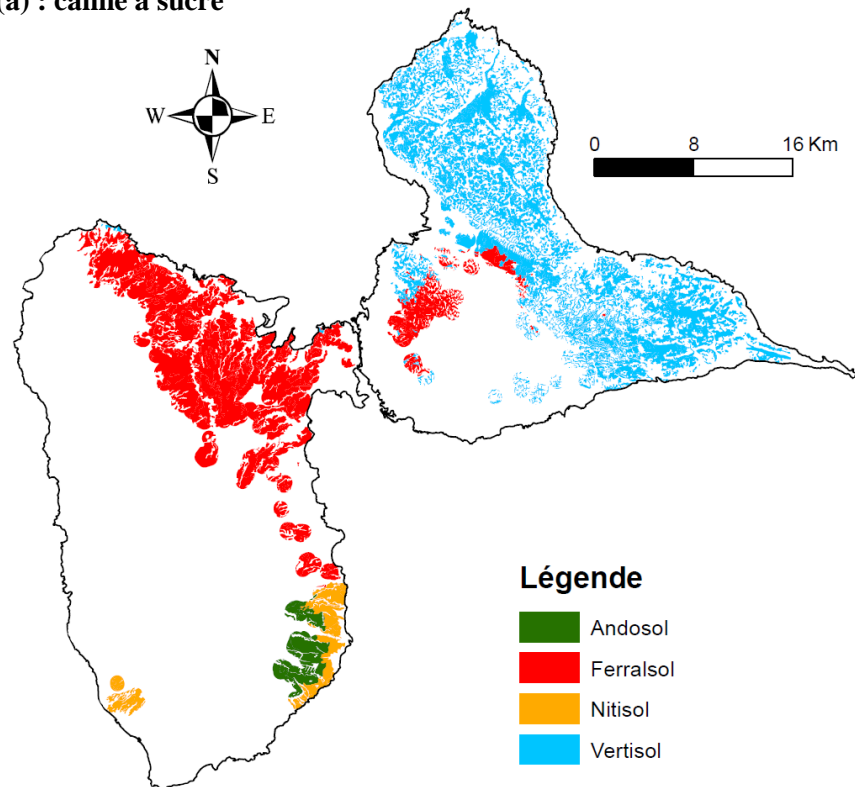
Dans les scénarios, la culture, banane ou canne à sucre, est caractérisée par différents paramètres agronomiques : i) la profondeur racinaire et ii) les stades phénologiques associés à un LAI et un Kc. Les valeurs utilisées par TROPHY sont répertoriées dans les tableaux 1.2 (canne à sucre) et 1.3 (banane).

### **I.2.3. Caractéristiques pédologiques et hydrodynamiques des sols des scénarios**

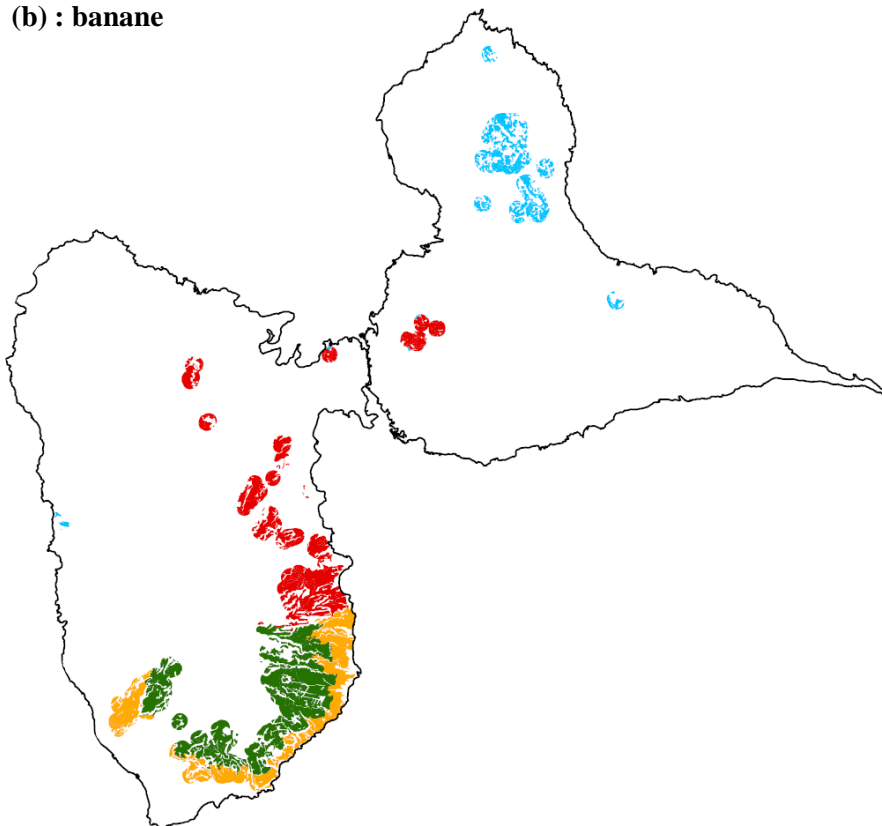
Les caractéristiques hydrodynamiques des sols guadeloupéens ont été calibrées à partir d'expériences de percolation sur colonnes de sol non remaniées (andosol, nitisol et ferralsol). Aucune expérience n'ayant pu être réalisée sur vertisol, les propriétés hydrodynamiques et hydrochimiques de ce substrat sont issues de données de la littérature. De plus, aucune calibration concernant les flux de ruissellement n'a été réalisée du fait de l'absence de données disponibles concernant le transport de pesticides dans les écoulements de ruissellement sur les différents types de sols lors de l'élaboration de l'approche.

A partir des résultats obtenus à l'issue des expériences sur les colonnes de sol, les différents paramètres hydrodynamiques des sols ont été calculés par modélisation inverse des flux d'eau et de soluté observés (Voltz et al., 2015). Les principales caractéristiques hydrodynamiques et pédologiques actuellement utilisées dans les scénarios sont résumées dans les tableaux 4.1 à 4.4.

**(a) : canne à sucre**



**(b) : banane**



*Figure 4.2. Distribution spatiale des couples canne à sucre/sol (a) et banane/sol (b) établis en Guadeloupe (Voltz et al., 2015).*

Tableau 4.1. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO de l'andosol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).

	Profondeur cm	$\theta_r$ $m^3.m^{-3}$	$\theta_s$ $m^3.m^{-3}$	$K_s$ $mm.h^{-1}$	$\alpha$ $m^{-1}$	n	CO %	$part_{soil}$
HA - mi	0-30	0,48	0,67	36	1,5	1,53	4,77	0,7
HA - ma	0-30	0,22	0,73	360	2,0	1,38		
HB - mi	30-100	0,33	0,63	3,6	2,5	1,68	2,98	
HB - ma	30-100	0,45	0,81	360	1,0	1,64		

Tableau 4.2. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du nitisol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).

	Profondeur cm	$\theta_r$ $m^3.m^{-3}$	$\theta_s$ $m^3.m^{-3}$	$K_s$ $mm.h^{-1}$	$\alpha$ $m^{-1}$	n	CO %	$part_{soil}$
HA - mi	0-30	0,09	0,69	2,7	1,3	1,54	0,98	0,9
HA - ma	0-30	0,22	0,33	26,6	2,0	1,62		
HB - mi	30-100	0,10	0,65	1,9	2,1	1,48	0,24	
HB - ma	30-100	0,25	0,31	20,3	1,9	1,58		

Tableau 4.3. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du ferralsol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).

	Profondeur cm	$\theta_r$ $m^3.m^{-3}$	$\theta_s$ $m^3.m^{-3}$	$K_s$ $mm.h^{-1}$	$\alpha$ $m^{-1}$	n	CO %	$part_{soil}$
HA - mi	0-30	0,11	0,48	40,0	1,5	2,0	1,76	0,71
HA - ma	0-30	0,06	0,19	514,8	2,0	1,9		
HB - mi	30-100	0,12	0,53	30,0	1,4	1,9	1,01	
HB - ma	30-100	0,07	0,15	367,2	1,5	1,8		

Tableau 4.4. Caractéristiques hydrodynamiques et teneur en CO du vertisol utilisées dans les scénarios (Voltz et al., 2015).

	Profondeur cm	$\theta_r$ $m^3.m^{-3}$	$\theta_s$ $m^3.m^{-3}$	$K_s$ $mm.h^{-1}$	$\alpha$ $m^{-1}$	n	CO %	$part_{soil}$
HA - mi	0-50	0,11	0,65	3	14,1	1,25	1,22	0,9
HA - ma	0-50	0,00	0,80	300	8,0	2,0		
HB - mi	50-100	0,37	0,64	3	13,2	1,28	0,205	
HB - ma	50-100	0,00	0,80	300	8,0	2,0		

HA et HB correspondent à l'horizon A et B, mi et ma désignent respectivement la micro et macroporosité.  $\theta_r$  représente la teneur en eau résiduelle et  $\theta_s$  la teneur en eau à saturation.  $K_s$  est la conductivité hydraulique à saturation, n et  $\alpha$  sont les paramètres de l'équation de Van Genuchten et % CO représente la teneur en carbone organique. Le paramètre  $part_{soil}$  représente le coefficient de partition de la porosité au sein de la colonne de sol et des flux d'entrée en surface entre la micro et la macroporosité. L'andosol possède donc 30 % de macroporosité, le ferralsol 29 %, et le nitisol et le vertisol quant à eux seulement 10 %.



### I.2.4. Caractéristiques climatiques des scénarios

Un climat a été associé à chaque combinaison sol/culture. Pour ce faire, une base de données regroupant les chroniques de pluie mensuelle et journalière de 72 stations météorologiques réparties sur le territoire guadeloupéen a été constituée. La distribution spatiale des précipitations a ensuite été analysée par cartographie de la pluie moyenne annuelle (PMA). La distribution de la PMA sur l'île a été superposée aux combinaisons sol/culture, afin de calculer la médiane, le 80<sup>ème</sup> et 90<sup>ème</sup> percentile de la PMA pour chaque combinaison sol/culture préalablement identifiée. Ces trois percentiles représentent les scénarios climatiques moyens, pires et extrêmes en termes de risque de transfert des pesticides. Enfin, des stations météorologiques possédant chacune, sur la zone d'étude, douze années de données climatiques complètes au pas de temps horaire ont été identifiées. Pour représenter l'ensemble des percentiles climatiques pour toutes les combinaisons sol/culture, des climats virtuels possédant la PMA souhaitée ont été créés en appliquant un facteur multiplicatif aux chroniques des stations pour respecter les valeurs caractéristiques des différents percentiles de chaque combinaison sol/culture. Les caractéristiques climatiques de chaque scénario sont répertoriées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Aire et caractéristiques climatiques des scénarios guadeloupéens (Voltz et al., 2015).

Scénario <sup>1</sup>	Aire	PMA <sup>2</sup>	Min	Max	P50 <sup>3</sup>	P80 <sup>3</sup>	P90 <sup>3</sup>
	ha						
<b>B-A</b>	4 461	3 725	1 753	5 703	3 689	4 141	4 498
<b>B-N</b>	2 850	2 895	1 516	4 022	2 793	3 422	3 844
<b>B-F</b>	3 545	2 468	1 715	4 170	2 361	2 909	3 227
<b>B-V</b>	1 479	1 328	1 286	2 030	1 309	1 318	1 327
<b>Total</b>	12 335						
<b>C-A</b>	2 198	3 231	1 753	4 118	3 321	3 534	4 118
<b>C-N</b>	2 448	2 509	865	3 805	2 560	2 825	3 102
<b>C-F</b>	24 507	2 161	1 318	3 257	2 215	2 367	2 489
<b>C-V</b>	16 515	2 066	1 257	2 065	1 343	1 377	1 419
<b>Total</b>	45 669						

<sup>1</sup>B = Banane ; C = Canne ; A = Andosol ; N = Nitisol ; F = Ferralsol ; V = Vertisol. <sup>2</sup>PMA : Pluie Moyenne Annuelle. <sup>3</sup>Quantité de pluie moyenne correspondant aux percentiles 50, 80 et 90.

La longueur temporelle des scénarios agropédologiques fixée à 12 ans est donc définie par la disponibilité des données climatiques, divisée d'une part en deux ans de période de chauffe lors des simulations afin d'atteindre des conditions initiales stables et d'autre part en dix ans pour l'évaluation du risque de contamination. Au final, les 24 scénarios agropédologiques définis sur le territoire guadeloupéen représentent 70 % de la SAU de la Guadeloupe, contre 33 % pour les scénarios FOCUS d'eau de surface au niveau européen (FOCUS, 2001). L'évaluation du risque de contamination est ensuite réalisée notamment par application du modèle de transfert présenté ci-après aux scénarios.

### **I.3. Description du modèle de transfert d'eau et de soluté : WATSFAR (Voltz et al., 2015)**

Le modèle WATSFAR a été développé pour répondre aux principales spécificités agropédologiques du milieu volcanique antillais n'existant pas dans les modèles actuels utilisés pour l'évaluation du risque de contamination des eaux à l'échelle de l'UE. Ces spécificités sont :

- i) Une adaptation à la conduite des cultures en rang, par discrétisation du domaine spatial en deux parties : rang et inter-rang, afin de représenter notamment le processus hydrique non-négligeable de « stemflow ».
- ii) La représentation des transferts préférentiels au sein du compartiment macroporal, non négligeables au sein des sols volcaniques fortement fracturés.
- iii) La modélisation simultanée de la percolation et du ruissellement sur dix années climatiques, justifiée par la forte perméabilité des sols volcaniques donnant lieu à des écoulements de surface et souterrains du même ordre de grandeur et se produisant simultanément.
- iv) Le pas de temps horaire des données climatiques utilisées permettant de rendre compte de la rapidité des processus de transfert en milieu tropical humide.

### I.3.1. Géométrie du modèle

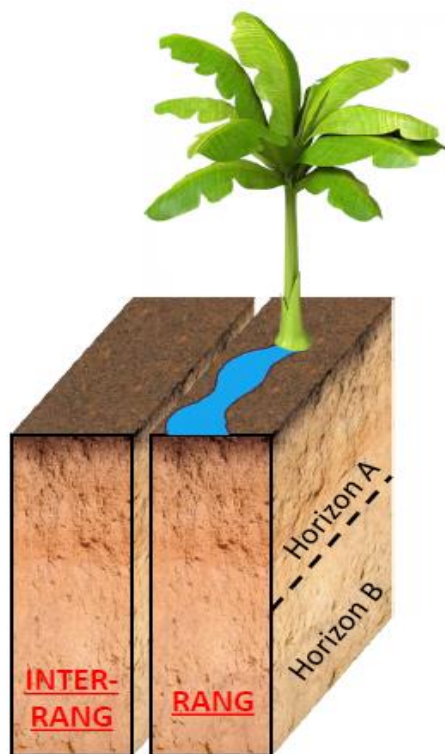


Figure 4.3. Représentation simplifiée du domaine spatial dans le modèle WATSFAR.

Afin de prendre en compte l'implantation en rang des cultures de banane et canne à sucre, le domaine spatial représenté dans le modèle considère deux unités élémentaires : un rang (R), comprenant la culture, et un inter-rang (IR), sans culture. Ce découpage est valable à la fois pour la surface du sol et le souterrain. Compte tenu des caractéristiques des sols volcaniques tropicaux, le sol est divisé en deux horizons, A et B, possédant des propriétés de transfert différentes (Figure 4.3).

Les différentes parties constituant ce domaine spatial possèdent des caractéristiques propres, telles que des propriétés géométriques (e.g., épaisseur des couches de sol), des propriétés induites par les caractéristiques structurales ou texturales (e.g., conductivité hydraulique à saturation ou paramètres des courbes de rétention) et des conditions à la limite (Tableaux 4.1 à 4.4).

### I.3.2. Transfert d'eau à l'échelle parcellaire

#### I.3.2.i. Interception par la canopée et « stemflow »

Le modèle sous-jacent au « stemflow » fait l'hypothèse de deux compartiments de sol (Cattan et al., 2009 ; Charlier et al., 2009) :

- i) Un compartiment R affecté par le « stemflow » dont le flux de pluie correspondant est noté  $P_r$ ,
- ii) Un compartiment IR pour le reste de l'unité élémentaire et le flux de pluie correspondant noté  $P_{nr}$ .

Alors :

$$A = R + IR \text{ et } P = Pr + Pnr \quad (\text{Eq. 4.1})$$

avec A : l'aire totale,

R : l'aire du compartiment affecté par le « stemflow »,

IR : l'aire du compartiment non affecté par le « stemflow »,

P : la pluie totale incidente,

Pr : la part de pluie arrivant dans le compartiment R,

Pnr : la part de pluie arrivant dans le compartiment IR.

Le coefficient de « stemflow », généralement appelé  $\beta$ , est défini de la manière suivante :  $\beta = R/A$ . Il représente la proportion de l'unité élémentaire affectée par le « stemflow ».

Le coefficient  $\alpha$  est défini par  $\alpha = Pr/P$  et représente le ratio entre la pluie incidente sur la surface R et la pluie totale.

### I.3.2.ii. Transfert d'eau dans le sol et production de ruissellement

Les transferts d'eau dans le sol sont représentés par les équations de Richards selon le concept de la double perméabilité. Ce concept considère que la matrice poreuse du sol est constituée à la fois d'une microporosité et d'une macroporosité qui présentent des écoulements différenciés, et dont les proportions relatives au sein du profil de sol sont fixées par un coefficient de partition supposé constant. Ce concept permet de représenter la forte porosité et la présence de macropores au sein des sols volcaniques étudiés ici.

La microporosité a des propriétés de conduction relativement faibles, alors que la macroporosité est constituée de fractures ou de macropores, engendrant des flux beaucoup plus rapides, notamment lorsque la saturation du sol est proche ou atteinte (Simunek et Van Genuchten, 2008). Ce modèle suppose donc de résoudre les équations de Richards à la fois dans la micro et macroporosité, en prenant en compte un terme d'échange entre les deux domaines poreux, qui est fonction d'une conductivité hydraulique à l'interface des deux porosités.

La teneur en eau et le flux de Darcy sont des moyennes pondérées de ces grandeurs dans les compartiments micro et macroporeux :

$$\begin{cases} \theta = part_{soil} * \theta_{mi} + (1 - part_{soil}) * \theta_{ma} \\ q = part_{soil} * q_{mi} + (1 - part_{soil}) * q_{ma} \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

avec  $part_{soil}$  : le coefficient de partition, c'est-à-dire le ratio volumique entre la micro et la macroporosité ( $L^3.L^{-3}$ ),

$\theta_{mi}$  et  $\theta_{ma}$  : les teneurs en eau des domaines micro et macroporeux ( $L^3.L^{-3}$ ),

$q_{mi}$  et  $q_{ma}$  : les flux des domaines micro et macroporeux ( $L.T^{-1}$ ).

Les systèmes d'équations suivants sont alors à résoudre.

Dans la microporosité :

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{mi}(h_{mi})}{\partial t} = \frac{\partial q_{mi}(z)}{\partial z} - \frac{\Gamma}{part_{soil}} - S_{mi}(h_{mi}) \\ q_{mi}(z) = K_{mi}(h_{mi}) \left[ \frac{\partial h_{mi}}{\partial z} + 1 \right] \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Dans la macroporosité :

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_{ma}(h_{ma})}{\partial t} = \frac{\partial q_{ma}(z)}{\partial z} + \frac{\Gamma}{1-part_{soil}} - S_{ma}(h_{ma}) \\ q_{ma}(z) = K_{ma}(h_{ma}) \left[ \frac{\partial h_{ma}}{\partial z} + 1 \right] \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

avec  $\theta$  : la teneur en eau ( $L^3.L^{-3}$ ),

$h$  : le potentiel de pression (L),

$t$  : le temps (T),

$q$  : le flux Darcien ( $L.T^{-1}$ ),

$z$  : la coordonnée représentant l'ordonnée (L), autrement dit la profondeur du profil de sol,

$K$  : la fonction de conductivité hydraulique ( $L.T^{-1}$ ),

$S$  : le terme puits ( $L^3.L^{-3}.T^{-1}$ ), c'est-à-dire le volume d'eau prélevé par la plante par unité de temps dans une unité élémentaire de sol,

$\Gamma$  : le coefficient de transfert à l'interface de la micro et la macroporosité ( $T^{-1}$ ).

$ma$  et  $mi$  désignent respectivement les grandeurs relatives aux domaines macro et microporeux.

Concernant les conditions aux limites pour l'infiltration et le ruissellement, le sol est divisé en un maillage. Lorsque la saturation est atteinte dans la cellule de surface, le modèle considère une hauteur de rétention superficielle  $h_f$  qui représente le flaquage piégé dans la microrugosité à la surface du sol, au lieu de générer directement du ruissellement. Les hauteurs de rétention superficielles de la micro et macroporosité sont indépendantes et génèrent chacune leur contribution au ruissellement. De plus, les flux entrants sont répartis entre macro et microporosité selon un coefficient de partage  $part_{soil}$  (Tableaux 4.1 à 4.4).

A propos du mode de résolution numérique, les équations sont implémentées dans le code de simulation WATSFAR. Ce code résout les équations de Richards en utilisant la méthode de Ross (Ross, 2003).

L'originalité de cette méthode est qu'elle repose sur une linéarisation temporelle des flux à la place d'une résolution itérative. De plus, elle utilise une forme mixte des équations de Richards, c'est-à-dire que l'inconnue est le degré de saturation dans le cas d'une région insaturée, et le potentiel de Kirchhoff dans le cas d'une région saturée (Crevoisier et al., 2009). Enfin, le pas de temps utilisé est variable : lorsque la variation du degré de saturation dépasse une valeur-seuil, le pas de temps est réduit pour éviter des erreurs trop importantes du bilan de masse et bien représenter la dynamique des flux. La description de la méthode de Ross et son évaluation sont disponibles dans divers articles (Ross, 2003 ; Crevoisier et al., 2009).

### I.3.2.iii. Evapotranspiration

La demande climatique, ou évaporation maximale pour le bananier, est subdivisée dans le modèle en une partie évaporation potentielle à la surface du sol (EP) et une partie transpiration potentielle (TP) de la plante. Cette subdivision se fait selon la loi de Beer (Ritchie, 1972) :

$$EP = ETM \cdot e^{-b \cdot LAI} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$TP = ETM - EP \quad (\text{Eq. 4.6})$$

avec ETM : évapotranspiration maximale pour le bananier (L),

b : coefficient d'extinction fixé empiriquement à 0,4 (L<sup>-1</sup>),

LAI : indice de surface foliaire (L<sup>2</sup>.L<sup>-2</sup>).

Par la suite, chacun des deux termes, EP et TP, est divisé dans le rang et l'inter-rang.

Pour l'évaporation potentielle et réelle, la division est directement proportionnelle à l'aire dans le rang et l'inter-rang, donc fonction de  $\beta$  :

$$\begin{cases} \text{Si } f_r > EP * \beta, \text{ alors } EPR_r = EP * \beta, \text{ sinon } EPR_r = f_r \\ \text{Si } f_{ir} > EP * (1 - \beta), \text{ alors } EPR_{ir} = EP * (1 - \beta), \text{ sinon } EPR_{ir} = f_{ir} \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

où  $f_r$  et  $f_{ir}$  sont les flux évaporatoires disponibles à la surface du sol dans le rang et l'inter-rang (L), et  $EPR_r$  et  $EPR_{ir}$  sont respectivement l'évaporation réelle dans le rang et l'inter-rang (L).

Concernant la transpiration potentielle et réelle, la répartition entre le rang et l'inter-rang est fonction de la proportion de racines contenues dans chacun des compartiments. La proportion de racines contenues dans le rang par rapport à l'aire totale, notée  $\gamma_r$ , se définit par :

$$\begin{cases} \text{Si } A_r < A_{root}, \text{ alors } \gamma_r = \gamma_{root} * \left( \frac{A_r}{A_{root}} \right) \\ \text{Si } A_r > A_{root}, \text{ alors } \gamma_r = \gamma_{root} * (1 - \gamma_{root}) * \left( \frac{A_r - A_{root}}{A - A_{root}} \right) \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

avec  $A_r$  : l'aire affectée par le « stemflow » ( $L^2$ ),

$A_{root}$  : l'aire contenant 80 % du poids racinaire ( $L^2$ ),

$\gamma_{root}$  : la proportion du système racinaire contenue dans  $A_{root}$  (sans unité).

L'extraction de l'eau par la racine, sous l'effet de la transpiration, est modélisée dans le terme puits  $S$  de l'équation de Richards et calculée dans chacune des cellules constituant le maillage du sol selon la formule de Feddes (Feddes et al., 1978) :

$$S(h, z) = \alpha(h) * S_{max}(h, z) \quad (\text{Eq 4.9})$$

avec, dans ce cas d'étude,  $S_{max}(h, z) = \left(\frac{\gamma_r}{\beta}\right) * TP$  dans le rang, et  $S_{max}(h, z) = \left(\frac{1-\gamma_r}{1-\beta}\right)$  dans l'inter-rang.  $S$  est le terme puits ( $L^3.L^{-3}.T^{-1}$ ),  $\alpha$  le facteur de réduction du stress hydrique fonction du potentiel de pression (sans unité),  $S_{max}$  l'extraction maximale quand l'eau du sol n'est pas limitante et  $z$  est la profondeur ( $L$ ).

Dans le modèle, l'extraction de l'eau par la racine est assimilée à la transpiration réelle. Les cellules composant le maillage du sol sont indépendantes les unes des autres. Ainsi, aucune compensation d'extraction d'eau d'une cellule à l'autre n'est modélisée lorsque le potentiel de pression est faible dans une cellule donnée.

### **I.3.3. Transferts et devenir des pesticides à l'échelle parcellaire**

#### **I.3.3.i. Interception et dérive**

La quantité de pesticide appliquée à la parcelle,  $Q_{tot}$ , n'atteint pas directement le sol. En effet, une partie est interceptée par le feuillage de la culture, notée  $Q_{int}$ , et une autre partie quitte la parcelle par dérive,  $Q_{der}$ . Les quantités respectives de cette répartition dépendent des outils de pulvérisation utilisés pour le traitement de la culture. Dans le modèle et de la même manière que dans FOCUS, la dérive est calculée comme un ratio de la dose préconisée, notée  $Q_{precon}$ , qui s'ajoute à la quantité totale appliquée :

$$Q_{tot}(t) = Q_{int}(t) + Q_{der}(t) = \%_{intercep} * Q_{precon}(t) + \%_{der} * Q_{precon}(t) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

#### **I.3.3.ii. Lessivage foliaire**

Si un évènement pluvieux se produit peu de temps après le traitement de la parcelle, le pesticide intercepté par le feuillage de la culture peut être lessivé. La quantité de pesticide lessivée,  $Q_{less}$ , dépend

de la quantité initiale interceptée par la végétation, de la quantité de précipitation de l'évènement R et d'un facteur de lessivage  $F_{extrc}$  :

$$Q_{less}(t) = Q_{int}(t) * e^{-F_{extrc}*R(t)} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

### I.3.3.iii. Transfert dans le sol et vers le ruissellement

Selon les mêmes concepts que pour les transferts d'eau, la teneur et le flux de soluté sont pondérés entre les compartiments micro et macroporeux.

$$\begin{cases} s = part_{soil} * s_{mi} + (1 - part_{soil}) * s_{ma} \\ q_s = part_{soil} * q_{s_{mi}} + (1 - part_{soil}) * q_{s_{ma}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Avec pour équations de bilan et de flux,

dans la microporosité :

$$\begin{cases} \frac{\partial s_{mi}(c_{mi})}{\partial t} = \frac{\partial q_{s_{mi}}(z)}{\partial z} - \frac{\Gamma_s}{part} - S_{s_{mi}} \\ q_{s_{mi}}(z) = D(c_{mi}, \theta_{mi}) \left[ \frac{\partial c_{mi}}{\partial z} \right] + q_{c_{mi}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

dans la macroporosité :

$$\begin{cases} \frac{\partial s_{ma}(c_{ma})}{\partial t} = \frac{\partial q_{s_{ma}}(z)}{\partial z} - \frac{\Gamma_s}{1-part} - S_{s_{ma}} \\ q_{s_{ma}}(z) = D(c_{ma}, \theta_{ma}) \left[ \frac{\partial c_{ma}}{\partial z} \right] + q_{c_{ma}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 4.14})$$

où  $s = \theta c + \theta \rho s_A$  est la teneur en soluté du sol ( $M.L^{-3}$ ), avec  $\theta$  la teneur en eau du sol et  $\rho$  sa masse volumique,

$c$  : la concentration en soluté,

$s_A$  : la teneur en soluté adsorbée sur la matrice poreuse ( $M.M^{-1}$ ),

$D(c, \theta)$  : le coefficient de dispersion ( $L^2.T^{-1}$ ),

$S_s$  : l'extraction du soluté par la culture ( $M.L^{-3}.T^{-1}$ ).

Une relation d'équilibre instantané est considérée entre les concentrations en phases liquides et solides selon, au choix, un modèle linéaire :

$$s_A = K_D c \quad (\text{Eq. 4.15})$$

où  $K_D$  est le coefficient de sorption linéaire,



ou le modèle de Freundlich, non linéaire :

$$s_A = K_f c^n \quad (\text{Eq 4.16})$$

où  $K_f$  est le coefficient de sorption de Freundlich et  $n$  l'exposant de Freundlich.

Les conditions aux limites de surface sont définies en accord avec celles des transferts d'eau. L'application du pesticide est représentée par un flux de masse à la surface du sol, réparti entre micro et macroporosité selon le coefficient de partition  $part_{soil}$ .

#### **I.3.3.iv. Mise en équilibre et transfert avec l'eau de ruissellement**

Comme pour l'eau, le transfert des pesticides par ruissellement est considéré instantané et uniquement de type convectif. Lorsqu'un flaquage et/ou un ruissellement est simulé en surface, le calcul des concentrations dans l'eau de flaquage et de ruissellement est effectué en considérant un mélange homogène et instantané avec les deux premiers centimètres du sol.

#### **I.3.3.v. Dégradation des pesticides**

La dégradation de la molécule s'effectue dans tous les compartiments représentés, notamment sur le feuillage, dans la solution de sol, sur la phase solide et dans le ruissellement de surface. Elle est représentée par une loi de cinétique du premier ordre :

$$Q_{deg}(t) = Q_{compart}(t = 0) * (1 - e^{-k_{compart}*t}) \quad (\text{Eq. 4.17})$$

avec  $Q_{deg}$  : la quantité de pesticide dégradée,

$Q_{compart}$  : la quantité de pesticide initialement présente dans le compartiment considéré,

$k_{compart}$  : la vitesse de dégradation.

Les vitesses de dégradation,  $k_{compart}$ , de chaque compartiment sont reliées au temps de demi-vie du pesticide par la relation :

$$k_{compart} = \frac{\ln 2}{DT50} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

avec  $DT50$  : le temps de demi-vie du pesticide (T).

Afin de corriger l'impact de la température et de l'humidité du sol sur la vitesse de dégradation des PP, la  $DT50$  est normalisée dans le modèle à la température de 20 °C et l'humidité de pF2 selon les lois d'Arrhenius et Walker (FOCUS, 1997 et FOCUS, 2000) :

$$DT50 [20^{\circ}C, pF2] = DT50 [T_{\text{étude}}, \theta_{\text{étude}}] \times e^{\left(\frac{Ea}{R} \left[ \frac{1}{T_{20^{\circ}C}} - \frac{1}{T_{\text{étude}}} \right]\right)} \times \left(\frac{\theta_{\text{étude}}}{\theta_{pF2}}\right)^{0,7} \quad (\text{Eq. 4.19})$$

avec  $DT50 [20^{\circ}C, pF2]$  : DT50 normalisée à  $20^{\circ}C$  et pF2 (j),

$DT50 [T_{\text{étude}}, \theta_{\text{étude}}]$  : DT50 obtenue à la température  $T_{\text{étude}}$  et l'humidité  $\theta_{\text{étude}}$  (j),

$T_{\text{étude}}$  : température à laquelle l'étude a été conduite (K),

$\theta_{\text{étude}}$  : humidité à laquelle l'étude a été conduite (%),

$Ea$  : énergie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ici égale à  $65,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,

$R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), égale à  $0,008314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,

$T_{20^{\circ}C}$  : température de référence (K), ici  $293,15 \text{ K}$  ( $20^{\circ}C$ ),

$\theta_{pF2}$  : teneur en eau du sol mesurée à pF2 (à capacité au champ) (%).

Le schéma ci-dessous (Figure 4.4) synthétise les différents processus hydriques modélisés par WATSFAR.

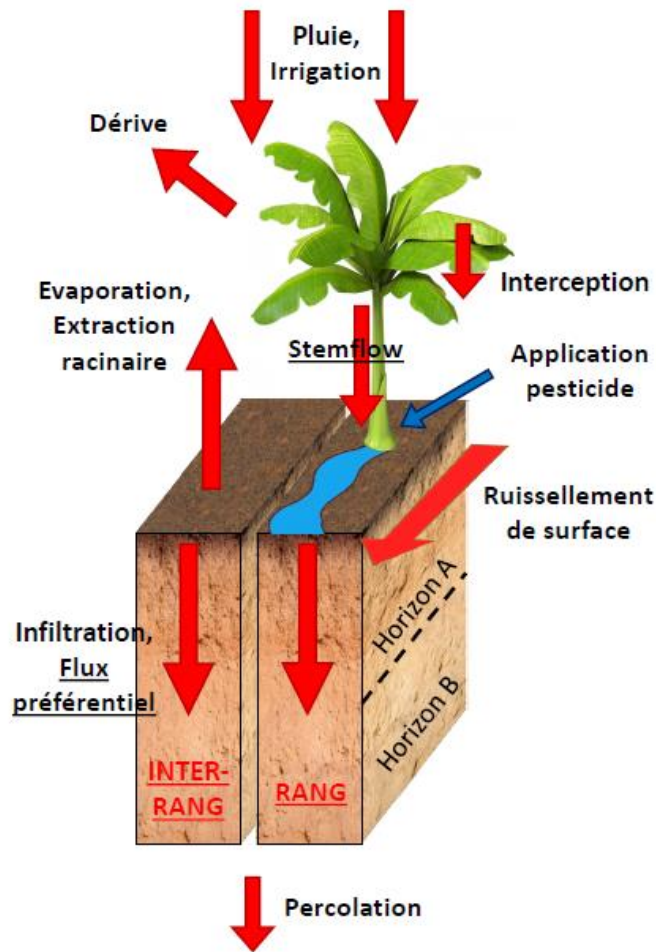


Figure 4.4. Processus hydriques considérés par le modèle de transfert spécifique au contexte volcanique tropical : WATSFAR.

#### I.4. Description du modèle de masse d'eau

L'objectif du modèle de masse d'eau est d'estimer la concentration des pesticides dans les eaux de surface. Parmi les trois configurations proposées par la méthodologie FOCUS, la masse d'eau de type « rivière » a été retenue, car les ruisseaux sont fréquents à proximité des zones de culture guadeloupéennes soumises à un climat tropical. Cette masse d'eau réceptrice des eaux de surface est composée d'une section de rivière de 100 m, alimentée à l'amont par les flux souterrains et de ruissellement d'un bassin versant de 100 ha traité par la MA considérée sur 20 % de sa surface, et par les flux simulés par WATSFAR à l'échelle parcellaire, à savoir les flux souterrains, de ruissellement et de dérive d'une parcelle d'un hectare traitée entièrement par la même molécule. Les caractéristiques des sols et le scénario agropédoclimatique sont considérés identiques et homogènes sur le bassin et la parcelle.

Ainsi, la concentration d'un pesticide dans la rivière à un pas de temps donné,  $C(t)$ , est calculée par :

$$C(t) = \frac{((S_{dérive}(t) + S_{runoff}(t))A_{parc}) + (S_{runoff}(t)R_{traité}A_{bassin}) + (S_{percol}(t-dt)R_{subst}R_{water}R_{traité}A_{bassin})}{W_{runoff}(t)(A_{bassin} + A_{parc}) + W_{percol}(t)R_{water}A_{bassin}} \quad (\text{Eq. 4.20})$$

où  $A_{parc}$  : aire de la parcelle traitée ayant la rivière pour exutoire (1 ha),

$A_{bassin}$  : aire du bassin amont de la rivière (100 ha),

$R_{traité}$  : le ratio entre la surface du bassin amont traitée de la même manière que la parcelle et la surface totale du bassin (20 %),

$W_{runoff}$  : hauteur d'eau ruisselée (en m) sur la parcelle au temps  $t$ ,

$W_{percol}$  : hauteur d'eau percolée (en m) sur la parcelle au temps  $t$ ,

$S_{runoff}$  : quantité de substance ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) transférée par l'eau de ruissellement sur la parcelle au temps  $t$ ,

$S_{percol}$  : quantité de substance ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) transférée par l'eau de percolation simulée sur la parcelle au temps  $t$ ,

$S_{dérive}$  : quantité de substance apportée (en  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) par dérive au temps  $t$ ,

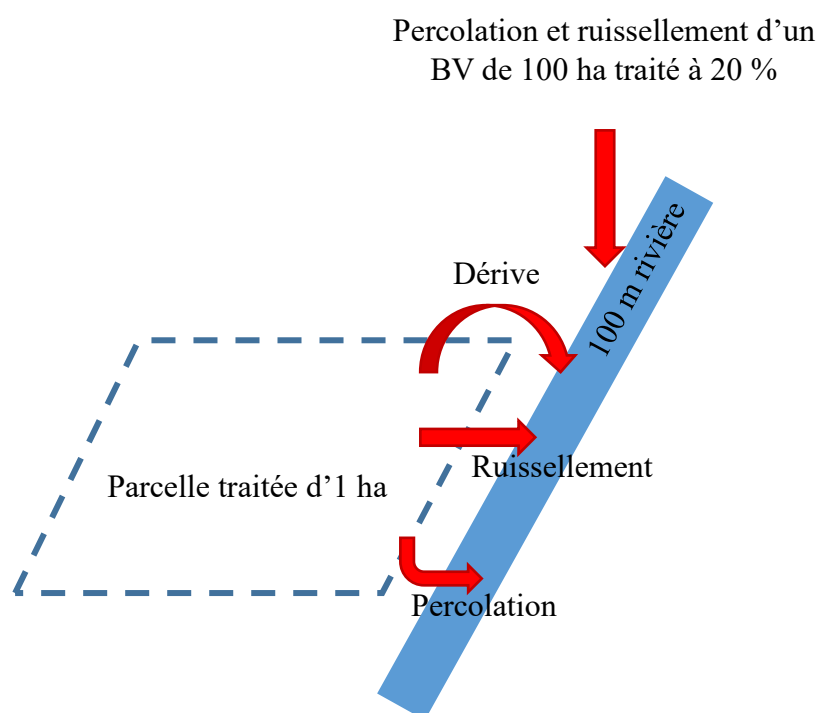
$dt$  : temps de transfert des substances percolées par les écoulements souterrains au sein du bassin amont vers l'exutoire (0 jour : transfert instantané),

$R_{water}$  : pourcentage des flux de percolation des sols atteignant l'exutoire du bassin par écoulement souterrain (100 %),

$R_{subst}$  : pourcentage de la quantité de substance percolée dans les sols atteignant l'exutoire (100 %) (le complément correspond aux quantités de substances stockées de manière irréversible ou dégradées durant le transport souterrain).

Les valeurs de  $A_{\text{parc}}$ ,  $A_{\text{bassin}}$  et  $R_{\text{traité}}$ ,  $dt$ ,  $R_{\text{water}}$  et  $R_{\text{subst}}$  données entre parenthèses ci-dessus correspondent aux dimensions choisies pour le scénario de masse d'eau. Les valeurs de  $dt$ ,  $R_{\text{water}}$  et  $R_{\text{subst}}$  ont été fixées à partir des connaissances de l'hydrologie et de la configuration des hydrosystèmes étudiés au sein de l'observatoire OPALE. Elles ont pour but de rendre compte du caractère très drainant des sols volcaniques tropicaux et de la rapidité des écoulements dans ce contexte. Les quantités  $W_{\text{runoff}}$ ,  $W_{\text{percol}}$ ,  $S_{\text{runoff}}$ ,  $S_{\text{percol}}$  et  $S_{\text{dérive}}$  sont simulées par la modélisation parcellaire.

Le modèle de masse d'eau est schématisé sur la figure 4.5.



### I.5. Fonctionnement et sorties de l'outil TROPHY

Les scénarios agropédoclimatiques, le modèle de transfert parcellaire WATSFAR et le modèle de masse d'eau sont implémentés ensemble dans l'outil TROPHY (Figure 4.6). Les paramètres d'entrée nécessaires concernent la sorption et la dégradation de la MA appliquée, à savoir le Koc et la DT50, ainsi que le calendrier d'épandage, correspondant aux dates et aux quantités de pesticide appliquées, mais aussi les caractéristiques de l'outil de pulvérisation utilisé pour l'application.

L'outil TROPHY fournit des sorties proches ou identiques à la méthodologie européenne FOCUS, à savoir :

- i) le PEC<sub>gw</sub>, qui est le même indicateur qu'au niveau de l'UE et qui correspond au 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration moyenne annuelle simulée à un mètre de profondeur dans l'eau de percolation,
- ii) le PEC<sub>sw</sub>, qui correspond au 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration moyenne annuelle simulée dans la masse d'eau. Dans la méthodologie FOCUS, le PEC<sub>sw</sub> correspond à la concentration maximale horaire simulée dans la masse d'eau. Or, au plan expérimental, les mesures effectuées en rivière en Guadeloupe sont des concentrations moyennes hebdomadaires et ne correspondent donc pas à des concentrations maximales horaires. Il est donc plus fiable de réaliser l'évaluation de la performance du modèle en comparant concentrations moyennes simulées et observées.

Si on resitue l'outil TROPHY par rapport à la méthodologie séquentielle d'évaluation du risque mise en place à l'échelle de l'UE (Figure 4.1), il permet de raffiner l'approche d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et des eaux superficielles comparé à ce qui est actuellement fait par l'ANSES, en proposant notamment une modélisation avec des scénarios raffinés et adaptés au contexte volcanique tropical.

A noter que l'outil TROPHY est composé de plusieurs modules de simulation développés en langage C++ et assemblés via la plateforme OpenFLUID (Fabre et al., 2010). Cette plateforme permet de tenir compte des processus, des éléments du paysage, ainsi que de leurs interactions.

**En résumé :** Les principales spécificités incluses dans l'approche d'évaluation du risque TROPHY, non considérées actuellement par la méthodologie européenne et nationale, sont donc :

- i) Des scénarios agropédoclimatiques adaptés et représentatifs des quatre principaux types de sol antillais,
- ii) L'implémentation de nouveaux processus : le « stemflow », la discrétisation du domaine spatial en rang et inter-rang, les écoulements préférentiels dans tous les scénarios,
- iii) La simulation couplée de la percolation et du ruissellement,
- iv) Une évaluation du risque de contamination sur 12 années climatiques à la fois pour les eaux de surface et souterraines.

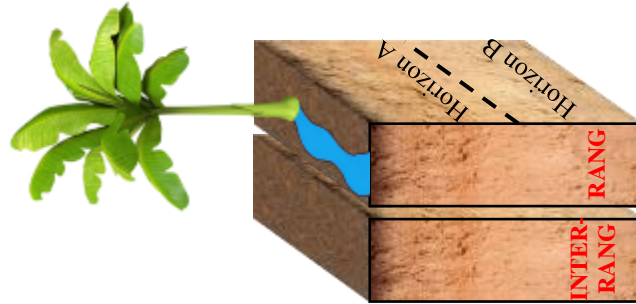
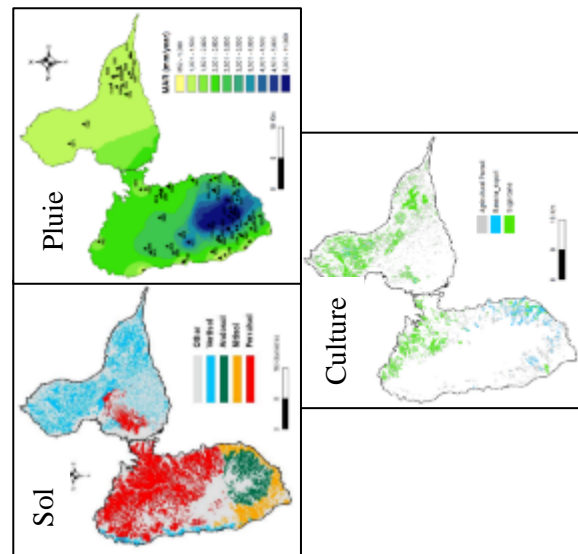
Propriétés des molécules : Koc et DT50  
 Quantité appliquée  
 Nombre d'applications + caractéristiques d'interception de la culture et dérive de l'outil de pulvérisation



24 scénarios

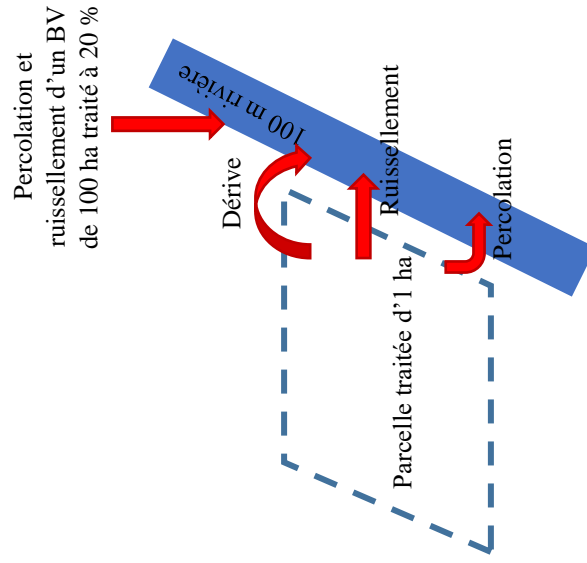
Modélisation couplée du ruissellement et de la percolation à l'échelle parcellaire

1 module de masse d'eau



+

+



- PEC<sub>gw</sub> = 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration moyenne annuelle en pesticide dans l'eau de percolation à 1 m de profondeur.
- PEC<sub>sw</sub> = 80<sup>ème</sup> percentile de la concentration moyenne annuelle de la masse d'eau.



Figure 4.6. Paramètres d'entrée, structure et données de sortie de l'outil TROPHY.

## **II. Méthodologie d'évaluation et d'application de TROPHY**

L'approche d'évaluation du risque TROPHY, combinant à la fois scénarios agropédoclimatiques et modèle de transfert spécifiques au milieu volcanique tropical, est supposée permettre l'évaluation du risque de contamination des eaux, à la fois superficielles et souterraines, propre à ce contexte. Afin de procéder à la validation de cet outil de modélisation, une première étape d'analyse de cohérence des flux d'eau et de solutés simulés a été réalisée, ainsi que l'évaluation de la représentativité des scénarios. Une fois les améliorations apportées, l'évaluation du risque de contamination des eaux a été réalisée, notamment par comparaison des concentrations simulées dans les différents compartiments aquatiques aux concentrations mesurées expérimentalement *in situ*.

### **II.1. Analyse de cohérence fine sur un ensemble de simulation**

Une première étape préliminaire a consisté à vérifier l'aptitude du modèle de transfert d'eau et de soluté à l'échelle parcellaire, WATSFAR, implémenté dans TROPHY, à représenter la dynamique des flux d'eau et de solutés en contexte volcanique tropical, sur un ensemble de simulations préalablement choisies. Cette évaluation a été réalisée pour un ensemble de dix cycles culturels de banane choisis pour représenter la variabilité pluviométrique de la période d'épandage des PP, et représentatifs des zones climatiques d'occurrence des différents sols de la toposéquence andosol, nitisol et ferralsol. Cette évaluation a été réalisée en utilisant les propriétés standards des PP, DT50 et Koc, déterminées en contexte tempéré et issues des études règlementaires évaluées par l'EFSA. Elle a reposé sur l'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés en tant que tels, à l'aide de l'équation du bilan hydrologique et du bilan de masse en soluté, ainsi que sur la comparaison des ordres de grandeur des variables des flux à l'échelle parcellaire simulés avec ceux mesurés sur les essais parcellaires (cf. III.1 Chapitre 1). Les principaux processus évalués ont été la partition des écoulements d'eau entre rang et inter-rang, ruissellement et percolation et micro et macroporosité au sein du profil de sol, ainsi que la cohérence des flux de solutés avec les propriétés physico-chimiques des molécules. La méthodologie et les résultats détaillés de cette analyse de cohérence de WATSFAR sont présentés en détail dans l'annexe D et en résumé dans la section III.1 de ce chapitre.

