

INSTITUT NATIONAL  
DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE  
Unité de Science du Sol  
Centre de Grignon-Massy-Paris

INSTITUT NATIONAL  
AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON  
Sciences des Sols et Hydrologie

## THESE

présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
DOCTEUR de l'INA PARIS GRIGNON

par

**Ulrike BAER**

Comportement des pesticides dans les sols :  
Evaluation et simulation de la dissipation au champ

soutenue le 18 Janvier 1996

devant le jury composé de :

R. CALVET, Professeur à l'I.N.A.-P.G.  
A.A.M. DEL RE, Professeur à l'Université de Piacenza, Italie  
M. SCHIAVON, Professeur à l'I.N.P.L.-E.N.S.A.I.A., Nancy  
A. WALKER, Directeur de Recherches à H.R.I., Royaume Uni  
R. DELOUVEE, Ingénieur à l'Agence de l'Eau Seine Normandie  
G. SOULAS, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A., Dijon  
M. VOLTZ, Chargé de Recherches à l'I.N.R.A., Montpellier

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

Avec le concours financier des Agences de l'Eau (Convention No. 9399014)

09 MAI 1996

Domaine Saint Paul - Site Agroparc  
84914 AVIGNON CEDEX 9

### Remerciements

Tout d'abord je remercie Raoul Calvet (Professeur à l'INA-PG) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour m'avoir encadrée lors des trois années de thèse. Ses conseils scientifiques et sa compétence m'ont aidée à la réalisation de ces recherches.

Ce travail a pu être effectué grâce au financement du Ministère de l'Agriculture et des Agences de l'Eau. Je remercie Monsieur René Delouée (Ingénieur à l'Agence de l'Eau Seine Normandie) pour ses conseils apportés lors des réunions annuelles et pour avoir accepté d'examiner le mémoire de thèse. Je remercie également Sopra/Zeneca pour nous avoir offert la sulcotrione.

Un comité de parrainage a suivi ce travail. Je remercie Michel Schiavon (Professeur de l'E.N.S.A.I.A. à Nancy) et Guy Soulas (Directeur de Recherches à l'INRA de Dijon) pour avoir apporté leurs remarques et pour leur participation à ce jury de thèse en tant que rapporteur et examinateur.

Au niveau européen, le travail a été soutenu par Allan Walker (Directeur de Recherches, H.R.I., Wellesbourne, UK), Attilo Del Re (Professeur à l'Université de Piacenza, Italie), Wilfried Pestemer (Directeur de Recherches, BBA, Berlin, RFA) et John Hollis (Directeur de Recherches, SSLRC, Silsoe, UK). La participation à un programme européen de deux ans (DGXII- EV5V-CT92-0226) m'a permis de rencontrer ces personnes lors de plusieurs réunions de travail et d'obtenir des conseils et des réponses à de nombreuses questions relatives aux modèles mathématiques utilisés. Je remercie tout spécialement le Dr. A. Walker et le Prof. A. Del Re de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de soutenance et Prof. W. Pestemer pour ses conseils lors d'une visite à Berlin. Je remercie également Marco Trevisan, Ettore Capri, Petra Guenther, Colin Brown et Penny Siddons, qui ont participé au programme et qui m'ont tous aidée d'une façon ou d'une autre. Un merci spécial à Mme Siddons, qui a développé l'interface MARVEL sans laquelle les simulations avec PRZM auraient été beaucoup plus difficiles.

Ensuite, je remercie l'ensemble des personnes de l'Unité de Science du Sol de Grignon (chercheurs, enseignants, techniciens, thésards et secrétaires) pour leur accueil, leurs conseils et les nombreux services qu'ils m'ont rendus. Je tiens à remercier plus particulièrement Enrique Barriuso (Chargé de Recherches à l'I.N.R.A.) pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour la relecture de ce mémoire et pour toutes ses critiques constructives. Merci à Pierre Benoit dont j'ai partagé le bureau pendant trois années et qui a toujours répondu avec patience aux nombreuses questions scientifiques et linguistiques.

La partie expérimentale a été réalisée grâce au soutien technique de Jean-Noël Rampon, Hélène Jean-Jacques, Gilles Dutin, Brigitte Remy, Philippe Moro et Maelys Labonne. Je tiens à les remercier pour les nombreux prélèvements de sols et pour l'aide à la gestion des 2300 échantillons de terre. Que Valérie Bergheaud et Mme Lasnier soient remerciées pour avoir assuré mon apprentissage dans des techniques de mesure par HPLC et CPG. Et je n'oublie pas Giovanni Caria (Ingénieur à l'I.N.R.A. d'Arras), qui a effectué de nombreuses analyses d'herbicides dans les sols.

Sans la bonne coopération avec les Unités de Science du Sol de l'INRA de Rennes et de Montpellier, le travail de terrain n'aurait pas été possible. Je remercie A.B. Delmas, Patrick Andrieux et Marc Voltz (chercheurs à l'INRA) pour leur collaboration et leur communication des informations supplémentaires relatives aux sites du Mont St Michel et de Roujan.

Merci enfin à Thierry pour ses encouragements et sa compréhension pour les nombreux week-ends passés au laboratoire.

## LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

Symbole	Unité	Signification
a, b		constantes de l'équation de Campbell (modèle LEACHP)
A, B		constantes de l'équation de "Walker" (modèle VARLEACH)
Ce	[mg L <sup>-1</sup> ]	concentration à l'équilibre
Ce (o)	[mg L <sup>-1</sup> ]	concentration initiale à l'équilibre
CEC	[cmol kg <sup>-1</sup> ]	capacité d'échange cationique
C.O.	[%]	teneur en carbone organique
C.R.		teneur en eau à la capacité de rétention au champ
CV	[%]	coefficient de variation
db	[g cm <sup>-3</sup> ]	masse volumique apparente
E	[mm j <sup>-1</sup> ]	évaporation du sol
Ea	[J mol <sup>-1</sup> ]	énergie d'activation de la réaction
Ebac	[mm j <sup>-1</sup> ]	évaporation en bac
ETP	[mm j <sup>-1</sup> ]	éapotranspiration potentielle (Penman)
fbac		coefficient de passage entre l'Ebac et l'ETP
fcrop		fraction de la surface du sol couvert par la végétation
h	[kPa]	potentiel matriciel
h (θ)		relation entre le potentiel matriciel et la teneur en eau
Kd	[ml g <sup>-1</sup> ]	coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide
Kf, nf		constantes de Freundlich pour l'adsorption
Koc	[ml g <sup>-1</sup> ]	coefficient de partage normalisé par rapport à la teneur en carbone du sol
Kfd, nfd		constantes de Freundlich pour la désorption
k	[j <sup>-1</sup> ]	coefficient de vitesse de disparition
Ks	[mm j <sup>-1</sup> ]	conductivité hydraulique à saturation
K (h)		relation entre la conductivité hydraulique et le potentiel matriciel
Q10		facteur d'augmentation de la vitesse de dégradation pour une augmentation de 10°C entre deux températures T1 et T2 (T1<T2)
Qads	[μg g <sup>-1</sup> ]	quantité adsorbée
Qirr	[μg g <sup>-1</sup> ]	quantité irréversiblement adsorbée
Qo	[μg g <sup>-1</sup> ]	quantité initialement adsorbée
R	[J °K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	constante des gaz parfaits
T	[°C]	température

$t_{1/2}$	$[j^{-1}]$	durée de demi-vie
$T_a$	$[^{\circ}K]$	température thermodynamique
$T_{base}$	$[^{\circ}C]$	température correspondant à T1 (voir Q10)
$T_{cf}$		facteur de correction des effets de la température sur la dégradation ( modèle LEACHP)
$TR$	$[mm j^{-1}]$	transpiration de la plante
$w$	$[g 100g^{-1}]$	teneur en eau gravimétrique (pondérale)
$W_{cf}$		facteur de correction des effets de la teneur en eau sur la dégradation ( modèle LEACHP)
$\theta$	$[v v^{-1}]$	teneur en eau volumique
$\theta_s$	$[v v^{-1}]$	teneur en eau volumique à saturation

## RESUME

Cette étude porte sur l'utilisation des modèles CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP pour décrire les cinétiques de dissipation de quatre herbicides dans trois situations agropédologiques françaises différentes. Sur le site de Grignon (Yvelines) et sur les polders de la baie du Mont St-Michel (Ille et Vilaine), la dissipation et le profil de distribution de l'atrazine et de la sulcotrione ont été étudiés dans la couche de 0-30 cm d'un champ de maïs. Sur le site de Roujan (Hérault), l'étude a porté sur l'atrazine, la simazine et le diuron dans la couche de 0-25 cm d'une parcelle plantée en vigne.

Les résultats expérimentaux ont montré que les coefficients d'adsorption de l'atrazine sont similaires dans les trois sols et que l'adsorption de la sulcotrione est très faible. La capacité de dégradation de l'atrazine au laboratoire est semblable dans les trois sols placés en conditions d'incubation favorables (28°C, 90% C.R.). Dans des conditions d'incubation moins favorables (15°C, 50% C.R.), la vitesse de dégradation augmente dans l'ordre Roujan < Mont St-Michel < Grignon. Pour la dissipation de l'atrazine en conditions de plein champ en 1993, l'ordre est inversé. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine sont comprises entre 10 et 30 jours. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine montrent une variabilité interannuelle plus grande sur le site de Roujan que sur les autres sites. Pour la sulcotrione, on observe des durées de demi-vie de dissipation très faibles (2 et 6 jours).

Pour l'évaluation des modèles, une approche progressive a été choisie, s'intéressant successivement à la simulation des teneurs en eau, des profils de concentration de l'ion bromure et des quantités résiduelles d'herbicides. Cette approche montre que la description des profils hydriques par les modèles n'est pas satisfaisante, ce qui peut expliquer dans certains cas la mauvaise description des profils de distribution du bromure et de la cinétique de dissipation de l'herbicide. Par contre, il n'est pas possible d'attribuer la bonne ou mauvaise description d'une cinétique de dissipation à un seul facteur. Numériquement un modèle simple comme CMLS et un modèle complexe comme LEACHP peuvent donner le même résultat. L'étude de sensibilité a souligné l'importance de la vitesse de dégradation pour la simulation de la cinétique de dissipation. Plusieurs simulations avec des coefficients de dégradation variables ont été effectuées pour un site, afin de tenir compte de la variabilité spatiale de cette grandeur.

De bons résultats de simulation ont été obtenus avec l'atrazine sur le site du Mont St-Michel où le climat est le moins variable. La capacité des modèles à prévoir la cinétique de dissipation dépend de la pertinence du choix des valeurs de la vitesse de dégradation, de la nature de la molécule, de la durée de la simulation et pour les sites avec un climat variable, de l'année considérée. Une validation des modèles n'est donc possible que partiellement et sous certaines réserves. L'utilisation des modèles étudiés pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ ne paraît envisageable qu'à l'échelle de la parcelle sur des sites pour lesquels des résultats de terrain sont disponibles. L'extrapolation à d'autres sites, d'autres molécules ou à une échelle régionale est à effectuer avec la plus grande prudence car le résultat de la simulation dépend de très nombreux facteurs.

## Summary

Four widely used pesticide leaching models (CMLS, VARLEACH, PRZM and LEACHP) have been used to test their ability to predict herbicide dissipation behaviour at three french field sites. Atrazine and sulcotrione dissipation has been studied at Grignon (Yvelines) and on the polders of Mont St-Michel (Ille et Vilaine) in the surface layer of a cornfield (0-30 cm). At Roujan (Hérault), atrazine, simazine and diuron behaviour was studied in the surface layer (0-25 cm) of a vineyard.

Laboratory experiments showed that the adsorption of atrazine on the three soils was similar and that adsorption of sulcotrione was very low. Degradation of atrazine at 28°C and 90 % field capacity was also similar, whereas for less favourable incubation conditions (15 °C, 50 % field capacity) degradation half-lives are increasing in the order Grignon < Mont St-Michel < Roujan. Field dissipation of atrazine in 1993 showed the opposite (revers) order. Field half lives of atrazine vary from 10 to 30 days. Because of a high variability in rainfall between the two years of the study, atrazine dissipation half lives at Roujan were rather different from year to year. For sulcotrione field half lives of 2 and 6 days were observed.

A stepwise evaluation of the models was chosen, looking at water contents in the top 5 cm of the soil and within the soil profil, distribution of a tracer (bromide) and herbicide dissipation. The simulation of the water contents was not always satisfying. This gave in some cases an explanation for the poor description of bromide profiles and herbicide dissipation. It was not possible to define clearly the reason for a poor or good fit of a model, because simple models like CMLS and complex models like LEACHP can mathematically give the same result. Sensitivity analysis of the models underlined the importance of the degradation parameters for the simulation of herbicide dissipation. In order to take into account the spatial variability of half-lives, several simulations with variable degradation parameters were carried out for one set of data. Despite this method, the overall fit of observed and predicted dissipation data is not very accurate.

Some good results have been obtained for atrazine at Mont St-Michel, where climatic variability is very low. The ability of the models to predict herbicide dissipation depends on the choice and quality of the degradation parameters, the nature of the molecule, the length of simulation and for a site with high climatic variability on the year under consideration. Therefore a complete validation of a model is difficult to obtain and the models have to be used with caution. The use of the four models in order to predict herbicide dissipation is conceivable at a field scale for a site for which field and/or laboratory data are available. The extrapolation of the simulation results on other molecules or to a regional scale has to be done very carefully as the simulation result depends on numerous factors.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>PREMIERE PARTIE:</b>	
<b>ETUDE EXPERIMENTALE DU DEVENIR D'HERBICIDES DANS LES SOLS</b>	
<b>I. Introduction</b> .....	4
<b>II. Matériel et méthodes</b> .....	6
1. Description des sites expérimentaux .....	6
1.1 Le site de Thiverval-Grignon (Yvelines) .....	6
1.2. Le site de Beauvoir (Ille et Vilaine) .....	6
1.3. Le site de Roujan (Hérault) .....	6
1.4. Les données météorologiques .....	7
2. Analyses physiques et chimiques des sol .....	7
2.1. Masse volumique apparente et paramètres hydriques .....	7
2.2. Analyses chimiques du sol .....	8
3. Caractéristiques des herbicides .....	8
3.1. Détermination des constantes d'adsorption et de désorption des herbicides .....	10
3.2. Etude des cinétiques de dégradation en conditions contrôlées .....	12
4. Description des expérimentations en plein champ .....	13
4.1. Expérimentations de plein champ avec des micro-lysimètres .....	13
4.2. Expérimentations de plein champ avec des échantillons moyens .....	15
4.3. Traitements phytosanitaires .....	15
4.4. Application du bromure .....	16
4.5. Evaluation de la variabilité des mesures résiduelles d'atrazine .....	17
5. Méthodes analytiques .....	17
5.1. Analyse du bromure .....	17
5.1.1. Extraction du sol pour le dosage du bromure .....	17
5.1.2. Extraction des résines anioniques .....	18
5.2. Analyse des herbicides .....	18
5.2.1. Analyses par chromatographie en phase liquide (HPLC) .....	18
5.2.2. Analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	20
<b>III. Résultats et discussion</b> .....	23
1. Résultats relatifs aux sites expérimentaux .....	23
1.1. Les sols étudiés .....	23

1.2. Le climat des trois sites	25
2. Les phénomènes de rétention	29
2.1. Les isothermes d'adsorption	29
2.2. Les isothermes de désorption	32
3. Les cinétiques de dégradation	33
3.1. Cinétiques de dégradation de l'atrazine	33
3.2. Cinétiques de dégradation de la simazine et du diuron	35
3.3. Cinétiques de dégradation de la sulcotrione	38
3.4. Calcul de la durée de demi-vie avec le modèle du 1er ordre	38
3.5. Comparaison des résultats avec des données bibliographiques	42
3.6. Validité d'une description numérique du modèle du 1er ordre	44
4. Comportement du bromure dans les sols en conditions de plein champ	45
4.1. Etude des transferts du bromure	45
4.1.1. Site de Grignon	49
4.1.2. Site du Mont St-Michel	49
4.1.3. Site de Roujan	49
4.1.4. Comparaison avec les résultats publiés	50
4.2. Bilan du bromure dans les trois sols	50
4.2.1. Site de Grignon (1993)	51
4.2.2. Sites du Mont St-Michel et de Roujan (1993)	54
4.2.3. Résultats de l'année 1994	54
5. Dissipation des herbicides (atrazine, simazine, diuron, sulcotrione) dans les sols en conditions de plein champ	55
5.1. Etude de la variabilité d'application des herbicides	55
5.2. Etude des cinétiques de dissipation des herbicides	55
5.2.1. Cinétiques de dissipation de l'atrazine	55
5.2.2. Apparition des métabolites déalkylés	60
5.2.3. Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine aux données bibliographiques	61
5.2.4. Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron	64
5.2.5. Cinétiques de dissipation de la sulcotrione	66
5.3. Variabilité de la dégradation et de la dissipation en plein champ	66
5.4. Profils de distribution d'herbicides en profondeur	68
<b>IV. Conclusions de la première partie</b>	<b>72</b>

## DEUXIEME PARTIE :

### SIMULATION DU DEVENIR D'HERBICIDES DANS LES SOLS

<b>I. Introduction</b>	75
<b>II. Matériel et méthodes</b>	76
1. Brève description et comparaison des modèles numériques utilisés dans cette étude	76
1.1. Transport de l'eau	79
1.2. L'évapotranspiration	81
1.3. L'adsorption et la désorption des pesticides	82
1.4. Dégradation des pesticides	83
2. Les données d'entrée des modèles	85
2.1. Les données météorologiques	85
2.2. Les paramètres hydriques	86
2.3. Les paramètres relatifs à l'adsorption et à la dégradation	87
2.4. Les paramètres manquants	89
2.5. La dispersion hydrodynamique	92
3. Les sorties	92
4. Etude de sensibilité	93
5. Critères d'évaluation de la performance des modèles	95
<b>III. Résultats et discussion</b>	97
1. Evaluation des transferts d'eau par les modèles	97
1.1. Calcul de certains termes du bilan hydrique	97
1.2. Evolution des teneurs en eau dans la couche de surface (0-5 cm) au cours du temps	99
1.2.1. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface - modèle LEACHP	99
1.2.2. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface - modèle PRZM	101
1.2.3. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface surface - modèle VARLEACH	101
1.3. Simulation des profils hydriques	104
2. Simulation des transferts de solutés - comportement du bromure	106
3. Résultats de l'étude de sensibilité des modèles	111
3.1. Etude de sensibilité des modèles PRZM, VARLEACH et CMLS	111
3.2. Etude de sensibilité du modèle LEACHP	115
4. Résultats de la simulation des cinétiques de dissipation des herbicides	119

4.1. Simulation des cinétiques de dissipation - site de Grignon .....	122
4.2. Simulation des cinétiques de dissipation - site du Mont St-Michel .....	123
4.3. Simulation des cinétiques de dissipation - site de Roujan .....	126
4.4. Comparaison entre les modèles VARLEACH et LEACHP - description de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation .....	129
4.5. Comparaison entre les simulations des cinétiques de dissipation obtenues et les résultats de la littérature .....	132
4.6. Simulation des profils de distribution des herbicides .....	135
<b>IV. Conclusions de la deuxième partie .....</b>	<b>138</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES .....</b>	<b>141</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>144</b>
<b>ANNEXES</b>	

# Introduction générale



*Champ expérimental de Grignon (Yvelines)*

L'accroissement de l'intérêt pour la protection de l'environnement et des eaux en particulier s'est traduit depuis la fin des années soixante-dix par de nombreuses recherches destinées à mettre en évidence les mécanismes et processus impliqués dans la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Comme les études expérimentales sont très coûteuses et lourdes à mettre en oeuvre, la prévision du risque de pollution à l'aide de modèles mathématiques a été envisagée par de nombreux chercheurs comme un outil prometteur. C'est ainsi qu'à la fin des années quatre-vingt, un grand nombre de modèles numériques a vu le jour, notamment aux Etats-Unis.

En 1993, l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA) a mis en place un groupe de travail pour développer l'utilisation des modèles numériques dans le but de prévoir le risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires (FIFRA, 1994). Ce groupe de travail a classé plusieurs modèles numériques et en a recommandé deux (PRZM et GLEAMS) pour l'estimation du risque demandée pour les dossiers d'homologation. Dans le même but, le modèle PESTLA a été recommandé aux Pays-Bas et le modèle PELMO en Allemagne (Bergström et Jarvis, 1991). Certains modèles ont été couplés à des bases de données pédologiques. En utilisant les paramètres de la base de données comme entrées, les simulations obtenues à l'aide des modèles servent ensuite à l'obtention de cartes de risques de contamination des eaux (Oliver et Laskowski, 1986; Strada et al., 1993; Fousserau et al., 1993; Bleecker et al., 1995; Hollis et al., 1995).

Les modèles sont toujours des représentations simplifiées de la réalité. La théorie du transport des solutés a été développée à partir d'études de laboratoire et a été transférée ensuite aux conditions de terrain dans beaucoup de cas sans justification. Aujourd'hui certains modèles numériques sont utilisés dans des domaines administratifs, politiques ou pour le conseil hors du champ d'application pour lequel leurs auteurs ont essayé de les concevoir (Jury et Flüher, 1992). Les tentatives de validation des modèles sont peu nombreuses du fait de la difficulté d'obtenir des jeux de données suffisamment complets. De plus, elles ne concernent souvent qu'un seul modèle et qu'un seul site d'étude et ne tiennent pas compte de la variabilité spatiale et temporelle des paramètres déterminant le devenir d'un pesticide dans le sol.

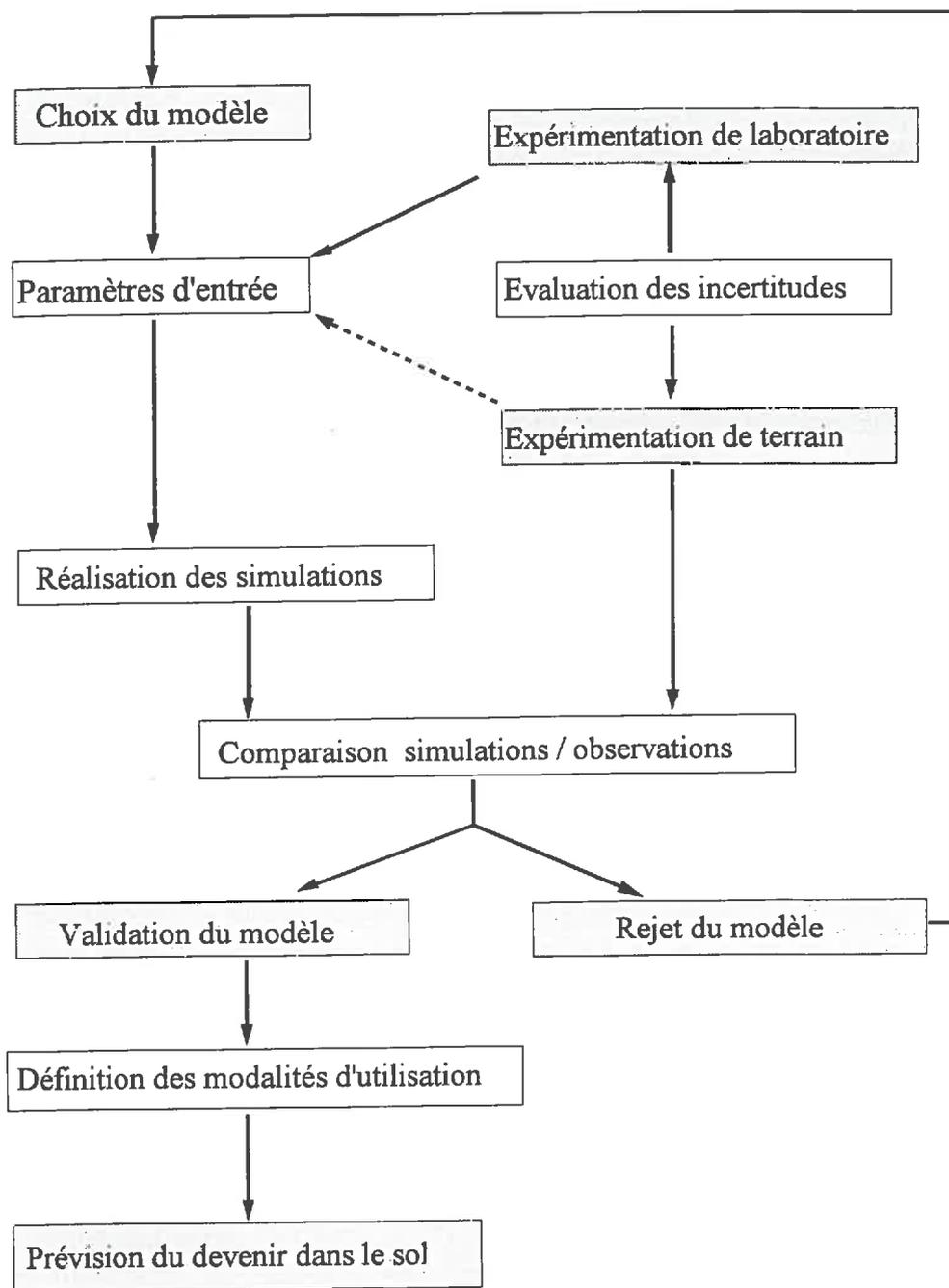


Figure 1 : Organigramme de la prévision du devenir des herbicides dans le sol à l'aide de modèles numériques

L'objectif de notre travail est :

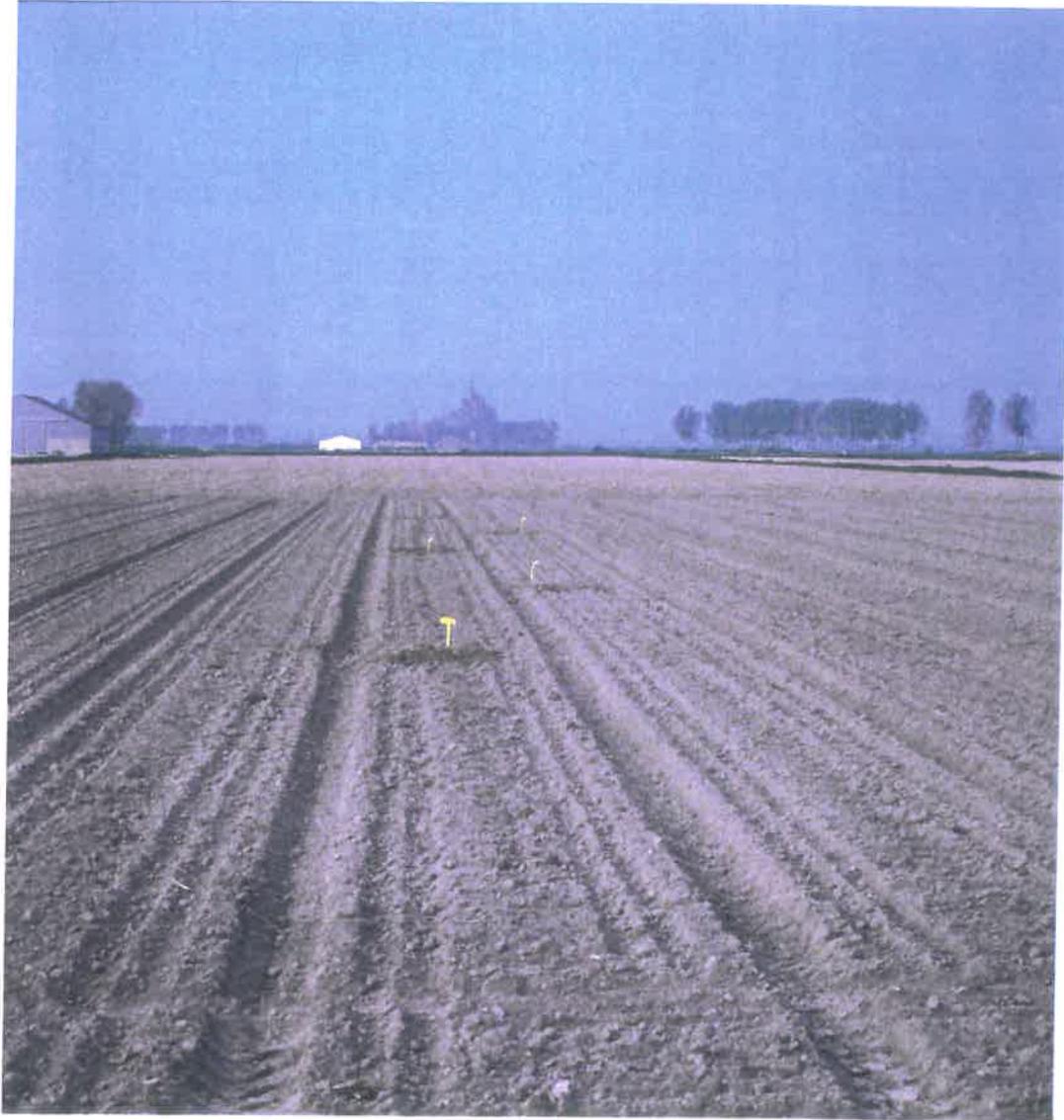
1. d'étudier la dissipation et la distribution d'herbicides dans la couche de surface du sol pour différentes situations agro-pédoclimatiques en France.
2. d'analyser les conditions d'utilisation des grandeurs déterminées au laboratoire (coefficients d'adsorption et de vitesses de dégradation) pour la simulation du comportement des pesticides en plein champ.
3. de valider plusieurs modèles numériques décrivant la dissipation d'herbicides pour différentes situations agro-pédoclimatiques en France.
4. de proposer une réflexion pouvant servir de base à des démarches possibles pour la prévision du devenir d'un herbicide dans le sol.

Nous nous sommes intéressés à l'étude du devenir d'herbicides dans la couche de surface du sol (0-30 cm) car la quantité résiduelle dans cette couche est le premier facteur déterminant les transferts vers les eaux de surface et les eaux souterraines. La connaissance de cette quantité est donc indispensable à l'élaboration d'une démarche de prévision du risque de pollution des eaux.

La figure 1 montre les différentes étapes préalables à l'utilisation d'un modèle numérique dans un but de prévision. Elle présente en même temps la démarche suivie pour effectuer ce travail. Nous avons choisi d'étudier quatre modèles de complexité différente, LEACHP (Hutson et Wagenet, 1992); PRZM (Mullins et al., 1992); VARLEACH (Walker, 1987) et CMLS (Nofziger et Hornsby, 1994). Ils ont été appliqués pour simuler le devenir de quatre herbicides dans trois situations différentes, pour mieux connaître leurs performances. Pour réaliser les simulations, il faut disposer des valeurs de nombreux paramètres d'entrée, qui sont, soit déduites des expérimentations de laboratoire (isothermes d'adsorption, cinétiques de dégradation), soit estimées à partir des données bibliographiques.

Pour tenir compte de la variabilité liée aux paramètres d'entrée, plusieurs simulations avec des valeurs variables des paramètres d'entrée ont été effectuées. L'évaluation de la performance d'un modèle est basée sur la comparaison entre les simulations et les observations. Nous avons choisi d'utiliser une approche d'évaluation progressive, s'intéressant successivement à l'eau, à un soluté non retenu (bromure) et à des herbicides. Si le modèle est valide, les conditions agro-pédoclimatiques dans lesquelles il peut être utilisé dans un but de prévision peuvent être définis.

Ce mémoire est structuré en deux parties, une relative aux expérimentations de laboratoire et de terrain, l'autre relative aux simulations.



*Champ expérimental dans la baie du Mont St Michel*

Première partie:

Etude expérimentale du devenir  
d'herbicides dans les sols

## Introduction

Les paramètres d'entrée des modèles sont assez nombreux et les modèles utilisés nécessitent des données déterminées au laboratoire aussi bien que les données de terrain, ce qui est illustré par la liste donnée ci-dessous. L'étoile (\*) indique que la variabilité avec la profondeur du paramètre considéré peut être prise en compte par les modèles.

## Paramètres d'entrée des modèles

- **Site et expérimentation** durée de l'expérimentation, dates des prélèvements, teneur en eau initiale et concentration initiale du pesticide dans le sol
- **Propriétés du sol** masse volumique apparente \*, teneur en carbone organique\*, composition granulométrique\*, teneurs en eau à différents potentiels matriciels\*, conductivité hydraulique à saturation \*
- **Caractéristiques culturales** type de culture, dates d'émergence/maturité/ récolte, profondeur et densité des racines, traitements phytosanitaires (dates, doses)
- **Données climatiques** précipitation/irrigation journalière, températures de l'air journalières maximales et minimales, évaporation journalière
- **Propriétés des pesticides** solubilité dans l'eau, densité de vapeur ou constante de Henry, coefficient d'adsorption \*, coefficient de vitesse de dégradation\*

Pour la validation des modèles, il est nécessaire d'obtenir des cinétiques de dissipation sur différents sites et pendant au moins deux années, afin de pouvoir les comparer aux simulations. Les sols ont été choisis avec l'objectif d'étudier des sites pédo-climatiques contrastés, représentant une bonne variabilité des situations agricoles en France. Ils se situent en Ile de France (climat tempéré), dans la baie du Mont St-Michel (climat océanique) et sur le bassin versant de Roujan (climat méditerranéen).

Nous avons choisi d'étudier quatre molécules herbicides : l'atrazine, la sulcotrione, le diuron et la simazine. L'atrazine est utilisée pour le désherbage du maïs depuis longtemps. Des traces d'atrazine sont aujourd'hui détectables dans les eaux souterraines de certaines régions et même dans la pluie. En France, la dose d'application a été limitée à 1,5 kg ha<sup>-1</sup> (Index Phytosanitaire 1994). Dans d'autres pays européens, son utilisation est interdite (Allemagne, Pays-Bas). Le choix de cette molécule nous avait été suggéré par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie. La sulcotrione, appliquée en post-levée dans le maïs a été homologuée en 1993. Elle est proposée comme produit de substitution de l'atrazine. La simazine et le diuron sont, malgré une restriction

sur la simazine (limitation de la dose à  $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ ), la base du désherbage en préémergence dans le milieu viticole traditionnel (Moro, 1993). Ces deux herbicides ont été choisis pour le site de Roujan.

Au laboratoire, l'établissement des isothermes d'adsorption et de désorption pour les quatre herbicides et dans les trois sols permettent d'obtenir les paramètres d'entrée des modèles relatifs à la rétention des herbicides. L'étude des cinétiques de dégradation à des températures et teneurs en eau différentes fournit une estimation des valeurs des paramètres d'entrée relatifs à la dégradation.

Le travail de terrain consiste à déterminer la dissipation des herbicides dans trois situations pédo-climatiques différentes et leur distribution dans la couche de surface (0-30cm). La variabilité des teneurs résiduelles d'herbicides au laboratoire et en plein champ est également évaluée. L'étude de terrain est effectuée à l'aide de micro-lysimètres installés dans la couche de 0-30 cm et dont la base est en contact avec le sol environnant afin d'éviter toute discontinuité hydrique. De plus, l'application du bromure de potassium sur les micro-lysimètres permet de suivre les mouvements de l'eau dans le sol. Dans le cas de la sulcotrione, la méthode "classique" par prélèvement moyen sur la parcelle étudiée est utilisée.

# I

## Matériel et méthodes



## **1. Description des sites expérimentaux**

### **1.1. Le site de Thiverval-Grignon (Yvelines)**

Situé sur un plateau de calcaire lutécien couvert d'une couche de loess d'environ trois mètres d'épaisseur, le champ expérimental est situé dans le dispositif expérimental de l'Institut National Agronomique. Le sol est limono-argileux, et selon la classification française, il s'agit d'un sol brun lessivé. Selon la classification de la Carte des Sols d'Europe de 1985 (F.A.O.), il s'agit d'un Orthic Luvisol. La nappe souterraine est au-delà de 15 m de profondeur. L'altitude du site est de 130 m, la latitude de 48° 50' N et la longitude 1° 50' E. La parcelle a été cultivée avec du maïs pendant au moins trois années selon des pratiques agricoles habituelles (semis, fertilisation minérale, récolte, labour). Sa taille est de 0,5 ha environ. La parcelle a été divisée en deux parties pour le traitement phytosanitaire de l'année 1994 (atrazine et sulcotrione). Les dates relatives à la culture (plantation/récolte) sont données en annexe C. L'abréviation utilisée pour ce site est GRG.

### **1.2. Le site du Mont St-Michel (Ille et Vilaine)**

Le site se situe dans les polders de la baie du Mont St-Michel à environ 7 km de la mer. Il a été loué à un agriculteur pour la période des expérimentations par l'Unité de Science du Sol de l'INRA de Rennes. Le sol s'est développé à partir de sédiments marins ("la tangué"). Le type de sol est un sol d'apport alluvial (classification française) ou Fluvisol (F.A.O.). La parcelle, d'une superficie de 2,5 ha, est entourée de fossés. Une nappe phréatique se situe en moyenne vers 1,5 m, mais parfois son niveau peut atteindre la couche de labour. L'altitude du site est de 7 m, la latitude de 48 35' °N et la longitude 4° 50' E. En 1991, la parcelle a été cultivée avec des carottes et depuis, elle est cultivée avec du maïs. Durant l'année 1993, elle était en jachère à l'exception de 0,5 ha. Pour les traitements phytosanitaires différents de l'année 1994, elle a été divisée en bandes de 0,2 ha. Les dates des cultures (plantation/récolte) sont données en annexe C. L'abréviation utilisée pour ce site est MSM.

### **1.3. Le site de Roujan (Hérault)**

Dans le cadre d'un projet appelé "Allegro", l'Unité de Science du Sol de l'INRA de Montpellier étudie un bassin versant d'une superficie de 90 ha situé à 20 km au Nord-Est de Béziers, pour l'essentiel sur la commune de Roujan. Les altitudes sont comprises entre 75 et 125 m et les coordonnées du bassin sont les suivantes: latitude 43° 30' N, longitude 3° 19' E. La parcelle étudiée (de 0,13 ha) se situe sur les versants du bassin aménagés en terrassettes et elle est entourée de fossés. La pente varie de 6 % à 15 % pour la partie supérieure de la parcelle

(Labonne, 1994). Le sol est limono-argilo-sableux avec une charge variable en graviers de quartz et d'éclats calcaires. Il dérive directement de la molasse sablo-gréseuse qui apparaît vers 50-100 cm (Andrieux et al., 1993). Par suite du travail profond du sol et des effets de colluvionnement, le classement du sol est difficile. Selon la classification française, le sol est un sol brun calcaire colluvial et selon la classification F.A.O., il s'agit d'un Calcaric Cambisol (Bouzigues, 1994). Depuis une trentaine d'années, la parcelle est plantée en vigne comme d'ailleurs 80 % du bassin. Le sol n'est pas travaillé sur l'inter-rangs. Le système racinaire est profond et on note la présence de petites racines vivantes à 3 m de profondeur. Une zone préférentielle d'enracinement existe entre 0,3 et 2,2 m (Pinon-Guerin, 1994). L'abréviation utilisée pour ce site est ROU.

#### **1.4. Les données météorologiques**

Chaque site est équipé d'une station météorologique automatique permettant d'obtenir des données journalières de températures maximales et minimales de l'air, de précipitations et d'évapotranspiration potentielle calculée selon la formule de Penman. Les stations météorologiques du Mont St-Michel et de Roujan ont été hors fonction pendant quelques semaines en 1994. Pour le site du Mont St-Michel, les données manquantes sont remplacées par les données de la station du SILEBAN à St. Georges de Gréhaigne (à 5 km du site). Pour Roujan, les données manquantes sont remplacées, soit par les données de l'année précédente, soit par des valeurs obtenues par interpolation sur des périodes courtes de un à trois jours.

## **2. Analyses physiques et chimiques des sols**

### **2.1. Masse volumique apparente et paramètres hydriques**

La masse volumique apparente est déterminée par pesée des micro-lysimètres lors de leur installation en plein champ pour l'étude des cinétiques de dissipation d'herbicides. Elle est vérifiée à nouveau à la fin de l'expérimentation. Les teneurs en eau gravimétrique ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1} \text{ sol sec}$ ) sont déterminées après le séchage du sol à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant au moins 12 heures, lors de chaque prélèvement en plein champ.

La détermination des relations teneurs en eau / potentiel matriciel a été effectuée par les Unités de Science du Sol de l'INRA d'Orléans (sol de Grignon), de Rennes (sol du Mont St-Michel) et de Montpellier (sol de Roujan) à partir des échantillons non-remaniés avec des méthodes classiques de laboratoire (plaques poreuses, méthode de Wind). Au laboratoire d'Orléans, la détermination a été faite sur des mottes de terre, tandis que le laboratoire de Rennes a utilisé un cylindre de sol. La courbe de rétention du sol de Roujan provient de mesures de terrain, elle ne

comprend que des valeurs à de faibles potentiels matriciels. Les teneurs en eau à saturation ont été estimées à partir de la porosité totale des sols. Les valeurs de la conductivité hydraulique à saturation ont été déterminées par Menasseri (1994) pour le sol de Grignon, par Connen (1991) pour le sol du Mont St-Michel et par Pinon-Guerin (1994) pour le sol de Roujan.

## **2.2. Analyses chimiques des sols**

Les analyses chimiques des sols (pH, teneur en carbone organique, quantité de cations échangeables, etc.) ont été effectuées au Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras selon des méthodes standards. Le pH est déterminé dans l'eau et dans du KCl 0,1 N. Le carbone total est déterminé par la méthode Anne, l'azote total par la méthode Kjeldahl, la capacité d'échange cationique par la méthode Metson, les cations (Ca, Na, Mg, K) par extraction à l'acétate d'ammonium, le fer et l'aluminium totaux sont déterminés par la méthode Mehra-Jackson et le fer et l'aluminium échangeables par la méthode Tamm.

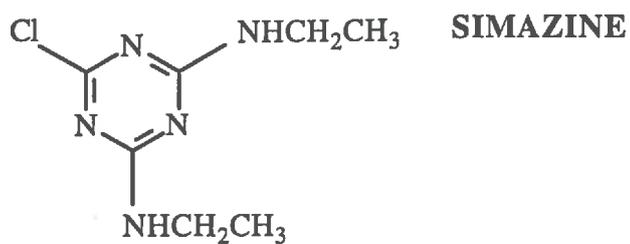
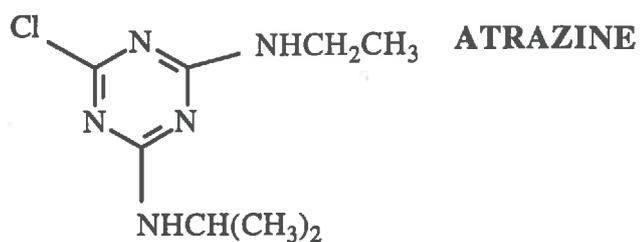
## **3. Caractéristiques des herbicides**

L'atrazine (6-chloro-2 éthylamino-4 isopropyl-1,3,5-triazine-2,4 diamine) appartient à la famille des s-triazines et est un herbicide systémique sélectif qui est appliqué en pré-levée sur le maïs. Il agit sur les plantes sensibles comme inhibiteur de la photosynthèse. La sulcotrione (2-(2-chloro-4-mesylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione) appartient à la famille des tricétones. Cet herbicide, appliqué en post-levée dans le maïs à été homologué en 1993 et est proposé comme produit de substitution de l'atrazine. La sulcotrione agit par voie foliaire et racinaire. Sur les plantes sensibles elle perturbe les pigments caroténoïdes aboutissant à la destruction de la chlorophylle. La simazine (6-chloro-2,4-diéthyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) appartient également à la famille des s-triazines, mais elle est absorbée exclusivement par les racines (Index Phytosanitaire, 1994). En association avec le diuron elle, est utilisée dans le désherbage de la vigne. Le diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurée) appartient à la famille des urées substituées. La figure 2 donne les formules chimiques développées des herbicides.

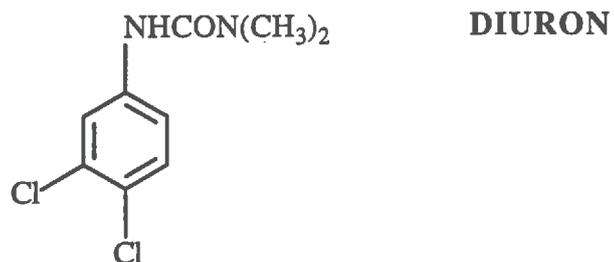
Les principales caractéristiques physico-chimiques des molécules utilisées sont données dans le tableau 1. Elles sont, soit extraites de la base de données de Wauchope et al. (1992), soit calculées (constante de Henry) ou déterminées expérimentalement (maximum d'absorption dans l'UV). Les caractéristiques de la sulcotrione nous ont été communiquées par le fabricant (ZENECA, 1994).

**Famille chimique**

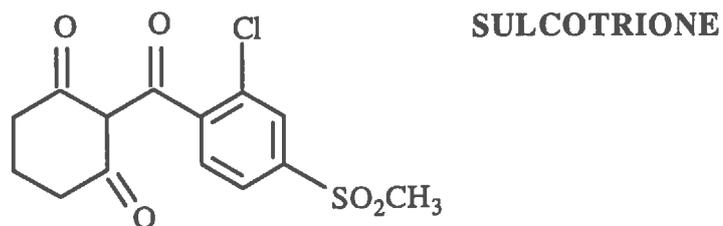
**Chloro-s-triazines**



**Urées substituées**



**Tricétones**



**Figure 2 : Formules chimiques développées des herbicides**

**Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques des herbicides**

Paramètres	Atrazine <sup>(1)</sup>	Simazine <sup>(1)</sup>	Diuron <sup>(1)</sup>	Sulcotrione <sup>(2)</sup>
Masse molaire [g mol <sup>-1</sup> ]	215,7	201,7	233,1	328,8
Solubilité dans l'eau [mg L <sup>-1</sup> ]	33 (20 °C)	6,2 (20 °C)	42 (27 °C)	165 (25 °C)
Pression de vapeur [Pa]	4 · 10 <sup>-5</sup> (20°C)	8,1 · 10 <sup>-7</sup> (20 °C)	9,2 · 10 <sup>-6</sup> (25 °C)	5,3 · 10 <sup>-6</sup> (25 °C)
Constante de Henry <sup>(3)</sup>	1,07 · 10 <sup>-7</sup>	1,08 · 10 <sup>-8</sup>	2,06 · 10 <sup>-8</sup>	4,29 · 10 <sup>-9</sup>
Koc (sols) [ml g <sup>-1</sup> ]	57 - 174	4 - 230	29 - 902	44 - 940
Max. absorption UV [nm]	222	221	245	258

<sup>(1)</sup>extraits de Wauchope et al. (1992) <sup>(2)</sup> donnés par le fabricant <sup>(3)</sup> sans dimensions

### 3.1. Détermination des constantes d'adsorption et de désorption des herbicides

A l'aide des produits marqués au <sup>14</sup>C, les isothermes d'adsorption et de désorption sont déterminées pour toutes les combinaisons molécule/sol étudiées. Les activités spécifiques sont: 6,5·10<sup>8</sup> Bq mmol<sup>-1</sup> pour l'atrazine, 2,0·10<sup>8</sup> Bq mmol<sup>-1</sup> pour la simazine 3,1·10<sup>8</sup> Bq mmol<sup>-1</sup> pour le diuron et 8,5·10<sup>8</sup> Bq mmol<sup>-1</sup> pour la sulcotrione. Des solutions mères aqueuses sont préparées pour chaque molécule dans du CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Elles sont diluées pour obtenir trois concentrations différentes entre 0,5 et 2 mg L<sup>-1</sup> pour la simazine, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et cinq concentrations différentes entre 1 et 20 mg L<sup>-1</sup> pour les autres molécules. Ces solutions aqueuses sont additionnées à la solution méthanolique d'herbicide marqué au <sup>14</sup>C, de façon à contenir finalement entre 101 et 210 Bq ml<sup>-1</sup>.

Sur 5 g de sol sec, pesés dans des tubes à centrifuger en verre Corex, 10 ml de solution d'herbicide aux différentes concentrations sont ajoutés. Après 24 heures d'agitation par retournement à la température ambiante, on sépare la phase solide de la phase liquide par

centrifugation (8600 g, 10 min., centrifugeuse réfrigérée Sorvall RC 5B). La concentration de la phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est calculée d'après la mesure de sa radioactivité par scintillation liquide (compteur Kontron Bétamatic V), pour laquelle 1 ml de surnageant est mélangé à 10 ml de liquide scintillant (Picofluor, Packard). La quantité adsorbée ( $Q_{\text{ads}}$ ) est calculée par la méthode des restes. Rapportée à la masse de l'adsorbant, elle est exprimée en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sol.

Les isothermes d'adsorption sont décrites par le formalisme de Freundlich:

$$Q_{\text{ads}} = K_f \cdot C_e^{n_f} \quad (1)$$

où  $Q_{\text{ads}}$  [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] est la quantité adsorbée et  $C_e$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] la concentration à l'équilibre.  $K_f$  et  $n_f$  sont deux paramètres empiriques, le premier caractérisant la capacité d'adsorption, le deuxième indiquant la courbure de l'isotherme, qui est un indice de l'intensité de l'adsorption.

Pour chaque concentration les valeurs du coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide ( $K_d$ ) [ $\text{ml g}^{-1}$ ] sont calculées selon l'équation :

$$K_d = Q_{\text{ads}} / C_e \quad (2)$$

La valeur moyenne du  $K_d$  de l'isotherme est divisée par la teneur en carbone organique (C.O.) du sol en % pour obtenir une valeur moyenne du  $K_{\text{oc}}$  [ $\text{ml g}^{-1}$ ] (coefficient de partage normalisé) donné par:

$$K_{\text{oc}} = K_d \cdot 100 / \text{C.O.} \quad (3)$$

Les isothermes de désorption sont obtenues après l'adsorption à partir des solutions d'herbicides les plus concentrées. Le surnageant est remplacé par le même volume d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M et les suspensions sont agitées pendant 24 heures. Après 10 min de centrifugation (8600 g) le surnageant est remplacé à nouveau par un même volume de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Ce procédé de désorption est répété quatre fois pour un même échantillon. Après chaque désorption la concentration d'herbicides dans les surnageants est déterminée par mesure de la radioactivité par scintillation liquide et les quantités désorbées sont calculées à chaque étape. Les quantités restant adsorbées ( $Q_{\text{ads}}$ ) [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] sont calculées par différence entre la quantité initialement adsorbée ( $Q_0$ ) [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] et la quantité désorbée. Les isothermes de désorption sont décrites par une équation dérivée de l'équation de Freundlich (Schiavon et al., 1990):

$$Q_{\text{ads}} = Q_0 - K_{\text{fd}} \times (C_e(o) - C_e)^{n_{\text{fd}}} \quad (4)$$

où  $Q_0$  est la quantité initialement adsorbée correspondant à la concentration initiale d'équilibre  $C_e(0)$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $K_{fd}$  est le coefficient de désorption et  $n_{fd}$  l'indice de l'intensité de la désorption.  $Q_{ads}$  est la quantité restant adsorbée pour une concentration de la phase liquide à l'équilibre  $C_e$ .

Par rapport à la formulation normale de l'équation de Freundlich, cette modification permet l'estimation d'une quantité irréversiblement adsorbée ( $Q_{irr}$ ) [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] par extrapolation à  $C_e = 0$ .

Les paramètres décrivant les isothermes d'adsorption et de désorption sont estimés par régression non-linéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigmaplot, Jandel Scientific).

### **3.2. Etude des cinétiques de dégradation en conditions contrôlées**

Pour établir des cinétiques de dégradation au laboratoire, nous avons suivi la disparition de la molécule mère en fonction du temps. Les différentes conditions d'incubation utilisées sont données dans le tableau 2. Il est à noter que le terme dégradation se réfère toujours aux cinétiques obtenues au laboratoire, tandis que le terme dissipation est utilisé pour désigner les cinétiques obtenues en conditions de plein champ.

A la période où débutaient les expérimentations de plein champ (fin avril / début mai), nous avons prélevé 25 à 40 kg de sol de la couche de surface (0 à 30 cm) sur chaque site. La terre a été gardée pendant quelques jours dans un endroit frais (10 à 15 °C) jusqu'au début des expériences. Ensuite, elle a été tamisée à 4 mm et séchée à l'air afin de pouvoir ajuster les teneurs en eau à 50 ou 90 % de la capacité de rétention au champ (C.R.). La teneur en eau massique correspondant à la capacité de rétention en eau au champ est 24,7 ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) pour le site de Grignon, 26,0 ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) pour le Mont St-Michel et 23,4 ( $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ) pour Roujan. Les valeurs ont été estimées à partir de valeurs données par Menasseri (1993) pour le sol de Grignon, Curmi (1993) pour le sol du Mont St-Michel et Bouzigues (1993) pour le sol de Roujan.

Pour chaque série d'incubations, 3,3 kg de sol sont traités à des doses équivalentes aux applications en plein champ avec des solutions de matière active pure. C'est à dire à des doses exprimées en  $\mu\text{g g}^{-1}$  sol (humide) de 1 à 1,2 pour l'atrazine, de 0,8 pour la simazine, de 1,65 pour le diuron et de 0,47 pour la sulcotrione. Les solutions aqueuses d'atrazine et de sulcotrione sont épandues à l'aide d'un pulvérisateur manuel. Le diuron et la simazine sont apportés en solutions méthanoliques avec une pipette.

**Tableau 2 : Conditions d'incubation au laboratoire**

<b>Incubation</b>	<b>Teneur en eau</b>	<b>Température [ °C ]</b>
1	90 % C. R.	28
2	90 % C. R.	15
3	50 % C. R.	28
4	50 % C. R.	15

C.R. = capacité de rétention en eau au champ

Chaque série d'incubations comprend 3 répétitions et un témoin de sol non-traité. En début d'incubation, 1 kg de terre est placé dans un bocal en verre de 2 litres. Les teneurs en eau sont ajustées par pesées au cours de l'expérimentation à chaque date de prélèvement pour les maintenir constantes. Sur une période de 90 jours environ, sept prélèvements de 100 à 150 g de terre à chaque fois, sont effectués. Les dates de prélèvement sont les suivantes: 5, 11, 19, 29, 43, 57 et 83 jours après l'application pour l'atrazine, et 3, 7, 14, 24, 38, 56 et 82 jours pour la simazine, le diuron et la sulcotrione. La durée des incubations au laboratoire n'a jamais exéde 90 jours pour limiter les effets dus à une diminution de la biomasse microbienne. Les échantillons sont stockés à -20 °C pour une analyse ultérieure de résidus pesticides.

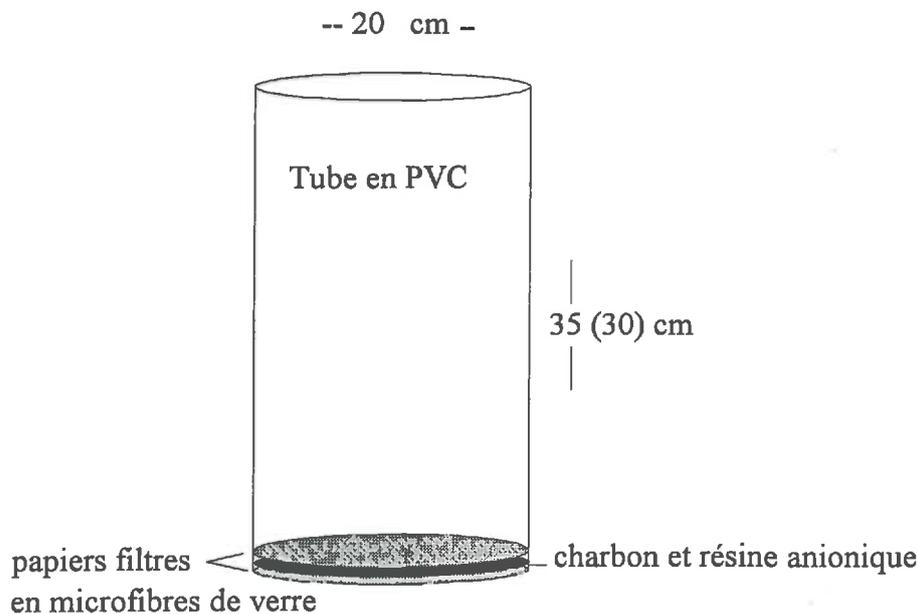
#### **4. Description des expérimentations en plein champ**

##### **4.1. Expérimentations de plein champ avec des micro-lysimètres**

Des micro-lysimètres en PVC ont été installés dans la couche de labour entre les rangs de maïs ou de vigne. Leur diamètre est de 20 cm, et leur hauteur de 35 cm pour le site de Grignon et du Mont St-Michel, et de 30 cm pour le site de Roujan. Chaque lysimètre est à la base en contact avec le sol environnant, pour éviter toute discontinuité hydraulique. Ce dispositif est utilisé pour l'étude de l'atrazine, de la simazine et du diuron, il est illustré dans la figure 3.

Chaque site expérimental a été équipé avec plusieurs micro-lysimètres au début de la saison culturale. Les lysimètres sont enfoncés dans le sol par pression. Ils sont retirés du sol, puis 5 cm de sol sont enlevés de la base du lysimètre. Une couche de charbon végétal activé en grains de 3mm (Prolabo) et une résine anionique (Amberlite IRA-68, Sigma ou Fluka ou de la résine Amberlite MB-1, Sigma) sont placés entre deux papiers filtres en microfibrilles de verre (Whatman GFA et GFD). La partie inférieure du micro-lysimètre est ensuite remplie avec la terre enlevée

au paravant. Le tout est réinstallé dans le trou d'où le cylindre a été extrait. La couche de charbon est destinée à retenir l'atrazine qui pourrait être entraînée au delà de 30 cm de profondeur. La résine anionique est susceptible de jouer le même rôle à l'égard de l'anion bromure.



**Figure 3** : Schéma d'un micro-lysimètre

En 1993, 20 lysimètres sont installés sur les sites de Grignon et du Mont St-Michel et 12 lysimètres à Roujan. En 1994, 16 lysimètres sont installés à Grignon et au Mont St-Michel et 14 lysimètres à Roujan. Les micro-lysimètres sont placés de façon aléatoire sur l'ensemble de la parcelle. En 1993, nous avons utilisé 50 g de résine Amberlite IRA-68 par micro-lysimètre. La deuxième année d'expérimentation 70 g d'Amberlite IRA-68 ont été utilisés pour le site de Roujan et à Grignon et au Mont St-Michel nous avons travaillé avec 100 g d'Amberlite MB1 par micro-lysimètre.

Les cinétiques de dissipation sont suivies pendant une année. Deux micro-lysimètres sont prélevés 1, 2, 4, 6, 10, 14, 20, 27, 30 et 42 semaines environ après l'application de l'herbicide sur chaque site, les dates exactes des différents prélèvements sont données en annexe C. Les micro-lysimètres sont découpés au laboratoire en tranches de 5 cm et tout le volume de terre d'une tranche est tamisé à 4 mm. Un échantillon de 100 à 300 g de terre est stocké à -20 °C pour l'analyse ultérieure des quantités d'herbicides restantes. Pour l'analyse du bromure, 100 à 300 g

de terre de chaque tranche sont séchés à l'air. Le dosage de l'herbicide fixé sur le charbon n'a pas été possible en raison des difficultés expérimentales rencontrées pour l'extraction. Le dosage du bromure dans le sol et sur les échantillons de résine est décrit dans le paragraphe 5.1.

#### **4.2. Expérimentations de plein champ avec des échantillons moyens**

Pour la sulcotrione, les durées de demi-vie de dissipation communiquées par le fabricant (ICI) étaient si peu élevées (2 et 6 jours), que nous avons choisi de travailler sans micro-lysimètre. La couche de surface est prélevée de 0 à 30 cm par tranches de 5 cm d'épaisseur. Pour chaque date de prélèvement, un échantillon moyen est obtenu à partir de six prélèvements. Les dates de prélèvement sont 1, 2, 4, 7, 15, 30, 60 et 90 jours, elles sont détaillées en annexe C. Les expériences avec la sulcotrione sont conduites sur le site de Grignon et du Mont St-Michel.

#### **4.3. Traitements phytosanitaires**

A l'exception du site de Roujan, l'application des produits phytosanitaires a été faite au pulvérisateur selon les pratiques habituelles. Nous avons évalué la variabilité spatiale des quantités épandues à l'aide de dix papiers filtres (Whatman 42) de 38.5 cm<sup>2</sup> collés sur des supports en verre et déposés sur le sol à côté d'un micro-lysimètre au moment de l'épandage. A Roujan, l'application sur les micro-lysimètres est faite avec un pulvérisateur à main dont la variabilité d'application est d'environ 10 %. Les dates et doses d'application ainsi que le nom des produits formulés sont donnés dans le tableau 3. A cause d'une erreur dans le calcul, la dose d'application d'atrazine au site de Roujan en 1994 est cinq fois supérieur à la dose habituellement utilisée en plein champ.

**Tableau 3 : Dates et doses des traitements phytosanitaires des sites expérimentaux**

Site	Nom du produit	Matière active	dose (kg ha <sup>-1</sup> )	date du traitement
GRG	Gésaprimé	ATRAZINE	0,94 ± 0,17 <sup>(1)</sup>	22 avril 1993
	Gésaprimé	ATRAZINE	0,90 ± 0,22 <sup>(1)</sup>	3 mai 1994
	Mikado	SULCOTRIONE	0,36 ± 0,04 <sup>(1)</sup>	31 mai 1994
MSM	Callitraz	ATRAZINE	1,03 ± 0,16 <sup>(1)</sup>	15 mai 1993
	Atralon	ATRAZINE	1,46 ± 0,54 <sup>(1)</sup>	19 mai 1994
	Mikado	SULCOTRIONE	0,41 ± 0,09 <sup>(1)</sup>	9 juin 1994
ROU	Tazastomp	ATRAZINE	0,92 ± 0,09 <sup>(2)</sup>	29 avril 1993
	Gésaprimé	ATRAZINE	5,3 ± 0,53 <sup>(2)</sup>	9 mai 1994
	Végépron	SIMAZINE	0,86 ± 0,09 <sup>(2)</sup>	9 mai 1994
	Végépron	DIURON	1,75 ± 0,17 <sup>(2)</sup>	9 mai 1994

<sup>(1)</sup> mesurée avec des papiers filtres <sup>(2)</sup> épandage au pulvérisateur à main

#### 4.4. Application du bromure

Une solution de bromure de potassium (KBr) est appliquée directement sur les micro-lysimètres après le traitement phytosanitaire à l'aide d'un pulvérisateur à main. Les doses d'application sont les suivantes: 400 mg Br<sup>-</sup> par tube (= 127 kg KBr ha<sup>-1</sup>) pour l'année 1993 et 800 mg Br<sup>-</sup> par tube (= 255 kg KBr ha<sup>-1</sup>) en 1994. La variabilité de l'application est de 10 %. Sur le site de Roujan le bromure et les herbicides sont incorporés dans les 2 premiers cm du sol pour limiter l'entraînement par ruissellement.

#### **4.5. Evaluation de la variabilité des mesures des teneurs résiduelles d'atrazine**

La variabilité des teneurs résiduelles d'atrazine lors des cinétiques d'incubation au laboratoire et de la dissipation en plein champ est importante à connaître pour la validation des modèles numériques. Les coefficients de variation ont été obtenus pour la molécule d'atrazine au laboratoire et en plein champ à deux dates données.

Au laboratoire, les résidus d'atrazine sont déterminés sur 10 échantillons individuels, incubés à 28 °C et 90 % C.R. pendant 11 et 57 jours.

En plein champ l'évaluation de la variabilité spatiale de la constante de dissipation est obtenue grâce à 10 prélèvements individuels de la couche de surface (0 à 10 cm). Les prélèvements sont effectués avec un plantoir 28 et 105 jours après le traitement. Le mode de prélèvement en diagonale a été choisi de façon à obtenir une bonne représentation spatiale du fonctionnement de la parcelle.

### **5. Méthodes analytiques**

#### **5.1. Analyse du bromure**

Dans les extraits du sol ou de la résine, le bromure est dosé avec une électrode spécifique (Orion 9435) à l'aide d'un ionomètre Orion EA 940. Les gammes d'étalonnage (de 5 à 200 mg l<sup>-1</sup>) sont préparées directement dans un extrait aqueux du sol ou dans une solution acide (pour les extraits de la résine). La force ionique de chaque échantillon est maintenue constante par l'ajout de 4 ml de KNO<sub>3</sub> 2,5 N pour 100 ml d'échantillon, correspondant à une force ionique de 0,1 N. La durée de la mesure est chronométrée et elle est au moins de 100 secondes. Pour l'étalonnage de l'électrode, la température variable des solutions (de 18.5 à 21 °C) est prise en compte. Elle ne doit pas varier de plus de 1°C entre les solutions étalons et les échantillons.

##### **5.1.1. Extraction du sol pour le dosage du bromure**

50 g de sol sec sont pesés dans un tube à centrifuger en polyéthylène. Après l'ajout de 100 ml d'eau déminéralisée, l'échantillon est agité pendant une heure par retournement, puis centrifugé (8600 g) pendant 10 minutes. Le surnageant est filtré sur des filtres en microfibrilles de verre (Whatman GFC) dans un flacon en plastique. Les mesures sont effectuées directement sur 50 ml d'échantillon additionnés de 2 ml d'une solution de KNO<sub>3</sub> 2,5 N pour ajuster la force ionique.

### 5.1.2. Extraction des résines anioniques

Avant l'extraction, la résine est séchée à l'air et tamisée pour enlever d'éventuels agrégats de sol ou de charbon. La totalité de la résine n'a pas toujours pu être récupérée lors des prélèvements des micro-lysimètres, en particulier sur le site de Roujan. La résine et les papiers filtres qui l'entouraient dans le sol sont placés dans un tube à centrifuger et extraits avec 100 ml (200 ml en 1994) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Dû au gonflement de la résine MB-1, 100 ml d'eau sont ajoutés pour obtenir un volume de surnageant suffisant. Après un temps de contact minimal d'une heure, le surnageant est récupéré par centrifugation (8600 g, 10 min) et filtré (Whatman GFC) dans des flacons en plastique.

### 5.2. Analyse des herbicides

Le dosage de l'atrazine et de la simazine et de deux de leurs métabolites (déisopropylatrazine et dééthylatrazine) est fait par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le diuron et la sulcotrione sont dosés par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).

Les échantillons de terrain pour l'atrazine et les échantillons de laboratoire et de terrain pour la simazine et le diuron ont été analysés au Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras.

#### 5.2.1. Analyses par chromatographie en phase liquide (HPLC)

##### Sulcotrione

Pour analyser la sulcotrione, nous avons adapté le protocole fourni par le fabricant (SOP-RAM 202-01). L'extraction du sol se fait avec un mélange d'acétonitrile/HCl 0,01 M (90/10 vol/vol). 50 g de sol sont pesés dans un flacon d'extraction en verre avec un bouchon en téflon et agités avec 100 ml du mélange acétonitrile-HCl pendant 12 heures. L'extrait est filtré (Whatman GFC) dans un flacon en verre et son volume est déterminé par pesée. Il est ensuite transféré dans une ampoule à décanter de 500 ml et une séparation liquide-liquide est effectuée en ajoutant 10 ml d'eau déminéralisée, 10 ml HCl 12 M et 100 ml de dichlorométhane ("pestipur", Carlo Erba). La phase organique (dichlorométhane + acétonitrile) est récupérée dans un tube à évaporation en verre et concentrée sous vide à 2 ml dans une station d'évaporation Turbovap II (Zymark) à 45 °C et 1 bar. La solution restante (2 ml) est adsorbée sur des cartouches d'extraction en phase solide (NH<sub>2</sub>; 500mg/2,8 ml, Alltech). La cartouche est lavée avec 10 ml d'un tampon à l'acétate de potassium 0,01 M ajusté à pH = 3 avec de l'acide acétique. Le produit est élué avec 2,5 ml d'un tampon au citrate de sodium 0,2 M ajusté à pH = 3 avec du HNO<sub>3</sub> et analysé par HPLC.

Les conditions chromatographiques sont indiquées dans le tableau 4. Une gamme d'étalonnage

de 0,1 à 5 µg/ml de sulcotrione est passée au début et à la fin de chaque série d'échantillons. La variabilité de la mesure est inférieure à 2%. L'exemple d'un chromatogramme est donné pour un étalon et un échantillon de sol dans l'annexe A.

Les rendements d'extraction de la sulcotrione, déterminés à l'aide de molécules marquées au <sup>14</sup>C sont en moyenne de 91 % pour le sol du Mont St-Michel et de 75 % pour le sol de Grignon. Les rendements totaux de l'analyse (extraction + séparation liquide liquide + extraction sur cartouches) sont en moyenne de 61 % pour le sol du Mont St-Michel, ils ne dépassent pas les 70%. Pour le sol de Grignon on obtient en moyenne 47 % et au mieux 55 %. Pour cette raison un échantillon de référence, contenant une quantité de sulcotrione connue a été inclus dans chaque série d'échantillons, et les résultats définitifs ont été corrigés par rapport à cet échantillon.

### **Diuron**

L'analyse du diuron est effectuée au Laboratoire d'Analyse des Sols à Arras. 50 g de sol frais sont pesés dans un flacon en verre et agités avec 100 ml de méthanol pendant une nuit. Le surnageant est filtré sur une flûte de verre obturée par du coton en verre (Prolabo). 20 ml du filtrat sont évaporés partiellement au Rotavapor à 35 °C, puis le flacon est placé dans une étuve à 35 °C pour l'évaporation à sec. Le résidu est repris avec 2 ml de méthanol ("normapur", Prolabo) et analysé par HPLC. Les conditions d'analyse sont données dans le tableau 4. Le dosage est fait par étalonnage externe. Les rendements d'extraction sont compris entre 90 et 98 % (n = 4).

**Tableau 4 : Paramètres des dosages par chromatographie en phase liquide (HPLC)**

	<b>SULCOTRIONE</b>	<b>DIURON</b>
<b>Chromatographe</b>	Waters 610	Varian 9012
	formateur de gradients	formateur de gradients
Passeur automatique	Waters 717	Varian 9100
Intégrateur	Waters 740	Logiciel LC-STAR (Varian)
Détecteur	UV (258 nm)	barrettes de diodes (249 nm)
<b>Phase solide (colonne)</b>	Waters Novapak C18 (5µm, 250mm x 3,6 mm)	Toso Haas C18 (250mm x 4,6 mm)
<b>Phase liquide</b>		
Eluent	55 % H <sub>2</sub> O avec 2 % d'acide acétique et 0,2 % d'acide orthophosphorique	0 min CH <sub>3</sub> CN 20 % H <sub>2</sub> O 80 % 30 min CH <sub>3</sub> CN 90 % H <sub>2</sub> O 10 %
Débit	0,9 ml min <sup>-1</sup>	1 ml min <sup>-1</sup>
<b>Volume d'injection</b>	500 µl	20 µl
<b>Temps de rétention</b>	14,7 min	16,6 min
<b>Limite de détection</b>	3 µg kg <sup>-1</sup>	3 µg kg <sup>-1</sup>

### 5.2.2. Analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

#### Atrazine et métabolites déalkylés - Laboratoire de Grignon

Le sol est extrait avec du méthanol (Carlo Erba) dans des flacons d'extraction en verre avec des bouchons en téflon. Le rapport sol / solution est de 1 g / 2 ml. Les échantillons sont agités pendant une nuit par retournement et l'extrait est filtré (Whatman GFC) dans des ballons à évaporation. Le volume de l'extrait est déterminé par pesée avant son évaporation sous vide à 45 °C (évaporateurs rotatif Büchi et Heidolph). Evaporé à sec, le résidu est repris avec 2 ml d'hexane contenant un étalon interne, le métazachlore. Les rendements d'extraction de l'atrazine varient de 89 à 103 %. Les paramètres de mesure sont indiqués dans le tableau 5. Les limites de détection sont de 2 µg kg<sup>-1</sup> pour l'atrazine et de 4 µg kg<sup>-1</sup> pour les métabolites. La variabilité de la mesure est de 3 % pour l'atrazine et de 12 % pour les métabolites. Un exemple de chromatogramme pour

un étalon et un échantillon de sol est donné en annexe A.

### **Atrazine, Simazine et métabolites déalkylés - Laboratoire d'Arras**

Le sol (100 g) est extrait avec du méthanol (Carlo Erba) dans des flacons d'extraction en verre avec des bouchons en polyéthylène. Le rapport sol / solution est de 1 g / 2 ml. Les échantillons sont agités pendant une nuit par retournement et l'extrait est filtré (Whatman GFC). 50 ml de solution sont prélevés et évaporés partiellement par évaporation rotative. Le flacon est placé dans une étuve à 35 °C où la solution restante est évaporée à sec.

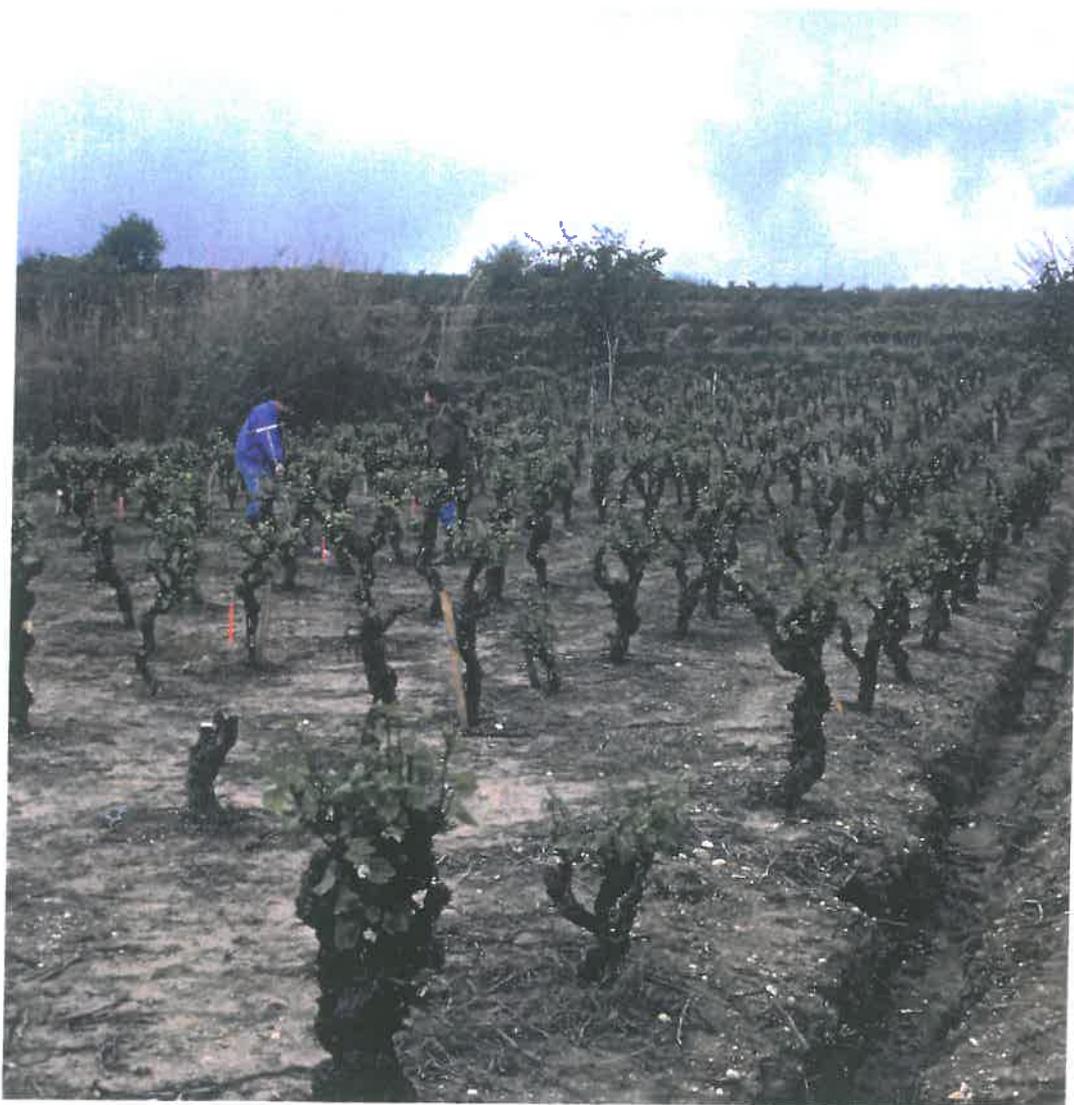
Le résidu est repris avec 5 ml d'un mélange hexane/acétone (90/10 v/v) contenant deux étalons internes, l'amétryne et la terbutryne. Il est laissé en contact avec la solution pendant au moins 1,5 heure avant de procéder à la chromatographie. Les rendements d'extraction de l'atrazine, déterminés sur 4 échantillons dans les trois sols sont les suivants : 104 % ± 8 % dans le sol de Grignon, 100 % ± 8 % dans le sol du Mont St-Michel et 98,5 % ± 6 % dans le sol de Roujan. Le rendement de la simazine dans le sol de Roujan est 97 % ± 8 %. Les rendements d'extraction des métabolites déalkylés des trois sols sont compris entre 77 et 78 % pour la déisopropylatrazine (CV = 15 - 18 %) et entre 86 et 99 % pour la dééthylatrazine (CV = 3 - 6 %). Les paramètres des dosages sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Les limites de détection sont de 1 µg kg<sup>-1</sup> pour l'atrazine et de 4 µg kg<sup>-1</sup> pour les métabolites.

**Tableau 5 : Paramètres des dosages par chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

	<b>Grignon</b>	<b>Arras</b>
<b>Chromatographe</b>	Carlo Erba HRGC 5360	Varian 3400CX
Passeur automatique	Carlo Erba A 200S	Varian 8200
Intégrateur	Carlo Erba DP 700	Logiciel GC-Star (Varian)
Détecteur	NPD thermo-ionique	NPD thermo-ionique
<b>Phase solide (colonne)</b>	J & W Scientific (Fisons) DB-5, 0,25µm, 30 m x 0,32 mm	J & W Scientific (Fisons) DB-5, 0,25µm, 30 m x 0,25 mm
<b>Phases gazeuses</b>		
Flamme	H <sub>2</sub> / air	H <sub>2</sub> / air
Gaz vecteur	He (débit: 1,5 ml min <sup>-1</sup> )	He (débit: 2 ml min <sup>-1</sup> )
Injecteur	splitless	splitless
Volume d'injection	1 µl	1,5 µl
<b>Températures</b>		
Injecteur	250 °C	230 °C
Four	55 °C	50 °C
Détecteur	270 °C	300 °C
Programme de température	de 55 °C à 160 °C 20 °C/min puis à 250 °C 5 °C/min	de 50 °C à 190 °C 10°C/min puis à 210 °C 3°C/min
<b>Temps de rétention min:</b>		
Déisopropylatrazine	13,3 min	16,0 min
Dééthylatrazine	13,5 min	17,7 min
Simazine	non-déterminée	19,2
Atrazine	15,0 min	19,4
<b>Etalons internes</b>		
Métazachlore	20,9 min	-----
Amétryne	-----	23,2
Terbutryne	-----	24,0

I

Résultats et discussion



*Parcelle expérimentale de Roujan (Hérault)*

## 1. Résultats relatifs aux sites expérimentaux

### 1.1. Les sols étudiés

Les valeurs des principaux paramètres chimiques des sols étudiés sont données dans le tableau 6, d'autres sont détaillées dans l'annexe A. Pour l'horizon de surface (0-30 cm), les trois sols se ressemblent avec des valeurs de pH supérieures à 7, de faibles teneurs en carbone organique (C.O.) et des rapports C/N assez petits. La capacité d'échange cationique (CEC) du sol de Grignon est plus élevée que celle des autres sols, probablement en raison d'une teneur en argile plus élevée. L'horizon superficiel du sol de Grignon se différencie des autres sols par une faible teneur en carbonates et des teneurs en fer et aluminium totales plus élevées, indiquant une altération des argiles plus avancée. Le sol du Mont St-Michel, composé de sédiments marins (la tange), est caractérisé par une forte teneur en sodium.

**Tableau 6 :** Caractéristiques chimiques des sols étudiés (0-30 cm)

Site	pH (eau)	C.O. %	C/N	CEC cmol kg <sup>-1</sup>	CaCO <sub>3</sub> g kg <sup>-1</sup>	Fe g 100g <sup>-1</sup>	Al g 100g <sup>-1</sup>	Na cmol kg <sup>-1</sup>
GRG	7,7	1,1	8,8	13,2	5	0,864	0,109	0,050
MSM	8,1	1,3	7,6	5,5	422	0,199	0,026	0,246
ROU	8,5	0,6	8,4	8,9	296	0,791	0,043	0,089

Les caractéristiques physiques des sols sont données dans le tableau 7. Les masses volumiques apparentes (db) varient peu d'un site à l'autre. En ce qui concerne la granulométrie, les limons (0,002-0,05 mm) représentent la fraction la plus importante pour les trois sols, les teneurs en sable (0,05-0,2 mm) étant relativement faibles. Les textures des sols du Mont St-Michel et de Roujan sont limono-argilo-sableuses, la texture du sol de Grignon est limono-argileuse. Les conductivités hydrauliques en milieu saturé (Ks) sont comprises entre 1200 et 1980 mm j<sup>-1</sup> pour le site de Grignon et entre 480 et 1440 mm j<sup>-1</sup> pour le site du Mont St-Michel. Elles sont extrêmement variables pour le site de Roujan (54-4600 mm j<sup>-1</sup>), car l'horizon de surface est hétérogène.

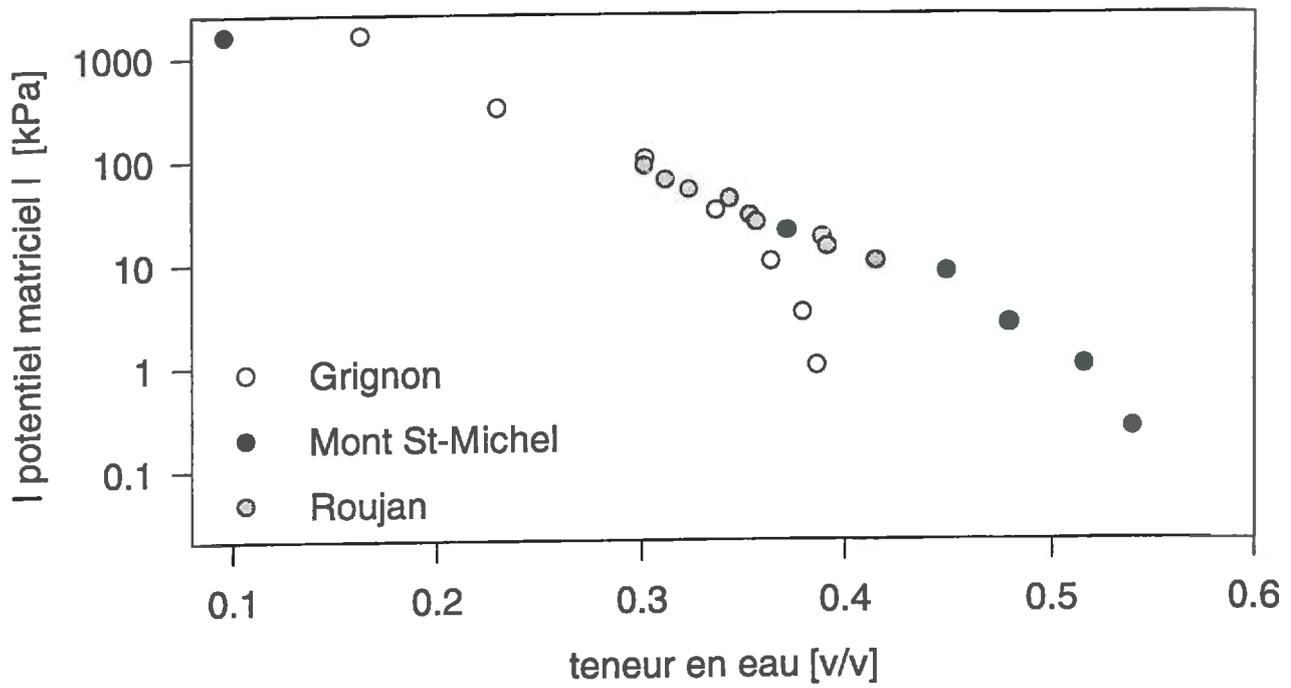


Figure 4 : Relation entre la valeur absolue du potentiel matriciel et la teneur en eau volumique pour les trois sols étudiés

**Tableau 7 : Caractéristiques physiques des sols étudiés (0-30 cm)**

Site	db <sup>(1)</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	granulométrie mm (%) <sup>(2)</sup>					Ks <sup>(3)</sup> (mm j <sup>-1</sup> )
		<0,002	0,002-0,02	0,02-0,05	0,05-0,2	0,2-2	
GRG	1,3	22,3	22,0	48,3	6,1	1,3	1200 - 1980
MSM	1,2	18,1	14,6	51,9	14,8	0,6	480 - 1440
ROU	1,25	19,8	28,6	24,8	24,3	2,5	54 - 4600

<sup>(1)</sup> masse volumique apparente <sup>(2)</sup> sans décarbonatation <sup>(3)</sup> conductivité hydraulique à saturation

Les courbes de rétention en eau des trois sols sont données dans la figure 4. Les méthodes de détermination n'étant pas les mêmes (voir II. 2.1.), une comparaison entre les trois sites est difficile. Pour des teneurs en eau volumiques entre 0,15 et 0,35 les courbes de rétention des trois sols sont voisines; les différences sont notables surtout dans la zone des potentiels matriciels élevés et pour la teneur en eau à saturation.

### 1.2. Le climat des trois sites

Les sommes annuelles des paramètres climatiques (températures maximale et minimale de l'air, précipitation et évapotranspiration potentielle calculée selon la formule de Penman) sont récapitulées dans le tableau 8. Les données décennales des températures moyennes et les écarts types, ainsi que les précipitations et l'évapotranspiration potentielle décennale sont données dans les figures 5 a-c.

**Tableau 8 : Sommes annuelles (du 1-1 au 31-12) des paramètres climatiques : températures maximales et minimales de l'air (Tmax, Tmin), pluie et évapotranspiration potentielle (ETP)**

	1993			1994		
	GRG	MSM	ROU	GRG	MSM	ROU
<b>Tmax °C</b>	5378	5398	7110	5891	5968	7532
<b>Tmin °C</b>	2421	2371	3258	2856	2918	3678
<b>Pluie mm</b>	523	810	1006	563	984	754
<b>ETP mm</b>	716	547	939	798	617	1009

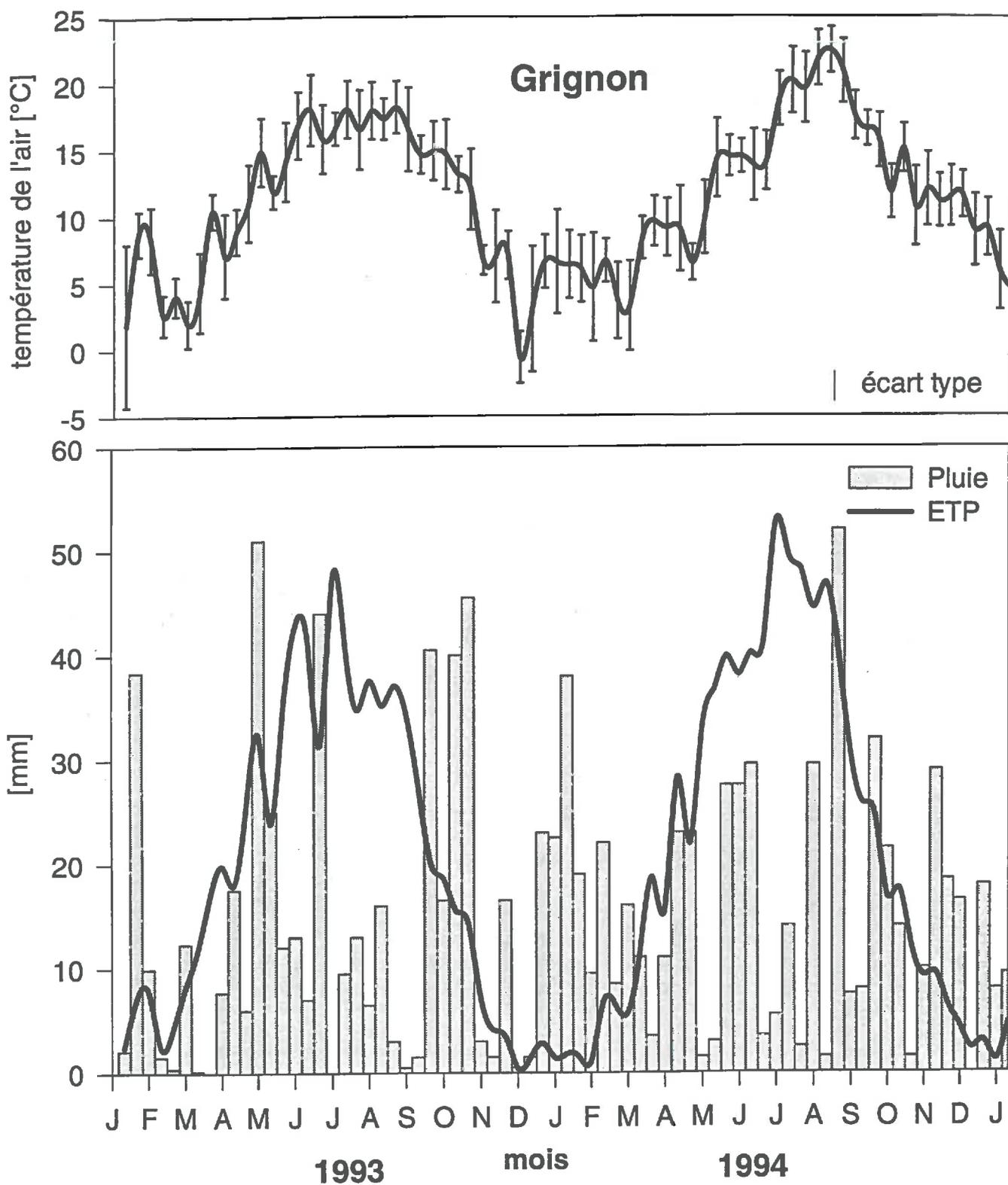
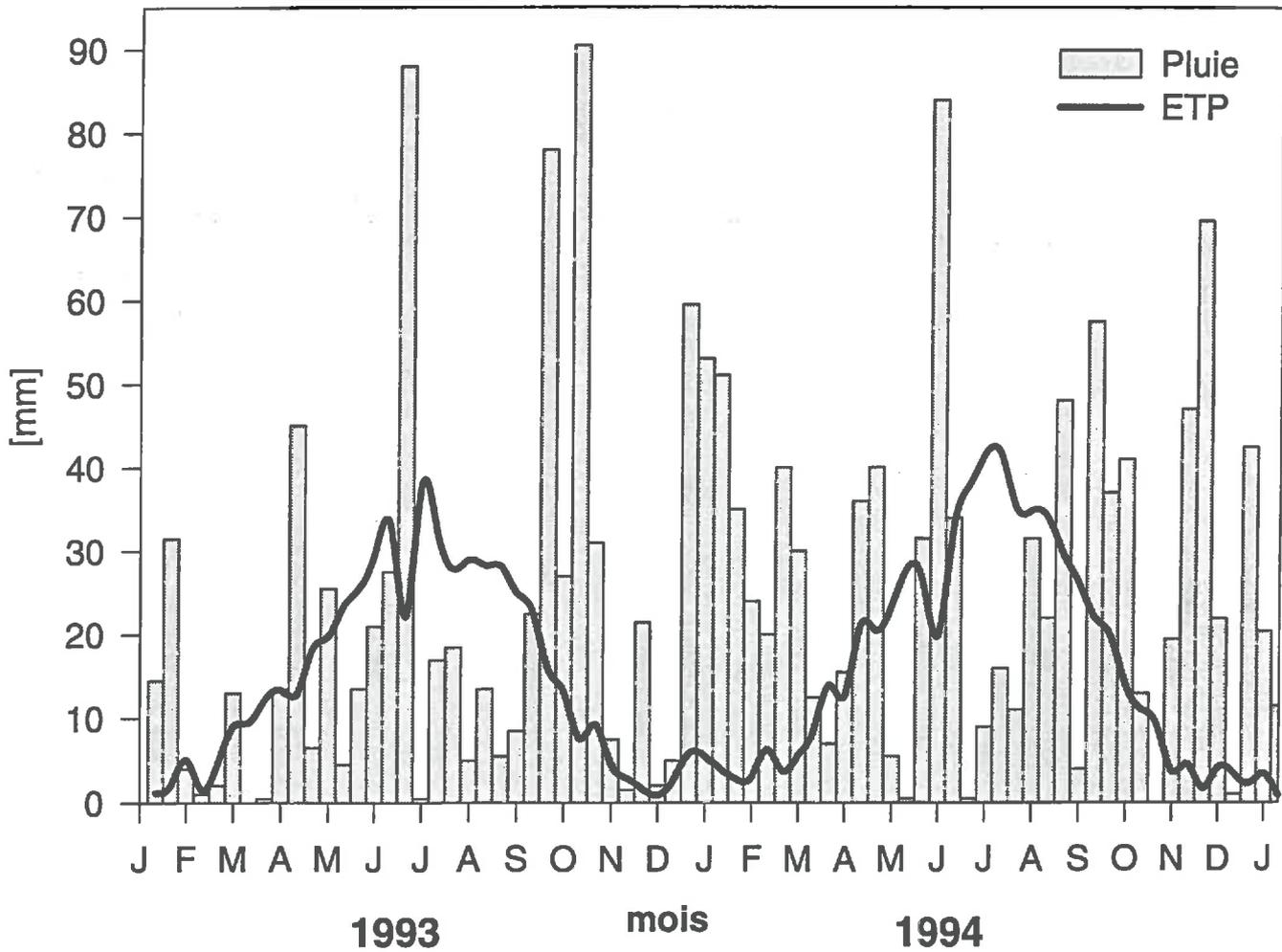
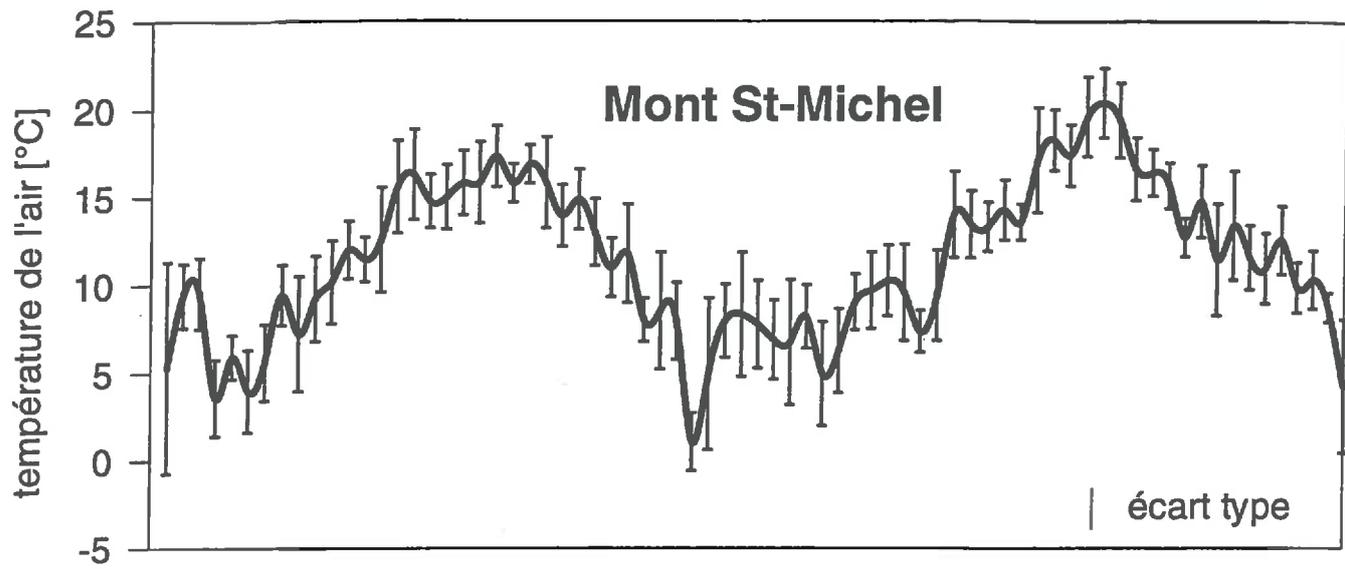


Figure 5 a : Paramètres décadaires climatiques (température moyenne de l'air et écart type correspondant, pluie et évapotranspiration potentielle) au site de Grignon 1993 - 1994



**Figure 5 b:** Paramètres décennaires climatiques (température moyenne de l'air et écart type correspondant, pluie et évapotranspiration potentielle) au site du Mont St-Michel 1993 - 1994

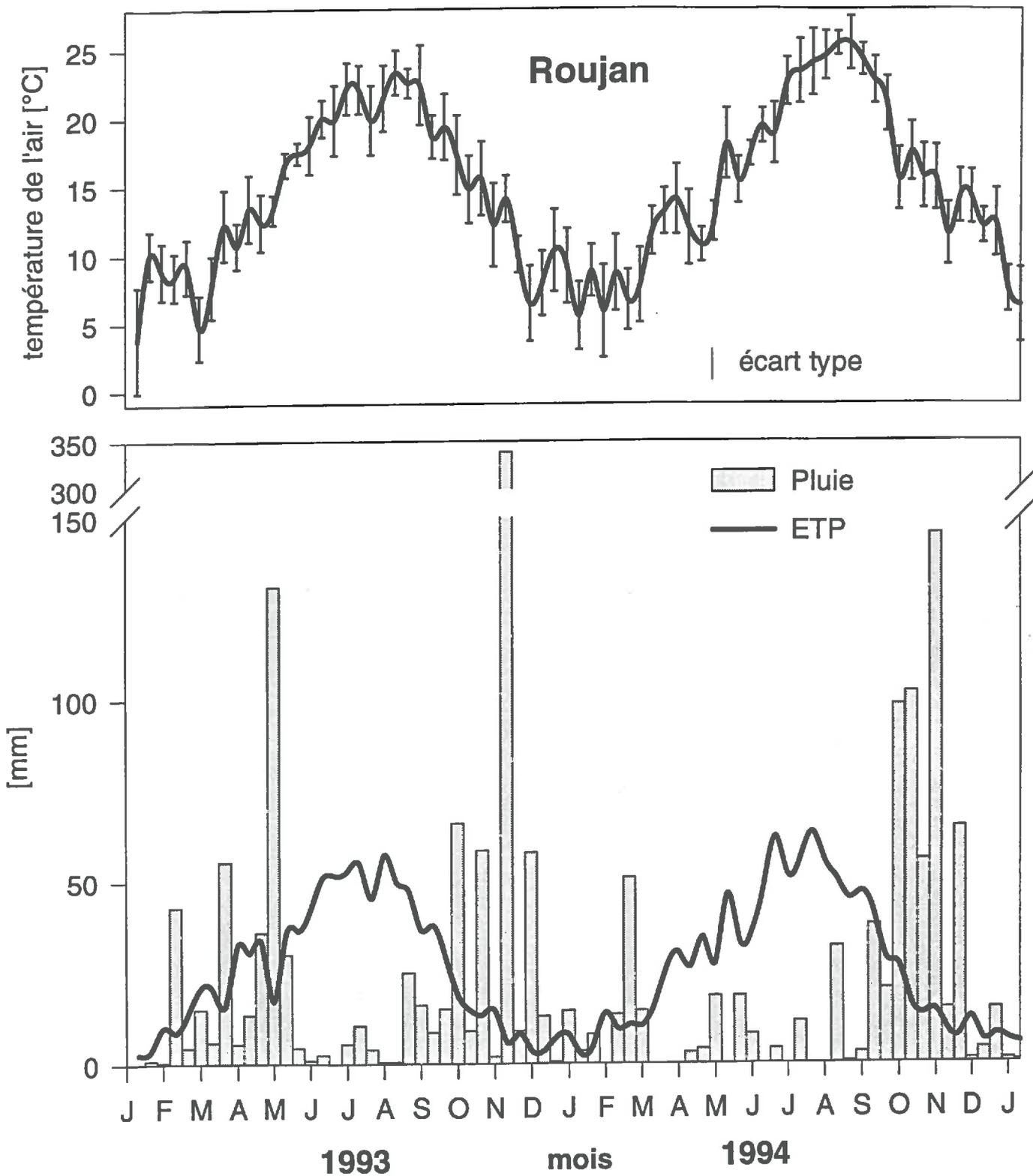


Figure 5 c : Paramètres décadaires climatiques (température moyenne de l'air et écart type correspondant, pluie et évapotranspiration potentielle) au site de Roujan 1993 -1994

Les sites de Grignon et du Mont St-Michel se ressemblent au niveau de leurs températures maximales et minimales annuelles, tandis que les températures sont beaucoup plus élevées sur le site de Roujan, typique pour son climat méditerranéen (tableau 8). Cependant, les précipitations sont en moyenne plus abondantes au Mont St-Michel (climat océanique). Sur le site de Roujan, il peut y avoir également des précipitations très importantes, mais la répartition dans l'année est irrégulière et caractéristique du climat méditerranéen avec un maximum en automne et un deuxième au printemps (figure 5c). Les précipitations les plus faibles sont enregistrées sur le site de Grignon.

Si on compare les deux années d'étude, les températures sont plus élevées en 1994 pour les trois sites qu'en 1993. Sur le site de Roujan, les précipitations sont beaucoup plus faibles en 1994, car il y a eu très peu de pluies au printemps (figure 5c).

## **2. Les phénomènes de rétention**

### **2.1. Les isothermes d'adsorption**

La figure 6 présente les isothermes d'adsorption des quatre herbicides (atrazine, simazine, sulcotrione, diuron) sur les trois sols étudiés. L'adsorption des herbicides augmente dans le sens sulcotrione < atrazine < simazine < diuron. Les isothermes d'adsorption sont décrites avec le formalisme de Freundlich (1) dont les paramètres  $K_f$  et  $n_f$  sont donnés dans le tableau 9. Évaluée sur la base des valeurs de  $K_f$ , la capacité d'adsorption des trois sols pour l'atrazine est voisine. Elle est également voisine pour la sulcotrione dans les sols de Grignon et du Mont St-Michel.

Comme certains modèles numériques utilisent une isotherme d'adsorption linéaire, des valeurs moyennes du coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide ( $K_d$ ) ont été calculées à partir des différents points de chaque isotherme. Un tel calcul est justifié lorsque les valeurs du paramètre  $n_f$  sont proches de 1, c'est à dire pour des isothermes d'adsorption de type linéaire. C'est le cas de l'adsorption de l'atrazine, de la simazine et du diuron (tableau 9). Les  $K_d$  ainsi calculés sont normalisés par rapport à la teneur en carbone organique du sol ( $K_{oc}$ ), pour permettre une meilleure comparaison entre les sites et avec les données bibliographiques (tableau 10).