On notera toutefois dès à présent que l'analyse de cohérence fine du modèle a montré le besoin d'améliorer la représentativité agroclimatique des scénarios implémentés dans TROPHY. Une extension de la durée des chroniques climatiques des scénarios a été réalisée par tirage aléatoire au sein des douze années climatiques disponibles et exploitables en Guadeloupe. Trente-huit années civiles ont donc été rajoutées aux douze années déjà existantes au sein des scénarios afin d'obtenir des chroniques climatiques d'une durée de 50 ans, permettant de mieux capter la variabilité des conditions climatiques pouvant se produire

lors des traitements phytosanitaires. En effet, notamment pour la culture de banane dont le cycle cultural n'est pas annuel, la position de la période de culture est variable au sein d'une année civile. Ainsi pour représenter à la fois la variabilité intra-annuelle des périodes de traitement et la variabilité potentielle des conditions climatiques lors des périodes de traitement, une extension de la durée de la chronique climatique de simulation a été considérée nécessaire.

## II.2. Evaluation de la performance de TROPHY pour l'estimation des risques de contamination

L'évaluation de la performance de l'outil TROPHY repose sur i) la comparaison des concentrations en PP simulées dans les eaux de ruissellement et de percolation avec les concentrations mesurées *in situ* lors des suivis parcellaires, et ii) la comparaison des concentrations en PP simulées dans la masse d'eau avec les concentrations mesurées *in situ* en rivière en Guadeloupe (Observatoire OPALE). La démarche mise en place vise ainsi à vérifier que la simulation des concentrations dans les eaux de surface et dans les eaux de percolation surestiment bien 80 % des concentrations observées comme cela est visé par l'utilisation du percentile climatique 80 lors des simulations.

Les simulations ont été réalisées en utilisant deux types de paramètres d'entrée :

- i) Les propriétés physico-chimiques standards des molécules déterminées en contexte tempéré, issues des études règlementaires évaluées par l'EFSA, correspondant à la méthode utilisée pour l'évaluation du risque à l'échelle de l'UE par les groupes de travail FOCUS et au niveau national par l'ANSES, et
- ii) Les propriétés des molécules déterminées en conditions volcaniques tropicales lors de la deuxième partie de la thèse. Pour ce second point, les DT50 volcaniques tropicales correspondent à la moyenne arithmétique par molécule de l'ensemble des DT50 parcellaires déterminées (cf. III. Chapitre 2). L'idéal aurait été de pouvoir déterminer une DT50 par type de sol afin de moduler l'évaluation du risque selon le scénario considéré, cependant le faible nombre de données par type de sol ne permet pas une telle discrétisation. Les valeurs spécifiques de Koc sont issues des déterminations réalisées au laboratoire sur les sols volcaniques tropicaux (cf. Chapitre 3). Les Koc déterminés sur les parcelles suivantes ont été choisis : i) pour le scénario andosol la parcelle NS, ii) pour le scénario nitisol la parcelle MV et iii) la parcelle FENC pour le scénario ferralsol. Les déterminations réalisées sur l'horizon de surface des parcelles ont été privilégiées car la modélisation TROPHY prévoit un ajustement de la valeur du Koc en profondeur à partir de la valeur de l'horizon de surface en fonction de la teneur en CO des horizons profonds. On notera



que cette démarche ne prend pas en compte la possibilité d'ajuster la valeur du Koc en fonction du pH du sol comme montré dans le chapitre 3. Cette possibilité nécessitant une confirmation et calibration pour toute nouvelle molécule, elle ne nous a pas semblé pertinente à implémenter dans la procédure actuelle de paramétrisation de TROPHY qui doit rester aussi générique que possible. Les simulations réalisées avec les propriétés volcaniques tropicales concernent donc uniquement les quatre MA étudiées au laboratoire : 2,4-D, difénoconazole, glyphosate et mésotrione (cf. II. Chapitre 3).

### **II.2.1. Caractéristiques des simulations**

Trois scénarios ont été évalués ici, à savoir la culture de banane sur les trois sols de la climatoséquence d'altération de Basse-Terre : andosol, nitisol et ferralsol. Ces scénarios ont été choisis car ils impliquent la culture entraînant les flux d'eau les plus complexes, avec la contribution non négligeable du « stemflow ». De plus, il s'agit des situations les plus représentées en termes d'expérimentations *in situ* (Tableau 1.6), nécessaires à l'évaluation de la performance. Aucune expérimentation de terrain n'ayant pu être menée sur vertisol, ce substrat n'est pas utilisé lors des simulations.

Les simulations ont été réalisées pour l'ensemble des MA appliquées sous forme de bouillie lors des suivis parcellaires, à l'exception du fosthiazate, appliqué sous forme de granulés à la surface du sol. Les propriétés physico-chimiques des molécules, standards et volcaniques tropicales, utilisées pour les simulations sont résumées dans le tableau 4.6.

Les quantités appliquées sont identiques à celles utilisées pour les expérimentations parcellaires sur le terrain. L'épandage des pesticides se fait systématiquement sur l'ensemble de la parcelle d'un hectare, une seule fois par cycle cultural, le premier jour de ce dernier. L'épandage est réalisé directement à la surface du sol, n'entraînant aucune dérive, afin de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales. Les simulations ont été réalisées en utilisant le percentile climatique 80, pour se rapprocher au maximum de la méthodologie FOCUS. Elles ne prennent donc pas en compte les 20 % plus fortes données climatiques correspondant aux cas les plus extrêmes, pour être les plus réalistes possible.

Au total, ce sont donc trente simulations utilisées pour l'évaluation du risque de contamination des eaux avec TROPHY, à savoir dix-huit simulations avec les valeurs standards des propriétés DT50 et Koc, et douze avec des valeurs spécifiques aux sols volcaniques tropicaux étudiés.

Tableau 4.6. Propriétés physico-chimiques standards (EFSA) et volcaniques tropicales, ainsi que les quantités appliquées des MA utilisées pour l'évaluation du risque de contamination des eaux.

Les DT50 standards sont obtenues par moyenne géométrique des données EFSA disponibles pour chaque MA, et les Koc standards par moyenne arithmétique.

MA	DT50 j		Koc L.kg <sup>-1</sup>		Quantité appliquée g.ha <sup>-1</sup>
	Standard	Volcanique tropical	Standard	Volcanique tropical	
<b>Asulam</b>	4,6	ND	24	ND	3 600
<b>2,4-D</b>	4,4	1,2	35	A <sup>1</sup> 104,8	1 200
				N 216	
				F 130,1	
<b>Difénoconazole</b>	130	15,8	3 760	A 3 515,7	100
				N 2 847,6	
				F 3 393,4	
<b>Glyphosate</b>	16	9,4	14 236	A 191,5	720
				N 571,5	
				F 351,3	
<b>Mésotrione</b>	16,4	4,1	83,3	A 125,8	150
				N 1 131,7	
				F 248,4	
<b>S-métolachlore</b>	23	ND	217	ND	1 500

<sup>1</sup>A = andosol, N = nitisol, F = ferralsol

## II.2.2. Critères d'évaluation de performance selon les masses d'eau considérées et les données disponibles

Comme déjà indiqué, afin que la démarche TROPHY puisse être considérée comme protectrice, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées doit être supérieur à 80 % des concentrations mesurées *in situ*. Nous disposons de 3 types de données pour vérifier l'adéquation des simulations opérées par TROPHY, à savoir les données de ruissellement et de percolation à l'échelle des placettes expérimentales (cf. III.I Chapitre 1) et les données de suivis en rivière sur les BV des rivières Pérou et Pères (cf. III.2 Chapitre 1). Les modalités exactes de comparaison entre simulation et observations sont détaillées ci-après en fonction de la nature des données disponibles.

- **Eaux de ruissellement à l'exutoire des placettes**

La concentration maximale horaire en pesticide ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) simulée dans l'eau de ruissellement a été calculée par la formule :

$$\text{Concentration maximale horaire} = \text{maximum} \left( \frac{M_r(h)}{H_r(h)} \right) * 10^6 \quad (\text{Eq. 4.21})$$

avec  $H_r(h)$  la hauteur d'eau ruisselée (en m) durant l'heure  $h$  et  $M_r(h)$  la masse de substance (en  $\text{kg.m}^{-2}$ ) transférée par l'eau de ruissellement durant l'heure  $h$ .

On notera qu'au plan expérimental du fait d'une résolution temporelle des observations de quelques jours sur le dispositif de suivi parcellaire, les concentrations maximales observées ne correspondent pas à des concentrations maximales horaires.

- **Eaux de percolation à 30 cm de profondeur sur les placettes**

Pour réaliser la comparaison la plus objective possible des concentrations simulées dans les eaux de percolation avec les concentrations mesurées lors des suivis parcellaires, la concentration moyenne en PP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) simulée a été calculée à la profondeur de mesure, à savoir à 30 cm de profondeur selon la formule suivante :

$$\text{Concentration moyenne simulée à 30 cm de profondeur} = \frac{\sum M_p(h)}{\sum H_p(h)} * 10^6 \quad (\text{Eq. 4.22})$$

avec  $H_p(h)$  la hauteur d'eau percolée (en m) durant l'heure  $h$  et  $M_p(h)$  la masse de substance (en  $\text{kg.m}^{-2}$ ) transférée par l'eau de percolation durant l'heure  $h$ .

Les concentrations moyennes expérimentales ont été calculées de la même manière à partir des observations effectuées lors des suivis parcellaires.

Toujours dans un souci d'objectivité de comparaison entre concentrations simulées et observées, les concentrations simulées dans les eaux de percolation et ruissellement ont été calculées pour une période de deux mois suivant l'épandage du PP pour chaque cycle cultural de banane, afin de se rapprocher des conditions exactes des suivis parcellaires. Au total, 76 concentrations simulées ont donc été calculées sur les 50 ans, ce qui correspond au nombre de cycles culturaux de banane de huit mois survenant en 50 ans.

- **Eaux de rivière**

La concentration moyenne annuelle en pesticide simulée dans la masse d'eau a été calculée par l'équation :

$$\text{Concentration moyenne} = \frac{\sum M_s(h)}{\sum V_s(h)} * 10^6 \quad (\text{Eq. 4.23})$$

avec  $V_s(h)$  le volume d'eau atteignant la masse d'eau (en  $m^3$ ) durant l'heure  $h$  (correspondant au dénominateur de l'équation 4.20) et  $M_s(h)$  la masse de substance (en kg) transférée par l'eau et atteignant la masse d'eau durant l'heure  $h$  (correspondant au numérateur de l'équation 4.20).

Pour rappel, le temps de transfert des solutés percolés au sein du BV amont vers la masse d'eau est considéré comme instantané. Le pourcentage des flux de percolation des sols atteignant l'exutoire du bassin par écoulement souterrain est de 100 %.

Deux méthodologies ont été adoptées afin de traiter les concentrations expérimentales mesurées en rivière, afin d'obtenir un intervalle de variation des concentrations pour chaque MA :

- i) Pour chaque MA, les concentrations expérimentales inférieures à la LD ont été fixées à  $LD/2$ , avec  $LD = LQ/3$ . La moyenne arithmétique de l'ensemble des mesures a ensuite permis d'obtenir la borne supérieure de la gamme de variation des concentrations expérimentales en rivière.
- ii) Les concentrations expérimentales inférieures à la LD ont été considérées comme nulles, permettant d'obtenir la borne inférieure de la gamme de variation des concentrations expérimentales en rivière par moyenne arithmétique de l'ensemble des mesures.

Afin de réaliser une comparaison la plus représentative possible entre les concentrations simulées dans la masse d'eau et les concentrations mesurées *in situ* en rivière, les PP ont été simulés sur leur culture d'application, à savoir la canne à sucre pour les herbicides 2,4-D, asulam, mésotrione et S-métolachlore, et la banane pour le glyphosate et la difénoconazole. Comme recommandé par l'ANSES, un calendrier d'épandage a également été appliqué lors des simulations, correspondant aux pratiques standards d'application des MA sur les cultures concernées. Ce calendrier est résumé dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7. Calendrier d'épandage des PP utilisé pour les simulations des concentrations dans la masse d'eau.

MA	Culture d'épandage	Durée entre le 1 <sup>er</sup> jour du cycle cultural et la 1 <sup>ère</sup> application (j)	Nombre d'application par cycle	Intervalle de temps entre deux applications (j)	Dose par application ( $g \cdot ha^{-1}$ )
Asulam	Canne à sucre	10	1	365	3 600
2,4-D	Canne à sucre	10	1	365	1 200
Difénoconazole	Banane	70	3	20	100
Glyphosate	Banane	10	3	90	720
Mésotrione	Canne à sucre	10	1	365	150
S-métolachlore	Canne à sucre	10	1	365	1 500

Le BV amont est traité de la même manière que la parcelle sur 20 % de sa surface, correspondant à la valeur fixée par la méthodologie FOCUS. Ce pourcentage de 20 % représente, pour les bassins étudiés, une situation de pire cas de contamination, compte tenu des surfaces de culture réellement présentes sur les BV instrumentés.

### **II.3. Analyse des risques de dépassement des seuils réglementaires pour un ensemble de PP en milieu Antillais**

Afin de juger des MA présentant un risque majeur en contexte volcanique tropical, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes en PP simulées dans l'eau de percolation à un mètre de profondeur a été comparé à la norme en vigueur de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> pour chaque MA. Pour les eaux de surface, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau type a été comparé à la PNEC de la MA considérée.

## **III. Résultats et discussion**

### **III.1. Principaux résultats de l'analyse de cohérence initiale de WATSFAR**

Les résultats détaillés issus de l'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés et de l'évaluation de la représentativité, notamment climatique, des scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens sont présentés en annexe D. Les principaux résultats à retenir sont :

- i) Une robustesse numérique du modèle pour la simulation des flux d'eau et de solutés sur l'ensemble des substrats considérés.
- ii) La confirmation de l'importance du « stemflow » sur la culture de banane, principal générateur du ruissellement sur les sols volcaniques fortement fracturés et propices à la percolation.
- iii) Une partition cohérente des flux d'eau entre rang et inter-rang et micro et macroporosité sur les trois sols de la toposéquence. Cependant, la partition entre ruissellement et percolation a montré une surestimation du ruissellement sur le nitisol comparativement aux mesures *in situ*.
- iv) Un transfert des solutés au sein du profil de sol et vers les eaux cohérent avec les propriétés physico-chimiques des MA. Globalement, les molécules fortement adsorbées à la matrice solide se retrouvent peu dans les eaux de percolation et inversement.
- v) Une forte variabilité interannuelle des concentrations simulées dans les eaux, particulièrement pour les eaux de ruissellement et les MA faiblement persistantes.

- vi) La variabilité croisée des cycles culturaux et des données climatiques sur les douze années des scénarios est apparue insuffisante pour couvrir toute l'instabilité du climat tropical. Pour la culture de banane en particulier, dont le cycle cultural n'est pas annuel, la position de la période de culture est variable au sein d'une année civile. Par conséquent, les conditions climatiques survenant lors des traitements phytosanitaires varient sur la durée des scénarios agropédoclimatiques. Ainsi, il nous a semblé nécessaire de rallonger significativement la durée des scénarios pour représenter à la fois la variabilité intra-annuelle des périodes de traitement et la variabilité potentielle des conditions climatiques lors de ces épandages.
- vii) Une limite conceptuelle dans la simulation du refus à l'infiltration par WATSFAR. Ce refus à l'infiltration initialement simulé indépendamment entre micro et macroporosité pouvait conduire à la simulation d'un ruissellement issu de la microporosité alors que la macroporosité restait infiltrante. Cela pouvait également contribuer à la surestimation du ruissellement sur nitisol.
- viii) Un biais potentiel dans les flux de percolation simulés en raison de conditions à la limite inférieure fixée à un mètre, profondeur à laquelle sont également évalués les flux de percolation.

Cette analyse de cohérence préliminaire a *in fine* conduit au développement d'une nouvelle version du modèle de transfert WATSFAR au sein du laboratoire, comprenant notamment les améliorations suivantes :

- i) Un basculement du flaquage de la microporosité vers celui du compartiment macroporal à la surface du sol, avant génération du ruissellement.
- ii) Une augmentation des conductivités hydrauliques à saturation du nitisol d'un ordre de grandeur afin de diminuer le ruissellement simulé sur ce sol et ainsi améliorer la représentativité de ce scénario.
- iii) Une durée des simulations fixée à 50 ans, composés par tirage aléatoire au sein des 12 années initiales. Trente-huit années civiles ont donc été rajoutées aux douze années déjà existantes au sein des scénarios, permettant de mieux capter la variabilité du climat tropical.
- iv) Une augmentation de la profondeur du profil de sol d'un à deux mètres afin de minimiser l'impact du choix des conditions aux limites inférieures sur les concentrations en PP déterminées à un mètre de profondeur.

Le tableau 4.8 présente les différences majeures entre les deux versions de TROPHY ainsi que leur impact en termes de modélisation.

Tableau 4.8. Récapitulatif des principales améliorations apportées au modèle TROPHY suite à l'analyse de cohérence initiale.

<b>Paramétrage</b>							
<b>Ancienne version</b>		<b>Nouvelle version</b>		<b>Impact</b>			
12 ans de chronique climatique.		50 ans de chronique climatique.		Meilleure représentation de la variabilité intra-annuelle des périodes de traitement et de la variabilité potentielle des conditions climatiques lors de ces épandages.			
Ks du nitisol :		Ks du nitisol :		Diminution du ruissellement : partition percolation/ ruissellement plus proche des observations de terrain.			
	Profondeur cm	$K_s$ mm.h <sup>-1</sup>				Profondeur cm	$K_s$ mm.h <sup>-1</sup>
HA - mi	0–30	2,7	HA - mi			0–30	27
HA - ma	0–30	26,6	HA - ma			0–30	266
HB - mi	30-100	1,9	HB - mi			30-100	19
HB - ma	30-100	20,3	HB - ma	30-100	203		

<b>Conceptualisation</b>					
<b>Ancienne version</b>		<b>Nouvelle version</b>		<b>Impact</b>	
Profondeur du sol : 1 m.		Profondeur du sol : 2 m.		Minimisation de l'impact des conditions aux limites en fond de colonne de sol sur les concentrations en PP déterminées à un mètre de profondeur.	
Mélange uniforme et routage du ruissellement de la micro vers la macroporosité réalisée par bilan de masse après la résolution des équations de transfert.		Equation du mélange uniforme et routage micro/macroporosité intégré au système des équations de transfert.		Correction de résultats physiquement incohérents dans des situations de ruissellement intense, évolution de la concentration de la lame d'eau en surface physiquement cohérente.	

Cette nouvelle version de l'outil de modélisation est utilisée et validée par la suite pour l'évaluation du risque de contamination des eaux, notamment par comparaison des concentrations simulées dans les eaux aux concentrations mesurées sur le terrain.

## III.2. Performance de TROPHY pour l'estimation du risque de contamination des eaux

Dans la suite, les résultats relatifs à l'évaluation de TROPHY par simulation du risque de contamination des eaux sont présentés par compartiment environnemental : i) les eaux de ruissellement, ii) les eaux de percolation et iii) les eaux de rivière. La première partie de chaque sous-section est dédiée à l'analyse de la variabilité des concentrations simulées en tant que telles, suivie par l'évaluation de la performance de l'outil TROPHY par comparaison des concentrations simulées aux données expérimentales.

### III.2.1. Les eaux de ruissellement

La figure 4.7 représente les concentrations maximales horaires simulées dans les eaux de ruissellement avec l'utilisation des DT50 et Koc standards et volcaniques tropicaux pour les trois types de sols, et pour l'ensemble des MA simulées. Chaque point représente une concentration simulée pour une période de deux mois suivant l'épandage du PP, réalisé le premier jour du cycle cultural. Comme mentionné dans la démarche européenne (FOCUS, 2000), les concentrations simulées inférieures à  $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  sont considérées comme nulles. Les concentrations simulées associées à des flux de ruissellement simulés inférieurs à 0,01 mm sur les deux mois suivant l'épandage des PP ont également été considérées comme nulles du fait de l'incertitude relative trop élevée sur les concentrations simulées en cas de flux faibles.

#### III.2.1.i. Variabilité inter-cycle des concentrations simulées dans le ruissellement

Quels que soient les sols et MA considérés, les concentrations simulées dans les eaux de ruissellement présentent une forte variabilité inter-cycle cultural, qui atteint plusieurs ordres de grandeur (Figure 4.7). Cette variabilité est particulièrement marquée pour les MA peu persistantes (asulam, 2,4-D et mésotrione) et pour le nitrosol qui affiche les flux de ruissellement les plus importants. On observe également comme attendu que les valeurs simulées des concentrations diminuent quand le Koc augmente, c'est-à-dire quand l'adsorption des molécules sur la matrice solide est plus élevée. À propriétés standards comparables, le S-métolachlore possède toutefois des concentrations simulées supérieures à la mésotrione. Or, sa quantité appliquée est dix fois supérieure (Tableau 4.6), expliquant la supériorité des concentrations simulées. Les plus faibles quantités appliquées de difénoconazole et glyphosate, associées à de forts Koc, participent également à la diminution des concentrations simulées pour ces MA-là.



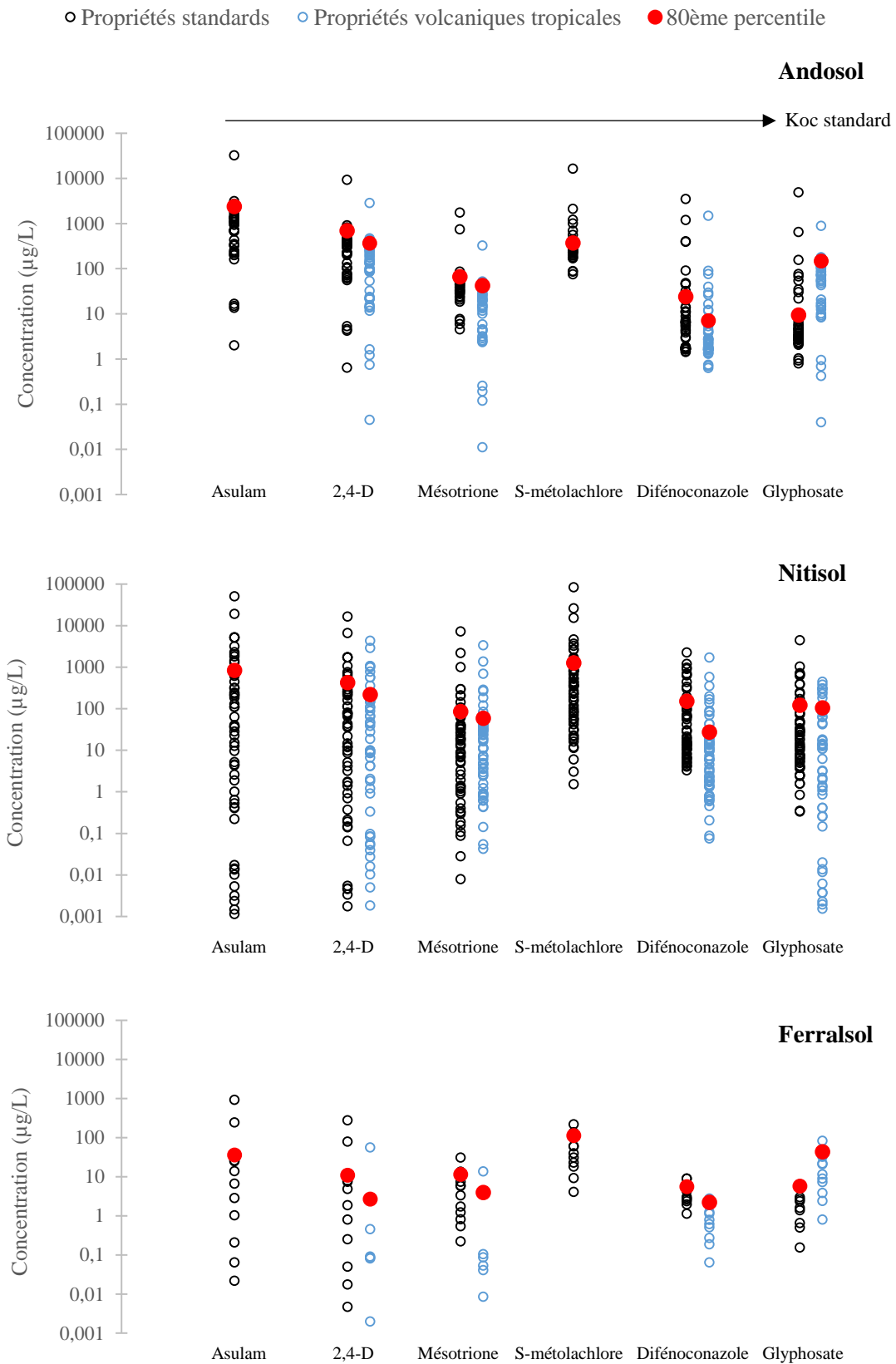


Figure 4.7. Concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement et 80<sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides). Chaque point représente une concentration simulée pour une période de deux mois suivant l'épandage du PP, réalisé le premier jour du cycle culturel. Sur les graphiques, les molécules sont représentées par ordre croissant de Koc standard.

Pour un même type de sol et une même molécule, les seuls paramètres variant d'un cycle cultural à l'autre sont ceux concernant le climat. Afin de caractériser l'origine de la variabilité des concentrations simulées dans les eaux de ruissellement, la figure 4.8 présente l'évolution des concentrations maximales horaires de chaque cycle simulées dans les eaux de ruissellement en fonction de l'intervalle de temps  $\Delta t$  entre l'épandage et la survenue du pic de concentration.

Globalement, les concentrations simulées dans les eaux de ruissellement diminuent lorsque l'intervalle de temps entre l'application du PP et le pic de concentration augmente. Cette tendance correspond bien à ce qui est observé et simulé dans la littérature concernant la dynamique de contamination des flux de ruissellement par les pesticides (Voltz et al., 2001). Cette diminution est particulièrement marquée pour les molécules faiblement à moyennement persistantes. En effet, ces molécules présentant une décroissance assez rapide des concentrations dans le sol, le maximum de concentration intervient lors des premières précipitations après l'épandage et dépend du stock résiduel de molécule encore présent, lié à la vitesse de dégradation depuis l'application, et donc à la durée depuis épandage  $\Delta t$ . Pour les molécules aux DT50 les plus courtes (asulam, 2,4-D, glyphosate en contexte tropical), entre 10 et 30 jours sont nécessaires pour que les concentrations se retrouvent en-dessous de la norme de potabilité de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Au contraire, dans le cas des molécules plus persistantes et plus adsorbées, telles la difénoconazole, les maximaux de concentrations simulés sont moins directement corrélés à la durée depuis l'épandage. Ces molécules sont disponibles plus longtemps à la surface du sol, dans des quantités suffisamment importantes pour être transférées à des concentrations moins variables au cours des deux mois suivant l'épandage des PP. Leurs concentrations maximales dépendent donc sans doute autant de concentrations résiduelles dans le sol que des conditions hydrodynamiques de leur lessivage (ratio sol-eau lors du ruissellement).

On notera que la diminution avec le  $\Delta t$  des concentrations maximales simulées dans l'eau de ruissellement pour les molécules à DT50 élevées est particulièrement marquée sur le ferralsol, qui présente le moins de ruissellement, alors qu'elle est moins nette sur le nitisol et encore moins sur l'andosol.

Cette analyse révèle donc une forte sensibilité des concentrations simulées dans l'eau de ruissellement à la durée séparant la période d'épandage à la survenue des événements ruisselants, particulièrement pour les MA les moins persistantes et peu à moyennement adsorbées. Ce constat est conforme au schéma expérimental souvent observé de l'occurrence des plus fortes concentrations dans le ruissellement lors d'événements de pluie peu éloignés de la date d'épandage.

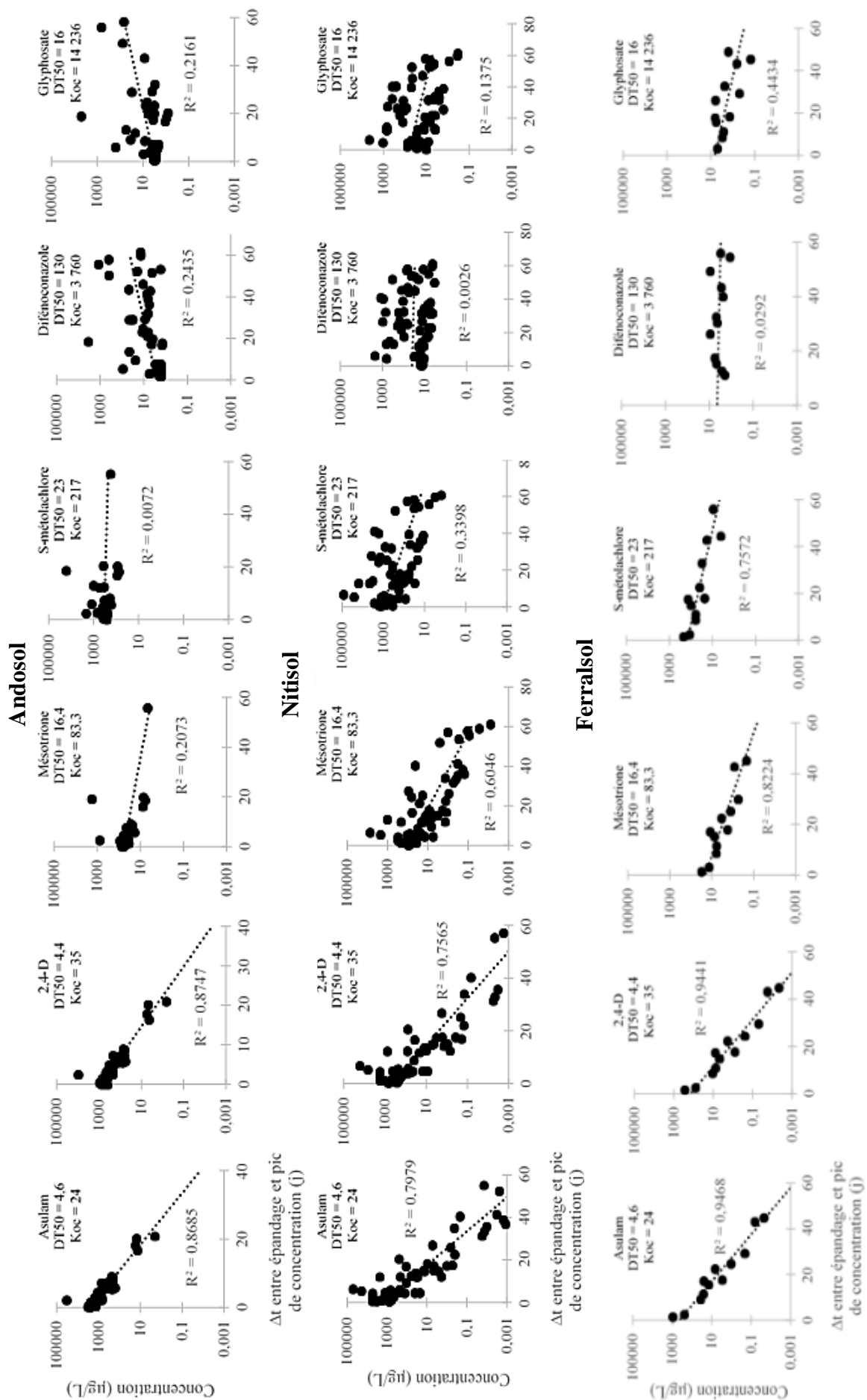


Figure 4.8. Evolution des concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement en fonction de l'intervalle de temps entre l'épandage et le pic de concentration.

### III.2.1.ii. Performance de l'évaluation du risque de contamination des eaux de ruissellement

- **Réalisme des flux de ruissellement simulés par TROPHY**

Avant de juger de la pertinence des simulations en termes de concentrations estimées, les flux d'eau de ruissellement simulés sont comparés aux ruissellements mesurés sur les parcelles expérimentales en figure 4.9. Chaque point correspond au ruissellement cumulé sur les 2 mois suivant l'épandage des PP. Dans la majorité des cas, le ruissellement mesuré sur les parcelles est compris dans la gamme de variation des flux de ruissellement simulés, à l'exception du ruissellement associé à la parcelle NS qui est légèrement supérieur aux flux simulés. Cela conforte la pertinence au plan du ruissellement des propriétés hydrodynamiques de surface des scénarios développés pour les sols. Pour le cas spécifique de la parcelle NS, sur le terrain, un horizon de compaction de surface a été observé sur l'andosol et est attribué au piétinement des récolteurs de régimes de banane et aux travaux agricoles. Le scénario andosol du modèle ne prévoyant pas une telle compaction, dont on ne connaît pas le degré de généralité, peut expliquer la sous-estimation des ruissellements simulés par rapport aux observations sur NS. Les concentrations en PP simulées sur andosol et observées sur la parcelle NS semblent toutefois pouvoir être comparées, compte tenu du fait que le ruissellement observé sur NS, bien qu'élévé, reste dans la gamme des ruissellements simulés.

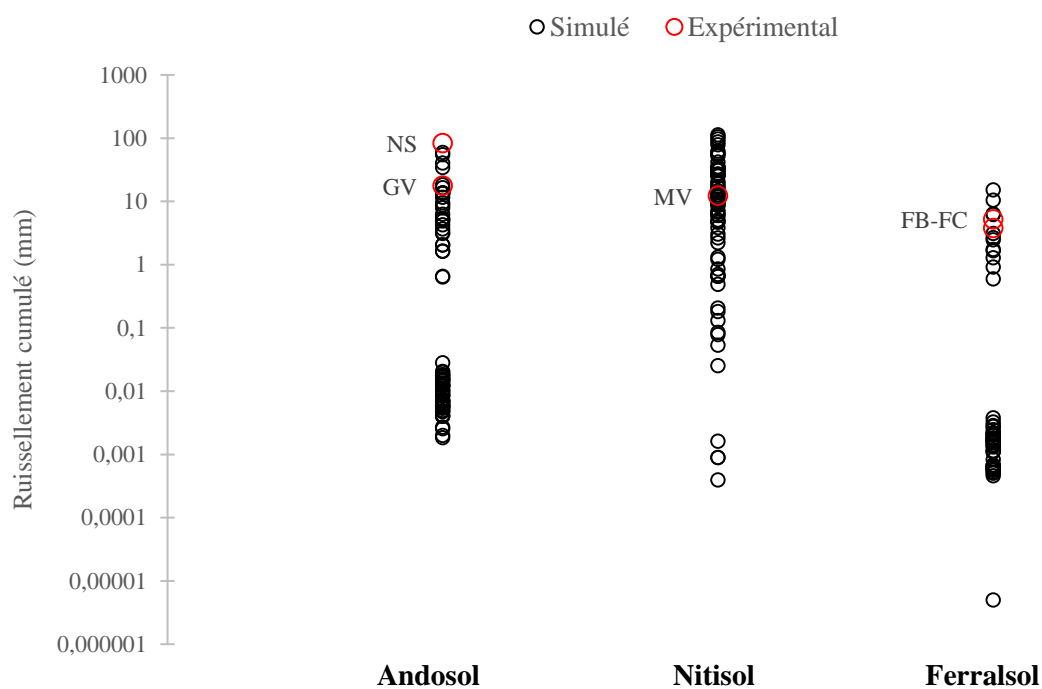


Figure 4.9. Comparaison des flux de ruissellement simulés aux flux correspondant mesurés sur les parcelles expérimentales.

- **Performance des concentrations simulées dans les eaux de ruissellement**

**i) Selon les MA**

La comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées aux concentrations mesurées sur les parcelles guadeloupéennes, illustrée sur la figure 4.10 permet de juger du caractère protecteur de l’outil d’évaluation TROPHY vis-à-vis du risque de contamination des eaux. Afin de pouvoir être considéré comme protecteur, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées doit être supérieur aux concentrations expérimentales, le point en question doit donc être situé au-dessus de la droite 1:1 sur les graphiques de comparaison.

En considérant l’ensemble des simulations réalisées avec les propriétés standards, le caractère protecteur du modèle est de 88 % (Tableau 4.9). Les différences de pourcentage de protection entre molécules sont faibles puisque les pourcentages varient entre 75 et 100 %, ce qui ne semble pas significatif vu le faible nombre de déterminations par molécule.

*Tableau 4.9. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de ruissellement pour chaque MA et chaque sol.*

MA	Propriétés standards				Propriétés volcaniques tropicales			
	A <sup>1</sup>	N	F	Total	A	N	F	Total
<b>2,4-D</b>	100	0	100	75	100	0	0	50
<b>Difénoconazole</b>	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Glyphosate</b>	100	100	0	75	100	100	0	75
<b>Mésotrione</b>	100	100	100	100	50	100	100	75
<b>Sous-total</b>	100	75	75	87,5	87,5	75	50	75
<b>Asulam</b>	100	0	100	75				
<b>S-métolachlore</b>	100	100	100	100				
<b>Toutes molécules</b>	100	67	83,3	87,5				

<sup>1</sup>A = andosol, N = nitisol, F = ferralsol

Pour les molécules ayant pu être à la fois simulées en conditions standards et volcaniques tropicales, l’utilisation des propriétés spécifiques au milieu entraîne une légère diminution de la protection, qui passe de 87,5 % à 75 %. Cela était attendu puisque l’effet combiné de la diminution de la persistance et de l’augmentation de la sorption pour le 2,4-D, la mésotrione et la difénoconazole entraîne une simulation de

la dégradation des MA plus rapide et un transfert plus difficile vers la phase dissoute. Pour ces trois MA, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées spécifiques au contexte est donc plus faible qu'avec l'utilisation des propriétés standards. Le modèle qui était initialement protecteur pour le 2,4-D sur ferralsol ne l'est plus. La protection vis-à-vis de la mésotrione sur andosol diminue également : le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées devient alors inférieur à la mesure réalisée sur la parcelle NS.

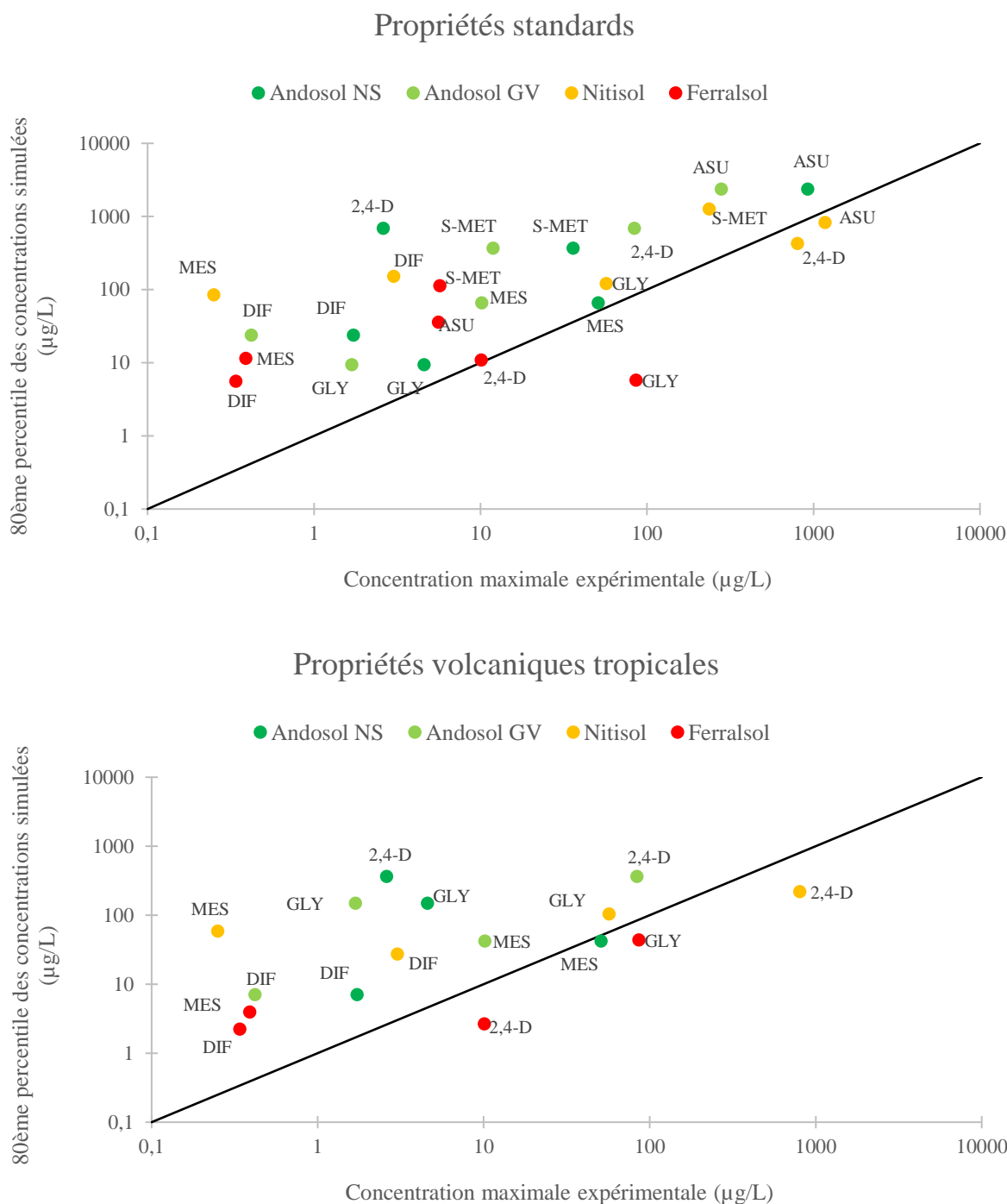


Figure 4.10. Comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales horaires simulées dans les eaux de ruissellement aux concentrations expérimentales.

Le comportement inverse est observé pour le glyphosate. L'adsorption bien plus faible en contexte volcanique tropical entraîne un transfert plus facile vers la phase dissoute et par conséquent des concentrations simulées supérieures au contexte tempéré, mais pas suffisamment pour améliorer la protection sur le ferralsol. Cependant, le rapprochement entre concentrations simulées et observées confirme les observations déduites des mesures d'adsorption réalisées au laboratoire, montrant que le glyphosate est la MA possédant les propriétés de sorption sur les sols volcaniques tropicaux les plus éloignées des références standards. La sorption déterminée en conditions de sol standard n'est donc pas adaptée aux spécificités pédologiques du contexte volcanique tropical, particulièrement pour cette MA où la présence de  $\text{CaCl}_2$  lors de la réalisation des expérimentations en conditions tempérées selon le protocole OCDE exacerbe la sorption du glyphosate par pontage cationique (cf. II. Chapitre 3). Au final, l'utilisation des propriétés des molécules spécifiques relatives aux sols volcaniques tropicaux diminue légèrement le caractère protecteur des simulations mais confère en moyenne plus de réalisme aux simulations en termes de surestimation ou sous-estimation du risque de contamination.

#### **ii) Selon les sols**

Pour les propriétés standards, les pourcentages de protection varient de 67 % à 100 % selon les types de sol. Ces différences ne semblent pas suffisantes vu le faible effectif d'observations par sol pour pouvoir discriminer le caractère protecteur des scénarios de sol. Pour les propriétés spécifiques aux sols volcaniques, on note une réduction du caractère protecteur de chaque scénario, qui n'est toutefois sensible et s'écarte nettement du seuil de 80 % que pour le scénario sur ferralsol. Là encore le faible nombre d'observations, à savoir quatre, ne permet pas d'invalidier ce scénario.

En résumé, le pourcentage moyen de protection de l'outil TROPHY vis-à-vis des eaux de ruissellement est donc supérieur à l'objectif de 80 % fixé par le percentile climatique utilisé lors de l'utilisation des propriétés physico-chimiques standards et légèrement inférieur à ce dernier lors de l'utilisation des propriétés volcaniques tropicales. Cette évaluation met donc en évidence la robustesse de l'outil TROPHY vis-à-vis de la protection des eaux de ruissellement, pour l'échantillon testé.

### III.2.2. Les eaux de percolation à 30 cm de profondeur

La figure 4.11 représente les concentrations moyennes simulées dans les eaux de percolation à 30 cm de profondeur avec l'utilisation des DT50 et Koc standards et volcaniques tropicaux pour l'andosol, le nitisol et le ferralsol, et pour l'ensemble des MA simulées. Les différents éléments du graphique ont la même signification que précédemment.

A noter que le très fort coefficient de sorption standard du glyphosate de  $14\,236\text{ L.kg}^{-1}$  entraîne un transfert et une mobilisation par l'eau difficile vers la profondeur du profil de sol, notamment sur andosol et nitisol, et par conséquent des concentrations simulées comprises en moyenne entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  considérées comme nulles, d'où le faible nombre de points représentés sur les graphiques pour le glyphosate avec les propriétés standards.

#### III.2.2.i. Variabilité inter-cycle des concentrations simulées dans les eaux de percolation

La variabilité inter-cycle des concentrations moyennes simulées dans les eaux de percolation est généralement forte, de l'ordre d'un à 4 ordres de grandeur. Elle est toutefois atténuée par rapport à celle des concentrations maximales simulées dans les eaux de ruissellement. Cela peut être expliqué par deux raisons principales : i) du fait de la différence d'intégration temporelle puisqu'il s'agit de concentration moyennes annuelles et non plus maximales horaires, et ii) de l'effet d'amortissement du transfert réactif lors de la traversée de la couche de surface de 30 cm d'épaisseur. La variabilité des concentrations moyennes simulées reste toutefois notable quand les molécules présentent une faible persistance.

Concernant les différences de comportement entre les molécules, comme pour les eaux de ruissellement, les concentrations simulées dans l'eau de percolation diminuent lorsque le Koc des MA augmente (Figure 4.11). L'adsorption accrue à la matrice solide entraîne un transfert et une mobilisation par l'eau plus difficile vers la profondeur du profil de sol. Les différences de quantités épandues (Tableau 4.6) expliquent à nouveau la dynamique intermoléculaire rencontrée, et notamment des concentrations simulées pour le S-métolachlore supérieures à celles de la mésotrione, à propriétés de DT50 et Koc similaires.



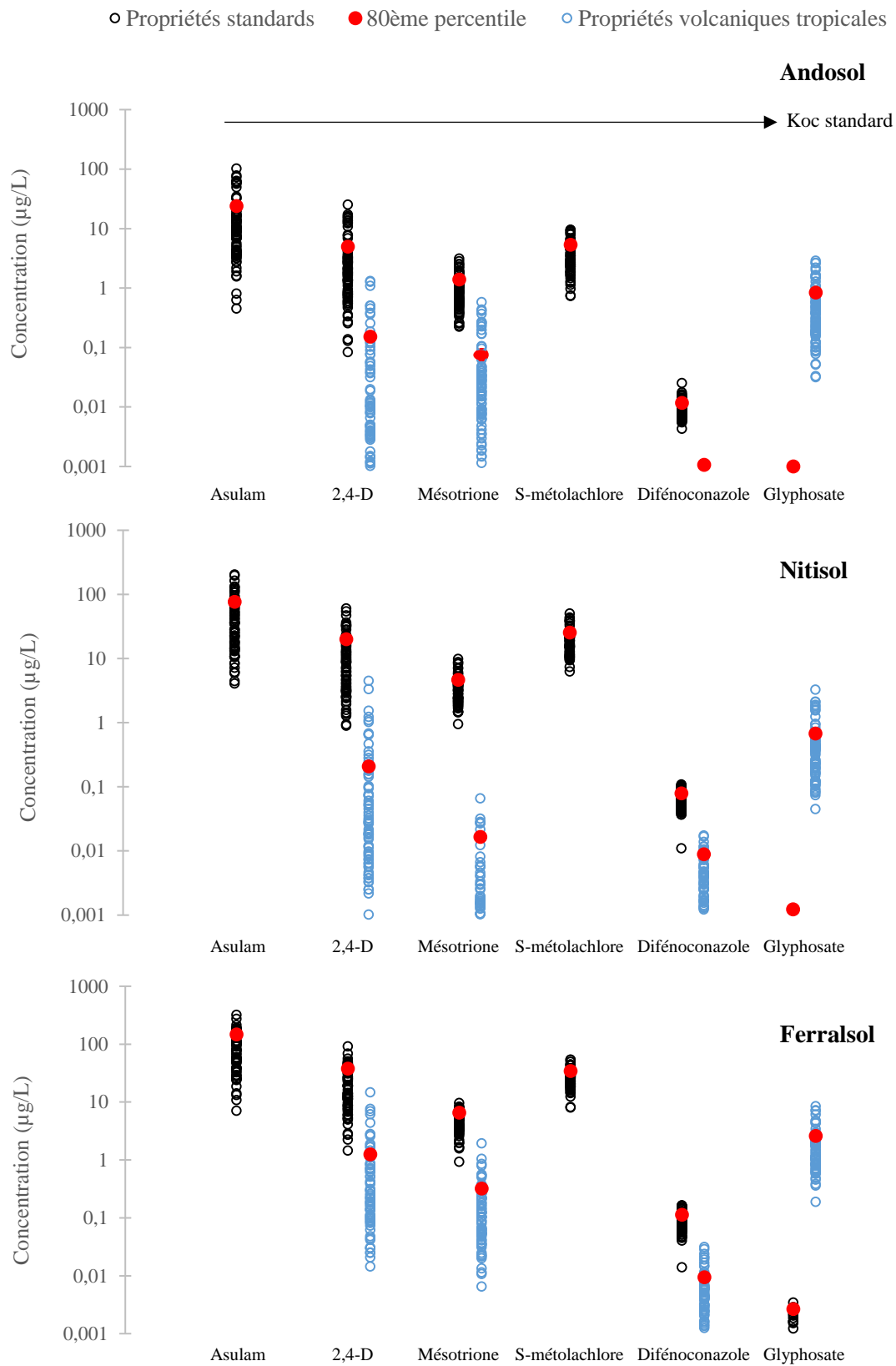


Figure 4.11. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 30 cm de profondeur et 80<sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides).