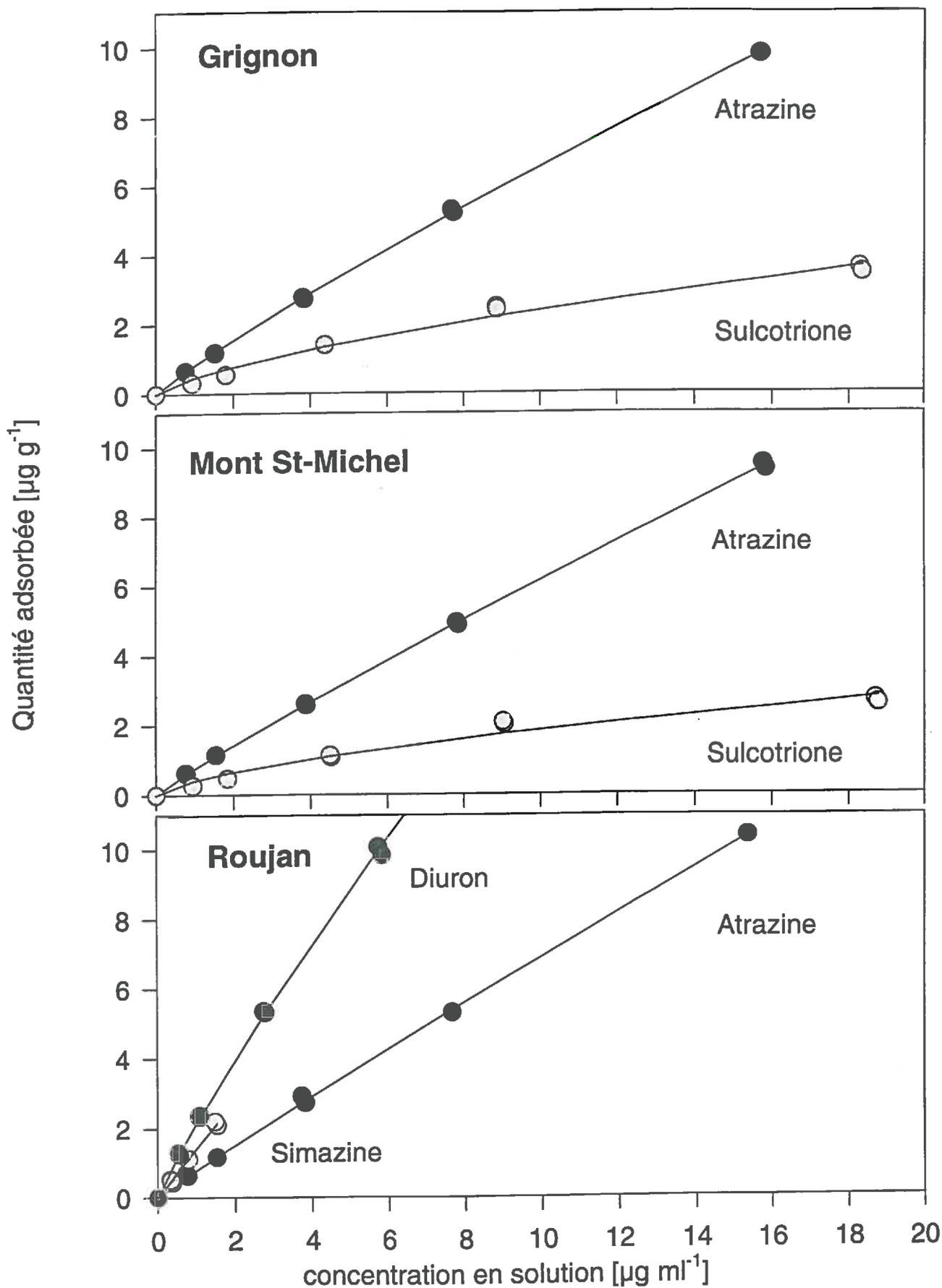


Figure 6 : Isothermes d'adsorption des quatre herbicides sur les trois sols étudiés

**Tableau 9 : Coefficients d'adsorption et de désorption des herbicides**

Site/herbicide	Adsorption			Désorption			
	Kf	nf	r <sup>2</sup>	Kfd	nfd	r <sup>2</sup>	Qirr %
<b>ATRAZINE</b> Grignon	0,835*	0,894	0,999	0,150	1,409	0,848	25,7
	(0,012)	(0,006)		(0,104)	(0,262)		
Mont St-Michel	0,748	0,917	0,999	0,184	1,313	0,898	26,6
	(0,015)	(0,008)		(0,094)	(0,194)		
Roujan	0,786	0,944	0,995	0,397	1,101	0,968	22,6
	(0,021)	(0,011)		(0,174)	(0,397)		
<b>SULCOTRIONE</b> Grignon	0,476	0,700	0,994	non-déterminées			
	(0,053)	(0,043)					
Mont St-Michel	0,411	0,650	0,987				
	(0,063)	(0,059)					
<b>SIMAZINE</b> Roujan	1,414	0,980	0,994	0,964	1,149	0,991	24,6
	(0,024)	(0,039)		(0,015)	(0,058)		
<b>DIURON</b> Roujan	2,145	0,880	0,999	0,899	1,191	0,999	9,4
	(0,046)	(0,009)		(0,065)	(0,032)		

\* les écarts types sont donnés entre parenthèses

**Tableau 10 :** Comparaison entre les valeurs de Koc calculées à partir des valeurs de Kd déterminées expérimentalement et les valeurs données dans la littérature

Molécule	Grignon	Mont St-Michel	Roujan	Littérature
Atrazine	66 ± 7	53 ± 5	125 ± 13	38 - 170 <sup>(1)</sup>
Sulcotrione	25 ± 5	18 ± 4	n.d.	44 - 940 <sup>(2)</sup>
Simazine	n.d.	n.d.	237 ± 17	4 - 2200 <sup>(1)</sup>
Diuron	n.d.	n.d.	323 ± 45	161 - 902 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Wauchope et al. (1992) <sup>(2)</sup> ZENECA (1994)

n.d.= non déterminée

La comparaison de la capacité d'adsorption des trois sols pour l'atrazine, évaluée sur la base des valeurs de Koc nous donne le classement Mont St-Michel < Grignon < Roujan. Ce résultat suggère, que la capacité d'adsorption des trois sols ne dépend pas uniquement de la quantité de matière organique, mais également de la nature de celle-ci, de son accessibilité et, probablement aussi, de la phase minérale (Scheunert, 1992).

Les valeurs calculés de Koc se situent dans le domaine des résultats publiés à l'exception de la sulcotrione, pour laquelle elles sont plus faibles que celles données par le fabricant (tableau 10). Ce fait s'explique probablement par la non-linéarité de l'isotherme. Pour la sulcotrione, les valeurs de  $n_f$  sont petites (tableau 9), ainsi la comparaison sur la base de valeurs de Koc ne peut être envisagée que pour les très petites concentrations et absolument pas sur la totalité de l'isotherme.

## 2.2. Les isothermes de désorption

Les paramètres de l'ajustement de l'équation de Freundlich modifiée (4) aux isothermes de désorption sont donnés dans le tableau 9. L'adsorption de la sulcotrione étant très faible, sa désorption n'a pas pu être déterminée correctement. Dans les autres situations, la désorption est caractérisée par un effet d'hystérésis. Si l'adsorption de l'atrazine est similaire sur les trois sols, sa désorption est plus grande au site de Roujan, évaluée sur la base des valeurs de Kfd. Le rôle possible des constituants minéraux dans l'adsorption pourrait expliquer la désorption plus grande observée. En effet, d'autres auteurs ont montré que l'adsorption de l'atrazine est nettement plus réversible sur les constituants minéraux que sur les fractions organiques du sol (Barriuso et al., 1994; Laird et al., 1994).

Dans le sol de Roujan, l'effet d'hystérésis est moins important pour le diuron que pour l'atrazine

et la simazine. Par conséquent, la quantité irréversiblement adsorbée calculée avec l'équation (4) (Freundlich modifiée) ne représente que 9,4 % de la quantité initialement adsorbée pour le diuron, tandis que pour les s-triazines elle est comprise entre 22,6 et 26,6 % pour les trois sols.

L'importance des phénomènes de rétention dans le devenir d'un herbicide dans le sol a été soulignée par Calvet (1989). Ce sont les phénomènes de rétention qui déterminent la mobilité, la biodisponibilité et, ainsi, la persistance de l'herbicide. Le phénomène en soi est assez complexe et dépend des propriétés de l'herbicide (structure chimique, solubilité, polarité) et des caractéristiques physico-chimiques du sol (teneur en carbone organique et en argiles, qualité de la matière organique, pH, CEC) (Koskinen et Harper, 1990).

Les interactions responsables de la rétention sont souvent considérées comme réversibles (Calvet 1989). Cependant, pour la plupart des molécules, les interactions évoluent avec le temps de séjour de la molécule dans le sol, ce qui se traduit par une stabilisation sous forme de résidus liés (Barriuso et al., 1992). Un travail de Benoit et al. (1995) utilisant de l'atrazine marquée au  $^{14}\text{C}$ , avait montré la formation de 34 % de résidus liés au bout de 77 jours d'incubation dans le sol de Grignon.

### **3. Les cinétiques de dégradation**

En 1993, nous avons étudié la dégradation de l'atrazine et en 1994 celle des autres molécules. Pour chaque herbicide quatre cinétiques ont été obtenues dans différentes conditions d'incubation. Les mesures résiduelles d'herbicides en fonction du temps sont les quantités extractibles de molécule mère au méthanol. Il faut noter qu'il serait plus exacte de parler de cinétiques de disparition observées au laboratoire plutôt que de cinétiques de dégradation, bien qu'il s'agisse souvent du phénomène dominant. Dans ce travail, les cinétiques de disparition de la molécule mère déterminées au laboratoire sont appelées cinétiques de dégradation. Les cinétiques de disparition déterminées en conditions de plein champ sont appelées cinétiques de dissipation.

#### **3.1. Cinétiques de dégradation de l'atrazine**

Les cinétiques de dégradation de l'atrazine sont représentées par la figure 7. Pour les trois sols, la disparition la plus rapide est observée à 28 °C et 90 % C.R., la disparition la plus lente à 15°C et 50 % C.R.. L'influence de la température sur la dégradation est plus prononcée que celle de la teneur en eau. L'augmentation de la vitesse de dégradation due à l'augmentation de la température compense largement la diminution de la vitesse de dégradation due à la diminution

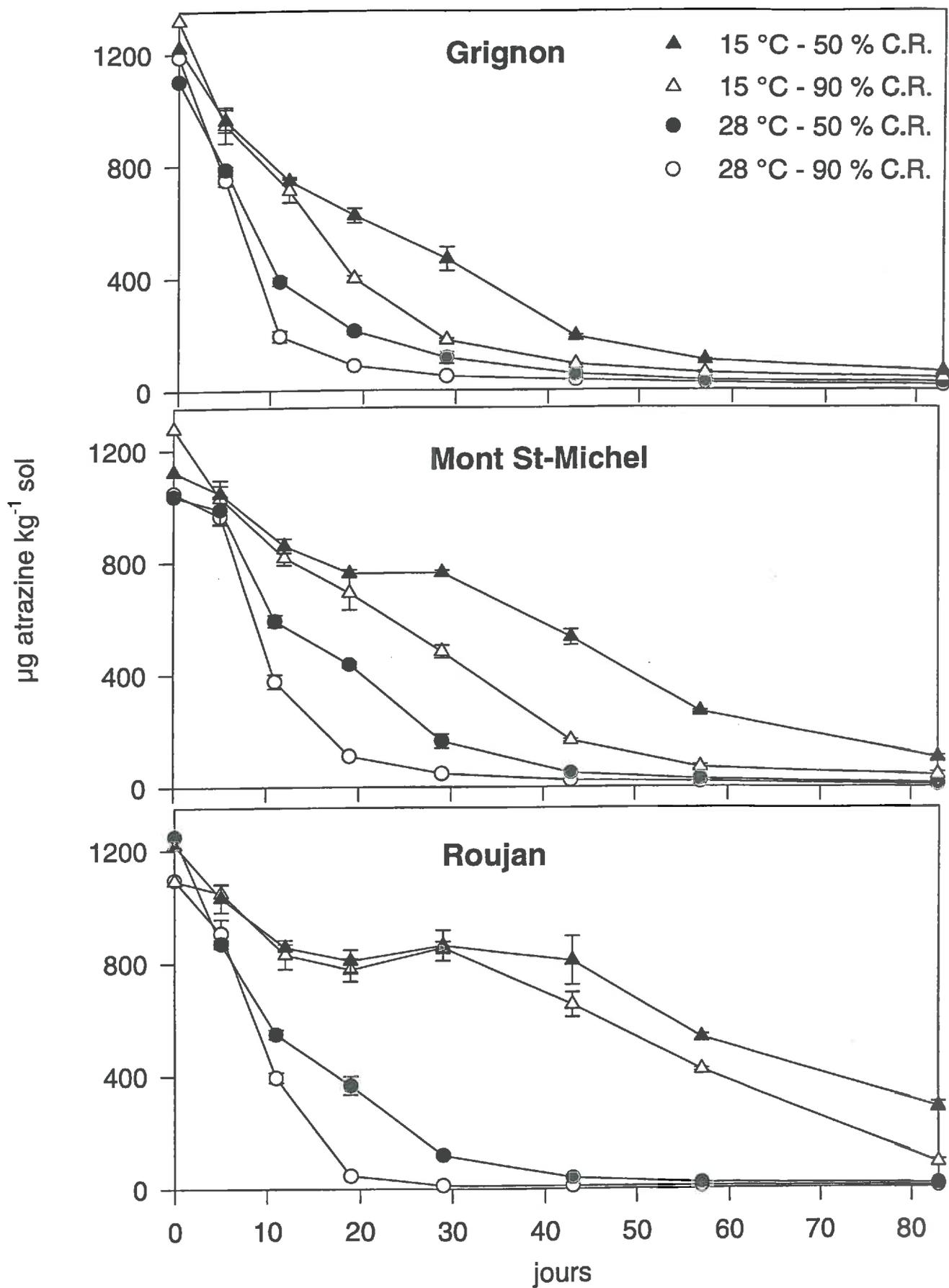


Figure 7 : Cinétiques de dégradation de l'atrazine dans trois sols étudiés pour quatre conditions d'incubation différentes (1993)

de la teneur en eau.

Pour chaque sol et chaque condition d'incubation, un sol témoin non-traité a été incubé et analysé avec les autres échantillons. Sur ces échantillons témoins, une quantité résiduelle d'atrazine comprise entre 10 et 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de sol a pu être mesurée dans le sol de Grignon pendant les 90 jours d'incubation. (Les teneurs résiduelles des échantillons témoins n'ont pas été soustraites des autres échantillons.)

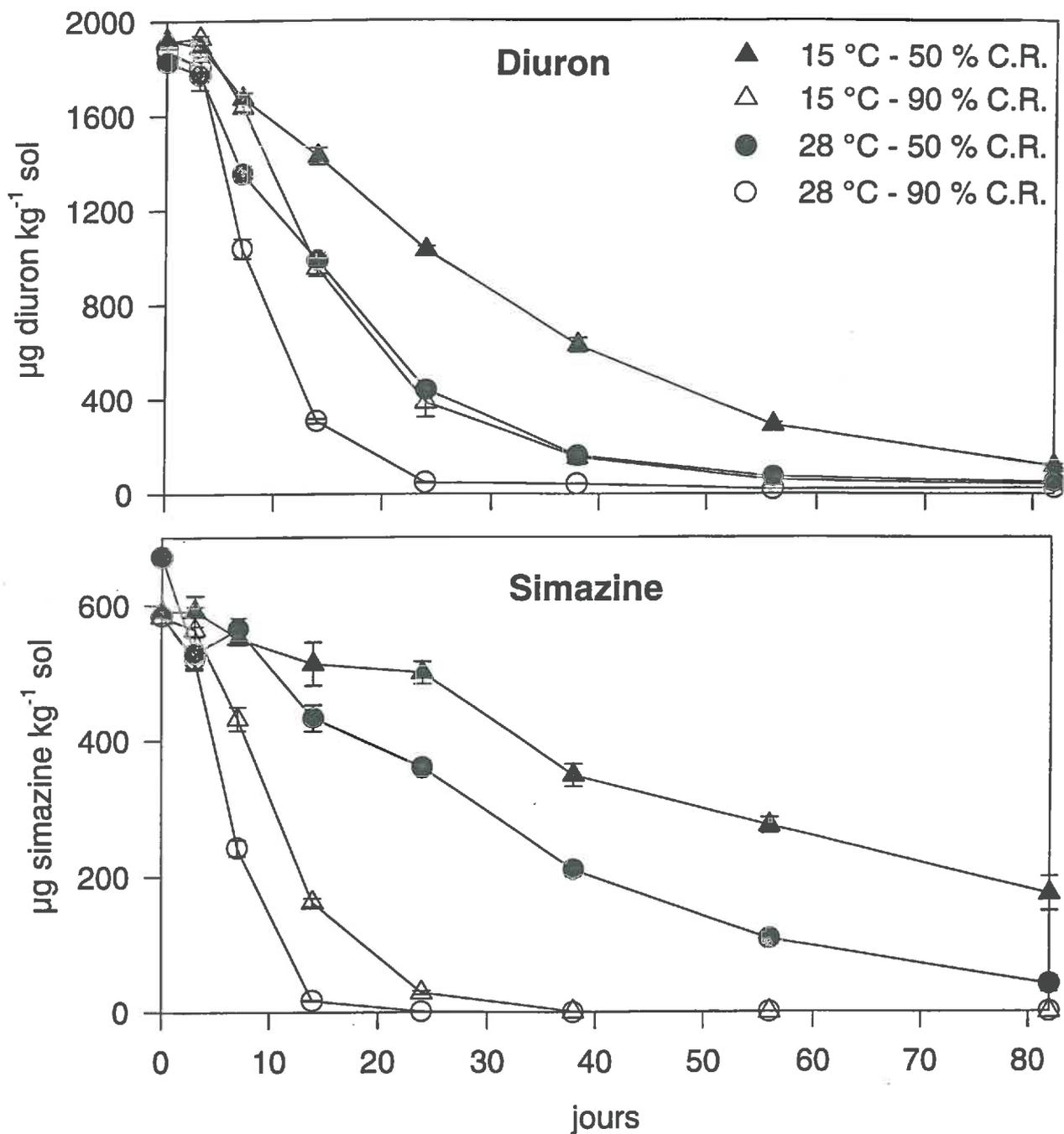
Pour les quatre cinétiques obtenues, on peut distinguer deux catégories de cinétiques, des cinétiques rapides en forme exponentielle et des cinétiques lentes. Ces dernières sont caractérisées par trois phases : une disparition rapide de l'herbicide pendant la première semaine d'incubation, suivie d'abord par une phase de dégradation ralentie ou nulle puis par une dégradation dont l'intensité est similaire à celle observée au début de l'incubation. Les cinétiques lentes correspondent aux conditions d'incubation les moins favorables.

La même observation a été faite par Schiavon (1980), qui a expliqué le ralentissement dans la dégradation par une accentuation de la rétention sous l'action d'un renforcement de l'adsorption et de la diffusion de la matière active à l'intérieur des agrégats, dont une partie devient non extractible et également par l'évolution dans le temps de l'activité de la microflore dégradant l'atrazine.

### **3.2. Cinétiques de dégradation de la simazine et du diuron**

En 1994, les cinétiques obtenues pour la simazine et le diuron avec le sol de Roujan montrent un comportement différent de celui observé pour l'atrazine (figure 8). Dans ces cas, les cinétiques de dégradation les plus rapides ont été obtenues pour les conditions d'incubation les plus humides (90 % C.R.). Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de dégradation due à l'augmentation de la température ne compense pas la diminution de la vitesse de dégradation due à la diminution de la teneur en eau.

On peut expliquer ce résultat en se référant à la situation climatique de l'année 1994. En effet, le printemps 1994 a été caractérisé par une absence de pluies (34 mm entre le 15 février et le 9 mai) induisant par conséquent un stress hydrique sur la microflore du sol. Cet effet est connu depuis longtemps (Dommergues et Manganot, 1970). Des sols soumis à des alternances climatiques marquées par des phases de dessiccation et de réhumectation sont en général caractérisés par une activité biologique très intense lorsque l'humidité du sol redevient favorable pour une activité microbienne. Cette activité intéresse les processus de minéralisation de la matière organique ainsi que la dégradation de certaines matières actives.



**Figure 8** : Cinétiques de dégradation de la simazine et du diuron dans le sol de Roujan (1994) pour quatre conditions d'incubation différentes

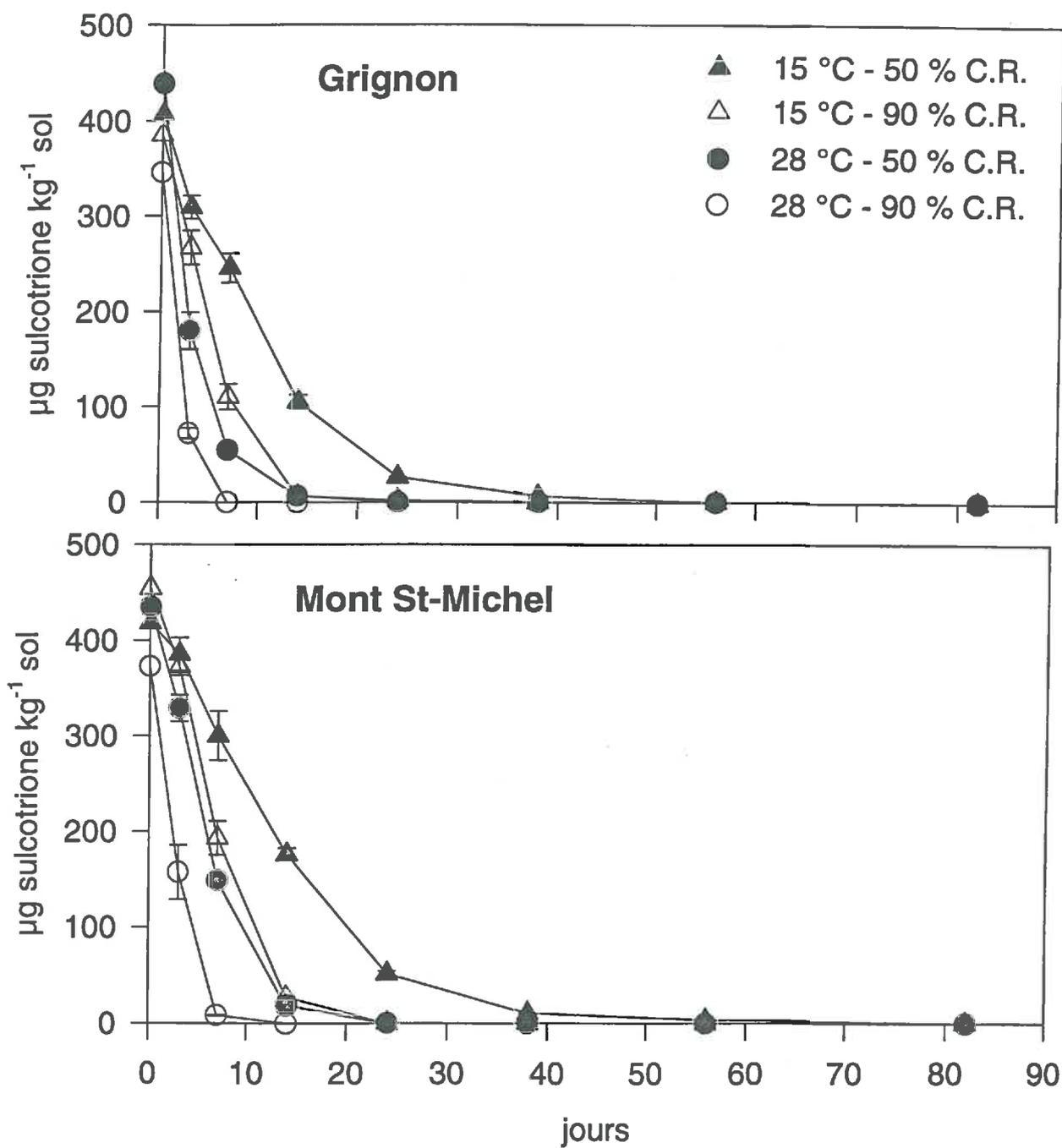


Figure 9 : Cinétiques de dégradation de la sulcotrione dans les sols de Grignon et du Mont St-Michel (1994) pour quatre conditions d'incubation différentes

Dans les sols de vigne, de multiples traitements phytosanitaires sont effectués pendant l'année et les traitements commencent plus tôt dans l'année que dans les cultures de maïs. Dues à ce fait, les quantités résiduelles de simazine et de diuron dans le sol de Roujan étaient relativement importantes au moment de la mise en route des cinétiques d'incubation (simazine  $131 \mu\text{g kg}^{-1}$  sol, diuron  $278 \mu\text{g kg}^{-1}$  sol). Pour cette raison, des échantillons témoins (sol non-traité) ont été incubés et analysés avec les autres échantillons. Les résultats obtenus sur ces échantillons témoins sont présentés dans l'annexe A. Ils montrent les mêmes tendances décrites auparavant et confirment la dégradation plus rapide en conditions plus humides (90 % C.R.).

### 3.3. Cinétiques de dégradation de la sulcotrione

Pour les deux sols, la disparition la plus rapide est observée à  $28^\circ\text{C}$  et 90 % C.R., la plus lente pour les conditions  $15^\circ\text{C}$  et 50 % C.R.. A nouveau, l'influence de la température sur la dégradation semble être plus prononcée que l'effet des teneurs en eau, mais la différence entre la cinétique obtenue à  $28^\circ\text{C}$  et 50 % C.R. et celle obtenue à  $15^\circ\text{C}$  et 90 % C.R. est faible pour le site du Mont St-Michel (figure 9). La dégradation est très rapide pour toutes les conditions d'incubation, les quantités résiduelles à 40 jours étant très petits.

### 3.4. Calcul de la durée de demi-vie avec le modèle du 1er ordre

Pour décrire les cinétiques de dégradation obtenues au laboratoire ou pour décrire les cinétiques de dissipation obtenues en conditions de plein champ, un modèle du 1er ordre est souvent utilisé:

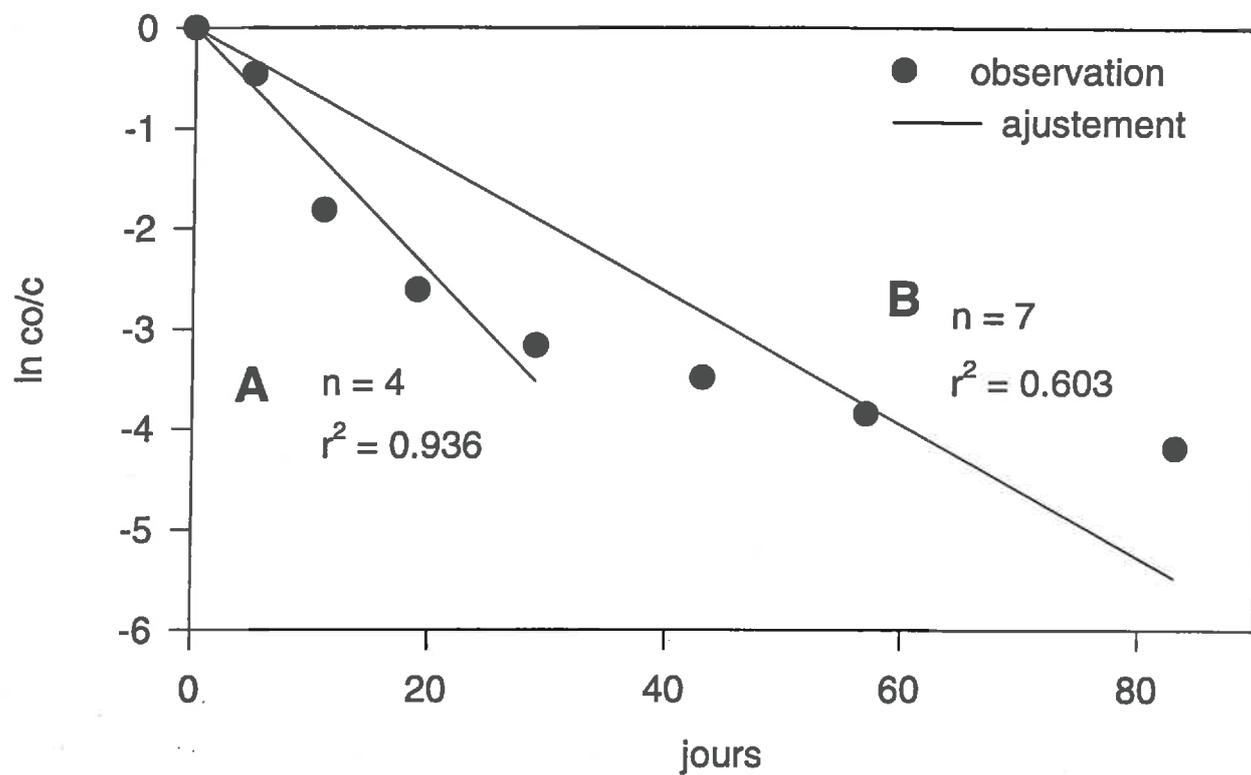
$$c = c_0 \exp(-k t) \quad (5)$$

où  $c$  ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) est la concentration d'herbicide au temps  $t$  (jours),  $c_0$  ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) la concentration initiale d'herbicide et  $k$  ( $\text{jours}^{-1}$ ) le coefficient de vitesse de disparition.

Ainsi la durée de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) est définie comme la durée nécessaire à la disparition de 50 % de la quantité initiale du produit, elle est donnée par :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (6)$$

Pour la plupart des cinétiques, l'ajustement du modèle du 1er ordre est fait pour la totalité de la cinétique et les coefficients de corrélation obtenues sont supérieurs à 0,9. Néanmoins pour certaines cinétiques et surtout pour les cinétiques à grandes vitesses de disparition, l'ajustement du modèle du premier ordre sur la totalité de la cinétique n'est plus très bon. Ces cinétiques traduisent vraisemblablement l'effet limitant de la diffusion moléculaire et/ou de la désorption dans la libération des molécules. Dans ces cas, nous avons décidé de n'ajuster le modèle du 1er



**Figure 10** : Ajustement de la cinétique d'ordre un; **A** : sur la première partie de la cinétique (partiel) **B** : sur la totalité de la cinétique d'incubation (complet) - exemple montrant la cinétique de dégradation de l'atrazine (28 °C, 90 % C.R.) dans le sol de Grignon

ordre que sur la première partie de la cinétique (figure 10), afin d'obtenir également des coefficients de corrélation égaux ou supérieurs à 0,9.

L'ajustement partiel devient discutable pour la prévision de la dégradation sur des longues durées, mais dans ce cas, il faudrait choisir d'autres modèles que le modèle du 1er ordre. La durée de demi-vie calculée par ajustement partiel correspond mieux à la demi-vie déterminée graphiquement, que la durée de demi-vie ajustée sur la totalité de la cinétique de dégradation (tableau 11).

**Tableau 11** : Comparaison de trois méthodes d'estimation de la durée de demi-vie de dégradation; exemple des cinétiques d'incubation de l'atrazine dans le sol de Grignon

<b>Incubation</b>	<b>Graphique</b>	<b>Totale</b>	<b>Partiel</b>
28 °C 90 % C.R.	7	10	6
28 °C 50 % C.R.	9	13	9
15 °C 90 % C.R.	13	14	n.d.
15 °C 50 % C.R.	18	18	n.d.

Les durées de demi-vie de dégradation calculées pour tous les herbicides sont données dans le tableau 12. Elles sont les plus faibles pour la sulcotrione pour laquelle elles varient de 1 à 6 jours pour le sol de Grignon et de 1 à 8 jours pour le sol du Mont St-Michel. Les durées de demi-vie les plus élevées sont observées dans le sol de Roujan pour les conditions d'incubation de 15 °C et 50 % C.R. pour les s-triazines avec une durée de demi-vie de 44 jours pour l'atrazine et de 50 jours pour la simazine.

**Tableau 12 : Durée de demi-vies (jours) de dégradation dans les trois sols étudiés**

<b>Herbicide</b>	<b>Grignon</b>	<b>Mont St-Michel</b>	<b>Roujan</b>
<b>ATRAZINE</b> 28 ° C / 90 % C.R.* 28 ° C / 50 % C.R. 15 ° C / 90 % C.R. 15 ° C / 50 % C.R.	6 ± 0,4 9 ± 0,3 14 ± 1,0 18 ± 0,7	7 ± 0,5 12 ± 0,5 16 ± 0,7 28 ± 2,0	5 ± 0,4 9 ± 0,2 31 ± 4,2 44 ± 3,7
<b>SULCOTRIONE</b> 28 ° C / 90 % C.R. 28 ° C / 50 % C.R. 15 ° C / 90 % C.R. 15 ° C / 50 % C.R.	1 ± 0,0 2 ± 0,0 3 ± 0,3 6 ± 0,2	1 ± 0,3 3 ± 0,1 4 ± 0,6 8 ± 0,0	
<b>SIMAZINE</b> 28 ° C / 90 % C.R. 28 ° C / 50 % C.R. 15 ° C / 90 % C.R. 15 ° C / 50 % C.R.			3 ± 0,5 22 ± 0,6 5 ± 0,4 50 ± 2,5
<b>DIURON</b> 28 ° C / 90 % C.R. 28 ° C / 50 % C.R. 15 ° C / 90 % C.R. 15 ° C / 50 % C.R.			6 ± 0,6 14 ± 0,9 13 ± 0,9 21 ± 0,7

\* température / teneur en eau en % de la capacité de rétention

### 3.5. Comparaison des résultats avec des données bibliographiques

Des données bibliographiques sur la dégradation de l'atrazine et de la simazine à différentes températures et teneurs en eau sont résumées dans le tableau 13. Il s'agit d'études de disparition de la molécule mère en conditions de laboratoire sans produits radio-marqués. La variabilité des durées de demi-vie rapportées est très importante et s'explique, entre autres, par les conditions d'incubation très différentes d'une expérimentation à l'autre. Pour la sulcotrione, les durées de demi-vie déterminées sur deux sols à 25 °C et une teneur en eau de 75 % C.R. sont comprises entre 15 et 24 jours (ZENECA, 1994).

La capacité de la microflore du sol à dégrader une molécule herbicide dépend de nombreux facteurs. Pour que le pesticide soit dégradé, il faut qu'il soit biodisponible. La biodisponibilité de l'herbicide dans la solution du sol est limitée par des phénomènes de rétention et de diffusion (Scow et Hutson, 1992; Chung et al., 1993). Le type de sol ainsi que la nature de la molécule herbicide ont également une influence sur la vitesse de dégradation du pesticide. Il existe des équations mathématiques qui relient la vitesse de dégradation d'un herbicide à différents paramètres pédologiques, mais de façon générale, ces équations ne sont pas utilisables dans un but de prévision de vitesses de dégradation (Allen et Walker, 1987).

Certains auteurs ont essayé de relier la vitesse de dégradation d'un pesticide à la biomasse microbienne totale. Des dénombrements microbiens (bactéries, champignons) réalisés sur des échantillons des sol étudiés, n'ont pas permis de mettre en évidence des différences significatives entre les échantillons (Charnay, 1994). Comme il a été montré par Charnay (1993) avec le carbofuran, c'est l'activité de la microflore dégradante et non pas son importance numérique, qui va déterminer la vitesse de dégradation de la matière active.

Les pratiques culturales (historique de traitement, doses et produits phytosanitaires appliqués) et la date de prélèvement du sol sont des facteurs qui peuvent influencer considérablement les vitesses de dégradation estimées au laboratoire. L'influence de différentes dates de prélèvement dans l'année a été examinée par Fournier (1989). Pour ce qui est de nos expérimentations, les prélèvements ont été effectués au moment même où débutaient les expérimentations de plein champ (semis de maïs). Ils différaient de quinze jours au maximum d'une année à l'autre, mais comme il a été montré pour le site de Roujan, les conditions pourraient quand même être différentes. La variabilité entre deux années de prélèvements a été observée également par Gottesbüren et al. (1994). Une étude de Abdelhafid (1994) sur le sol de Grignon avait mis en évidence des différences de vitesses de minéralisation de l'atrazine en fonction du nombre

d'années de traitement avec le produit. Des synthèses bibliographiques plus complètes des facteurs déterminant la dégradation sont donnés par Haider (1985), Walker (1989 b) et Rao et al. (1993).

Malheureusement, il n'existe pas un protocole standardisé pour déterminer la vitesse de dégradation qui constitue un paramètre très important pour l'estimation du devenir d'un herbicide dans l'environnement. Ceci rend difficile la comparaison directe des résultats avec des résultats publiés. L'intervalle des demi-vies d'atrazine obtenues dans le cadre de ce travail (entre 5 et 44 jours) est plus petit comparé aux données de la littérature (tableau 13). L'absence de durées de demi-vie élevées pour nos trois sols étudiées peut être expliquée par le choix des conditions d'incubation car nous n'avons pas étudié la dégradation à des températures inférieures à 15 °C.

**Tableau 13 :** Valeurs publiées de durées de demi-vies de dégradation (jours) de l'atrazine et de la simazine

Auteur	Sols (nombre)	Température (°C)	Teneur en eau (% C.R.)	Demi-vie (jours)
<b>ATRAZINE</b>				
Walker (1978)	1	5 - 30	28 - 80	16 - 209
Vacher et Fabre (1981)	1	4 - 20	100	30 - 225
Rocha (1993)	4	5 - 40	25 - 60	12 - 390
Dibbern (1992)	2	20	80	42 - 62
Obrador et al. (1993)	3	5 - 34	23 - 100	29 - 265
Green et al. (1993)	4	25	100	8 - 37
Walker (1994b)	4	20	16	57 - 131
<b>SIMAZINE</b>				
Walker et al. (1977)	18	25	100	24 - 44
Walker (1978)	1	5 - 30	28 - 80	21 - 517
Walker et al. (1983)	21	10 - 30	20 - 90	17 - 283
Bunte (1991)	4	10 - 30	20 - 80	19 - 110
Walker (1994b)	4	9 - 28	16	12 - 162

### 3.6. Validité d'une description numérique du modèle du 1er ordre

L'application de l'équation du 1er ordre est discutable. La biodégradation concerne la molécule en solution, mais la disponibilité de la molécule en solution est déterminée par les propriétés d'adsorption, de désorption et de la diffusion de la molécule. Ceci explique la dégradation en deux phases selon Briggs (1980). Les limites du modèle du 1er ordre ont été soulignées également par Leake et al. (1995) et Weed et al. (1995). De nombreux modèles plus complexes sont proposés par Hill et Schaalje (1985), Scow et Hutson (1992), Richter et al. (1992), Duffy et al. (1993) et Zimdahl et al. (1994). Les modèles numériques utilisés dans la deuxième partie de ce travail, décrivent tous la disparition selon un modèle d'ordre un en raison de l'absence de données relatives aux autres descriptions.

Un programme d'ajustement linéaire (Timme et al., 1986) proposant six modèles différents d'ajustement de cinétiques de dégradation/dissipation a été appliqué aux résultats pour tester l'hypothèse du modèle du 1er ordre.

**Tableau 14** : Ajustement des cinétiques de dégradation d'après Timme et al. (1986)

Modèle	Transformation		Equation	Nombre <sup>(*)</sup> n = 36
	Abscisse (x)	Ordonnée (y = f(R))		
1er ordre	rien	log R	$\log R = a + bt$	25
1,5 ordre	rien	$1/\sqrt{R}$	$1/\sqrt{R} = a + bt$	3
2ème ordre	rien	1 / R	$1 / R = a + bt$	2
RC 1er ordre	$\sqrt{t}$	log R	$\log R = a + b \sqrt{t}$	4
RC 1,5 ordre	$\sqrt{t}$	$1/\sqrt{R}$	$1/\sqrt{R} = a + b \sqrt{t}$	1
RC 2ème ordre	$\sqrt{t}$	1 / R	$1 / R = a + b \sqrt{t}$	1

RC = racine carrée,  $Y = a + b x$ , t = temps, R = concentration résiduelle, (\*) nombre de cinétiques

Appliqué sur les 36 cinétiques d'incubation obtenues dans ce travail, le programme ne pouvait pas effectuer un ajustement avec un intervalle de confiance supérieur à 90 % pour cinq cinétiques. Dans les autres cas, l'ajustement d'une équation s'est toujours effectué avec un intervalle de confiance de 95 %. Pour 25 des 36 cinétiques obtenues (69, 4 %), le modèle du 1er ordre offre le meilleur ajustement, les autres cinétiques sont mieux décrits par les cinq autres modèles (tableau 14).

Utilisant le programme de Timme et al. (1986) pour décrire 90 cinétiques d'incubation de trois herbicides (simazine, métamitron, méthabenzthiazuron), Bunte (1991) a observé que le modèle du 1er ordre donnait le meilleur ajustement pour 42 % des cinétiques. Il faut souligner que le calcul de la durée de demi-vie est très sensible aux faibles variations des données expérimentales et que parfois une demi-vie est calculée sans que les critères d'ajustement soient bons (Leake et al., 1995).

#### **4. Comportement du bromure dans les sols en conditions de plein champ**

##### **4.1. Etude des transferts du bromure**

Nous avons choisi le bromure, un ion conservatif qui n'est pas retenu par le sol, pour repérer les mouvements de l'eau en conditions de plein champ. Sa concentration naturelle dans les sols et dans les eaux est plus faible que celle du chlorure (Flury et Papritz, 1993) et il est assez facile à doser avec une électrode spécifique (Onken et al., 1975). La seule contrainte des halogénures est leur effet d'exclusion ionique qui provoque un transfert plus rapide que celui de l'eau dans les milieux très argileux.

Les résultats obtenus pour les trois sites pendant l'année 1993 sont illustrés par les figures 11 a-c. Chaque page de graphiques représente l'ensemble des profils de distribution du bromure dans les micro-lysimètres (16 micro-lysimètres pour Grignon et le Mont St-Michel, 12 micro-lysimètres pour Roujan). A chaque date, deux lysimètres différents ont été prélevés et découpés en tranches de 5 cm d'épaisseur, ce qui correspond dans le graphique aux séries d'histogrammes A et B. Les deux répétitions montrent en général des résultats semblables, les coefficients de variation sont en moyenne de 30%. Smith et al. (1987) rapportent des coefficients de variation entre 19 et 127 %.

Les résultats de l'année 1994 sont détaillés en annexe B.

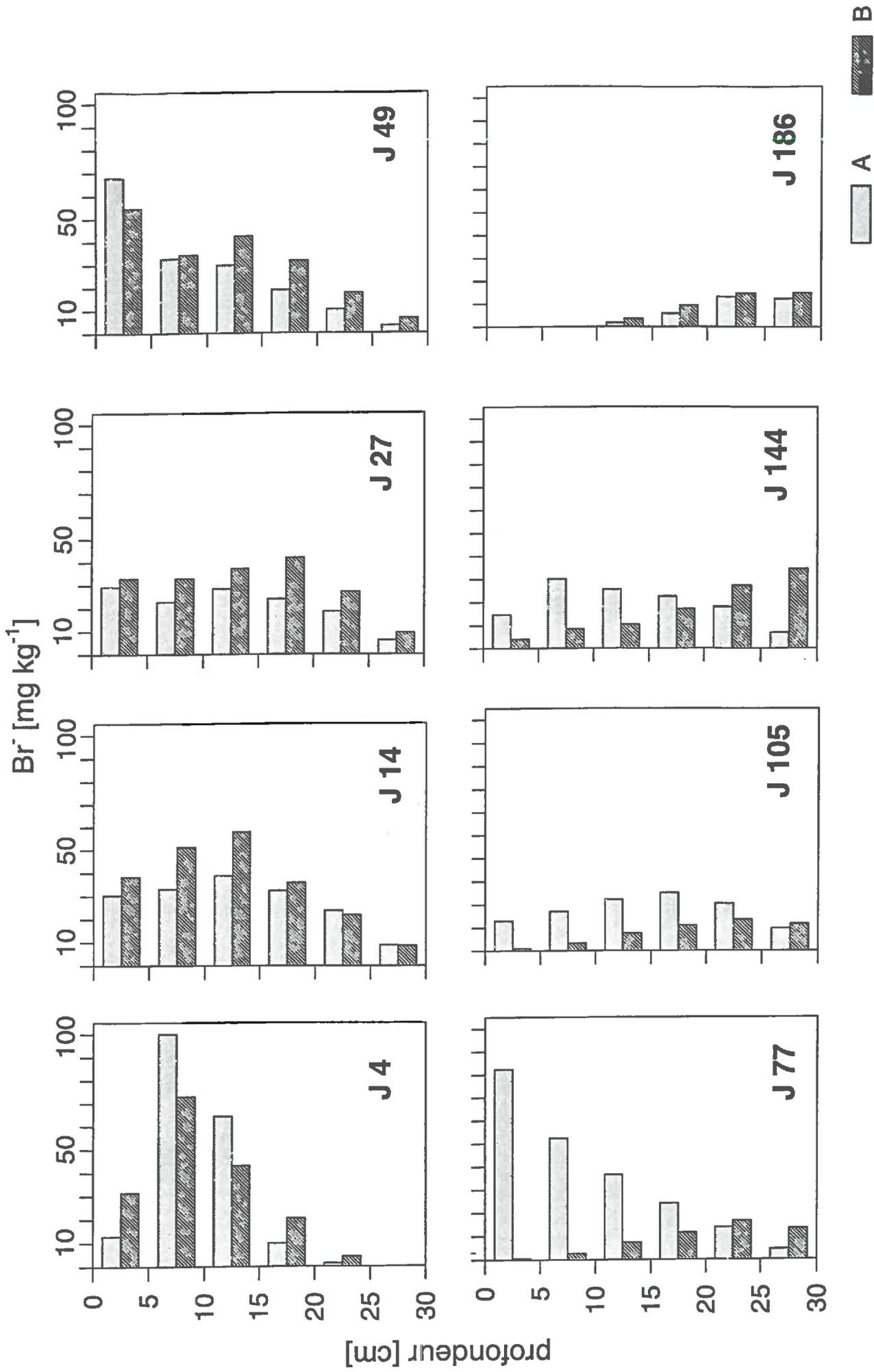


Figure 11 a: Profils de distribution du bromure dans les deux micro-lysimètres A et B (1993) - site de Grignon

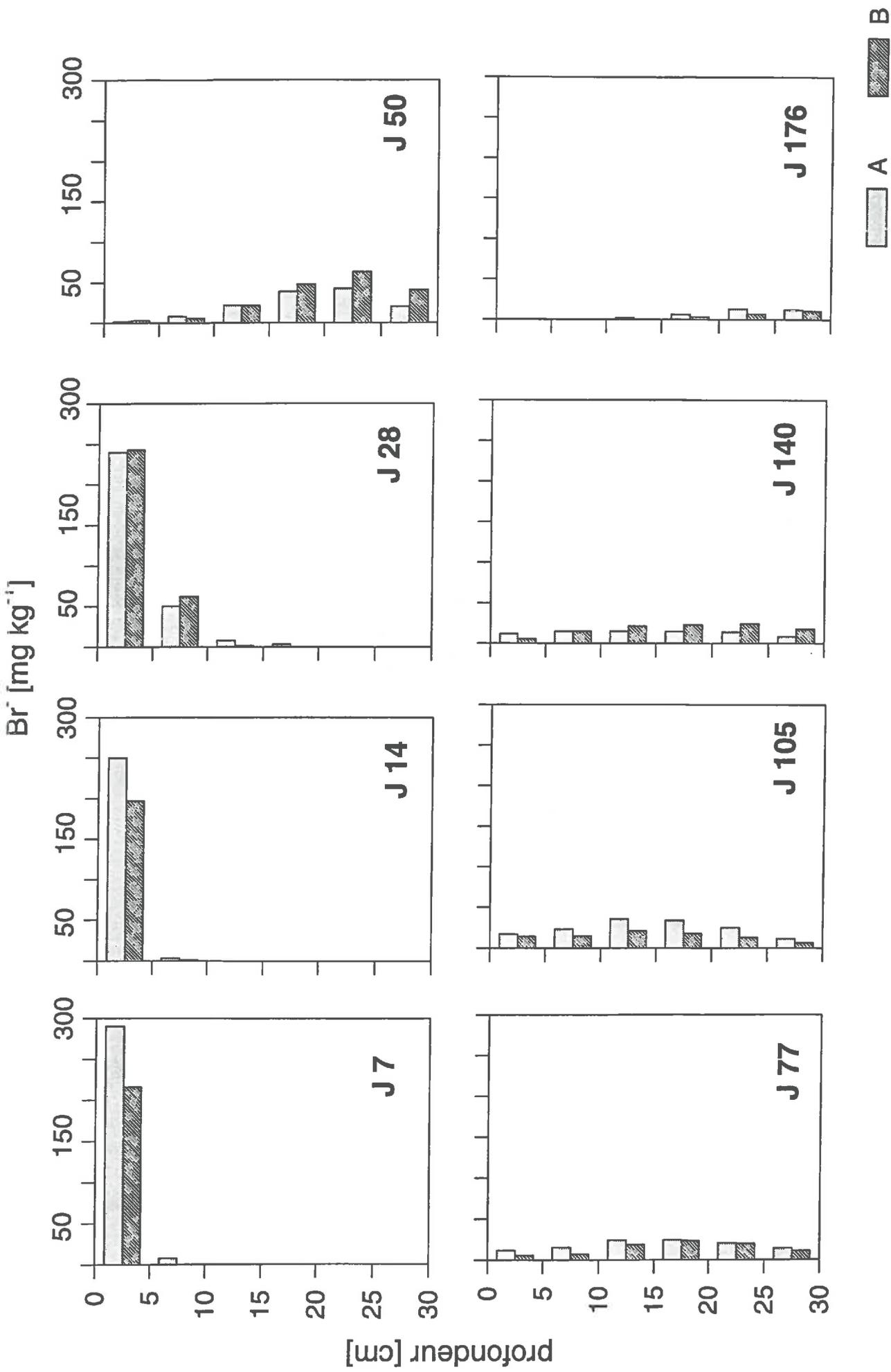


Figure 11 b: Profils de distribution du bromure dans les deux micro-lysimètres A et B (1993) - site du Mont St-Michel

$\text{Br}^-$  [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

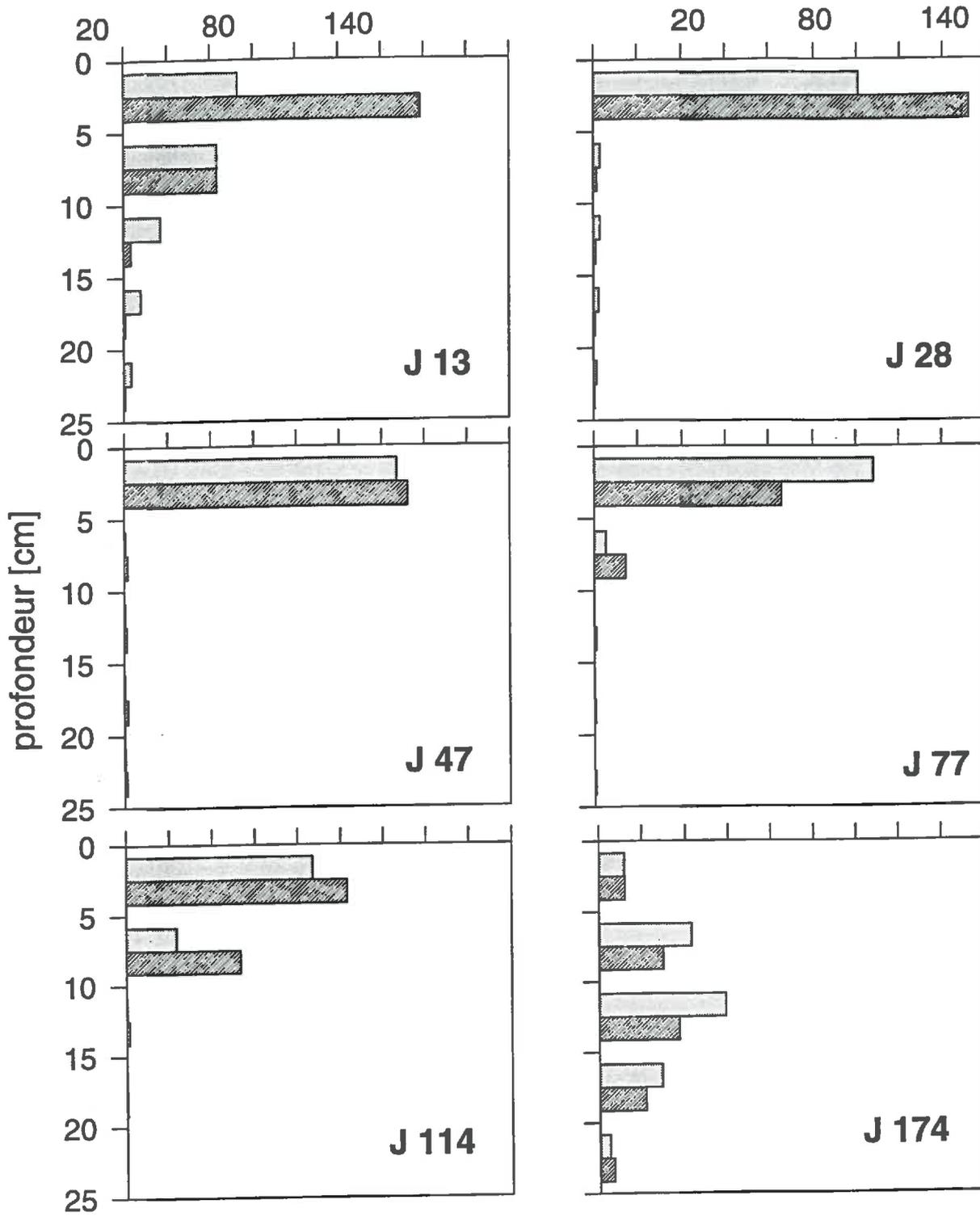


Figure 11 c: Profils de distribution du bromure dans les deux micro-lysimètres A et B (1993)  
- site de Roujan

#### **4.1.1. Site de Grignon**

Sur le site de Grignon, des pluies survenues trois jours après l'application ont entraîné le bromure dans la couche 5-10 cm. Entre le jour 27 (19 mai) et le jour 77 (8 juillet), on observe l'effet de mouvements ascendants de l'eau, une augmentation de la concentration de bromure en surface. Le jour 77 on observe pour la seule fois un comportement différent entre les deux micro-lysismètres. Le micro-lysismètre A montre l'effet de mouvements ascendants et dans le micro-lysismètre B tout le bromure semble avoir déjà traversé la couche 0-30cm (figure 11a). Une explication possible est l'existence d'écoulements préférentiels ou l'occurrence d'effets de bord. Pour les autres lysismètres, la disparition du bromure de la couche 0-30 cm ne débute qu'à partir du jour 186 (25 octobre).