Comme pour le ruissellement, nous avons cherché à identifier les facteurs de variabilité des concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation. S'agissant de concentrations moyennes, leur variabilité est certainement plus multifactorielle que celle du ruissellement. Pour une première analyse de l'origine des concentrations moyennes, la figure 4.12 ci-après resitue le pic de concentration simulé dans l'eau de percolation au bas du profil de sol par rapport aux pertes en soluté des compartiments micro et macroporeux, basé sur l'exemple de deux MA contrastées, asulam et S-métolachlore, pour les trois sols de la toposéquence à l'échelle d'un cycle cultural de banane.

Comme déjà mis en évidence lors de l'analyse de cohérence fine du modèle parcellaire WATSFAR (cf. Annexe D), le transfert des pesticides vers le bas du profil de sol se fait principalement dans le compartiment macroporal du rang. La figure 4.12 représente donc uniquement les pertes en soluté sous le rang de banane. Le pic de concentration dans l'eau de percolation est toujours concomitant au pic de soluté survenant dans le compartiment macroporal. La dynamique des concentrations dans l'eau de percolation est donc guidée par le transfert de soluté ayant lieu dans la macroporosité du sol, quel que soit le substrat considéré.

Dû aux nombreux processus qui entrent en jeu au sein de la colonne de sol et à leur intensité plus marquée que pour le ruissellement (dégradation, adsorption, redistribution du soluté), il est plus difficile d'établir des relations simples et significatives entre les concentrations simulées dans l'eau de percolation et les indicateurs climatiques que pour le ruissellement. Une étude détaillée des conditions hydrodynamiques de chaque crue (durée, intensité) pourrait permettre de mieux appréhender la variabilité des concentrations de la percolation et donc des concentrations moyennes, mais cela n'a pas pu être entrepris dans le temps imparti de ce travail de thèse.

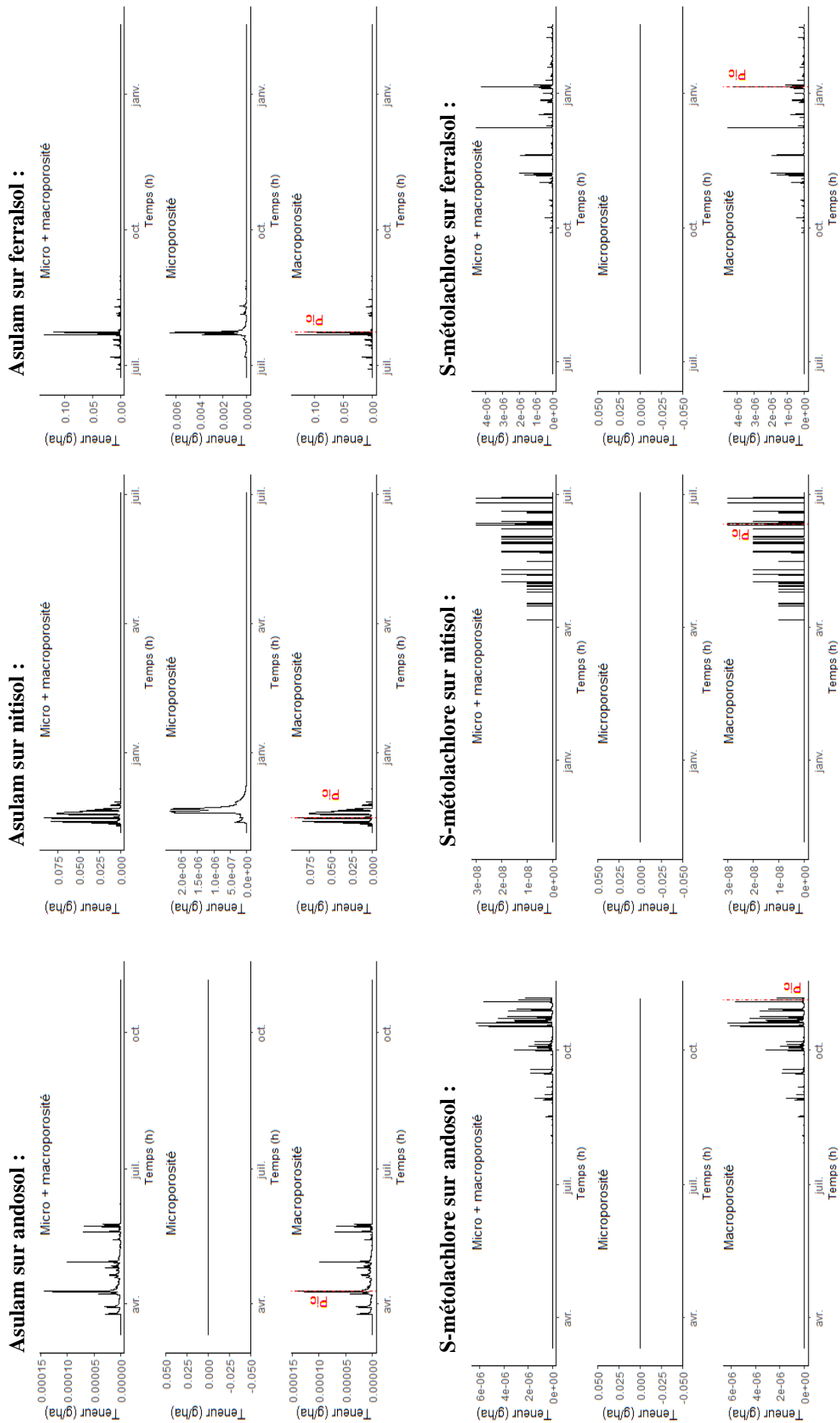


Figure 4.12. Position du pic de concentration dans l'eau de percolation par rapport aux pertes en soluté dans les compartiments micro et macroporeux du rang.

### III.2.2.ii. Performance de l'évaluation du risque de contamination des eaux de percolation

N.B. Les comparaisons qui suivent entre concentrations simulées et observées ne concernent que l'andosol GV, le nitisol MV et le ferralsol FB. En effet, aucune mesure de concentration dans l'eau de percolation n'a pu être réalisée sur l'andosol NS.

- **Réalisme des flux de percolation simulés par TROPHY**

Afin de juger de la pertinence des simulations en termes de concentrations estimées, les flux d'eau de percolation simulés à 30 cm de profondeur sont comparés à la percolation mesurée sur les parcelles expérimentales (Figure 4.13). Chaque point correspond à la percolation cumulée sur les deux mois suivant l'épandage des PP. Dans la totalité des cas, la percolation mesurée sur les parcelles guadeloupéennes est comprise dans la gamme de variation des flux de percolation simulés. Cela conforte la cohérence, au plan de la percolation, des propriétés hydrodynamiques au sein de la colonne de sol des scénarios, préalablement calibrées à partir d'expérimentations de percolation sur colonne de sol non remaniée au laboratoire. Les concentrations en PP simulées et expérimentales associées aux flux de percolation peuvent donc être objectivement comparées.

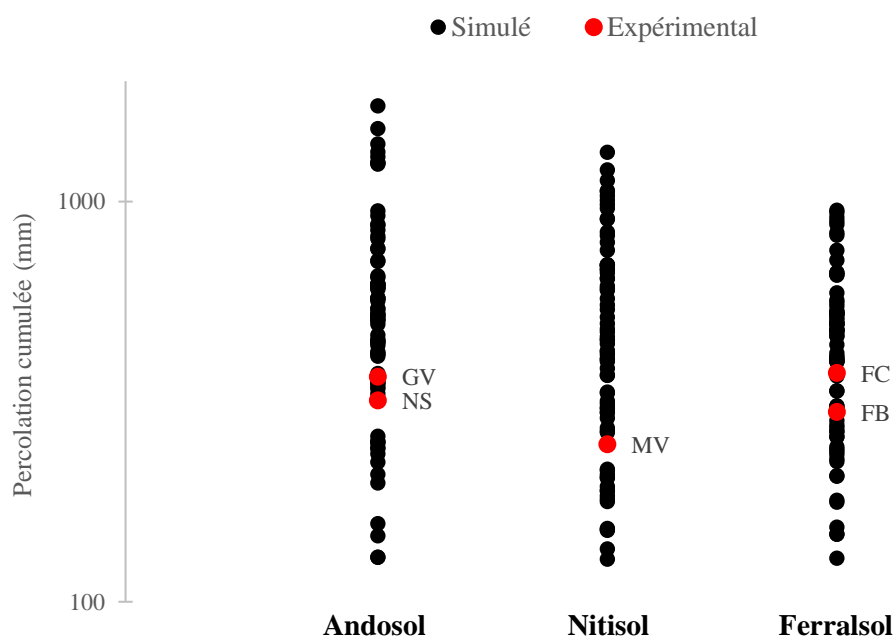


Figure 4.13. Comparaison des flux de percolation simulés à 30 cm de profondeur aux flux correspondant mesurés sur les parcelles expérimentales.

- **Performance des concentrations simulées dans les eaux de percolation**

**i) Selon les MA**

La comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées aux concentrations mesurées sur les parcelles guadeloupéennes, illustrée sur la figure 4.14, permet de juger du caractère protecteur de l’outil d’évaluation TROPHY vis-à-vis du risque de contamination des eaux. Afin de pouvoir être considéré comme protecteur, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées doit être supérieur aux concentrations expérimentales.

En considérant l’ensemble des simulations réalisées avec les propriétés standards, le caractère protecteur des simulations est de 56 % (Tableau 4.10). En faisant abstraction du cas du glyphosate qui n’est jamais protecteur, les cinq autres MA possèdent le même pourcentage de protection.

*Tableau 4.10. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de percolation à 30 cm de profondeur pour chaque MA et chaque sol.*

MA	Propriétés standards				Propriétés volcaniques tropicales			
	A <sup>1</sup>	N	F	Total	A	N	F	Total
<b>2,4-D</b>	0	100	100	66,7	0	0	100	33,3
<b>Difénoconazole</b>	0	100	100	66,7	0	100	0	33,3
<b>Glyphosate</b>	0	0	0	0	100	100	100	100
<b>Mésotrione</b>	0	100	100	66,7	0	100	100	66,7
<b>Sous-total</b>	0	75	75	50	25	75	75	58
<b>Asulam</b>	0	100	100	66,7				
<b>S-métolachlore</b>	0	100	100	66,7				
<b>Toutes molécules</b>	0	83,3	83,3	56				

<sup>1</sup>A = andosol, N = nitisol, F = ferralsol

Pour les molécules ayant pu être à la fois simulées en conditions standards et volcaniques tropicales, l’utilisation des propriétés spécifiques au milieu entraîne une légère augmentation de la protection, qui passe de 50 % à 58 % (Tableau 4.10). La forte diminution de la sorption du glyphosate entraîne une mobilité accrue de cette MA vers la profondeur du profil de sol et par conséquent des concentrations simulées nettement supérieures au contexte tempéré. Le modèle devient alors protecteur pour les trois scénarios testés. Cela confirme à nouveau qu’il s’agit de la MA pour laquelle les propriétés standards sont les moins bien adaptées à une utilisation en contexte volcanique tropical. A l’inverse, la dégradation

simulée plus rapide de la difénoconazole et la sorption renforcée du 2,4-D entraînent une perte de protection sur ferralsol et nitisol respectivement. Les écarts rencontrés entre les percentiles simulés avec les deux catégories de propriétés physico-chimiques sont plus marqués que pour les eaux de ruissellement. Ceci s'explique par les temps caractéristiques de transfert réactif et la masse de sol concernée bien plus importants dans le cas de la percolation.

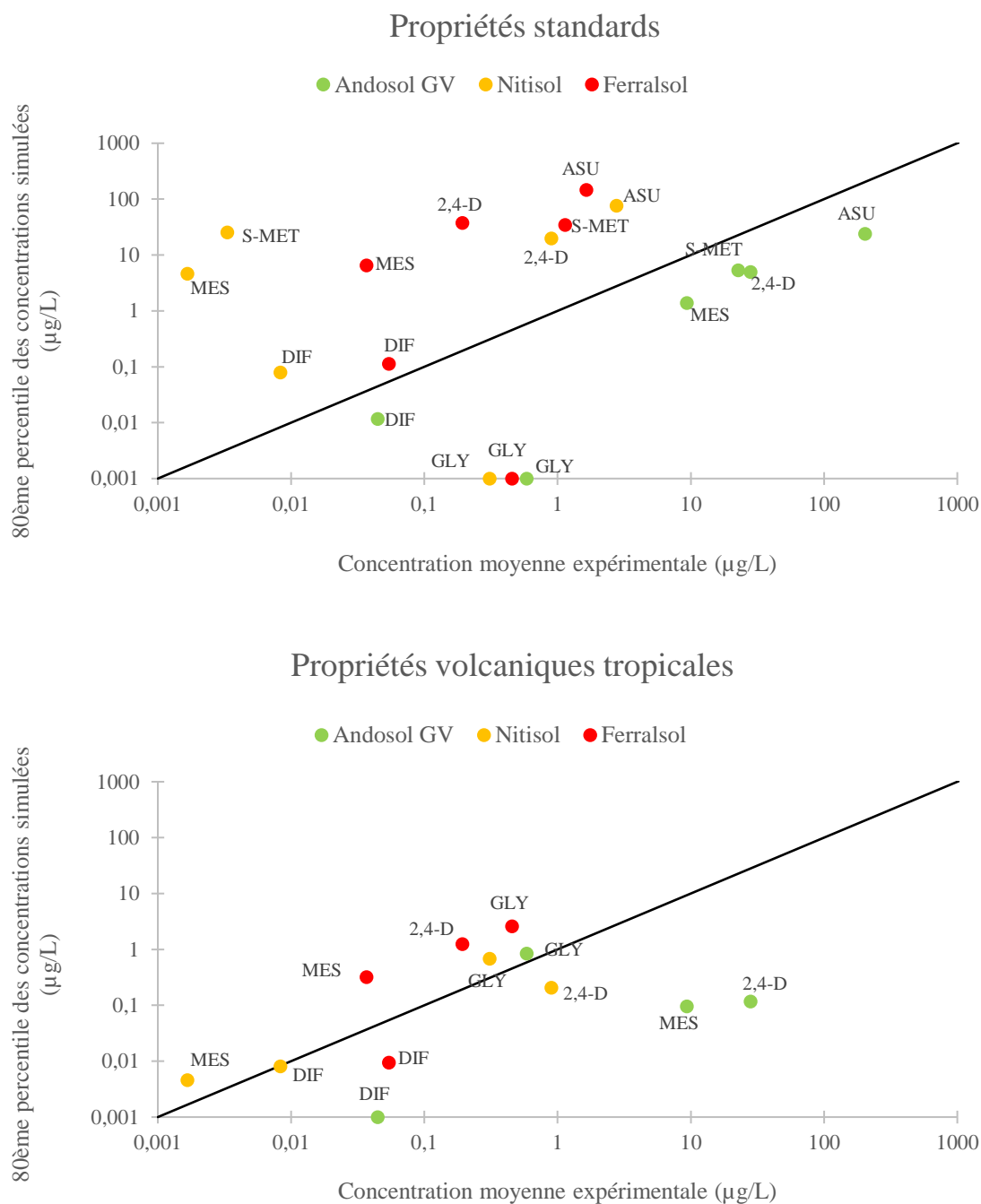


Figure 4.14. Comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes simulées dans les eaux de percolation à 30 cm de profondeur aux concentrations expérimentales.

A l'exclusion du scénario andosol, un rapprochement est observé entre concentrations simulées et mesurées dans la majorité des cas (à l'exception de la difénoconazole sur ferralsol) lors de l'utilisation des propriétés des molécules spécifiques au milieu d'étude. Cela confirme que l'utilisation des propriétés des molécules spécifiques relatives aux sols volcaniques tropicaux confère plus de réalisme aux simulations en termes de surestimation ou sous-estimation du risque de contamination.

## **ii) Selon les sols**

Si on exclut l'andosol pour lequel le modèle n'est pas du tout protecteur, le pourcentage de protection augmente à 83 % avec l'utilisation des propriétés standards et à 75 % avec l'utilisation des propriétés spécifiques au milieu, montrant qu'il y a bien une défaillance du modèle uniquement sur ce substrat-là.

L'écart rencontré entre les concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation et les concentrations mesurées sur l'andosol GV peut être expliqué par la mauvaise adéquation entre les propriétés pédologiques et hydrodynamiques fixées dans le scénario andosol et les propriétés réelles de l'andosol vitrique GV. L'inadéquation concerne les propriétés pédologiques et hydrodynamiques intrinsèques du scénario andosol utilisées dans TROPHY, calibrées à partir d'une expérimentation de percolation sur colonne de sol non remaniée issue de la parcelle Espérance-Haut de la station expérimentale de Neufchâteau (CIRAD, Basse-Terre, Guadeloupe). En effet, cette parcelle est établie sur un andosol dont les principales caractéristiques se rapprochent de celles d'un andosol silandique tel que NS et non d'un andosol vitrique comme GV, dont la teneur en carbone organique est presque trois fois inférieure (Tableau 1.6). Les mesures de conductivité hydraulique à saturation réalisées sur la parcelle GV (Ponchant et al., 2020) révèlent une conductivité proche de celle du scénario ferralsol et non du scénario andosol. De ce fait, en testant la combinaison du climat associé au scénario andosol et les propriétés hydrodynamiques du ferralsol, et en gardant invariantes les autres propriétés du scénario andosol, le pourcentage de protection est nettement amélioré (Figure 4.15), passant de 0 à 50 % avec l'utilisation des propriétés standards. Dans les cas restant non protecteurs, les concentrations simulées se rapprochent nettement des observations.

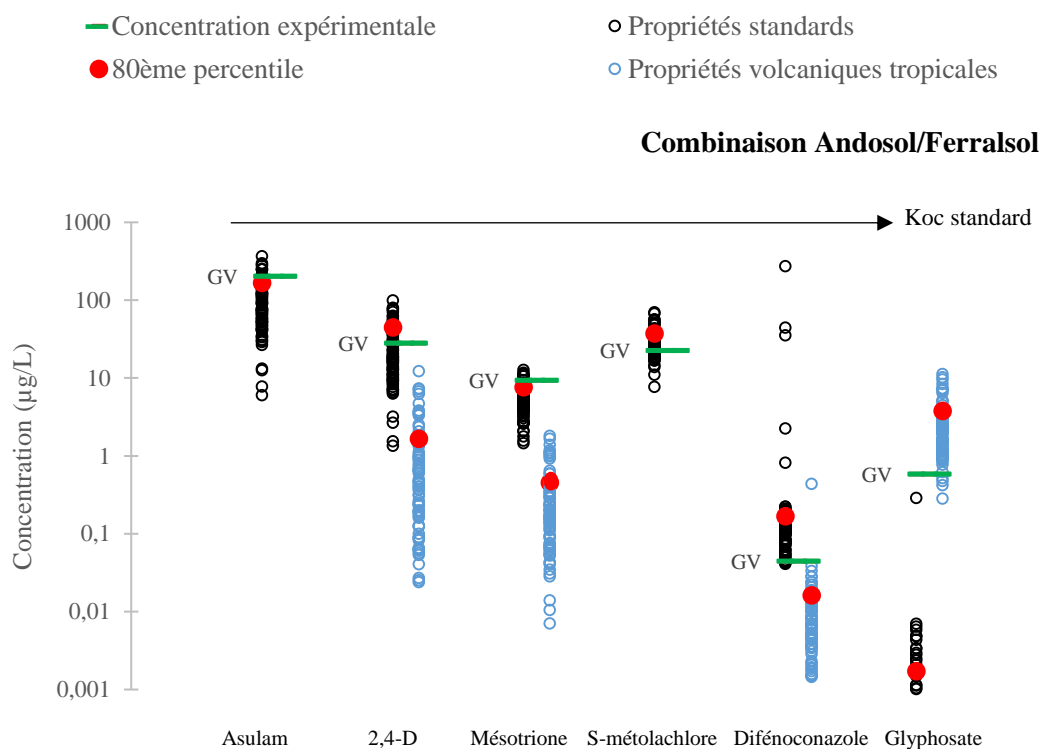


Figure 4.15. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 30 cm de profondeur et comparaison aux concentrations expérimentales après combinaison des scénarios andosol et ferralsol.

A partir des connaissances du terrain, il semblerait donc judicieux de définir deux scénarios pour l'agriculture sur andosol, qui est un substrat à la structure complexe et variable même à courte échelle spatiale et divisible en plusieurs sous-classes, confirmé par les caractéristiques bien différentes des parcelles NS et GV : i) un scénario en conservant les propriétés pédologiques et hydrodynamiques actuelles qui se rapprochent de celles de l'andosol silandique NS, en envisageant d'introduire une couche de quelques centimètres moins perméable à la surface du sol, afin de considérer l'impact des travaux agricoles et une situation de ruissellement intensifié, et ii) un scénario se rapprochant de la configuration de l'andosol vitrique, guidé par la parcelle GV, dont les propriétés hydrodynamiques se rapprocheraient de celle du ferralsol.

En conclusion, à l'exclusion du scénario andosol qui nécessite une amélioration, le pourcentage moyen de protection de l'outil TROPHY vis-à-vis des eaux de percolation à 30 cm de profondeur est de 79 % donc quasiment égal à l'objectif de 80 % fixé par le percentile climatique, prouvant la robustesse de TROPHY vis-à-vis de l'évaluation du risque de contamination des eaux de percolation. On peut noter aussi le meilleur réalisme des simulations du risque de contamination des eaux par le glyphosate lorsque les propriétés spécifiques de cette molécule sur les sols volcaniques sont considérées.



### **III.2.3. Les eaux de rivière**

La figure 4.16 représente les concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau. Pour rappel, cette masse d'eau réceptrice est composée d'une section de rivière de 100 m, alimentée à l'amont par les flux souterrains et de ruissellement d'un bassin versant de 100 ha traité par la MA considérée sur 20 % de sa surface, et par les flux simulés par WATSFAR à l'échelle parcellaire, à savoir les flux souterrains, de ruissellement et de dérive d'une parcelle d'un hectare traitée entièrement par la même molécule. Les caractéristiques des sols et le scénario agropédoclimatique sont considérés identiques et homogènes sur le bassin et la parcelle. Le temps de transfert des solutés percolés au sein du BV amont vers la masse d'eau est considéré comme instantané et l'ensemble des flux de percolation des sols atteignent l'exutoire du bassin par écoulement souterrain. Les différents éléments de la figure 4.16 ont la même signification que précédemment.

#### **III.2.3.i. Variabilité inter-cycle des concentrations simulées dans les eaux de rivière**

Bien qu'une comparaison directe soit à interpréter avec précaution car les conditions de simulation ne sont pas identiques en termes de périodes de simulation, on observe comme attendu, du fait de l'effet de dilution, que les concentrations simulées dans les eaux de rivière à l'échelle du bassin versant sont inférieures aux concentrations simulées à la fois dans l'eau de ruissellement et dans la percolation à un mètre de profondeur à l'échelle parcellaire (cf. Figure 4.18). Les scénarios andosol et ferralsol estiment des risques de contamination des masses d'eau inférieurs à ceux du scénario nitisol. Ainsi, les 80<sup>ème</sup> percentiles simulés sont globalement égaux ou inférieurs à 0,01  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour les scénarios andosol et ferralsol, sauf pour l'asulam sur ferralsol, tandis que sur le scénario nitisol, les 80<sup>ème</sup> percentiles sont plutôt égaux ou légèrement supérieurs à 0,01  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les différences de concentrations entre molécules, ou entre propriétés standards et propriétés volcaniques tropicales, suivent les mêmes logiques que pour les eaux de percolation et de ruissellement, puisque la masse d'eau est un mélange de ces eaux. Enfin, à l'instar des autres compartiments aquatiques étudiés précédemment, la variabilité inter-cycle des concentrations simulées dans la masse d'eau est importante (Figure 4.16), de deux à plusieurs ordres de grandeur, montrant à nouveau l'impact significatif de la variabilité climatique inter-cycle sur le devenir des PP, quelle que soit l'échelle spatiale considérée.

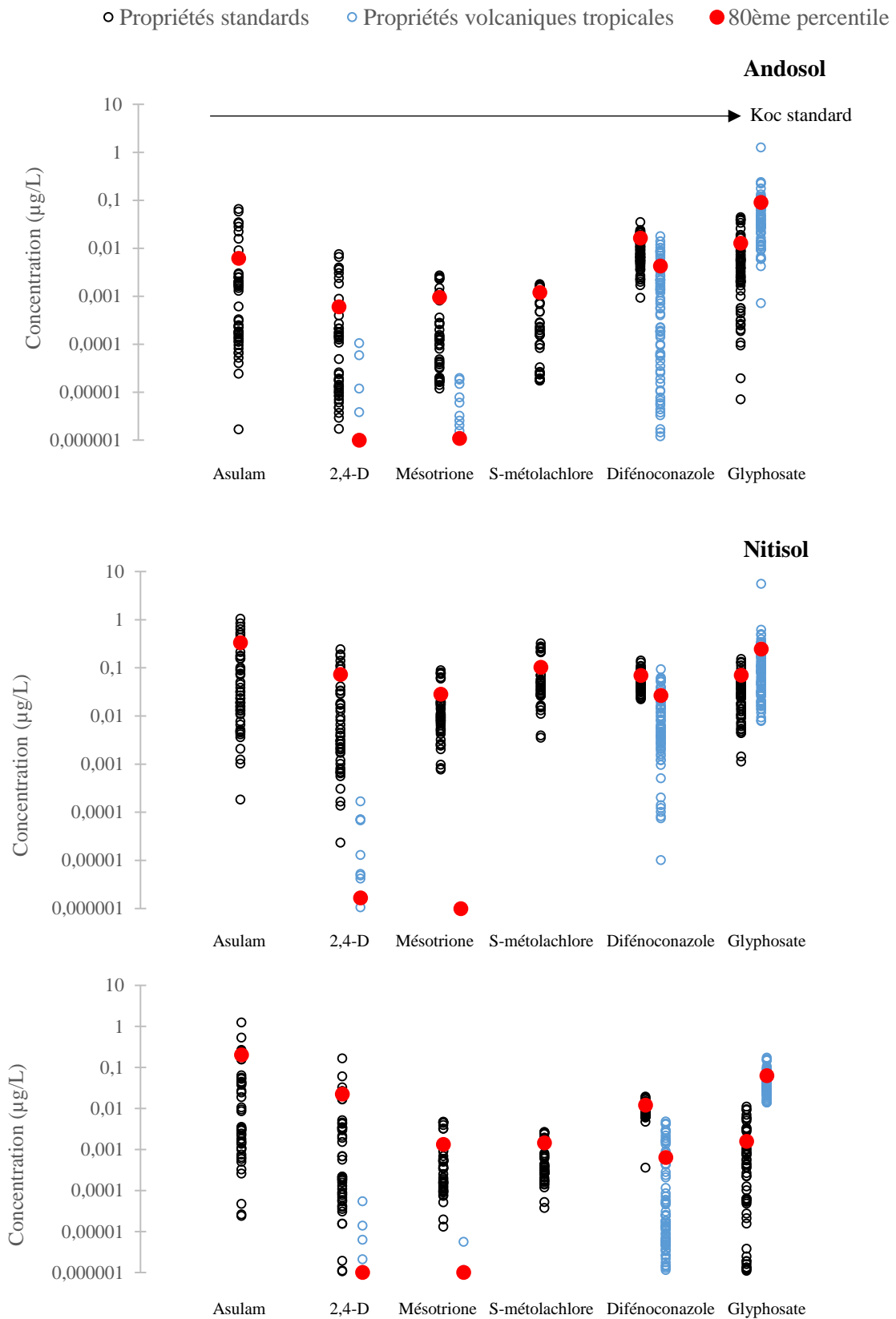


Figure 4.16. Concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau et 80<sup>ème</sup> percentile associé, avec DT50 et Koc standards (ronds noirs vides) et volcaniques tropicaux (ronds bleus vides).

### **III.2.3.ii. Performance de l'évaluation du risque de contamination des eaux de rivière**

- **Performance des concentrations moyennes simulées dans les eaux de rivière**

- i) Selon les MA**

La comparaison des 80<sup>ème</sup> percentiles des concentrations simulées aux concentrations mesurées sur les deux rivières Pérou et Pères au sein de l'observatoire OPALE est illustrée sur la figure 4.17 et permet de juger du caractère protecteur de l'outil d'évaluation TROPHY vis-à-vis du risque de contamination des eaux de surface. Compte tenu de la forte incertitude associée aux mesures de concentrations en rivière, souvent situées en-dessous de la LD, afin de pouvoir être considéré comme protecteur, le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées doit être à minima compris ou supérieur à la gamme de variation des concentrations expérimentales.

En considérant l'ensemble des simulations réalisées avec les propriétés standards, le caractère protecteur des simulations est de 78 % (Tableau 4.11). A nouveau, le glyphosate présente le plus faible taux de protection, expliqué par le Koc standard significativement différent de son homologue volcanique tropical.

Pour les molécules ayant pu être à la fois simulées en conditions standards et volcaniques tropicales, l'utilisation des propriétés spécifiques au milieu entraîne une diminution de la protection, qui passe de 75 % à 46 %. Pour le 2,4-D et la mésotrione, les concentrations simulées avec les propriétés tropicales sont significativement plus faibles que celles simulées avec les propriétés standards. La diminution de la persistance et l'augmentation de la sorption pour le 2,4-D et la mésotrione en milieu volcanique tropical, associées à l'effet de dilution des concentrations dans la masse d'eau, exacerbent la diminution du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées. Le modèle qui était protecteur avec l'utilisation des propriétés standards ne l'est plus. A nouveau, le comportement inverse est observé pour le glyphosate. L'adsorption bien plus faible en contexte volcanique tropical entraîne un transfert plus facile vers la phase dissoute et par conséquent des concentrations simulées supérieures au contexte tempéré.

Sur la base des simulations actuelles, l'utilisation des propriétés spécifiques au milieu ne permet donc pas d'améliorer la protection du modèle vis-à-vis de la masse d'eau. La constitution des scénarios agropédoclimatiques, prenant en compte les principales caractéristiques du milieu volcanique tropical, ainsi que le développement d'un modèle de transfert spécifique semblent donc suffire à la réalisation de l'évaluation du risque avec utilisation des propriétés standards.

Tableau 4.11. Pourcentage de protection du modèle vis-à-vis des eaux de surface pour chaque MA et chaque sol.

MA	Propriétés standards				Propriétés volcaniques tropicales			
	A <sup>1</sup>	N	F	Total	A	N	F	Total
<b>2,4-D</b>	0	100	100	66,7	0	0	0	0
<b>Difénoconazole</b>	100	100	100	100	100	100	50	83,3
<b>Glyphosate</b>	0	100	0	33,3	100	100	100	100
<b>Mésotrione</b>	100	100	100	100	0	0	0	0
<b>Sous-total</b>	50	100	75	75	50	50	37,5	46
<b>Asulam</b>	100	100	100	100				
<b>S-métolachlore</b>	50	100	50	66,7				
<b>Toutes molécules</b>	58,3	100	75	78				

<sup>1</sup>A = andosol, N = nitisol, F = ferralsol

## ii) Selon les sols

L'extension de l'échelle spatiale exacerbe les différences de concentrations entre sols. L'andosol présente les concentrations les plus faibles dans la masse d'eau. Cette différence entre l'andosol et les autres substrats n'était pas apparue de façon aussi nette à l'échelle parcellaire. Elle est certainement liée à la teneur en CO des deux horizons de sol du scénario andosol, qui est significativement plus élevée que pour les deux autres sols. Cette teneur élevée entraîne des Kd d'un ordre de grandeur supérieurs sur andosol que sur nitisol, et trois fois supérieurs au ferralsol. Par conséquent, le transfert vers la phase dissoute est plus difficile. L'effet d'un Kd supérieur est logiquement plus marqué dans le cas des simulations de contamination des eaux de percolation à un mètre de profondeur, utilisées pour les simulations de la contamination des rivières, que dans le cas des eaux de percolation à 30 cm examinées à l'échelle parcellaire. En effet, le volume de sol susceptible d'adsorber les molécules est plus grand dans le premier cas. Une étude menée par ailleurs sur le modèle WATSFAR montre que le coefficient de sorption est un paramètre particulièrement influant sur les concentrations retrouvées dans les eaux et conforte donc l'impact significatif du coefficient de sorption sur les concentrations.

Le scénario andosol apparaît donc comme le moins protecteur vis-à-vis des eaux de rivière. Comme identifié en section III.2.2, il était déjà non protecteur vis-à-vis des eaux de percolation à l'échelle

parcellaire. Il semble donc cohérent que ce soit également le scénario le moins protecteur à l'échelle de la masse d'eau.

En termes de sol, le scénario nitisol possèdent à la fois la plus forte protection vis-à-vis des eaux de percolation à 30 cm de profondeur et des eaux de rivière. Le scénario nitisol étant systématiquement le plus conservateur, il pourrait être utilisé en priorité lors de l'évaluation du risque.

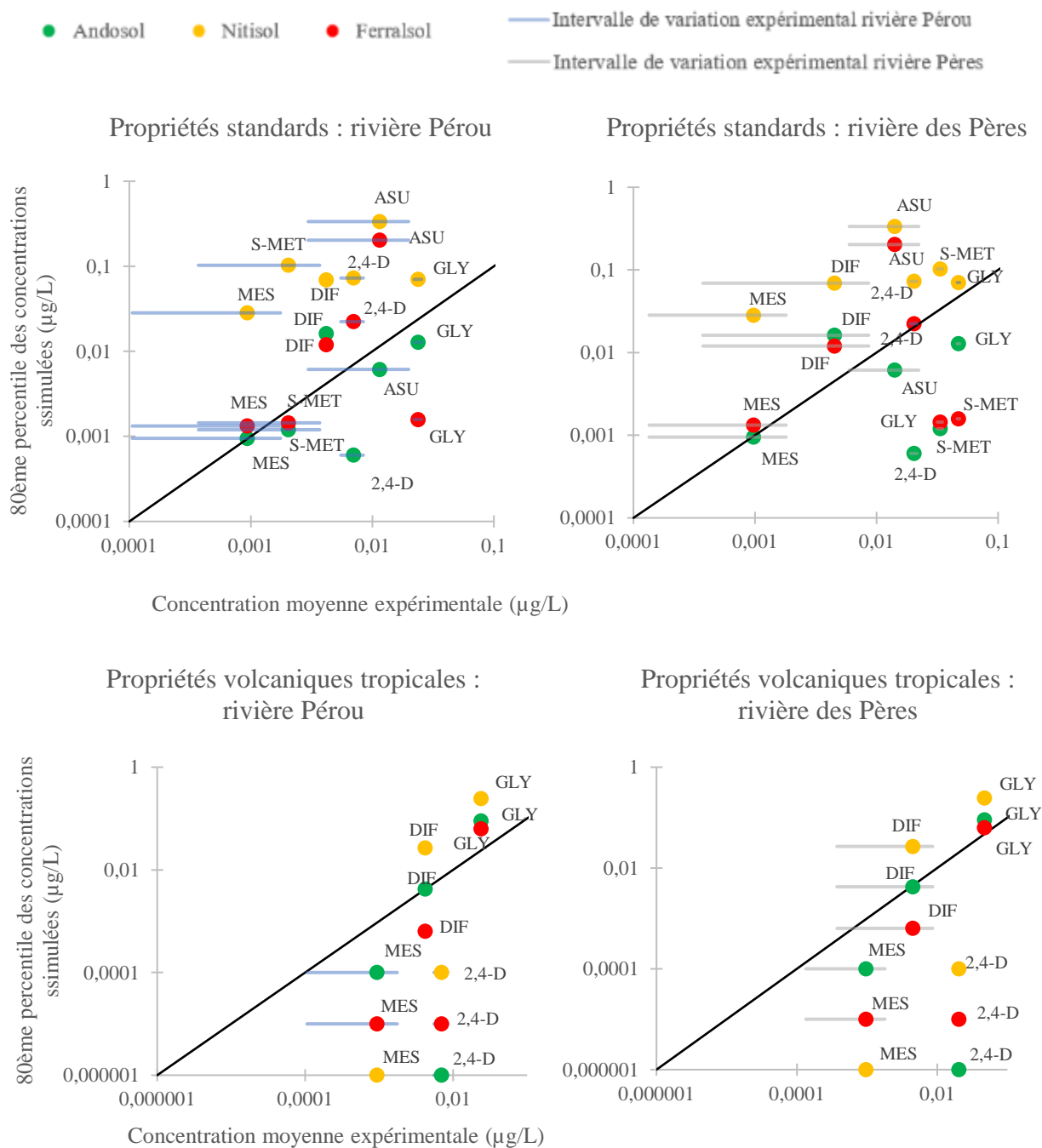


Figure 4.17. Comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes annuelles simulées dans la masse d'eau aux concentrations moyennes observées de 2016 à 2019 sur les rivières Pérou et Pères.

- **Limites de l'évaluation de performance de TROPHY vis-à-vis de l'estimation du risque de contamination des eaux de rivière**

Les résultats de l'évaluation de l'outil TROPHY à l'échelle des eaux de rivière doivent être considérés, à ce stade, comme très préliminaires en raison de limites existantes en termes de paramétrage actuel de TROPHY, de signification des données observées de contamination en rivière et d'adéquation entre les scénarios agropédoclimatiques simulés et la réalité agropédoclimatique des BV instrumentés.

- i) Limites des simulations effectuées avec TROPHY :

- Actuellement, les simulations ont été effectuées sans prendre en compte le processus de dérive comme source de contamination de la masse d'eau en raison d'une absence de données disponibles permettant d'estimer l'intensité de la dérive dans le cas des cultures de banane et de canne à sucre. Or, il peut être supposé qu'a priori la contribution de la dérive à la contamination estimée des eaux peut être significative et ainsi augmenter fortement les 80<sup>ème</sup> percentiles simulés.

- Les simulations reposent sur une extrapolation du potentiel de dégradation et de sorption des molécules des horizons de surface à l'ensemble du profil de sol jusqu'à un mètre de profondeur. Un facteur de réduction de la vitesse de dégradation de 50 % est appliqué dans le deuxième horizon des sols des scénarios, afin de prendre en compte la diminution de l'activité microbienne avec la profondeur, principal moteur de la dégradation. Cependant, ce facteur repris des approches FOCUS n'a jamais été calibré. De surcroît, le second horizon observé sur les sols des scénarios a été considéré se prolonger en profondeur, ce qui implique que la vitesse de dégradation mais aussi la teneur en carbone organique de cet horizon, et donc la capacité de sorption, sont conservées constantes jusqu'à un mètre. Or, il est généralement admis que les couches profondes du sol présentent une teneur en matière organique et des populations microbiennes bien inférieures à celles des horizons de surface. Par conséquent, le modèle surestime probablement les processus de dégradation et de sorption qui influent sur les concentrations simulées à un mètre et utilisées pour estimer les concentrations dans la rivière. Cela aboutit probablement aussi à une sous-estimation des concentrations simulées. Une analyse de sensibilité du modèle à cet égard serait nécessaire.

Si ces sous-estimations potentielles étaient corrigées, toutes les concentrations simulées par TROPHY seraient augmentées. Ainsi, les simulations avec les propriétés volcaniques tropicales seraient susceptibles de se rapprocher de l'objectif de 80 % de protection recherché, et les simulations avec les propriétés standards pourraient alors dépasser ce seuil de protection au lieu d'en être proche. Notons que les limites évoquées n'affectent pas les comparaisons effectuées avec les données parcellaires (eaux de ruissellement

et percolation à 30 cm) puisque ces dernières ont été obtenues dans des conditions de pulvérisation sans dérive et pour des profondeurs de sol correspondant aux horizons de surface bien caractérisés.

ii) Limites des données moyennes hebdomadaires de contamination observées en rivière :

- Pour 4 des molécules étudiées, à savoir l'asulam, la difénoconazole, la mésotrione et le S-métolachlore, le nombre de concentrations mesurées supérieures à la LD au cours de la période d'observation a été inférieur à 95 %. Les moyennes calculées des concentrations observées reposent donc pour ces molécules sur quelques valeurs exceptionnelles au-dessus de la LQ. On peut donc s'interroger sur la signification de ces moyennes calculées, qui ne représentent pas le processus moyen de contamination. Notamment, on peut se demander si les valeurs dépassant la limite de quantification représentent des processus exceptionnels, tels que des pollutions ponctuelles non représentées par TROPHY, ou sont effectivement des queues de distribution des concentrations issues du processus de pollution diffuse dont on cherche à déterminer le risque par les simulations menées avec TROPHY.

iii) Limites des scénarios utilisés pour la simulation des contaminations en rivière :

- Les deux bassins versants instrumentés en Guadeloupe sont uniquement établis sur andosols et nitisols (cf. Figure 1.12). La comparaison réalisée ici des concentrations simulées dans la masse d'eau pour le ferralsol aux concentrations expérimentales est donc à considérer avec précaution. Afin de procéder à une évaluation de TROPHY plus fiable sur ce sol, il faudrait donc à termes instrumenter un bassin versant majoritairement établi sur ferralsol en Guadeloupe.

- Le bassin versant de la rivière Pérou est plus représentatif de l'agriculture menée sur l'île de Basse-Terre, avec une forte occupation du sol par la forêt tropicale humide en amont du BV et les zones de cultures situées en aval du BV. Au contraire, la forte occupation par les terres agricoles du BV de la rivière des Pères engendre une pression phytosanitaire particulièrement forte. Les concentrations les plus élevées, mesurées à l'exutoire du bassin versant de la rivière des Pères, ne sont donc pas représentatives des conditions moyennes de contamination des eaux de Basse-Terre. Pour autant, la démarche TROPHY doit viser aussi à une estimation du risque qui soit protectrice pour ce type de bassin.

- A partir de la connaissance des quantités annuelles estimées de pesticides appliqués sur la période de suivi des deux BV et des doses recommandées, il est possible de recalculer une surface de culture spécifique pour la banane et la canne à sucre sur les BV. Considérer un bassin versant amont traité sur 20 % de sa surface correspond alors à un risque maximal de contamination car les surfaces occupées par les cultures sont inférieures, particulièrement pour les herbicides utilisés sur la culture de canne.

### III.3. Classement des molécules et sols étudiés en termes de risque de dépassement des normes

Les simulations opérées avec les scénarios implémentés dans TROPHY sont ici analysées dans le cadre réglementaire d'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines et de surface pour l'examen des autorisations de mise sur le marché des molécules. Il s'agit d'une analyse théorique pour mesurer l'impact potentiel des estimations actuelles faites par TROPHY. Cette analyse ne se veut en rien prescriptive et ne doit pas être vue comme telle car les questions et limites évoquées précédemment montrent que d'autres travaux d'évaluation et d'ajustement de l'approche TROPHY sont encore nécessaires avant que cet outil ne puisse être utilisé à des fins d'évaluation opérationnelle.

#### III.3.1. Eaux souterraines

Afin d'être considérée comme homologable, une MA doit présenter un 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations moyennes en PP simulées dans l'eau de percolation à un mètre de profondeur inférieur à la norme en vigueur de l'eau potable de 0,1 µg.L<sup>-1</sup> par pesticide.

- **Evaluation avec les propriétés standards**

Les deux MA aux Koc les plus élevés, à savoir glyphosate et difénoconazole, possèdent des concentrations simulées à un mètre de profondeur inférieures à la norme en vigueur, avec l'utilisation des propriétés physico-chimiques standards pour l'ensemble des trois sols (Figure 4.18). Ces MA particulièrement adsorbées à la phase solide présentent un fort risque de contamination pour le sol mais un transfert limité vers les compartiments aquatiques, bien que le processus d'adsorption non totalement réversible mis en évidence au laboratoire puisse entraîner un relargage *a posteriori* des PP et par conséquent une contamination différée des compartiments aquatiques.

Au contraire, les molécules les plus mobiles (asulam, 2,4-D, mésotrione et S-métolachlore) possèdent toutes un 80<sup>ème</sup> percentile supérieur à la norme en vigueur lors de l'utilisation des propriétés standards pour les trois sols. Trois de ces MA, 2,4-D, mésotrione et S-métolachlore sont actuellement homologuées en France. L'asulam est interdit depuis 2012, bien que des dérogations annuelles soient délivrées dans les DROM pour le traitement des parcelles de canne à sucre. L'application de TROPHY avec la méthodologie standard entraînerait donc une revisite des autorisations de mise sur le marché des PP en contexte volcanique tropical.



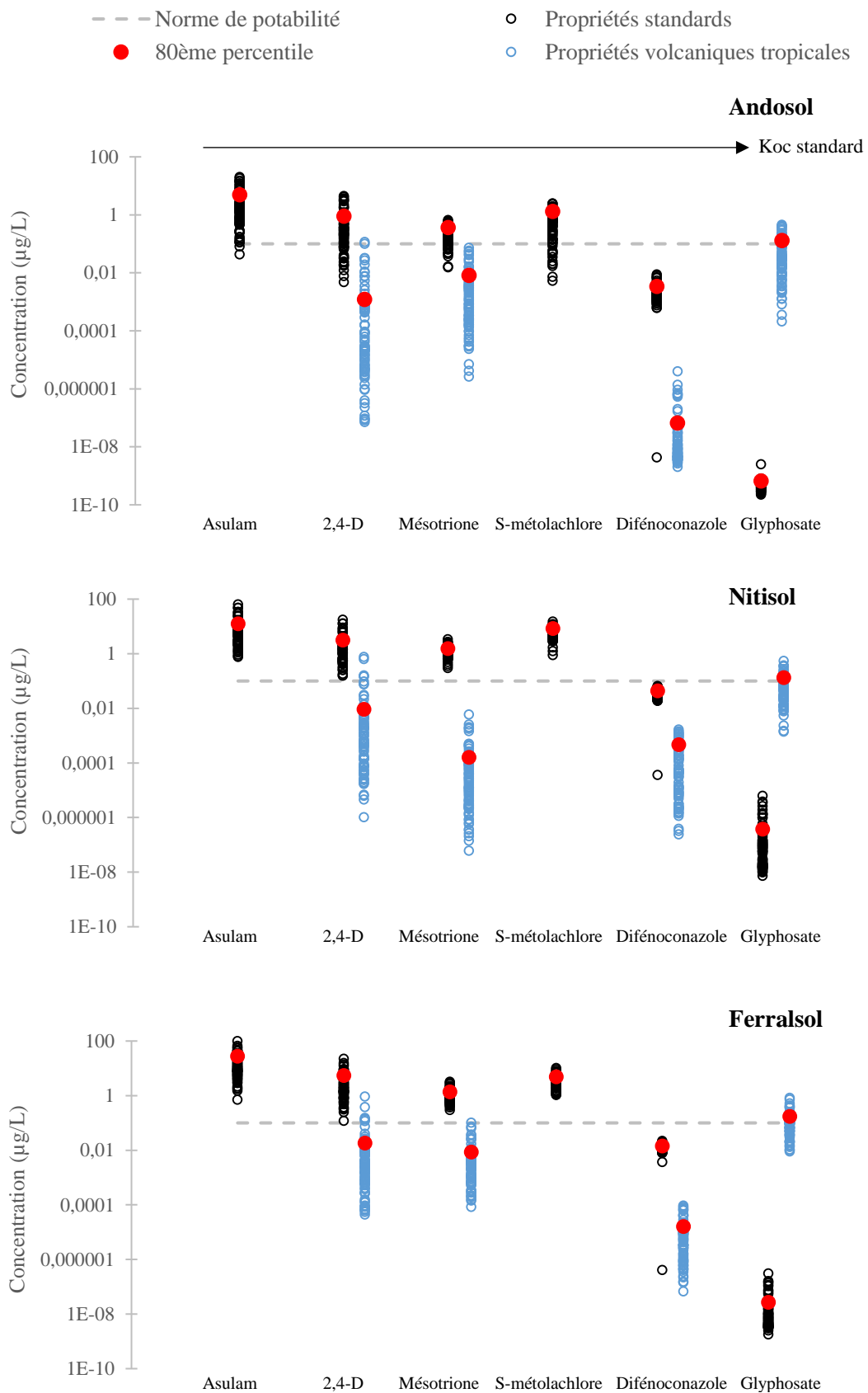


Figure 4.18. Concentrations moyennes simulées dans l'eau de percolation à 1 m de profondeur.