En 1994, le bromure a été appliqué le 3 mai. Son entraînement vers la profondeur commence seulement deux semaines après l'application. Dans la suite de l'expérience, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'effet de mouvements ascendants. A la fin de l'expérience, le bromure restant dans le profil est très dispersé et la majeure partie de la quantité appliquée a traversé le micro-lysismètre et la couche de résine.

#### **4.1.2. Site du Mont St-Michel**

Au site du Mont St-Michel, l'entraînement vers la profondeur apparaît seulement un mois après l'application, à partir du jour 28 (2 juin) en 1993. Ensuite, le bromure traverse rapidement la couche 0-30 cm et le jour 77 (21 juillet) on n'observe que de faibles concentrations dans tout le profil (figure 11b).

L'année 1994 est caractérisée par un entraînement de bromure en profondeur dès sept jours après son application, le 19 mai. Un mois après l'application, on observe des mouvements ascendants. Un nouvel entraînement vers la profondeur commence au début du mois de juillet. Le 6 septembre, le maximum de concentration se situe vers 10 cm de profondeur. A la fin de l'expérience le bromure restant dans le profil est très dispersé et le maximum de concentration a traversé la couche 0-30 cm.

#### **4.1.3. Site de Roujan**

Treize jours après l'application, des traces de bromure sont détectées depuis la couche de 10-15 cm jusqu'à la couche 20-25 cm. Au prélèvement suivant tout le bromure est localisé dans la couche 0-5 cm suite à l'effet de mouvements ascendants (figure 11c). Un nouvel entraînement très lent vers la profondeur débute le jour 77 (15 juillet). A la fin de l'expérience (20 octobre),

le maximum de concentration est situé dans la couche 10-15 cm.

En 1994, le bromure a été appliqué le 9 mai 1994. Quinze jours après son application, des traces de bromure apparaissent au-delà de 10 cm de profondeur. Un mois après l'application, ces traces sont remontées dans la couche 0-5 cm. Le maximum de concentration reste dans la couche 0-5 cm jusqu' au 24 août (107 jours), mais de faibles concentrations se trouvent également dans les couches 5-10 et 10-15 cm. A la fin de l'expérience à 149 jours (5 octobre), le maximum de concentration se situe vers 20 cm de profondeur.

#### **4.1.4. Comparaison avec les résultats publiés**

La plupart des études bibliographiques, étudiant le transfert de solutés en plein champ, utilise des techniques d'irrigation ou des simulateurs de pluies. Ces études sont menées dans trois buts principaux:

1. comparer le transport de solutés sous différentes pratiques agricoles (German et al., 1984; Starr et Glotfelty, 1990; Bicki et Guo, 1991; Timlin et al., 1992; Levanon et al., 1993) ou différents régimes d'irrigation (Richter et Jury, 1986; Troiano et al., 1993)
2. mettre en évidence l'occurrence d'écoulements préférentiels (Ghodrati et Jury, 1992; Flury, 1993; Johnson, 1995; Bronswijk et al., 1995)
3. tester des modèles de transfert (Smith et al., 1984; Roth, 1991; Comfort et al., 1993; Jabro et al., 1994; Ward et al., 1995).

Très peu d'études ont été réalisées dans des conditions climatiques naturelles où les pluies et leurs intensités sont des facteurs non contrôlables. Dans une étude de Smith et Parrish (1993) en Géorgie (USA) sur un sol limoneux, le maximum de concentration de bromure avait dépassé 30 cm de profondeur environ 200 jours après l'application. Un an après l'application, le maximum de concentration se situait vers 1,2 m de profondeur. Shipitalo et Edwards (1993) ont montré qu'un seul événement pluvieux pouvait être à l'origine du déplacement de 20 % de la quantité de bromure déplacée en dessous de 75 cm en un an. L'importance de l'intensité des pluies sur le transfert du bromure a été soulignée par plusieurs auteurs. Un même volume de pluie déplace plus de bromure à de fortes intensités qu'à de faibles intensités (Edwards et al., 1992; Sigua et al., 1993; Johnson, 1995).

## **4.2. Bilan du bromure dans les trois sols**

Nous nous sommes intéressés aux quantités totales de bromure retrouvées dans le profil (0-30 cm) et dans la résine anionique pour établir un bilan (tableau 15). Dans les études de transfert de solutés, le calcul d'un bilan est important pour l'interprétation des résultats. Si l'on souhaite décrire les résultats avec des modèles numériques, l'obtention de bons bilans est indispensable (Flury et al., 1995). Nous nous sommes limités à une présentation des résultats de l'année 1993, les résultats de l'année 1994 sont donnés en annexe B.

### **4.2.1. Site de Grignon (1993)**

Au site de Grignon, les quantités totales retrouvées en début d'expérience sont en moyenne de 83 % de la quantité initialement appliquée. Après le 5 août (jour 105), elles ne représentent que 50 % de la quantité appliquée. Vers la fin de l'expérience, seulement 35 à 40 % sont retrouvés. La quantité piégée par la résine anionique ne représente qu'une faible part de la quantité totale retrouvée, elle ne dépasse pas 24 % de la quantité initialement appliquée (tableau 15). Cependant, on observe déjà très tôt (quinze jours après l'application) des traces de bromure dans la résine au site de Grignon. Cela peut être l'indication de voies d'écoulement préférentielles (figure 12).

L'utilisation d'une résine anionique dans de telles conditions est problématique. Dans un test préliminaire au laboratoire l'aptitude et la capacité de la résine à fixer l'ion bromure ont été vérifiées. Mais après une durée de résidence de six mois dans le sol, il est probable que les propriétés de la résine aient évolué et aient entraîné une diminution de l'adsorption des ions bromures. Ces résines étant hygroscopiques, leur structure peut s'altérer lors de l'assèchement du sol. De plus, une forte présence de cations peut colmater la résine.

Dans la littérature, les techniques d'échantillonnage du bromure (ou d'autres anions) par une résine sont conçues avec une durée de résidence de la résine dans le sol plus courte que dans notre étude (Li et al., 1993; Sakadevan et al., 1994). Pour éviter le problème du colmatage par les cations, une résine mixte (cationique et anionique) a été utilisée la deuxième année d'étude. A la fin de l'expérience, les rendements obtenus avec la résine mixte ne dépassaient pas cependant les rendements obtenus en 1993 (figure 12).

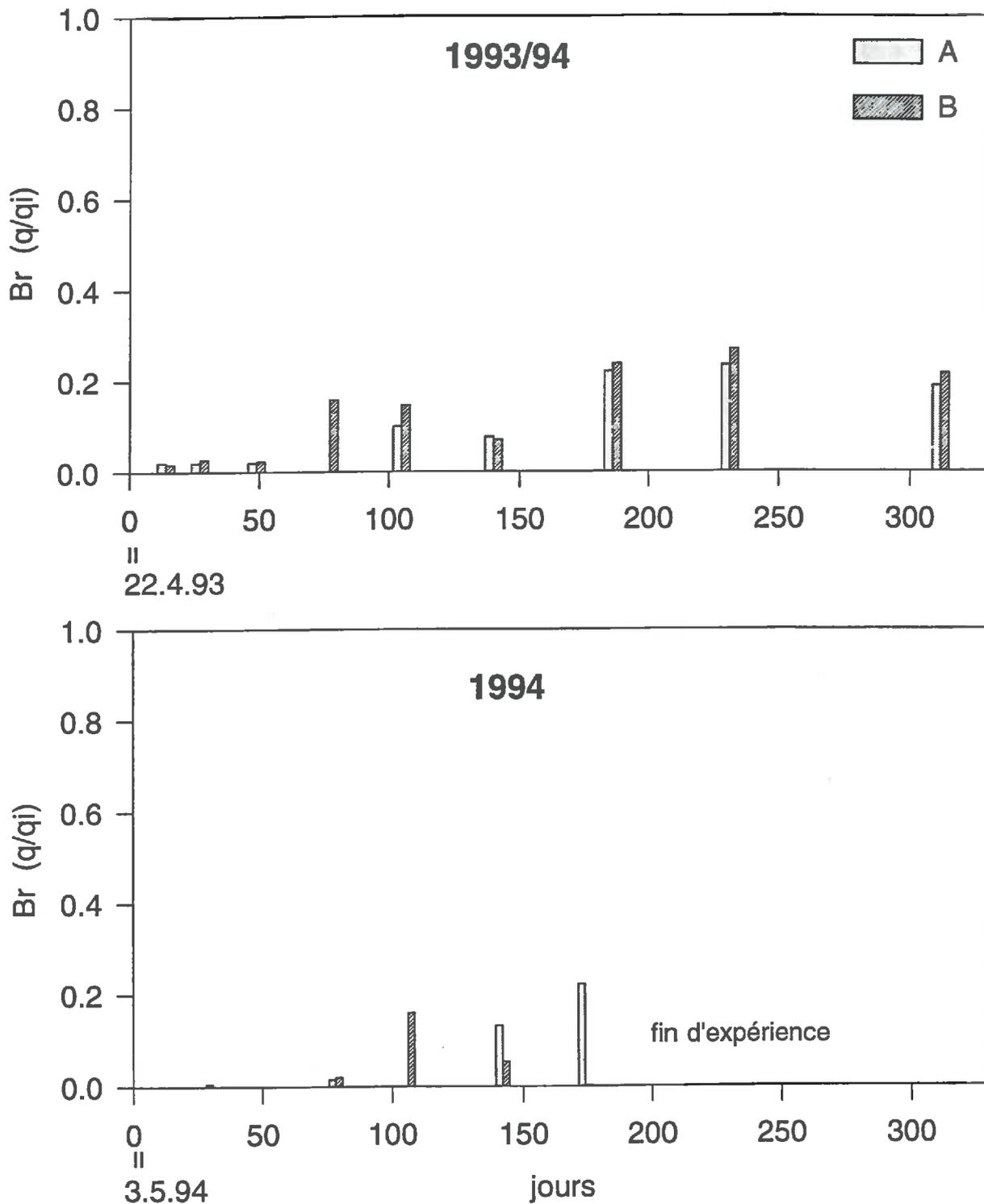


Figure 12 : Quantités relatives de bromure extraites de la résine anionique (Grignon 1993/94)

**Tableau 15 :** Quantités totales de bromure retrouvées dans les deux micro-lysimètres A et B en % de la quantité initialement appliquée (année 1993)

Site / Jours	Total A %	Total B %	
<b>Grignon</b>	4	83,5 (0)*	76,5 (0)
	14	76,4 (1,7)	96,3 (2,0)
	27	58,9 (2,7)	83,0 (2,0)
	49	74,0 (2,0)	84,9 (2,3)
	77	95,2 (0,1)	35,7 (15,8)
	105	57,4 (10,0)	35,7 (14,6)
	144	59,8 (7,0)	52,1 (7,6)
	186	36,7 (23,7)	40,0 (22,0)
<b>Mont St-Michel</b>	7	113,1 (0)	82,2 (0)
	14	96,1 (0)	75,2 (0)
	28	114,5 (0)	116,5 (0)
	50	57,5 (5,7)	75,1 (6,4)
	77	49,0 (7,2)	40,5 (7,9)
	105	64,1 (8,9)	42,2 (9,3)
	140	43,7 (13,7)	49,9 (9,1)
	176	31,9 (19,1)	28,7 (20,2)
<b>Roujan</b>	13	60,1 (1,2)	87,9 (0)
	28	64,2 (2,5)	83,2 (0,1)
	47	60,5 (1,4)	66,0 (0)
	77	62,9 (0)	49,1 (0,8)
	114	52,1 (0)	74,3 (0,1)
	174	59,8 (0)	53,3 (2,5)

\*(valeurs en parenthèses) = quantité de bromure fixée par la résine anionique

#### **4.2.2. Sites du Mont St-Michel et de Roujan (1993)**

Pour les deux autres sites, les résultats sont semblables. Au Mont St-Michel, les quantités de bromure retrouvées en début d'expérience sont en moyenne de 99,6 %, au site de Roujan elles sont de 73,9 %. Au cours de l'expérience, ces quantités diminuent (tableau 15) pour atteindre 30 à 50 % en fin d'expérience. La partie du bromure piégée par la résine ne dépasse pas les 20 % de la quantité initialement appliquée en fin d'expérience au site du Mont St-Michel. Cependant les premières traces de bromure dans la résine apparaissent plus tard qu'au site de Grignon (50 jours après l'application). A Roujan, les quantités retrouvées dans la résine sont inférieures à 2,5 % de la quantité appliquée tout au long de l'expérience. Les premières traces apparaissent 14 jours après l'application (tableau 15). Pendant la période d'étude, les précipitations ne sont pas assez importantes pour que la majorité du bromure traverse la couche 0-25 cm du sol.

#### **4.2.3. Résultats de l'année 1994**

Pour l'année 1994, les résultats ressemblent à ceux de l'année 1993. La totalité du bromure est retrouvée jusqu'à environ un mois après l'application, puis les taux de récupération diminuent au cours du temps. Les quantités perdues ne sont pas retrouvées dans la résine, où de nouveau la quantité adsorbée ne dépasse pas les 20 %. L'apparition de traces de bromure dans la résine est retardée au site de Grignon (48 jours après l'application), tandis que des traces de 0,2 % sont trouvées une semaine après l'application au site du Mont St-Michel. A Roujan, les premières traces de bromure dans la résine sont observées lors du dernier jour de prélèvement (5 octobre) avec 12 et 15 % de la quantité initialement appliquée. Un phénomène inexplicable de l'année 1994 sont les bilans de bromure supérieurs à 100 % en début de l'expérience.

Beaucoup d'études bibliographiques sur le transport des halogénures rapportent des bilans inférieurs à 100 %. Ils attribuent la différence à l'occurrence d'écoulements préférentiels et à un transfert au delà de la zone échantillonnée (Starr et Glotfelty, 1990; Ward et al., 1995; Flury et al., 1995). Des bilans extrêmement variables (65 -200 %) ont été observés par Bronswijk et al. (1995) à l'échelle d'une parcelle dans un sol argileux. Ils ont été expliqués par des hétérogénéités de concentration dues à des transports latéraux. La même hypothèse peut-être invoquée à l'échelle du micro-lysimètre. La mesure de concentration du bromure a été effectuée sur 15 % de la masse totale de la tranche de sol échantillonnée. Malgré l'homogénéisation préalable au prélèvement de cette fraction, certaines hétérogénéités locales ont pu subsister et pourraient expliquer la variabilité des bilans observés.

## 5. Dissipation des herbicides (atrazine, simazine, sulcotrione, diuron) dans les sols en conditions de plein champ

### 5.1. Etude de la variabilité d'application des herbicides

Les variabilités d'application des herbicides, déterminées à l'aide de papiers filtres, varient de 10 à 24 % pour les différents sites et les deux années d'étude (tableau 16). Elles sont plus élevées en 1994.

**Tableau 16 :** Variabilités d'application des herbicides

Année	Grignon	Mont St-Michel
Herbicide	CV %	CV %
1993 Atrazine	18,2	15,2
1994 Atrazine	24,6	16,9
Sulcotrione	10,3	21,0

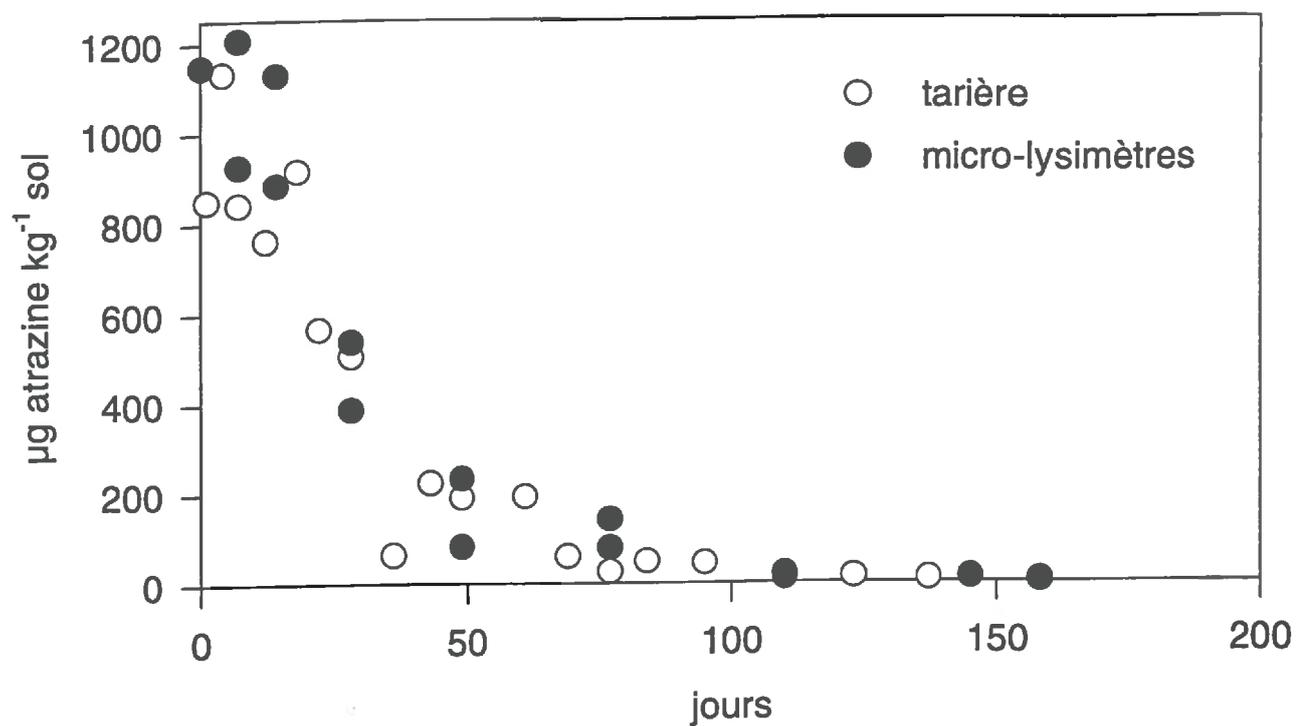
La variabilité de l'épandage dépend des conditions météorologiques et du réglage du pulvérisateur. Le BBA (Institut Fédéral de Recherche Biologique en Agriculture et Foresterie de Braunschweig, Allemagne) considère qu'une variabilité inférieure à 30 % d'un pulvérisateur est un bon résultat (1993). La variabilité d'application du pulvérisateur à main (site de Roujan et application du bromure) est de 10 %. Les doses et dates d'application sont données dans le tableau 3.

### 5.2. Etude des cinétiques de dissipation des herbicides

L'utilisation des micro-lysismètres est comparée à l'approche classique d'échantillonnage moyen avec une tarière. La figure 13 montre la comparaison entre nos observations avec les micro-lysismètres et celles effectués par Delmas (1995) à partir de prélèvements moyens à la tarière. Il n'apparaît pas de différences marquées entre les deux techniques. Dans une parcelle homogène, comme c'est le cas pour le site du Mont St-Michel, deux micro-lysismètres disposés de façon aléatoires représentent bien la distribution moyenne.

#### 5.2.1. Cinétiques de dissipation de l'atrazine

Les cinétiques de dissipation de l'atrazine obtenues en 1993 sur les trois sites sont représentées dans la figure 14. Une disparition très rapide de l'atrazine de la couche 0-10 cm est observée pour



**Figure 13 :** Comparaison de deux méthodes de prélèvement pour la description de la cinétique de dissipation de l'atrazine dans la couche (0-10 cm) au Mont St-Michel (1994)

les trois sols. Un mois après l'application, les quantités résiduelles d'atrazine représentent 12 % de la quantité initiale à Roujan, 25 % au Mont St-Michel et 63 % à Grignon. En supposant que la diminution de la quantité d'atrazine extractible soit décrite par une cinétique du 1er ordre, il est possible de calculer des durées de demi-vie de dissipation (tableau 17). L'ajustement du modèle du 1er ordre aux cinétiques de dissipation a été fait selon les mêmes critères que pour les cinétiques de dégradation. Pour l'atrazine en 1993, on obtient le classement des durées de demi-vie suivant l'ordre ROU < MSM < GRG. Il faut noter, que pour le sol de Grignon, une quantité de 5 à 6 % de la quantité initialement appliquée reste extractible à la fin de l'expérience (312 jours après l'application). Cette quantité est nulle pour le sol du Mont St-Michel. A Roujan il reste environ 1 % de la quantité initialement appliquée 174 jours après le traitement.

En 1994, la dissipation de l'atrazine est légèrement plus lente pour les trois sites par rapport à l'année 1993 (figure 16). La durée de demi-vie au Mont St-Michel (20 jours) reste inférieure à la durée de demi-vie au site de Grignon (30 jours), mais au site de Roujan, la durée de demi-vie est aussi élevée qu'à Grignon (tableau 17). Pour les cinétiques de dissipation on a souvent observé en début d'expérience une plus grande variabilité des teneurs résiduelles d'herbicides des deux micro-lysismètres, notamment pour la cinétique de dissipation de l'atrazine au Mont St-Michel en 1993 et au site de Grignon en 1994. Il n'est pas possible d'expliquer ces variations sur la base de la variabilité des quantités appliquées.

La figure 15 compare les cinétiques de dissipation de l'atrazine obtenues sur le site de Roujan. Si on observe en 1993 la cinétique de disparition classique dans sa forme exponentielle, on peut noter une dissipation en deux phases pour 1994. La disparition très rapide de l'atrazine pendant les sept premiers jours après l'application est suivie d'une phase de disparition très lente. Le niveau résiduel d'atrazine varie entre 10 et 30 % de la quantité initialement appliquée 7 jours après son application. Par la suite, les teneurs résiduelles d'atrazine restent presque constantes pendant tout l'été pour atteindre en automne (fin d'expérience) 3 à 4%.

On peut expliquer ce résultat en se référant à nouveau à la situation climatique (voir les résultats des cinétiques de dégradation). Le printemps de l'année 1994 a été marqué par de longues périodes sèches. Pendant la première semaine après l'application, il y a eu deux événements pluvieux de 5,5 et de 7 mm, qui ont mouillé le sol et qui ont peut être réactivé la microflore. Pendant le mois suivant, les pluies cumulées sur 30 jours sont seulement de 12 mm, ce qui peut expliquer la très faible dissipation observée. La dissipation reprend à nouveau avec des pluies en automne. Une autre explication de la dissipation rapide de l'atrazine pendant les sept premiers

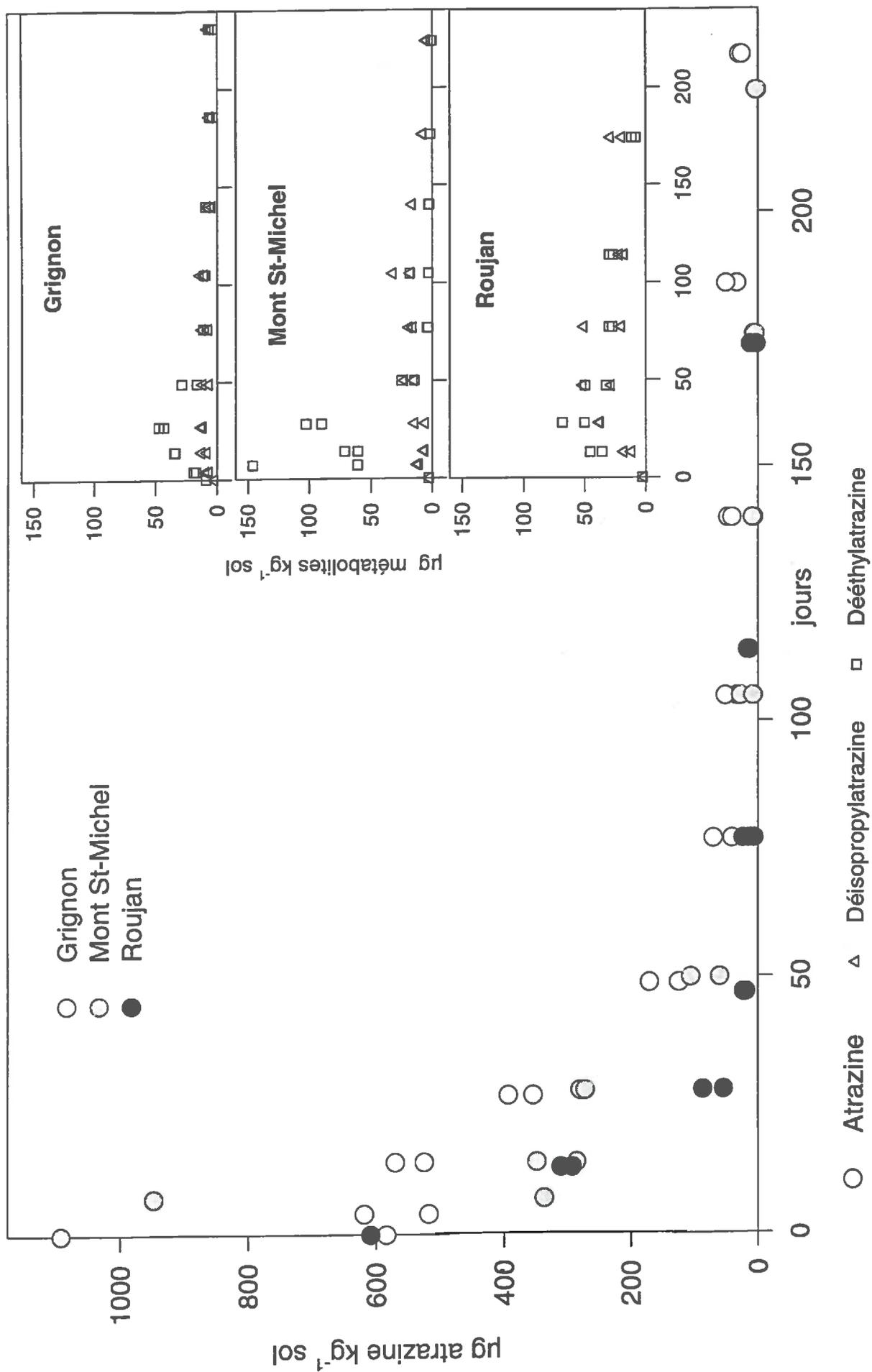


Figure 14 : Cinétiques de dissipation de l'atrazine (0-10 cm) et apparition des métabolites dans les trois sols étudiés (1993)

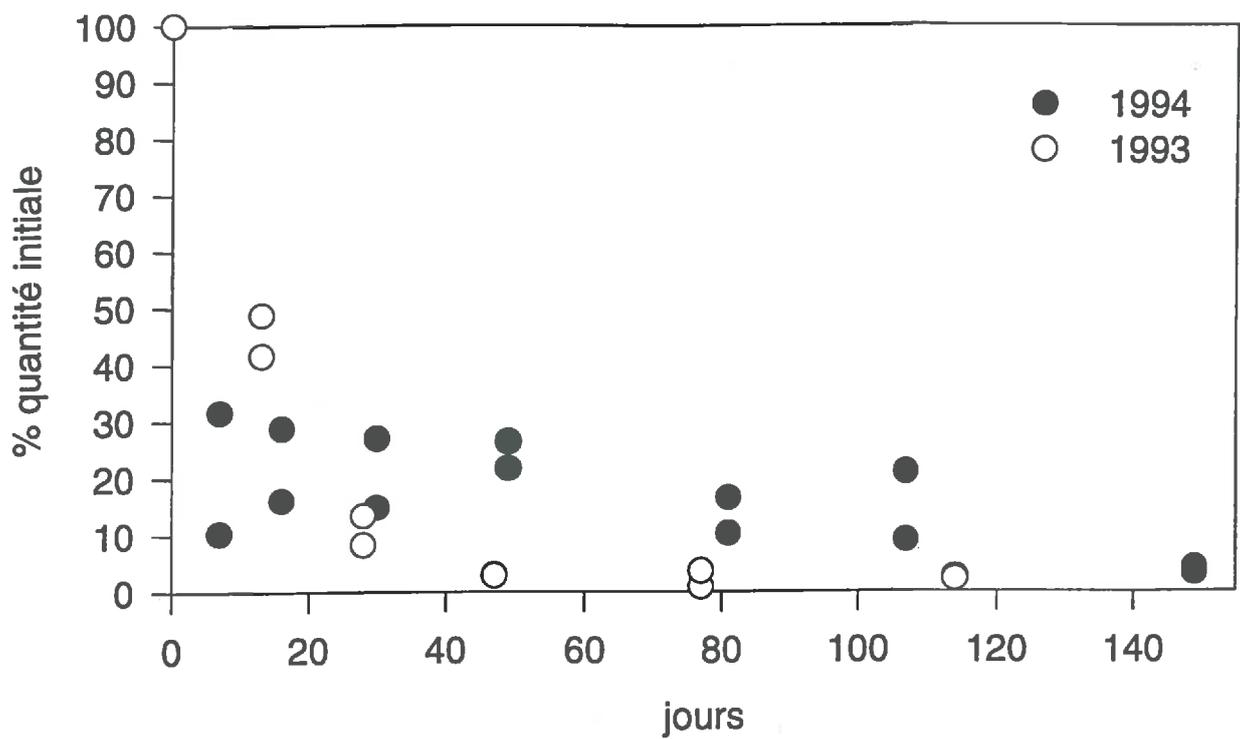


Figure 15 : Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine (0-10 cm) au site de Roujan de 1993 et de 1994

jours après l'application peut être la formation de résidus liés. L'allure de la cinétique de dissipation ne permet pas une description correcte avec le modèle du 1er ordre (voir tableau 17).

**Tableau 17 : Durée de demi-vies de dissipation (jours)**

Molécule	Grignon		Mont St-Michel		Roujan	
	1993	1994	1993	1994	1993	1994
Atrazine	26 ± 1 (0,936)	30 ± 2 (0,774)	12 ± 1 (0,935)	20 ± 1 (0,962)	10 ± 0 (0,974)	30 ± 5 (-0,157)
Simazine	----	----	----	----	----	42 ± 7 (-0,690)
Sulcotrione	----	6 ± 1 (0,905)	----	2 ± 0 (0,798)	----	----
Diuron	----	----	----	----	----	32 ± 4 (-0,461)

valeurs en parenthèses = coefficient de corrélation  $r^2$  correspondant à une cinétique d'ordre un

Nous avons essayé de relier la vitesse de dissipation de l'atrazine observée sur les trois sites aux paramètres climatiques tels que la somme des températures de l'air ou la différence entre les pluies et l'évapotranspiration dans les périodes situées entre les dates de prélèvements. Les facteurs déterminant la dissipation s'influencent l'un et l'autre, il est difficile d'établir une relation simple. Par exemple au site de Roujan, une température plus élevée ne conduit pas obligatoirement à une vitesse de dissipation plus grande si la teneur en eau du sol devient un facteur limitant de la dissipation.

### 5.2.2. Apparition des métabolites déalkylés

Un métabolite majeur de l'atrazine est l'hydroxyatrazine, mais il n'est pas quantifiable avec notre protocole d'analyse. Cependant, deux autres métabolites peuvent être dosés en même temps que l'atrazine, la déisopropyl-atrazine et la dééthyl-atrazine. L'apparition des deux métabolites déalkylés est montrée dans la figure 14. La formation de ces métabolites est observable dès le premier échantillonnage après l'application (1-2 semaines). Le maximum de concentration est atteint environ 25 jours après l'application, puis la concentration diminue progressivement. Les concentrations de dééthyl-atrazine sont plus élevées que celles de déisopropyl-atrazine pour les trois sites. Pour la dééthyl-atrazine on obtient le classement GRG < ROU < MSM. Les concentrations les plus élevées en déisopropyl-atrazine sont observées à Roujan, mais elles

proviennent également de la transformation de la simazine (appliquée en 1993 par l'agriculteur avant nos expérimentations, et étudiée en 1994 par nous mêmes). La variation de concentration en métabolites des trois sites peut être reliée aux doses d'application, le sol du Mont St-Michel ayant reçu la quantité d'atrazine la plus élevée en 1993.

Les résultats de l'année 1994 ressemblent à ceux de 1993 avec des concentrations plus élevées en dééthyl-atrazine qu'en déisopropyl-atrazine et un maximum de concentration en métabolites environ un mois après le traitement. Au Mont St-Michel, les concentrations en déisopropyl-atrazine sont en-dessous de la limite de détection (4 µg par kg sol) pendant tout l'expérience. Les résultats sont présentés en annexe B.

L'apparition de métabolites déalkylés a été examinée par plusieurs auteurs dont les plus récents sont Raju et al. (1993), Gish et al. (1994), Barriuso et al. (1995). En général, la concentration en dééthyl-atrazine est plus élevée que celle en déisopropyl-atrazine, car la chaîne éthyle est plus facilement dégradable que la chaîne isopropyle. Seule l'étude de Barriuso et al. (1995), qui porte sur le sol de Grignon en 1990, avait rapporté des concentrations plus élevées en déisopropyl-atrazine qu'en dééthyl-atrazine. Il est à noter que le dosage de la déisopropyl-atrazine est moins fiable que celui de la dééthyl-atrazine.

### **5.2.3. Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine aux données bibliographiques**

Pour l'atrazine la figure 16 montre une comparaison des résultats avec des résultats obtenus auparavant par Barriuso et al. (1995) pour les sites de Grignon et du Mont St-Michel. Si la différence entre les cinétiques de l'année 1993 et 1994 est faible, on note des différences plus importantes avec les résultats de Barriuso, les concentrations résiduelles d'atrazine étant plus élevées deux à cinq mois après l'application pour les deux sites.

Comme les conditions expérimentales (quantité appliquée, état du sol, prélèvements) et climatiques varient d'une année à l'autre, il est difficile de comparer les différents résultats et d'en tirer des conclusions définitives. En conditions de terrain, une dissipation rapide peut avoir comme origine soit une dégradation rapide, soit la formation de résidus liés, soit le transfert rapide de la molécule en profondeur (Schiavon, 1980). Sur la base des résultats obtenus il n'est pas possible de relier la dissipation rapide observée à un seul phénomène. Les facteurs qui contribuent à la dissipation d'un herbicide dans le sol ont été recensés dans des synthèses bibliographiques de Rao et Wagenet (1985) et de Nash (1988).

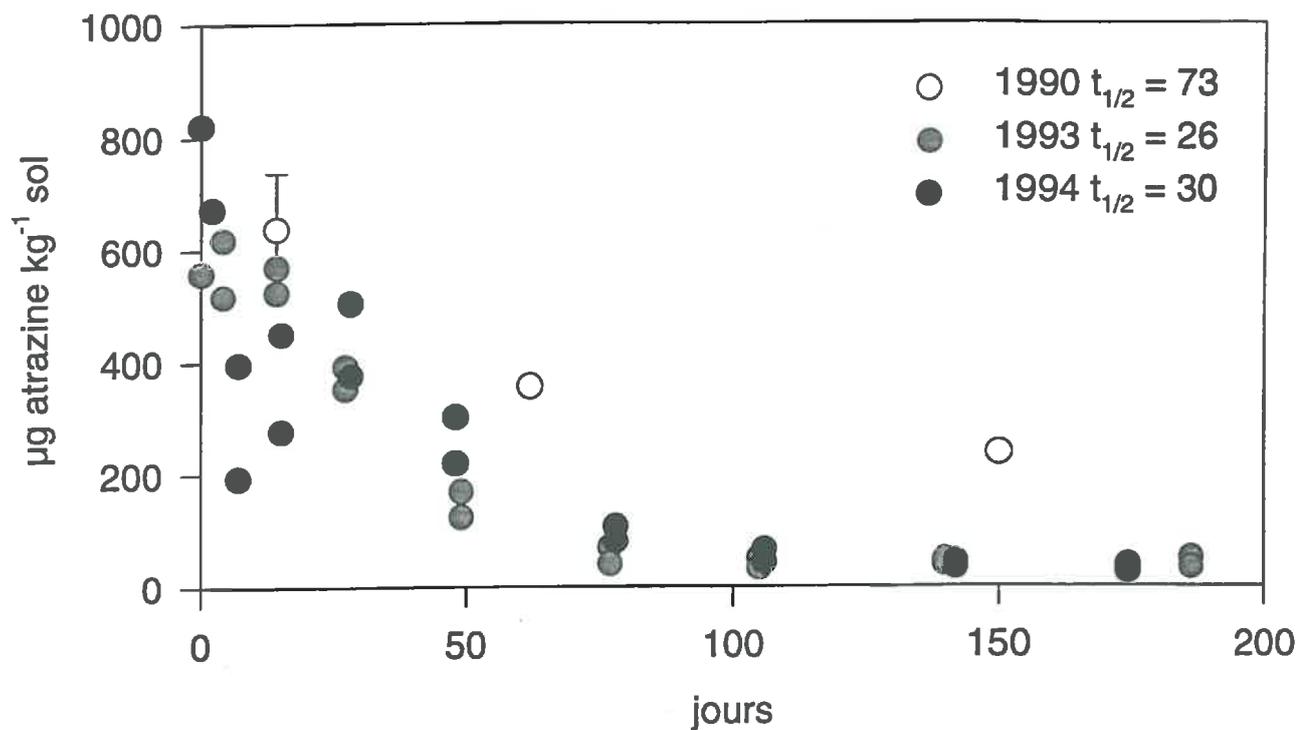


Figure 16 a: Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine (0-10 cm) pour différentes années au site de Grignon 1990, 1993 - 1994

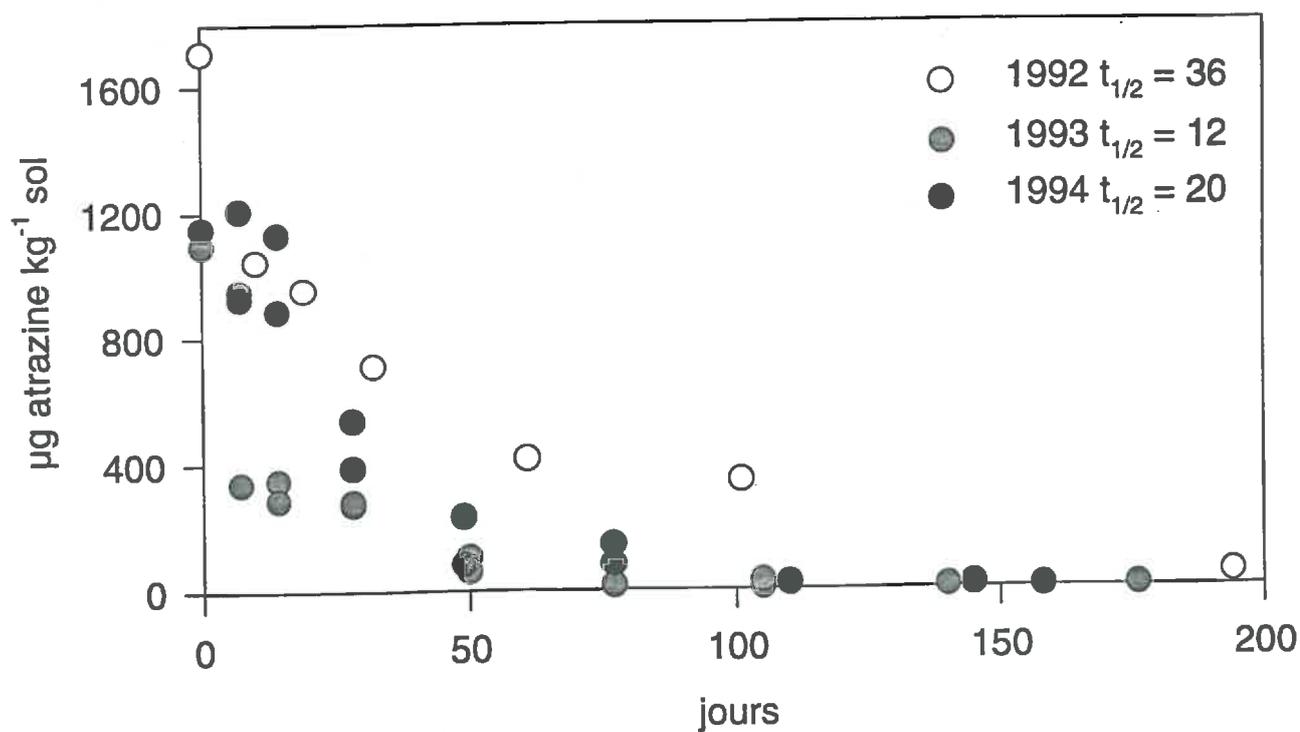


Figure 16 b: Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine (0-10 cm) pour différentes années au site du Mont St-Michel - 1992 - 1994

L'existence de nombreux facteurs qui interagissent sur le devenir d'un pesticide dans le champ font qu'il est très improbable que l'on puisse observer une relation simple entre les expérimentations de plein champ et les expérimentations de laboratoire (Walker, 1989 b). Cependant, les durées de demi-vie courtes obtenues au laboratoire pour les trois sols en 1993, sont cohérentes avec les durées de demi-vie courtes observées en plein champ durant les années 1993 et 1994. Une hypothèse pour expliquer la dissipation rapide peut être une adaptation de la microflore. L'atrazine n'est pas une molécule pour laquelle l'effet d'une dégradation accélérée a pu être mise en évidence comme pour d'autres herbicides (Walker et Welch, 1992). Cependant, des souches de microorganismes dégradant l'atrazine ont été isolées par divers auteurs.

La valeur moyenne de la durée de demi-vie de dissipation de l'atrazine proposée dans la littérature et retenue dans la base de données de Wauchope et al. (1992) est de 60 jours. Nash (1988) donne une valeur moyenne de 27 jours dans une synthèse bibliographique et les durées de demi-vies de dissipation inférieures à 60 jours rapportées dans la littérature par différents auteurs sont données dans le tableau 18.

**Tableau 18** : Durées faibles de demi-vie de dissipation de l'atrazine (jours) citées dans la littérature et profondeur (cm) pour laquelle elle a été déterminée

Auteur	Demi-vie (jours) / Profondeur		Pays
Walker (1978)	24 - 49	(0-7,5 cm)	Angleterre
Klaine et al. (1988)	22	(0-10 cm)	Tennessee, USA
Bacci et al. (1989)	48	(0-2 cm)	Italie
Starr et Glotfelty (1990)	25		Maryland, USA
Del Re et al. (1991)	14 - 17	(0-10 cm)	Italie
Gish et al. (1991)	31 - 44		Maryland, USA
Koskinen et al. (1993)	14 - 72		Minnesota, USA
Obrador et al. (1993)	26 - 40	(0-10 cm)	Espagne
Gish et al. (1994)	30 - 36	(0-5 cm)	Maryland, USA
Isensee et Sadeghi (1994)	26 - 35	(0-10 cm)	Maryland, USA
Southwick et al. (1995)	14 - 22	(0-2,5 cm)	Mississippi, USA
Weed et al. (1995)	55	(0-100 cm)	Iowa, USA

Les facteurs physiques et chimiques qui influencent la durée de demi-vie ont été mentionnés dans le paragraphe précédent. Comme il avait été montré auparavant, la durée de demi-vie dépend également de la manière dont elle est calculée (cf § 3). Il est à noter que dans le tableau 18, les profondeurs sur lesquelles se réfèrent les durées de demi-vie sont différentes. Si le calcul est effectué sur des profondeurs faibles, la durée de demi-vie peut être très faible en cas de transferts importants. Calculées sur tout le profil étudié, des traces éventuelles présentes en profondeur sont prises en compte et la durée de la demi-vie de dissipation augmente.

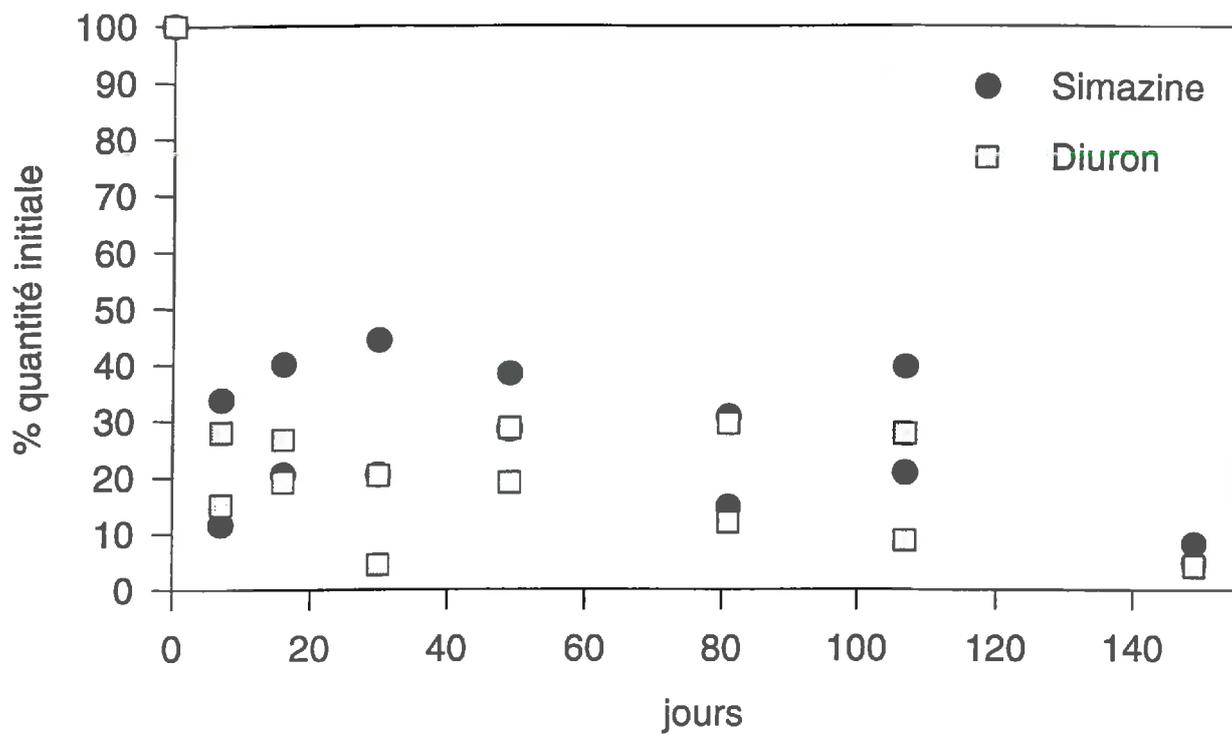
La plupart des études présentées dans le tableau 18 ne donnent pas d'indication sur la qualité de l'ajustement au modèle du 1er ordre. L'influence de différentes approches d'ajustement est montrée par Leake et al. (1995) et Weed et al. (1995). Weed et al. calculent avec le modèle d'ordre un une durée de demi-vie de 134 jours pour la totalité des données (374 jours) et une demi-vie de 55 jours, si le modèle du 1er ordre n'est ajusté que sur la première partie de la cinétique (181 jours). Le meilleur ajustement sur la totalité des données est obtenu avec un modèle à deux compartiments, qui calcule une durée de demi-vie de disparition de l'atrazine de 40 jours.

La présence de quantités extractibles d'atrazine longtemps après son application (312 jours), notée au site de Grignon est un phénomène connu dans la littérature. Schiavon rapporte un reliquat entre 2,8 et 3,6 % d'atrazine un an après le traitement, Klaine et al. (1988) retrouvent 2 % de la quantité initialement appliquée 238 jours après l'application, Buhler et al. (1993) mesurent 100 µg d'atrazine par kg de sol deux ans après l'application et Raju et al. (1993) rapportent la présence de traces de 10 à 16 µg d'atrazine par kg de sol 4 ans après l'application.

La présence de telles traces est importante à deux points de vue. D'un point de vue agronomique, la présence de reliquats d'atrazine peut endommager la culture suivante, d'un point de vue écologique, le risque de contamination des eaux souterraines devient un risque à long terme si le produit est trop persistant.

#### **5.2.4. Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron**

Les cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron, obtenues en 1994 sur le site de Roujan (figure 17), montrent la même allure que celle de l'atrazine (figure 15). Après une disparition très rapide pendant la première semaine après l'application, il ne reste que 12 à 34 % de la quantité initialement appliquée de simazine et 15 à 29 % de diuron. Ces niveaux résiduels restent approximativement constants pendant l'été. Au dernier prélèvement (5 octobre) ils diminuent



**Figure 17** : Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron (0-10 cm) au site de Roujan (1994)

pour atteindre entre 7 et 13 % de la quantité initiale de simazine et 5 % de la quantité initialement appliquée de diuron.

Les durées de demi-vie calculées sont de 32 et 42 jours pour le diuron et la simazine respectivement (tableau 17). Les résultats sont confirmés par les mesures obtenues par Labonne (1994), qui avait également observé la même année sur le même site une dissipation plus rapide du diuron que de la simazine sur des échantillons de sol de la couche 0-5 cm. Les durées de demi-vie calculées pour ces données sont 31 jours pour le diuron et 89 jours pour la simazine. D'autres auteurs rapportent des durées de demi-vie de dissipation de la simazine entre 42 et 75 jours (Walker, 1978), entre 14 et 60 jours (Walker et al., 1983) et entre 35 et 75 jours (Bunte, 1991).

### 5.2.5. Cinétiques de dissipation de la sulcotrione

Les cinétiques de dissipation de la sulcotrione obtenues en 1994 sur les sites de Grignon et du Mont St-Michel sont représentées dans la figure 18. Appliquée en post-levée la molécule est plus rapidement dissipée que les s-triazines ou le diuron. Les durées de demi-vie de dissipation calculées avec le modèle du 1er ordre sont de 6 jours pour le sol de Grignon et de 2 jours pour le sol du Mont St-Michel. L'apparition de métabolites n'a pas été suivie.

Les durées de demi-vie aussi courtes sont confirmées par des observations du fabricant sur deux sites français (ZENECA, 1994), qui sont de 2 jours pour un sol à Toulouse (Haute-Garonne) et de 6 jours pour un sol à Ychoux (Les Landes).

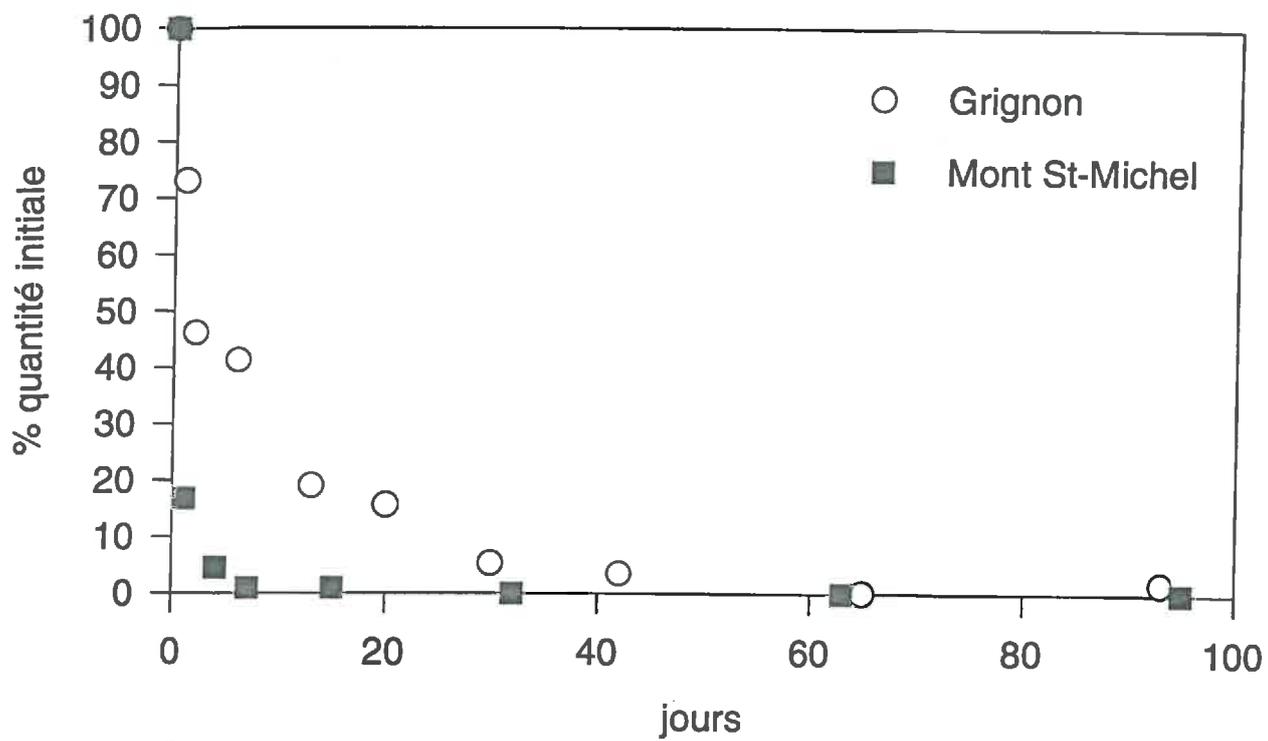
### 5.3. Variabilité de la dégradation et de la dissipation en plein champ

La variabilité des teneurs résiduelles d'atrazine a été déterminée sur les trois sols à deux dates différentes, d'un côté pour dix échantillons incubés individuellement en conditions de laboratoire, de l'autre pour dix prélèvements individuels en plein champ (voir II 4.5.).

**Tableau 19 :** Coefficients de variation (%) des quantités résiduelles d'atrazine au laboratoire et au terrain

Site	Laboratoire		Plein champ	
	11 jours	57 jours	27 (28) jours	105 jours
Grignon	26,7	53,3	16,5	19,7
Mont St-Michel	20,9	55,1	18,9	29,5
Roujan	6,0	30,5	n.d.	n.d.

n.d. = non déterminée



**Figure 18** : Cinétiques de dissipation de la sulcotrione (0-5 cm) aux sites de Grignon et du Mont St-Michel (1994)

Au site de Roujan nous n'avons pas pu déterminer une variabilité de teneurs résiduelles en plein champ en raison de l'application localisée de l'atrazine (sur micro-lysimètres uniquement).

Les variabilités des quantités résiduelles d'atrazine sont légèrement plus élevées au laboratoire qu'en plein champ et elles augmentent avec le temps (tableau 19). En conditions de terrain elles dépassent peu la variabilité d'application de 18 % au site de Grignon et de 15 % au Mont St-Michel. L'activité biologique globale est déterminée par une variété de microorganismes qui ont probablement des réponses individuelles différentes à la température et à la teneur en eau (Kirschbaum, 1995). Ainsi, il est possible que les microorganismes qui jouent un rôle dans la dissipation de l'atrazine en conditions de plein champ n'aient pas la même activité/réponse en conditions contrôlées de laboratoire. Cette hypothèse a été déjà avancée par Wikstrom (1995), qui avait étudié la dégradation de l'atrazine dans le sol de Grignon dans différentes conditions d'incubation au laboratoire.

En condition de laboratoire Walker et Brown (1983) rapportent des variations des durées de demi-vie de 23 % pour la simazine et ils attribuent ce résultat en partie à la variabilité de la teneur en carbone organique et à la disponibilité d'éléments nutritifs pour les micro-organismes. Pour des conditions de terrain, une variabilité comprise entre 3 et 39 % est un résultat typique (Walker, 1978). Walker et Brown (1983) observent une variabilité des teneurs résiduelles de la simazine sur un transect de 16 m allant de 26 à 70 %. Smith et al. (1987) montrent également une augmentation des coefficients de variation avec le temps et rapportent des variations de 7 à 202 % pour les vitesses de dissipation et de 40 à 450 % pour les profils de distribution de l'herbicide. Sadeghi et Isensee (1992) ont rapporté des coefficients de variation entre 50 et 235 % pour l'atrazine sur un champ de 6 ha. Ils expliquent la variation par des différences dans la répartition des pluies.

#### **5.4. Profils de distribution des herbicides en profondeur**

Une petite fraction de la quantité initialement appliquée d'herbicides est transférée en profondeur. Les quantités retrouvées dans les eaux de drainage, la solution du sol ou les lixiviats dépassent rarement 2% de la quantité initialement appliquée. Les quantités d'atrazine transférées évaluées par différents auteurs sont de 0,05-2 % (Schiavon 1980), 0,13 % (Buhler et al. 1993) et 0,02-0,35 % (Weed et al. 1995) de la quantité initialement apportée.

La mise en évidence de traces d'herbicides en profondeur est limitée par la technique utilisée pour leur dosage. Une vraie étude de transferts d'herbicides aurait nécessité l'échantillonnage de

la solution du sol ou de lixiviats et un plan d'échantillonnage relatif aux événements pluvieux, ce qui n'était pas dans nos objectifs car nous nous sommes limités à l'étude de la dissipation et du profil de distribution d'herbicides dans la couche 0-30 cm du sol.

Les profils de distribution d'herbicides ont mis en évidence que la majorité de la quantité d'herbicide apportée reste toujours dans les 10 premiers cm du sol. En fonction des pluies, des traces peuvent être entraînées au-delà de 10 cm. Ces quantités ne représentent pas plus de 2 % de la quantité initialement appliquée. Le nombre de jours entre l'application et les premières pluies pourrait être un facteur important déterminant le transfert des pesticides (Edwards et al., 1993; Schreiber, 1993; Isensee et Sadeghi, 1994).

Le transfert d'atrazine dans les couches inférieures à 0-5 cm peut être relié aux événements pluvieux. Le tableau 20 donne la profondeur d'entraînement de traces d'atrazine ( $> 5 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) et les sommes de pluies entre deux prélèvements pour les deux années d'étude. En 1993, les pluies survenues entre l'application de l'atrazine et le premier prélèvement entraînent l'atrazine dans la couche de 5 à 10 cm à Grignon et à Roujan. Au Mont St-Michel, l'entraînement vers la profondeur est observé seulement 50 jours après l'application. En revanche l'année suivante, l'entraînement en profondeur est d'abord observé au site du Mont St-Michel et à Roujan. Les résultats relatifs à la simazine et au diuron du site de Roujan ressemblent aux résultats de l'atrazine (tableau 20).

Au site de Grignon un reliquat de  $33 \mu\text{g}$  d'atrazine par kg de sol en 1993 et de  $12 \mu\text{g}$  d'atrazine par kg de sol en 1994 était présent dans la couche de surface (0-30 cm) en début d'expérience. Ainsi, sur toute la période d'étude, un reliquat d'environ 1 % de la quantité appliquée a été mesuré dans toutes les couches étudiées. Il n'est pas pris en compte dans le tableau 20.

En ce qui concerne la sulcotrione, la dissipation de la couche de 0-5 cm était tellement rapide (demi-vie de 2 et 6 jours), que nous n'avons pas pu observer des transferts vers la profondeur.

**Tableau 20 :** Comparaison de l'apparition de traces d'atrazine (> 5 µg kg<sup>-1</sup>) en profondeur avec la somme des pluies entre deux prélèvements de sol

Site	1993			1994		
	jours après application	pluie (mm)	profondeur d'atrazine *	jours après application	pluie (mm)	profondeur d'atrazine
GRG	4	33,5	5-10	7	7	0-5
	14	23	5-10	15	29	20-25
	27	23.5	5-10	28	24.5	20-25
	49	28	5-10	48	29	20-25
MSM	7	4.5	0-5	7	36	10-15
	14	7.5	0-5	14	13	20-25
	28	32.5	0-5	28	21.5	20-25
	50	110	10-15	49	28.5	15-20
ROU	13	54.4	5-10	7	13	5-10
	28	4	5-10	16	8	5-10
	47	4	0-5	30	0	5-10
				49	15	0-5

\* nous avons pris en compte les teneurs résiduelles supérieures à 5 µg atrazine par kg sol

La figure 19 montre les profils de distribution de la simazine sur le site de Roujan. Elle souligne un problème spécifique de l'année 1994 et du site, l'occurrence de teneurs résiduelles importantes tard dans l'année (environ 10 % de la quantité appliquée). Ces quantités restent susceptibles d'être entraînées en profondeur avec les pluies d'automne et d'hiver et présentent donc un risque de contamination des eaux sur des périodes plus longues que dans les autres situations. Pendant les années où les pluies sont plus abondantes au printemps comme en 1993, la quantité de simazine restant dans le sol au mois d'octobre ne représente que 1 à 2 % de la quantité initialement appliquée.

Les profils de distribution des autres molécules sont détaillés en annexe B.

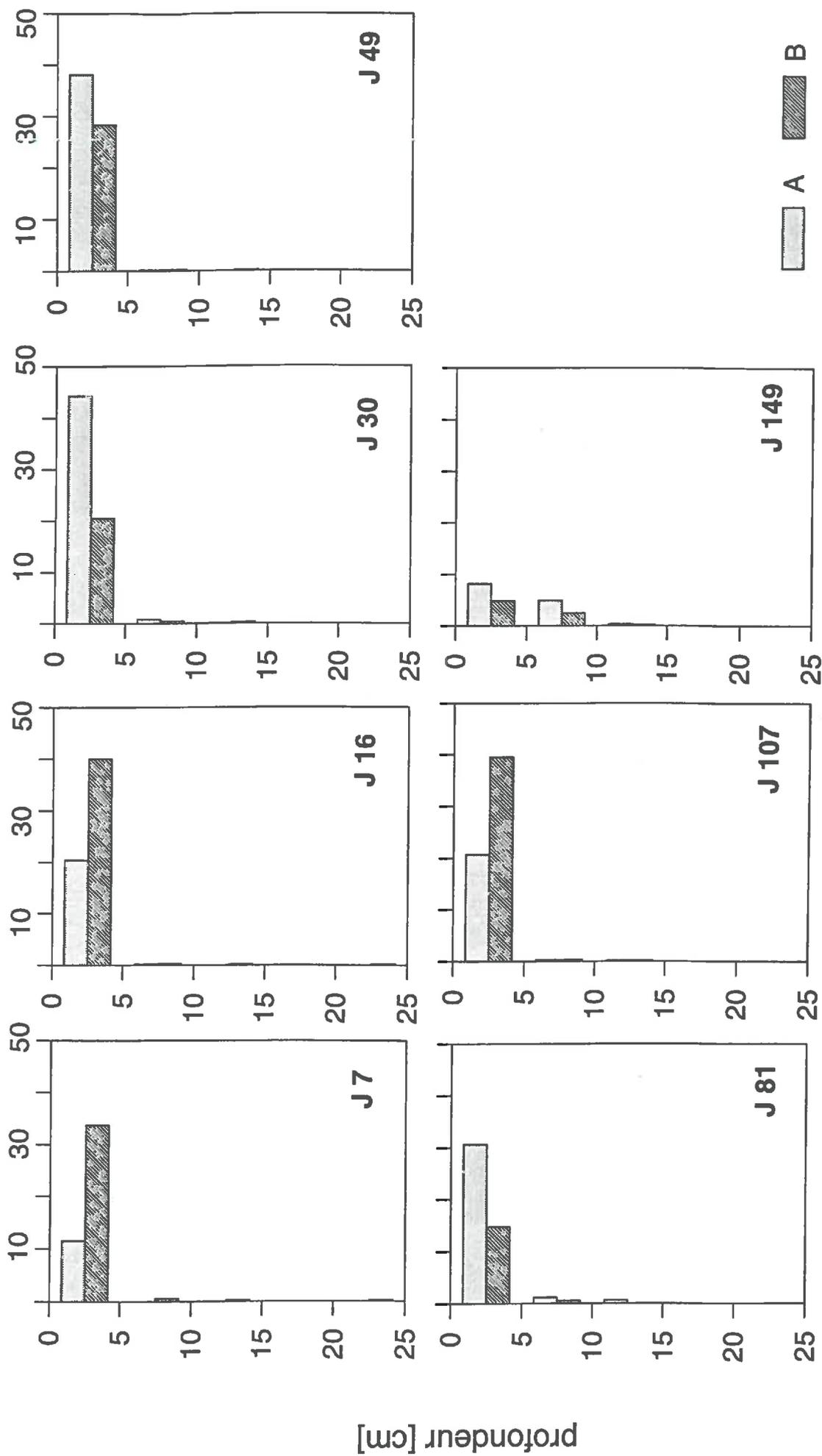


Figure 19 : Profils de distribution de la simazine dans les deux micro-lysimètres (A, B) au site de Roujan (1994)

## Conclusions de la première partie

Le premier objectif de ce travail consistait à obtenir des jeux de données pour la simulation du comportement d'herbicides avec différents modèles. Dans cet objectif, plusieurs conclusions peuvent être tirées des travaux expérimentaux de laboratoire et de terrain.

L'étude de l'adsorption et de la désorption de quatre herbicides par les trois sols nous a permis d'établir un classement en fonction de la capacité d'adsorption des sols. Par ordre d'adsorption croissante on obtient - tous sols confondus: sulcotrione < atrazine < simazine < diuron. Si l'on compare la capacité d'adsorption des sols exprimée par les valeurs de  $K_f$ , des valeurs similaires pour l'atrazine sont obtenues dans les trois sols. Sauf pour la sulcotrione, dont la faible adsorption n'a pas permis de déterminer les isothermes de désorption, la désorption des trois autres herbicides est caractérisée par un effet d'hystérésis. Les quantités irréversiblement adsorbées, calculées avec le modèle de Freundlich modifié, représentent entre 23 et 27 % de la quantité initialement adsorbée pour l'atrazine et la simazine et 9 % pour le diuron.

L'étude de la dégradation dans des conditions d'incubation différentes nous a permis de calculer des durées de demi-vie de dégradation ( $t_{1/2}$ ) avec le modèle du 1er ordre. Elles nous serviront dans la deuxième partie de ce mémoire au calcul des paramètres décrivant les relations  $t_{1/2} = f$  (température),  $t_{1/2} = f$  (teneur en eau). L'hypothèse du modèle du 1er ordre a été testée avec le programme d'ajustement de Timme et al. (1986), et elle a été confirmée pour 69 % des cinétiques de dégradation étudiées. Dans les autres cas, le modèle du 1er ordre n'a été ajusté que sur la première partie de la cinétique.

Les durées de demi-vie obtenues varient de 6 à 44 jours pour l'atrazine, de 1 à 8 jours pour la sulcotrione, de 3 à 50 jours pour la simazine et de 6 à 21 jours pour le diuron. Dans les conditions d'incubation favorables (28 °C, teneur en eau de 90 % C.R.) la dégradation de l'atrazine est semblable dans les trois sols. Par contre, dans des conditions d'incubation moins favorables (15 °C, 50 % C.R.), la dégradation est plus rapide dans le sol de Grignon que dans les sols du Mont St-Michel et de Roujan.

Dans le sol de Roujan, nous avons observé une variabilité des cinétiques de dégradation en fonction des conditions climatiques de terrain avant le prélèvement du sol pour les incubations. En 1993, l'effet de la température était plus prononcé sur la dégradation de l'atrazine. En 1994, l'effet de la teneur en eau était plus prononcé sur la dégradation de la simazine et du diuron. Les sols ont été prélevés à la même période de l'année. Même si la nature des molécules est différente, nous avons relié ce résultat aux conditions climatiques du site de Roujan, marquées

par une longue période sèche avant le prélèvement du sol en 1994.

Parallèlement à l'étude de laboratoire, des expérimentations de plein champ nous ont permis de suivre le mouvement du bromure dans le sol sous l'action de la circulation de l'eau et d'obtenir des cinétiques de dissipation d'herbicides ainsi que des profils de distribution de solutés sur une profondeur de 30 cm. Les mesures de concentration du bromure ont mis en évidence des mouvements ascendants de l'eau dans le sol de Grignon en 1993, du Mont St-Michel en 1994, et la disparition quasiment complète de la quantité de bromure appliquée de la couche 0-30 cm à la fin de l'expérience sur les deux sites. Pour le site de Roujan, le maximum de concentration se situe entre 15 et 20 cm de profondeur à la fin de l'expérience (octobre). Les bilans de bromure que nous avons tentés de réaliser à différentes dates de prélèvement sont de moins en moins complets au cours du temps. La résine anionique disposée au fond des micro-lysimètres ne permet pas d'obtenir des bilans complets, une partie du bromure n'ayant pas été retenue.

L'utilisation des micro-lysimètres est comparée à l'approche classique d'échantillons moyens. Pour la description de l'allure de la cinétique de dissipation, les deux méthodes donnent des résultats similaires. La variabilité des teneurs résiduelles d'atrazine au champ, déterminée à l'échelle de la parcelle (0,2 -0,5 ha) correspond à la variabilité d'application, qui est en moyenne de 18 %.

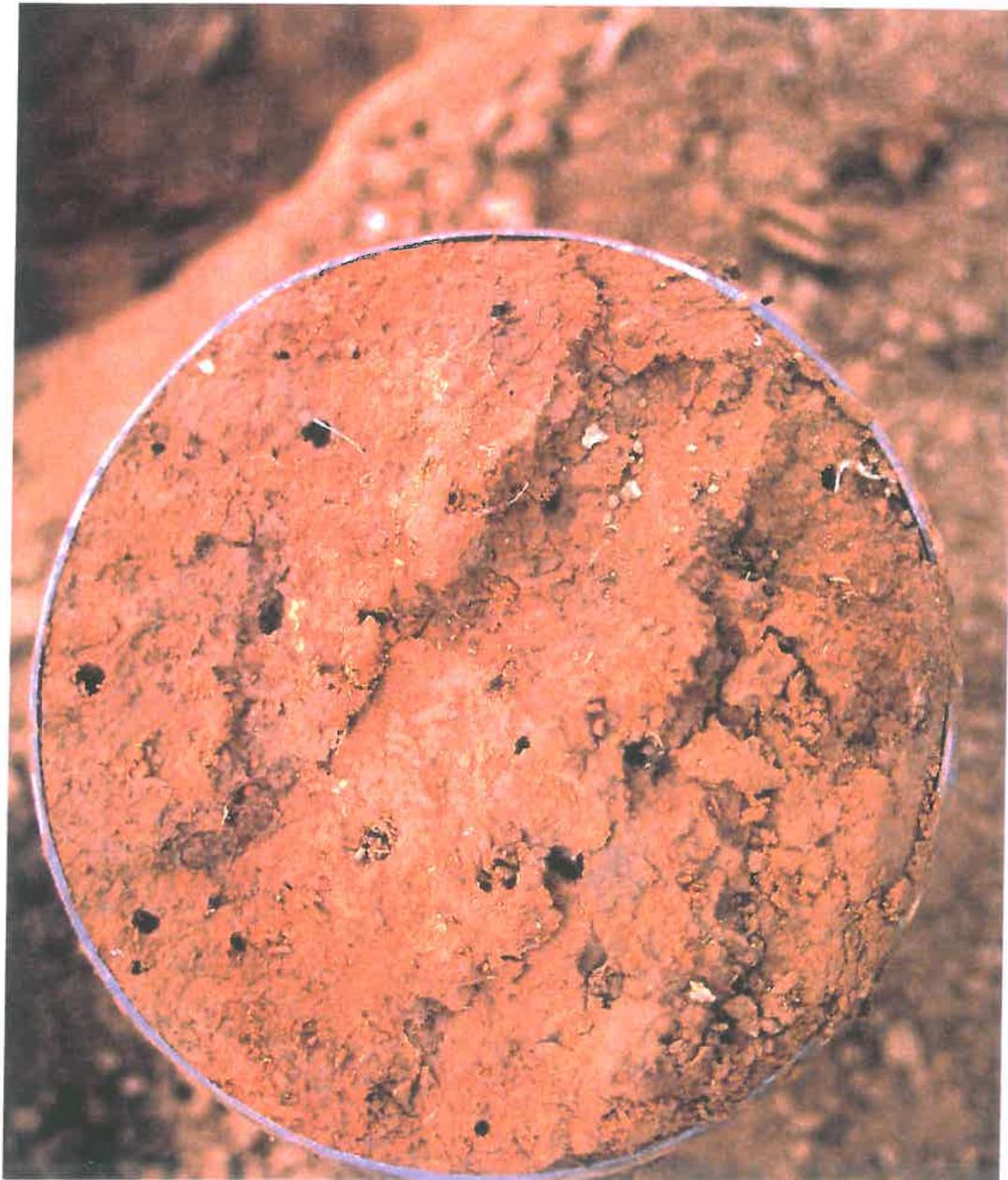
Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine observées sur les trois sites pendant les deux années d'étude varient de 10 à 30 jours. En 1993, on obtient le classement dans l'ordre des demi-vie croissantes : Roujan < Mont St-Michel < Grignon. En 1994, la durée de demi-vie de dissipation de l'atrazine au site du Mont St-Michel est inférieure aux sites de Grignon et de Roujan. Les valeurs de durée de demi-vie de dissipation de l'atrazine sont inférieures aux valeurs citées habituellement dans la littérature (60 jours). Cependant, nous avons recensé plus d'une dizaine d'études rapportant des durées de demi-vies plus petites. Comparée à l'atrazine, les durées de demi-vie de la sulcotrione sont extrêmement petites (6 jours au site de Grignon et 2 jours au site du Mont St-Michel), mais elles sont en accord avec les valeurs communiquées par le fabricant (ZENECA, 1994).

En ce qui concerne l'atrazine, on observe un décalage entre les résultats obtenus au laboratoire et en plein champ. En conditions contrôlées de laboratoire, la dégradation de l'atrazine est plus rapide dans le sol de Grignon. Au contraire en conditions de plein champ, la dissipation la plus rapide est observée dans le sol du Mont St-Michel. Ainsi des spécificités climatiques naturelles

doivent provoquer des différences qui n'étaient pas prévisibles à partir des résultats de laboratoire.

La caractérisation du devenir des herbicides en conditions de plein champ reste limitée en raison des moyens mis en oeuvre. Par exemple, la mise en évidence des traces d'herbicide en profondeur est limitée par la technique utilisée pour le dosage. Une étude plus poussée des transferts d'herbicides aurait nécessité l'échantillonnage de la solution du sol ou de lixiviats et un plan d'échantillonnage relatif aux événements pluvieux. Les profils de distribution d'herbicides dans la couche 0-30 cm ont mis en évidence que la majorité de la quantité apportée reste toujours dans les 10 premiers cm du sol. Conformément à ce qui a été fréquemment observé, des traces peuvent être entraînées au-delà de 10 cm en fonction des pluies, mais ces quantités ne représentent pas plus de 2 % de la quantité initialement appliquée.

Dans la plupart des cas, la dégradation est le facteur déterminant la disparition d'un pesticide dans le sol et conduit à des teneurs résiduelles faibles à la fin de la saison culturale. Sous ces conditions, l'entraînement de résidus pesticides en profondeur et vers les eaux souterraines est influencé par la coïncidence des pluies au moment ou peu après l'application. Dans le cas du site de Roujan, le climat méditerranéen empêche la dégradation complète pendant l'été en 1994. Ainsi des teneurs résiduelles d'atrazine, de simazine et de diuron comprises entre 10 et 30 % de la quantité initialement appliquée sont présentes dans le sol durant tout l'été et prolongent le risque d'entraînement en profondeur ou vers les eaux de surface.



*Base du micro-lysimètre - sol de Grignon*

Deuxième partie:

Simulation du devenir d'herbicides  
dans les sols

## I. Introduction

On dispose aujourd'hui d'un grand nombre de modèles numériques qui décrivent le devenir d'un produit chimique dans l'environnement. Ils diffèrent par leur complexité et le nombre de phénomènes pris en compte. Certains décrivent seulement les transferts vers les nappes d'eau souterraines, d'autres peuvent aussi décrire les transferts à la surface du sol vers les eaux superficielles. Ces derniers ne seront pas envisagés dans le cadre de ce travail. Nous nous sommes limités aux modèles décrivant le devenir des herbicides dans la zone non saturée de la couverture pédologique. Des schémas de classement de ces modèles selon leur utilisation (recherche, évaluation, gestion ou enseignement) ont été proposés par certains auteurs (Addiscott et Wagenet, 1985; Wagenet et Rao, 1990). Cependant, cette distinction présente peu d'intérêt car tous les modèles peuvent être utilisés dans un but ou un autre pour autant que leurs conditions d'application soient respectées, leurs limites prises en compte et leur usage adapté aux problèmes à résoudre (Calvet, 1993).

Dans la catégorie des modèles numériques décrivant le devenir d'un pesticide dans la zone non-saturée du sol, nous avons choisi quatre modèles parmi les plus couramment utilisés : LEACHP version 3.1, PRZM version 2.0, VARLEACH version 2.0 et CMLS version 94. Ils ont été choisis pour leur niveau de complexité différente, ce qui est indiqué par leur nombre de paramètres d'entrée (tableau 21).

**Tableau 21** : Nombre de paramètres d'entrée des modèles

LEACHP	PRZM	VARLEACH	CMLS
74	54	30	21

Tous les modèles se limitent à des milieux possédant un espace poral unimodal. Les effets des fissures, des canalicules biologiques et, d'une façon générale, de tous les court-circuits hydrodynamiques ne sont pas pris en compte. Le contenu phénoménologique des modèles numériques est schématiquement le même. Ils sont tous basés sur le couplage entre des phénomènes de transport en phase liquide ou en phase gazeuse et des échanges avec des sources et des puits représentés par les phénomènes de rétention, d'absorption par la plante et les transformations chimiques et biologiques.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les principales caractéristiques des quatre modèles, de souligner les difficultés rencontrées lors de leur utilisation et d'évaluer dans une approche progressive leurs capacités à prévoir le devenir d'un herbicide dans le sol en s'appuyant sur des observations expérimentales, effectuées dans plusieurs situations pédo-climatiques.

## II

### Matériel et méthodes



*Application d'herbicides au pulvérisateur*

## 1. Brève description et comparaison des modèles numériques utilisés dans cette étude

**LEACHM** version 3.1 (Hutson et Wagenet, 1992) :

**LEACHM** (Leaching Estimation and Chemistry Model) est un modèle modulaire qui a été développé en 1987 à l'université de Cornell (Etats-Unis). Le modèle décrit le mouvement de l'eau et de solutés, la transformation et l'absorption par la plante, ainsi que les réactions chimiques dans la zone non-saturée du sol jusqu'à une profondeur d'environ deux mètres. Il permet de décrire quantitativement le transfert de l'eau et de solutés de façon assez complexe car il a été conçu pour des besoins de recherche. Le nombre de paramètres d'entrée requis par le modèle est élevé. Le système modulaire permet de concevoir, à partir de différentes sous-unités du programme cinq versions du modèle qui décrivent le devenir de l'azote (**LEACHN**), de pesticides (**LEACHP**), d'ions inorganiques (**LEACHC**), la dynamique de populations microbiologiques (**LEACHB**) ou le transfert de l'eau (**LEACHW**). Le modèle a été proposé pour simuler des profils de distribution d'eau et de solutés au niveau d'une parcelle ou des expériences dans des colonnes en laboratoire.

**PRZM** version 2.0 (Mullins et al., 1992) :

**PRZM** (Pesticide Root Zone Model) est un modèle à compartiments développé en 1985 par l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis (US-EPA). Il décrit le transfert de produits chimiques dans la zone racinaire du sol et directement en dessous. Il a été développé pour évaluer le risque de contamination des nappes souterraines par les pesticides et il est recommandé par le US-EPA pour l'estimation de risques demandée dans les dossiers d'homologation de pesticides aux Etats-Unis. Le nombre de ses paramètres d'entrée est élevé et son fichier d'entrée est particulièrement peu convivial. Cependant, dans la notice de PRZM les valeurs de certains paramètres d'entrée sont proposées, mais elles sont en général adaptées aux conditions pédo-climatiques des Etats-Unis.

**VARLEACH** version 2.0 (Walker, 1987)

En 1974, Walker a développé en Angleterre le modèle **PERSIST** décrivant la persistance de pesticides dans l'horizon de surface du sol en fonction de la température et de la teneur en eau. Le modèle a été complété (Nicholls et al., 1982 a) par une partie prenant en compte les transferts d'eau et de solutés. Cette partie a été dérivée d'un modèle d'Addiscott (1977) décrivant les transferts de nitrates. Le modèle s'appelait **CALF** (CALculates Flow). Après l'introduction d'autres modifications, comme la variation de l'adsorption avec le temps (Walker, 1987) et la variation des coefficients d'adsorption et de vitesse de dégradation avec la profondeur (Walker

et Welch, 1989a), le modèle a été renommé VARLEACH (Walker et Hollis, 1994). VARLEACH est facile à utiliser, les paramètres d'entrée étant peu nombreux. Le profil pédologique peut être simulé jusqu'à une profondeur de 1,2 m.

**CMLS version 1994 (Nofziger et Hornsby, 1994)**

CMLS (Chemical Movement in Layered Soils) a été développé en 1985 à l'Université de Stillwater (Etats Unis) pour décrire le transfert de produits chimiques dans un sol homogène. Il a été proposé comme un outil d'aide à la décision d'application de produits pesticides (Nofziger et Hornsby, 1987). Le profil pédologique est décrit à l'aide de plusieurs horizons (vingt au maximum). Le nombre de paramètres d'entrée est faible, mais ces paramètres peuvent être variables avec la profondeur. En 1994, le programme a été entièrement réécrit pour rendre son utilisation encore plus conviviale, pour améliorer les sorties graphiques et pour incorporer un générateur de données climatiques. Le tableau 22 donne une vue générale sur les modèles utilisés dans ce travail et indique la manière dont les processus les plus importants sont pris en compte. On dénombre trois ensembles de phénomènes, les phénomènes de transport, de rétention et de transformation. Pour le transport de l'eau, un modèle à réservoirs est utilisé sauf pour le modèle LEACHP qui décrit les transferts de façon plus complexe (résolution de l'équation de Richards). Le transport de solutés est décrit par convection et dispersion (LEACHP, PRZM). Pour des raisons de comparabilité, le modèle PRZM a été utilisé sans l'option d'érosion. Tous les modèles décrivent l'adsorption comme un processus linéaire et instantané. En option, l'équation de Freundlich ou un modèle à deux compartiments peuvent être utilisés dans le modèle LEACHP. VARLEACH propose une équation empirique qui permet de faire varier l'adsorption avec le temps (selon une fonction en  $\sqrt{t}$ ). La dégradation des produits chimiques est décrite globalement par une cinétique d'ordre un. LEACHP et VARLEACH tiennent compte des effets de la température et de la teneur en eau sur la vitesse de dégradation.

Les paragraphes suivants décrivent les principales équations liées aux phénomènes de transport de l'eau, de rétention et de transformation. Cependant une bonne compréhension de certains modèles est difficile à obtenir, car les notices fournies avec les modèles sont plus ou moins complètes. Ainsi, seule l'analyse détaillée du code du programme peut elle fournir une vision complète de la modélisation utilisée.

Tableau 22 : Comparaison des modèles mathématiques

	LEACHP 3.1 Hutson et Wagenet (1992)	PRZM 2.0 Mullins et al. (1992)	VARLEACH 2.0 Walker (1987)	CMLS 94 Nofziger et Hornsby (1994)
transport de l'eau relation $h(\theta)$ *	équation de Richards estimée par équations de régression ou décrite par l'équation de Campbell	modèle à réservoirs teneurs en eau à -33 et -1500 kPa	modèle à réservoirs teneurs en eau à -5 et -200 kPa	modèle à réservoirs teneurs en eau à -10 et -1500 kPa
conductivité hydraulique	oui	non	non	non
flux ascendants	oui	non	oui	non
transport de solutés	équation de convection dispersion	convection et dispersion	convection	convection
érosion	non	oui	non	non
plantes	oui	oui	non	oui
pesticides				
sorption	linéaire ou non-linéaire	linéaire	linéaire et f (temps)	linéaire
dégradation	équation d'ordre un f (température, eau)	équation d'ordre un	équation d'ordre un f (température, eau)	équation d'ordre un
volatilisation	oui	oui	non	non
simulation avant date d'application	oui	oui	non	non

\* relation entre le potentiel matriciel et la teneur en eau du sol

(d'après Calvet, 1994)

### 1.1. Transport de l'eau

Pour les modèles PRZM, VARLEACH et CMLS, chaque couche de sol est assimilée à un réservoir. Pour PRZM et CMLS, l'écoulement de l'eau se fait par un effet piston, quand la quantité d'eau de la couche dépasse la capacité de rétention de l'eau au champ. La capacité de rétention de l'eau au champ correspond selon le modèle à la teneur en eau correspondant à un potentiel matriciel de -33 ou -10 kPa pour PRZM et CMLS, respectivement. La teneur en eau minimale d'une couche de sol correspond au point de flétrissement permanent (teneur en eau à -1500 kPa). Seuls les écoulements verticaux descendants sont décrits.

Pour le modèle VARLEACH, l'eau s'écoule d'une couche à la suivante si la teneur en eau de la couche dépasse la capacité de rétention de l'eau au champ (teneur en eau à -5 kPa). Un simple équilibrage des teneurs en eau entre les couches permet de décrire les écoulements d'eau verticaux ascendants et descendants. L'espace poral est divisé en deux parties, l'une contenant l'eau mobile, l'autre l'eau immobile; la distinction entre les deux parties est basée sur la teneur en eau à -200 kPa (Nicholls et al., 1982 a). Le mouvement du soluté n'est associé qu'à la phase d'eau mobile.

Pour le modèle LEACHP, le transport de l'eau est décrit par l'équation de Richards. L'équation est résolue par une méthode aux différences finies. Elle nécessite la connaissance du potentiel matriciel en fonction de la teneur en eau (relation  $h(\theta)$ ) et de la relation entre la conductivité hydraulique et le potentiel matriciel ( $K(h)$ ). Si on dispose de courbes de rétention déterminées expérimentalement, la fonction de Campbell (1974) est ajustée à la courbe de rétention :

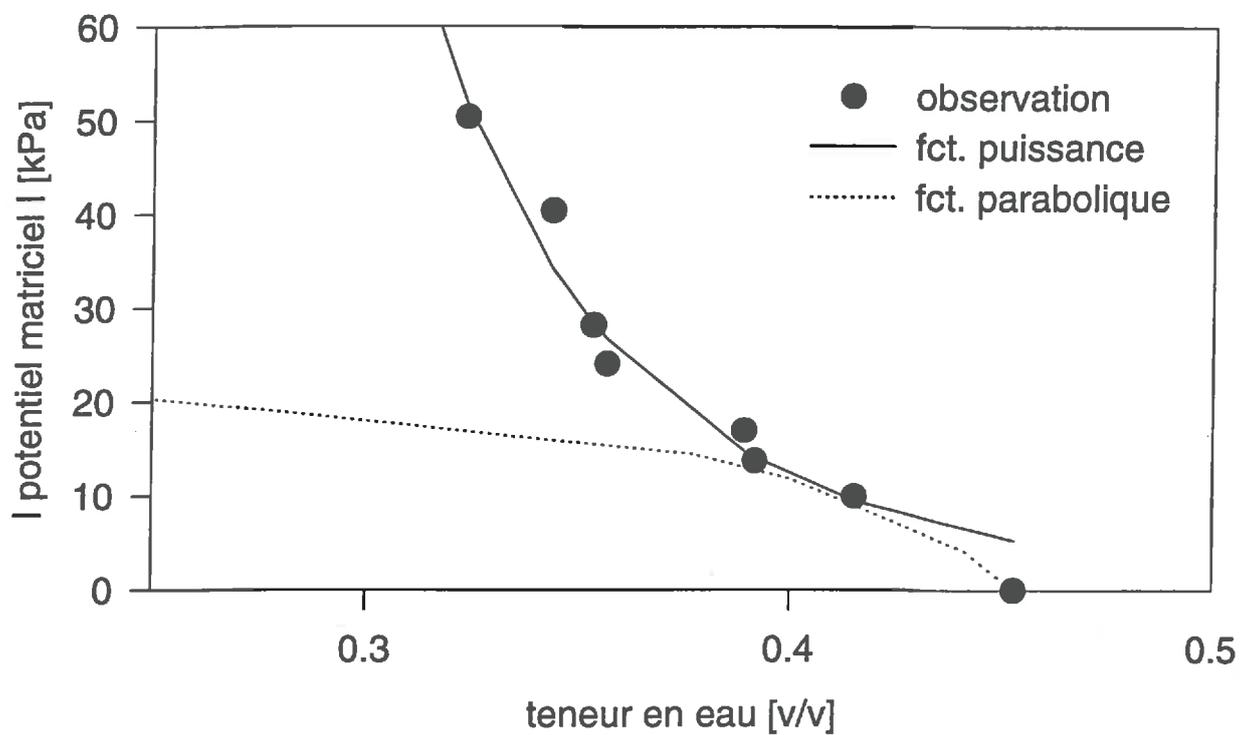
$$h = a (\theta/\theta_s)^{-b} \quad (7)$$

où  $h$  est le potentiel matriciel [kPa],  $\theta_s$  la teneur en eau volumique à saturation [ $v v^{-1}$ ],  $a$  et  $b$  des constantes. Pour un meilleur ajustement au voisinage de la saturation en eau, l'équation a été ultérieurement modifiée par Hutson et Cass (1987) en introduisant un deuxième terme parabolique donné par:

$$h = a (1 - \theta/\theta_s)^{1/2} (\theta_c/\theta_s)^{-b} (1 - \theta_c/\theta_s)^{-1/2} \quad (8)$$

le point  $(h_c/\theta_c)$  est le point commun à la courbe décrivant la fonction puissance et à la courbe parabolique.

La figure 20 montre l'ajustement à l'aide de ces deux fonctions pour le sol de Roujan.



**Figure 20 :** Ajustement de l'équation de Campbell modifiée à la courbe expérimentale de rétention de l'eau par le sol de Roujan

De l'équation (7) Campbell (1974) a dérivé une expression de la conductivité hydraulique donnée par :

$$K(\theta) = K_s (\theta/\theta_s)^{2b+3} \quad (9)$$

où  $K(\theta)$  est la conductivité hydraulique à la teneur en eau  $\theta$ , et  $K_s$ , la conductivité hydraulique à la saturation en eau. Pour appliquer l'équation 9, il est nécessaire de connaître une valeur de  $K$  à un potentiel matriciel donné. Le potentiel matriciel minimal doit être également précisé, sa valeur par défaut étant de -1500 kPa. L'eau est ainsi supposé immobile pour les valeurs du potentiel matriciel inférieures à cette valeur.

Si l'on ne dispose pas de courbes de rétention déterminées expérimentalement, la relation  $h(\theta)$  peut être estimée à partir de la composition granulométrique, la masse volumique apparente et la teneur en carbone organique du sol, à l'aide de fonctions de pédotransfert. Cinq fonctions différentes sont proposées dans le programme pour effectuer cette estimation.

Dans LEACHP, la définition des conditions aux limites permet de décrire différentes situations: drainage libre, nappe fixe ou nappe mobile. Ce modèle décrit les écoulements verticaux ascendants et descendants.

## 1.2. L'évapotranspiration

Dans le programme LEACHP, l'évaporation en bac ( $E_{bac}$ ) hebdomadaire (paramètre d'entrée) est d'abord transformée en évapotranspiration potentielle journalière ( $ETP(j)$ ) [ $mm\ j^{-1}$ ] selon la formule (10) à l'aide du facteur  $fbac$  (coefficient de passage entre  $E_{bac}$  et l' $ETP$ ), qui est également un paramètre d'entrée.

$$ETP(j) = (fbac \times E_{bac}) / 7 \quad (10)$$

Puis, on suppose que l'évapotranspiration potentielle journalière est égale à la somme de la transpiration de la plante ( $TR$ ) [ $mm\ j^{-1}$ ] et de l'évaporation du sol ( $E$ ) [ $mm\ j^{-1}$ ] :

$$ETP(j) = TR(j) + E(j) \quad (11)$$

$TR(j)$  est estimée à partir de  $ETP(j)$  à l'aide du facteur  $fcrop$  (fraction de surface du sol couvert par la végétation), qui est aussi un paramètre d'entrée du modèle :

$$TR(j) = ETP(j) \times fcrop \quad (12)$$

LEACHP suppose que l'évapotranspiration potentielle varie en fonction du temps de manière

sinusoïdale au cours de la journée. La journée étant divisée en dix pas de temps, l'évapotranspiration commence à 0,3 jour (7,12 heures) et dure 12 heures jusqu'à 0,8 jour (19,12 heures). Le prélèvement de l'eau correspondant à l'évapotranspiration est effectué à partir de la première couche du sol dans des limites imposées par le modèle (Hutson et Wagenet, 1992).

Le modèle PRZM nécessite la connaissance des valeurs journalières de l'évaporation en bac. De même que dans LEACHP, elles sont transformées en évapotranspiration potentielle à l'aide du coefficient fbac. L'évapotranspiration est alors divisée en trois parties correspondant à l'évaporation du sol, à la transpiration de la plante et à l'eau restant sur la surface du feuillage. En effet, le modèle tient compte de l'interception de l'eau par le couvert végétal. La demande évaporatoire est extraite couche par couche, de façon à ce que la quantité d'eau disponible ne soit pas dépassée, et que la teneur en eau minimale d'une couche (teneur en eau au point de flétrissement permanent) soit respectée.

Le modèle VARLEACH réduit l'évaporation journalière en bac (paramètre d'entrée) d'un facteur E2 pour obtenir l'évapotranspiration. E2 est donné par :

$$E2 = 1 / (1 + (-16.1 + 1.36 \log h)) \quad (13)$$

où h est le potentiel matriciel. La fonction 13 a été déterminée par comparaison aux valeurs observées (Nicholls et al., 1982a). La demande évaporatoire est extraite seulement du premier cm du sol. Pour des raisons de calcul, l'évapotranspiration ne se fait que pendant la deuxième partie de la journée (Walker, 1987).

Pour le modèle CMLS, l'évapotranspiration potentielle (journalière) est un paramètre d'entrée. La demande évaporatoire est divisée par le nombre de couches et extraite de manière égale de chaque couche de la zone racinaire en respectant la teneur en eau minimale donnée par la teneur en eau au point de flétrissement permanent. On suppose que la demande en eau correspond toujours à une quantité disponible.

### 1.3. L'adsorption et la désorption des pesticides

Tous les modèles utilisés supposent, que l'adsorption d'un produit chimique sur le sol est linéaire, réversible et instantanée. Les modèles CMLS, PRZM et VARLEACH utilisent un coefficient d'adsorption normalisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol (équation 3). Seul le modèle LEACHP permet de choisir entre trois options : l'utilisation d'une isotherme linéaire, une isotherme linéaire à deux sites d'adsorption (van Genuchten et Wagenet, 1989) ou

une isotherme non-linéaire selon l'équation de Freundlich (1) où le paramètre  $K_f$  est également normalisé par rapport à la teneur en carbone organique.

Un autre phénomène à prendre en compte est la variation du coefficient d'adsorption avec le temps. L'augmentation de la rétention avec le temps est probablement due à des effets de diffusion (Walker, 1987) ou à l'incorporation des molécules dans la matière organique (Barriuso et al., 1992), mais le phénomène n'est pas complètement compris. Dans le modèle VARLEACH, Walker (1987) a introduit une équation empirique (14) qui décrit la variation du coefficient de partage  $K_d$  [ $\text{ml g}^{-1}$ ] en fonction du temps ( $t$ ):

$$K_d(t) = K_1 + K_2 \sqrt{t} \quad (14)$$

où  $K_1$  est égal à  $K_d$  au jour 1 et  $K_2$  est le coefficient d'augmentation de  $K_d$  à partir du jour 2. En l'absence de valeurs expérimentales, Walker (1987) a proposé d'estimer  $K_2$  par la relation :

$$K_2 = 0,1 \cdot K_d \quad (15)$$

L'augmentation de  $K_d$  avec le temps s'applique aux 5 premiers cm du sol dans le modèle VARLEACH.

#### 1.4. Dégradation des pesticides

Dans tous les modèles, la transformation des produits chimiques est globalement décrite par une cinétique d'ordre un (équation 3). Si pour les modèles CMLS et VARLEACH cette transformation s'applique à la totalité du produit restant dans le sol, les modèles LEACHP et PRZM permettent l'utilisation de différents coefficients, soit pour individualiser les compartiments (phases liquide, solide ou gazeuse), soit pour distinguer une dégradation biologique d'une dégradation abiotique.

Les modèles VARLEACH et LEACHP permettent de tenir compte de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation.

Dans le modèle VARLEACH, la dépendance de la durée de demi-vie de disparition ( $t_{1/2}$ ) à l'égard de la température est décrite par l'équation d'Arrhénius :

$$t_{1/2} = A \cdot \exp(E_a/R \cdot T_a) \quad (16)$$

où  $A$  est une constante,  $E_a$  [ $\text{J mol}^{-1}$ ] l'énergie d'activation de la réaction,  $R = 8,132$  [ $\text{J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ] la constante des gaz parfaits et  $T_a$  [ $^\circ\text{K}$ ] la température thermodynamique.

Une équation empirique (17) décrit par ailleurs l'influence de la teneur en eau du sol sur la vitesse de dégradation (Walker, 1974) :

$$t_{1/2} = A \cdot w^{-B} \quad (17)$$

où A et B sont des constantes et w [g g<sup>-1</sup>] la teneur en eau pondérale.

A, B et Ea sont déterminées à partir des cinétiques de dégradation obtenues au laboratoire. En l'absence de valeurs expérimentales, le modèle VARLEACH calcule la valeur de A à partir d'une valeur de durée de demi-vie entrée dans le modèle et il utilise des valeurs par défaut pour B et Ea, calculées par Gottesbüren (1991). Les équations (16) et (17) sont supposées valables quelles que soient la température et la teneur en eau du sol.

Dans le modèle LEACHP, l'effet de la température est décrit à l'aide d'un facteur Tcf, défini par la relation :

$$Tcf = Q10^{0.1(T - T_{base})} \quad (18)$$

Q10 correspond à l'augmentation de la vitesse de dégradation pour une augmentation de 10°C entre deux températures T1 et T2 (T1 < T2), T [°C] est la température du sol et Tbase [°C] est égale à T1. Le modèle requiert également l'estimation d'une température optimale et d'une température maximale qui limitent la dégradation. L'équation (18) s'applique entre 0°C et la température optimale à partir de laquelle le coefficient de vitesse de dégradation diminue pour atteindre zéro à la température maximale. Les valeurs de Q10 ont été calculées à partir des coefficients de vitesse de dégradation déterminés au laboratoire.

LEACHP décrit l'influence de la teneur en eau sur la vitesse de dégradation à l'aide d'une fonction à extremum. Le coefficient de vitesse de dégradation est multiplié par un facteur de correction traduisant l'effet de la teneur en eau. Ce facteur (Wcf) est égal à l'unité pour une zone de teneurs en eau optimales. En dehors de cette zone de teneurs en eau optimales, le facteur décroît de façon linéaire pour atteindre soit zéro à la teneur en eau minimale soit une limite donnée à la teneur en eau à saturation. Les limites proposées par défaut par les auteurs du modèle sont -1500 kPa pour la teneur en eau minimale et 0,6 pour la teneur en eau à saturation. La zone des teneurs en eau optimales par défaut est comprise entre la teneur en eau correspondant à un potentiel matriciel de -300 kPa et la teneur en eau correspondant à un milieu où la porosité remplie par l'air est de 8 %. Une telle approche est souvent utilisée pour décrire l'absorption de l'eau par les racines des plantes (Jarvis, 1989).

L'utilisation des valeurs par défaut est probablement très critiquable, mais les caractéristiques cinétiques de l'activité de la microflore dégradante ne sont pas connues pour les valeurs extrêmes de la teneur en eau.

## **2. Les données d'entrée des modèles**

Si le nombre de paramètres d'entrée est très variable d'un modèle à l'autre (voir introduction de cette partie), les modèles nécessitent cependant certains paramètres d'entrée communs relatifs au sol (teneur en carbone organique, masse volumique apparente, granulométrie), à l'herbicide (coefficients d'adsorption et de vitesse de dégradation) et au climat (température de l'air, pluie, évapotranspiration). Par ailleurs, chaque modèle possède son propre fichier d'entrées ayant des formats différents.