- **Evaluation avec les propriétés volcaniques tropicales**

L'utilisation des propriétés physico-chimiques volcaniques tropicales entraîne un dépassement de la norme pour le glyphosate, qui voit sa sorption drastiquement réduite comparativement à l'utilisation des propriétés standards. Au contraire, les 80<sup>ème</sup> percentiles des concentrations simulées sont alors inférieurs à la norme de potabilité pour le 2,4-D et la mésotrione, notamment grâce une dégradation dans le milieu plus rapide, bien que les DT50 déterminées soient des DT50 de dissipation et non de dégradation stricte. L'utilisation des propriétés spécifiques permet donc de respecter les usages actuellement autorisés mais nécessiterait la détermination des propriétés des MA spécifiquement dans le milieu d'étude préalablement à l'évaluation du risque.

### III.3.2. Eaux de surface

Afin d'être considérée comme homologable vis-à-vis des eaux de surface, une MA doit présenter un 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales horaires annuelles en PP simulées dans la masse d'eau, et non plus moyennes, inférieur à la PNEC de la molécule (Figure 4.19).

- **Evaluation avec les propriétés standards**

L'asulam, qui est la MA la plus mobile, et la mésotrione possèdent des concentrations simulées supérieures à la norme en vigueur pour les scénarios nitisol et ferralsol, ainsi que la difénoconazole sur andosol et nitisol et le S-métolachlore sur nitisol. Ces MA présentent donc un risque de dépassement de la norme dans les eaux superficielles. Deux de ces MA (mésotrione et difénoconazole) sont actuellement homologuées en France, l'asulam sur dérogation et le S-métolachlore interdit depuis 2019 uniquement. Les autorisations d'utilisation de ces MA en agriculture tropicale sont donc à considérer avec précaution en considérant leurs propriétés standards.

- **Evaluation avec les propriétés volcaniques tropicales**

Hormis pour la difénoconazole sur nitisol, l'utilisation des propriétés des molécules déterminées sur les sols volcaniques tropicaux ne montre pas de dépassement de la PNEC.

La confrontation des résultats de simulation obtenus ici avec les normes en vigueur indique que le choix entre les propriétés standards ou spécifiques aux sols volcaniques tropicaux n'est pas anodin car il peut changer la perception du risque de contamination au regard des normes en vigueur.

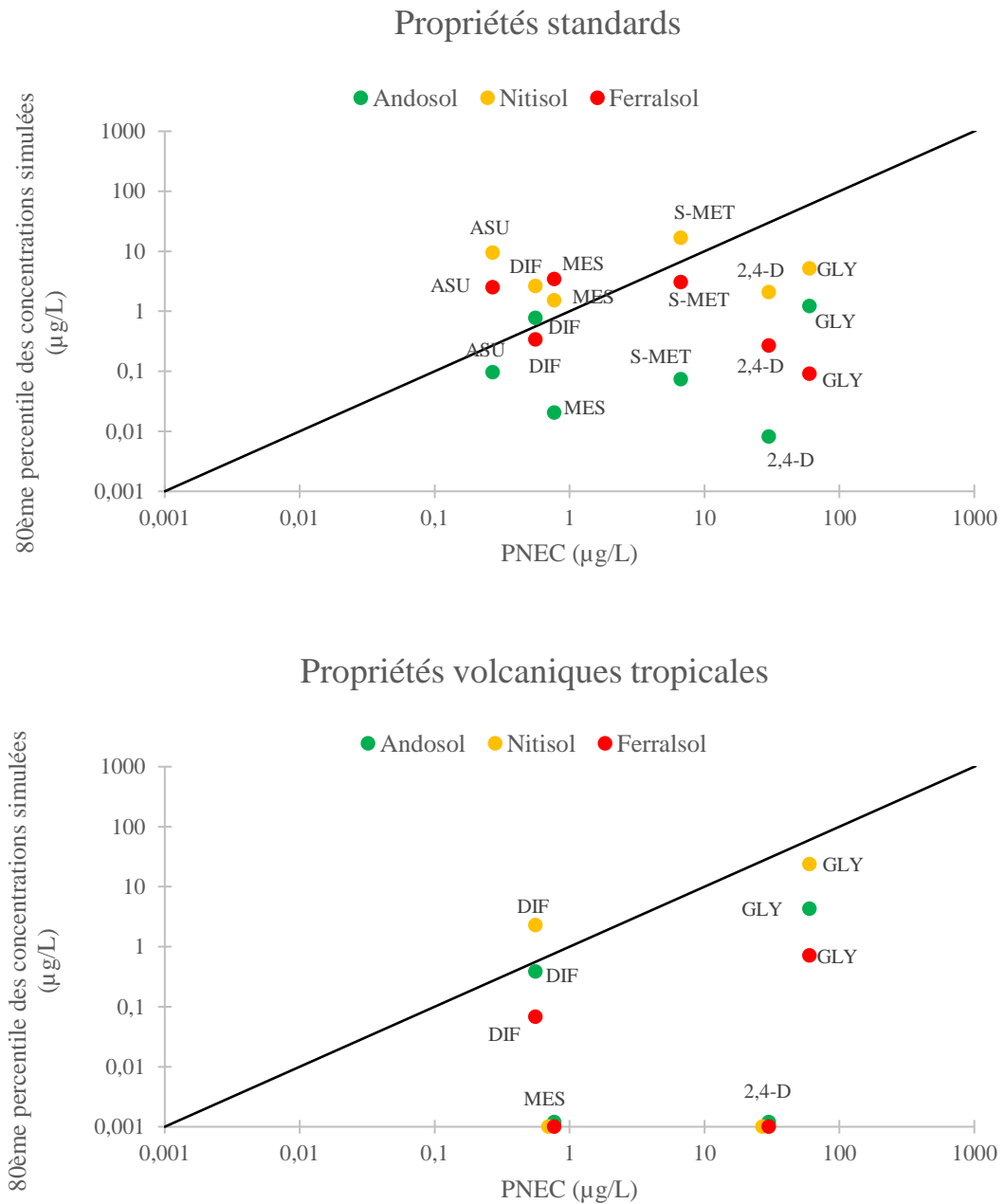


Figure 4.19. Comparaison du 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales horaires annuelles simulées dans la masse d'eau à la PNEC (PNEC : données ANSES). Les points au-dessus de la droite 1:1 dépassent la norme.

### III.4. Classification du risque selon les situations agropédoclimatiques

Les simulations réalisées grâce à l'outil TROPHY permettent d'établir une classification des situations agropédoclimatiques de Basse-Terre en termes de contamination des eaux souterraines et de surface (Tableaux 4.12 et 4.13). Le rang de chaque site est attribué en considérant le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations simulées de chaque MA, à un mètre de profondeur pour les eaux souterraines (Figure 4.18) et dans la masse d'eau pour les eaux de surface (Figure 4.16). Si plusieurs sites présentent une concentration similaire pour une même MA alors ils ont le même rang. Plus le rang moyen est élevé, moins les concentrations simulées sont élevées et donc plus le risque de contamination est faible.

Les différentes situations agropédoclimatiques ne présentent pas le même niveau estimé de risque de contamination des eaux. Le nitisol affiche le risque de contamination le plus élevé, à la fois pour les eaux souterraines et de surface. Le ferralsol présente également un risque de contamination élevé pour les eaux souterraines et un risque plus faible pour les eaux de surface. Au contraire, l'andosol présente le risque le plus faible pour les eaux souterraines et similaire au ferralsol pour les eaux de surface. Cependant, il est important de garder en tête que les résultats obtenus avec le scénario andosol sont à considérer avec précaution compte tenu de la défaillance de ce scénario mise en évidence, notamment pour les eaux de percolation dans la section III.2.2.

La hiérarchie inter-scénario observée en termes de risque de contamination est similaire pour l'ensemble des molécules étudiées, et l'utilisation des propriétés spécifiques n'impacte que peu la classification du risque inter-scénario.

En s'appuyant sur les résultats actuels de modélisation, l'agriculture menée sur nitisol et ferralsol semble donc particulièrement risquée concernant la contamination des milieux aquatiques par les PP sur le territoire guadeloupéen. L'utilisation des PP sur ces sols doit donc être minutieusement réfléchie.

Tableau 4.12. Hiérarchisation du risque de contamination des eaux souterraines selon les scénarios agropédoclimatiques.

MA	Andosol	Nitisol	Ferralsol
<b>Asulam</b>	3	2	1
<b>2,4-D</b>	3/3*	2/2*	1/1*
<b>Difénoconazole</b>	3/3*	1/1*	2/2*
<b>Glyphosate</b>	3/1*	1/1*	2/1*
<b>Mésotrione</b>	2/1*	1/2*	1/1*
<b>S-métolachlore</b>	3	1	2
<b>Rang moyen</b>	2,8/2*	1,3/1,5*	1,5/1,3*
<b>Niveau de risque de contamination</b>	+/+*	+++/>++*	++/>+++*

\*Avec utilisation des propriétés physico-chimiques volcaniques tropicales.

Tableau 4.13. Hiérarchisation du risque de contamination des eaux de surface selon les scénarios agropédoclimatiques.

MA	Andosol	Nitisol	Ferralsol
<b>Asulam</b>	3	1	2
<b>2,4-D</b>	3/1*	1/1*	2/1*
<b>Difénoconazole</b>	2/2*	1/1*	3/3*
<b>Glyphosate</b>	2/2*	1/1*	3/3*
<b>Mésotrione</b>	3/1*	1/1*	2/1*
<b>S-métolachlore</b>	2	1	2
<b>Rang moyen</b>	2,5/1,5*	1/1*	2,3/2*
<b>Niveau de risque de contamination</b>	+/>++*	+++/>+++*	+/>++*

\*Avec utilisation des propriétés physico-chimiques volcaniques tropicales.



### A retenir du chapitre 4 :

- L'analyse de cohérence fine des simulations menées avec TROPHY montre, notamment, :

i) Une bonne capacité de l'outil TROPHY à estimer la variabilité des concentrations des PP dans les eaux, à la fois cohérentes avec les propriétés physico-chimiques des molécules et les dynamiques hydriques des sols.

ii) Le besoin d'améliorer les valeurs de perméabilité du profil de sol du scénario nitisol, afin de mieux représenter les flux de ruissellement.

iii) La nécessité d'étendre le nombre d'années de simulation à 50 ans, afin de mieux capter la variabilité des conditions climatiques se produisant lors des épandages de PP sur les cycles de culture non annuels, et responsables d'une forte variabilité des concentrations en PP simulées.

- L'évaluation de la capacité de protection de l'outil TROPHY, dans sa dernière version, en termes d'estimation du risque de contamination souligne que :

i) Le risque de contamination simulé par TROPHY est protecteur d'environ 80 % des situations, comme escompté, à la fois à l'échelle des eaux parcelnaires et des eaux de rivière lors de l'utilisation des propriétés physico-chimiques standards des PP comme paramètres d'entrée des simulations.

ii) L'utilisation des propriétés des MA déterminées sur les sols volcaniques tropicaux diminue légèrement le caractère protecteur moyen de l'évaluation du risque à l'échelle parcelnaire, mais permet d'éviter des biais importants pour certaines molécules, tel que le glyphosate, dont les propriétés de sorption notamment diffèrent grandement des données de référence de l'EFSA. Compte tenu d'un nombre de limites intrinsèques à la modélisation actuelle de la contamination des eaux de rivière dans TROPHY et aux bases de données de validation utilisées, notamment l'insuffisance du nombre de données d'évaluation et un paramétrage des propriétés profondes des sols à revoir dans les scénarios, il est difficile de conclure quant à l'adéquation de l'utilisation des propriétés volcaniques tropicales pour l'évaluation du risque de contamination des eaux de rivière.

iii) Le scénario andosol doit être subdivisé en deux scénarios, afin de tenir compte des différences de comportement en termes de devenir des PP entre les andosols silandiques et les andosols vitriques.

iv) Le scénario nitisol, étant le plus protecteur pour l'ensemble des compartiments aquatiques, pourrait être utilisé en priorité dans le cadre d'une approche d'évaluation du risque séquentielle, comme réalisé par FOCUS.



## Conclusion générale et perspectives

Face aux enjeux de protection de la ressource en eau et en sol vis-à-vis de la contamination par les pesticides, les îles volcaniques tropicales des Antilles françaises sont particulièrement vulnérables. Les sols volcaniques tropicaux, développés sur cendres, de ces territoires présentent une grande diversité pédologique et sont importants pour l'agriculture locale, encore dominée par les cultures intensives de banane et canne à sucre fortes consommatrices d'intrants. L'identification des situations les plus à risque en termes de contamination des eaux et des sols nécessite, tout d'abord, de connaître et hiérarchiser les processus impliqués dans le devenir des pesticides après épandage, et, ensuite, de pouvoir prédire leurs transferts vers d'autres compartiments environnementaux, notamment les eaux souterraines et superficielles. Ce travail de thèse repose sur l'hypothèse générale du besoin de caractériser et conceptualiser les processus de devenir des PP propres aux conditions agropédoclimatiques volcaniques tropicales.

La présente conclusion rappelle les résultats majeurs obtenus au cours de cette étude, et discute des limites et perspectives du travail mené. Elle se structure en deux axes : i) l'acquisition de connaissances sur les processus de dégradation et rétention des PP dans les sols volcaniques tropicaux, et ii) l'évaluation d'une démarche d'évaluation du risque de contamination par modélisation, construite sur la base du cadre réglementaire proposé au plan européen par les groupes de travail FOCUS, reposant sur la conception de scénarios agropédoclimatiques spécifiques au contexte antillais.

### **Axe 1 : Amélioration des connaissances sur les processus de dégradation et sorption des pesticides**

La minéralogie particulière, les spécificités physico-chimiques et microbiologiques, et le contexte climatique, de température et humidité élevées, des sols volcaniques antillais ont naturellement conduit à examiner les différences de comportement des molécules par rapport aux données de référence disponibles et communément acquises en milieu tempéré.

Concernant la dégradation des PP, deux points spécifiques ont été abordés dans ce travail de thèse :

- i) L'étude de l'effet de la température, reconnue comme étant un paramètre clé influençant la dégradation des PP. L'applicabilité, au contexte tropical, du formalisme actuellement utilisé dans les



modèles européens de transfert des solutés pour tenir compte de l'effet de la température sur la dégradation des PP a été évaluée. Ce formalisme est basé sur l'équation d'Arrhenius, considérant une énergie d'activation fixe et constante de  $65,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , déterminée principalement à partir de données acquises sur des sols de milieux tempérés. La construction et l'analyse d'une base de données issues de la littérature, répertoriant des valeurs de DT50 de dégradation au laboratoire sur sols tropicaux et tempérés, ont permis d'explorer de manière comparative la validité du formalisme d'Arrhenius dans les deux conditions de sols. Aucune différence significative n'est apparue entre les deux types de sols, tropicaux et tempérés, quant à la dépendance de la durée de demi-vie à la température. Cependant, pour des températures supérieures à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , prévalant en contexte tropical, une valeur d'énergie d'activation bien inférieure à la recommandation actuelle, de  $10,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , semble plus adaptée. Pour des températures inférieures à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , le formalisme standard actuellement utilisé au plan européen est confirmé. Dans le futur, une modification des pratiques de correction des vitesses de dégradation par la température dans les modèles de devenir des PP dans les sols est donc à envisager. Les résultats obtenus dans la présente étude nécessitent toutefois d'être confirmés, car la base de données analysée présente certaines limites, notamment concernant l'hétérogénéité des protocoles d'incubation.

- ii) L'identification des vitesses et mécanismes principaux de dissipation des pesticides au champ, à partir de l'analyse des cinétiques de dissipation observées *in situ*. A partir de données issues d'expérimentations parcellaires, différents termes impliqués dans la dissipation ont pu être quantifiés, et notamment ceux en lien avec le transfert des PP par percolation et ruissellement. Cette quantification a permis d'accepter le terme de dégradation comme le processus grandement majoritaire de la dissipation parcellaire des PP. La comparaison des données *in situ* avec des déterminations issues d'expérimentations menées en contexte tempéré a également montré que, pour l'ensemble des sept MA étudiées, les DT50 de dissipation en contexte volcanique tropical sont systématiquement inférieures d'un à deux ordres de grandeur aux données du milieu tempéré. L'utilisation des DT50 standards du milieu tempéré dans l'évaluation du risque maximise donc la persistance estimée des stocks de PP dans les sols volcaniques tropicaux, et par conséquent maximise les risques de contamination estimés sur le moyen et long termes.

Concernant les processus d'adsorption et désorption des PP dans les sols volcaniques tropicaux, leur variabilité au sein de la toposéquence des sols antillais a été étudiée. En effet, la connaissance de cette variabilité est nécessaire pour la compréhension des différences observées dans le devenir après épandage des MA dans les différents sols. Les expérimentations batch menées au laboratoire pour une série de quatre

MA, actuellement utilisées en cultures de banane et canne à sucre et présentant des propriétés physico-chimiques contrastées, ont montré :

- i) Une rétention plus élevée que les coefficients déterminés par les études réglementaires en sols tempérés pour trois des quatre MA étudiées : le 2,4-D, la mésotrione et la difénoconazole. Cette adsorption accrue confirme que le cortège minéralogique des sols volcaniques tropicaux (allophane et oxyhydroxyde de fer et d'aluminium) et leur teneur en matière organique élevée offrent une matrice solide favorable à la rétention des PP.
- ii) À l'inverse des molécules précédentes, les coefficients d'adsorption du glyphosate se sont révélés considérablement plus faibles que les références en sols tempérés. Cette différence est notamment associée au choix du protocole expérimental de ne pas utiliser d'électrolyte composé de  $\text{CaCl}_2$ , dont la présence amplifie artificiellement le processus de sorption par pontage cationique.
- iii) Pour les molécules ioniques, la diminution de l'adsorption avec l'augmentation du pH du sol, s'expliquant par les variations de charges à la fois de la surface des sols et des formes des molécules, souligne l'influence très significative de la pratique de chaulage sur l'adsorption, très fréquente pour lutter contre la toxicité aluminique des sols volcaniques tropicaux.
- iv) La désorption des matières actives sur l'ensemble des sols de la toposéquence étudiée a montré une forte hystérèse, susceptible de limiter le processus de diffusion et lessivage vers les eaux souterraines et superficielles.

L'ensemble de ces résultats permet donc de donner des recommandations et proposer de nouveaux travaux liés à la caractérisation des processus du devenir des PP en contexte volcanique tropical :

- i) En première analyse, les sols volcaniques tropicaux rencontrés aux Antilles françaises possèdent un comportement spécifique vis-à-vis du devenir des PP, nécessitant une caractérisation ad hoc des propriétés de dissipation et rétention dans ces sols. Ces dernières apparaissent significativement différentes des références disponibles dans les bases de données usuelles, principalement acquises sur des sols tempérés. Une meilleure prise en compte de l'évolution de la sorption sous l'impact de la variabilité des propriétés pédologiques des sols, et notamment du pH, devrait être approfondie et mieux documentée pour déterminer de façon plus générale la variabilité de la sorption dans les sols volcaniques. Pour l'heure, seule l'évolution de la sorption avec la teneur en carbone organique des sols est considérée de manière courante dans les modèles de transfert.

- ii) Le focus a pour l'instant été porté sur le risque de contamination des molécules mères appliquées à la parcelle. Des expérimentations d'incubation au laboratoire pourraient être menées afin d'obtenir des données sur la formation des métabolites de dégradation dans ce contexte, et participer à la calibration de la modélisation du devenir des métabolites, dont la considération permettrait de développer une approche plus intégrée, prenant en compte la formation et le devenir des métabolites, qui suivant le cas peuvent être tout aussi voire plus problématiques pour l'environnement que les molécules mères.
- iii) Une évolution des outils de modélisation actuellement utilisés pour l'évaluation du risque de contamination est à envisager afin de mieux prendre en compte certaines des spécificités observées :
  - i) l'inadéquation du formalisme d'Arrhenius considérant une énergie d'activation constante sur la gamme de températures pour tenir compte de l'impact de la température sur la dégradation des PP,
  - et ii) la forte hystérèse de désorption pour les molécules étudiées qui suggère le besoin de considérer des phénomènes cinétiques d'adsorption-désorption dans les modèles de transfert.
- iv) L'influence de la teneur en eau du sol sur la dégradation des PP en milieu tropical mériterait aussi d'être approfondie. Pour tenir compte de la dépendance de la DT50 à la teneur en eau du sol, le formalisme de Walker est implémenté dans les outils de modélisation, corrigeant la durée de demi-vie des PP par la teneur en eau. Cependant, compte tenu de nombreuses données manquantes sur la teneur en eau du sol, il n'a pas été possible d'évaluer cette dépendance en milieu tropical à partir de la base de données d'expérimentations d'incubation établie.
- v) Afin de réaliser une caractérisation stricte des processus régissant la sorption des PP sur les sols volcaniques, de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pourrait être réalisée avant et après adsorption des PP, afin d'identifier de façon précise les sites et liaisons chimiques mis en jeu entre la surface des sols et les molécules pesticides, bien que cela n'apporterait pas de connaissance supplémentaire pour l'évaluation du risque.

## **Axe 2 : Evaluation de la démarche TROPHY pour estimer les risques de contamination des eaux de surface et souterraines**

L'approche TROPHY propose, de manière originale, une modélisation du transfert des pesticides dans les sols et les eaux ainsi que des scénarios agropédoclimatiques adaptés aux spécificités du milieu volcanique tropical.

L'analyse de cohérence fine des simulations produites par TROPHY montre :

- i) Une bonne capacité de TROPHY à estimer la variabilité des concentrations des PP simulées dans les eaux, cohérentes avec les propriétés physico-chimiques des molécules et les dynamiques hydriques des sols.
- ii) Le besoin d'une amélioration des scénarios agropédoclimatiques utilisés pour l'analyse du risque. Il s'agit notamment d'une rectification des valeurs de perméabilité du sol dans le scénario nitisol, afin de mieux représenter les flux de ruissellement.
- iii) Le besoin d'étendre le nombre d'années de simulation à 50 ans, afin de mieux prendre en compte la diversité des conditions climatiques durant les cycles de culture, qui, contrairement aux pratiques agricoles du milieu tempéré, peuvent démarrer à n'importe quelle période de l'année. En effet, toutes les simulations de concentrations effectuées montrent des variations sur plusieurs ordres de grandeur entre cycles cultureux, tant pour les eaux de ruissellement, de percolation et de rivière.

L'évaluation de la capacité de protection de l'outil TROPHY en termes d'estimation du risque de contamination, par comparaison des concentrations en PP simulées aux concentrations mesurées *in situ*, souligne :

- i) Le risque de contamination simulé par TROPHY, représenté par le 80<sup>ème</sup> percentile des concentrations maximales ou moyennes simulées par cycle cultural, est protecteur comme escompté d'environ 80 % des situations, à la fois à l'échelle parcellaire et à l'échelle des eaux de rivière lors de l'utilisation des propriétés standards des molécules comme paramètres d'entrée des simulations. Ce résultat conforte donc la modélisation des flux ainsi que les scénarios agropédoclimatiques développés dans TROPHY pour l'estimation des risques de contamination des eaux souterraines et de surface.
- ii) L'utilisation des propriétés des MA mesurées dans les sols volcaniques antillais en lieu et place des propriétés standards diminuent légèrement le caractère protecteur moyen de l'évaluation du risque à l'échelle parcellaire, mais permet d'éviter des biais importants pour certaines molécules, comme le glyphosate dont les coefficients standards de sorption, déterminés par les études réglementaires évaluées par l'EFSA, surestiment très largement les propriétés de sorption réelles. Toutefois, à l'échelle des eaux de rivière, l'utilisation des propriétés volcaniques tropicales entraîne une sous-estimation du risque puisque l'outil TROPHY n'est protecteur que dans 50 % des situations. Cette sous-estimation à l'échelle de la rivière n'était pas attendue compte tenu des résultats positifs d'évaluation à l'échelle parcellaire. Cependant, à ce stade, il est difficile de conclure quant à

l'adéquation de l'utilisation des propriétés volcaniques tropicales pour l'évaluation du risque en raison d'un nombre de limites intrinsèques à la modélisation actuelle de la contamination des eaux de rivière dans TROPHY et aux bases de données de validation utilisées, rappelées ci-après. Au final, l'analyse des risques de contamination simulés des eaux de rivière a montré que les différences d'estimation liées à l'utilisation de propriétés volcaniques tropicales ou standards des molécules ne sont pas anodines en termes de dépassement des normes réglementaires de qualité des eaux.

- iii) Le scénario andosol gagnerait à être subdivisé en deux scénarios pour tenir compte des différences de comportement en termes de devenir des PP entre andosols silandiques et andosols vitriques, se différenciant notamment par leurs teneurs en carbone organique et allophane, et par leurs propriétés de sorption et hydrodynamiques. Il semble nécessaire de représenter les andosols vitriques dans TROPHY, occupant une place majeure dans l'agriculture grâce à leur position de mi-versant.
- iv) Le scénario nitisol est le plus protecteur pour l'ensemble des compartiments aquatiques et pourrait être utilisé en priorité dans le cadre d'une approche d'évaluation de risque séquentielle.

De nombreuses limites sont à souligner concernant la démarche d'évaluation de l'outil TROPHY qui a été menée :

- i) L'insuffisance du nombre de données utilisées pour évaluer la représentativité du 80<sup>ème</sup> percentile estimé des concentrations annuelles maximales et moyennes dans les eaux (insuffisance du nombre de molécules étudiées, du nombre de situations pédologiques suivies expérimentalement à l'échelle parcellaire, du nombre de rivières instrumentées, du nombre d'années de mesure). Toutefois, ce problème d'insuffisance de données de validation est assez général dans le cas de l'évaluation des démarches d'estimation du risque menées dans le cadre de FOCUS.
- ii) La modélisation des flux implémentée dans TROPHY, concernant principalement un paramétrage sans doute à revoir des propriétés profondes des profils de sol des scénarios, l'absence de prise en compte de l'hystérèse dans le processus d'adsorption-désorption des MA et l'absence actuelle de simulation de la dérive en raison du manque de références expérimentales sur ce processus en systèmes de culture bananier et cannier.

Ces différentes limites font que l'évaluation menée doit encore être approfondie avant de pouvoir être considérée comme conclusive.

En perspectives et afin d'améliorer la démarche de modélisation TROPHY et d'approfondir son évaluation, différents travaux complémentaires peuvent être menés pour conforter les résultats positifs déjà acquis quant à la capacité de l'outil TROPHY à estimer les risques de contamination des eaux :

- i) Tout d'abord, comparer les risques estimés par TROPHY à ceux estimés par les procédures actuelles en place à l'ANSES, dans le cadre de la délivrance des autorisations de mise sur le marché des PP destinés aux cultures des Départements et Régions d'Outre-Mer. Cette comparaison permettrait de situer l'apport d'une approche de modélisation spécifique telle que TROPHY par rapport à des approches plus génériques utilisant les scénarios standards FOCUS.
- ii) Effectuer une analyse de sensibilité de TROPHY afin de déterminer l'influence du paramétrage des couches profondes des profils de sol sur les estimations du risque, pour à terme affiner ce paramétrage actuellement très grossier.
- iii) L'inclusion du processus de dérive dans les simulations de la contamination de la masse d'eau. Des données récentes sur la dérive en cultures tropicales ont été acquises par l'UMR Technologies et Méthodes pour les Agricultures de demain. Une collaboration est à envisager à ce sujet pour un premier paramétrage du processus de dérive en bananeraies.
- iv) La forte adsorption mesurée dans les sols volcaniques tropicaux, associée à une forte pluviométrie, pourrait engendrer des pertes par transport particulaire non négligeables. La modélisation TROPHY actuelle ne prend pas en compte le transfert particulaire des matières actives. Il pourrait donc être utile d'examiner la contribution du transport particulaire à la contamination des eaux et de le prendre en considération dans l'outil TROPHY s'il apparaît comme une voie de transfert significative.

Des perspectives plus transversales peuvent également être envisagées :

- i) Les scénarios les moins connus restent ceux développés sur vertisol. Actuellement, les propriétés hydrodynamiques implémentées dans TROPHY pour ce sol ont été déterminées à partir de données de la littérature et aucune validation du scénario vertisol n'a pu être effectuée. Mettre en place un suivi parcellaire sur un vertisol de Grande-Terre en Guadeloupe permettrait d'affiner les connaissances sur l'hydrodynamique de ce sol, particulièrement important pour la culture de canne à sucre et possédant un comportement bien spécifique, avec d'importants phénomènes de gonflement-retrait lors des phases d'humectation et dessiccation donnant lieu à des fissures d'infiltration considérables.

- ii) L'outil TROPHY, ou plus spécifiquement le modèle parcellaire WATSFAR, pourrait également être utilisé dans un contexte opérationnel de terrain, afin de réaliser un encadrement des pratiques phytosanitaires, e.g., détermination de période d'épandage particulièrement à risque de transfert et donc à éviter.
  
- iii) Enfin, l'outil TROPHY pourrait permettre de mieux comprendre la problématique sanitaire de la chlordécone aux Antilles. L'utilisation massive de cet insecticide, entre 1972 et 1993, a entraîné une contamination historique des sols, où les taux de contamination sont encore aujourd'hui supérieurs au seuil de  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  dans 43 % des cas analysés, principalement situés sur le croissant bananier de l'île de Basse-Terre (Les services de l'Etat en Guadeloupe, 2022). A partir de la connaissance des teneurs actuelles dans les sols et des données historiques d'apport de chlordécone à l'époque de son utilisation, TROPHY pourrait permettre de revisiter les temps de résidence prévisibles de la chlordécone dans les sols et de prévoir ainsi des temps de décontamination pour chaque situation agropédoclimatique. Les sorties de modélisation analysées ne seraient plus les concentrations dans les eaux mais le stock résiduel dans le profil de sol et la dynamique du transfert au sein de la colonne de sol. Les résultats obtenus pourraient également être comparés aux prévisions fournies par Cabidoche et al. (2009) avec l'utilisation du modèle WISORCH.

---

# Annexes

---





## Annexe A : Matériel supplémentaire de l'article présenté au chapitre 2

Evaluation of temperature corrections for pesticide half-lives in tropical and temperate soils

Environmental Science and Pollution Research

Pauline Campan, Anatja Samouelian, Marc Voltz

UMR LISAH, Univ Montpellier, INRAE, IRD, Institut Agro, 2 place Pierre Viala 34060  
Montpellier, France.

Corresponding author : pauline.campan@inrae.fr

**Table S1** Summary of the laboratory degradation DT50 database

**Table S2** Characteristics of the reference DT50 values. nc means not calculated given the too low number of determinations at 20 °C

**Fig. S1** Boxplots of incubation characteristics and soil properties of the selected studies on temperate soils (white boxplots) and tropical soils (grey boxplots) of the database used for fitting and evaluating the temperature dependence models

**Table S3** Mean values and standard deviations (in parentheses) of incubation parameters and soil properties of the overall database and data subgroups

**Fig. S2** Boxplots of incubation and soil characteristics of DT50 determinations at the reference temperature of 20 °C (white boxplots) and at other temperatures (grey boxplots). N, S and T represent the overall number of determinations and the number of determinations on temperate and tropical soils, respectively

**Table S4** Values, standard errors and p-values from the type III F test for fixed effects of Arrhenius regression equations

**Table S5** Statistics of sampling and model fitting characteristics of incubation experiments for DT50 determinations on temperate and tropical soils

Table S1 Summary of the laboratory degradation DT50 database

MA	Number of DT50 determinations		Mean DT50 (min-max) (d)		Total	Temperature min-max (°C)		References	
	Tropical	Temperate	Tropical	Temperate		Tropical	Temperate	Tropical	Temperate
Alachlor	6	25	31	32.7 (4.4-128.5)	28.2 (4.3-128.5)	20-30	5-25	Sharma (2002)	Stolpe and Shea (1995)
								Laabs et al. (2002)	Paszko and Muszynski (2017)
Asulam	3	12	15	5.7 (2.1-11.1)	6.2 (2.1-11.1)	25-25	10-20	Suzuki et al. (1998)	Walker et al. (1996)
								Suzuki et al. (2001)	EFSA (2018)
Atrazine	16	36	52	59.5 (8.4-248)	49.3 (7-248)	22-25	5-28	Suzuki et al. (1998)	Stolpe et Shea (1995)
								Dusek et al. (2010)	Paszko and Muszynski (2017)
Benfluralin	3	4	7	68.1 (32.7-110)	60.9 (32.7-110)	25-25	20-20	Suzuki et al. (1998)	Walker et al. (1996)
								Suzuki et al. (2001)	Mahia and Diaz-Raviña (2007)
Cadusafos	9	8	17	49.5 (12.3-62.3)	42.6 (12.3-62.3)	25-35	20-25	Yale et al. (2017)	Parker et al. (2018)
								Zheng and Cooper (1996)	EFSA (2019)
Chlorpyrifos	40	7	47	94.3 (28-175)	80.1 (5.2-335)	15-35	15-35	Zheng and Cooper (1996)	EFSA (2006a)
								Mosquera-Vivas et al. (2016)	
								Chai et al. (2013)	EFSA (2014b)
								Das and Adhya (2015)	Racke (1993)
								Laabs et al. (2002)	
								Awasthi and Prakash (1997)	
								Racke et al. (1994)	

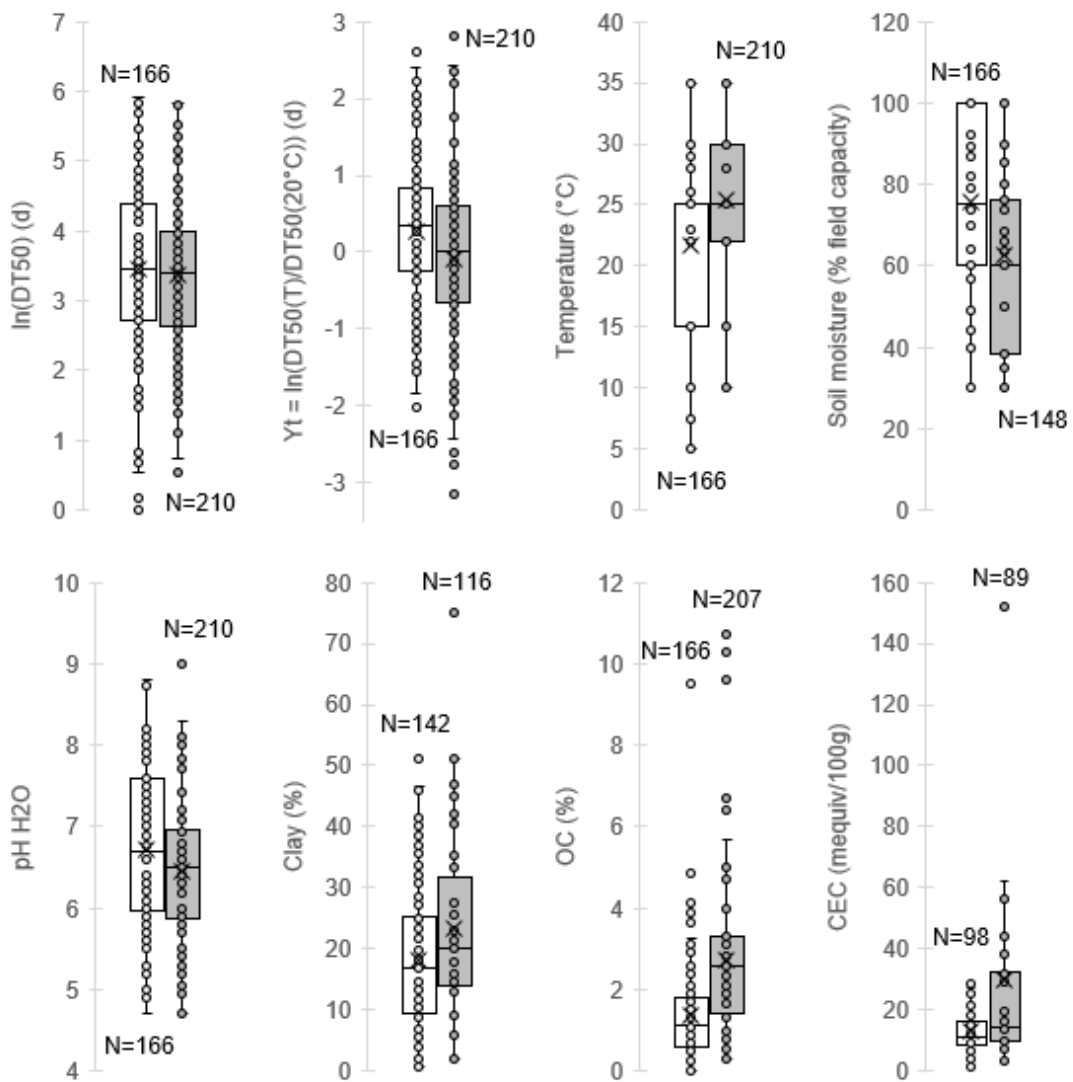
Deltamethrin	2	8	10	12.7 (11-14.3)	31.4 (22-45)	27.6 (11-45)	30-30	10-35	Laabs et al. (2002)	EFSA (2002)
Diazinon	3	10	13	10 (8-11)	22.1 (4.5-112)	19.3 (4.5-112)	25-25	10-25	Suzuki et al. (1998) Suzuki et al. (2001)	EFSA (2006b)
Difenoconazole	3	10	13	50 (40.8-55)	182.4 (53-345)	151.8 (40.8-345)	25-25	10-30	Ge et al. (2017) Wang et al. (2008)	EFSA (2011a)
Diuron	9	6	15	53.4 (4.2-103.5)	78.7 (20-143)	63.5 (4.2-143)	20-30	10-20	Guimarães et al. (2018) Silva et al. (2010)	EFSA (2005a)
Endosulfan	8	7	15	39.4 (13.6-87.7)	90.1 (39-130.8)	63 (13.6-130.8)	30-30	15-35	Silva et al. (2010) Laabs et al. (2002)	Tariq et al. (2006)
Ethion	7		7	54 (39-75.2)		54 (39-75.2)	20-30		Bishnu et al. (2012)	
Fenitrothion	3	5	8	6.7 (4-8)	2.5 (2-2.8)	4.1 (2-8)	25-25	20-25	Suzuki et al. (1998) Suzuki et al. (2001)	EFSA (2006c)
Fipronil	1	6	7	83 (83-83)	182.3 (31-308)	168.1 (31-308)	25-25	20-25	Masutti and Mermut (2007)	EFSA (2013)
Flutolanil		5	5		194.4 (119-301)	194.4 (119-301)		10-30		EFSA (2008a)
Glyphosate	19	13	32	12.3 (6.1-20)	6.5 (1-18.7)	9.9 (1-20)	10-30	10-25	Cheah et al. (1998) Muskus et al. (2020)	EFSA (2015)
Hexazinone	5	13	18	75.7 (41.8-100.5)	52.2 (19.4-140)	58.7 (19.4-140)	20-20	7.5-25	Guimarães et al. (2018)	Garcia-Valcárcel and Tadeo (1999) Wang et al. (2012) Sarmah et al. (2009)
Imazaquin	11	5	16	217.8 (45-341.2)	131.6 (75.2-171.1)	190.9 (45-341.2)	22-22	20-25	Dusek et al. (2010)	EFSA (2011b)

Imidacloprid	2	3	5	87.8 (19.3-156.3)	235 (154-365)	176.1 (19.3-365)	25-25	20-20	Ge et al. (2017) Dankyi et al. (2018)	EFSA (2016a)
Iprodione	3	3	6	9.7 (7-11)	8.8 (6.3-10.5)	9.2 (6.3-11)	25-25	20-25	Suzuki et al. (1998) Suzuki et al. (2001)	EFSA (2016b)
Isoxathion	1	4	5	5 (5-5)	17.5 (5-30)	15 (5-30)	25-25	20-25	Suzuki et al. (1998)	Nakagawa et al. (1975)
MCPA	1	9	10	3 (3-3)	24.9 (8-41)	22.7 (3-41)	25-25	20-26	Suzuki et al. (1998)	EFSA (2008b)
Mecoprop	2	1	3	9 (9-9)	4.9 (4.9-4.9)	7.6 (4.9-9)	25-25	20-20	Suzuki et al. (2001)	EFSA (2017)
Mepronil	1	3	4	10 (10-10)	48.8 (46-50.5)	39.1 (10-50.5)	25-25	20-29	Suzuki et al. (1998)	Yumita and Yamamoto (1980)
Mesotrione	19	19	38	30.8 (6.9-115.5)	14.2 (6.1-28.2)	22.5 (6.1-115.5)	15-35	20-25	Su et al. (2017)	EFSA (2016c)
Monocrotophos	2	7	9	1.9 (1.7-2.1)	7.6 (1.7-13.9)	6.4 (1.7-13.9)	30-30	15-35	Laabs et al. (2002)	Tariq et al. (2006)
Novaluron	6	4	10	14.7 (11.4-17.8)	12 (5-20)	13.6 (5-20)	30-30	10-20	Das et al. (2008)	EFSA (2005b)
Simazine	3	6	9	23.6 (14.2-30)	35.6 (17-60)	31.6 (14.2-60)	25-30	20-25	Suzuki et al. (1998) Laabs et al. (2002)	Parker et al. (2018) García-Valárcel and Tadeo (1999) PPDB
S-metolachlor	24	7	31	54.4 (5.3-274.4)	20.6 (7.5-41.3)	46.7 (5.3-274.4)	22-35	10-25	Zheng and Cooper (1996) Dusek et al. (2010)	EFSA (2004)
Sulfometuron-methyl	15	18	33	34.4 (14.6-60.2)	44 (5-175.9)	39.6 (5-175.9)	22-22	10-28	Dusek et al. (2010)	Pons and Barriuso (1998) Kah et al. (2007) PPDB
Thiamethoxam	2	10	12	90.2 (25.7-154.7)	165.7 (34-294)	153.1 (25.7-294)	25-25	10-25	Ge et al. (2017) Dankyi et al. (2018)	EFSA (2006d)
Trifluralin	2	4	6	73.5 (60-87)	118.5 (67.6-164.8)	103.5 (60-164.8)	30-30	20-22	Laabs et al. (2002)	EFSA (2009)

**Table S2** Characteristics of the reference DT50 values. nc means not calculated given the too low number of determinations at 20 °C.

MA	Reference DT50 at 20 °C (d)		
	Number	Mean	Standard deviation
Alachlor	4	11.6	1.3
Asulam	11	4.5	3.4
Atrazine	11	26.7	11.1
Benfluralin	4	61.9	32.9
Cadusafos	5	56.6	5.8
Chlorpyrifos	2	120.0	0.0
Deltamethrin	1	28.2	nc
Diazinon	6	8.3	6.8
Difenoconazole	8	139.9	100.2
Diuron	8	65.9	39.5
Endosulfan	1	39.0	nc
Ethion	3	70.1	4.9
Fenitrothion	4	2.7	0.1
Fipronil	4	120.7	121.6
Flutolanil	2	134.5	23.3
Glyphosate	16	7.5	4.2
Hexazinone	8	68.0	22.4
Imazaquin	4	127.5	42.5
Imidacloprid	3	218.7	113.7
Iprodione	2	7.8	2.3
Isoxathion	1	5.0	nc
MCPA	1	24.0	nc
Mecoprop	1	4.9	nc
Mepronil	1	50.0	nc
Mesotrione	4	11.0	5.8
Monocrotophos	1	7.0	nc
Novaluron	3	8.7	4.0
Simazine	1	60.0	nc
S-metolachlor	5	16.7	11.3
Sulfometuron-methyl	1	24.0	nc
Thiamethoxam	6	110.5	65.8
Trifluralin	1	133.7	nc

**Fig. S1** Boxplots of incubation characteristics and soil properties of the selected studies on temperate soils (white boxplots) and tropical soils (grey boxplots) of the database used for fitting and evaluating the temperature dependence models



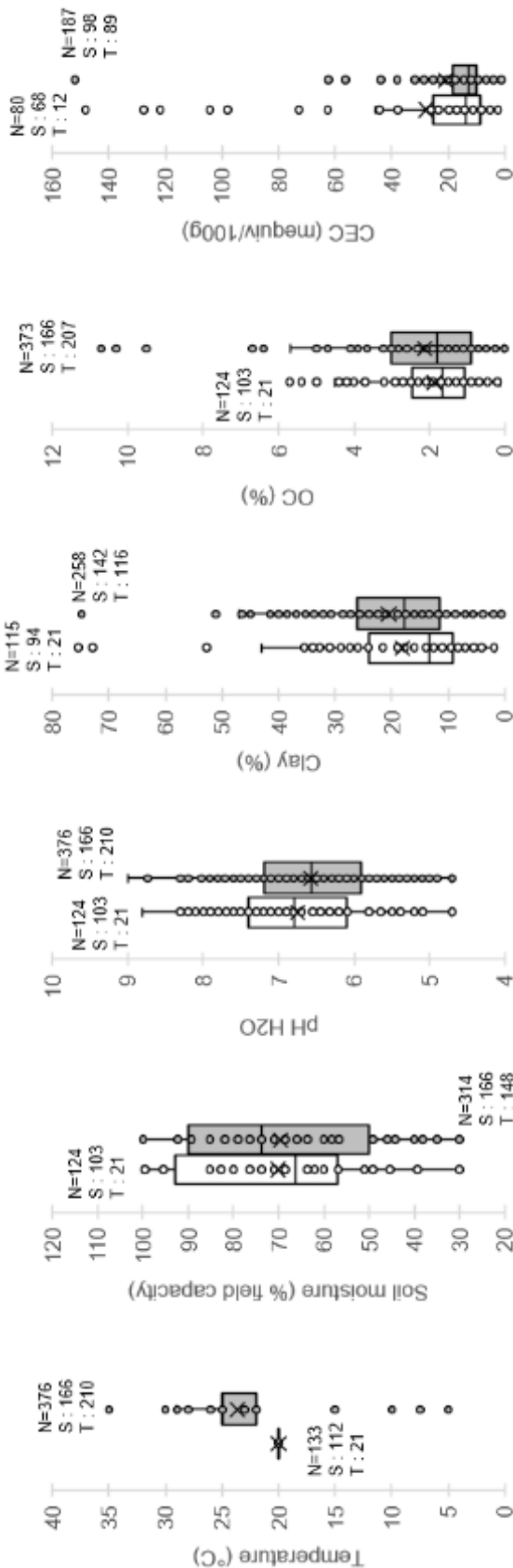
**Table S3** Mean values and standard deviations (in parentheses) of incubation parameters and soil properties of the overall database and data subgroups

	n	Soil types	DT50		$Y_T = \ln \left( \frac{DT50(T)}{DT50(20\text{ }^\circ\text{C})} \right)$		T	Soil moisture*		pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub> *	Clay*	OC*	CEC*
			d	d	d	d		%FC	%				
Whole DT50 database	509	All	54.6 (66.3)	0.050 (0.847)	22.7 (5.5)	70.2 (23.2)	6.6 (0.9)	19.8 (13.4)	2.05 (1.57)	23.0 (30.6)			
	278	Temperate	57.9 (69.8)	0.140 (0.768)	21.0 (5.4)	73.1 (20.8)	6.8 (0.9)	17.1 (10.7)	1.54 (1.17)	15.8 (16.3)			
	231	Tropical	50.7 (61.8)	-0.058 (0.923)	24.9 (4.8)	64.3 (23.1)	6.4 (0.9)	24.5 (16.2)	2.66 (1.76)	34.8 (42.8)			
Reference dataset of DT50 at 20 °C	133	All	57.5 (70.5)	0.0 (0.47)	20.0 (0.0)	70.3 (20.1)	6.8 (0.9)	18.1 (13.3)	1.87 (1.11)	27.8 (35.1)			
	112	Temperate	59.4 (75.0)	-0.033 (0.490)	20.0 (0.0)	68.8 (20.6)	6.9 (0.8)	15.5 (9.4)	1.83 (1.07)	20.0 (23.8)			
	21	Tropical	47.5 (38.0)	0.175 (0.249)	20.0 (0.0)	77.2 (15.8)	6.1 (1.0)	29.8 (20.6)	2.04 (1.29)	72.3 (53.6)			
Test dataset for evaluating and fitting Arrhenius models (CAO, CAO2 and QAO)	376	All	53.6 (64.8)	0.068 (0.945)	23.7 (6.1)	69.5 (22.8)	6.6 (0.9)	20.5 (13.5)	2.12 (1.69)	20.9 (28.4)			
	166	Temperate	56.8 (66.3)	0.257 (0.892)	21.6 (6.9)	75.7 (20.5)	6.7 (0.9)	18.1 (11.4)	1.36 (1.19)	12.9 (6.4)			
	210	Tropical	51.0 (63.7)	-0.081 (0.962)	25.3 (4.8)	62.4 (23.4)	6.5 (0.9)	23.5 (15.2)	2.72 (1.79)	29.7 (38.8)			

\* Missing values are encountered in the database for these parameters. The exact available data for these parameters are given in fig. S1 and S2.



**Fig. S2** Boxplots of incubation and soil characteristics of DT50 determinations at the reference temperature of 20 °C (white boxplots) and at other temperatures (grey boxplots). N, S and T represent the overall number of determinations and the number of determinations on temperate and tropical soils, respectively



**Table S4** Values, standard errors and p-values from the type III F test for fixed effects of Arrhenius regression equations

Model	Estimated values			Standard error			Residual $\sigma_\varepsilon$	p-value type III F test			
	$\mu_a$	$\mu_{as}$	$\mu_a$	$\mu_a$	$\mu_{as}$	$\mu_a$		$\mu_a$	$\mu_{as}$	$\mu_a$	
CAO-T	27.2		4.79				0.910	< 0.0001			
CAO-TS	27.5	-0.626	6.47		9.64		0.911	< 0.0001		0.948	
CAO-TC	22.4		8.86				0.829	0.0184			
	$\mu_{a1}$	$\mu_{a2}$	$\mu_{a1s}$	$\mu_{a2s}$	$\mu_{a1s}$	$\mu_{a2s}$		$\mu_{a1}$	$\mu_{a2}$	$\mu_{a1s}$	$\mu_{a2s}$
CAO2-T	54.2	-36.7	9.19	10.71			0.897	< 0.0001	< 0.0001		
CAO2-TS	66.1	-41.7	23.4	24.3	25.4	28.1	0.895	< 0.0001	0.0001	0.947	0.765
CAO2-TC	54.3	-43.9	8.0	14.08			0.780	< 0.0001	0.00288		
	$\mu_b$	$\mu_c$	$\mu_{bs}$	$\mu_{cs}$	$\mu_{bs}$	$\mu_{cs}$		$\mu_b$	$\mu_c$	$\mu_{bs}$	$\mu_{cs}$
QAO-T	641.5	-820.5	278.3	341.4			0.904	< 0.0001	0.0168		
QAO-TS	669.5	-861.8	602.9	745.3	712.9	877.0	0.904	< 0.0001	0.0167	0.149	0.705
QAO-TC	-938.9	-1178.7	331.4	406.2			0.819	0.0049	0.0040		

**Table S5** Statistics of sampling and model fitting characteristics of incubation experiments for DT50 determinations on temperate and tropical soils

Characteristic	n	$\frac{\text{Incubation time}}{\text{DT50}}$		Number of measurement points per kinetic		Number of repetitions by measurement point		Regression model used			Statistical indicator used		
		Mean (min-max)	NS	Mean (min-max)	NS	Mean (min-max)	NS	SFO	FOMC	NS*	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
Temperate studies	278	9.5 (0.6-361.4)	23	8 (2-13)	34	2.3 (1-4)	125	205	30	43	0.93 (0.6-1)	7.2 (0.84-14.7)	103
Tropical studies	231	6.4 (0.7-60)	56	7.8 (5-17)	56	2.8 (2-5)	16	150	21	60	0.95 (0.8-1)	NA	111

\*NS : number of studies with no specification of the characteristic.

## Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

Les figures 1 à 7 présentent l'évolution des concentrations au cours du temps dans les 3 horizons de sol échantillonnés, pour l'ensemble des MA et l'ensemble des parcelles, ainsi que le stock initial en pesticide de chaque horizon avant le début des essais. La plupart des graphiques sont représentés en échelle logarithmique afin de couvrir la forte amplitude des données.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

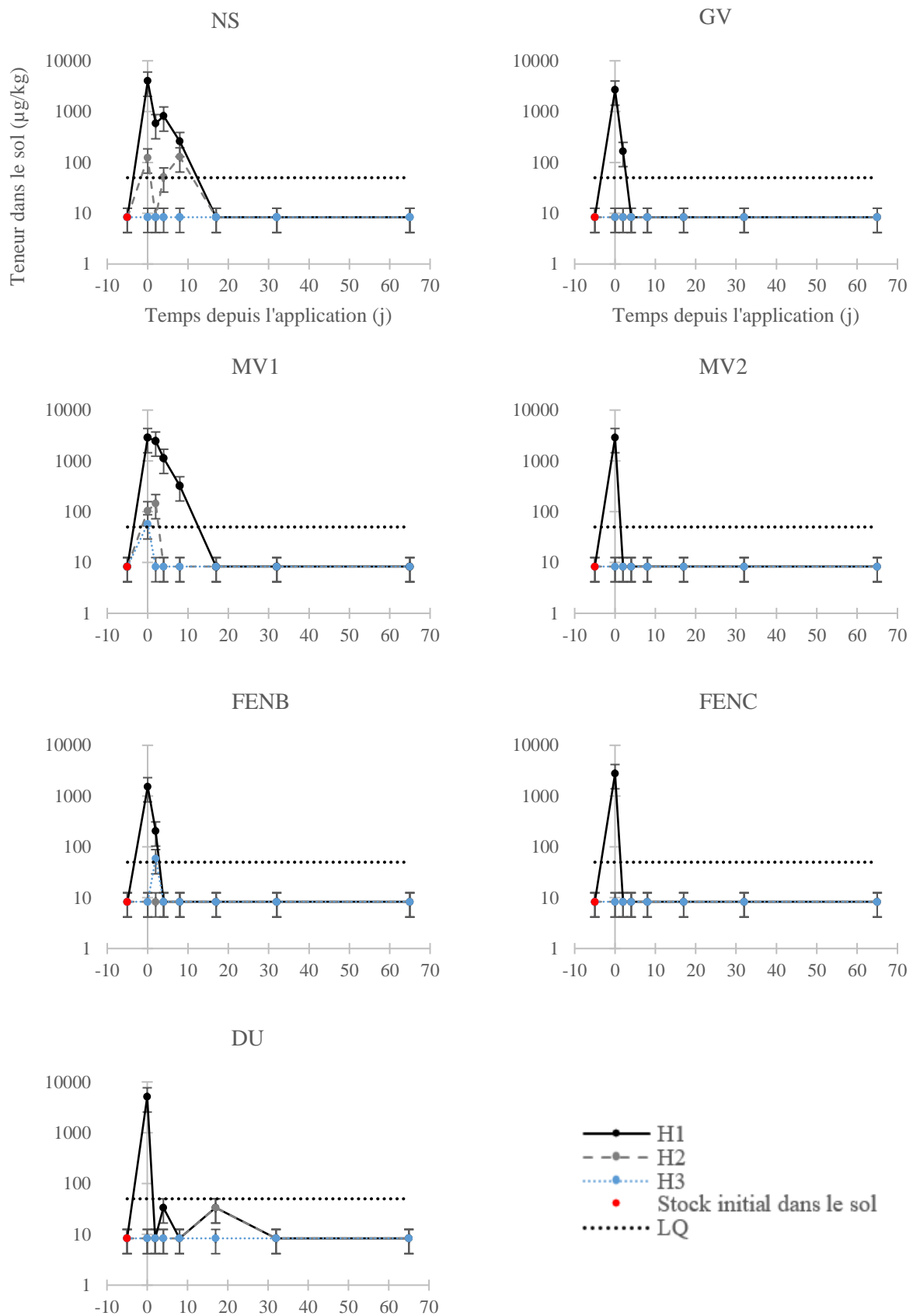


Figure 1. Evolution au cours du temps de la concentration en 2,4-D dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

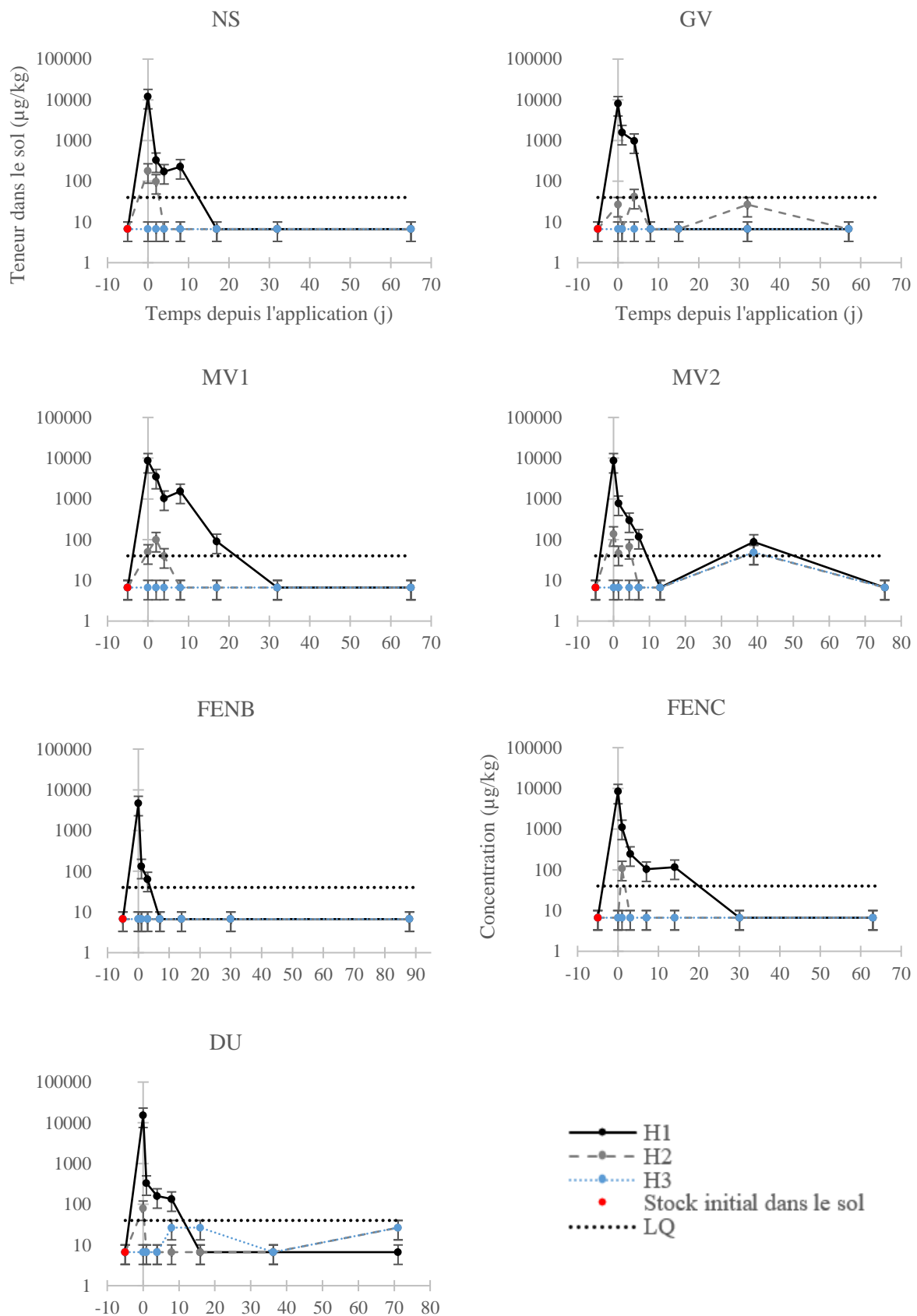


Figure 2. Evolution au cours du temps de la concentration en asulam dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

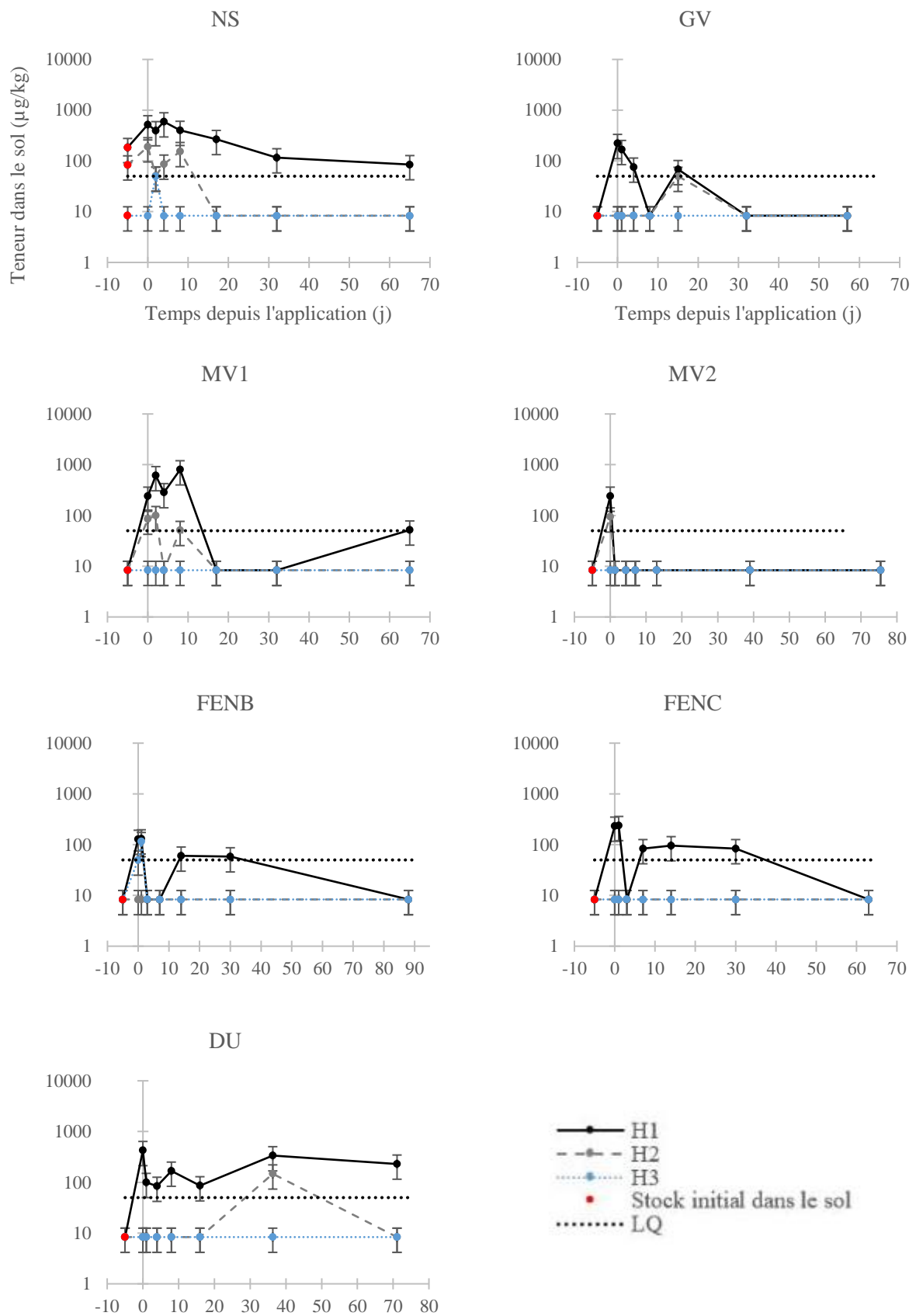


Figure 3. Evolution au cours du temps de la concentration en difénoconazole dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

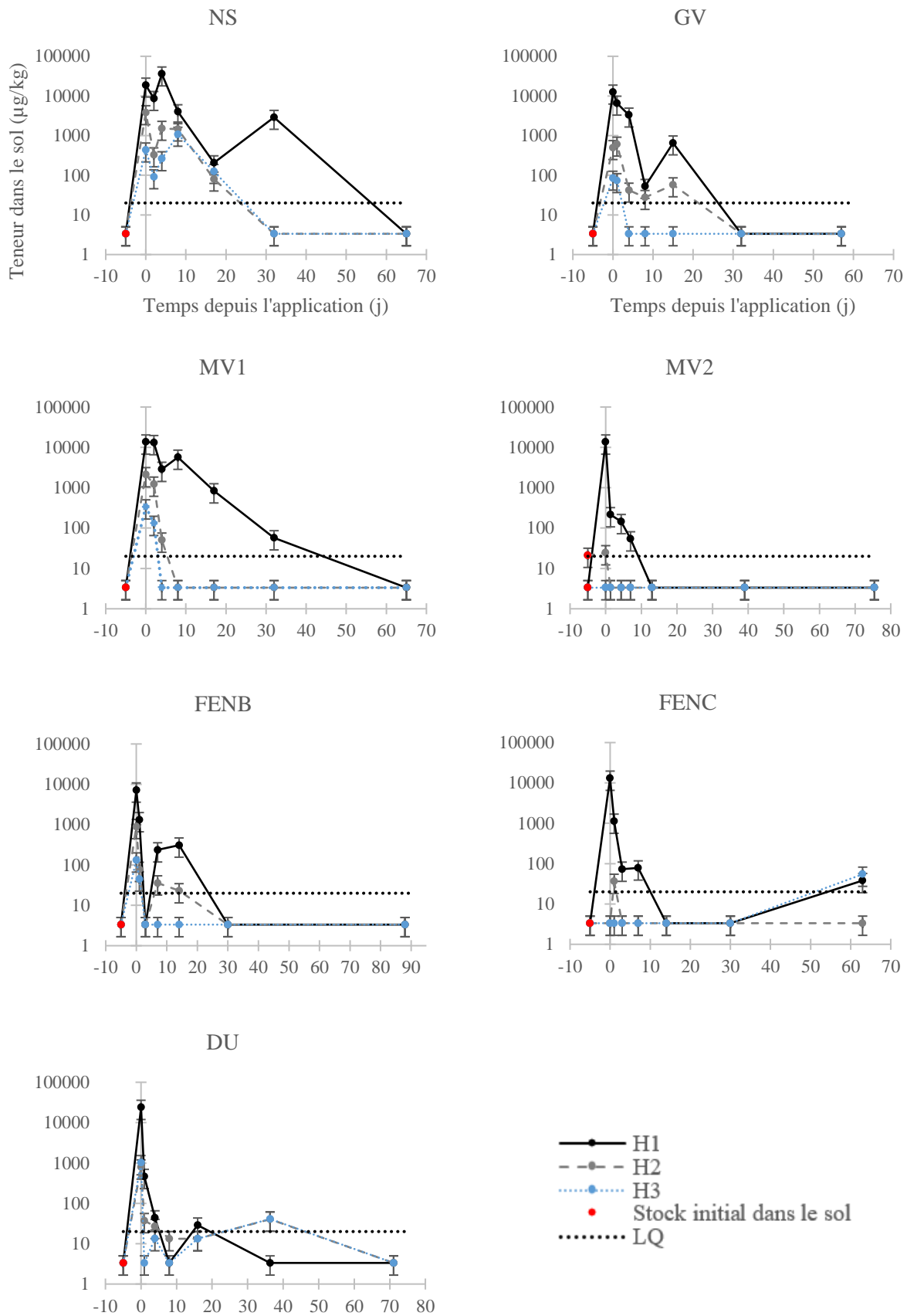


Figure 4. Evolution au cours du temps de la concentration en fosthiazate dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.



Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

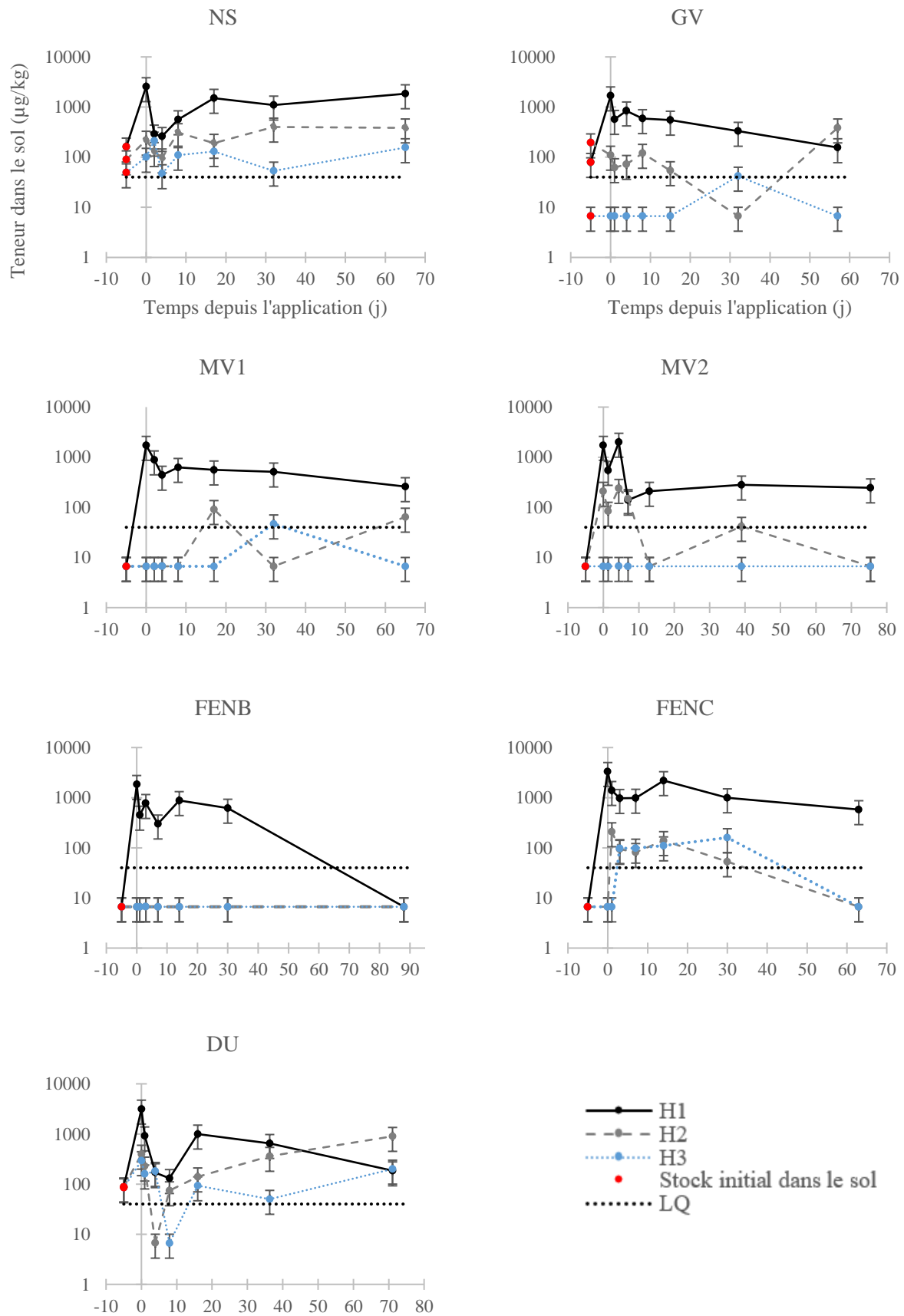


Figure 5. Evolution au cours du temps de la concentration en glyphosate dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

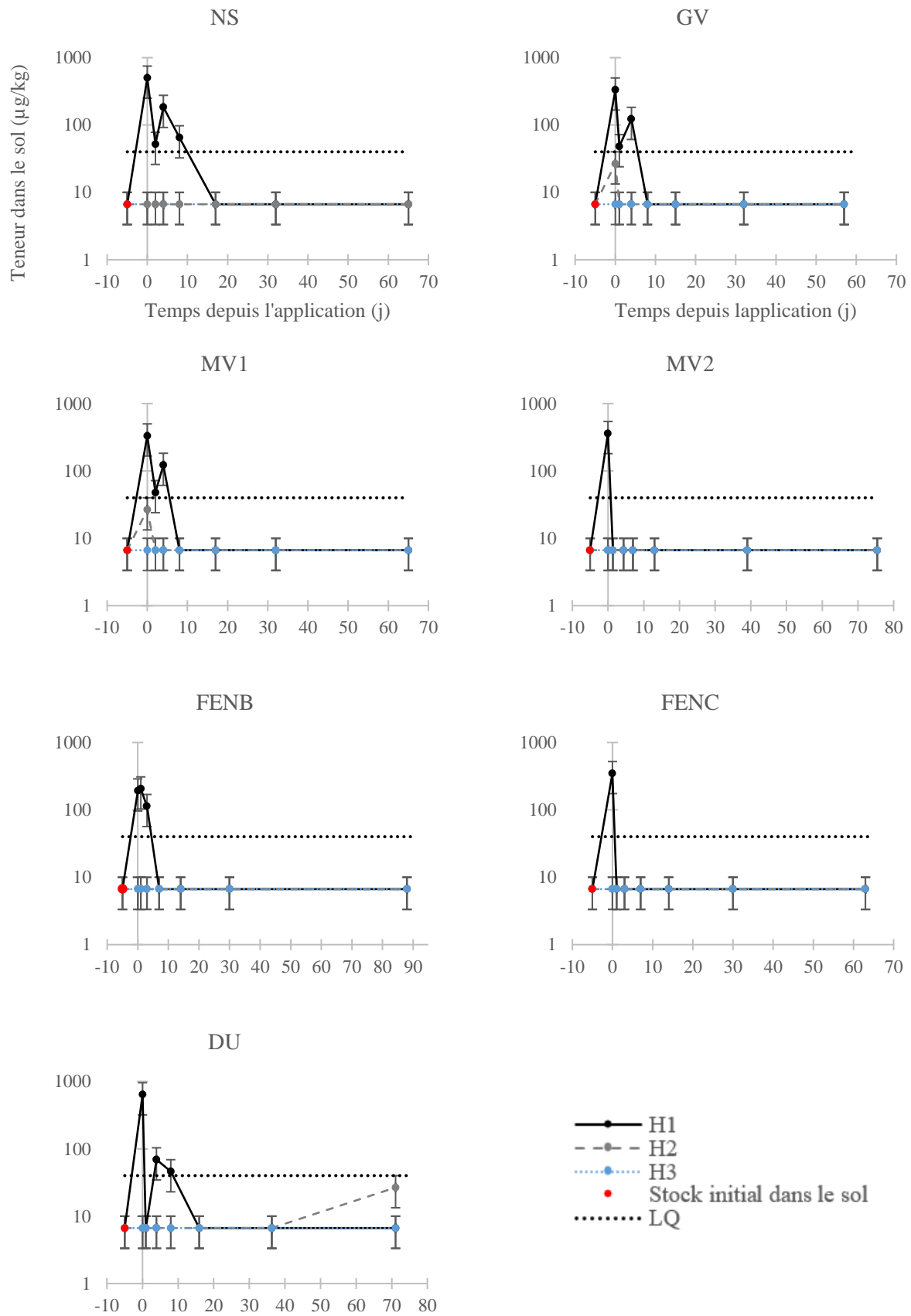


Figure 6. Evolution au cours du temps de la concentration en mésotrione dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

Annexe B : Evolution au cours du temps des concentrations dans les trois horizons de sol échantillonnés sur les parcelles guadeloupéennes et stocks initiaux en PP

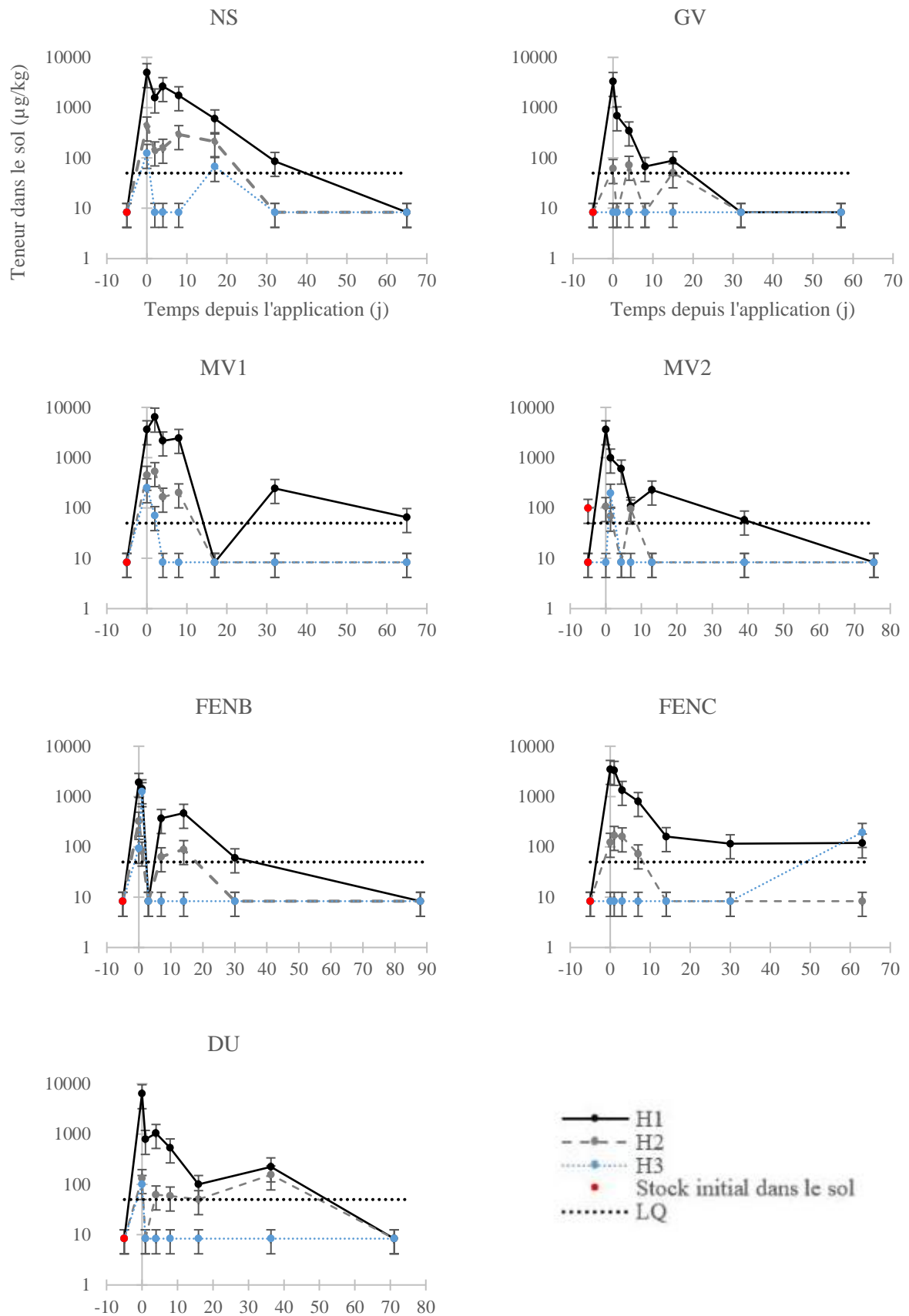


Figure 7. Evolution au cours du temps de la concentration en S-métolachlore dans le sol pour les 3 horizons sur l'ensemble des parcelles : H1, H2 et H3 et stock initial dans le sol avant le début de l'essai.

## Annexe C : Matériel supplémentaire de l'article présenté au chapitre 3

### **Variation of sorption processes of ionisable and nonpolar pesticides on a sequence of tropical volcanic ash soils**

Pauline Campan, Anatja Samouelian, Antoine Richard, Sandrine Négro, Manon Lagacherie,  
Marc Voltz

**Tableau S1** Matrice de corrélation des propriétés de sol

**Figure S1** Isothermes d'adsorption et désorption

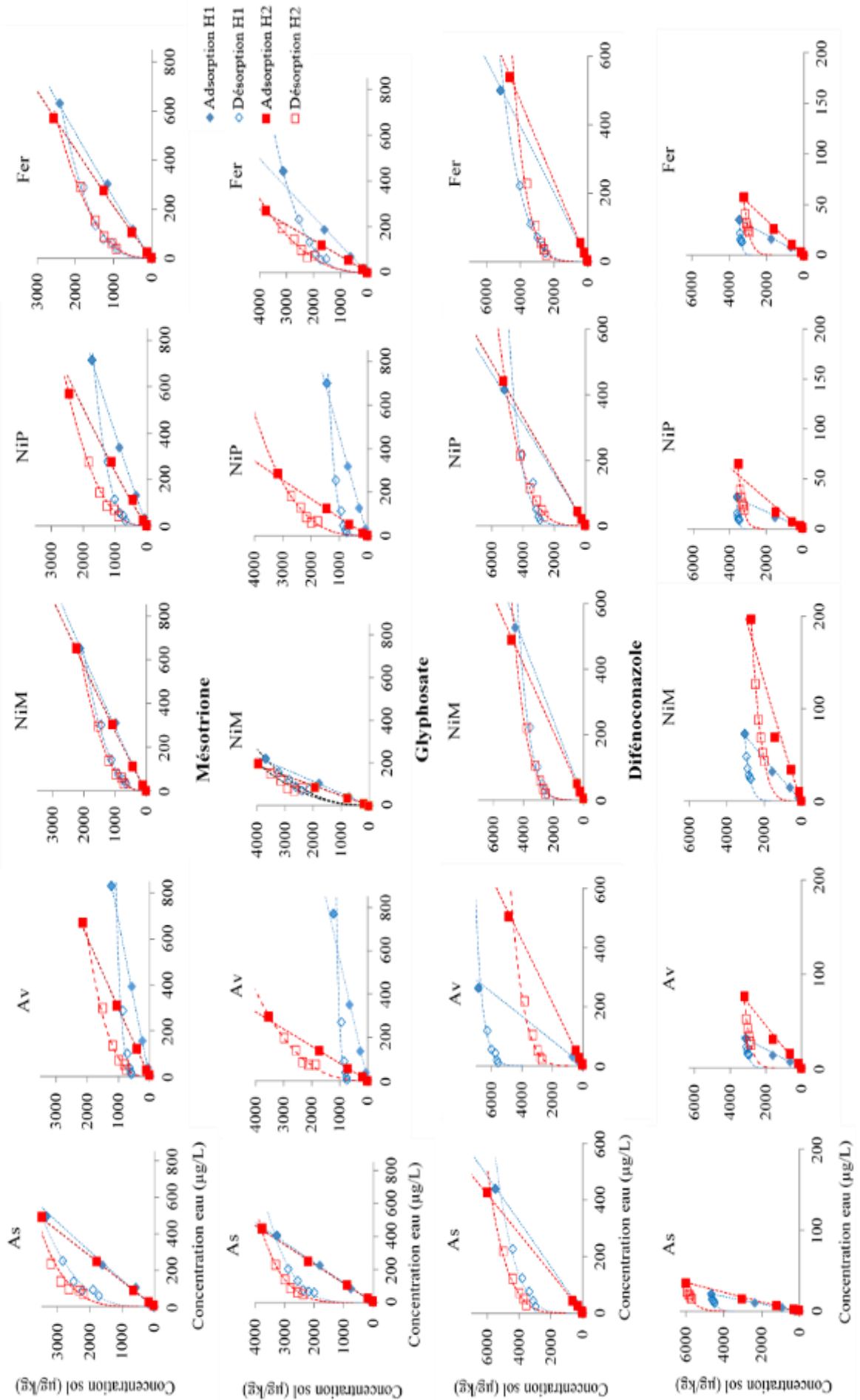
**Tableau S2** Intervalles de confiance des paramètres de sorption

Tableau S1 Matrice de corrélation des propriétés de sol

	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	sable	limon	argile	CO	CEC	Ca <sup>2+</sup>	TS	Alox	Feox	Si <sub>ox</sub>	Alp	Fep	FeCBD
pH H <sub>2</sub> O	1	0,984***	0,315	-0,006	-0,138	0,568	0,602	0,946***	0,839**	0,339	0,362	0,328	0,297	0,324	-0,184
pH KCl		1	0,354	0,076	-0,181	0,620	0,599	0,935***	0,827**	0,382	0,406	0,372	0,347	0,403	-0,269
Sable			1	0,483	-0,835**	0,804**	0,763**	0,424	0,113	0,747*	0,685*	0,755*	0,815**	0,631	-0,854**
Limon				1	-0,836**	0,405	0,170	-0,108	-0,180	0,378	0,370	0,382	0,369	0,498	-0,371
Argile					1	-0,643*	-0,522	-0,123	0,103	-0,626	-0,589	-0,634*	-0,649*	-0,574	0,680*
CO						1	0,911***	0,538	0,200	0,883***	0,826**	0,880***	0,914***	0,878***	-0,754*
CEC							1	0,596	0,208	0,886***	0,856**	0,882***	0,892***	0,792**	-0,646*
Ca <sup>2+</sup>								1	0,900***	0,285	0,296	0,279	0,287	0,260	-0,296
TS									1	-0,140	-0,122	-0,147	-0,129	-0,056	-0,009
Alox										1	0,983***	1,00***	0,982***	0,852**	-0,720*
Feox											1	0,982***	0,94***	0,836**	-0,688*
Si <sub>ox</sub>												1	0,983***	0,848**	-0,730*
Alp													1	0,868***	-0,799**
Fep														1	-0,674*
FeCBD															1
Allophane															

\*p-valeur &lt; 0,05 ; \*\*p-valeur &lt; 0,01 ; \*\*\*p-valeur &lt; 0,001

**Fig. S1** Isothermes d'adsorption et désorption



**Tableau S2** Intervalles de confiance des paramètres de sorption

MA	Sol	Kf, ads	n ads	Kd	Kf, des	n des
		$g^{(1-n)}.kg^{-1}.L^n$		$L.kg^{-1}$	$g^{(1-n)}.kg^{-1}.L^n$	
2,4-D	AsH1	8,7 (5,36-14,09)	0,95 (0,84-1,06)	6,8 (6,5-7,1)	498,9 (291,1-855,1)	0,31 (0,206-0,421)
	AsH2	7,0 (5,47-8,99)	1,00 (0,95-1,06)	7,1 (7,02-7,14)	863,1 (501,7-1485,1)	0,23 (0,125-0,341)
	AvH1	1,9 (1,64-2,30)	0,96 (0,92-0,99)	1,5 (1,46-1,51)	388,2 (279,6-538,9)	0,15 (0,081-0,225)
	AvH2	3,9 (3,43-4,38)	0,98 (0,97-1,03)	3,3 (3,15-3,36)	228,6 (172,8-3,02,5)	0,34 (0,281-0,395)
	NiMH1	5,1 (4,03-6,60)	0,93 (0,88-0,98)	3,3 (3,10-3,42)	167,7 (125,5-224,2)	0,38 (0,326-0,444)
	NiMH2	5,0 (4,80-5,28)	0,94 (0,93-0,95)	3,5 (3,34-3,63)	185,2 (140,4-244,3)	0,38 (0,322-0,435)
	NiPH1	3,5 (2,94-4,05)	0,95 (0,91-0,98)	2,5 (2,34-2,57)	274,4 (230,8-326,3)	0,28 (0,240-0,312)
	NiPH2	7,5 (5,38-10,55)	0,90 (0,82-0,97)	4,2 (4,11-4,35)	209,4 (156,2-280,6)	0,39 (0,330-0,447)
	FerH1	5,7 (4,69-6,92)	0,94 (0,90-0,98)	3,8 (3,69-3,99)	289,7 (211,8-396,2)	0,33 (0,264-0,391)
FerH2	6,6 (6,07-7,11)	0,94 (0,92-0,96)	4,6 (4,44-4,67)	220,6 (181,2-268,5)	0,38 (0,343-0,422)	
Mésotrione	AsH1	8,5 (6,93-10,42)	1,00 (0,95-1,04)	8,2 (7,96-8,39)	834 (641,2-1084,7)	0,23 (0,176-0,285)
	AsH2	8,6 (7,88-9,29)	1,00 (0,98-1,02)	8,5 (8,21-8,74)	1112 (942,9-1310,9)	0,20 (0,167-0,235)
	AvH1	2,0 (1,38-2,82)	0,98 (0,91-1,06)	1,7 (1,49-1,81)	578 (458,8-728,4)	0,10 (0,047-0,151)
	AvH2	12,3 (11,06-13,70)	1,00 (0,98-1,03)	12,3 (11,96-12,60)	395 (225,0-694,0)	0,38 (0,268-0,500)
	NiMH1	18,0 (16,24-19,87)	1,00 (0,97-1,02)	17,1 (16,43-17,75)	369 (170,7-799,0)	0,43 (0,264-0,590)
	NiMH2	21,5 (19,63-23,50)	1,00 (0,98-1,03)	21,0 (20,12-21,82)	382 (133,8-1089,2)	0,44 (0,221-0,667)
	NiPH1	2,7 (2,28-3,17)	0,97 (0,93-1,00)	2,1 (1,99-2,19)	435 (364,1-519,0)	0,18 (0,138-0,214)
	NiPH2	13,2 (11,98-14,42)	0,98 (0,96-1,00)	11,5 (10,97-11,96)	461 (258,6-822,8)	0,34 (0,220-0,462)
	FerH1	9,8 (6,66-14,34)	0,97 (0,88-1,06)	7,3 (6,43-8,23)	481 (338,9-682,0)	0,31 (0,236-0,379)
FerH2	12,9 (11,35-14,58)	1,02 (0,99-1,05)	14,2 (14,14-14,24)	355 (195,0-646,4)	0,42 (0,295-0,543)	
Glyphosate	AsH1	11,3 (10,97-11,66)	1,01 (1,00-1,02)	12,4 (12,36-12,53)	1351 (1031,8-1767,8)	0,22 (0,165-0,279)
	AsH2	13,1 (11,21-15,31)	1,01 (0,97-1,06)	14,2 (14,10-14,33)	1750 (1425,6-2148,1)	0,20 (0,155-0,241)
	AvH1	21,1 (16,68-26,74)	1,02 (0,93-1,07)	25,7 (24,92-26,47)	4620 (4184,4-5101,5)	0,07 (0,042-0,091)
	AvH2	9,0 (7,84-10,28)	1,01 (0,97-1,04)	9,7 (9,55-9,75)	1505 (1188,4-1906,6)	0,18 (0,128-0,231)
	NiMH1	7,9 (6,95-9,08)	1,01 (0,97-1,04)	8,6 (8,49-8,77)	1397 (1120,3-1743,2)	0,18 (0,131-0,228)
	NiMH2	9,4 (8,66-10,18)	1,00 (0,98-1,03)	9,8 (9,74-9,91)	1321 (1071,1-1629,3)	0,20 (0,155-0,247)
	NiPH1	11,7 (9,81-13,99)	1,02 (0,97-1,07)	12,5 (12,31-12,63)	1714 (1107,9-2651,1)	0,16 (0,069-0,261)
	NiPH2	11,5 (10,42-12,76)	1,01 (0,98-1,04)	12,0 (11,93-12,08)	1000 (865,9-1155,9)	0,27 (0,239-0,300)
	FerH1	8,7 (8,0-9,50)	1,02 (1,00-1,05)	10,4 (10,20-10,53)	1081 (843,3-1386,0)	0,25 (0,193-0,298)
FerH2	8,8 (7,74-9,92)	1,00 (0,96-1,03)	8,6 (8,54-8,68)	1350 (1085,3-1679,0)	0,19 (0,140-0,234)	
Difénoconazole	AsH1	211,7 (171,3-261,7)	1,01 (0,91-1,11)	228,5 (217,0-240,1)	3946 (3794,3-4103,1)	0,06 (0,041-0,071)
	AsH2	187,0 (149,7-233,6)	0,97 (0,88-1,06)	178,9 (167,8-190,1)	4673 (4185,1-5217,3)	0,07 (0,037-0,109)
	AvH1	97,9 (76,7-124,9)	1,01 (0,90-1,10)	99,4 (89,0-109,9)	2511 (2402,3-2625,2)	0,06 (0,050-0,080)
	AvH2	51,3 (38,1-69,1)	0,96 (0,86-1,07)	43,9 (39,3-48,4)	1954 (1810,0-2109,7)	0,12 (0,095-0,137)
	NiMH1	49,4 (37,4-65,3)	0,97 (0,87-1,06)	43,0 (39,0-47,0)	2054 (1855,4-2273,4)	0,09 (0,064-0,121)
	NiMH2	21,4 (13,4-34,2)	0,93 (0,80-1,07)	14,4 (11,4-17,4)	935 (878,9-994,6)	0,20 (0,187-0,215)
	NiPH1	105,0 (89,9-122,7)	1,04 (0,97-1,11)	113,9 (105,2-122,6)	3324 (3215,4-3435,7)	0,02 (0,012-0,037)
	NiPH2	75,5 (49,0-116,4)	0,96 (0,80-1,13)	57,2 (45,4-69,0)	2573 (2375,6-2787,1)	0,08 (0,054-0,100)
	FerH1	103,4 (85,5-124,9)	0,99 (0,91-1,07)	100,1 (93,4-106,9)	3065 (2906,8-3231,3)	0,03 (0,016-0,053)
FerH2	61,4 (46,8-80,4)	0,98 (0,88-1,09)	57,3 (52,5-62,0)	2181 (1948,9-2440,6)	0,10 (0,065-0,130)	

## Annexe D : Analyse de cohérence fine du modèle de transfert d'eau et de solutés parcellaire : WATSFAR

Cette annexe présente la méthodologie et les résultats détaillés issus de l'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés et de l'évaluation de la représentativité, notamment climatique, de la première version des scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens.

### **I. Méthodologie de l'analyse de cohérence fine sur un ensemble de simulations**

Cette analyse de cohérence consiste à vérifier l'aptitude du modèle de transfert d'eau et de soluté à l'échelle parcellaire, WATSFAR, implémenté dans TROPHY, à représenter la dynamique des flux d'eau et de solutés en contexte volcanique tropical, sur un ensemble de simulations préalablement choisies. Cette évaluation a été réalisée pour un ensemble de dix cycles culturels de banane choisis pour représenter la variabilité pluviométrique de la période d'épandage des PP, et équitablement distribués sur la toposéquence andosol, nitisol et ferralsol. Cette évaluation a été réalisée en utilisant les propriétés standards des PP, DT50 et Koc, déterminées en contexte tempéré et issues des études règlementaires évaluées par l'EFSA. Cette évaluation a reposé sur l'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés en tant que tels, à l'aide de l'équation du bilan hydrologique et du bilan de masse en soluté. Les principaux processus évalués ont été la partition des écoulements d'eau entre rang et inter-rang, ruissellement et percolation et micro et macroporosité au sein du profil de sol, ainsi que la cohérence des flux de solutés avec les propriétés physico-chimiques des molécules.

#### **I.1. Choix des cycles culturels : analyse climatique**

La culture de banane a été choisie pour réaliser l'analyse de cohérence des flux car il s'agit de la situation impliquant les flux d'eau les plus complexes, avec la contribution non négligeable du « stemflow ». Les trois sols sur culture de banane suivis expérimentalement en Guadeloupe, nécessaire à l'évaluation de la performance du modèle, ont également été ciblés pour cette analyse : andosol, nitisol et ferralsol.

Afin de choisir les cycles culturels utilisés pour cette première évaluation, une analyse climatique des dix années de suivi météorologique possédant des données climatiques exploitables a été réalisée. Un cycle culturel de banane étant implémenté pour une durée de 8 mois dans les scénarios agropédoclimatiques, dix années de simulation représentent 15 cycles culturels. La pluie moyenne annuelle sur le croissant



bananier de l'île de Basse-Terre est d'environ 3 000 mm, ce qui correspond à 10 mm par jour en considérant une pluie homogène sur l'année. Pour chacun des 15 cycles culturaux, la quantité des précipitations associée à l'irrigation apportée a été calculée sur les 15 jours précédant et suivant l'application des pesticides, qui sont les périodes climatiques ayant le plus d'impact sur le devenir et le transfert des PP dans l'environnement. Le seuil de 10 mm par jour a été utilisé pour caractériser le cycle de sec, intermédiaire ou humide (Figure 1). Un cycle sec a été étudié sur chaque sol (cycle 14 dans les trois cas), deux cycles intermédiaires sur andosol (cycles 4 et 8) et un cycle intermédiaire sur chacun des deux autres sols (respectivement cycle 1 sur nitisol et cycle 4 sur ferralsol) et enfin un cycle humide par substrat (cycle 9 sur andosol et nitisol et cycle 13 sur ferralsol). Au total, ce sont donc dix cycles culturaux de banane étudiés pour l'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés simulés.

## I.2. Caractéristiques des simulations

Pour chacun des dix cycles précédemment choisis, trois des sept matières actives appliquées expérimentalement sur les parcelles guadeloupéennes ont été simulées : asulam, S-métolachlore et difénoconazole. Ces trois MA ont été choisies car elles possèdent des propriétés physico-chimiques bien contrastées, en termes de dégradation (DT50) et de sorption (Koc).