Pour saisir les données relatives à ce travail dans un format standard, nous avons choisi un format utilisé pour une base de données européenne, créé par Walker et al. (1995). Il en résulte des fichiers de texte (format ASCII) à partir desquels les paramètres d'entrée spécifiques à chaque modèle peuvent être obtenus. Le contenu de ces fichiers est donné dans l'annexe C. La création des fichiers d'entrée des modèles est plus ou moins difficile d'un modèle à l'autre. Le modèle VARLEACH est interactif (dialogue avec l'écran), par contre le fichier d'entrée du modèle PRZM est particulièrement mal commode à établir. Ceci nécessite une grande vigilance et demande beaucoup de temps. Il faut également noter qu'une grande prudence est nécessaire car tous les modèles n'utilisent pas les mêmes unités et parfois le même paramètre est noté avec des unités différentes dans le fichier d'entrée et dans le fichier de sortie (VARLEACH). Nous avons eu la chance de pouvoir nous servir de l'interface MARVEL (Model Attribute Relationship Validation and Entry Layout) créée en 1994 par le Soil Science and Land Research Center à Silsoe, Grande Bretagne, pour les modèles LEACHP, PRZM et VARLEACH. Cet outil facilite l'entrée des valeurs des paramètres, car on travaille sur des écrans interactifs. De plus il indique une zone de valeurs par défaut pour chaque paramètre et fournit une aide en ligne. Nous l'avons utilisé pour les simulations avec les modèles PRZM et VARLEACH. LEACHP et CMLS ont été utilisés dans leur forme standard.

### **2.1. Les données météorologiques**

Pour chaque site et chaque année, un fichier météorologique (format ASCII) a été constitué avec les données journalières relatives aux températures maximales et minimales de l'air, aux précipitations et à l'évapotranspiration potentielle calculée par la formule de Penman. Par la suite, ces fichiers ont été transformés dans le format spécifique requis par les modèles (PRZM

et LEACHP). Pour le site de Roujan, les pluies ont été corrigées à l'aide de facteurs de ruissellement déterminés par Andrieux (1995), pour obtenir les pluies efficaces, car les modèles LEACHP, VARLEACH et CMLS ne tiennent pas compte de l'érosion. A l'origine, les modèles VARLEACH, PRZM et LEACHP utilisent comme entrée l'évaporation en bac ( $E_{bac}$ ). Cette grandeur n'est pas mesurée habituellement en France et on ne dispose que de l'évapotranspiration potentielle calculée par la formule de Penman (ETP). Pour les modèles PRZM et LEACHP, ce fait n'est pas gênant car le coefficient fbac (voir équation (10)) permet la transformation de l'évaporation en bac en évapotranspiration potentielle. Pour le modèle VARLEACH, les valeurs de  $E_{bac}$  [ $mm\ j^{-1}$ ] ont été approchées en faisant l'hypothèse :

$$E_{bac} = ETP \cdot 1/fbac \quad (19)$$

La valeur de fbac est normalement comprise entre 0,6 et 0,8 (Katerji, 1995). La valeur de 1/fbac utilisée est de 1,5.

## 2.2. Les paramètres hydriques

La grandeur "capacité de rétention de l'eau" n'est pas précisément définie et différentes valeurs du potentiel matriciel lui sont associés selon les modèles (cf. 1.1.). Nous avons décidé d'utiliser toujours la valeur correspondant à un potentiel matriciel de -33 kPa. Il faut aussi noter, que tous les modèles utilisent des valeurs de teneur en eau volumique et que seul le modèle VARLEACH utilise des teneurs en eau gravimétriques comme paramètres d'entrée. Les valeurs de teneurs en eau sont regroupées dans les fichiers donnés dans l'annexe C.

A l'aide d'un programme de calcul fourni avec le modèle LEACHP, les paramètres de la relation de Campbell (équation (7)) ont été calculés pour les courbes de rétention déterminées expérimentalement. Les valeurs de a et b sont données dans le tableau 23, ainsi que les valeurs de la conductivité hydraulique à la saturation en eau.

**Tableau 23 :** Paramètres hydriques du modèle LEACHP pour les trois sols étudiés

Sols	$K_s$ ( $mm\ j^{-1}$ )	$a^2$	$b^2$
Grignon	1200	17,1	5,60
Mont St-Michel	960	3,85	3,74
Roujan	54,5	1,99	6,66

<sup>1</sup>  $K_s$  = conductivité hydraulique à saturation <sup>2</sup> paramètres de la relation de Campbell

Nous avons cependant remarqué une incohérence dans le modèle en utilisant les paramètres de Campbell. Les valeurs de la relation  $h(\theta)$ , recalculées à partir de ces paramètres correspondaient mal aux valeurs mesurées. C'est pourquoi nous avons décidé de ne pas travailler avec l'option de Campbell, mais d'utiliser une équation de régression (Rawls et Brakensiek, 1985) pour estimer la relation  $h(\theta)$  à partir de la composition granulométrique, de la masse volumique apparente et de la teneur en carbone organique.

### **2.3. Les paramètres relatifs à l'adsorption et à la dégradation**

Les valeurs des paramètres d'adsorption et de dégradation obtenus au laboratoire ont été présentées dans la première partie de ce mémoire. Des mesures effectuées notamment sur le sol de Grignon ont montré que la vitesse de sorption des herbicides étudiés est suffisamment grande pour admettre en première approximation que la sorption est instantanée. Dans ces conditions, on peut alors admettre que la dégradation concerne la totalité du pesticide, que les molécules soient en solution ou associées à la phase solide.

Pour les modèles, qui ne permettent d'entrer qu'un coefficient moyen de vitesse de dégradation (PRZM, CMLS), la valeur déterminée au laboratoire à 15 ° C et 90 % de la teneur en eau à la capacité de rétention a été choisie pour le sol de Grignon et du Mont St-Michel. Pour le climat méditerranéen (sol de Roujan), la valeur à 15 ° C et 50 % de la teneur en eau à la capacité de rétention de l'eau a été retenue. Dans un premier temps, nous avons supposé que ces conditions correspondaient aux valeurs moyennes de la température et de la teneur en eau au moment de l'application de l'herbicide en plein champ. Le problème du choix des coefficients de vitesse de dégradation est abordé dans le chapitre relatif aux résultats et à leur discussion.

Le tableau 24 donne les valeurs des paramètres A, B et  $E_a$  calculées pour le modèle VARLEACH à partir des cinétiques d'incubation obtenues au laboratoire. Comme les quatre conditions d'incubation nous ont permis d'obtenir quatre valeurs de durée de demi-vies, un couple de paramètres A et B a été calculé pour chaque température (28 et 15 ° C). Une valeur moyenne est cependant utilisée pour l'énergie d'activation ( $E_a$ ) car les couples des paramètres A et B ont été déterminés aussi bien à 15 qu'à 28°C.

La teneur en eau à la capacité de rétention de l'eau au champ et une température moyenne annuelle estimée à 11 ° C (Grignon et Mont St-Michel) et à 15 ° C (Roujan), sont les valeurs utilisées dans VARLEACH dans le cas des simulations avec les coefficients de vitesse de dégradation déduits des cinétiques de dissipation de plein champ (simulation f).

**Tableau 24 : Paramètres relatifs à la dégradation - modèle VARLEACH**

Herbicide/Sol	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )		A		B	
	90% CR	50% CR	28 °C	15 °C	28°C	15°C
<b>ATRAZINE</b>						
Grignon	48,4	41,0	52,6	60,4	0,71	0,47
Mont St-Michel	42,3	51,2	136	1008	0,92	1,31
Roujan	103	85,4	4552	1279	2,29	1,24
<b>SIMAZINE</b>						
Roujan	21,7	46,7	69008	2130000	3,5	4,6
<b>SULCOTRIONE</b>						
Grignon	46,4	55,5	23,9	132	0,94	1,22
Mont St-Michel	55,7	46,3	272	272	1,67	1,34
<b>DIURON</b>						
Roujan	41,2	23,4	395	155	1,47	0,86

Les paramètres d'entrée du modèle LEACHP sont une température de base (Tbase) de 15 °C, les valeurs de Q10 (tableau 25) et les deux coefficients de vitesse de dégradation déterminés à 15 °C (voir partie expérimentale). Les différentes conditions d'incubation au laboratoire ont permis de calculer deux valeurs de Q10, une à 50 et une à 90 % de la teneur en eau à la capacité de rétention au champ (C.R.).

**Tableau 25 : Valeurs de Q10 - modèle LEACHP**

Herbicide/Sol	Q10 (90% C.R.)	Q10 (50% C.R.)
<b>ATRAZINE</b>		
Grignon	2,10	1,87
Mont St-Michel	1,91	2,03
Roujan	5,10	3,95
<b>SIMAZINE</b>		
Roujan	1,38	2,05
<b>SULCOTRIONE</b>		
Grignon	2,00	2,36
Mont St-Michel	2,37	2,04
<b>DIURON</b>		
Roujan	1,87	1,42

#### 2.4. Les paramètres manquants

Le nombre de paramètres non directement déductibles des expériences augmente avec la complexité des modèles. Il s'agit, entre autres, des paramètres physico-chimiques (enthalpie d'évaporation, coefficients de diffusion dans l'eau et dans l'air), des variations des paramètres avec la profondeur (sorption, dégradation), de pas de temps et d'espace (profondeur).

Pour la plupart des paramètres physico-chimiques, nous avons utilisé les valeurs par défaut données par les auteurs des modèles. L'estimation de la variation des paramètres avec la profondeur, le choix du pas de temps et le découpage du profil pédologique en différentes couches sont difficiles à déterminer. Dans le cadre d'un projet européen nous avons participé à une étude comparative qui demandait à cinq laboratoires différents d'effectuer des simulations avec LEACHP, PRZM et VARLEACH en utilisant le même jeu de données et en laissant à chacun le libre choix des valeurs des paramètres non-mesurés. La variabilité des résultats des simulations s'est révélée être du même ordre de grandeur que la variabilité des observations de terrain. Un article sur les résultats obtenus est à paraître (Brown et al., 1996). Pour permettre de mieux reproduire les simulations effectuées dans le cadre de ce travail, une liste regroupant les paramètres à estimer est donnée dans le tableau 26. Les valeurs des paramètres sont soit des valeurs par défaut proposées par les auteurs des modèles, soit des valeurs estimées à partir des caractéristiques du milieu (température initiale, teneur en eau initiale).

**Tableau 26 : Paramètres d'entrée à estimer et valeurs utilisées pour les quatre modèles**

**LEACHP :**

- Valeur maximum du pas de temps (jour) : 0,05
- Flux d'eau maximum correspondant à un pas de temps : 0,010
- Profondeur du profil (mm) : 300
- Epaisseur des segments (mm) : 12,5
- Conditions à la limite inférieure : drainage libre
- Teneur en eau initiale : capacité de rétention en eau au champ
- Température initiale du sol (°C) : 10
- Valeur de la conductivité hydraulique utilisée pour ajuster la fonction  $k(h)$  :  $K_s$
- Dispersivité (mm) : 2
- Paramètre "d'interaction entre pores" : 1
- Racines : système racinaire en croissance
- Potentiel matriciel du point de flétrissement des racines (kPa) : 1500
- Potentiel matriciel minimum des racines (kPa) : 3000
- Rapport maximum entre les transpirations réelle et potentielle : 1,1
- Résistance racinaire : 1,05
- Profondeur relative des racines : 1
- Fraction de la surface du sol couverte par la végétation : 1
- Coefficient de conversion entre l'évaporation en bac et l'ETP : 1
- Prélèvement du pesticide par les plantes : non
- Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau ( $\text{mm}^2 \text{ jour}^{-1}$ ) : 120
- Coefficient a de l'équation de Bresler : 0,001
- Coefficient b de l'équation de Bresler : 10
- Coefficient de diffusion moléculaire dans l'air ( $\text{mm}^2 \text{ jour}^{-1}$ ) : 120
- Coefficient d'accroissement du coefficient de diffusion moléculaire dans l'air : 0,1400 E +06
- Coefficient de vitesse de transformation : s'applique à la totalité du pesticide contenu dans le sol
- Effets de la température sur la transformation : oui
- valeur de  $Q_{10}$  : voir tableau 25
- Température de base pour la transformation (°C) : 15
- Température optimale pour la transformation (°C) : 35
- Température maximale pour la transformation (°C) : 50
- Porosité remplie par l'air : 0,08
- Limite inférieure du domaine des teneurs en eau optimales (kPa) : -300
- Potentiel matriciel minimum pour la transformation (kPa) : -1500
- Coefficient de réduction de la vitesse de transformation dans le sol saturé en eau : 0,6
- Transport de l'eau : équation de Richards

Tableau 26 : - suite -

**PRZM :**

Epaisseur des compartiments : 1,0

Nombre de compartiments : 30

Erosion : non

Méthode des caractéristiques : non

Simulation de la température du sol : non

Conductivité thermique du sol : non

Biodégradation : non

Test des conditions idéales des teneurs en eau du sol : non

Coefficient de conversion entre l'évaporation en bac et l'ETP : 1

Coefficient de transformation de la neige en pluie : 0

Simulation avant l'émergence de la culture : oui

- Profondeur minimum d'extraction de la demande évaporatoire (cm) : 15

Prélèvement du pesticide par les plantes : non

Conditions de surface du sol : jachère

Drainage : drainage libre

- Coefficient d'érosion pour le sol nu : 86

Facteur du travail du sol : 0,6

Interception de l'eau par le couvert végétal (cm) : 0,25

Profondeur racinaire (cm) : 30

Couverture du sol : 100 %

Hauteur de la plante (cm) : 220

Conditions de surface du sol : 3

- Coefficient de diffusion dans l'air ( $\text{cm}^2 \text{ jour}^{-1}$ ) : 4350
- Enthalpie d'évaporation ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) : 20

**VARLEACH :**

Changement de valeurs des paramètres avec la profondeur : non

- Augmentation de l'adsorption en fonction du temps : 0,1 · Kd

Teneur en eau initiale du sol : mesurée

**CMLS :**

-----

• = valeur par défaut

## 2.5. La dispersion hydrodynamique

Le phénomène physique de dispersion hydrodynamique n'est explicitement introduit que dans les modèles PRZM et LEACHP. Dans ce dernier, la dispersivité est le paramètre d'entrée utilisé pour le calcul du coefficient de dispersion hydrodynamique nécessaire à la résolution de l'équation correspondant au transport des solutés. La dispersion numérique, qui est très dépendant du découpage du profil pédologique, est diversement traitée selon les modèles.

Dans le modèle LEACHP, le pas de temps utilisé est déterminé en fonction du pas d'espace (épaisseur de segments) pour minimiser la dispersion numérique. En revanche, celle-ci n'est pas nécessairement corrigée dans le modèle PRZM, selon la version utilisée. Elle n'est pas du tout corrigée dans les modèles VARLEACH et CMLS où le pas d'espace est prédéfinie par les auteurs. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que ces modèles surestiment le transport en profondeur.

## 3. Les sorties

Les résultats des simulations sont contenus dans des fichiers de sortie en format ASCII. Ils contiennent, pour la plupart, les valeurs des quantités totales de produits restantes et les quantités en phase liquide en fonction de la profondeur et du temps. Certains établissent un bilan d'eau ou/et de solutés pour une date choisie (LEACHP, VARLEACH). Les sorties du modèle CMLS sont différentes des autres modèles, car CMLS suppose que la totalité du soluté est contenue dans une couche infiniment petite. Il n'est donc pas possible de prévoir la distribution dans le profil. Ce modèle est le seul à présenter en plus les résultats des simulations sous forme de graphiques.

Pour ce travail de simulation, nous avons choisi de présenter des valeurs relatives (% quantité initiale) afin de mieux comparer les différentes situations étudiées. Pour les cinétiques de dissipation, nous avons choisi de présenter les quantités restantes dans la couche 0-10 cm. Cette quantité représente en effet l'essentiel des produits étudiés restant dans le sol. Les profils de distribution du bromure sont donnés par couches de 5 cm. Du fait du grand nombre de données, la présentation des profils de distribution est limitée pour chaque expérience à trois dates (printemps, été, automne), choisies pour donner une vue générale de l'ensemble des observations.

#### 4. Etude de sensibilité

L'intérêt d'une étude de sensibilité est de préciser l'influence de la variation des valeurs des paramètres d'entrée sur les sorties. Cette étude est un préalable nécessaire à l'évaluation des performances des différents modèles. Elle permet d'estimer l'incertitude relative aux simulations. Un autre intérêt de l'étude de sensibilité est de donner des indications sur la précision théoriquement nécessaire avec laquelle les valeurs des paramètres d'entrée du modèle doivent être déterminées. Si le paramètre est sensible, il doit être déterminé avec précision. Au contraire s'il est peu sensible, une approximation grossière peut suffire.

Différentes méthodes de test de sensibilité de modèles numériques sont décrites dans la littérature (Parrish et Smith, 1990; Loague et Green, 1991; Whitmore, 1991). Elles vont de simples variations d'un seul ou de plusieurs paramètres d'entrée par rapport à un scénario de référence (Villeneuve, 1988; Rambow, 1992; Dibbern, 1992; Del Re et al., 1994a) à des méthodes plus sophistiquées, telles que le Plackett-Burman-Screening Test et la méthode FAST (Fourier Amplitude Sensitivity Testing), utilisées par Fontaine et al. (1992) pour tester le modèle PRZM. Pour la variation des paramètres considérés isolément, deux approches sont utilisées : une variation systématique dans un domaine étendu ou une variation restreinte entre des limites réellement possibles ou observées.

Etant donné que les paramètres d'entrée sont nombreux et que les effets de leurs variations ne sont pas indépendants, une étude de sensibilité est en général longue et difficile, elle sort du cadre du présent travail. Nous nous sommes limités à une variation successive des paramètres suivants:

- la masse volumique apparente
- la conductivité hydraulique à saturation
- le coefficient d'adsorption
- les paramètres relatifs à la dégradation.

Le tableau 27 indique les valeurs de ces paramètres relatives au test de sensibilité. Dans la plupart des cas, l'intervalle de variation du paramètre se base sur des observations réelles. La masse volumique apparente, par exemple, varie dans les limites fixées par l'hétérogénéité spatiale du sol. Elle est plus élevée dans des zones tassées (passage des roues). La variation de la conductivité hydraulique correspond, quant à elle, à une variabilité des mesures due aux hétérogénéités de terrain. Pour le coefficient d'adsorption, il s'agit d'une variabilité liée à la détermination des isothermes d'adsorption au laboratoire. La variabilité de la vitesse de

dégradation a été déterminée par de multiples mesures de quantités résiduelles à un instant donné (voir partie expérimentale). Elle a été estimée en moyenne à 30 %. Pour les modèles LEACHP et VARLEACH, les valeurs extrêmes des paramètres relatifs à la dégradation déduits des études aux laboratoire ont été utilisées (cf. chapitre 1, 3.2.). Les autres paramètres d'entrée (dates d'application d'herbicide, données sur le sol, etc.) correspondent aux cinétiques de dissipation de l'atrazine en 1993.

**Tableau 27 : Paramètres d'entrée pour l'étude de sensibilité**

<b>Paramètres</b>	<b>Intervalle et sens de variation</b>
<b>masse volumique (g cm<sup>-3</sup>)</b> Grignon Mont St-Michel	variabilité observée 1,1 - 1,3 - 1,6 0,9 - 1,2 - 1,4
<b>conductivité hydraulique (mm j<sup>-1</sup>)</b> LEACHP : Roujan	variabilité observée et mesurée 54,4- 4400
<b>coefficient d'adsorption</b> tous les modèles	variabilité de la mesure ± 10 %
<b>paramètres de dégradation</b> PRZM, CMLS : LEACHP : VARLEACH :	trois cas différents k ± 30 % Q10 pour deux teneurs en eau A et B pour deux températures

La sensibilité d'un modèle dépend du paramètre de sortie à évaluer. La variation des paramètres hydriques a un effet direct sur les teneurs en eau et par conséquent sur les flux d'eau et de solutés. Par contre, les courbes de dissipation de pesticides sont moins sensibles aux variations des paramètres hydriques. Elles dépendent beaucoup plus des paramètres relatifs aux pesticides : les coefficients d'adsorption et les vitesses de dégradation. C'est pourquoi nous avons choisi d'évaluer l'effet de la variation de la masse volumique apparente et de la conductivité hydraulique d'abord sur les teneurs en eau du sol, puis l'effet de la variation des coefficients d'adsorption et des vitesses de dégradation uniquement sur les cinétiques de dissipation d'herbicides.

La sensibilité des modèles aux variations de conditions climatiques a été testée seulement pour le modèle CMLS, à l'aide d'un fichier météorologique de l'I.N.R.A. de Versailles (Yvelines)

contenant des données journalières de l'ETP, des précipitations et des températures maximales et minimales de l'air pour 29 années consécutives. La sensibilité a été évaluée en utilisant la profondeur atteinte par le maximum de concentration de l'herbicide 8 mois après l'application (31 décembre). Les simulations ont été effectuées pour le sol de Grignon avec une valeur de demi-vie de l'atrazine de 30 jours, une date de semis du maïs le 30 avril et une date d'application le 01 mai.

Pour illustrer les spécificités de chaque modèle, nous avons choisi de montrer également l'effet de la variation :

- du nombre de segments pour le modèle PRZM
- de la teneur en eau initiale pour le modèle VARLEACH
- de la profondeur racinaire pour le modèle CMLS
- de Tbase pour le modèle LEACHP

et l'effet d'une simulation avec ou sans correction d'effet de la teneur en eau et de la température sur la dégradation pour le modèle LEACHP.

## **5. Critères d'évaluation de la performance des modèles**

L'évaluation des performances d'un modèle peut s'envisager à deux points de vue. On peut souhaiter décrire le devenir d'un produit le plus précisément possible. Dans ce but, il est le plus souvent nécessaire d'ajuster les valeurs numériques d'un certain nombre de paramètres, pour que les simulations soient proches des observations. Les modèles et leurs valeurs numériques ajustées sont alors inféodés aux conditions particulières du site étudié.

Cependant, il peut être utile de décrire le devenir d'un produit sans disposer d'observations expérimentales en n'utilisant que des valeurs numériques non ajustées (mesurées ou estimées). Dans ces conditions, l'usage des simulations, notamment la prévision, dépendent de la capacité des modèles à simuler correctement le devenir des produits. C'est ce deuxième point de vue qui a été retenu dans ce travail. Les simulations ont été réalisées avec les informations disponibles soit à la suite de mesures, soit à partir de données bibliographiques. Elles sont parfois éloignées des observations comme l'ont déjà montré plusieurs auteurs (Jones et al., 1986; Melancon et al., 1986; Mueller et al., 1992). Néanmoins, c'est la seule façon d'évaluer les performances des modèles pour la prévision du devenir de pesticides dans des situations non étudiées, ce qui est généralement le cas des applications à des fins réglementaires.

Un autre choix important pour l'évaluation des modèles est la procédure de comparaison entre les résultats simulés et les résultats observés. Plusieurs auteurs ont testé des indices statistiques (Parrish et Smith, 1990; Loague et Green, 1991; Trevisan et al., 1994; Walker et al., 1995), afin de quantifier les écarts entre les observations et les simulations. Ces indices présentent néanmoins plusieurs inconvénients :

- ils nécessitent un grand nombre d'observations (Del Re et Trevisan, 1994b)
- les résultats sont variables selon l'indice utilisé (Trevisan et al., 1995)
- ils ne tiennent pas compte de la variabilité des observations et des simulations.

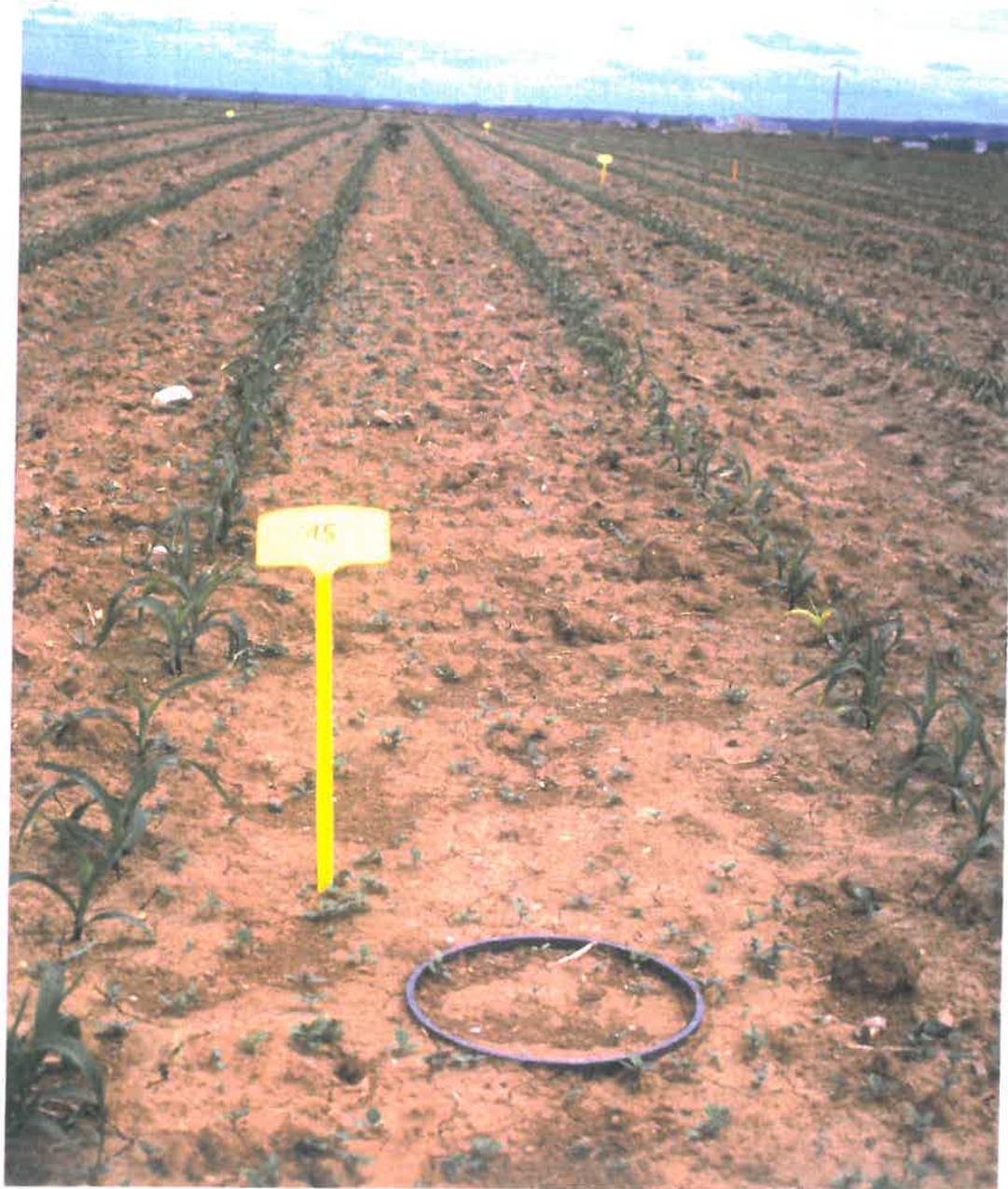
Pour ces raisons, nous nous sommes limités à une méthode de comparaison visuelle entre les simulations et les observations représentées graphiquement. Cette comparaison est précédée d'une évaluation des incertitudes liées aux mesures et aux simulations, ce qui permet de les représenter par deux zones sur un graphique. Ainsi la zone correspondant aux observations est comparée à la zone correspondant aux simulations. Dans le cas de la sulcotrione, où nous ne disposons pas d'une variabilité des quantités résiduelles mesurées (échantillonnage moyen), une variabilité théorique de  $\pm 30\%$  a été supposée sur la base d'observations faites avec d'autres produits. Dans la plupart des références bibliographiques, les valeurs simulées sont comparées aux valeurs observées sans tenir compte d'une variabilité quelconque. Quelques études tiennent compte de la variabilité des mesures, mais celles qui tiennent compte aussi de l'incertitude sur la simulation sont rares.

L'évaluation des quatre modèles a été effectuée par une approche progressive s'intéressant successivement à l'eau, au bromure et à l'herbicide. Cette évaluation est basée sur les informations suivantes :

- eau :**
  - le bilan hydrique
  - la variation temporelle des teneurs en eau de la couche de surface (0-5cm)
  - les profils hydriques à trois dates
  
- bromure :** les profils de distribution du bromure à trois dates
  
- herbicide :**
  - les cinétiques de dissipation de l'herbicide dans la couche (0-5) ou (0-10) cm
  - les profils de distribution en profondeur à la fin de l'expérience

## II

### Résultats et discussion



*Dispositif micro-lysimétrique - site de Grignon*

## **1. Evaluation des transferts d'eau par les modèles**

Etant donné, que la dissipation et le transfert des pesticides dans le sol dépendent étroitement de son état hydrique et de ses variations, leur description nécessite une simulation correcte du transport de l'eau. C'est la raison pour laquelle nous avons commencé l'étude des modèles par l'examen de leur capacité à simuler les variations de l'état hydrique du sol. Cela est classiquement fait pour les modèles conçus pour décrire les transferts d'eau. En revanche, cela est beaucoup moins fréquent pour les modèles destinés à simuler le devenir des pesticides dans le sol.

Avec LEACHP et PRZM deux périodes de simulation ont été utilisées. Pendant la première période, du 1er janvier de l'année à la date d'application de l'herbicide, seuls les transferts d'eau sont simulés. Pendant la deuxième période, de la date d'application de l'herbicide à la fin de l'expérience, les transferts d'eau et la dissipation de l'herbicide sont simulés. Avec ces deux modèles, le sol est dans un état hydrique correspondant aux conditions climatique du site au début de la simulation de la dissipation et du transfert de l'herbicide. En revanche, il n'est pas possible de procéder ainsi avec les modèles VARLEACH et CMLS. Pour VARLEACH, l'état hydrique du sol au début de la simulation est caractérisé par une valeur initiale de la teneur en eau (paramètre d'entrée) pour les dix premiers centimètres du profil et la teneur en eau à la capacité de rétention au champ pour le reste du profil.

### **1.1. Calcul de certains termes du bilan hydrique**

Cette étude est réalisée avec LEACHP, PRZM et CMLS. Nous nous sommes intéressés à trois termes : les précipitations, l'évapotranspiration et la quantité d'eau drainée au delà du profil. Ils ont été calculés pour une année entière. LEACHP et PRZM restituent les précipitations cumulées contrairement au modèle CMLS qui les surestime. Le programme arrondit nos données, qui sont entrées avec des nombres au dixième de mm et n'utilise que des nombres entiers, d'où un écart entre les valeurs entrées et restituées de l'ordre de 3 à 9 %.

Les modèles calculent tous une évapotranspiration réelle. Le tableau 28 donne le rapport entre ce terme et l'évapotranspiration potentielle (ETP). Les valeurs estimées de l'évapotranspiration réelle annuelle sont de 350 - 400 mm pour les sites de Grignon et du Mont St-Michel (Katerji, 1995) et 300 mm pour le site de Roujan (Trambouze, 1995). Rapportées à l'ETP ces valeurs représentent 44 et 56 % pour le site de Grignon, 57 et 73 % pour le site du Mont St-Michel et 30 et 32 % pour le site de Roujan pour les deux années d'étude, ce qui est cohérent avec les estimations données par les modèles. Il existe cependant des différences entre les trois modèles, qui apparaissent plus prononcées en 1993 qu'en 1994. PRZM calcule l'évapotranspiration réelle

la plus faible et CMLS l'évapotranspiration la plus élevée.

**Tableau 28 :** Rapport entre l'évapotranspiration réelle calculée et l'évapotranspiration potentielle (%)

Année/modèle	Grignon	Mont St-Michel	Roujan
<b>1993</b>			
LEACHP	48,1	64,6	40,4
PRZM	41,1	54,7	34,9
CMLS	50,8	68,5	51,1
<b>1994</b>			
LEACHP	51,6	68,9	32,1
PRZM	47,0	65,6	27,5
CMLS	56,3	78,1	35,2

Il existe très peu de références bibliographiques concernant la simulation des bilans hydriques par les modèles destinés à décrire le devenir des pesticides. Dans une étude sur un site en Floride, l'évapotranspiration cumulée estimée avec LEACHP, PRZM et CMLS, différait de 10 mm entre les trois modèles (Pennell et al., 1990).

Les différences que nous avons observées pourraient être dues aux procédures de calcul de l'évapotranspiration réelle et à la description du prélèvement de l'eau par les racines lequel est directement dépendant de la distribution des racines. Dans PRZM la densité racinaire décroît régulièrement en profondeur alors qu'elle est uniforme dans CMLS. Quant au modèle LEACHP, il permet de tenir compte de la croissance des racines.

Les quantités d'eau drainées au-delà de 30 cm calculées par les trois modèles et exprimées par rapport à la somme des pluies annuelles, sont données dans le tableau 29. En l'absence de mesures, il n'est pas possible de les comparer aux quantités réelles drainées. Le tableau 29 illustre donc avant tout les différences entre les trois modèles.

**Tableau 29** : Quantités d'eau drainées annuelles au delà de 30 cm calculées (en % des précipitations annuelles)

Année/modèle	Grignon	Mont St-Michel	Roujan
<b>1993</b>			
LEACHP	36,8	56,6	48,4
PRZM	22,9	47,0	37,7
CMLS	35,2	58,4	32,8
<b>1994</b>			
LEACHP	31,3	57,9	38,7
PRZM	19,5	44,6	29,8
CMLS	26,7	55,6	27,8

Les quantités d'eau drainées au delà de 30 cm les plus faibles sont données par le modèle PRZM. Celles des sites GRG et MSM sont comparables pour les modèles LEACHP et CMLS, mais celles du site de ROU estimées par LEACHP sont nettement plus élevées. Il est intéressant de noter qu'un modèle simple comme CMLS peut donner dans certains cas (MSM et GRG) des résultats voisins de ceux d'un modèle complexe (LEACHP).

## 1.2. Evolution des teneurs en eau dans la couche de surface (0-5 cm) au cours du temps

Cette étude est réalisée avec les modèles LEACHP, PRZM et VARLEACH. Elle ne peut pas l'être avec CMLS, car il ne conduit pas au calcul des profils hydriques. Etant donné le grand nombre de simulations réalisées, un seul graphique par modèle est commentée pour en illustrer les performances et discuter les limites.

### 1.2.1. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface avec le modèle LEACHP

Sur la période de mesures (mai - octobre), il n'existe pas de différences systématiques entre les simulations et les observations, mais les sous-estimations de la teneur en eau semblent être plus fréquentes que les surestimations (figure 21).

Une grande difficulté du modèle LEACHP est la bonne estimation de la relation de  $K(h)$ , surtout pour des valeurs de  $K_s$  extrêmement variables. Soulsby et Reynolds (1992), qui ont testé LEACHP pour simuler le potentiel matriciel au cours du temps étaient obligés de diminuer considérablement la valeur de  $K_s$ , pour obtenir une correspondance satisfaisante entre les

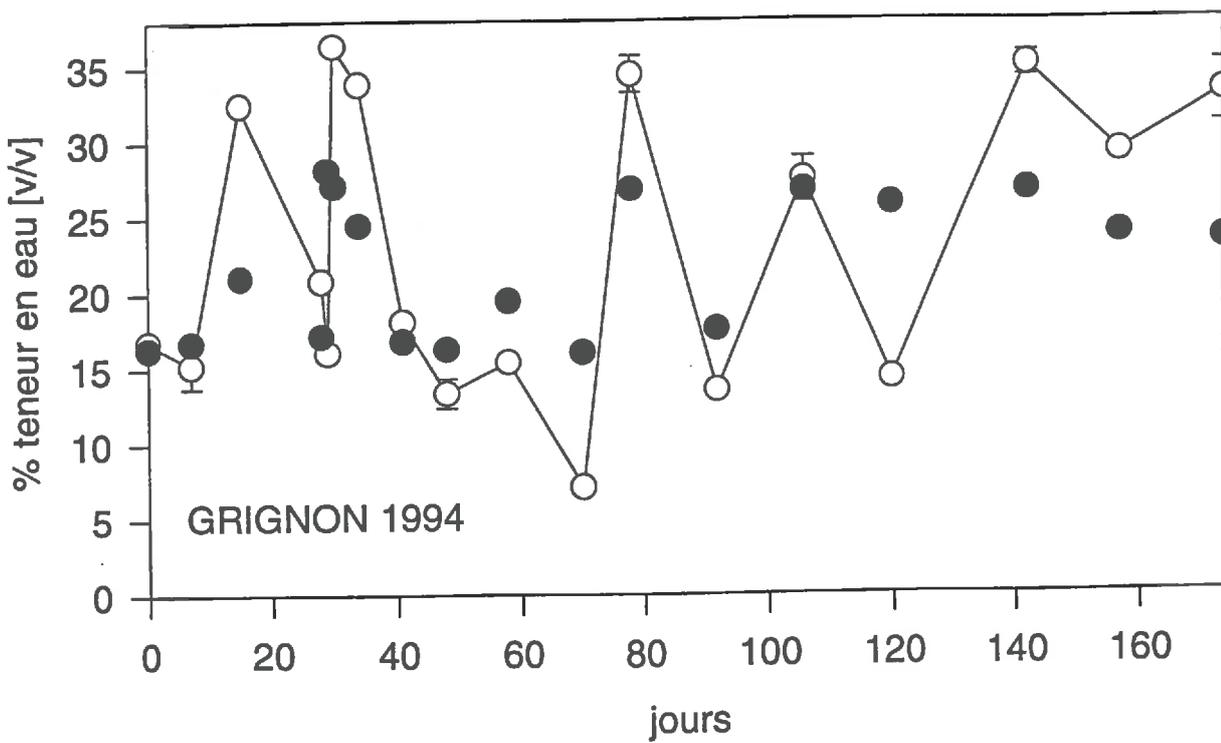
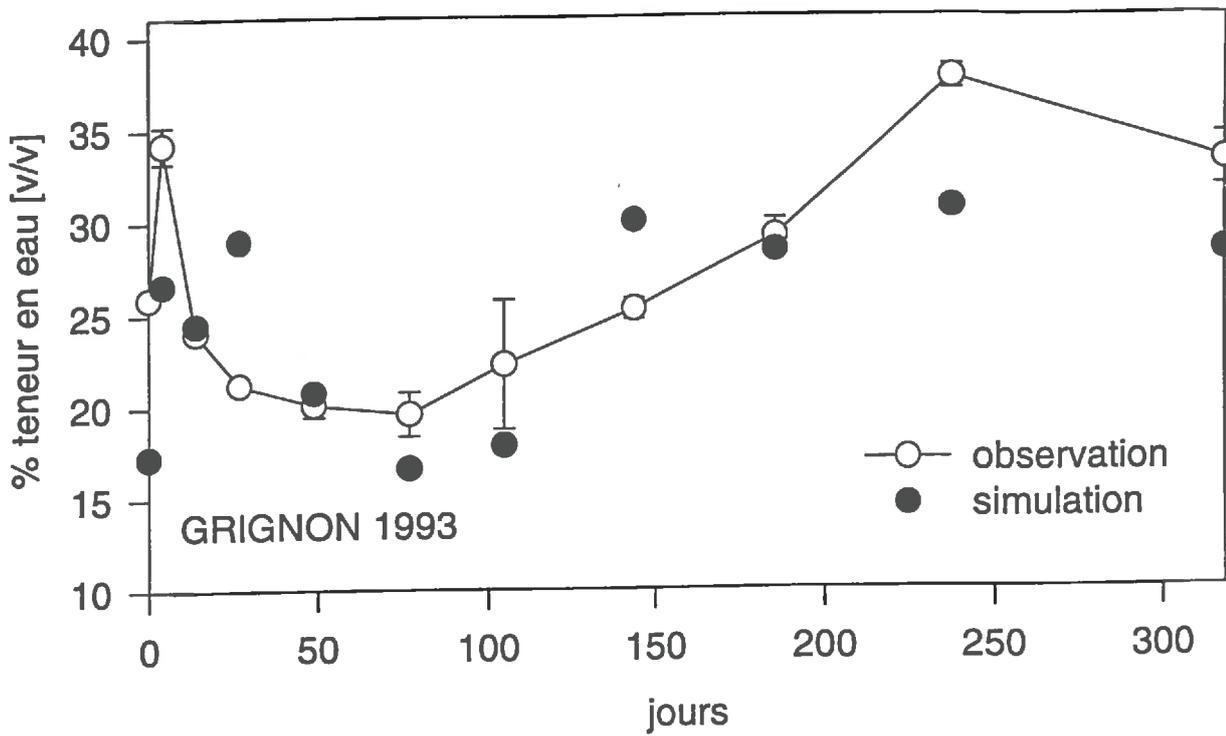


Figure 21 : Comparaison entre les teneurs en eau (0-5 cm) observées et simulées par LEACHP dans le sol de Grignon, 1993 et 1994

simulations et les observations. Une étude plus complète de la partie hydrique du modèle, aurait dû tenir compte de la variabilité spatiale des paramètres d'entrée relatifs au fonctionnement hydrique comme cela a été fait par Comfort et al. (1993) dans une étude de courte durée (60 jours) en régime d'irrigation. D'une façon générale, il faut s'attendre à d'importantes incertitudes avec LEACHP en raison des difficultés liées à l'obtention des relations  $\theta(h)$  et  $K(h)$ .

### **1.2.2. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface avec le modèle PRZM**

Pour le modèle PRZM, les teneurs en eau peuvent osciller entre deux limites que sont la teneur en eau correspondant à la capacité de rétention au champ et la teneur en eau au point de flétrissement permanent. Ces valeurs limites sont indiquées par des lignes horizontales (figure 22). Les valeurs hors de ces limites ne sont donc pas décrites par le modèle.

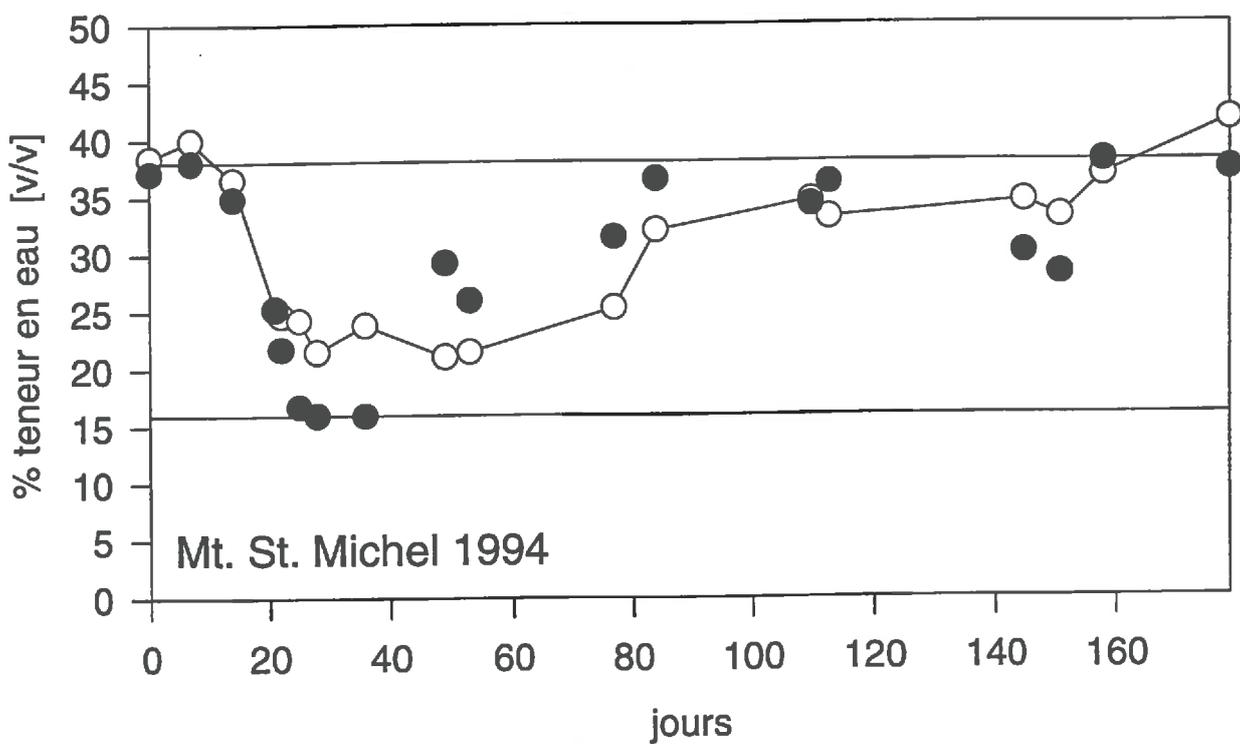
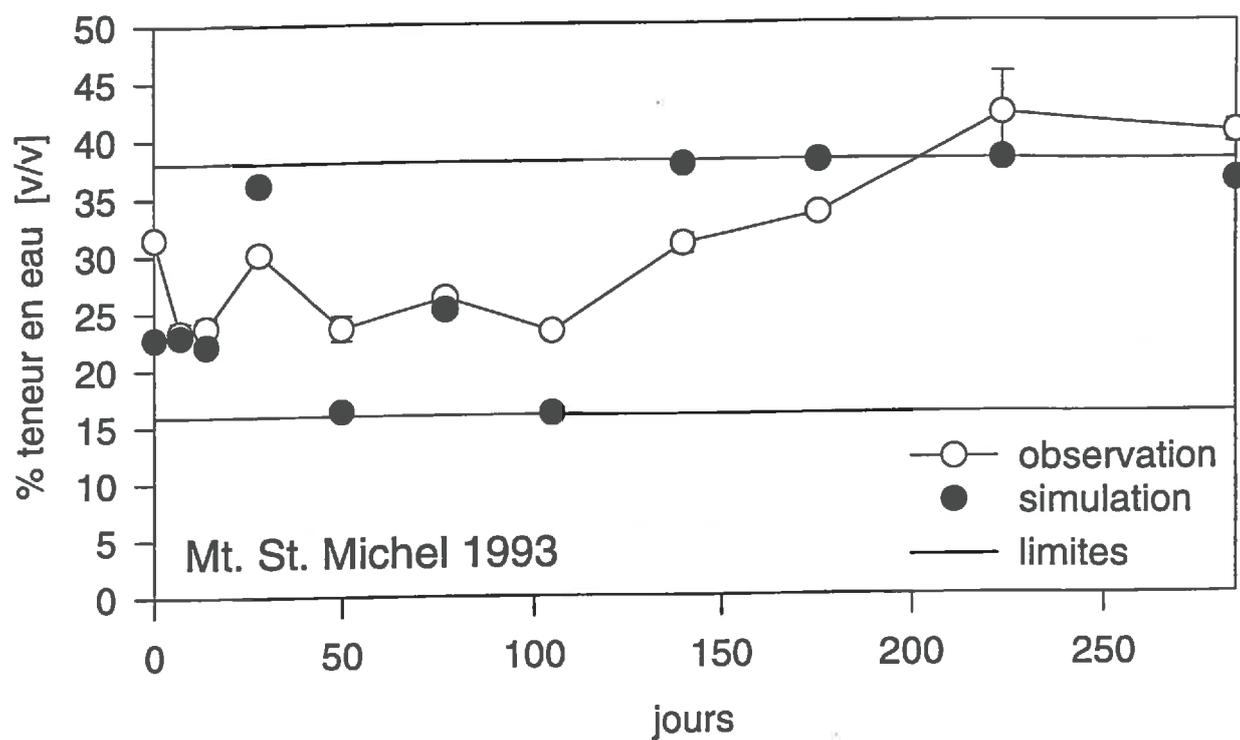
Au Mont St-Michel, il existe une nappe phréatique se situant en moyenne vers - 90 cm, mais elle remonte vers la surface (- 30 cm) en hiver et peut descendre à -200 cm durant l'été. Du fait de cette nappe, les teneurs en eau de la couche de surface sont rarement inférieures à 20 % et n'atteignent pas en général les valeurs faibles calculées par le modèle (figure 22). Il apparaît également que PRZM ne décrit pas très bien la réhumectation après une phase de dessiccation. Les teneurs en eau calculées sont plus élevées que celles qui sont observées.

De même, la simulation des teneurs en eau du site de Roujan est mauvaise, car les valeurs observées pendant l'été sont inférieures (de 10 %) à la teneur en eau du point de flétrissement permanent. Ainsi, PRZM surestime considérablement les teneurs en eau de la surface sur ce site pendant l'été. Pour le site de Grignon, les valeurs simulées correspondent assez bien aux observations.

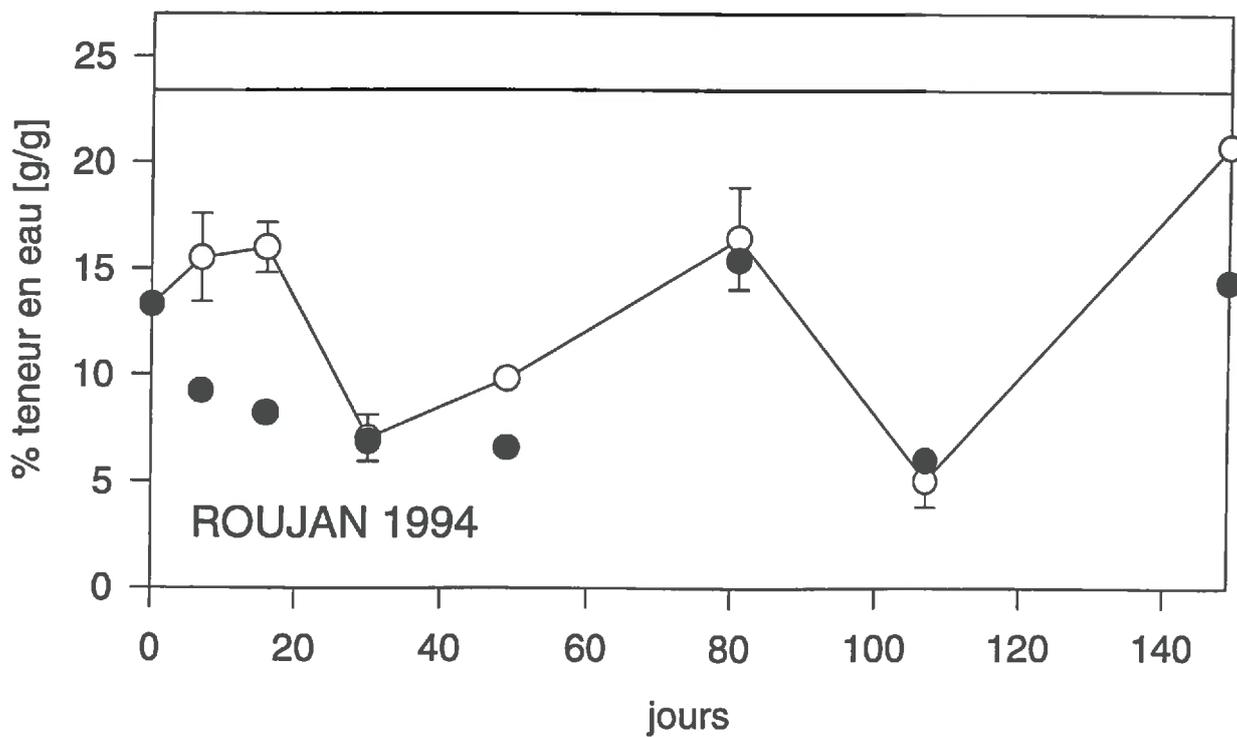
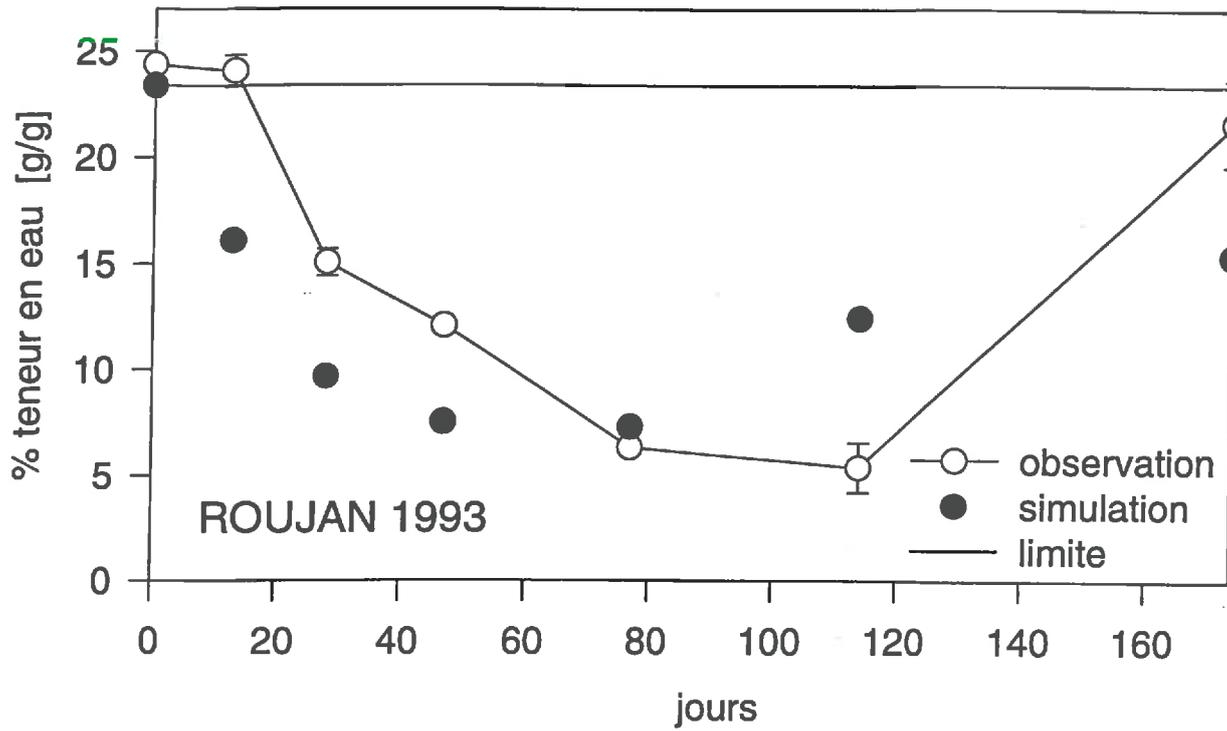
Nous avons renoncé à corriger les valeurs limites du modèle. Il aurait été possible d'introduire une nappe de manière artificielle en augmentant la valeur de la teneur en eau au point de flétrissement permanent ou de diminuer cette valeur pour mieux décrire les conditions du site de Roujan. Un tel calage n'est pas compatible avec l'utilisation du modèle comme outil de prévision.