Les simulations ont été réalisées en utilisant les propriétés physico-chimiques standards des molécules déterminées en contexte tempéré, issues des études réglementaires évaluées par l'EFSA et résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques et quantités appliquées des MA utilisées pour l'analyse de la cohérence des simulations.

MA	Fonction	DT50 j	Koc L.kg <sup>-1</sup>	Quantité appliquée g.ha <sup>-1</sup>
Asulam	Herbicide	5	24	3 600
S-métolachlore	Herbicide	23	217	1 500
Difénoconazole	Fongicide	130	3 760	100

La DT50 utilisée est une durée de demi-vie de dégradation comme définie au chapitre 2. Les quantités appliquées sont identiques à celles utilisées pour les expérimentations parcellaires sur le terrain. L'épandage des pesticides se fait systématiquement sur l'ensemble de la parcelle d'un hectare, une seule fois par cycle cultural, le premier jour de ce dernier.

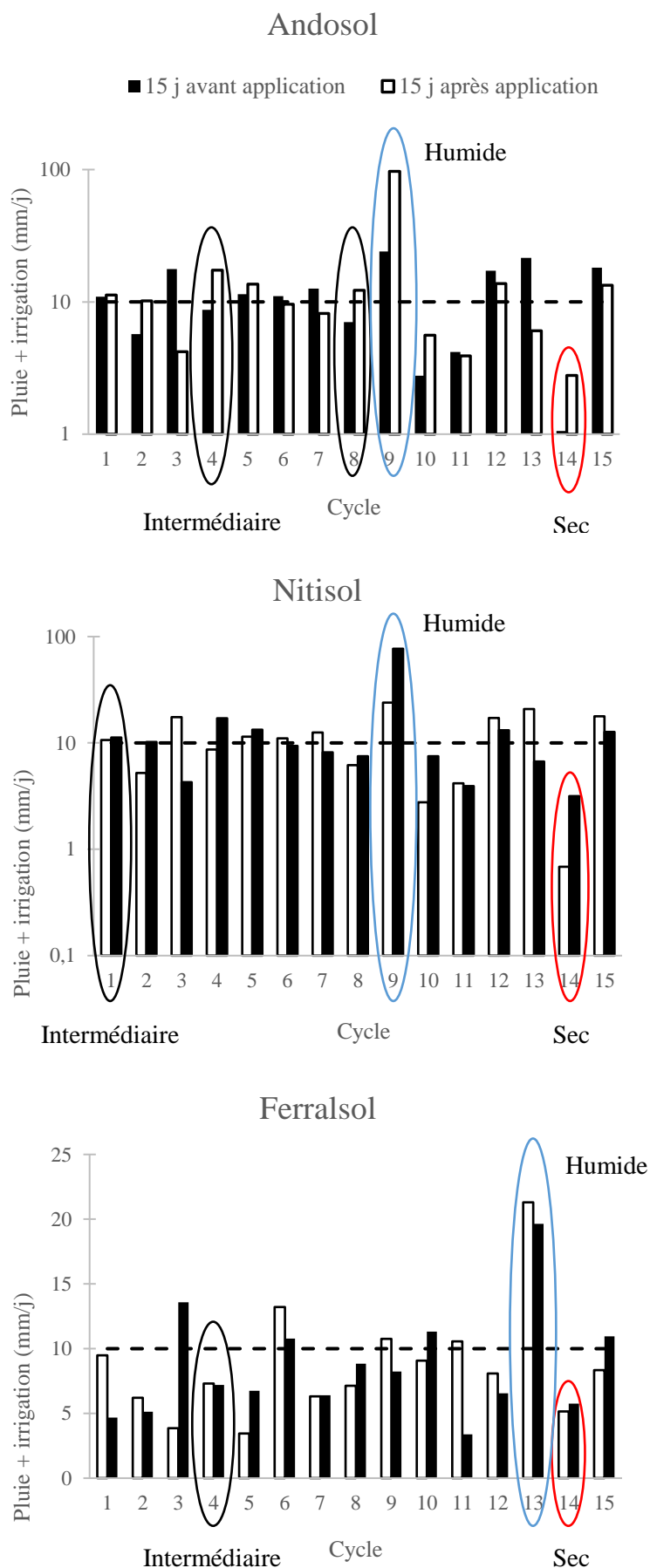


Figure 1. Quantité de précipitations et d'irrigation 15 jours avant et 15 jours après l'application des PP sur les trois scénarios étudiés.

L'épandage est réalisé directement à la surface du sol, n'entraînant aucune dérive, afin de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales. Les simulations ont été réalisées en utilisant le percentile climatique 80, pour se rapprocher au maximum de la méthodologie FOCUS. Elles ne prennent donc pas en compte les 20 % plus fortes données climatiques correspondant aux cas les plus extrêmes, pour être le plus réaliste possible.

Au total, ce sont donc 30 simulations qui ont été utilisées pour l'analyse de cohérence fine de l'outil d'évaluation du risque TROPHY, correspondant à trois MA appliquées sur les dix cycles culturaux préalablement sélectionnés. Ces 30 simulations sont jugées suffisamment représentatives pour permettre une évaluation approfondie de l'ensemble des caractéristiques agropédoclimatiques du milieu volcanique tropical guadeloupéen.

### **I.3. Bilan en eau et en solutés**

#### **I.3.1. Bilan en eau**

L'analyse de la cohérence des flux d'eau à l'échelle du cycle cultural repose sur la réalisation d'un bilan de masse en eau selon l'équation du bilan hydrologique :

$$P + I = ER + TR + R + \Delta h + D + \Delta S \quad (\text{Eq. 1})$$

L'erreur numérique associée à ce bilan est :

$$\text{Erreur eau} = (P + I) - (ER + TR + R + \Delta h + D + \Delta S) \quad (\text{Eq. 2})$$

avec Erreur eau : l'erreur du bilan en eau (mm),

P : les précipitations (mm),

I : l'irrigation (mm),

ER : l'évaporation réelle (mm),

TR : la transpiration réelle (mm),

R : le ruissellement (mm),

$\Delta h$  : la variation de hauteur de flaquage à la surface du sol (mm),

D : la percolation en bas du profil à 1 m de profondeur (mm),

$\Delta S$  : la variation de stock d'eau dans le sol (mm).

Ce bilan est réalisé d'une part dans le rang puis dans l'inter-rang. Dans les scénarios de banane, le rang représente 10 % de la surface de la parcelle et l'inter-rang 90 %. Les flux et le bilan en eau à l'échelle de la parcelle sont donc obtenus par pondération des variables associées aux deux compartiments :

$$Erreur\ parcelle = 0,1 * erreur\ rang + 0,9 * erreur\ inter - rang \quad (Eq. 3)$$

La partition du flux de percolation entre micro et macroporosité au sein du profil de sol a également été évaluée :

$$D = part_{soil} * D_{mi} + (1 - part_{soil}) * D_{ma} \quad (Eq. 4)$$

où  $D_{mi}$  et  $D_{ma}$  représentent respectivement la percolation des domaines micro et macroporeux (mm). Le paramètre  $part_{soil}$  représente le coefficient de partition de la porosité au sein de la colonne de sol entre la micro et la macroporosité.

La figure 2 ci-après représente schématiquement les différentes variables du bilan en eau à l'échelle de la parcelle.

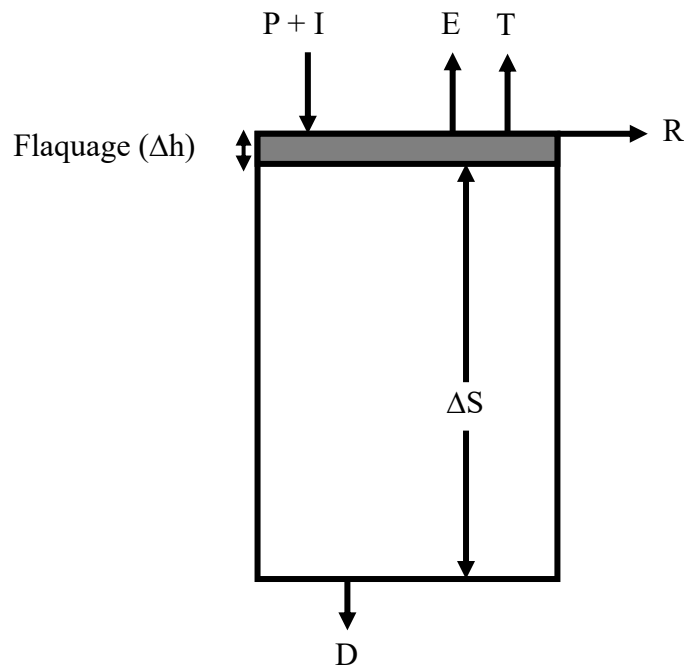


Figure 2. Schéma conceptuel du bilan en eau à l'échelle de la parcelle.

### I.3.2. Bilan en soluté

Sur le même principe que le bilan en eau, l'analyse de cohérence des flux de soluté à l'échelle du cycle cultural repose sur un bilan de masse en soluté réalisé selon l'équation :

$$A = Deg + R_s + D_s + \Delta S_s \quad (Eq. 5)$$

L'erreur numérique associée à ce bilan est :

$$Erreur\ soluté = A - (Deg + R_s + D_s + \Delta S_s) \quad (Eq. 6)$$

avec Erreur soluté : l'erreur du bilan en soluté ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ),

A : la quantité de pesticide appliquée ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ),

Deg : la quantité de pesticide dégradée ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ),

$R_s$  : la quantité de pesticide ruisselée ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ),

$D_s$  : la quantité de pesticide percolée ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ),

$\Delta S_s$  : la variation du stock de pesticide dans le sol ( $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ ).

Comme pour l'eau, ce bilan est d'abord réalisé dans le rang puis dans l'inter-rang, et agrégé ensuite à l'échelle de la parcelle.

La figure 3 ci-après représente schématiquement les différentes variables du bilan en soluté à l'échelle de la parcelle.

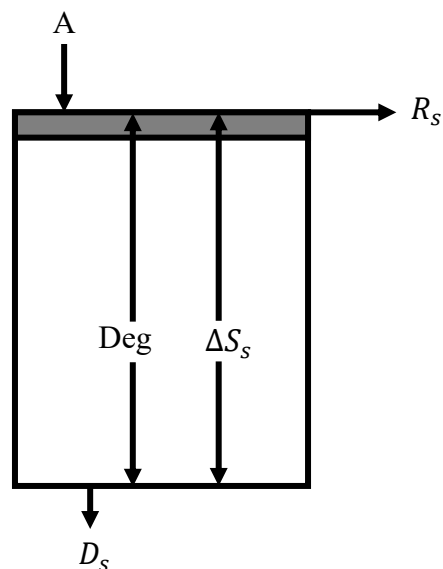


Figure 3. Schéma conceptuel du bilan en soluté à l'échelle de la parcelle.

#### I.4. Evaluation de la représentativité des scénarios agropédoclimatiques

Cette partie consiste à évaluer la représentativité de la première version des scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens, établis et implémentés dans l'outil de modélisation, en termes de risque de contamination des eaux souterraines et superficielles par les pesticides. Cette évaluation, réalisée à l'échelle de 10 années climatiques, repose sur la définition d'indicateurs climatiques permettant d'expliquer la variabilité temporelle des concentrations en PP.

#### I.4.1. Caractéristiques des simulations

Pour cette évaluation, les simulations ne sont plus réalisées à l'échelle du cycle cultural mais sur la période climatique de 10 ans utilisée pour définir les scénarios agropédoclimatiques (cf. Tableau 4.5 Chapitre 4).

Quatre des sept matières actives appliquées expérimentalement sur les parcelles guadeloupéennes ont été simulées pour cette évaluation : asulam, S-métolachlore, glyphosate et difénoconazole, à nouveau choisies pour leurs propriétés physico-chimiques contrastées, notamment en termes de dégradation (DT50) et de sorption (Koc). Les propriétés physico-chimiques standards des molécules (EFSA) utilisées pour les simulations sont résumées dans le tableau 2.

Les autres caractéristiques des simulations sont identiques à celles utilisées pour la simulation des cycles culturaux (cf. I.2.).

*Tableau 2. Propriétés physico-chimiques et quantités appliquées des MA utilisées pour l'évaluation de la représentativité des scénarios agropédoclimatiques.*

MA	Fonction	DT50 de dégradation j	Koc L.kg <sup>-1</sup>	Quantité appliquée g.ha <sup>-1</sup>
<b>Asulam</b>	Herbicide	5	24	3 600
<b>S-métolachlore</b>	Herbicide	23	217	1 500
<b>Glyphosate</b>	Herbicide	16	1 424*	720
<b>Difénoconazole</b>	Fongicide	130	3 760	100

\* A noter que la valeur standard du Koc du glyphosate diffère de celle utilisée pour les autres simulations réalisées dans le chapitre 4. La valeur utilisée ici est issue de la base de données PPDB et non des études réglementaires évaluées par l'EFSA, l'écart entre les deux étant considérable.

Deux sorties de simulation sont calculées : i) la concentration moyenne en pesticide dans l'eau de percolation et ii) la concentration maximale horaire en pesticide dans l'eau de ruissellement. Afin de réaliser la comparaison la plus représentative possible des concentrations simulées dans les eaux avec les concentrations mesurées expérimentalement, ces deux sorties sont calculées pour chaque cycle cultural (soit 15 concentrations calculées par scénario, correspondant aux 15 cycles culturaux de banane) à l'issue des deux mois suivant l'épandage des PP, afin de se rapprocher de la durée des suivis parcellaires expérimentaux. De plus, la concentration moyenne dans l'eau de percolation est calculée à 30 cm de profondeur pour se rapprocher des caractéristiques du dispositif parcellaire expérimental, et non à un mètre de profondeur comme préconisé par la méthodologie européenne FOCUS.

## **I.4.2. Impact du climat sur les concentrations simulées**

L'objectif de cette évaluation est de définir des indicateurs pouvant expliquer la variabilité des concentrations simulées. Pour un même type de sol et une même molécule, les seuls paramètres variant d'un cycle cultural à l'autre sont ceux concernant le climat, et notamment les précipitations, pouvant expliquer la variabilité interannuelle des concentrations simulées. Afin de caractériser et d'expliquer plus précisément l'impact du climat sur les concentrations simulées dans les eaux de ruissellement et percolation, une étude détaillée de la variabilité des concentrations a été réalisée pour l'ensemble des molécules sur les scénarios agropédoclimatiques à l'échelle décennale. Deux indicateurs climatiques ont été définis afin de caractériser la variabilité des concentrations simulées : i) l'intervalle de temps, noté  $\Delta t$ , entre la date d'épandage et le pic de concentration dans les eaux et ii) la quantité des précipitations entre la date d'épandage et le pic de concentration. Ces deux indicateurs ont été calculés pour chaque concentration simulée, à la fois pour les eaux de ruissellement et de percolation.

## **II. Résultats de l'analyse de cohérence fine**

### **II.1. Cohérence des flux d'eau**

#### **II.1.1. Partition rang/inter-rang**

Les figures 4 à 6 présentent les contributions des différents flux simulés au bilan en eau, à la fois en mm et en % par rapport aux entrées d'eau du compartiment considéré, à savoir la somme des précipitations et de l'irrigation apportée. Les sols sont présentés par ordre d'apparition au sein de la climatoséquence d'altération : andosol, nitisol et ferralsol. Sur les graphiques, les cycles sont présentés de celui ayant la période d'épandage la plus sèche à celui ayant celle la plus humide.

Tout d'abord, l'erreur de bilan associée aux différents cycles culturels simulés est très faible, ne dépassant jamais 0,1 % des flux entrants, et prouve donc la robustesse numérique du modèle sur l'ensemble des substrats considérés.

A l'échelle de la parcelle ou des deux compartiments considérés séparément, les principales pertes en eau se font par transpiration et percolation, bien que le ruissellement soit conséquent sur nitisol. La partition percolation/ruissellement sera étudiée en détail dans la partie suivante. Dans notre cas, la transpiration atteint en moyenne 3 mm par jour, quels que soient le sol et le cycle considérés. Selon Lassoudière (2007), les pertes par transpiration du bananier varient de 30 à 70 m<sup>3</sup> par hectare et par jour, soit entre 3 et 7 mm par jour. Le concept de transpiration est donc bien retranscrit dans le modèle.

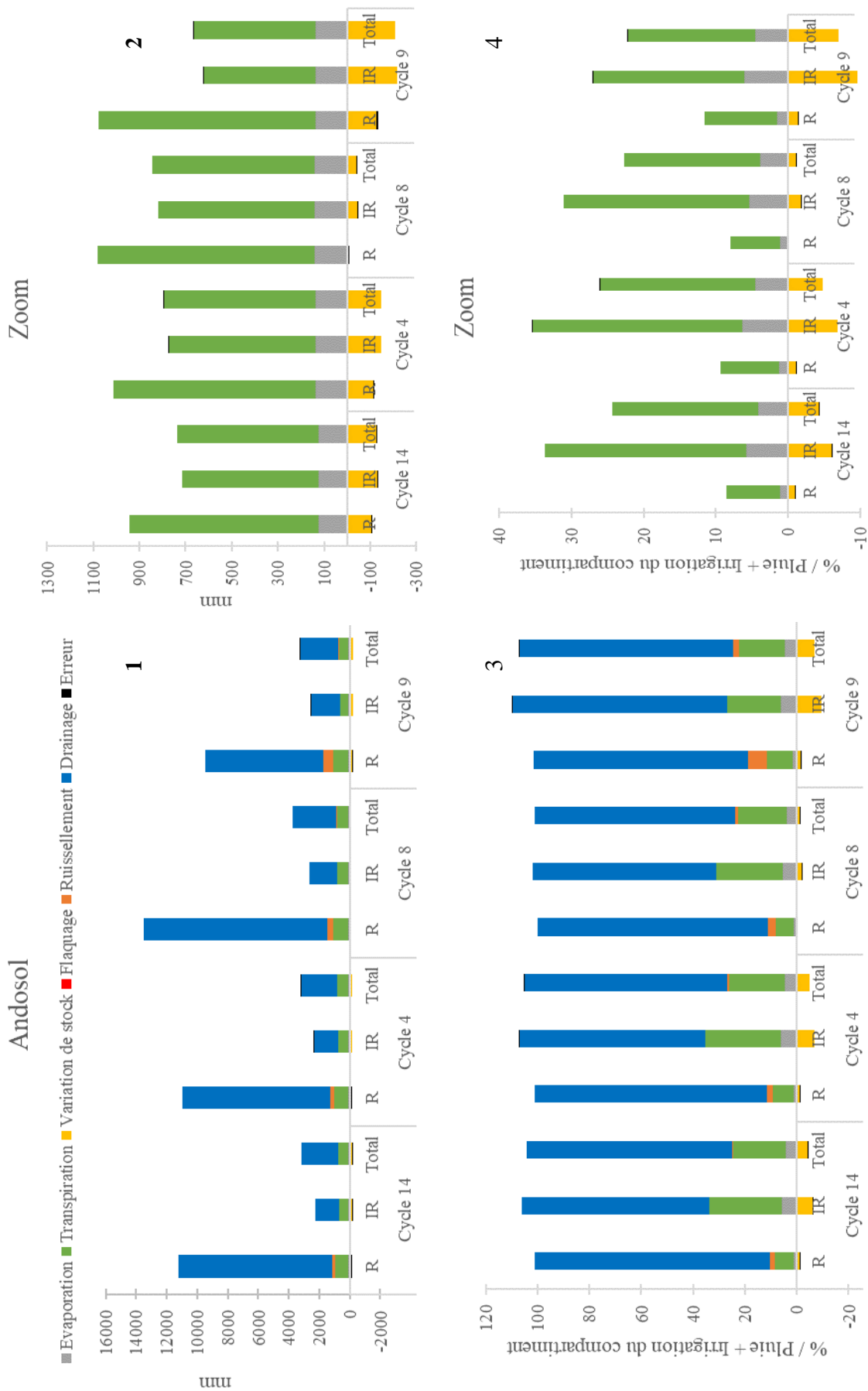


Figure 4. Contribution des différents flux au bilan en eau à l'échelle du cycle cultural sur andosol. 1 : ensemble des termes exprimés en mm. 2 : zoom du premier graphique. 3 : ensemble des termes exprimés en % des entrées d'eau (pluie + irrigation). 4 : zoom du graphique 3.



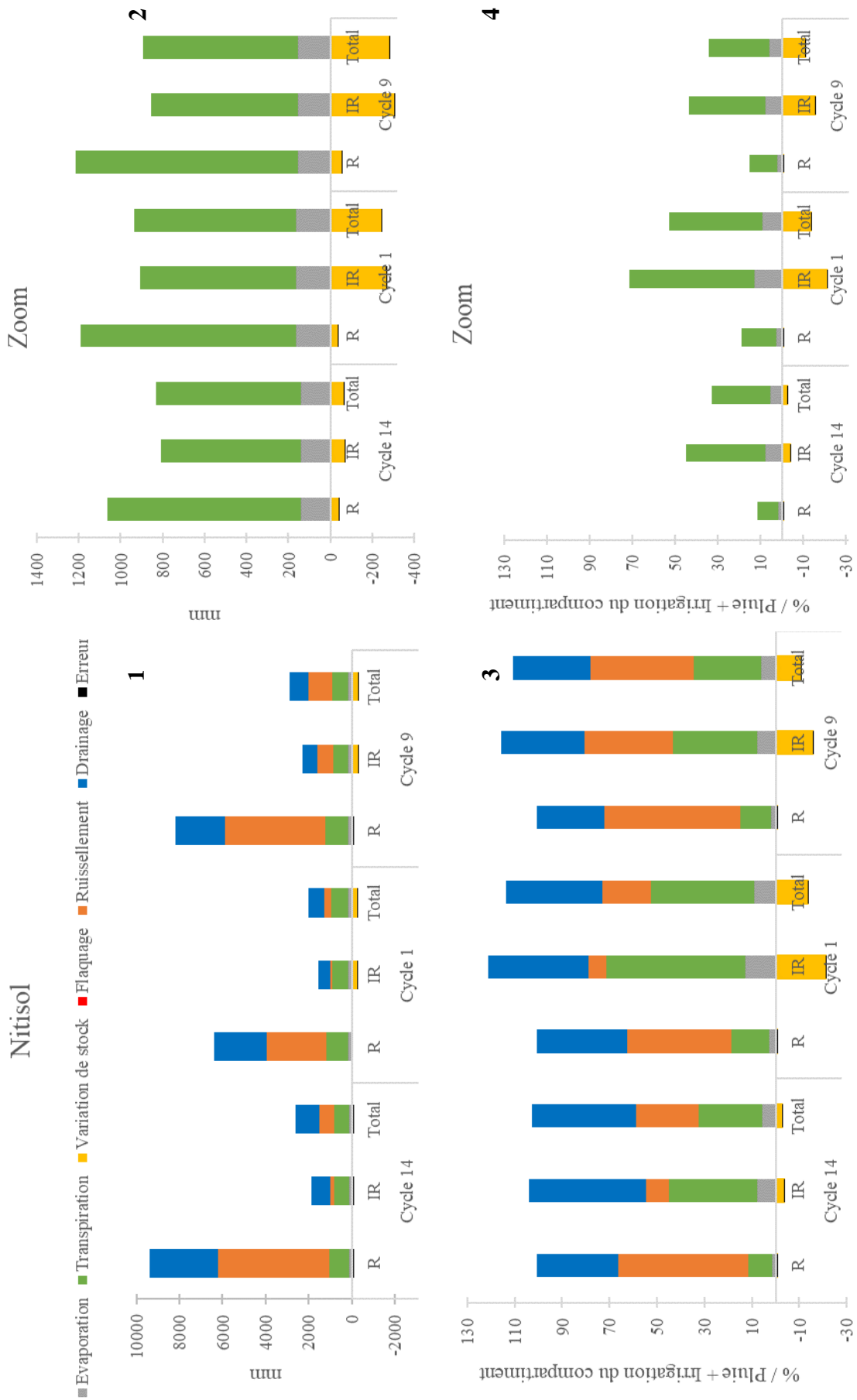


Figure 5. Contribution des différents flux au bilan en eau à l'échelle du cycle cultural sur nitisol. 1 : ensemble des termes exprimés en mm. 2 : zoom du premier graphique. 3 : ensemble des termes exprimés en % des entrées d'eau (pluie + irrigation). 4 : zoom du graphique 3.

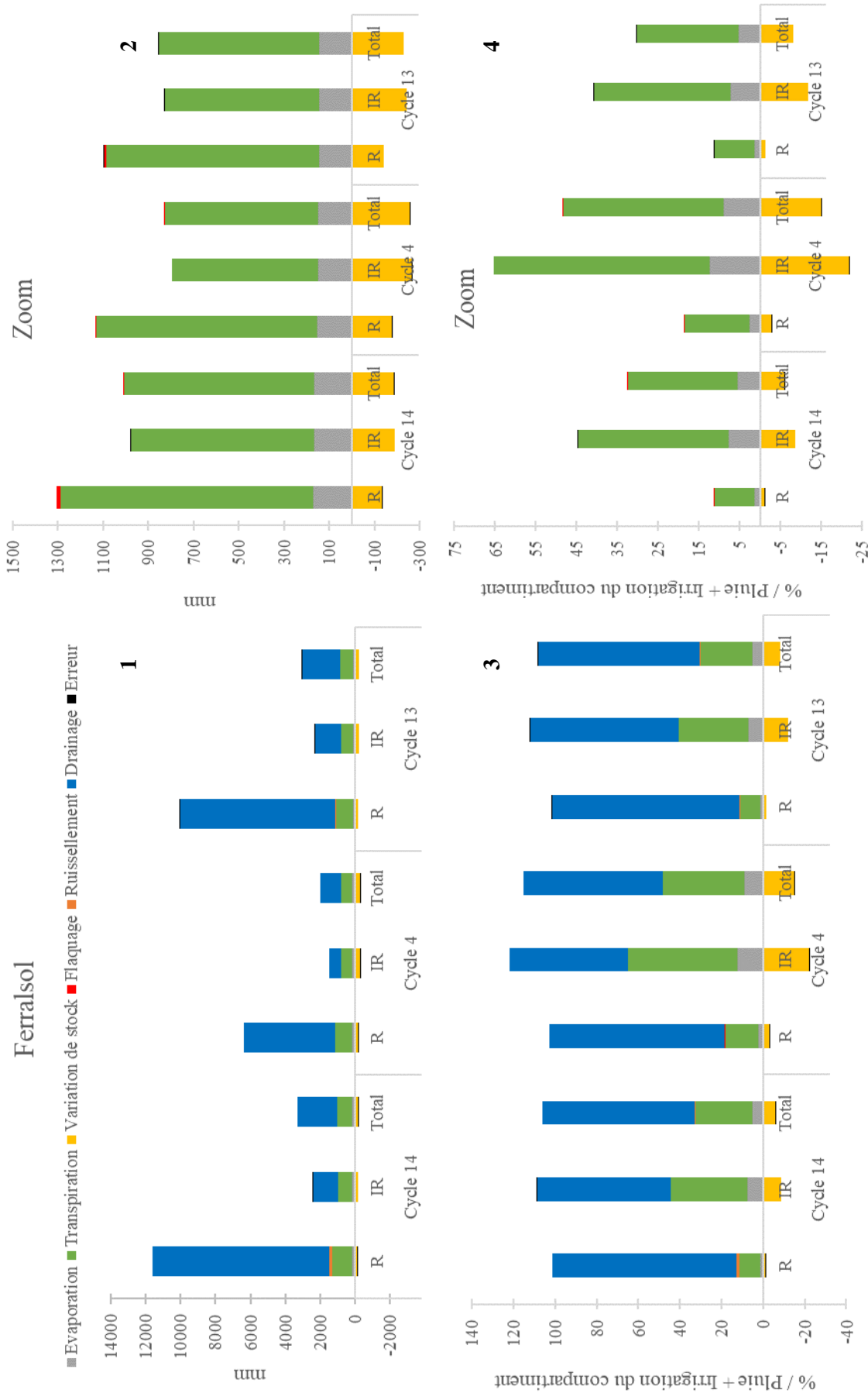


Figure 6. Contribution des différents flux au bilan en eau à l'échelle du cycle cultural sur ferralsol. 1 : ensemble des termes exprimés en mm. 2 : zoom du premier graphique. 3 : ensemble des termes exprimés en % des entrées d'eau (pluie + irrigation). 4 : zoom du graphique 3.

Si on s'intéresse à la différence entre rang et inter-rang, les flux d'eau sont plus faibles dans l'IR. Le coefficient de « stemflow », qui permet de concentrer les flux aux pieds des bananiers et donc sur le rang, entraîne une percolation plus importante dans ce compartiment. Lorsque le ruissellement est conséquent (sur nitisol), ce dernier est également plus important au niveau du rang. Pour l'andosol et le ferralsol, où le ruissellement est très faible, ce dernier est uniquement concentré sur le rang et absent de l'IR. Le « stemflow » est donc le moteur principal du ruissellement simulé sur les sols considérés. Cattan et al. (2007a) mentionnent que le « stemflow » représente 18 à 26 % du volume de la pluie incidente sur un andosol guadeloupéen planté en banane dont la pluviométrie annuelle est de 3 850 mm. Les caractéristiques sont donc très similaires aux conditions de simulation utilisées ici. Pour les deux sols simulés ayant une percolation majoritaire, cette dernière est en moyenne 20 % plus élevée dans le rang que dans l'IR pour l'andosol (hormis pour le cycle 9) et 25 % pour le ferralsol. La calibration du « stemflow » dans le modèle est donc bien en adéquation avec les données de la littérature acquises dans un contexte agropédoclimatique similaire. Enfin, en termes de volume, la transpiration est toujours plus faible dans l'IR, due à une densité racinaire plus faible dans ce compartiment.

L'outil de modélisation est donc cohérent numériquement quant à la partition des flux d'eau entre rang et inter-rang pour l'ensemble des situations évaluées.

### **II.1.2. Partition percolation/ruissellement**

Pour l'ensemble des situations, un focus est effectué sur la partition entre percolation au bas du profil de sol, à un mètre de profondeur, et ruissellement de chaque compartiment (Figure 7).

A l'échelle de la parcelle, la percolation est majoritaire dans toutes les situations, à l'exception du cycle 9 sur nitisol. Elle représente en moyenne 80 % des entrées d'eau sur andosol, 73 % sur ferralsol et 40 % sur nitisol. Le ferralsol est le sol présentant le moins de ruissellement, qui est de l'ordre de 0,3 % des flux entrants et qui se produit uniquement sur le rang, où les flux d'eau sont plus concentrés par le « stemflow » notamment. L'andosol présente en moyenne 1,3 % de ruissellement, uniquement sur le rang. Au contraire, le nitisol montre en moyenne 30 % de ruissellement à l'échelle de la parcelle, dont 52 % sur le rang et 18 % sur l'IR.

Ces observations sont en accord avec les conductivités hydrauliques à saturation ( $K_{sat}$ ) attribuées à chaque horizon de sol dans le modèle et qui sont résumées dans le tableau 3. Si on s'intéresse au compartiment microporal, le ferralsol possède le  $K_{sat}$  le plus élevé pour ses deux horizons, permettant une forte infiltration des précipitations dans la colonne de sol et donc une très faible contribution du ruissellement.

Au contraire, le nitisol possède une faible conductivité sur l'ensemble du profil. Le réservoir de sol est donc rempli plus rapidement. N'arrivant pas à stocker ni drainer l'ensemble des précipitations, le seuil de flaquage est atteint à la surface du sol et un ruissellement se produit. L'andosol possède un comportement intermédiaire. Son horizon de surface possède une bonne conductivité de la microporosité mais moins l'horizon plus profond. Le ruissellement est donc un peu plus élevé que sur le ferralsol, bien que globalement très faible. Le modèle en présence est donc bien cohérent avec les propriétés hydrodynamiques des différents substrats.

Si on compare les flux simulés aux flux mesurés (ou calculés) sur les parcelles expérimentales, la percolation moyenne est de 69 % sur l'andosol GV et de 32 % sur la parcelle NS. Bien qu'inférieure, notamment sur NS, elle reste comparable aux 80 % simulés. De plus, suite à un problème de mesure des flux de percolation sur la parcelle NS, ces derniers ont dû être recalculés à partir des autres termes du bilan hydrique pouvant entraîner une certaine incertitude. Les 38 % de percolation moyenne calculés sur le nitisol MV2 sont comparables aux 40 % simulés. Sur ferralsol, la percolation simulée d'environ 70 % est supérieure aux 43 % observés sur la parcelle FENB plantée en banane. Concernant le ruissellement, les ordres de grandeur sont respectés sur ferralsol, où le ruissellement représente 0,32 % sur la parcelle FENB contre 0,3 % simulé en moyenne. Sur andosol, on observe plus de ruissellement sur le terrain, 9 et 3 % respectivement sur les parcelles NS et GV contre 1,3 % lors des simulations. Cependant, le ruissellement reste faible sur ce substrat, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Sur nitisol, l'écart est considérable entre les 30 % de ruissellement simulés en moyenne et les 2,1 % mesurés sur le nitisol MV2. Bien que les propriétés hydrodynamiques aient été précédemment calibrées sur colonne de sol, on observe globalement une sous-estimation du ruissellement lors des simulations sur andosol et une nette surestimation sur nitisol.

Tableau 3. Conductivité hydraulique à saturation ( $K_{sat}$ ) associée aux différents horizons de sol lors de la modélisation.

		Ksat microporosité mm.h <sup>-1</sup>	Ksat macroporosité mm.h <sup>-1</sup>	$part_{soil}$	Conductivité globale mm.h <sup>-1</sup>
Andosol	H1	36	360	0,7	115,6
	H2	3,6	360		108,8
Nitisol	H1	2,7	26,6	0,9	2,9
	H2	1,9	20,3		2,2
Ferralsol	H1	40	515	0,71	157,6
	H2	30	367		112,6

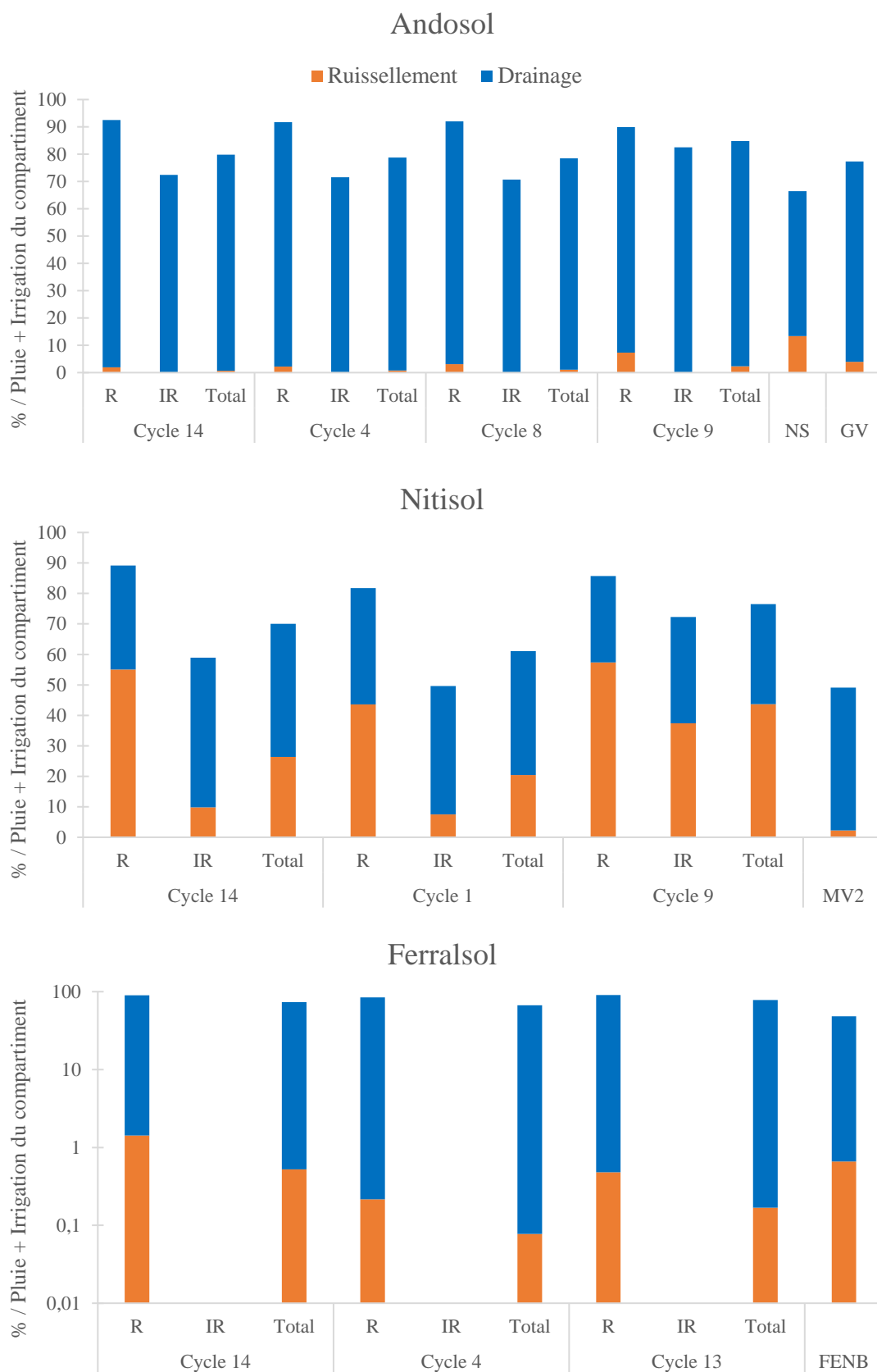


Figure 7. Partition entre percolation et ruissellement pour les différentes situations agropédoclimatiques. Flux exprimés en % des entrées d'eau du compartiment (pluie + irrigation). La partition observée sur les parcelles expérimentales correspondantes est également illustrée.

Ces résultats relatifs à la partition des flux d'eau simulés entre percolation et ruissellement sur les différents scénarios agropédoclimatiques étudiés ont conduit, dans une version ultérieure de WATSFAR, à une augmentation des quatre conductivités hydrauliques à saturation du nitisol d'un ordre de grandeur afin de diminuer le ruissellement simulé et ainsi améliorer la représentativité de ce scénario.

### **II.1.3. Partition micro/macroporosité**

Dans le modèle, la colonne de sol est divisée en une partie de microporosité et une partie de macroporosité, dont les proportions et les propriétés de conduction des flux varient pour chacun des scénarios. La figure 8 représente la contribution de ces deux compartiments à la percolation en bas du profil de sol pour chacun des cycles utilisés pour l'analyse de cohérence.

L'andosol est le seul substrat présentant une contribution majoritaire de la macroporosité à la percolation, de l'ordre de 80 % pour l'ensemble des cycles simulés contre 20 % de contribution de la microporosité, pour chaque compartiment (rang, inter-rang, parcelle totale). Le nitisol et le ferralsol montrent un comportement similaire, caractérisé par une contribution d'environ 40 % de la macroporosité et 60 % de la microporosité, quel que soit le cycle et le compartiment.

A nouveau, ces observations sont en accord avec les conductivités hydrauliques à saturation ( $K_{sat}$ ) attribuées à chaque compartiment et chaque horizon de sol dans le modèle et qui sont résumées dans le tableau 3. En termes de proportion au sein de la colonne de sol, l'andosol possède la plus grande part de macroporosité, fixée à 30 %, équivalente à celle du ferralsol de 29 % mais nettement supérieure aux 10 % du nitisol. De plus, il s'agit du substrat sur lequel la percolation est la plus importante, entraînant une saturation de la microporosité et donc une sollicitation non négligeable du compartiment macroporal à la percolation au sein de la colonne de sol. Le ferralsol, qui possède pourtant une proportion de macroporosité identique, a une bonne conductivité au sein de la microporosité, notamment pour le deuxième horizon, qui permet de moins solliciter le compartiment macroporal. Sur le nitisol, bien que la conductivité de la microporosité soit nettement plus faible, elle est plus vaste en termes de volume au sein de la colonne de sol. Ce compartiment encaisse donc plus de percolation avant de solliciter le milieu macroporal, entraînant une contribution de la macroporosité identique sur nitisol et ferralsol, bien que les proportions associées soient différentes (29 % de macroporosité sur ferralsol et 10 % sur nitisol).

Le modèle de transfert d'eau et de solutés répond donc bien de façon cohérente aux propriétés structurales des différents scénarios agropédoclimatiques.

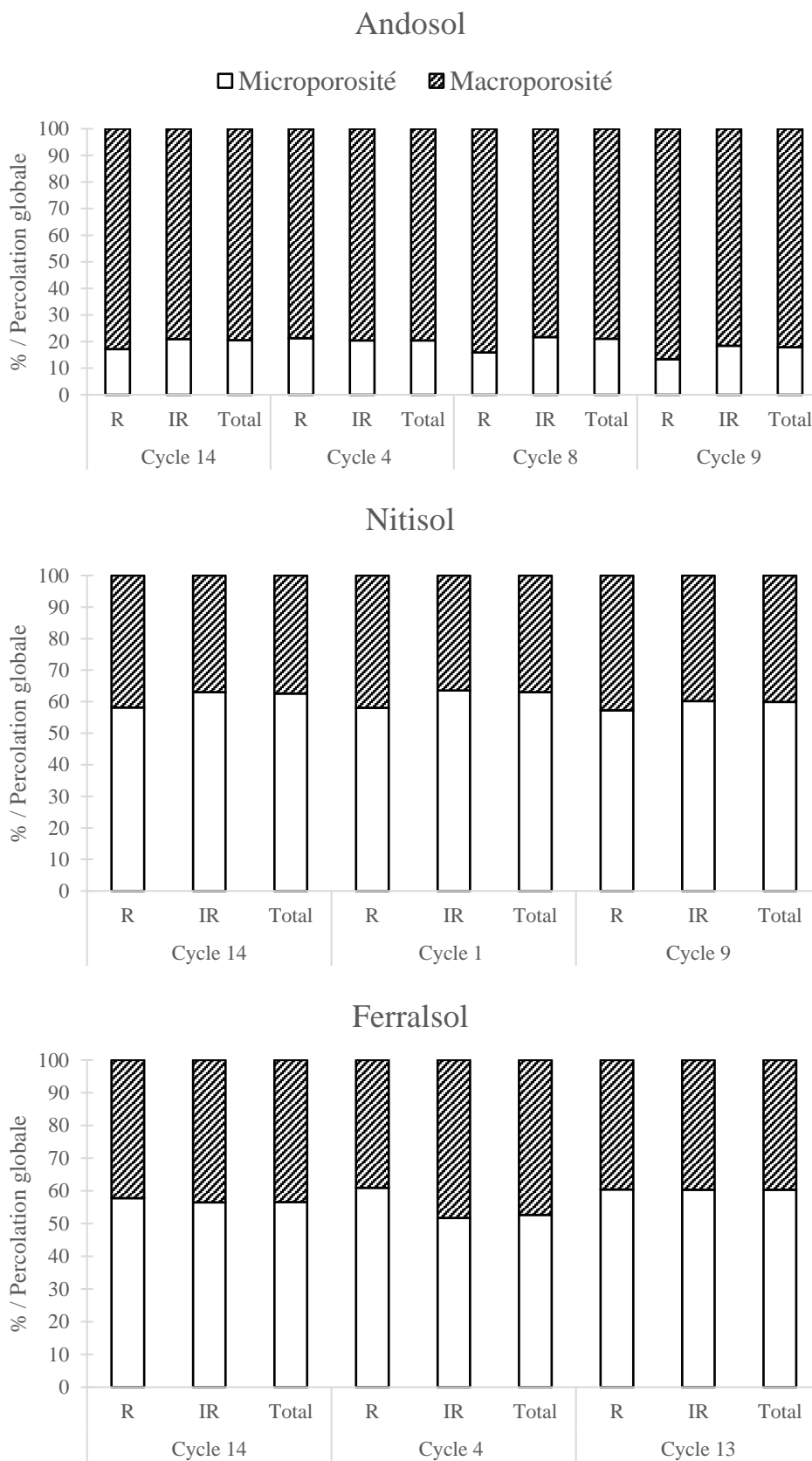


Figure 8. Partition du flux de percolation entre micro et macroporosité au sein de la colonne de sol pour les différentes situations agropédoclimatiques. Flux exprimés en % de la percolation globale du compartiment.

## II.2. Cohérence des flux de solutés

### II.2.1. Dynamique globale

Les figures 9 à 11 présentent les contributions des différents flux simulés au bilan en soluté, en % par rapport à la quantité de pesticide appliquée. Les sols sont toujours présentés par ordre d'apparition au sein de la climatoséquence d'altération : andosol, nitisol et ferralsol. L'ordre des cycles de simulation sur les graphiques est le même que précédemment. Pour chaque sol, le bilan en soluté est effectué pour les trois matières actives simulées (Tableau 1).

Tout d'abord, l'erreur de bilan associée aux différents cycles culturels simulés est faible, ne dépassant pas 3 % de la quantité appliquée, notamment pour la difénoconazole sur nitisol qui est le substrat qui présente le plus de ruissellement. Globalement, ces bilans en soluté soulignent à nouveau la robustesse numérique du modèle sur l'ensemble des scénarios considérés.

A l'échelle de la parcelle ou des deux compartiments considérés séparément, rang et inter-rang, les termes dominants du bilan en soluté sont la dégradation, que ce soit dans les deux premiers centimètres du sol ou au sein de la colonne. Le tableau 4 récapitule la contribution de la dégradation, à la fois à la surface du sol et au sein du profil, au bilan en soluté pour l'ensemble des situations simulées. L'asulam, dont le faible Koc permet un bon transfert de la molécule en profondeur, possède une dégradation similaire à la surface du sol et au sein du profil, de l'ordre de 50 % chacune en moyenne. Une faible sorption associée à une faible persistante entraînent un stock quasi inexistant de cette molécule dans le sol, à la surface ou en profondeur.

A l'inverse, la difénoconazole, qui possède des propriétés physico-chimiques opposées, montre une dégradation en surface majoritaire, de l'ordre de 70 % en moyenne, car son fort Koc limite le transfert vers le bas du profil et donc la dégradation au sein de la colonne de sol. Cette molécule est également fortement persistante, ce qui entraîne une dégradation moins importante et un stock à la surface et dans le sol non négligeable.

Le S-métolachlore possède un comportement intermédiaire. Son Koc moyen entraîne une dégradation moyenne à la surface du sol de l'ordre de 60 %, donc supérieure à l'asulam mais inférieure à la difénoconazole. Sa DT50 intermédiaire entraîne également un stock en surface et au sein du profil compris entre les deux molécules précédentes.



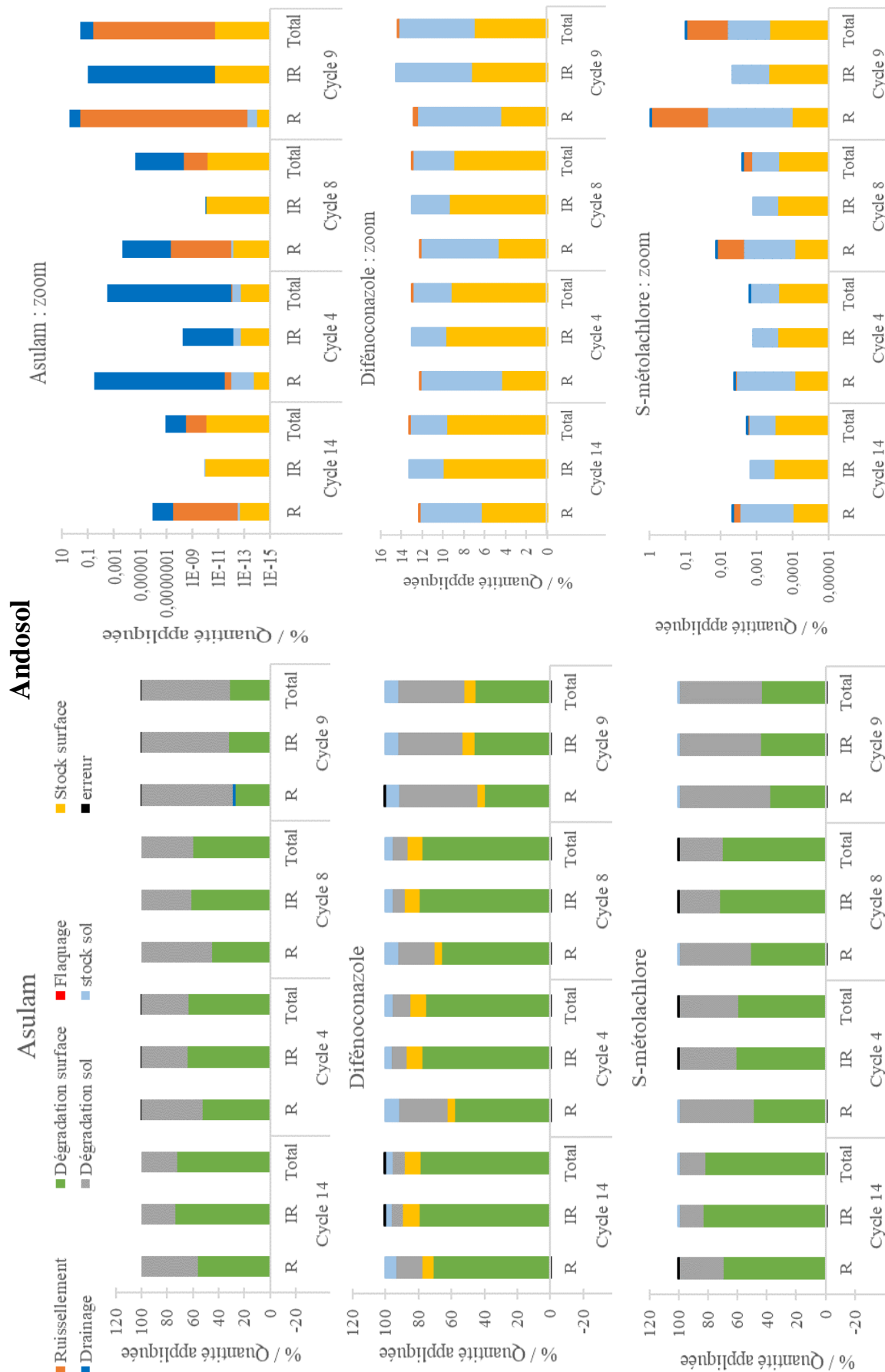


Figure 9. Contribution des différents flux au bilan en soluté à l'échelle du cycle cultural de banane sur andosol pour les trois molécules simulées.

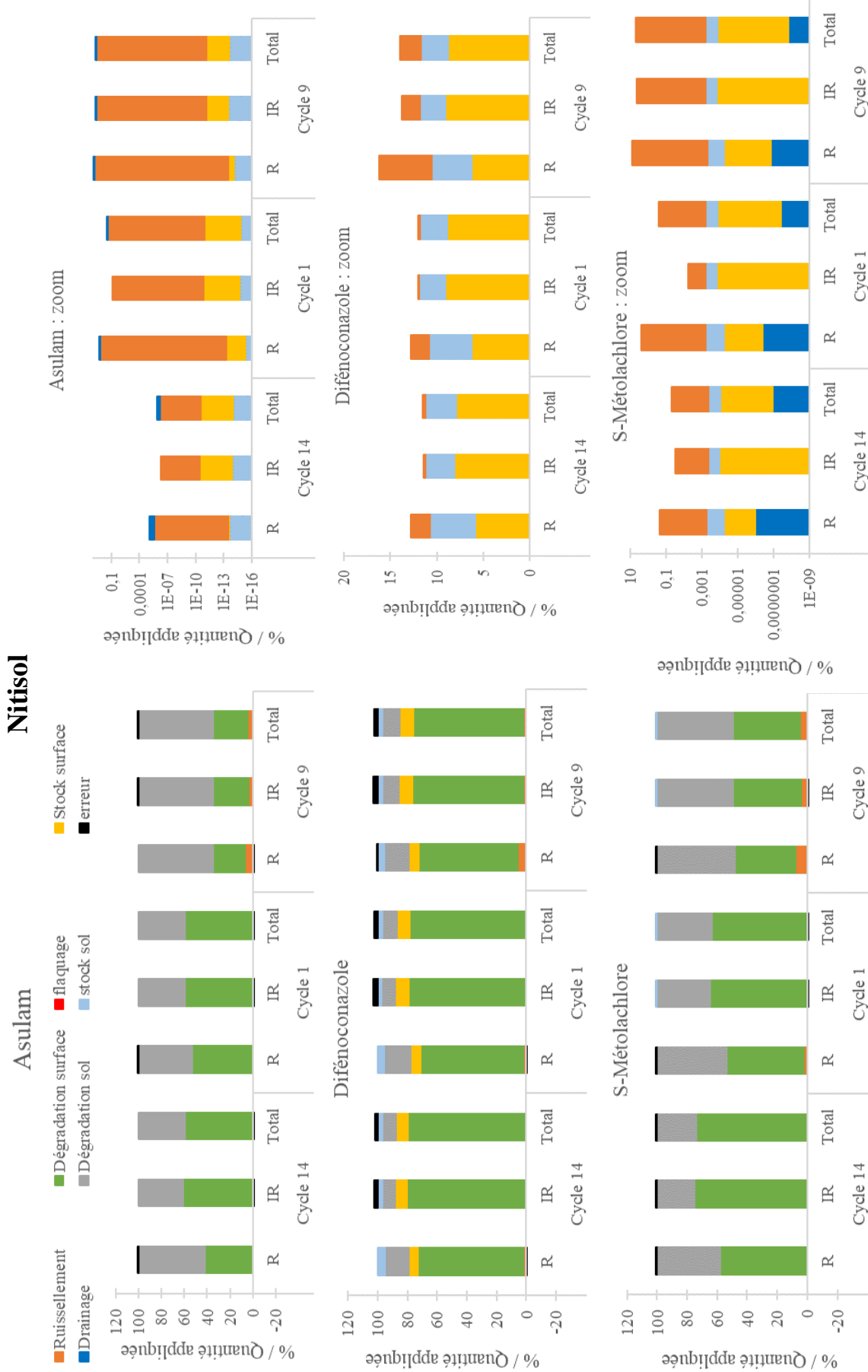


Figure 10. Contribution des différents flux au bilan en soluté à l'échelle du cycle culturel de banane sur nitisol pour les trois molécules simulées.

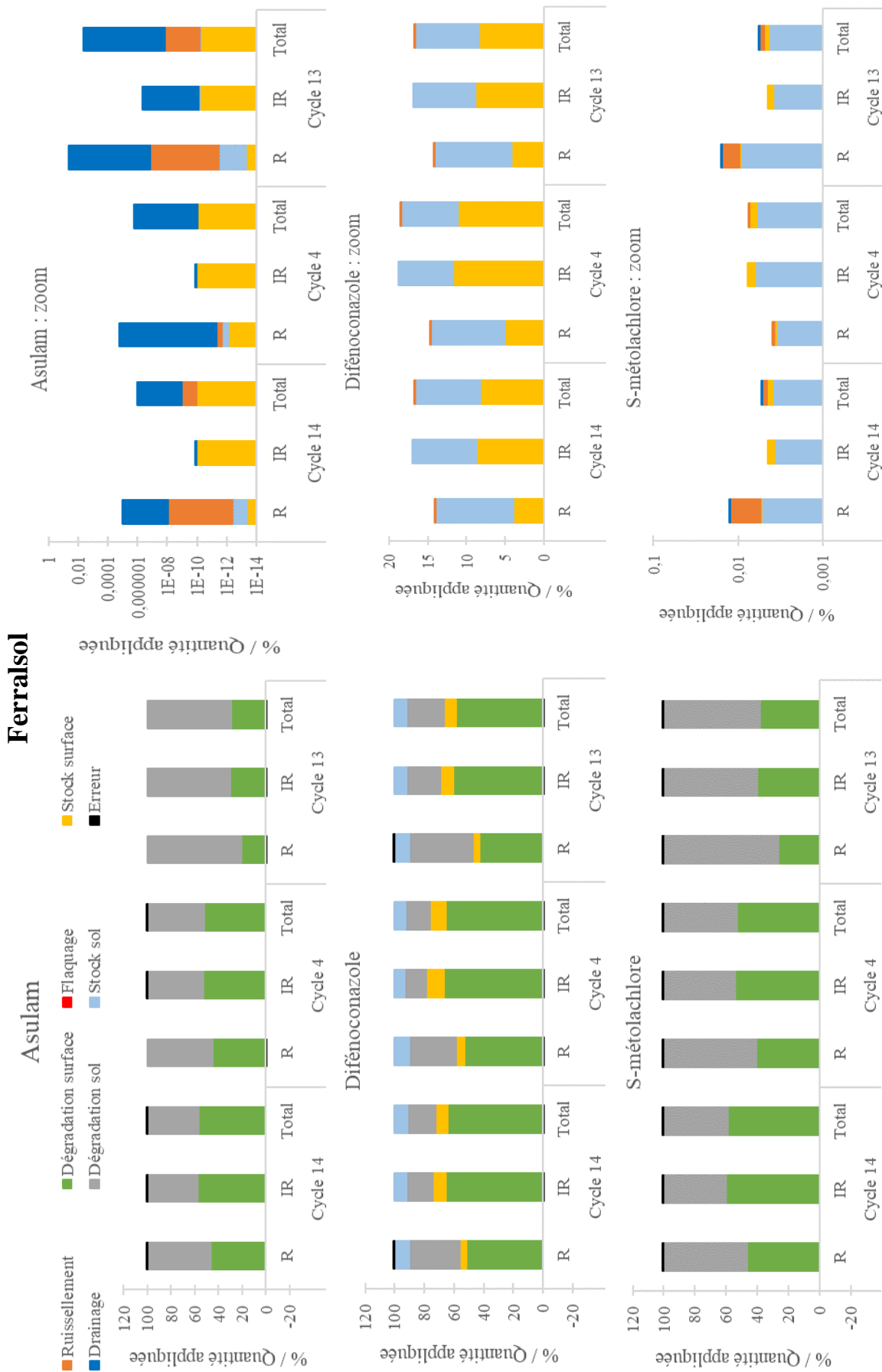


Figure 11. Contribution des différents flux au bilan en soluté à l'échelle du cycle cultural de banane sur ferralsol pour les trois molécules simulées.

Tableau 4. Contribution de la dégradation au bilan en soluté en % de la quantité appliquée, à la surface du sol et au sein du profil de sol.

	Cycle	Andosol				Nitisol			Ferralsol		
		14	4	8	9	14	1	9	14	4	13
<b>Asulam</b>	Surface	72	63	59	31	59	59	30	57	52	30
	Profondeur	28	37	41	69	41	41	65	43	48	70
<b>Difénoconazole</b>	Surface	79	76	78	46	79	78	74	64	65	59
	Profondeur	8	11	9	40	9	10	12	19	16	25
<b>S-métolachlore</b>	Surface	82	60	71	44	74	63	45	59	53	38
	Profondeur	18	40	29	56	26	36	51	41	47	62

Cette dynamique propre à chaque molécule est similaire sur l'ensemble des sols et l'ensemble des cycles simulés, à l'exception du cycle le plus humide. Les écoulements d'eau importants suite à l'épandage entraînent des transferts de pesticides vers la profondeur plus importants et donc une augmentation de la dégradation au sein du profil au détriment de la surface. Cette observation est particulièrement marquée pour les MA les moins adsorbées (asulam et S-métolachlore) mais aussi pour la difénoconazole lors du cycle ayant la plus forte pluviométrie après épandage (cycle 9 sur andosol : figure 1).

Le transfert des pesticides au sein du profil de sol est également cohérent avec les propriétés physico-chimiques des MA étudiées. Alors que l'asulam et le S-métolachlore, faiblement à moyennement adsorbés, arrivent à percoler jusqu'au bas du profil de sol simulé (1 m de profondeur), la difénoconazole n'est retrouvée que jusqu'à 50 cm de profondeur dans le rang et 30 cm dans l'inter-rang, en cohérence avec une absence de quantification dans l'horizon H3 (30-40 cm) sur les parcelles guadeloupéennes expérimentées (cf. III.2.1 Chapitre 2).

L'outil de modélisation est donc cohérent numériquement quant au devenir des PP dans le sol et considère bien les propriétés contrastées des MA étudiées, en termes de dégradation, sorption et transfert.

## II.2.2. Dynamique des pertes par percolation et ruissellement

Pour l'ensemble des scénarios agropédoclimatiques, un focus est effectué sur les pertes de soluté par percolation et ruissellement pour les trois MA simulées (Figure 12).

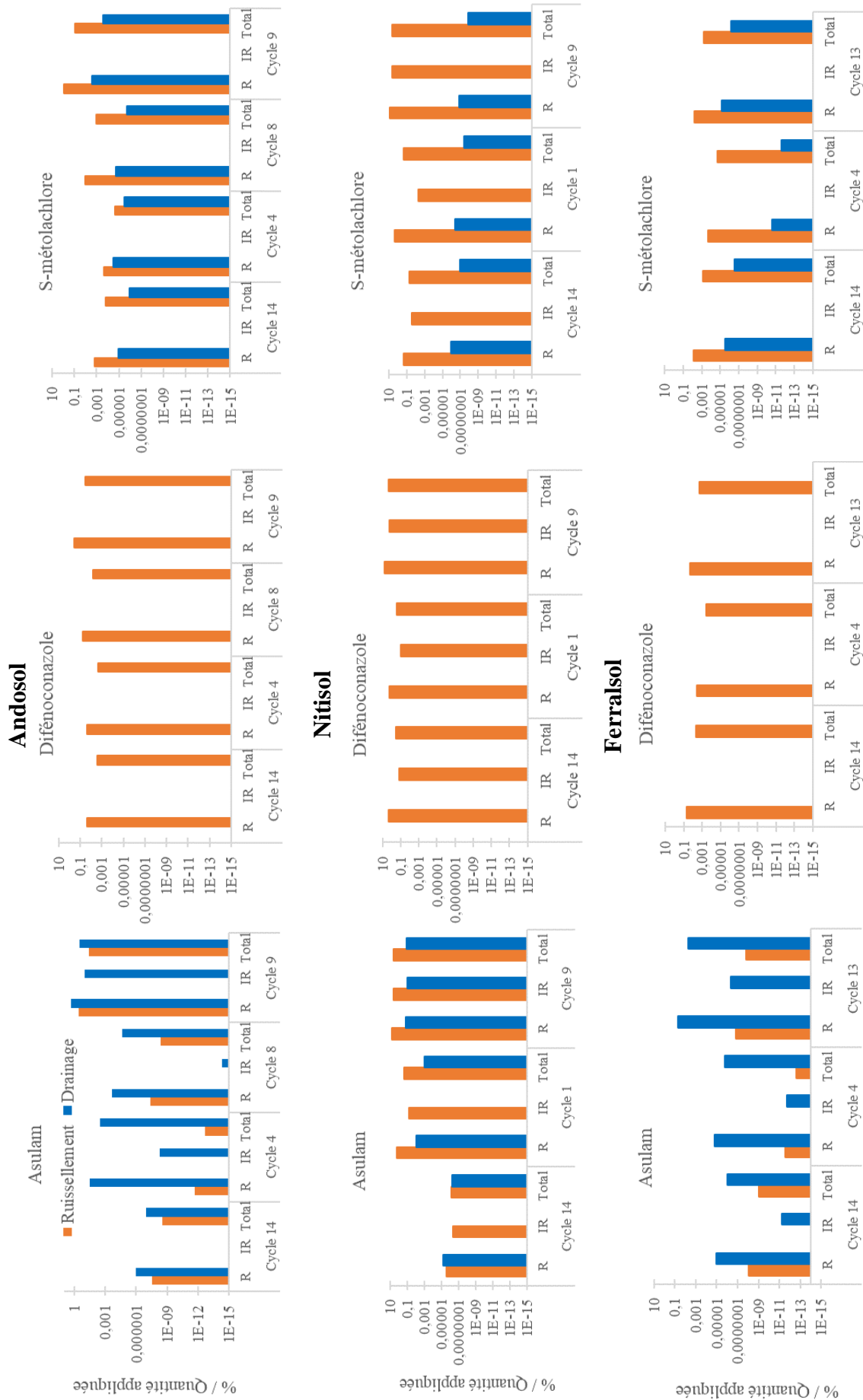


Figure 12. Contribution des pertes par percolation et ruissellement pour les différentes situations agropédologiques. Flux exprimés en % de la quantité appliquée sur le compartiment pour chaque MA simulées.

Une fois de plus, les pertes en solutés sont cohérentes avec les propriétés physico-chimiques des molécules et les flux d'eau précédemment observés. La difénoconazole, trop fortement adsorbée pour migrer au bas du profil de sol, ne présente aucune perte dans le flux de percolation, quel que soit le sol. Ces pertes dans le ruissellement sont supérieures sur le nitisol, substrat qui montre un ruissellement nettement plus abondant que les autres sols, et seul sol pour lequel l'inter-rang est constamment sollicité pour le ruissellement.

A l'inverse, l'asulam, faiblement adsorbé, montre des pertes par percolation non négligeables au bas du profil de sol à un mètre de profondeur. Au contraire, ces pertes par ruissellement sont en moyenne plus faibles que celles rencontrées pour la difénoconazole, dû notamment à sa facilité à migrer vers la profondeur induisant un temps de résidence à la surface du sol très court. Ces propriétés de faible adsorption entraînent des pertes par percolation supérieures ou du même ordre de grandeur que les pertes par ruissellement pour cette molécule.

A nouveau, le S-métolachlore possède un comportement intermédiaire. Son adsorption moyenne au substrat entraîne des pertes par percolation au bas de la colonne de sol, mais moins intenses que pour l'asulam. Les pertes par ruissellement sont supérieures aux pertes par percolation car l'adsorption modérée du S-métolachlore entraîne une migration moins rapide vers la profondeur. De plus, les pertes dans le flux de ruissellement sont en moyenne supérieures à celles de l'asulam. Bien que plus adsorbé, le S-métolachlore présente une dégradation plus lente et reste donc disponible au transfert vers les eaux sur une plus longue période que l'asulam.

Enfin, il existe une forte variabilité inter-cycle des pertes par ruissellement et percolation. Cette variabilité est notamment fortement marquée pour l'asulam, molécule la moins adsorbée et la moins persistante. Cette molécule possède donc une forte sensibilité aux conditions climatiques : si des précipitations interviennent peu de temps après l'épandage (cycle 9 sur andosol par exemple), la molécule, encore présente à la surface du sol, est alors disponible pour les transferts vers les eaux. Au contraire, de par sa faible persistance, si les pluies se produisent quelques jours après l'application (cycle 14 sur andosol), la molécule est déjà fortement dégradée et ne peut se retrouver en quantité significative dans les eaux. Le climat joue donc un rôle primordial sur la dynamique d'évolution des concentrations dans les eaux de percolation et ruissellement.

**En résumé :** L'analyse de cohérence fine des flux d'eau et de solutés sur un ensemble de simulations, par application du modèle WATSFAR aux scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens, montre tout d'abord une robustesse numérique du modèle, et une bonne sensibilité aux propriétés physico-chimiques des molécules et hydriques des sols. Cependant, l'analyse de la partition des flux d'eau entre percolation et ruissellement a permis de mettre en évidence une surestimation du ruissellement sur nitisol par le modèle, et donc à terme une révision des conductivités hydrauliques à saturation pour ce sol-là.

## II.3. Représentativité des scénarios agropédoclimatiques

### II.3.1. Impact du climat sur les concentrations simulées

Les figures 13 à 16 représentent l'évolution temporelle des concentrations simulées dans les eaux en fonction des deux indicateurs climatiques définis, pour l'ensemble des situations évaluées : i) l'intervalle de temps, noté  $\Delta t$ , entre la date d'épandage et le pic de concentration dans les eaux et ii) la quantité des précipitations entre la date d'épandage et le pic de concentration. Plus précisément, les deux premières figures (figures 13 et 14) montrent l'évolution des concentrations maximales horaires simulées dans les eaux de ruissellement en fonction du  $\Delta t$  et de la quantité des précipitations entre la date d'épandage et le pic de concentration, respectivement, pour chaque molécule sur chaque sol. Les figures 15 et 16 montrent l'évolution des concentrations maximales journalières simulées dans les eaux de percolation en fonction de ces deux indicateurs.

Globalement, la concentration maximale horaire simulée dans les eaux de ruissellement diminue lorsque l'intervalle de temps entre l'application du PP et le pic de concentration augmente. Cette dynamique de diminution est particulièrement marquée sur l'andosol pour l'ensemble des quatre MA simulées. Cette tendance est moins nette sur le ferralsol car trois des cinq concentrations simulées sont associées au même  $\Delta t$ . Le nitisol, présentant plus de ruissellement et donc 15 concentrations simulées, affiche également cette dynamique de diminution des concentrations avec le  $\Delta t$ , bien que la tendance soit moins marquée que pour les sols présentant peu d'écoulement.

Les concentrations simulées dans les eaux de ruissellement sont également impactées par la quantité des précipitations survenant entre l'épandage des PP et le pic de concentration. A nouveau, cette tendance de diminution est particulièrement marquée sur l'andosol pour l'ensemble des molécules, moins nette sur le ferralsol, dû notamment à une similarité chronologique des concentrations simulées, et visible sur nitisol (à l'exception de l'asulam), bien que certains points sortent de la dynamique de diminution.

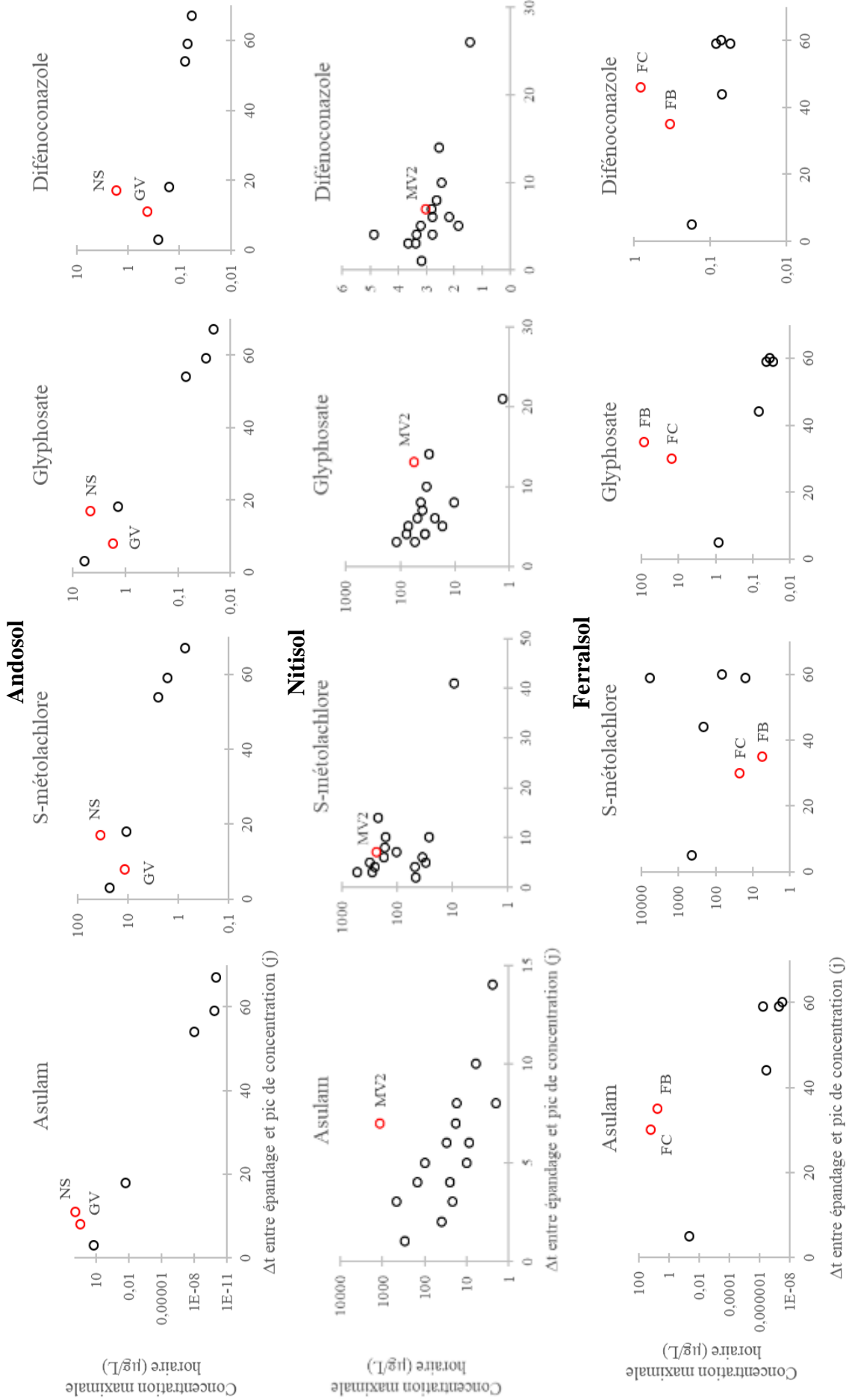


Figure 13. Evolution des concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement sur les deux mois suivant l'épandage des PP en fonction de l'intervalle de temps entre l'épandage et le pic de concentration.



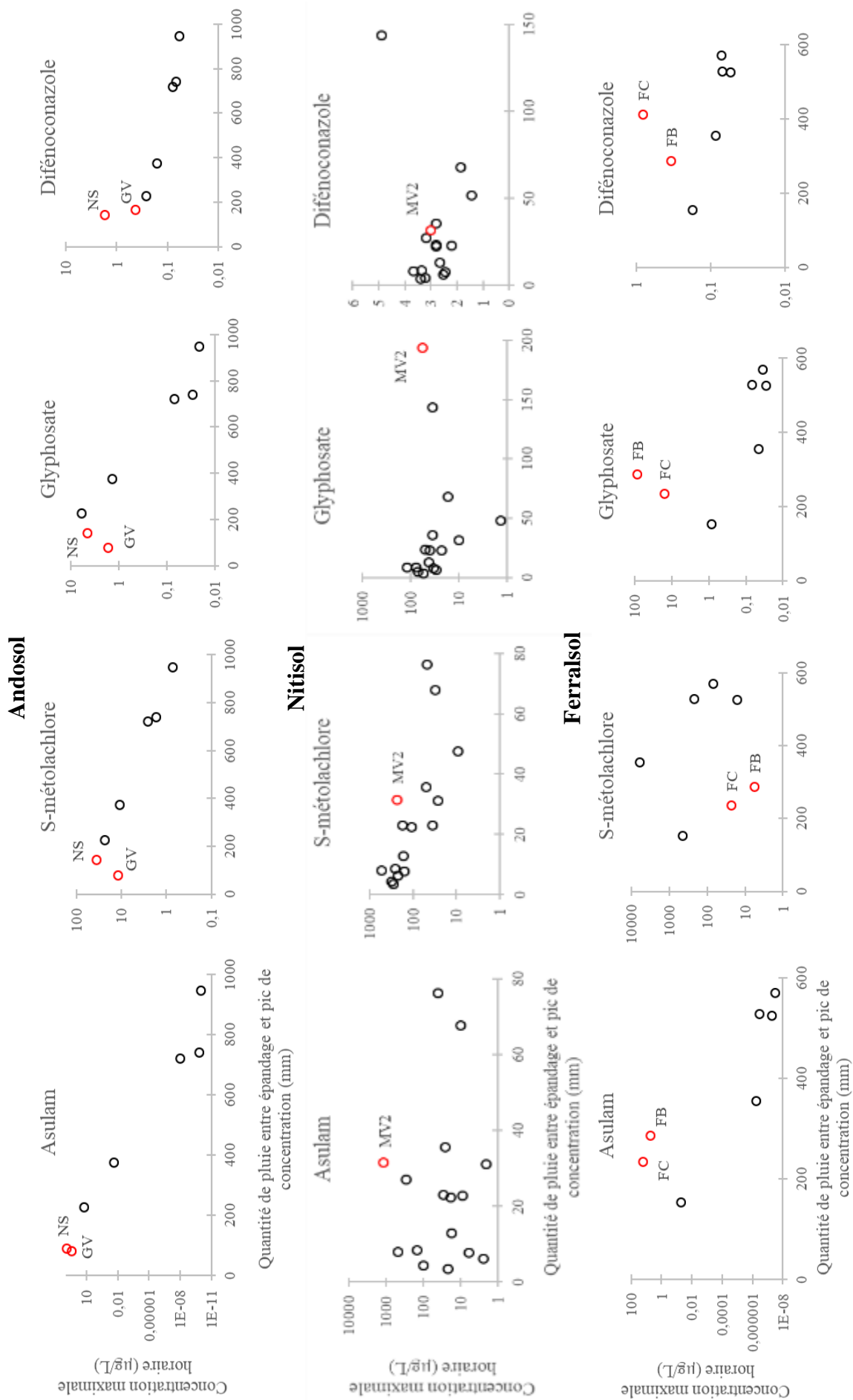


Figure 14. Evolution des concentrations maximales horaires simulées dans l'eau de ruissellement sur les deux mois suivant l'épandage des PP en fonction de la quantité des précipitations entre l'épandage et le pic de concentration.

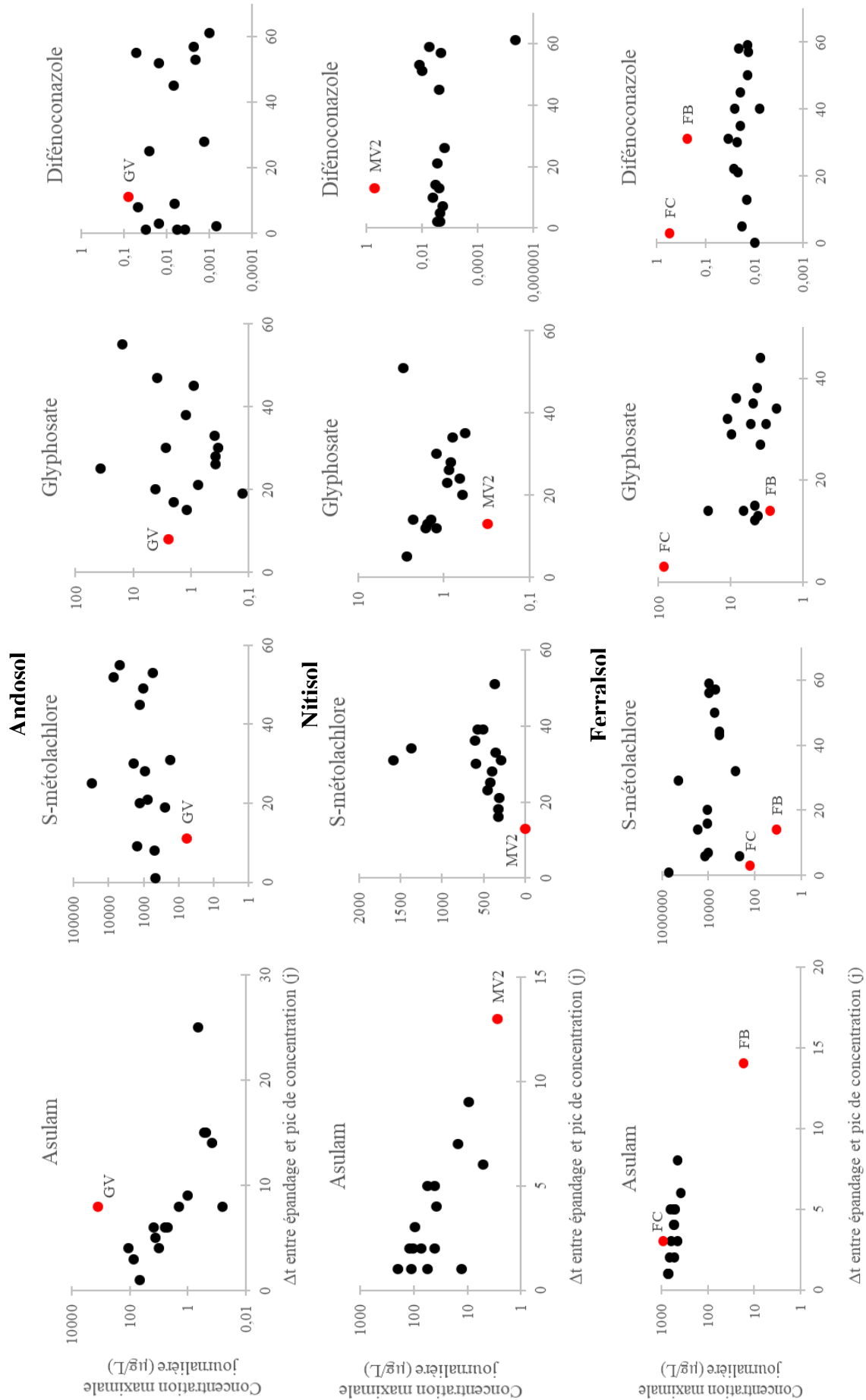


Figure 15. Evolution des concentrations maximales journalières simulées dans l'eau de percolation sur les deux mois suivant l'épandage des PP en fonction de l'intervalle de temps entre l'épandage et le pic de concentration.

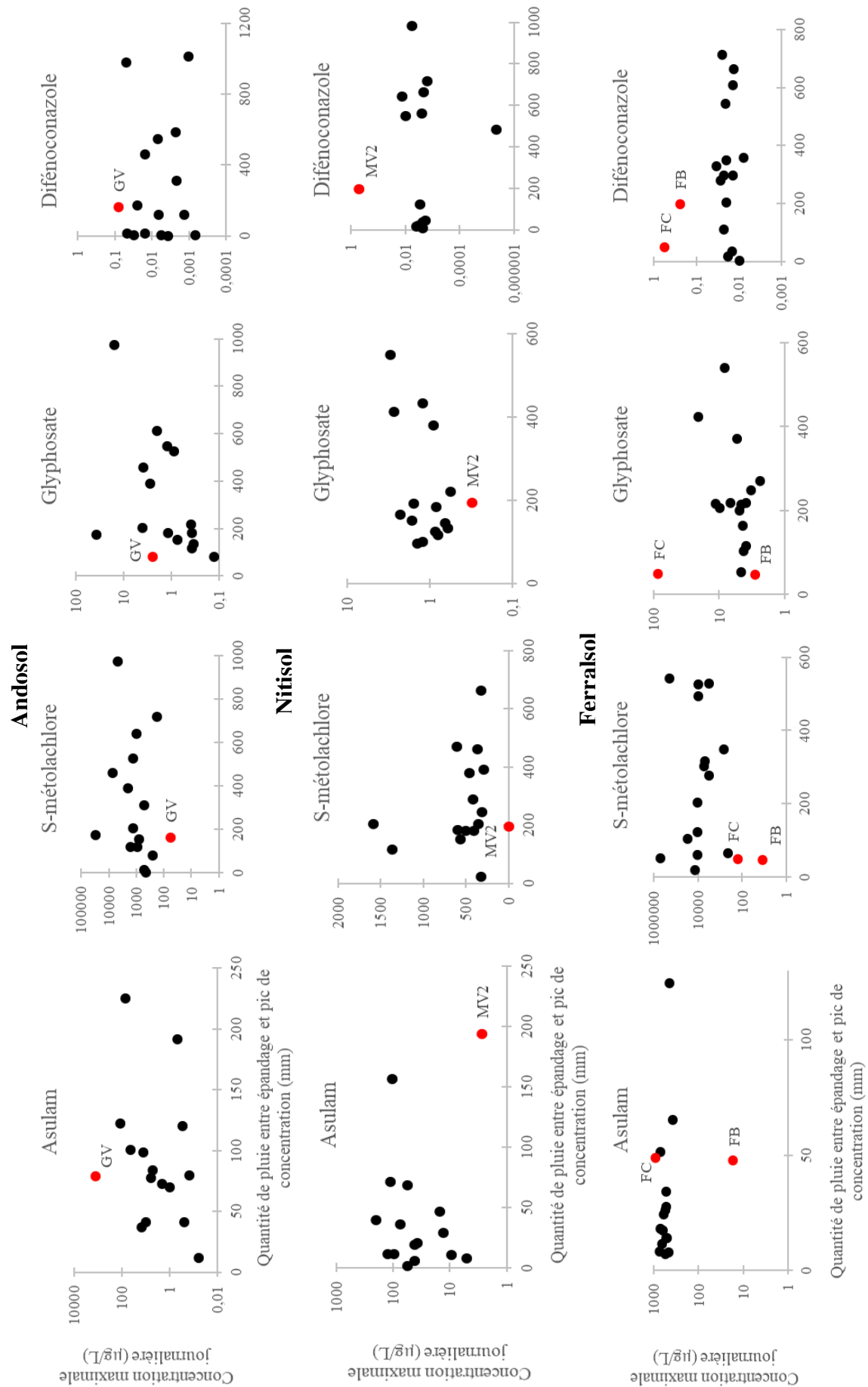


Figure 16. Evolution des concentrations maximales journalières simulées dans l'eau de percolation sur les deux mois suivant l'épandage des PP en fonction de la quantité des précipitations entre l'épandage et le pic de concentration.

Concernant l'évolution des concentrations maximales journalières simulées dans les eaux de percolation en fonction des deux indicateurs climatiques, on remarque que la sensibilité des concentrations au  $\Delta t$  est moins marquée que pour les concentrations simulées dans le ruissellement. La diminution est nette uniquement pour l'asulam. Les pesticides à la surface du sol subissent directement les impacts du climat, entraînant une dynamique de variabilité des concentrations du ruissellement plus significative en fonction des indicateurs climatiques. Aucune dynamique ne peut être mise en évidence concernant l'évolution des concentrations maximales dans la percolation en fonction de la quantité des précipitations.

Ainsi, la variabilité interannuelle des concentrations simulées peut, en partie, être expliquée par l'impact du climat, particulièrement pour le ruissellement. Les molécules faiblement persistantes, telles que l'asulam, sont particulièrement sensibles aux conditions climatiques. En effet, ces molécules n'étant que peu de temps présentes à la surface du sol, si des précipitations interviennent trop longtemps après l'épandage, la molécule, alors en partie dégradée, n'est plus disponible pour les transferts vers les eaux. Moins les molécules sont persistantes, plus la venue des précipitations à la suite de l'épandage aura un impact sur les concentrations retrouvées dans les eaux, parfois à une très courte échelle temporelle. Au contraire, les molécules plus persistantes, telles que la difénoconazole, sont moins sensibles aux aléas climatiques. Étant moins soumises aux processus de dégradation, ces molécules sont disponibles plus longtemps à la surface du sol, dans des quantités suffisamment importantes pour être transférées à des concentrations constantes au cours des deux mois suivant l'application des PP.

Enfin, si on compare les indicateurs climatiques à leurs homologues calculés sur les parcelles expérimentales guadeloupéennes, dans la majorité des cas, et d'autant plus pour la percolation, les indicateurs expérimentaux ne sont pas compris dans la gamme de variation des indicateurs simulés. Le climat associé aux dix ans des scénarios agropédoclimatiques, pour l'ensemble des trois sols évalués, n'englobe donc pas les conditions climatiques des parcelles expérimentales guadeloupéennes. La représentativité climatique des scénarios nécessite donc d'être améliorée. Une des stratégies envisagée est de rallonger la période climatique des scénarios guadeloupéens de 10 à 50 ans, comme ce qui a récemment été fait pour les scénarios européens d'homologation FOCUS. Une période climatique plus longue devrait permettre de mieux considérer l'instabilité et le caractère aléatoire du climat tropical et d'améliorer la représentativité des concentrations simulées.

### II.3.2. Impact des cycles culturels sur les concentrations simulées

Pour terminer cette analyse climatique, la figure 17 resitue temporellement les 15 applications de pesticides réalisées au cours des dix ans de simulation sur un cycle climatique type. Les dates d'épandage étant identiques entre les trois scénarios, ce positionnement temporel est valable pour l'ensemble des trois sols.

On remarque que la répartition des applications n'est pas homogène au cours de l'année, et ne couvre que huit mois, dont neuf situés en période humide (de juin à décembre). La saison sèche est donc sous-représentée en termes d'évaluation du risque de contamination des eaux. Les simulations maximisent donc probablement le risque de contamination. La répartition des cycles culturels de banane confirme donc que la représentativité des scénarios agropédoclimatiques peut être améliorée afin de mieux représenter la variabilité intra-annuelle des périodes de traitement. Un rallongement de la période climatique entrainera notamment une meilleure répartition temporelle des dates d'application des PP.

**En résumé :** L'analyse de la représentativité de la première version des scénarios agropédoclimatiques guadeloupéens met en évidence une forte variabilité interannuelle des concentrations simulées, en particulier pour les concentrations en PP dans les eaux de ruissellement et pour les MA présentant une faible persistance. Cette sensibilité accrue aux conditions climatiques nécessite de prolonger la durée des scénarios à 50 ans, afin de représenter au mieux toute la variabilité des conditions climatiques pouvant se produire lors des traitements phytosanitaires.

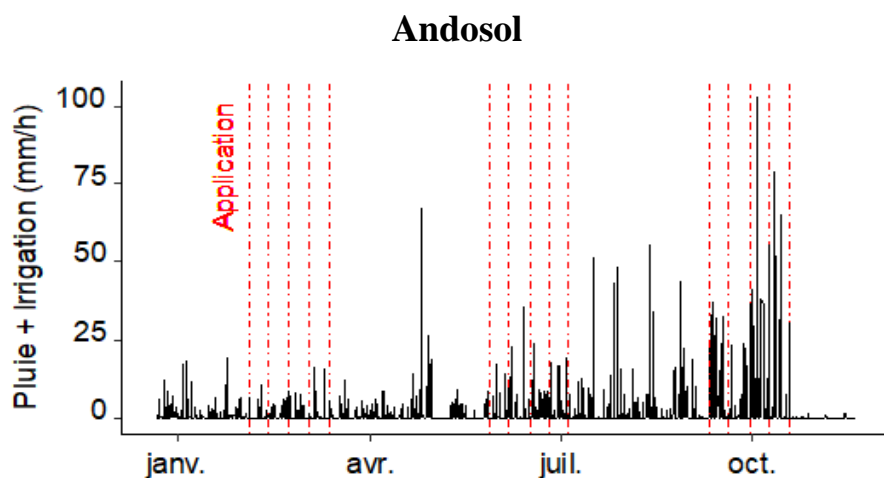


Figure 17. Positionnement temporel des 15 épandages de pesticides réalisés sur les 10 années de simulation sur la pluviométrie annuelle.



### **A retenir de l'analyse de cohérence de WATSFAR :**

- L'analyse de cohérence fine de l'outil de modélisation à l'échelle du cycle cultural de banane :

i) confirme l'importance du « stemflow » sur la culture de banane, principal générateur du ruissellement sur les sols volcaniques fortement fracturés et propices à la percolation,

ii) révèle une partition cohérente des flux d'eau entre rang et inter-rang et micro et macroporosité. Cependant, la partition entre ruissellement et percolation montre une surestimation du ruissellement sur le nitisol comparativement aux mesures *in situ*, entraînant une révision des propriétés hydrodynamiques de ce substrat,

iii) montre un transfert des solutés au sein du profil de sol et vers les eaux cohérent avec les propriétés physico-chimiques des MA.

- L'analyse de la représentativité des scénarios agropédoclimatiques dans leur version actuelle met en évidence :

i) une forte variabilité interannuelle des concentrations simulées dans les eaux, particulièrement pour les eaux de ruissellement et les MA faiblement persistantes,

ii) une représentativité climatique insuffisante pour couvrir toute la variabilité du climat tropical lors des épandages et une nécessité de rallonger la durée des scénarios à cinquante ans.

- Cette première analyse de cohérence a *in fine* conduit au développement d'une nouvelle version de l'outil de modélisation au sein du laboratoire, comprenant notamment les améliorations suivantes :

i) une augmentation de la profondeur du profil de sol d'un à deux mètres afin de minimiser l'impact des conditions aux limites inférieures sur les concentrations en PP déterminées à un mètre de profondeur,

ii) un basculement du flaquage de la microporosité vers celui du compartiment macroporal à la surface du sol, avant génération du ruissellement. Jusque-là, les hauteurs de rétention superficielles de la micro et macroporosité étaient considérées indépendantes et généraient chacune leur contribution au ruissellement.

iii) une augmentation des conductivités hydrauliques à saturation du nitisol d'un ordre de grandeur afin de diminuer le ruissellement simulé sur ce sol et ainsi améliorer la représentativité de ce scénario.

Cette nouvelle version de l'outil d'évaluation du risque de contamination des eaux TROPHY a ensuite été validée, notamment par comparaison des concentrations simulées dans les eaux aux concentrations mesurées sur les parcelles guadeloupéennes et en rivière (cf. Chapitre 4).