### **1.2.3. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface avec le modèle VARLEACH**

Pour le modèle VARLEACH, les teneurs en eau ne peuvent pas dépasser la valeur de la capacité de rétention de l'eau au champ, ce qui est indiqué dans la figure 23 par une ligne horizontale. L'exemple du sol de Roujan (figure 23) montre une tendance à la sous-estimation des teneurs en eau par le modèle, ce qui est également observé pour les deux autres sols. Elle est probablement



**Figure 22 :** Comparaison entre les teneurs en eau (0-5 cm) observées et simulées par PRZM dans le sol du Mont St-Michel, 1993 et 1994



**Figure 23** : Comparaison entre les teneurs en eau (0-5 cm) observées et simulées par VARLEACH dans le sol de Roujan, 1993 et 1994

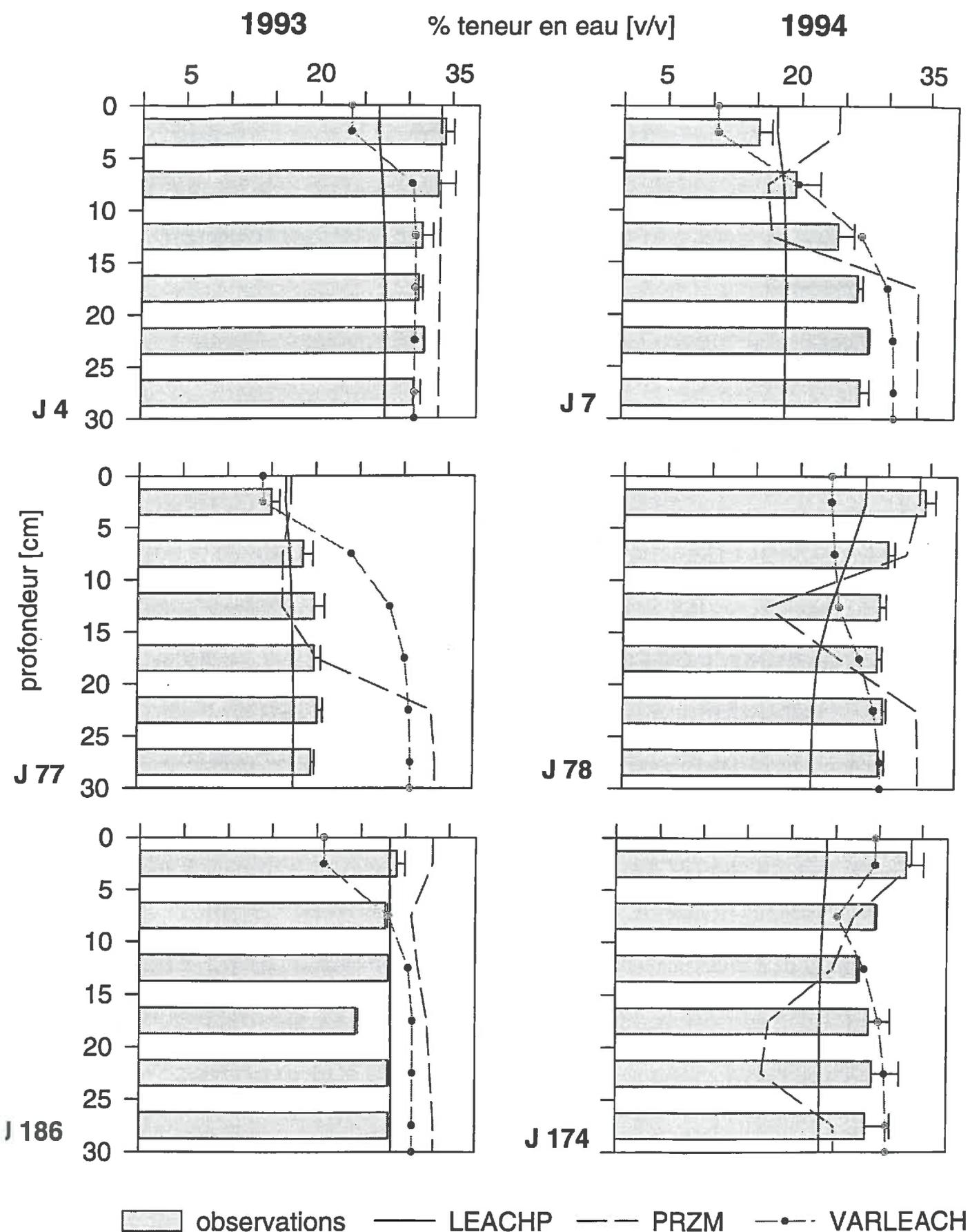
due au fait que le modèle extrait la quantité d'eau correspondant à la demande évaporatoire uniquement dans le premier cm du sol.

### **1.3. Simulation des profils hydriques**

Le site de Grignon a été choisi pour illustrer la capacité des modèles LEACHP, PRZM et VARLEACH à simuler les profils hydriques. Pour les deux années d'étude, trois profils correspondant à trois périodes de l'année (printemps, été et automne), sont rapportés dans la figure 24. Les figures correspondantes aux sites du Mont St-Michel et de Roujan sont données dans l'annexe D. De façon générale, le modèle LEACHP décrit les profils les plus uniformes, ce qui correspond aux observations, qui montrent un profil peu différencié pour tout l'horizon de surface (0-30 cm). Les teneurs en eau sont cependant souvent sous-estimées par LEACHP.

Pour PRZM, la simulation des teneurs en eau de surface à Grignon était satisfaisante (cf. § 1.2.2.). Par contre dans le profil hydrique, on observe des écarts extrêmes entre les simulations et les observations (figure 24). Une explication possible est la non prise en compte des flux ascendants par le modèle, ce qui empêche l'équilibration des teneurs en eau entre les couches. VARLEACH sousestime les teneurs en eau à la surface (cf. § 1.2.3.), et au contraire a tendance à les surestimer en profondeur pendant l'été.

Dans la littérature, la plupart des études sur l'évaluation des modèles étudiés ne s'attachent qu'au devenir du produit herbicide. Néanmoins dans certaines conditions, notamment sur des lysimètres et des colonnes, on trouve des renseignements sur le fonctionnement hydrique des modèles. Gottesbüren et al. (1995) trouvent que les modèles LEACHP et VARLEACH surestiment la quantité d'eau percolée dans des lysimètres. Pennell et al. (1990) montre que LEACHP surestime l'évapotranspiration, tandis que Capri et al. (1994) rapporte un exemple de sous-estimation de cette grandeur par LEACHP et PRZM. D'autres critiques portent sur la non-prise en compte de flux préférentiels (Mueller, 1994; Nicholls, 1994; Nofziger et al., 1994b; Businelli et al., 1993b). Pour le modèle LEACHP, ses auteurs Wagenet et Hutson (1986) rapportent une bonne coïncidence entre les valeurs observées et simulées du potentiel matriciel sur une période de 40 jours. Les mêmes auteurs montrent dans une autre étude (Wagenet et al., 1989) une bonne coïncidence entre les simulations et les observations à condition que l'on prenne en compte la variabilité des valeurs mesurées. Priessack (1990) rapporte également une bonne coïncidence entre les teneurs en eau simulées par LEACHP et celles observées dans trois sols allemands, l'écart entre les simulations et les observations n'étant pas supérieur à 15 % de la valeur mesurée.



**Figure 24** : Comparaison entre les profils hydriques observés et simulés dans le sol de Grignon en 1993 et 1994 par les modèles LEACHP, PRZM et VARLEACH

Dans nos simulations des teneurs en eau, nous avons pris en compte la variabilité des mesures mais pas celle des valeurs simulées. Pour cette raison, quelques simulations peuvent être éloignées des observations. Cependant, l'étude de sensibilité de LEACHP montre que la variation de la conductivité hydraulique à saturation ne permet pas une meilleure description des valeurs observées (figure 29b). Les écarts entre les simulations et les observations ne sont pas diminués, car les teneurs en eau simulées étaient en même temps surévaluées et sousévaluées. Si, par exemple, les teneurs en eau trop faibles augmentent, il en est de même pour les teneurs en eau déjà trop élevées.

Les teneurs en eau de la surface du sol (0-5 cm) sont très variables dans le temps et dans l'espace et donc difficiles à calculer. Les écarts importants entre les observations et les simulations mis en évidence pour les profils hydriques sont sans doute dus aux principes de calcul des transferts d'eau dans les différents modèles. En particulier à la non prise en compte des mouvements ascendants (PRZM, CMLS), la description de l'évaporation (VARLEACH), la description des transferts (PRZM, CMLS, VARLEACH), le modèle racinaire et l'effet de la présence d'une plante (tous les modèles) ainsi que la non-prise en compte d'hystérésis de la relation  $h(\theta)$  (LEACHP) sont autant de raisons qui peuvent expliquer les insuffisances des simulations.

## **2. Simulation des transfert de solutés - comportement du bromure**

La simulation du transfert du bromure est limitée aux modèles LEACHP, PRZM et CMLS, le modèle VARLEACH ne permettant pas l'entrée d'un coefficient d'adsorption égal à zéro. Avec CMLS, on suppose que la totalité du soluté est contenue dans une couche infiniment mince. Il n'est donc pas possible de prévoir une distribution dans le profil. L'évaluation du transfert du bromure reste limitée au calcul de la profondeur maximum atteint par le soluté.

Les profils de distribution du bromure sur le site de Grignon pendant les deux années d'étude (figure 25 a) montrent de nouveau les limites d'une approche simplifiée des transferts d'eau par PRZM. En 1993, seul LEACHP permet de décrire les mouvements ascendants du bromure, observés au jour 49. La deuxième année, c'est encore LEACHP qui permet de décrire le mieux les profils de bromure observés, même si à la fin de l'expérience (jour 174) le bromure est plus dispersé que prévu. Les profils de distribution simulés par PRZM à partir du jour 48 sont très différents des profils observés. Une explication peut être trouvée dans la mauvaise description des profils hydriques par le modèle (figure 24).

Sur les deux autres sites, les profils décrits par LEACHP et PRZM se ressemblent au printemps et pendant l'été, mais LEACHP surestime le transfert du bromure en automne 1993 sur le site de Roujan. Les deux modèles ne décrivent pas l'effet des mouvements ascendants, observé sur le site du Mont St-Michel en 1994 (figure 25 b) mais décrivent bien les profils observés à Roujan, où seul LEACHP prévoit en 1993 un transfert trop rapide en automne.

Bien que le modèle CMLS ne permette pas de tenir compte des mouvements ascendants, il prévoit de façon satisfaisante la profondeur du maximum de concentration pour les sites de Grignon (tableau 30) et du Mont St-Michel. Pour le site de Grignon, le même problème que pour PRZM est observé en automne 1994. Le bromure atteint une profondeur plus grande, que celle qui est calculée, ce qui s'explique à nouveau par une approche simplifiée des transferts d'eau.

**Tableau 30 :** Profondeur de la concentration maximale du bromure (cm) sur le site de Grignon, prévue par le modèle CMLS

Année	Printemps	Eté	Automne
1993	10 (5-10)* cm	20 (0-5) cm	40 (> 30) cm
1994	5 (0-5) cm	12 (0-5) cm	17 (> 30) cm

\* (valeurs en parenthèses) = valeurs observées

Des performances similaires pour PRZM et LEACHP ainsi qu'une surestimation par CMLS dans la prévision de la profondeur du maximum du soluté ont été décrites par Pennell et al. (1990). Pour ces auteurs, la surestimation de CMLS était attribuée à un événement de pluie important. La capacité à décrire le profil de distribution était également similaire pour LEACHP et PRZM, mais ces modèles sousestimaient la dispersion en début d'expérience. Dans une autre étude (Comfort et al., 1992) une bonne coïncidence entre les observations et les simulations est rapportée pour le modèle LEACHP car cette étude tient non seulement compte de la variabilité des mesures mais aussi de la variabilité des simulations. PRZM a été utilisé par Parrish et al. (1992) pour prévoir les transferts de bromure sur un site en Géorgie (USA). Les simulations correspondaient aux observations dans l'horizon de surface (0-30 cm), mais le modèle surestimait les transferts du bromure dans le sous-sol et sous-estimait la dispersion verticale. Les auteurs en ont conclu que les parties hydrodynamiques du modèle n'étaient pas suffisantes pour décrire le transport de solutés.

1993

Br % de la quantité initiale

1994

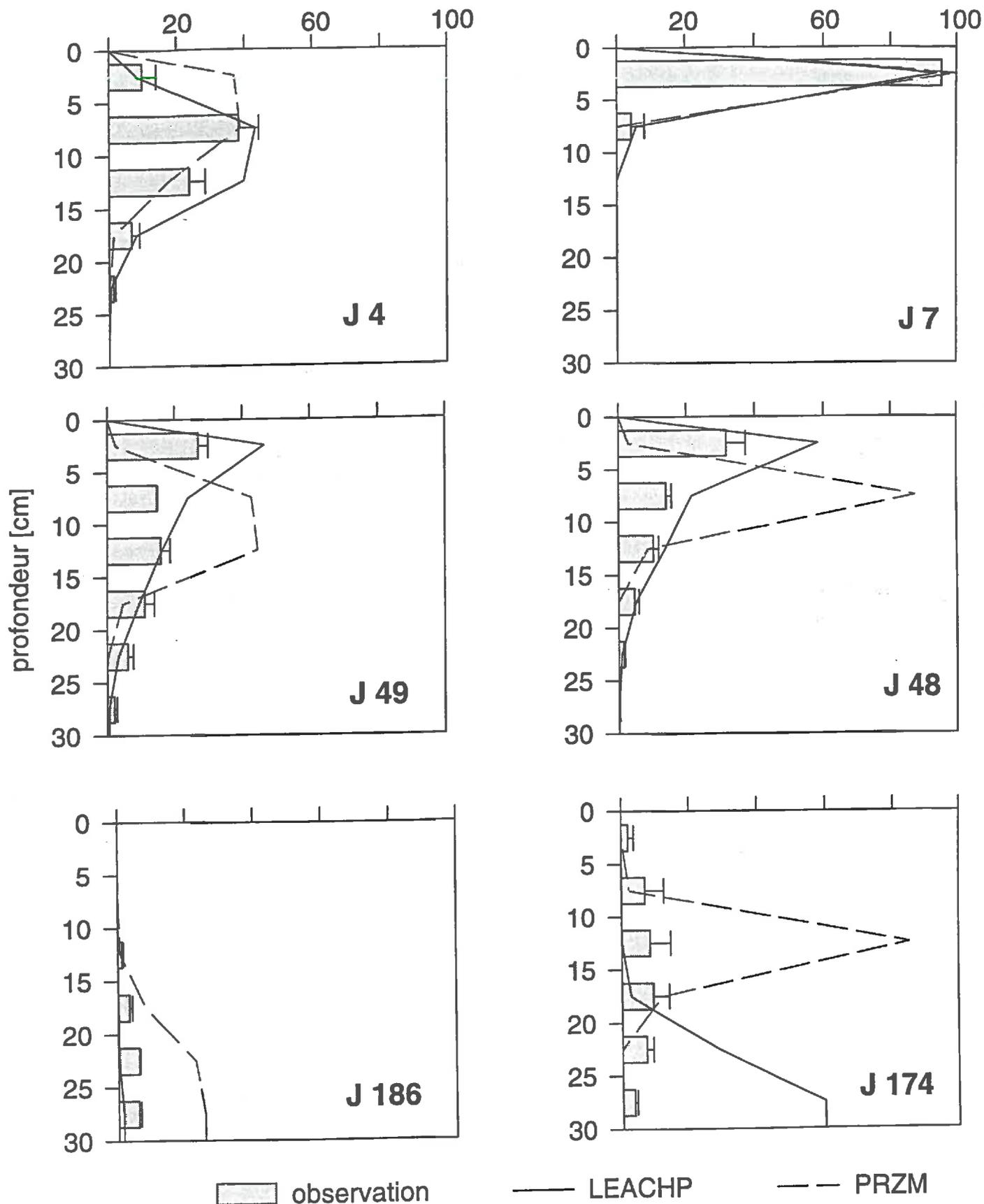


Figure 25 a : Simulations des profils de distribution du bromure à trois dates en 1993 et 1994 dans le sol de Grignon par les modèles PRZM et LEACHP

1993

Br % de la quantité initiale

1994

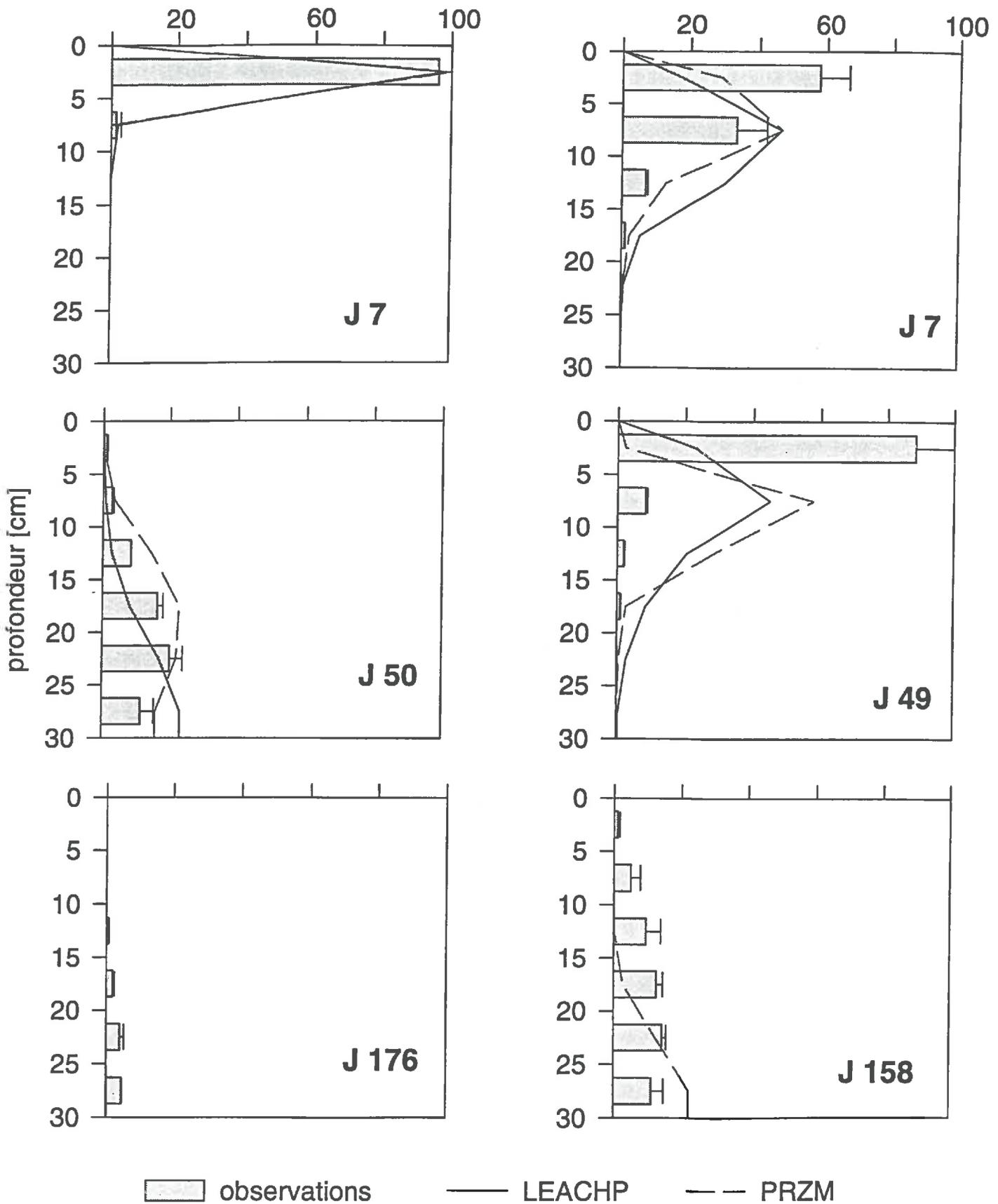


Figure 25 b : Simulations des profils de distribution du bromure à trois dates en 1993 et 1994 dans le sol du Mont St-Michel par les modèles PRZM et LEACHP

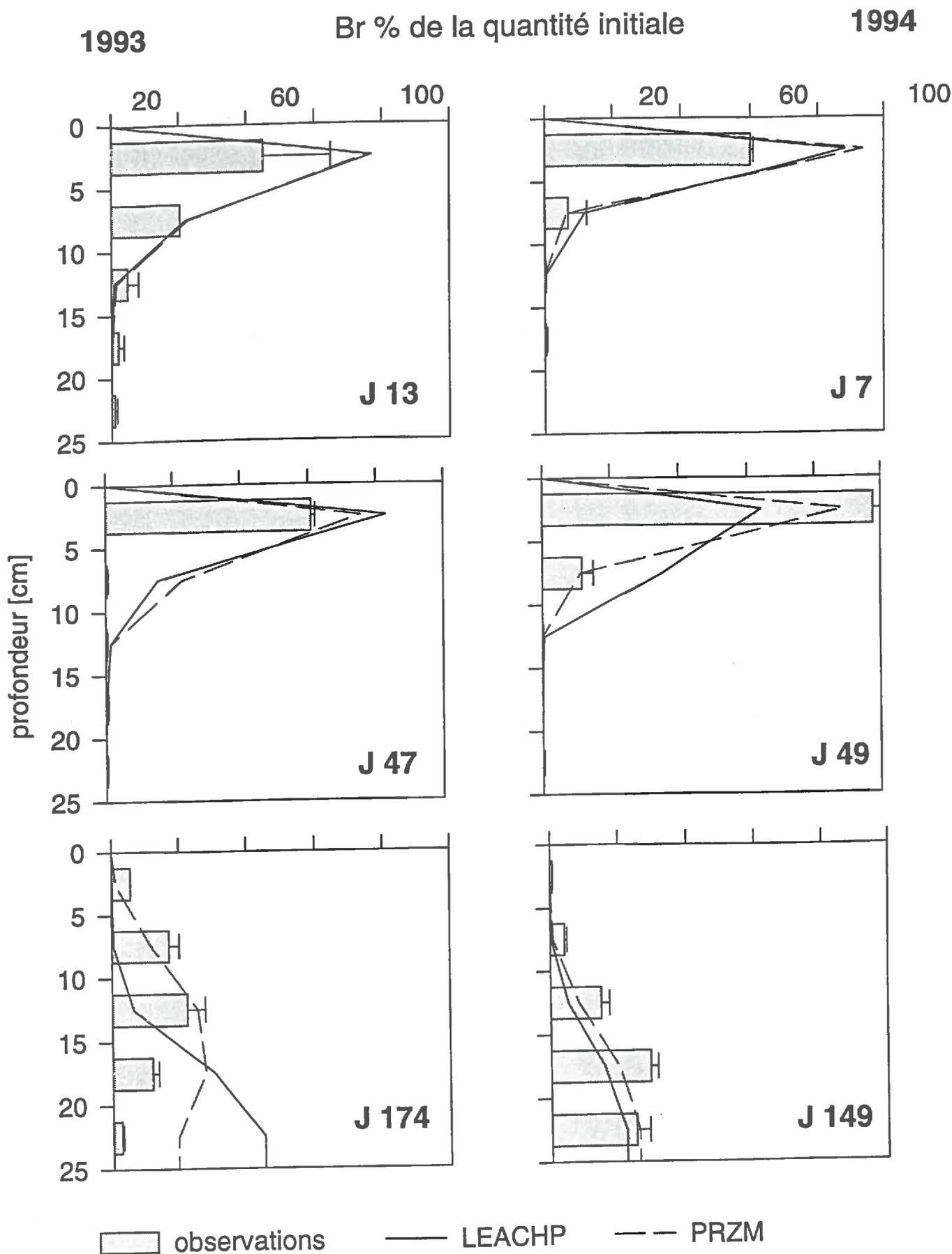


Figure 25 c : Simulations des profils de distribution du bromure à trois dates en 1993 et 1994 dans le sol de Roujan par les modèles PRZM et LEACHP

### **3. Résultats de l'étude de sensibilité des modèles**

Comme il a été signalé dans la partie "matériel et méthodes", une étude de sensibilité est en général longue et difficile, parce que les paramètres d'entrée des modèles sont plus ou moins nombreux et les effets de leurs variations interdépendants. Pour cette raison, nous n'avons pu tester que l'effet sur certaines sorties de la variation de quelques paramètres d'entrée sélectionnés (voir tableau 27) .

#### **3.1. Etude de sensibilité des modèles PRZM, VARLEACH et CMLS**

##### **Variation de la masse volumique apparente (trois modèles) - effets sur les teneurs en eau et la cinétique de dissipation**

La sensibilité à la variation de ce paramètre est proche pour les trois modèles. Comme les trois modèles utilisent un modèle hydrique à réservoirs, la variation de la masse volumique apparente a un effet négligeable sur les teneurs en eau et la cinétique de dissipation de l'atrazine.

##### **Variation des coefficients d'adsorption et de vitesse de dégradation (trois modèles) - effet sur la cinétique de dissipation**

Pour le coefficient d'adsorption, l'intervalle de la variation choisi ( $\pm 10\%$ ) n'a pas montré d'effet sur la cinétique de dissipation, la variation des valeurs simulées restant inférieure à 1 %. L'effet de la variation des coefficients de vitesse de dégradation de l'atrazine est important et du même ordre de grandeur pour les modèles PRZM et CMLS (figure 26).

Comme trois cas très différents ont été choisis pour la variation des paramètres relatifs à la dégradation des quatre modèles ( voir tableau 27), les résultats de l'étude de sensibilité obtenus avec PRZM et CMLS ne peuvent pas être comparés aux résultats obtenus avec VARLEACH ou LEACHP. Pour VARLEACH, les simulations avec les paramètres déduits des quatre cinétiques d'incubation au laboratoire sont voisines pour l'exemple de la figure 26 (sol de Grignon). Ce résultat paraît normal, si les équations décrivant l'influence de la teneur en eau et de la température sont valides pour tout l'intervalle de teneurs en eau et de températures rencontrés en conditions de plein champ, que leurs paramètres aient été déterminés à 28 °C ou 15 °C. Cependant, pour le site de Roujan on obtient des écarts plus importants avec les différents paramètres déduits des expérimentations de laboratoire (figures 35, 36). Ceci met en doute la validité des valeurs déterminées au laboratoire pour la description de tout l'intervalle de teneurs en eau et de températures rencontrées en conditions de plein champ sur ce site, mais aussi la validité des équations du modèle décrivant la relation  $t_{1/2} = f(\text{température, teneur en eau})$ .

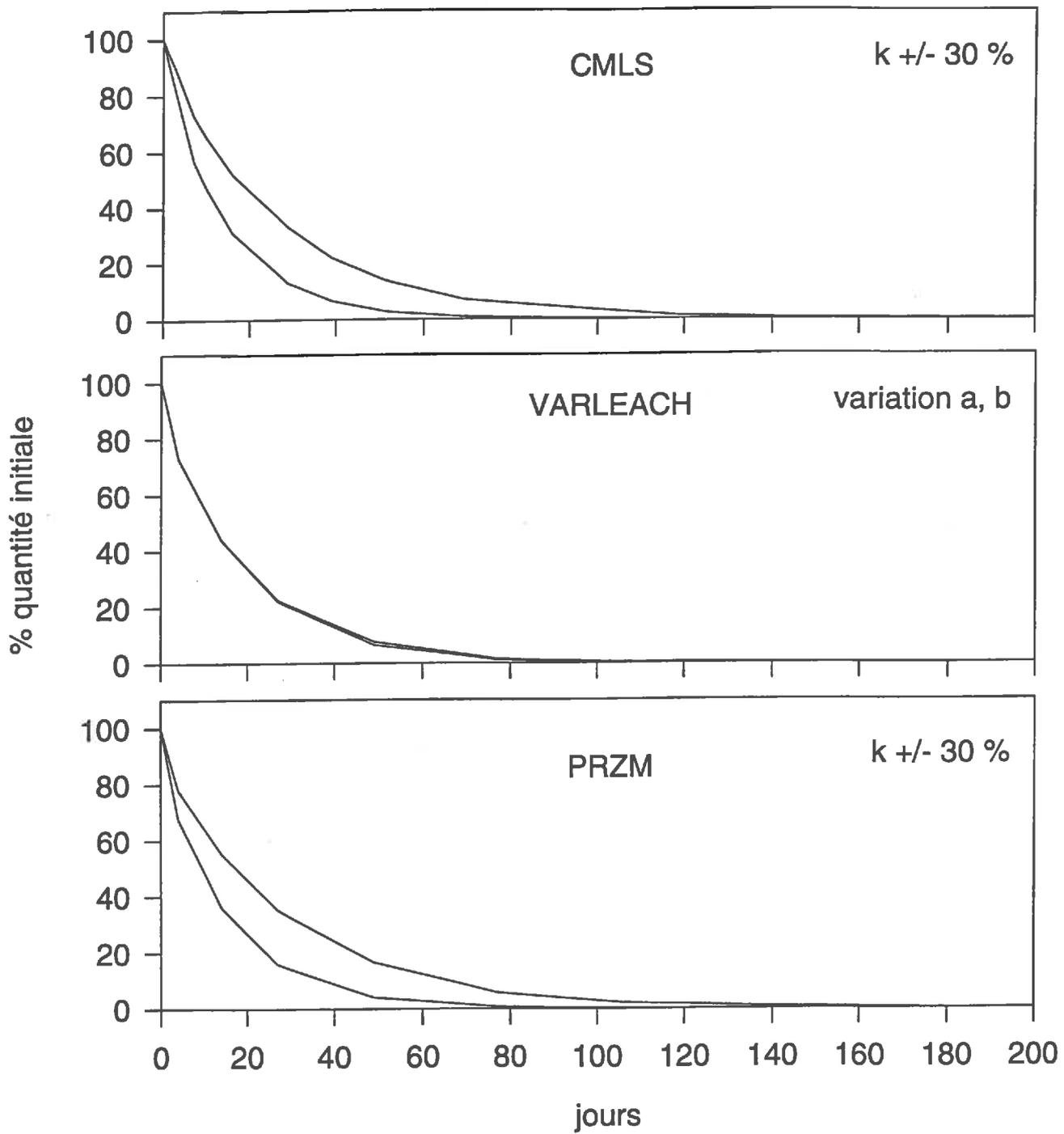


Figure 26 : Sensibilité des modèles CMLS, VARLEACH et PRZM à la variation des paramètres relatifs à la dégradation

### **Variation des paramètres climatiques (CMLS) - effet sur la profondeur du maximum de concentration d'un herbicide**

L'effet de la variation climatique sur le devenir de l'atrazine au site de Grignon a été évalué sur la profondeur du maximum de soluté 8 mois après l'application de l'herbicide. Pour les 29 années étudiées, la profondeur moyenne du maximum de soluté est de 23 cm, le coefficient de variation est de 28 % les extrêmes étant 13 et 38 cm.

Zhang et al. (1993) ont observé dans leurs travaux que l'effet de la variation des pluies sur le transfert d'un herbicide simulée par CMLS était du même ordre de grandeur que l'effet de la variation d'autres paramètres pédologiques.

### **Variation du nombre de segments (PRZM) - effet sur le profil de distribution du soluté**

Pour le modèle PRZM, le nombre de segments est un paramètre sensible pour la simulation des profils de distribution. Sur une profondeur de 30 cm, on commence à observer des différences dans la concentration maximale du soluté entre les trois simulations effectuées avec différents découpages du profil (figure 27). Sur des profondeurs plus grandes, l'effet est encore plus prononcé et on peut observer des variations de hauteurs du maximum de concentration du simple au double. Ce paramètre détermine la dispersion numérique et donc l'allure du profil de distribution du soluté.

### **Variation de la teneur en eau initiale (VARLEACH) - effet sur la cinétique de dissipation**

L'effet de la variation de la teneur en eau initiale sur la cinétique de dissipation de l'herbicide n'est pas négligeable (figure 28). En l'absence de mesures, une teneur en eau initiale égale à la capacité de rétention de l'eau au champ est souvent utilisée pour les climats tempérés en début de saison culturale du maïs. Si la teneur en eau est inférieure à la teneur en eau de la capacité de rétention au champ, la dissipation de l'herbicide est ralentie (figure 28). L'effet peut être expliqué par l'équation utilisée dans VARLEACH pour décrire l'influence de la teneur en eau sur la dégradation, selon laquelle la vitesse de dégradation augmente avec la teneur en eau (cf § 4.4.). Ainsi, dans certaines situations il peut être important de connaître la teneur en eau initiale pour le modèle VARLEACH. Pour les modèles LEACHP et PRZM, ce paramètre est moins important, car il est possible de commencer la simulation des teneurs en eau avant l'application de l'herbicide.

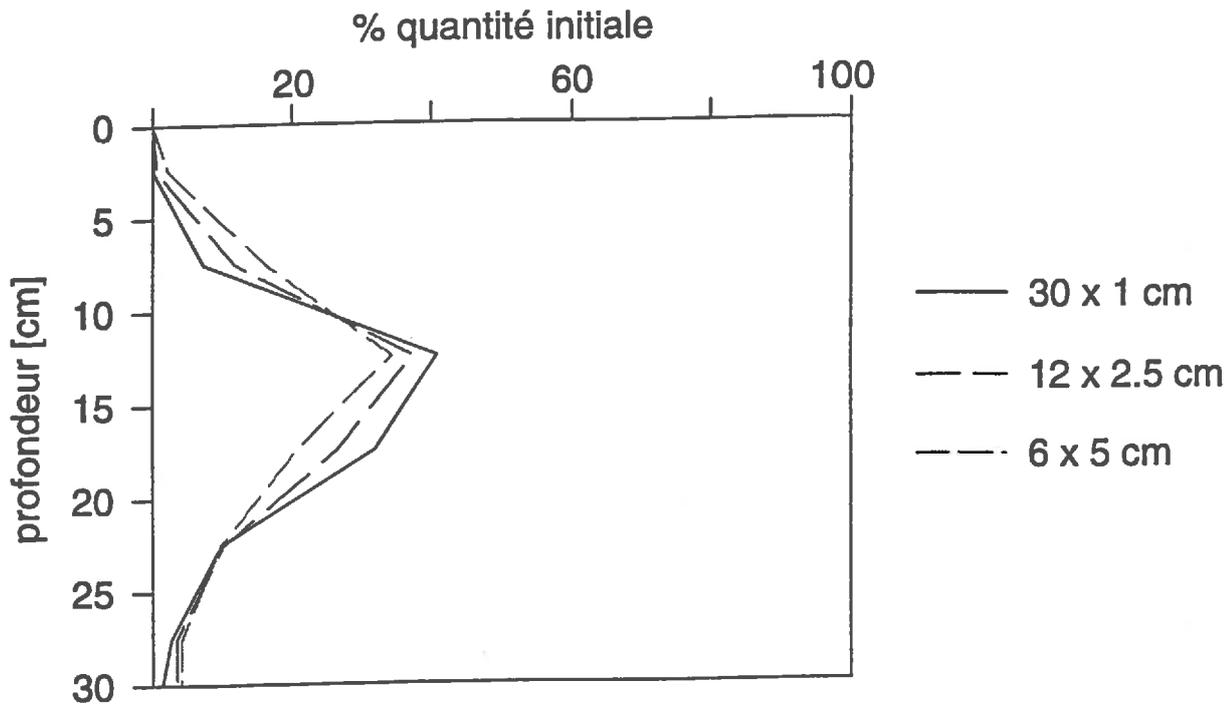


Figure 27 : Sensibilité du profil de distribution du bromure au nombre de segments choisis dans PRZM

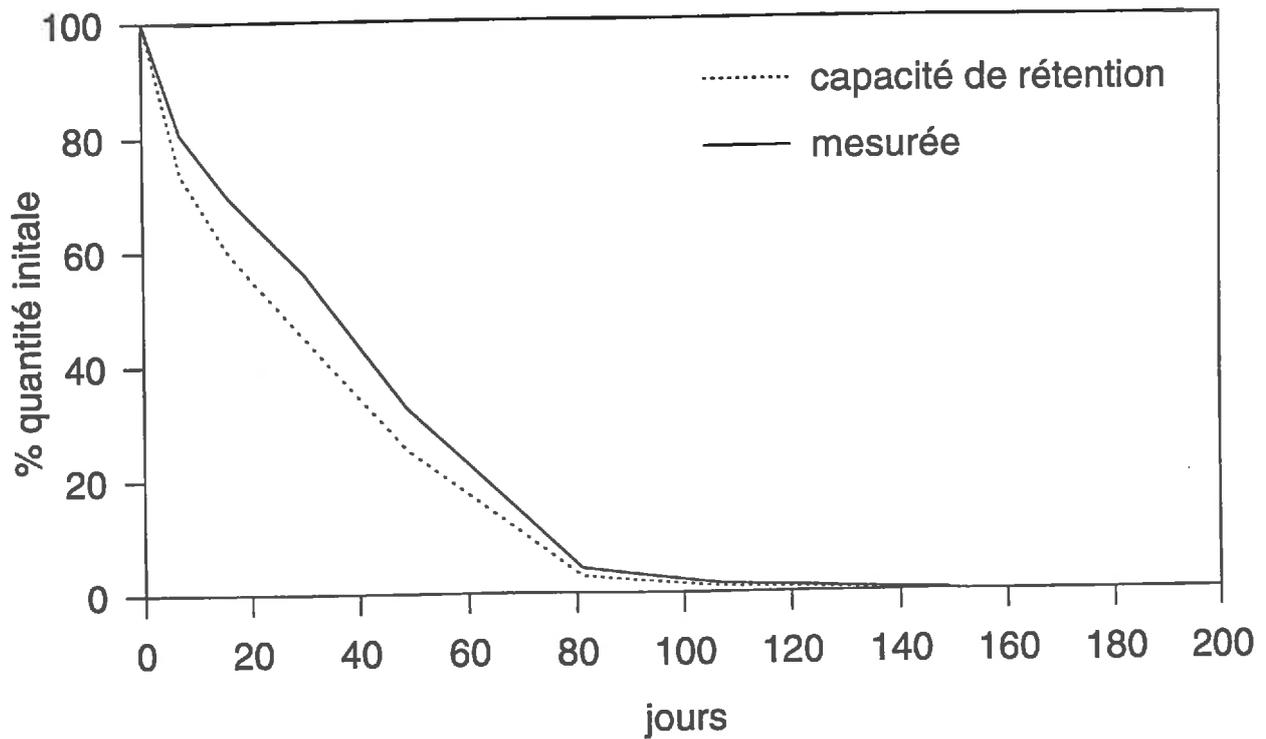


Figure 28 : Sensibilité de VARLEACH à l'égard de la variation de la teneur en eau initiale

### Variation de la profondeur racinaire (CMLS) - effet sur la profondeur du maximum de concentration du soluté (bromure)

Un paramètre sensible spécifique au modèle CMLS est la profondeur de la zone racinaire, car elle correspond à la profondeur à laquelle le prélèvement d'eau est calculé. Si la profondeur augmente, les transferts du soluté (bromure) augmentent également. Le tableau 31 donne la profondeur du bromure atteinte après un an pour différentes profondeurs racinaires. L'effet est dû à l'extraction uniforme de la demande évaporatoire dans toute la zone racinaire. Si la zone racinaire est très profonde, la demande par couche est faible. Par contre, pour une profondeur faible, toute la demande évaporatoire est extraite à partir d'un petit nombre de couches, les couches sont plus asséchées et le transfert du soluté est réduit.

Tableau 31 : Effet de la profondeur racinaire sur le transfert du bromure - modèle CMLS

Profondeur de la zone racinaire (cm)	profondeur du soluté après un an (cm)
100	66
90	65
80	64
70	63
60	62
50	60
40	59
30	58
20	57
10	61

### 3.2. Etude de sensibilité du modèle LEACHP

#### Variation de la masse volumique apparente - effets sur les teneurs en eau et la cinétique de dissipation

Pour LEACHP, la masse volumique apparente est utilisée dans la fonction de pédotransfert pour estimer la relation  $h(\theta)$ . A travers cette relation, la variation de la masse volumique apparente a donc un effet direct sur les teneurs en eau calculées. La figure 29a montre l'influence de la variation de la masse volumique apparente sur la relation  $h(\theta)$  pour le sol de Grignon. C'est surtout pour la teneur en eau à saturation que la variation est importante. L'effet de la variation de la masse volumique apparente sur la courbe de dissipation de l'atrazine est illustré dans la figure 30. La variation observée provient du changement de la relation  $h(\theta)$ .

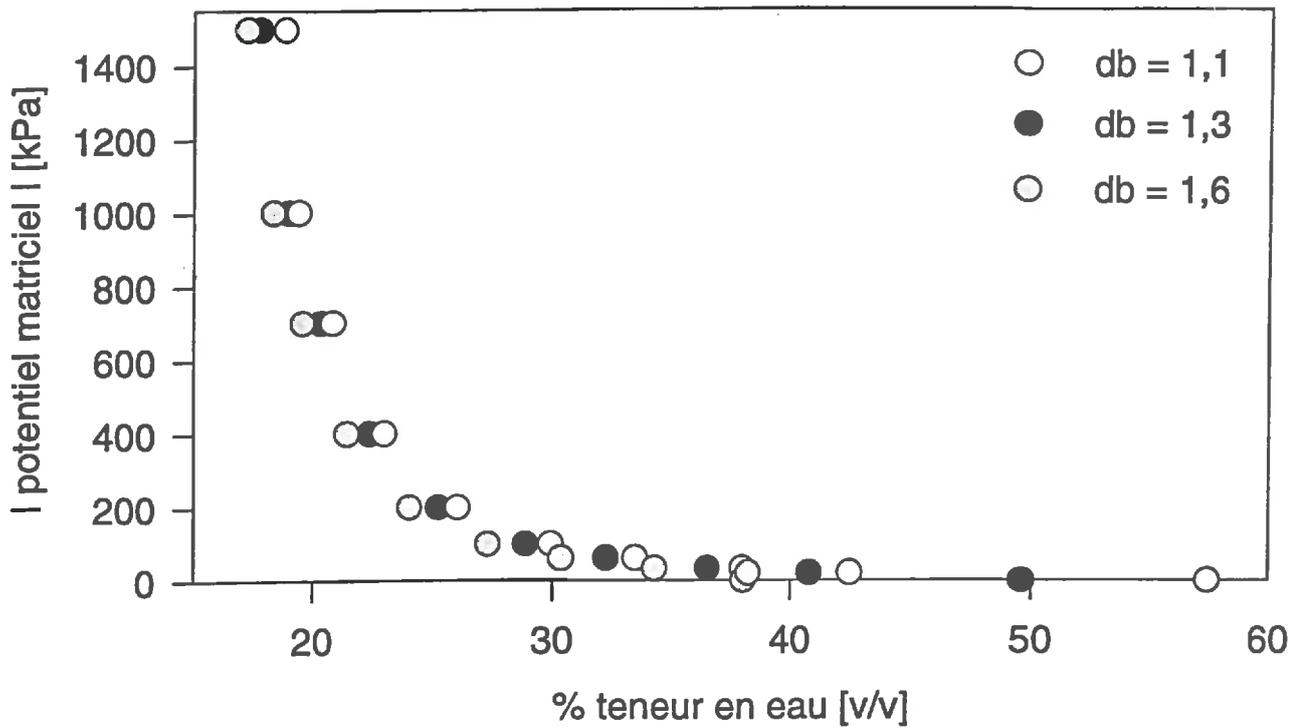


Figure 29 a : Effets de la variation de la masse volumique apparente (db) sur la courbe de rétention calculée par le modèle LEACHP; exemple du sol de Grignon

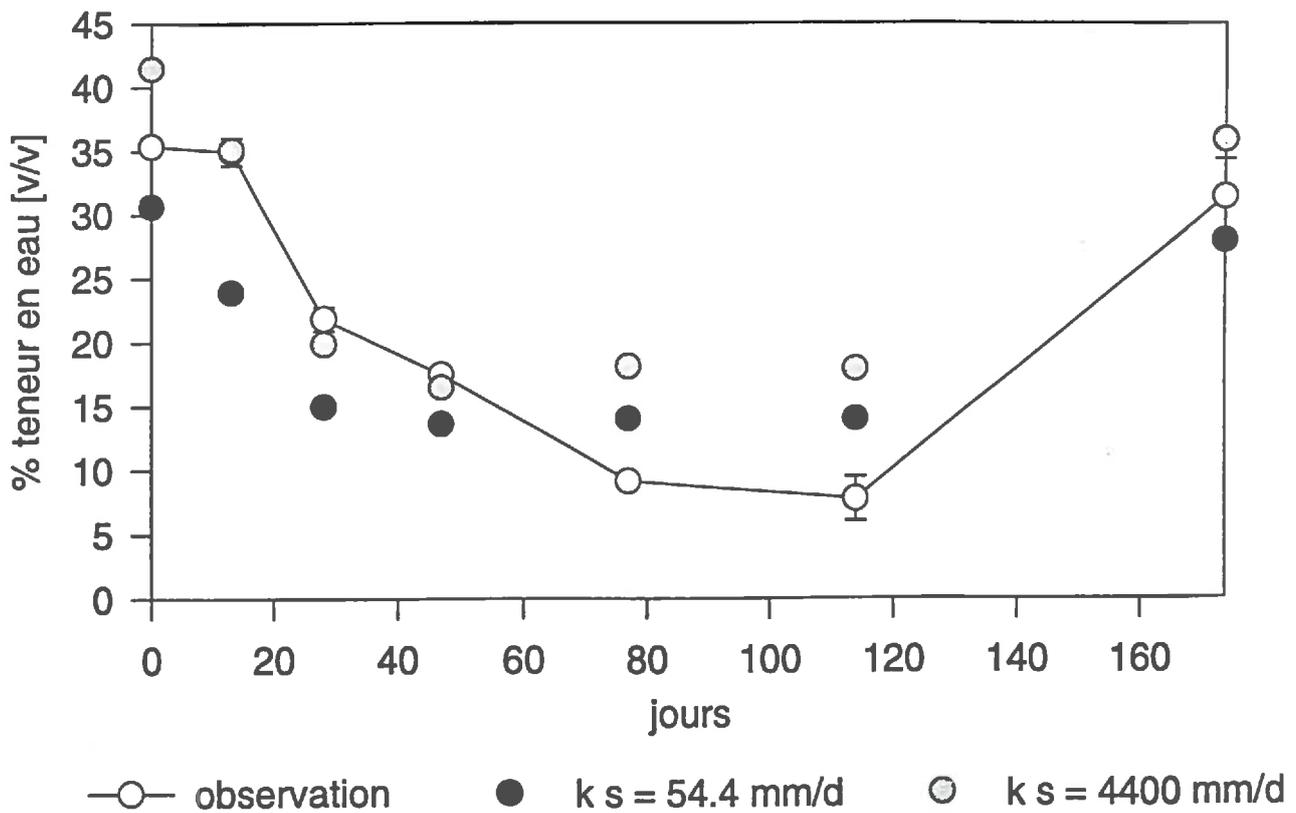


Figure 29 b : Effets de la variation de la conductivité à saturation (Ks) sur les teneurs en eau de surface (0-5cm) du sol de Roujan simulées par LEACHP

### **Variation de la conductivité hydraulique à saturation - effets sur les teneurs en eau et la cinétique de dissipation**

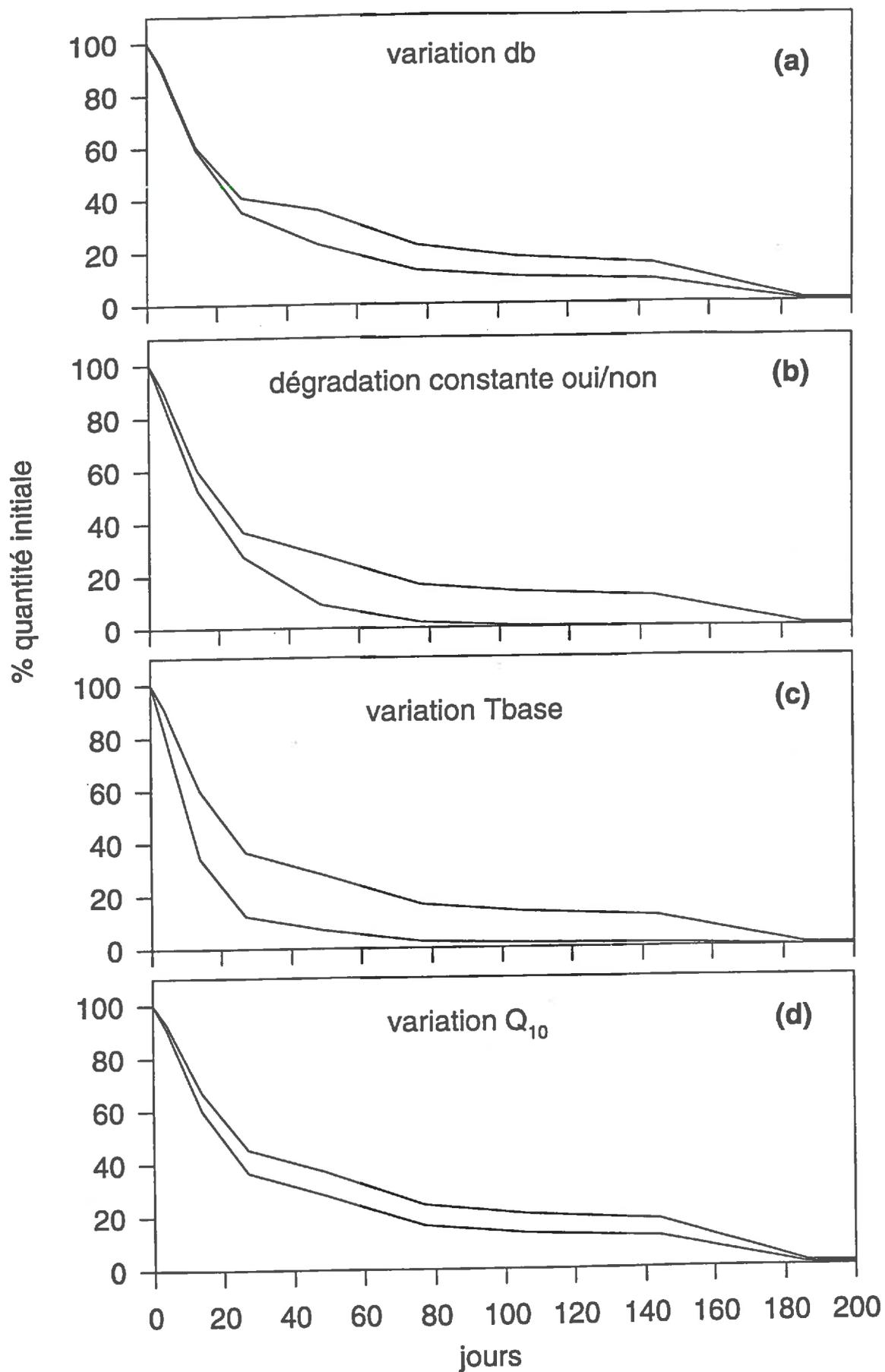
Dans la figure 29 b, l'effet de la variation de la conductivité hydraulique à saturation ( $K_s$ ) sur l'évolution des teneurs en eau est illustré pour le sol de Roujan. C'est un paramètre sensible pour le calcul de la relation  $K(h)$  et donc pour la prévision des teneurs en eau. L'effet de la variation de  $K_s$  sur la courbe de dissipation de l'atrazine est inférieur à 5 %, c'est pour cette raison qu'il n'est pas illustré.