## Bibliographie

- Adriaanse PI (1997) Exposure assessment of pesticides in field ditches: the TOXSWA model. *Pestic. Sci.*, 49: 210-212.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291096-9063%28199702%2949%3A2%3C210%3A%3AAID-PS496%3E3.0.CO%3B2-1>
- Agreste (2019) Memento de la statistique agricole. Guadeloupe. Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation. ISSN : 1155-4037.  
[https://daaf.guadeloupe.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/Memento\\_Guadeloupe\\_Edition\\_2019\\_cle4928a1.pdf](https://daaf.guadeloupe.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/Memento_Guadeloupe_Edition_2019_cle4928a1.pdf)
- Akaike H (1973) Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle. In B. N. Petrov, & F. Csaki (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Symposium on Information Theory* (pp. 267-281). Budapest: Akademiai Kiado.
- Andrieux P, Cattan P, Adèle G, Arnaud L, Bajazet T, Bonnal V, Bricquet JP, Cabidoche YM, Charlier JB, Colin F, Crabit A, Ducreux L, Feret J, Grungerger O, Joséphine C, Lesueur-Jannoyer M, Martine P, Mulciba A, Nanette JB, Onapin G, Plet J, Samouelian A, Voltz M (2014) Le suivi de la contamination des écosystèmes par les pesticides. OPA-C : un dispositif de bassins versants instrumentés aux Antilles. Poster presented at the Groupe Français des Pesticides, Fort de France, Martinique.
- Araya M (2005) Stratification and spatial distribution of the banana (*Musa AAA*, Cavendish subgroup, cvs "Valery" and "Grande naine") root system. International Network for the Improvement of Banana and Plantain (INIBAP), Montpellier, France.
- Atlas et population des pays du monde (2021) [en ligne]. Guadeloupe. Disponible à : <https://www.populationdata.net/pays/guadeloupe/> (consulté le 03/08/2021).
- Awasthi MD, Prakash NB (1997) Persistence of Chlorpyrifos in Soils under Different Moisture Regimes. *Pestic. Sci.* 50: 1-4. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199705\)50:1<1::AID-PS549>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199705)50:1<1::AID-PS549>3.0.CO;2-X)
- Baize D (2018) Guide des analyses en pédologie, 3<sup>ème</sup> édition revue et augmentée. Edition Quae.
- Baize D, Girard MC (2008) Référentiel pédologique 2008, Collection Savoir-faire, Edition Quae.
- Barriuso E, Feller Ch, Calvet R, Cerri C (1992) Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two brazilian oxisols. *Geoderma* 53, 155-167.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90028-6](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90028-6)
- Barriuso E, Koskinen WC, Sorenson B (1992) Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. *Sci. Total Environ.*, 123/124: 333-344.  
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90158-O](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90158-O)



- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, Dowdy RH (1994) Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal* 58:1632–1638. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x>
- Baskaran S, Bolan NS, Rahman A, Tillman RW (1996) Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pestic. Sci.*, 46 (1996), pp. 333–343. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199604\)46:4%3C333::AID-PS361%3E3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199604)46:4%3C333::AID-PS361%3E3.0.CO;2-A)
- Beck AJ, Harris GL, Howse KR, Johnston AE, Jones KC (1996) Spatial and temporal variation of isoproturon residues and associated sorption/desorption parameters at the field scale. *Chemosphere*, 33: 1283–1295. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00266-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00266-4)
- Bishnu A, Chakraborty A, Chakrabarti K, Saha T (2012) Ethion Degradation and Its Correlation with Microbial and Biochemical Parameters of Tea Soils. *Biology and Fertility of Soils*, 48 (1): 19–29. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0606-9>
- Blakemore LC, Searle PL, Daly BK (1987) *Methods for chemical analysis of soils*. [Rev. ed.] ed. Lower Hutt N.Z: NZ Soil Bureau Dept. of Scientific and Industrial Research.
- Boivin A, Cherrier R, Schiavon M (2005) A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils *Chemosphere*, 61 (5), pp. 668–676. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.024>
- Boivin A, Poulsen V (2017) Environmental risk assessment of pesticides: state of the art and prospective improvement from science. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 24(8): 6889–6894. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8289-2>
- Borggaard OK, Gimsing AL (2008) Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science* 64: 441–456. <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Brown DM, Camenzuli L, Redman AD, Hughes C, Wang N, Vaiopoulou E, Saunders D, Villalobos A, Linington S (2020) Is the Arrhenius-correction of biodegradation rates, as recommended through REACH guidance, fit for environmentally relevant conditions? An example from petroleum biodegradation in environmental systems. *Sci Total Environ.* 25;732:139293. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139293>
- Bruckler L, Lafolie F, Doussan C, Bussieres F (2004) Modeling soil-root water transport with non-uniform water supply and heterogeneous root distribution. *Plant and Soil*, 260: 205–224. <https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000030187.33135.b8>
- Cabidoche YM, Achard R, Cattan P, Clermont-Dauphin C, Massat F, Sansoulet J (2009) Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts for current residue. *Environ. Pollut.* 157, 1697–1705. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.015>
- Cabidoche YM, Carduner S (2005) Etat de la dégradation des sols des hauts de Matouba (Saint Claude, Guadeloupe). Perspectives de pérennisation de l'agriculture. Rapport d'expertise à l'attention de la Région Guadeloupe. 75 p. <http://prodinra.inra.fr/record/24968>
- Cáceres-Jensen L, Gan J, Báez M, Fuentes R, Escudey M (2009) Adsorption of glyphosate on variable-charge, volcanic ash-derived soils. *J Environ Qual.*, 38(4):1449–57. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0146>

- Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoit P, Charnay MP, Coquet Y (2005) Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole.
- Cattan P, Bussi re F, Nouvellon A (2007a) Evidence of large rainfall partitioning patterns by banana and impact on surface runoff generation. *Hydrol. Process.*, 21: 2196-2205. <https://doi.org/10.1002/hyp.6588>
- Cattan P, Ruy SM, Cabidoche YM, Findeling A, Desbois P, Charlier JB (2009) Effect on runoff of rainfall redistribution by the impluvium-shaped canopy of banana cultivated on an Andosol with a high infiltration rate. *Journal of Hydrology*, 368(1-4): 251-261. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.020>
- Cattan P, Voltz M, Cabidoche YM, Lacas JG, Sansoulet J (2007b) Spatial and temporal variations in percolation fluxes in a tropical Andosol influenced by banana cropping patterns. *Journal of Hydrology*, 335: 157-169. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.11.009>
- Chabrier C, Mauleon H, Bertrand P, Lassoudière A, Qu n herv  P (2005) Banane antillaise, les systèmes de culture évoluent : en Martinique, méthodes alternatives pour réduire l'utilisation des nématicides et insecticides en bananeraies. *Phytoma-La Défense des Végétaux* (584): 12-16. [https://www.researchgate.net/profile/Christian-Chabrier/publication/341856439\\_Banane\\_antillaise\\_les\\_systemes\\_de\\_culture\\_evoluent\\_en\\_Martinique\\_methodes\\_alternatives\\_pour\\_reduire\\_l\\_utilisation\\_des\\_nematicides\\_et\\_insecticides\\_en\\_bananeraies/links/5f502aaf92851c250b8b3322/Banane-antillaise-les-systemes-de-culture-evoluent-en-Martinique-methodes-alternatives-pour-reduire-lutilisation-des-nematicides-et-insecticides-en-bananeraies.pdf?origin=publication\\_detail](https://www.researchgate.net/profile/Christian-Chabrier/publication/341856439_Banane_antillaise_les_systemes_de_culture_evoluent_en_Martinique_methodes_alternatives_pour_reduire_l_utilisation_des_nematicides_et_insecticides_en_bananeraies/links/5f502aaf92851c250b8b3322/Banane-antillaise-les-systemes-de-culture-evoluent-en-Martinique-methodes-alternatives-pour-reduire-lutilisation-des-nematicides-et-insecticides-en-bananeraies.pdf?origin=publication_detail)
- Chadwick OA, Gavenda RT, Kelly EF, Ziegler K, Olson CG, Crawford Elliott W, Hendricks DM (2003) The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chemical Geology*, 202: 195-223. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.09.001>
- Chai LK, Wong MH, Bruun Hansen HC (2013) Degradation of Chlorpyrifos in Humid Tropical Soils. *J. Environ. Manag.*, 125: 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.005>
- Charlier JB, Cattan P, Moussa R, Voltz M (2008) Hydrological behaviour and modelling of a volcanic tropical cultivated catchment. *Hydrol. Process.*, 22: 4355-4370. <https://doi.org/10.1002/hyp.7040>
- Charlier JB, Cattan P, Voltz M, Moussa R (2009) Transport of a nematicide in surface and groundwaters in a tropical volcanic catchment. *J. Environ. Qual.* 38, 1031-1041. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0355>
- Charlier JB, Moussa R, Cattan P, Cabidoche YM, Voltz M (2009) Modelling runoff at the plot scale taking into account rainfall partitioning by vegetation: application to stemflow of banana (*Musa spp.*) plant. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 13(11): 2151-2168. <https://doi.org/10.5194/hess-13-2151-2009>
- Cheah UB, Kirkwood RC, Lum KY (1998) Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (3): 1217–1223. <https://doi.org/10.1021/jf970579t>
- Childs CW, Matsue N, Yoshinaga N (1991) Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37:2, 299-311. <https://doi.org/10.1080/00380768.1991.10415040>

- Clausen L, Fabricius I (2001) Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. *J. Environ. Qual.*, 30(3): 858–869. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.303858x>
- Colmet-Daage F (1969) Aperçu sur les sols des Antilles. In Association inter-caraïbe des plantes alimentaires. 1969, Martinique-Guadeloupe. p. 9
- Colmet-Daage F, Lagache P (1965) Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles françaises. Cahiers de l'ORSTOM série pédologie, volume 8, p. 91–121. [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/cahiers/PTP/18300.PDF](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/cahiers/PTP/18300.PDF)
- Cooper JF, Zheng SQ (1994) Behaviour of Metolachlor in Tropical and Mediterranean Plain Field Conditions. *Sci. Total Environ.*, 153 (1-2): 133-39. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90110-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90110-4)
- Crabit A, Cattan P, Colin F, Voltz M (2016) Soil and river contamination patterns of chlordecone in a tropical volcanic catchment in the French West Indies (Guadeloupe). *Environ Pollut* 212:615–626. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.055>
- Crevoisier D, Chanzy A, Voltz M (2009) Evaluation of the Ross fast solution of Richards' equation in unfavourable conditions for standard finite element methods. *Adv. Water Resour.*, 32(6): 936-947. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2009.03.008>
- Crevoisier D, Voltz M (2013) WATSFAR: numerical simulation of soil WATER and Solute fluxes using a FAsT and Robust method. EGU General Assembly 2013, 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, id. EGU2013-10296
- Daam MA, Chelinho S, Niemeyer JC, Olugbenga JO, De Silva PMCS, Sousa JP, van Gestel CAM, Römbke J (2019) Environmental Risk Assessment of Pesticides in Tropical Terrestrial Ecosystems: Test Procedures, Current Status and Future Perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 181: 534–47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.038>
- Daam MA, Van den Brink PJ (2010) Implications of differences between temperate and tropical freshwater ecosystems for the ecological risk assessment of pesticides. *Ecotoxicology*, 19(1): 24–37. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0402-6>
- Dahlgren R, Saisgusa M, Ugolini FC (2004) The nature, properties and management of volcanic soils. *Advances in Agronomy*, 113-182, [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(03\)82003-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(03)82003-5)
- Dankyi E, Gordon C, Carboo D, Apalangya VA, Fomsgaard IS (2018) Sorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Tropical Soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 53 (9): 587–94. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1473965>
- Das P, Pal R, Chowdhury A (2008) Influence of Biotic-Abiotic Factors on the Degradation of Novaluron in Tropical Soil. *International Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 5 (3): 425–429. <https://doi.org/10.1007/BF03326038>
- Das S, Adhya TK (2015) Degradation of Chlorpyrifos in Tropical Rice Soils. *J. Environ. Manag.*, 152: 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.025>
- Dean JD, Huyakorn PS, Donigian AS, Voos KA, Schanz RW, Meeks YJ, Carsel RF (1989) Risk of Unsaturated/Saturated Transport and Transformation of Chemical

- Concentrations (RUSTIC). Volume 1: Theory and Code Verification, EPA/600/3-89/048a. U.S. EPA Environmental Research Laboratory, Athens, GA.
- De Jonge H, de Jonge LW, Jacobsen OH, Yamaguchi T, Moldrup P (2001) Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. *Soil Sci* 166:230–238. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-200104000-00002>
- De Jonge H, Wollesen de Jonge L (1999) Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39:753–763. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00011-9)
- Direction des Affaires Culturelles (2021) [en ligne] La Guadeloupe en bref. Ministère de la Culture. Disponible à : <https://www.culture.gouv.fr/Regions/Dac-Guadeloupe/La-DAC/La-Guadeloupe-en-bref> (consulté le 03/08/2021).
- Dollinger J, Dagès C, Voltz M (2015) Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. *Environ Chem Lett* 13, 293–307 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0515-5>
- Dores EFGC, Spadotto CA, Weber OLS, Carbo L, Vecchiato AB, Pinto AA (2009) Environmental Behaviour of Metolachlor and Diuron in a Tropical Soil in the Central Region of Brazil. *Water Air Soil Pollut.*, 197 (1–4): 175–83. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9801-1>
- Dubus IG, Barriuso E, Calvet R (2001) Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere* 45 (6–7), 767–774. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(01\)00108-4](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00108-4)
- Dupuits-Bonin E, Jameux M, Brossard M (2015) Synthèse morphopédologique de la Guadeloupe. Institut de Recherche pour le Développement.
- Dusek J, Sanda M, Loo B, Ray C (2010) Field Leaching of Pesticides at Five Test Sites in Hawaii: Study Description and Results. *Pest Manag. Sci.*, 66(6): 596–611. <https://doi.org/10.1002/ps.1914>
- Duwig C, Müller K, Vogeler I (2006) 2,4-D Movement in Allophanic Soils from Two Contrasting Climatic Regions, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37:15-20, 2841-2855. <http://dx.doi.org/10.1080/00103620600832795>
- Dyson JS, Beulke S, Brown CD, Lane MCG (2002) Adsorption and Degradation of the Weak Acid Mesotrione in Soil and Environmental Fate Implications. *Journal of Environmental Quality*, 31 (2): 613–18. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.6130>
- El Sebaï T, Devers M, Lagacherie B, Rouard N, Soulas G, Martin-Laurent F (2010) Diuron mineralisation in a Mediterranean vineyard soil: impact of moisture content and temperature. *Pest. Manag. Sci.*, 66: 988–995. <https://doi.org/10.1002/ps.1971>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2002) Review report for the active substance deltamethrin. [https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as\\_id=602](https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=602)
- European Food Safety Authority (EFSA) (2004) Review report for the active substance S-Metolachlor. [https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as\\_id=1137](https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=1137)

- European Food Safety Authority (EFSA) (2005a) Conclusion Regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Diuron. *EFSA Journal* 3 (1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2005.25r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2005b) Draft Assessment Report for the active substance Novaluron – Volume 3, Annex B.8: Environmental fate & behaviour.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2006a) Conclusion Regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Cadusafos. *EFSA Journal* 4 (5). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.68r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2006b) Conclusion Regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Diazinon. *EFSA Journal* 4 (8). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.85r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2006c) Conclusion Regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Fenitrothion. *EFSA Journal* 4 (2). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.59r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2006d) Review report for the active substance thiamethoxam. [https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as\\_id=796](https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=796)
- European Food Safety Authority (EFSA) (2007) Scientific Opinion of the Panel on Plant Protection Products and their Residues on a request from EFSA related to the default  $Q_{10}$  value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil. *The EFSA Journal* 622: 1-32.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2008a) Conclusion Regarding the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Flutolanil. *EFSA Journal* 6 (7). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.126r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2008b) Review report for the active substance MCPA. [https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as\\_id=1324](https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=1324)
- European Food Safety Authority (EFSA) (2009) Conclusion on Pesticide Peer Review Regarding the Risk Assessment of the Active Substance Trifluralin. *EFSA Journal* 7 (8). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.327r>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2011a) Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Difenconazole. *EFSA Journal* 9 (1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1967>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2011b) Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Imazaquin. *EFSA Journal* 9 (1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1968>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2013) Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment for Bees for the Active Substance Fipronil. *EFSA Journal* 11 (5). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3158>
- European Food Safety Authority (2014a) EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil. *EFSA Journal* 12(5):3662, 60 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3662>

- European Food Safety Authority (EFSA) (2014b) Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Human Health Risk Assessment of the Active Substance Chlorpyrifos. *EFSA Journal* 12 (4). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3640>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2015) Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Glyphosate. *EFSA Journal* 13 (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4302>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2016a) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment for the Active Substance Imidacloprid in Light of Confirmatory Data Submitted. *EFSA Journal* 14 (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4607>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2016b) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Iprodione. *EFSA Journal* 14 (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4609>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2016c) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Mesotrione. *EFSA Journal* 14 (3). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4419>
- European Food Safety Authority (EFSA) (2017) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Mecoprop-P. *EFSA Journal* 15 (5). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4832>
- European Food Safety Authority (EFSA), Arena M, Auteri D, Barmaz S, Brancato A, Brocca D, Bura L, Chiusolo A, Court Marques D, Crivellente F, de Lentdecker C, Egsmose M, Fait G, Ferreira L, Goumenou M, Greco L, Ippolito A, Istace F, Jarrah S, Kardassi D, Leuschner R, Lythgo C, Oriol Magrans J, Medina P, Miron I, Molnar T, Nougadere A, Padovani L, Parra Morte JM, Pedersen R, Reich H, Sacchi A, Santos M, Serafimova R, Sharp R, Stanek A, Streissl F, Sturma J, Szentes C, Tarazona J, Terron A, Theobald A, Vagenende B, Villamar-Bouza L (2018) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Asulam (Variant Evaluated Asulam-sodium). *EFSA Journal* 16 (4). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5251>
- European Food Safety Authority (EFSA), Arena M, Auteri D, Brancato A, Bura L, Carrasco Cabrera L, Chaideftou E, Chiusolo A, Court Marques D, Crivellente F, de Lentdecker C, Egsmose M, Fait G, Ferreira L, Greco L, Ippolito A, Istace F, Jarrah S, Kardassi D, Leuschner R, Lostia A, Lythgo C, Mangas I, Miron I, Molnar T, Padovani L, Parra Morte JM, Pedersen R, Reich H, Santos M, Serafimova R, Sharp R, Stanek A, Streissl F, Sturma J, Szentes C, Terron A, Tiramani M, Vagenende B, Villamar-Bouza L (2019) Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Benfluralin. *EFSA Journal* 17 (11). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5842>
- Fabre JC, Louchart X, Moussa R, Dagès C, Colin F, Rabotin M, Raclot D, Lagacherie P, Voltz M (2010) OpenFLUID: a software environment for modelling fluxes in landscapes. LANDMOD2010
- Feddes RA, Kowalik P, Zaradny H (1978) Simulation of field water use and crop yield. *Simulation Monogr.*, Pudoc, 189pp.
- Fernández-Bayo JD, Saison C, Geniez C, Votz M, Vereecken H, Berns AE (2013) Sorption Characteristics of Chlordecone and Cadusafos in Tropical Agricultural Soils. *Current Organic Chemistry*, 17(24): 2976–2984. <http://dx.doi.org/10.2174/13852728113179990121>

- FOCUS (1997) Soil persistence models and EU registration. The final report of the work of the Soil Modelling Work group of FOCUS, 77pp.
- FOCUS (2000) FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup, EC Document Reference Sanco/321/2000 rev.2, 202pp.
- FOCUS (2001) FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under 91/414/EEC. Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev.2, 245 pp.
- FOCUS (2006a) Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment. Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air, EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2, 327 pp.
- FOCUS (2006b) Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0, 434 pp.
- FOCUS (2014) Generic Guidance for Tier 1 FOCUS Ground Water Assessments 2014. [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public\\_path/projects\\_data/focus/gw/NewDocs/GenericGuidance2\\_2.pdf](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/gw/NewDocs/GenericGuidance2_2.pdf)
- García-Valcárcel AI, Tadeo JL (1999) Influence of Soil Moisture on Sorption and Degradation of Hexazinone and Simazine in Soil. *J Agric Food Chem.*, 47 (9): 3895–3900. <https://doi.org/10.1021/jf981326i>
- Ge J, Cui K, Yan H, Li Y, Chai Y, Liu X, Cheng J, Yu X (2017) Uptake and Translocation of Imidacloprid, Thiamethoxam and Difenoconazole in Rice Plants. *Environ Pollut.*, 226: 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.043>
- Géologie des Antilles (2018) [en ligne]. Les Petites Antilles. Disponible à : <https://www.geologiesantilles.com/petites-antilles/> (consulté le 05/03/2021).
- Getzin LW (1981) Dissipation of Chlorpyrifos from Dry Soil Surfaces. *Journal of Economic Entomology*, 74(6): 707–713. <https://doi.org/10.1093/jee/74.6.707>
- Gimsing AL, Borggaard O (2002) Competitive adsorption and desorption of glyphosate on clay silicates and oxides. *Clay Minerals*, 37(3): 509–515. <http://dx.doi.org/10.1180/0009855023730049>
- Gimsing AL, Szilas C, Borggaard O (2007) Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. *Geoderma*, 138(1): 127–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.11.001>
- Gohre K, Miller GC (1986) Photooxidation of Thioether Pesticides on Soil Surfaces. *J. Agric. Food Chem.*, 34: 709-713. <https://doi.org/10.1021/jf00070a030>
- Guimarães ACD, Mendes KF, dos Reis FC, Campion TF, Christoffoleti PJ, Tornisielo VL (2018) Role of Soil Physicochemical Properties in Quantifying the Fate of Diuron, Hexazinone, and Metribuzin. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 25 (13): 12419–12433. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1469-5>

- Gustafson DI (1989) Groundwater ubiquity score : A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 339-357. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620080411>
- Henriet C, Bodarwé L, Dorel M, Draye X, Delvaux B (2008) Leaf silicon content in banana (*Musa spp.*) reveals the weathering stage of volcanic ash soils in Guadeloupe. *Plant Soil* 313, 71. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9680-7>
- Huan Z, Xu Z, Lv D, Xie D, Luo J (2013) Dissipation and Residues of Difenconazole and Azoxystrobin in Bananas and Soil in Two Agro-Climatic Zones of China. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 91 : 734–738. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1128-y>
- Hyun S, Lee LS (2004) Factors Controlling Sorption of Prosulfuron by Variable-Charge Soils and Model Sorbents. *Journal of Environmental Quality*, 33(4): 1354–1361. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.1354>
- Inra – Cemagref (2011) : EXPERTISE SCIENTIFIQUE COLLECTIVE Inra – Cemagref, Pesticides, agriculture et environnement. Éditions Quæ, « Matière à débattre et décider », ISBN : 9782759209354. [https://doi.org/10.3917/quae.exper.2011.01#xd\\_co\\_f=OGZhNjZlZmQtNDY3ZS00NDI5LWJlZmUtN2I2NTAwMjMzN2I3~](https://doi.org/10.3917/quae.exper.2011.01#xd_co_f=OGZhNjZlZmQtNDY3ZS00NDI5LWJlZmUtN2I2NTAwMjMzN2I3~)
- IUSS Working Group WRB (2006) World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.
- Jablonowski ND, Linden A, Köppchen S, Thiele B, Hofmann D, Burauel P (2012) Dry–wet cycles increase pesticide residue release from soil. *Environ Toxicol Chem.*, 31(9): 1941–1947. <https://dx.doi.org/10.1002%2Fetc.1851>
- Jarvis N (1994) The MACRO Model (Version 3.1). Technical Description and Sample Simulations. Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences. Reports and Dissertations, 19. Uppsala 1994. ISBN : 91-576-4876-X
- Jarvis N, Hanze K, Larsbo M, Stenemo F, Persson L, Roulier S, Alavi G, Gärdenäs A, Rönngrén J (2003) Scenario development and parameterization for pesticide exposure assessments for Swedish groundwater. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil Sciences, Division of Environmental Physics. Report, ISSN 1651-7210. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.500.8840&rep=rep1&type=pdf>
- Jean-Etienne C (2008) Les Espaces portuaires et maritimes des petites antilles : Les cas de Fort-de-France, Pointe-à-Pitre et Castries. Thèse de l'Université des Antilles et de la Guyane, UFR des Lettres et sciences humaines.
- Kah M, Beulke S, Brown CD (2007) Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil. *J Agric Food Chem.*, 55 (11): 4487–4492. <https://doi.org/10.1021/jf0635356>
- Kah M, Brown CD (2006) Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. *Rev Environ Contam Toxicol.*, 188: 149–217. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-32964-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-32964-2_5)
- Klein M, Müller M, Dust M, Görlitz G, Gottesbüren B, Hassink J, Kloskowski R, Kubiak R, Ressler H, Schäfer H, Stein B, Vereecken H (1997) Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. *Chemosphere*, 35(11): 2563–2587. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00325-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00325-1)



- Knäbel A, Stehle S, Schäfer RB, Schulz R (2012) Regulatory FOCUS Surface Water Models Fail to Predict Insecticide Concentrations in the Field. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (15): 8397-8404. <https://doi.org/10.1021/es301649w>
- Kogan M, Metz A, Ortega R (2003) Adsorption of glyphosate in Chilean soils and its relationship with unoccupied phosphate binding sites. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 38, 513–519. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2003000400010>
- Korpraditskul R, Katayama A, Kuwatsuka S (1993) Chemical and microbiological degradation of atrazine in Japanese and Thai soils. *J. Pest Sci.*, 18(1): 77-83. <https://doi.org/10.1584/jpestics.18.77>
- Laabs V, Amelung W, Fent G, Zech W, Kubiak R (2002a) Fate of <sup>14</sup>C-Labeled Soybean and Corn Pesticides in Tropical Soils of Brazil under Laboratory Conditions. *J Agric Food Chem.*, 50(16): 4619–4627.
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Zech W (2002b) Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *J Environ Qual.*, 31(1): 256-268. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.2560>
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Altstaedt A, Zech W (2000) Leaching and Degradation of Corn and Soybean Pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere*, 41 (9): 1441-1449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00546-9)
- Labite H, Holden NM, Richards KG, Kramers G, Premrov A, Coxon CE, Cummins E (2013) Comparison of Pesticide Leaching Potential to Groundwater under EU FOCUS and Site Specific Conditions. *Sci Total Environ.*, 463–464: 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.050>
- Lallemand S (2021) [en ligne]. « Les Petites Antilles cachent une évolution tectonique bien différente entre le nord et le sud ». CNRS. Disponible à : [www.insu.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/les-petites-antilles-cachent-une-evolution-tectonique-bien-differente-entre-le-nord-et-le](http://www.insu.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/les-petites-antilles-cachent-une-evolution-tectonique-bien-differente-entre-le-nord-et-le) (consulté le 05/03/2021).
- Langenbach T, Schroll R, Scheunert I (2001) Fate of the herbicide <sup>14</sup>C-terbutylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. *Chemosphere*, 45(3): 387–398. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00548-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00548-8)
- Larson RA, Weber EJ (1994) Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Lewis Publishers, London, Tokyo, 448pp.
- Lassoudière A (2007) Le bananier et sa culture. Éditions Quæ, « Savoir Faire », p. 86. ISBN 978-2-7592-0957-6
- Leenhardt S (coord.), Mamy L (coord.), Pesce S (coord.), Sanchez W (coord.), Achard AN, Amichot M, Artigas J, Aviron S, Barthélémy C, Beaudoin R, Bedos C, Bérard A, Berny P, Bertrand C, Bertrand C, Betoulle S, Bureau- Point E, Charles S, Chaumot A, Chauvel B, Coeurdassier M, Corio-Costet MF, Coutellec MA, Cruzet O, Doussan I, Faburé J, Fritsch C, Gallai N, Gonzalez P, Gouy V, Hedde M, Langlais A, Le Bellec F, Leboulanger C, Le Gall M, Le Perchec S, Margoum C, Martin-Laurent F, Mongruel R, Morin S, Mougin C, Munaron D, Nélieu S, Pelosi C, Rault M, Sabater S, Stachowski-Haberkorn S, Sucre E, Thomas M, Tournebize J (2022) Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques, Synthèse du rapport d'ESCo, INRAE - Ifremer (France).

- Leistra M, Van der Linden AMA, Boesten JJTI, Tiktak A, Van den Berg F (2000) PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes. Alterra report 13, RIVM report 711401009. <https://www.pesticidemodels.eu/sites/default/files/documents/pearlthe.pdf>
- Leistra M, Van der Linden AMA, Boesten JJTI, Tiktak A, Van den Berg F (2001) PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes in FOCUS PEARL v 1.1.1. Alterra report 013, Alterra, Wageningen, RIVM report 711401009, Bilthoven, the Netherlands. <http://www.pearl.pesticidemodels.eu>
- Les services de l'Etat en Guadeloupe (2022) [en ligne]. Carte de contamination des par la chlordécone. Disponible à : <https://www.guadeloupe.gouv.fr/Politiques-publiques/Risques-naturels-technologiques-et-sanitaires/Infos-chlordecone/Les-cartes-de-la-chlordecone2/Carte-de-contamination-des-sols-par-la-chlordecone> (consulté le 26/09/2022).
- Lewis K, Tzilivakis J, Warner DJ, Green A (2015) An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. <http://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Lewis SE, Silburn DM, Kookana RS, Shaw M (2016) Pesticide Behavior, Fate, and Effects in the Tropics: An Overview of the Current State of Knowledge. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (20): 3917–3924. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01320>
- Mahía J, Díaz-Raviña M (2007) Atrazine Degradation and Residues Distribution in Two Acid Soils from Temperate Humid Zone. *J. Environ. Qual.*, 36 (3): 826–831. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0477>
- Mamy L, Barriuso E (2005) Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere*, 61(6): 844–855. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.051>
- Mamy L, Barriuso E (2007) Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58(1): 174–187. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00822.x>
- Masutti CSM, Mermut AR (2007) Degradation of Fipronil under Laboratory Conditions in a Tropical Soil from Sirinhaém Pernambuco, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(1): 33–43. <https://doi.org/10.1080/03601230601017981>
- Matthies M, Beulke S (2017) Considerations of temperature in the context of the persistence classification in the EU. *Environ Sci Eur.*, 29(15). <https://doi.org/10.1186/s12302-017-0113-1>
- Meikle RW, Youngson CR (1978) The hydrolysis rate of chlorpyrifos, *O-O*-diethyl-*O*-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate, and its dimethyl analog, chlorpyrifos-methyl, in dilute aqueous solution. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 7: 13–22. <https://doi.org/10.1007/BF02332034>
- Mendes KF, dos Reis MR, Inoue MH, Pimpinato RF, Tornisielo VL (2016) Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor + terbuthylazine in Brazilian soils. *Geoderma*, 280 (2016), pp. 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.014>

- Météo-France (2014) [en ligne]. « Pluies extrêmes aux Antilles, aperçu climatologique ». Disponible à : <http://pluiesextremes.meteo.fr/antilles/spip.php?article97> (consulté le 03/08/2021).
- Meynet P, Davenport RJ, Fenner K (2020) Understanding the Dependence of Micropollutant Biotransformation Rates on Short-Term Temperature Shifts. *Environ. Sci. Technol.*, 54(19): 12214-12225. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04017>
- Ministère de la transition écologique et solidaire (2015) [en ligne]. Données et études statistiques, Essentiels sur l'environnement. « Les quantités de pesticides vendues en France ». Disponible à : <http://www.donnees.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lesessentiels/essentiels/pesticide-quantites.html> (consulté le 16/03/2022).
- Mizota C, Van Reeuwijk LP (1989) Clay Mineralogy and Chemistry of Soils Formed in Volcanic Material in Diverse Climatic Regions. Wageningen, ISRIC.
- Morell M, Jeremie JJ (1994) La Guadeloupe au fil de l'eau. Basse-Terre : CCEE, 121pp. Disponible à : [https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/divers14-05/010005102.pdf](https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers14-05/010005102.pdf)
- Mosquera-Vivas CS, Hansen EW, García-Santos G, Obregón-Neira N, Celis-Ossa RE, González-Murillo CA, Juraske R, Hellweg S, Guerrero-Dallos JA (2016) The Effect of the Soil Properties on Adsorption, Single-Point Desorption, and Degradation of Chlorpyrifos in Two Agricultural Soil Profiles From Colombia. *Soil Science*, 181 (9/10): 446–456. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000174>
- Mottes C, Lesueur-Jannoyer M, Charlier JB, Carles C, Guéné M, Le Bail M, Malézieux E (2015) Hydrological and pesticide transfer modeling in a tropical volcanic watershed with the WATPPASS model. *J. Hydrol.*, 529(3): 909-927. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.09.007>
- Muskus AM, Krauss M, Miltner A, Hamer U, Nowak KM (2020) Degradation of Glyphosate in a Colombian Soil Is Influenced by Temperature, Total Organic Carbon Content and pH. *Environ Pollut.*, 259: 113767. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113767>
- Nakagawa M, Ando M, Obata Y (1975) Fate of Isoxathion [O, O-Diethyl O-(5-Phenyl-3-Isoxazolyl)-Phosphorothioate] in Soils. *Agricultural and Biological Chemistry*, 39 (9): 1763–1773. <https://doi.org/10.1080/00021369.1975.10861868>
- Ndayiragije S (1996) Caractérisation d'une séquence d'altération de sols dérivés de matériaux pyroclastiques sous climat tropical humide des Antilles (Guadeloupe). Thesis, Université Catholique de Louvain.
- Ndayiragije S, Delvaux B (2003) Coexistence of allophane, gibbsite, kaolinite and hydroxy-Al-interlayered 2: 1 clay minerals in a perudic Andosol. *Geoderma* 117 (3–4), 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00123-X)
- OECD (2000) Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Editions, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>
- OECD (2002) Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Editions, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264070509-en>

- Olvera-Velona A, Benoit P, Barriuso E, Ortiz-Hernandez L (2008) Sorption and desorption of organophosphate pesticides, parathion and cadusafos, on tropical agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, 28: 231–238. <http://dx.doi.org/10.1051/agro:2008009>
- Pak LT (2013) Modélisation hydrologique distribuée des écoulements surface-souterrain à l'échelle d'un bassin versant bananier en milieu tropical volcanique (Guadeloupe, France). Thèse de Montpellier SupAgro, Ecole doctorale SIBAGHE. [https://agritrop.cirad.fr/577809/1/Pak\\_2013.pdf](https://agritrop.cirad.fr/577809/1/Pak_2013.pdf)
- Parfitt RL, Russell M, Orbell GE (1983) Weathering sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite, New Zealand. *Geoderma* 29, 41 – 57. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(83\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0016-7061(83)90029-0)
- Parfitt RL, Wilson AD (1985) Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand, in : Caldas E.F., Yaalon D.H. (Eds.), *Volcanics soils, weathering and landscape relationships of soils on tephra and basalt*, *Catena (Suppl. 7)*, 1–8.
- Parker ET, Owen MD, Bernards ML, Curran WS, Steckel LE, Mueller TC (2018) A Comparison of Symmetrical and Asymmetrical Triazine Herbicides for Enhanced Degradation in Three Midwestern Soils. *Weed Science*, 66 (5): 673–679. <https://doi.org/10.1017/wsc.2018.41>
- Paszko T, Muszyński P (2017) Degradation Rates of Alachlor, Atrazine and Bentazone in the Profiles of Polish Luvisols. *Int. Agrophys.*, 31 (3): 401–410. <https://doi.org/10.1515/intag-2016-0053>
- Pignatello JJ, Huang, LQ (1991) Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.*, 20(1): 222–228. <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000010035x>
- Pinheiro J (2022) [en ligne] Package 'nlme'. <https://cran.r-project.org/web/packages/nlme/nlme.pdf> (consulté le 14 mars 2022).
- Ponchant L, Samouelian A, Andrieux P, Campan P, Voltz M (2020) INRA\_2017\_012\_LIVRABLE4 : Transfert des Pesticides par voies Dissoutes et Particulaires aux Antilles - TPDP. Bilan et analyse des risques de transferts de pesticides selon une gamme de situations agropédoclimatiques en contexte tropical antillais, Guadeloupe. INRA, 89 pp.
- Pons N, Barriuso E (1998) Fate of Metsulfuron-methyl in Soils in Relation to Pedo-climatic Conditions. *Pestic. Sci.*, 53(4): 311–323. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199808\)53:4<311::AID-PS775>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199808)53:4<311::AID-PS775>3.0.CO;2-C)
- Poulenard J, Podwojewski P, Janeau JL, Collinet J (2001) Runoff and soil erosion under rainfall simulation of Andisols from the Ecuadorian Paramo: effect of tillage and burning. *Catena*, 45(3): 185–207. [http://dx.doi.org/10.1016/S0341-8162\(01\)00148-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0341-8162(01)00148-5)
- PPDB, Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire) (2022) [en ligne]. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/> (consulté le 21 mai 2021).
- PPDB, Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire) (2022) [en ligne]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/592.htm> (consulté le 15 juin 2021).

- PPDB, Pesticide Properties Database (University of Hertfordshire) (2022) [en ligne]. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1149.htm> (consulté le 15 juin 2021).
- Presser Z et Cuvinot P (2021) [en ligne]. Carte de la Guadeloupe. Disponible à : [https://www.americas-fr.com/geographie/cartes/carte\\_guadeloupe.html](https://www.americas-fr.com/geographie/cartes/carte_guadeloupe.html) (consulté le 10/09/2021).
- Qafoku NP, Van Ranst E, Noble A, Baert G (2004) Variable charge soils: their mineralogy, chemistry and management. *Adv. Agron.* 84, 159–215. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(04\)84004-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(04)84004-5)
- Racke KD (1993) Environmental Fate of Chlorpyrifos. *Rev Environ Contam Toxicol.*, 131: 1-150. [https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4362-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4362-5_1)
- Racke KD, Fontaine DD, Yoder RN, Miller JR (1994) Chlorpyrifos Degradation in Soil at Termiticidal Application Rates. *Pestic Sci.*, 42 (1): 43–51. <https://doi.org/10.1002/ps.2780420108>
- Racke KD, Skidmore MW, Hamilton DJ, Unsworth JB, Miyamoto J, Cohen SZ (1997) Pesticides Report 38. Pesticide fate in tropical soils (Technical Report). *Pure & Appl. Chem.*, 69(6): 1349-1371. <https://doi.org/10.1351/pac199769061349>
- Rawlins BG, Ferguson AJ, Chilton PJ, Arthurton RS, Rees JG, Baldock JW (1998) Review of agricultural pollution in the Caribbean with particular emphasis on small island developing states. *Mar. Pollut. Bull.* 36: 658–668. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00054-X)
- Ritchie JT (1972) Model for Predicting Evaporation from a Row Crop with Incomplete Cover. *Water Resour. Res.*, 8(5): 1204–1213. <https://doi.org/10.1029/WR008i005p01204>
- Ross PJ (2003) Modeling Soil Water and Solute Transport—Fast, Simplified Numerical Solutions. *Agron. J.*, 95(6): 1352-1361. <https://doi.org/10.2134/agronj2003.1352>
- Saison C, Cattan P, Louchart X, Voltz M (2008) Effect of spatial heterogeneities of water fluxes and application pattern on Cadusafos fate on banana-cultivated Andosols. *J. Agric. Food Chem.*, 56(24): 11947-11955. <https://doi.org/10.1021/jf802435c>
- Sanchez-Bayo F, Hyne RV (2011) Comparison of environmental risks of pesticides between tropical and nontropical regions. *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 7(4): 577–586. <https://doi.org/10.1002/ieam.189>
- Sanyal D, Yaduraju NT, Kulshrestha G (2000) Metolachlor persistence in laboratory and field soils under Indian tropical conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 35(5): 571-583. <https://doi.org/10.1080/03601230009373293>
- Sarmah AK, Close ME, Mason NWH (2009) Dissipation and Sorption of Six Commonly Used Pesticides in Two Contrasting Soils of New Zealand. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 44(4): 325–336. <https://doi.org/10.1080/03601230902800960>
- Schmitt C (2017) Transfert de pesticides par voies dissoute et particulaire (TPDP) aux Antilles à l'échelle de la parcelle agricole. Mémoire de stage M2, Master Sols, Eaux et Territoires, spécialité Agriculture, Institut polytechnique UniLaSalle, 93 pp.
- Schwarz G (1978) Estimating the Dimension of a Model. *Ann. Statist.*, 6(2): 461 - 464. <https://doi.org/10.1214/aos/1176344136>

- Service de l'observation et des statistiques (SOeS) (2016) [en ligne]. Données et études statistiques. « L'eau et les milieux aquatiques, Chiffres clés, Édition 2016 ». Disponible à : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2018-10/reperes-2016-eau-milieux-aquatiques-b.pdf> (consulté le 16/03/2022).
- Sethunathan N, Adhya TK, Raghu K (1982) Microbial degradation of pesticides in tropical soils. In: Matsumura, F., Murti, C.R.K. (eds) *Biodegradation of Pesticides*, pp. 91-115. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4088-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4088-1_4)
- Sharma KK (2002) Degradation of Alachlor in Water and Tropical Soils of India. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 68(3): 394–399. <https://doi.org/10.1007/s001280267>
- Shoji S, Nanzyo M, Dahlgren RA (1993) *Volcanic Ash Soils: Genesis, Properties and Utilization*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 9780080869896
- Shoji S, Nanzyo M, Dahlgren RA, Quantin P (1996) Evaluation and proposed revisions of criteria for andosol in the world reference base for soil resources. *Soil Science*, 161(9): 604–615. <https://doi.org/10.1097/00010694-199609000-00005>
- Shukor MY (2020) Arrhenius Plot Analysis of the Temperature Effect on the Biodegradation Rate of 2-chloro-4-nitrophenol. *Biogenesis: Jurnal Ilmiah Biologi*. vol 8(2): 219-224. <https://doi.org/10.24252/bio.v8i2.17419>
- Shunthirasingham C, Mmereki BT, Masamba W, Oyiliagu CE, Lei YD, Wania F (2010) Fate of pesticides in the arid subtropics, Botswana, Southern Africa. *Environ. Sci. Technol.*, 44(21): 8082–8088. <https://doi.org/10.1021/es1024788>
- Sierra J, Causeret F (2018) Changes in soil carbon inputs and outputs along a tropical altitudinal gradient of volcanic soils under intensive agriculture. *Geoderma*, 320: 95–104. <https://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.01.025>
- Sierra J, Desfontaines L (2018) Les sols de la Guadeloupe : Genèse, distribution & propriétés. Série "Ce que nous savons sur" n°6. Disponible à : [http://transfaire.antilles.inra.fr/IMG/pdf/les\\_sols\\_de\\_la\\_guadeloupe.pdf](http://transfaire.antilles.inra.fr/IMG/pdf/les_sols_de_la_guadeloupe.pdf)
- Silva FA, Lourencetti C, Dores EFGC (2010) Influence of temperature, soil humidity and soil depth on the persistence of diuron and endosulfan sulfate in a tropical soil. *Quím. Nova*, 33(7): 1457–1463 (in Portuguese). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700007>
- Šimůnek J, van Genuchten MT (2008) Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone J.*, 7(2): 782-797. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0074>
- Spencer WF, Adams JD, Shoup TD, Spear RC (1980) Conversion of parathion to paraoxon on soil dusts and clay minerals as affected by ozone and uv light. *J. Agric. Food Chem.*, 28(2): 366-371. <https://doi.org/10.1021/jf60228a064>
- Stevenson FJ (1994) Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, Chapter 19. *Organic Matter Reactions Involving Pesticides in Soil*. Second edition. John Wiley and Sons, Inc., pp. 454–471.
- Stolpe NB, Shea PJ (1995) Alachlor and Atrazine Degradation in a Nebraska soil and Underlying Sediments. *Soil Science*, 160(5): 359–370. <https://doi.org/10.1097/00010694-199511000-00005>

- Su W, Hao H, Wu R, Xu H, Xue F, Lu C (2017) Degradation of Mesotrione Affected by Environmental Conditions. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 98(2): 212–217. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1970-9>
- Suzuki T, Kondo H, Yaguchi K, Maki T, Suga T (1998) Estimation of Leachability and Persistence of Pesticides at Golf Courses from Point-Source Monitoring and Model To Predict Pesticide Leaching to Groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 32(7): 920–929. <https://doi.org/10.1021/es970751+>
- Suzuki T, Yaguchi K, Suzuki S, Suga T (2001) In Vitro Pesticide Degradation in Turfgrass Soil Incubated under Open and Sealed Conditions. *J Environ Qual.*, 30(1): 18–23. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.30118x>
- Tanaka T, Taniguchi M, Tsujimura M (1996) Significance of stemflow in groundwater recharge. 2: A cylindrical infiltration model for evaluating the stemflow contribution to groundwater recharge. *Hydrol. Process.*, 10(1): 81–88. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199601\)10:1%3C81::AID-HYP302%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199601)10:1%3C81::AID-HYP302%3E3.0.CO;2-M)
- Tariq MI, Afzal S, Hussain I (2006) Degradation and Persistence of Cotton Pesticides in Sandy Loam Soils from Punjab, Pakistan. *Environmental Research*, 100(2): 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.05.002>
- Torrents A, Stone AT (1991) Hydrolysis of phenyl picolinate at the mineral/water interface. *Environ. Sci. Technol.*, 25(1) : 143-149. <https://doi.org/10.1021/es00013a016>
- Vasudevan D, Cooper EM (2004) 2,4-D Sorption in Iron Oxide-Rich soils: Role of soils phosphate and exchangeable Al. *Environmental Science Technology* 38: 163–170.
- Voltz M, Louchart X (2001) Les facteurs-clefs de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *Ingénieries EAT*, 45-54. <http://www.set-revue.fr/sites/default/files/articles-eat/pdf/2001-PUB00010106.pdf>
- Voltz M, Crevoisier D, Fernandez-Bayo JD, Libres A, Samouelian A, Chovelon G, Negro S, Huttel O (2015) Rapport final (version 31 août 2015) – Convention de Recherche et Développement n°2012-CRD-03 ANSES/INRA – Développement d’un outil de prédiction des concentrations dans les eaux souterraines et superficielles pour les produits phytosanitaires destinés aux DOM. Montpellier : INRA, 117 pp.
- Walker A (1978) Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. *Weed Res.*, 18(5): 305 – 313. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.1978.tb01165.x>
- Walker A, Welch SJ, Melacini A, Moon YH (1996) Evaluation of Three Pesticide Leaching Models with Experimental Data for Alachlor, Atrazine and Metribuzin. *Weed Res.*, 36(1): 37–47. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.1996.tb01799.x>
- Wang H, Wang C, Chen F, Ma M, Lin Z, Wang W, Xu Z, Wang X (2012) Modification to Degradation of Hexazinone in Forest Soils Amended with Sewage Sludge. *J Hazard Mater.*, 199–200: 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.073>
- Wang ZH, Yang T, Qin DM, Gong Y, Ji Y (2008) Determination and Dynamics of Difenoconazole Residues in Chinese Cabbage and Soil. *Chinese Chem. Lett.*, 19(8): 969–972. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2008.04.028>
- Wauchope RD, Yeh S, Linders JB, Kloskowski R, Tanaka K, Rubin B, Katayama A, Kördel W, Gerstl Z, Lane M, Unsworth JB (2002) Pesticide soil sorption parameters: theory,

- measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag Sci.*, 58(5):419-445. <https://doi.org/10.1002/ps.489>
- Weber JB, Wilkerson GG, Reinhardt CF (2004) Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. *Chemosphere* 55, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.049>
- Wösten JHM, Lilly A, Nemes A, Le Bas C (1998) Using existing soil data to derive hydraulic parameters for simulation models in environmental studies and in land use planning. Final Report on the European Union Funded project. Report 156. DLO-Staring Centre, Wageningen. ISSN 0927-4537. [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public\\_path/shared\\_folder/publications/Hypres\\_report.pdf](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/shared_folder/publications/Hypres_report.pdf)
- WRB (2014) World Reference Base for Soil Resources. FAO, ISRIC and ISSS. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy. ISBN 92-5-104141-5
- Yale RL, Sapp M, Sinclair CJ, Moir JWB (2017) Microbial Changes Linked to the Accelerated Degradation of the Herbicide Atrazine in a Range of Temperate Soils. *Environ Sci Pollut Res.*, 24(8): 7359–7374. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8377-y>
- Yaron B (1989) General Principles of Pesticide Movement to Groundwater. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 26(3–4): 275–97. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(89\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0167-8809(89)90016-9)
- Yumita T, Yamamoto I (1980) Degradation of Mepronil (Basitac®) in Soils under Submerged Conditions in the Laboratory. *J. Pesticide Sci.*, 5(3): 363-369 (in Japanese). <https://doi.org/10.1584/jpestics.5.363>
- Zhang Z, Jiang W, Jian Q, Song W, Zheng Z, Wang D, Liu X (2015) Residues and Dissipation Kinetics of Triazole Fungicides Difenconazole and Propiconazole in Wheat and Soil in Chinese Fields. *Food Chem.*, 168: 396-403. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.087>
- Zhang XN, Zhao AZ (1997) Surface Charge, In T R Yu (ed.), “Chemistry of variable charge soils”, pp. 17-63, Oxford University Press, Oxford. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195097450.003.0005>
- Zheng SQ, Cooper JF (1996) Adsorption, Desorption, and Degradation of Three Pesticides in Different Soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 30: 15–20. <https://doi.org/10.1007/BF00211324>







## Résumé

Les Départements et Régions d'Outre-Mer, et plus particulièrement les Antilles françaises, sont aujourd'hui grandement touchés par la pollution des eaux de surface et souterraines par l'usage agricole des produits phytosanitaires (PP). Les agropédosystèmes volcaniques tropicaux sont des situations à risque du fait de cultures intensives (banane et canne à sucre), et des conditions du milieu favorisant la dispersion des PP après épandage (sols très perméables, pluviométrie élevée). L'évaluation des risques de contamination des eaux par les PP aux Antilles souffre de deux limites importantes : i) l'impact de la pédologie spécifique (forte teneur en matière organique et cortège minéralogique particulier) des sols volcaniques antillais sur les propriétés de sorption et de dégradation des PP est peu connu, ii) les procédures d'évaluation du risque en cours aux plans européen et national se basent sur des démarches calibrées exclusivement sur des situations agropédoclimatiques d'Europe continentale, très différentes de celles présentes aux Antilles.

Le travail mené durant cette thèse a visé i) à l'acquisition de connaissances sur les processus de dégradation et de rétention des pesticides dans les sols volcaniques tropicaux, et ii) à l'évaluation d'un outil d'évaluation des risques de contamination des eaux, TROPHY, développé par l'UMR LISAH, afin de considérer de manière ad hoc les mécanismes de transfert d'eaux et de solutés et les situations agropédoclimatiques typiques du milieu antillais. Pour répondre à ces objectifs, des expérimentations ont été menées au laboratoire sur la climatoséquence andosol/nitisol/ferralsol, des données, issues de la littérature et d'études de flux de pesticides menées dans des travaux antérieurs sur le site d'étude, ont été mobilisées.

Les principaux résultats sont triples. Premièrement, une étude de la littérature tropicale la plus exhaustive possible a montré que le formalisme de dépendance des durées de demi-vie des PP à la température, actuellement utilisé dans les outils d'évaluation du risque au niveau européen et établi pour une gamme de températures caractéristiques du contexte tempéré, n'est pas adapté aux températures supérieures à 20 °C prévalant sous climat tropical. La diminution des DT50 au-dessus de 20 °C est plus faible que celle prédite par le formalisme classique. Deuxièmement, des expérimentations en batch ont confirmé que les sols volcaniques, à charges variables et à la minéralogie spécifique, présentent une sorption des PP plus élevée que les situations tempérées. Selon les molécules concernées, la teneur en carbone organique et le pH du sol sont des facteurs explicatifs de la variabilité de rétention entre sols. Le chaulage, fréquent sur les sols volcaniques acides, diminue nettement la rétention des molécules ioniques et devrait être considéré pour l'analyse du devenir des PP dans ces sols. Enfin, l'évaluation de l'outil d'estimation du risque TROPHY a conduit à apporter des améliorations à l'outil et à cerner ses capacités. La période de simulation a été rallongée à 50 ans afin de considérer la variabilité du climat tropical se produisant lors des cycles culturaux et la représentation du ruissellement a été améliorée. Le caractère protecteur des estimations du risque menées avec TROPHY a été confirmé à l'échelle parcellaire et des pistes d'ajustement ont été identifiées pour l'estimation du risque à l'échelle des eaux de rivière. Le scénario nitisol est à privilégier pour une première évaluation du risque de contamination par les PP car il s'est avéré protecteur pour l'ensemble des compartiments aquatiques considérés.

Les travaux conduits au cours de cette thèse ont donc permis d'améliorer les connaissances sur le devenir des PP en milieu volcanique tropical, confirmant la nécessité d'adapter la procédure d'évaluation du risque de contamination des eaux dans ce contexte, et de valider un nouvel outil, TROPHY, dédié à l'évaluation du risque en milieu volcanique tropical.

**Mots clés** : pesticide, sorption, dégradation, sol volcanique tropical, modélisation, scénario agropédoclimatique.