### **Variation des coefficients d'adsorption et de vitesse de dégradation - effet sur la cinétique de dissipation**

Comme les autres modèles, LEACHP est insensible à une variation du coefficient d'adsorption de 10 %. La courbe de dissipation de l'atrazine est surtout sensible aux paramètres relatifs à la dégradation. Comme pour le modèle VARLEACH, le coefficient de vitesse de dégradation peut être corrigé par rapport aux effets de la température et de la teneur en eau, mais contrairement à VARLEACH il s'agit d'une option dans le modèle et non pas d'une obligation. Le choix d'un coefficient de vitesse de dégradation variable, c'est à dire de le choisir par rapport aux effets de la température et de la teneur en eau, entraîne des modifications importantes (figure 30). Une faible variation de  $T_{base}$  (température à laquelle se réfère la correction de l'effet de la température sur la dégradation) provoque également des variations importantes. Pour les deux valeurs de  $Q_{10}$  déduites des quatre conditions d'incubation au laboratoire, les simulations sont proches dans le cas de l'atrazine à Grignon (figure 30). Cela n'est pas le cas pour toutes les cinétiques de dissipation simulées (cf. figures 31-36) pour lesquelles les deux valeurs de  $Q_{10}$  sont plus différentes que dans le cas de l'atrazine à Grignon (tableau 25). La différence est la plus grande pour le site au climat le plus contrasté (Roujan). Elle montre que les effets de la température et de la teneur en eau sur la dégradation ne sont pas indépendants les uns des autres.

Deux autres paramètres sensibles du modèle sont le nombre de segments du sol et la dispersivité.

Dans la littérature, des études de sensibilité des quatre modèles sont données par Bunte (1991), Dibbern (1992), Gallant et Moore (1993), Calvet (1993), Del Re et Trevisan (1993), Walker et al. (1995). Chaque étude est particulière car elle est plus ou moins complète, utilise ses propres critères d'évaluation et se réfère à son propre scénario de référence. Il est donc difficile de comparer les résultats publiés.



**Figure 30 :** Effet de la variation de certains paramètres d'entrée du modèle LEACHP sur la cinétique de dissipation de l'atrazine; a: masse volumique apparente (db); b: choix d'un coefficient de vitesse de dégradation variable; c: paramètre Tbase; d: paramètre  $Q_{10}$

Le tableau 32 résume de façon simplifiée les paramètres auxquels les modèles étudiés seront les plus sensibles.

**Tableau 32 : Paramètres sensibles examinés dans le cadre du présent travail**

Modèle	Cinétique de dissipation	Transferts de solutés
CMLS	vitesse de dégradation	profondeur racinaire
VARLEACH	teneur en eau initiale paramètres relatifs à la dégradation	n.d.
PRZM	vitesse de dégradation	nombre de segments
LEACHP	Q10 Tbase option $t\ 1/2 = f(T, \theta)^{(1)}$	dispersivité masse volumique apparente cond. hydraulique à saturation

n.d. = non déterminé <sup>(1)</sup> coefficient de vitesse de dégradation variable (oui ou non)

La variation des paramètres climatiques est certainement aussi importante pour les transferts de solutés que celle des coefficients de vitesse de dégradation pour la cinétique de dissipation. L'effet a été évalué uniquement avec le modèle CMLS, mais il serait intéressant de l'évaluer également pour les autres modèles.

#### 4. Résultats de la simulation des cinétiques de dissipation des herbicides

Les simulations des cinétiques de dissipation des herbicides ont été obtenues pour deux valeurs des coefficients de vitesse de dégradation, correspondant au domaine de variation utilisé pour l'étude de sensibilité (voir § 3). Ainsi, il est difficile de présenter les simulations de plusieurs modèles sur un seul graphique et nous avons choisi de présenter les cinétiques site par site, afin de mieux comparer les différents modèles. Il est rappelé que les cinétiques observées ne représentent que la quantité extractible de l'herbicide, ce qui ne doit pas toujours correspondre à la totalité de l'herbicide présent dans le sol. De ce fait, une surestimation éventuelle de la quantité d'herbicide résiduelle par les modèles ne sera pas étonnante.

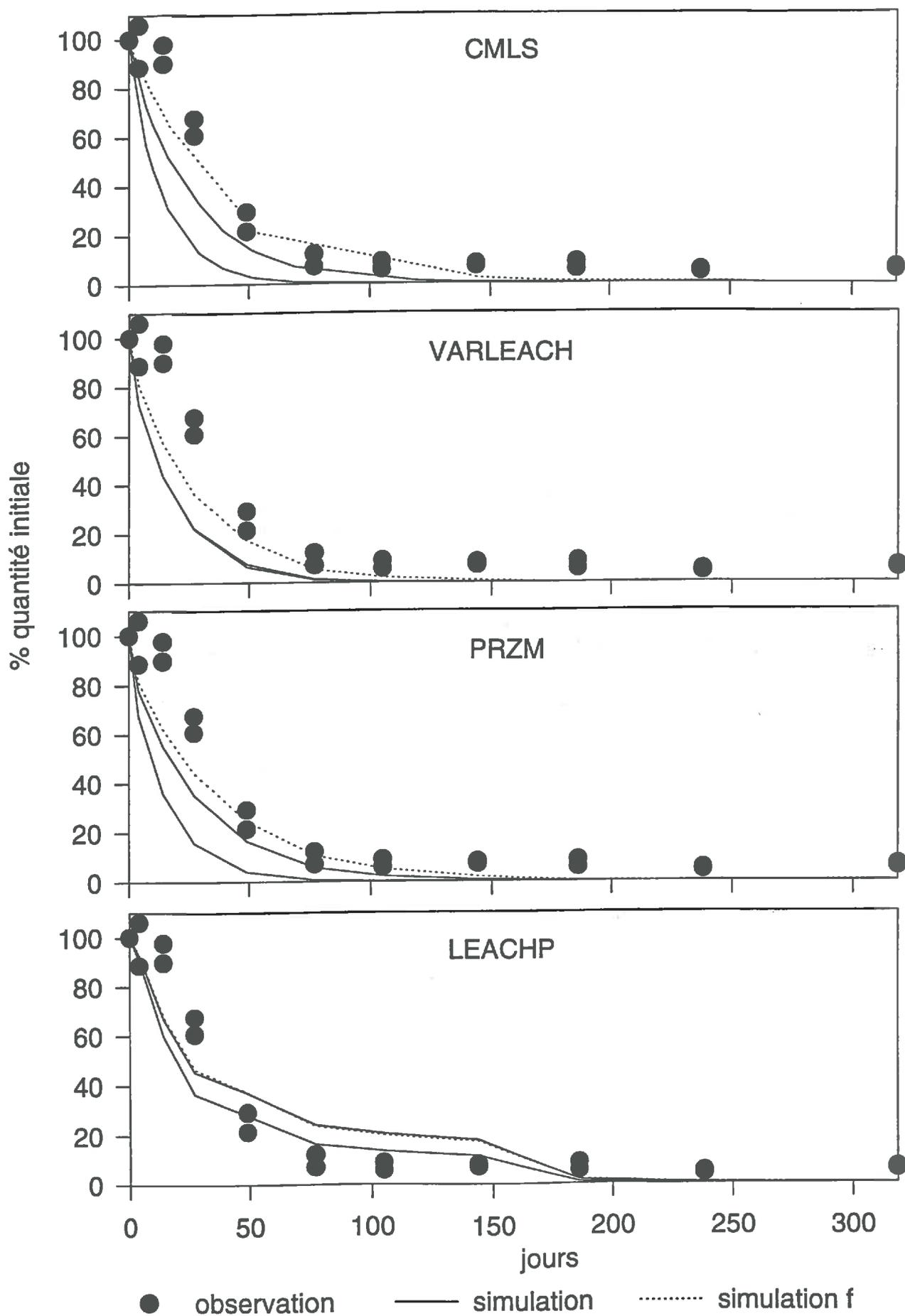


Figure 31 : Simulation de la cinétique de dissipation (0-10 cm) de l'atrazine, Grignon 1993

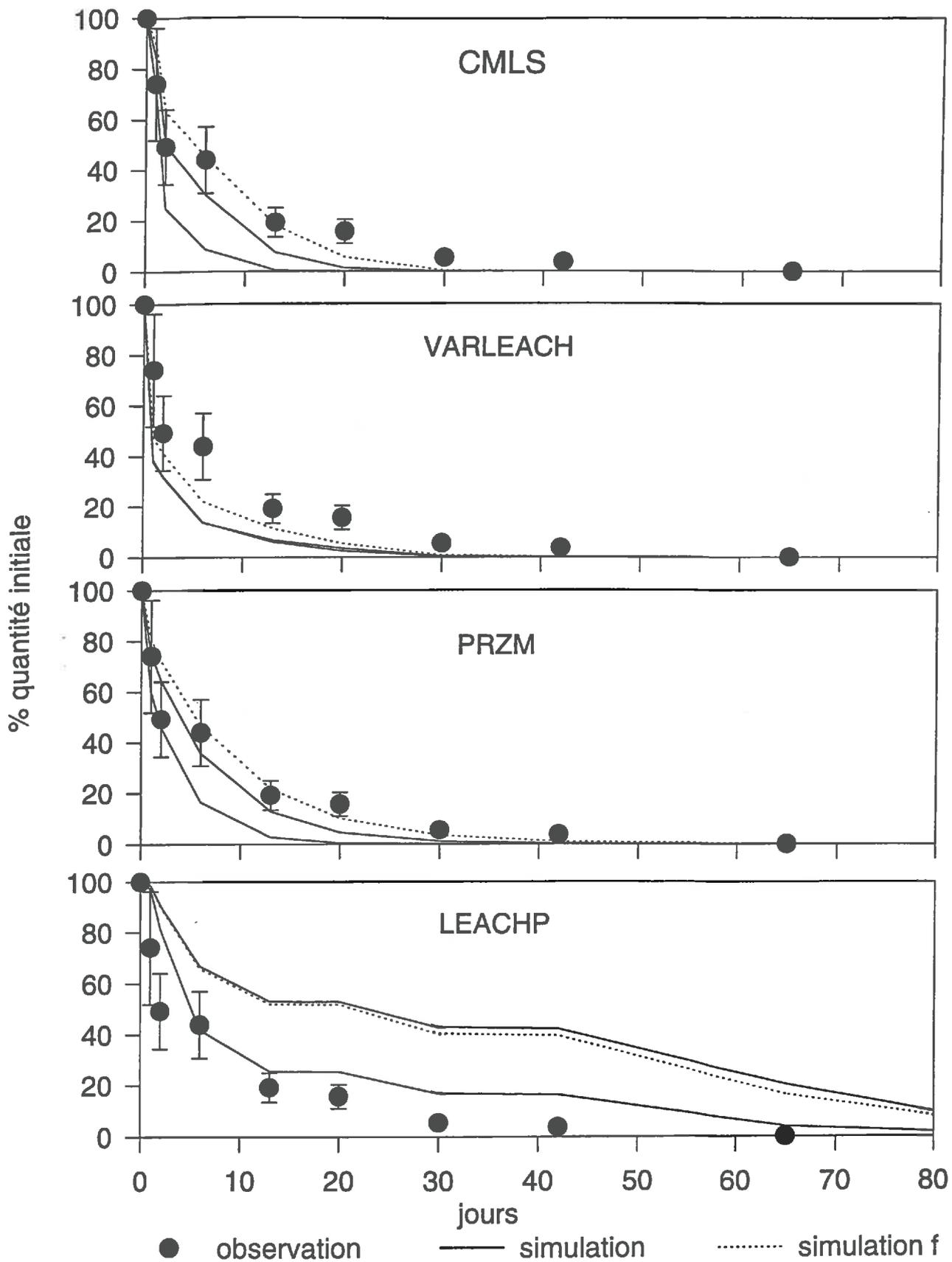


Figure 32 : Simulation de la cinétique de dissipation de la sulcotrione (0-10 cm), Grignon 1994

#### 4.1. Simulation des cinétiques de dissipation - site de Grignon

La dissipation de l'atrazine en 1993 est sousestimée par les modèles CMLS, VARLEACH et PRZM tandis que le modèle LEACHP la sousstime pendant les trente premiers jours de l'expérience pour ensuite simuler des valeurs résiduelles légèrement trop élevées. Aucun modèle n'est capable de prédire la présence d'une quantité résiduelle d'environ 5 % de la quantité initiale, mesurée un an après l'application de l'atrazine (figure 31). Pour 1994, on observe les mêmes résultats, avec une surestimation plus importante par le modèle LEACHP.

En ce qui concerne la sulcotrione, une légère tendance à la sousestimation est à noter pour les modèles CMLS et PRZM mais les zones de simulation recouvrent les zones d'observation. Le modèle VARLEACH sousstime les quantités résiduelles de façon plus importante alors que LEACHP montre une tendance à la surestimation. Pour LEACHP, la zone des simulations est la plus écartée des observations (figure 32).

L'écart important entre les simulations et les observations peut être dû soit à une mauvaise description des phénomènes, soit à des valeurs erronées des paramètres d'entrée. Pour essayer de répondre à cette question, nous avons effectué des simulations avec les valeurs des coefficients de vitesse de dégradation déduites des cinétiques de dissipation observées. Elles sont présentées dans les graphiques par les lignes en pointillés (simulation f). Il apparaît que les modèles CMLS, VARLEACH et PRZM permettent de décrire numériquement les allures des cinétiques de dissipation de l'atrazine et de la sulcotrione à Grignon (figure 31 et 32). Ces résultats ne permettent pas de valider les modèles, mais indiquent que les modèles donnent une description phénoménologique correcte au moins pour la cinétique de dissipation dans les 10 premiers centimètres du sol.

Pour les modèles "simples" comme CMLS et PRZM, les valeurs du coefficient de vitesse de dégradation déterminées au laboratoire semblent être trop faibles pour prévoir le comportement au champ. La dégradation à 15 ° C et 90 % de la capacité de rétention de l'eau est plus rapide que la dissipation au champ. Deux questions se posent pour les modèles VARLEACH et LEACHP, qui tiennent compte de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation. Les relations  $t_{1/2} = f(\text{température, teneur en eau})$  sont elles adaptées ? Si elles le sont, est-ce que les valeurs déduites des cinétiques d'incubation au laboratoire (à 15 et 28 ° C et 50 et 90 % de la capacité de rétention de l'eau) sont utilisables pour décrire le devenir des herbicides en plein champ (voir § 4.4.) ?

Une autre particularité du modèle LEACHP est le fait qu'il tienne compte de la dissolution du produit appliqué sur la surface du sol. S'il ne pleut pas les premiers jours suivant l'application, le produit reste "non-dissous" sur la surface du sol et n'est pas dégradé. Ceci peut être une autre explication de la surestimation des quantités résiduelles par LEACHP, dans les cas où il ne pleut pas durant les jours suivant l'application (tableau 33).

Le phénomène se remarque notamment pour l'atrazine (en 1993) et pour la sulcotrione au site du Mont St-Michel. Comme la quantité d'eau apportée par la solution d'herbicide au moment de l'épandage est négligeable, il aurait fallu simuler l'incorporation du produit ou l'ajout d'eau plus important pour éviter une simulation pour laquelle l'herbicide reste non-dissous sur la surface du sol. Sur le site de Roujan, les produits appliqués ont été incorporés dans les deux premiers centimètres du sol. Dans ce cas le modèle LEACHP ne tient plus compte de la dissolution.

**Tableau 33 :** Nombre de jours entre l'application des produits et la première pluie; hauteur (mm) de cette pluie

Site	Nombre de jours	Pluie (mm)
<b>Grignon</b>		
Atrazine 1993	3	1,5
Atrazine 1994	2	1,5
Sulcotrione 1994	1	10
<b>Mont St-Michel</b>		
Atrazine 1993	5	4,5
Atrazine 1994	0	2
Sulcotrione 1994	15	9

#### 4.2. Simulation des cinétiques de dissipation - site du Mont St-Michel

La dissipation de l'atrazine au site du Mont St-Michel en 1993 est bien décrite par les modèles CMLS, PRZM et VARLEACH. LEACHP surestime les quantités résiduelles d'atrazine, ce qui est à nouveau expliqué par la dissolution partielle simulée par le modèle (figure 33). En 1994, les quantités résiduelles sont légèrement sousestimées pendant le premier mois de l'expérience par les trois premiers modèles, mais de façon générale, les quatre modèles décrivent assez bien les valeurs observées.

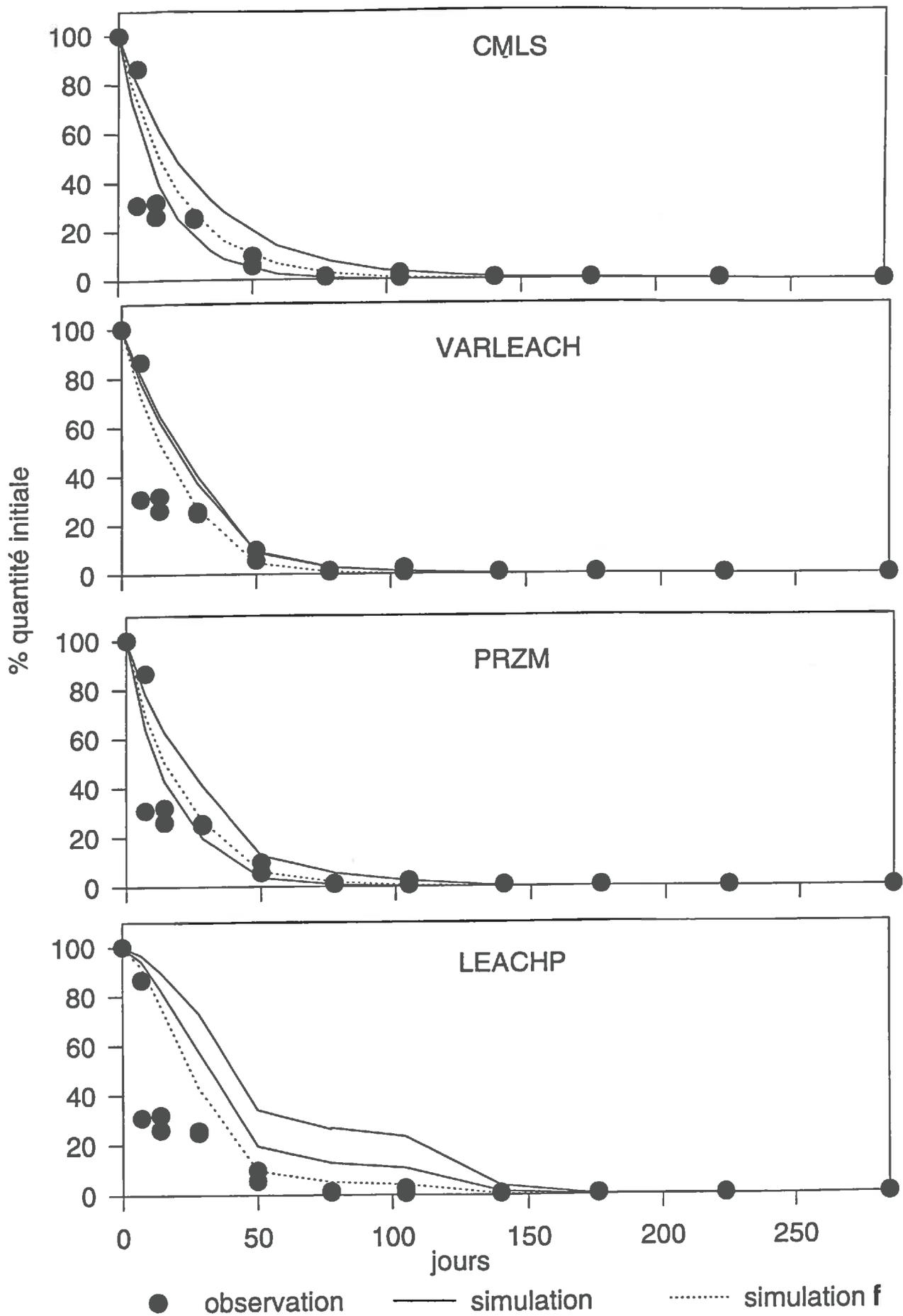


Figure 33 : Simulation de la cinétique de dissipation de l'atrazine (0-10 cm) Mont St-Michel 1993

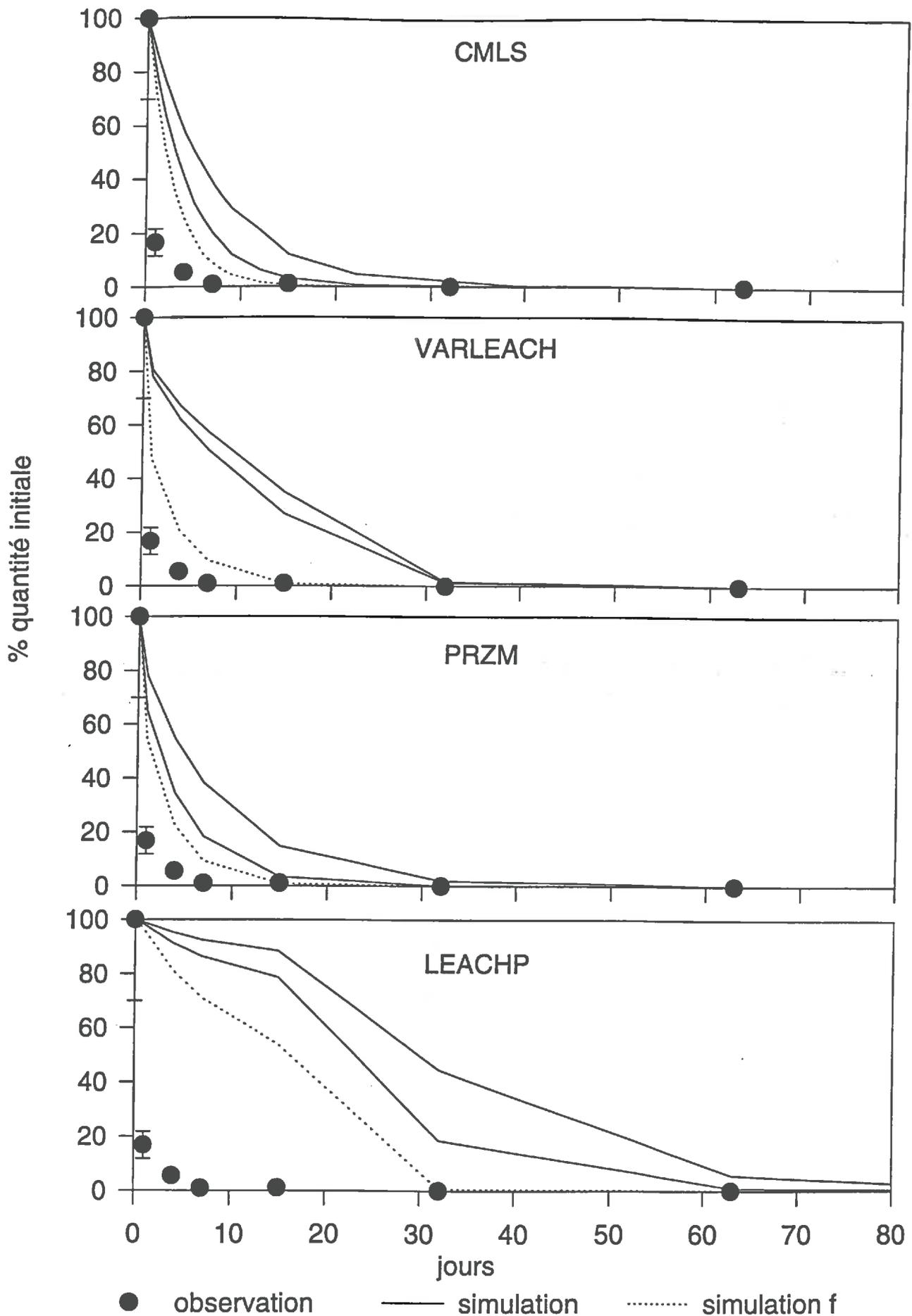


Figure 34 : Simulation de la cinétique de dissipation (0-10 cm) de la sulcotrione, Mont St-Michel 1994

Pour la sulcotrione, aucun des quatre modèles ne permet de simuler la dissipation très rapide observée (figure 34). Même avec la vitesse de dissipation observée en plein champ (simulation f) les quantités résiduelles restent surestimées. Il semble donc que la sulcotrione soit dissipée par une voie qui n'est pas prise en compte par les modèles. L'absence des pluies pendant les quinze jours suivant l'application de la sulcotrione a peut être accru les effets de la photodécomposition, de la volatilisation ou de la rétention irréversible par les particules du sol.

#### **4.3. Simulation des cinétiques de dissipation - site de Roujan**

En 1993, les quantités résiduelles d'atrazine sont surestimées par les quatre modèles (figure 35). Cette surestimation peut s'expliquer pour CMLS et PRZM par le choix des valeurs du coefficient de vitesse de dégradation. Les conditions de terrain au début de l'expérience ne correspondent pas aux conditions d'incubation de 15 °C et à la teneur en eau de 50 % de la capacité de rétention de l'eau au champ, choisies pour effectuer les simulations. Les teneurs en eau étaient beaucoup plus élevées à cause de précipitations la veille et le jour même de l'application. En effet, les simulations effectuées avec les vitesses de dissipation observées au champ (simulation f) permettent de bien décrire numériquement les observations. Pour VARLEACH et LEACHP, il faut se demander à nouveau, si la relation  $t_{1/2} = f(\text{température, teneur en eau})$  est adaptée ou si les valeurs déduites des cinétiques d'incubation au laboratoire sont valables pour les conditions de plein champ (cf. § 4.4.).

L'allure des cinétiques de dissipation de l'atrazine, de la simazine et du diuron en 1994 au site de Roujan est différente de l'allure habituellement observée. Nous avons observé une disparition rapide des produits la première semaine après l'application et une disparition quasi nulle pendant l'été. Aucun des modèles utilisés, ne permet de décrire ce type de dissipation. Pour les modèles utilisant une vitesse de dégradation constante (CMLS et PRZM), le meilleur résultat que l'on puisse obtenir est une simulation qui passe au milieu des valeurs observées et les décrit vers la fin de l'expérience (figure 36). Pour les modèles qui tiennent compte de l'effet de la température et de la teneur en eau sur la dégradation (VARLEACH et LEACHP) le résultat de la simulation n'est pas satisfaisant, mais les modèles décrivent une partie des observations (figure 36). L'introduction des interactions entre l'influence de la teneurs en eau et celle de la température ou l'utilisation d'une loi cinétique différent d'une loi d'ordre un permettraient peut-être de mieux décrire les observations.

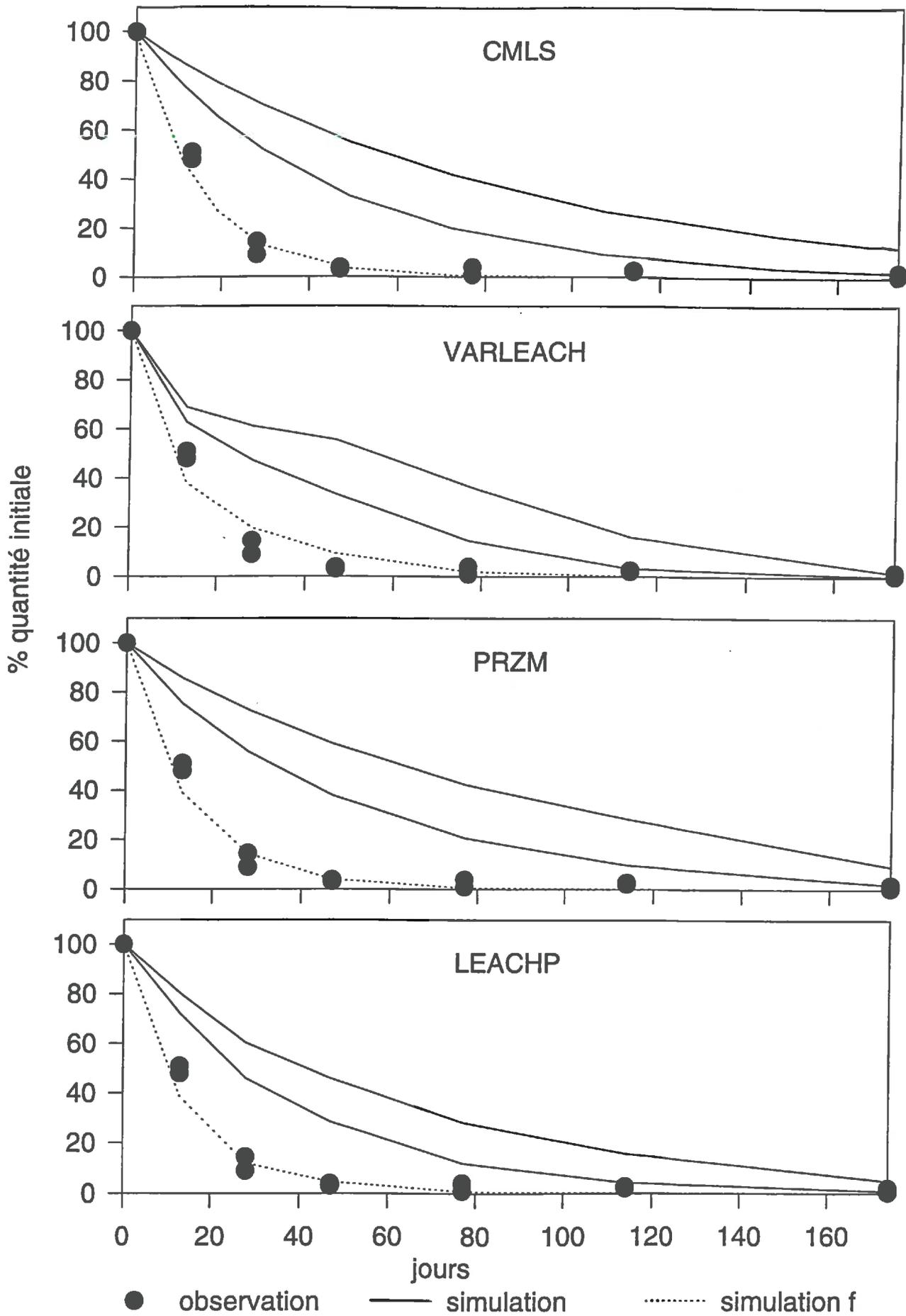


Figure 35 : Simulation de la cinétique de dissipation de l'atrazine (0-10 cm), Roujan 1993

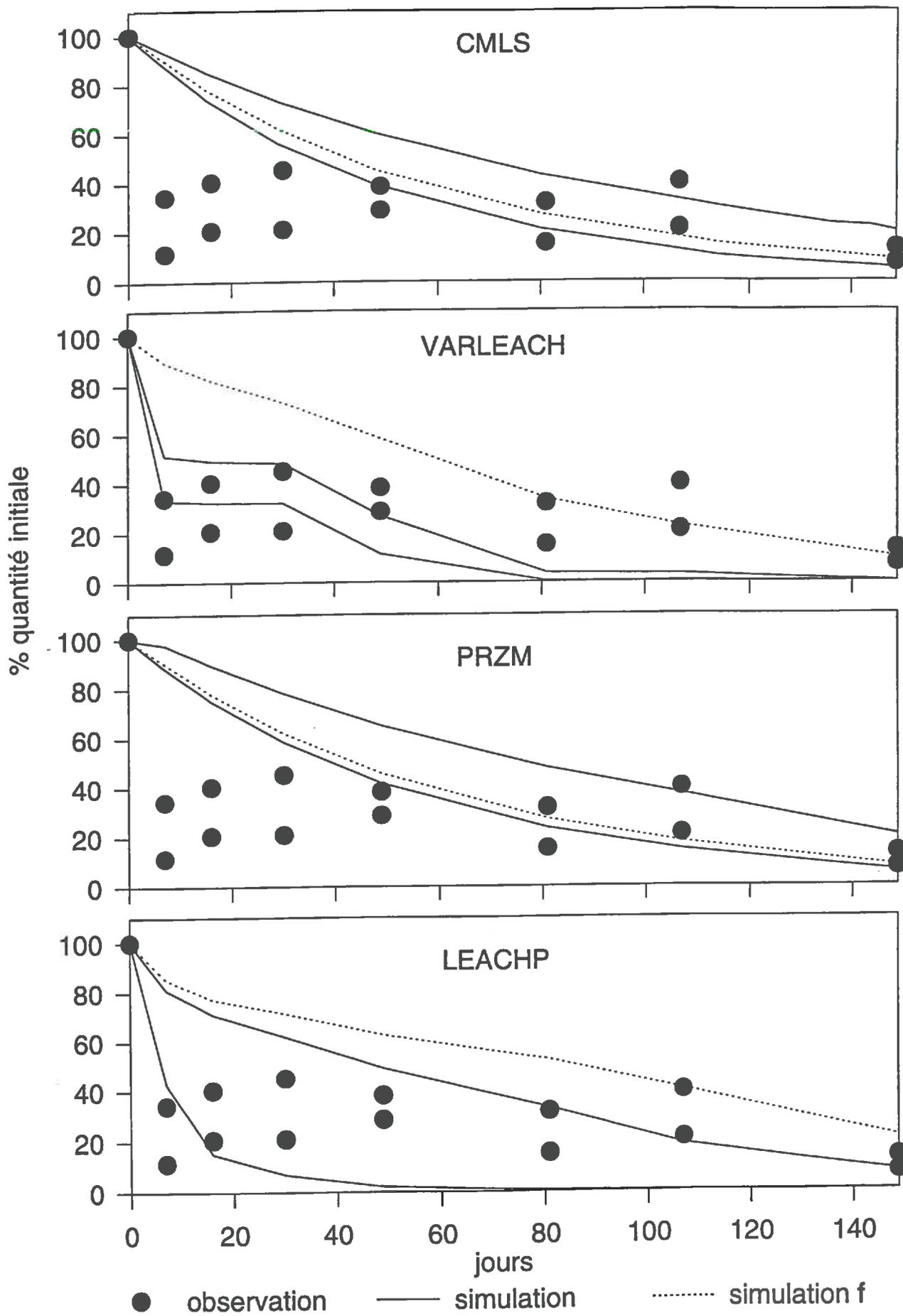


Figure 36 : Simulation de la cinétique de dissipation de la simazine (0-10 cm), Roujan 1994

#### **4.4. Comparaison entre les modèles VARLEACH et LEACHP - description de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation**

Les modèles VARLEACH et LEACHP donnent des simulations différentes (figures 32 et 36) en raison notamment, de la manière dont les effets de la teneur en eau et de la température sur la dégradation sont décrits.

##### **Description de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation - modèle VARLEACH**

Dans VARLEACH, l'influence de la température sur la dégradation est décrite par une équation d'Arrhénius (16) et celle de la teneur en eau par une équation empirique (17). Ces deux équations sont des fonctions monotones. Les paramètres déduits de ces équations ont été donnés dans le tableau 24. Pour l'atrazine, les valeurs calculées de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et des constantes A et B correspondent aux valeurs citées dans la littérature (Walker et Zimdahl, 1981; Rocha, 1993; Obrador et al., 1993; Smith, 1994). Pour les constantes A et B de la simazine et du diuron, on note cependant des valeurs très élevées par rapport aux valeurs publiées (Bunte, 1991; Smith, 1994). Les valeurs de  $E_a$  de la simazine sont relativement faibles, mais Bunte (1991) avait également déterminé des valeurs entre 27 et 55  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour quatre sols en Allemagne. De façon générale, les valeurs de  $E_a$  sont souvent comprises entre 49 et 76  $\text{kJ mol}^{-1}$  et les valeurs de la constante B varient entre 0,7 et 1 (Briggs, 1980). Les valeurs moyennes, calculées pour 29 herbicides à partir de 94 valeurs différentes (Gottesbüren, 1991) sont 55,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  pour  $E_a$  et 4201 et 0,895 pour les constantes A et B respectivement. L'intervalle d'observation est large surtout pour la constante A, avec des valeurs publiées entre 23 et 160152.

Il n'est pas évident d'expliquer les valeurs élevées des constantes A et B de la simazine pour le sol de Roujan. Il est possible, que la relation empirique qui décrit l'influence de la teneur en eau sur la dégradation ne s'applique pas dans ce cas. Wikstrom (1995) montre pour le sol de Grignon, que la dégradation de l'atrazine n'est pas décrite par une fonction monotone. Il aurait fallu étudier la dégradation à plus de deux teneurs en eau pour vérifier la validité de l'équation sur tout l'intervalle des teneurs en eau possibles, mais cela n'était pas envisageable dans le cadre de ce travail.

## **Description de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation - modèle LEACHP**

Dans LEACHP, l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation est décrite à l'aide d'équations à extremum (cf. II-1.4.). Les valeurs de Q10, déterminées à partir des cinétiques d'incubation au laboratoire (tableau 25), correspondent aux valeurs publiées sauf pour l'atrazine au site de Roujan. En général, les valeurs de Q10 sont comprises entre 2 et 3 (Briggs, 1980). Sans interaction entre les effets de la température et de la teneur en eau sur la dégradation, les valeurs de Q10 déterminées à 50 % C.R. devraient être voisines des valeurs déterminées à 90 % C.R. (tableau 25), ce qui est le cas seulement pour l'atrazine dans les sols de Grignon et du Mont St-Michel.

Pour LEACHP, la dégradation est nulle à une teneur en eau minimale et elle reste constante dans une zone de teneurs en eau optimales. Les limites de la zone de teneurs en eau optimales et la valeur de la teneur en eau minimale peuvent être choisies par l'utilisateur. Comme il n'existe pas de données expérimentales, les valeurs par défaut ont été utilisées. La teneur en eau minimale est celle correspondant au point de flétrissement permanent. D'après les résultats obtenus, le choix d'une vitesse de dégradation nulle au point de flétrissement permanent est probablement une des raisons de la surestimation des quantités résiduelles calculées par le modèle LEACHP pour le site de Grignon en 1994. D'ailleurs, une des valeurs expérimentales montrée dans la figure 37 b pour le sol de Grignon n'est pas décrite par l'équation utilisée dans LEACHP. Il est donc probable que la microflore conserve une certaine activité à des teneurs en eau inférieures à celles correspondant au point de flétrissement permanent comme Briggs (1980) l'a rapporté pour la minéralisation de l'azote.

Les modèles VARLEACH et LEACHP se ressemblent dans leur description de l'influence de la température sur la dégradation (figure 37 a) pour l'intervalle des teneurs en eau normalement observé dans le sol. La différence entre l'équation d'Arrhénius (VARLEACH) et l'équation utilisant la grandeur Q10 utilisée par LEACHP, est que la température ne peut pas être un facteur limitant la dégradation pour VARLEACH. Cela peut-être une limite pour simuler la dissipation pendant l'hiver où la dégradation est limitée par des températures trop faibles et sous un climat de type méditerranéen. Les descriptions de l'influence de la teneur en eau sur la dégradation sont totalement différentes d'un modèle à l'autre (figure 37 b).

De façon générale, les descriptions de l'influence de la teneur en eau et/ou de la température sur la dégradation ne sont pas complètes, car elles ne tiennent pas compte de l'état physiologique de

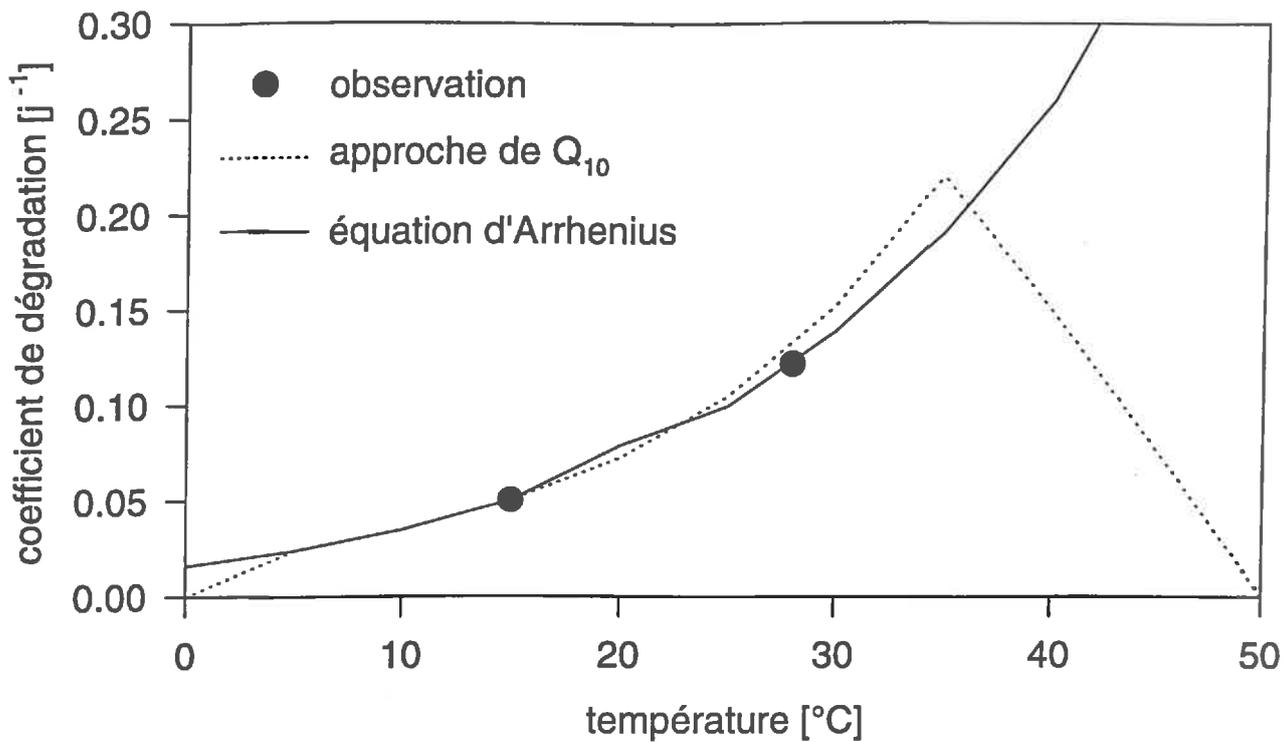


Figure 37 a: Comparaison des approches décrivant l'influence de la température sur la dégradation - équation d'Arrhénius (VARLEACH) et approche Q10 (LEACHP)

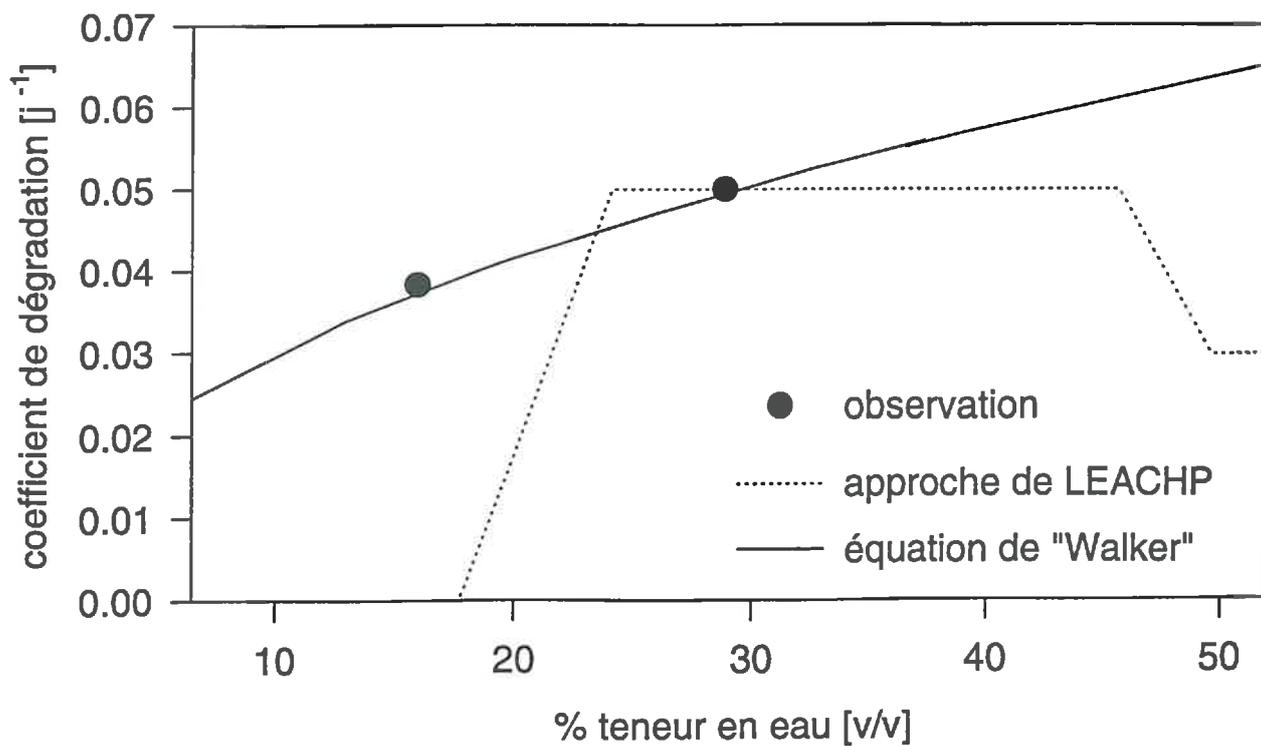


Figure 37 b: Comparaison des descriptions de l'influence de la teneur en eau sur la dégradation - équation monotone (VARLEACH) et équation à extremum (LEACHP)

la microflore. Si la microflore est adaptée à des conditions de stress hydrique elle dégradera encore les herbicides dans des conditions défavorables à des teneurs en eau inférieures au point de flétrissement permanent. Ce ne sont donc pas seulement les valeurs à certaines teneurs en eau ou à certaines températures, qui permettent de décrire leur comportement. Une autre critique des approches utilisées dans LEACHP et VARLEACH porte sur la non prise en compte des interactions entre la teneur en eau et la température, dont l'importance est soulignée par Rao et al. (1993), et Atlas et Bartha (1993).

#### **4.5. Comparaison entre les simulations des cinétiques de dissipation obtenues et les résultats de la littérature**

De nombreux travaux ont été publiés sur la simulation des cinétiques de dissipation de pesticides avec les quatre modèles utilisés dans ce travail. Nous avons choisi pour cette raison une présentation simplifiée de leurs résultats sous forme de tableau (tableau 34).

L'ensemble des situations et molécules répertoriées dans cette étude bibliographique est très varié. L'utilisation de modèles numériques pour simuler la dissipation dans ces situations contrastées donne en général des résultats très diversifiés. Il y a beaucoup de situations où seule une partie des observations est simulée de manière satisfaisante (voir symbole +/- dans le tableau 34).

Le modèle VARLEACH surestime presque systématiquement les quantités résiduelles, mais pour le modèle LEACHP les surestimations sont également fréquentes. Pour PRZM, quelques bons résultats de simulation ont été obtenus avec des coefficients de vitesse de dégradation déduits de l'expérience de terrain, ce qui ne veut pas dire pour autant que le modèle soit valide. D'autres simulations ont été effectuées avec des coefficients de vitesse de dégradation déduits de la littérature, mais ce choix peut également conduire à des résultats difficiles à interpréter (Green et al., 1993; Rao et al., 1993).

Une étude récente, réalisée dans le cadre d'un programme européen auquel nous avons participé confirme cette constatation. A partir de données expérimentales obtenues dans quatre pays, 189 simulations ont été effectuées avec les modèles VARLEACH, PRZM et LEACHP pour prévoir la dissipation de plusieurs herbicides. Les simulations ne sont satisfaisantes que dans 23 % des cas (Walker et al., 1995). Une surestimation a été observée dans 35 % des cas et une sous-estimation dans 42 % des cas. Il semble donc que les modèles numériques soient à utiliser avec une grande prudence et qu'ils ne soient pas applicables à toutes les situations possibles.

**Tableau 34** : Résultats publiés sur la simulation des cinétiques de dissipation de pesticides

Référence	Molécule	Sol/Pays	Résultat
<b>LEACHP</b>			
Gottesbüren et al., 1995	Quinmerac	1 sol (Allemagne)	-, >
Barriuso et al., 1994	Atrazine	2 sols (France)	-, >
Trevisan et al., 1994	Metamitron	1 sol (Italie)	+
Martinez et al., 1994	Alachlore	3 sols (Espagne)	+/-
Trevisan et al., 1993	Linuron	2 sols (Italie)	+
	Metobromuron		
Businelli et al., 1993 a	Linuron	5 sols (Italie)	+
	Metolachlor		
	Alachlore		
Dibbern, 1992	Atrazine	4 sols (Allemagne)	+/-
	Terbuthylazine		
	Isoproturon		
	Chlortoluron		
	Lindane		
Trevisan et al., 1992	Butylate	2 sols (Italie)	+
Del Re et al., 1991	Atrazine	1 sol (Italie)	+
	Butylate		
	Alachlor		
Pennell et al., 1990	Aldicarbe	1 sol (FL, USA)	-, >
Priesack, 1990	Picloram	3 sols (Allemagne)	+/-, >
	PCB		
Wagenet et al., 1989	DBCP	1 sol (CA, USA)	-, >
Wagenet et Hutson, 1986	Aldicarbe	1 sol (NY, USA)	+
<b>PRZM</b>			
Vischetti et al., 1994	Napropamide	3 sols (Italie)	+/-, >
	Pendimethaline		
Trevisan et al., 1994	Metamitrone	1 sol (Italie)	+/-
Barriuso et al., 1994	Atrazine	2 sols (France)	-
Businelli et al., 1993 b	Napropamide	2 sols (Italie)	+/-

<b>PRZM - suite -</b>			
Dibbern, 1992	Atrazine Terbuthylazine Isoproturon Chlortoluron	3 sols (Allemagne)	+/-
Mueller et al., 1992	Alachlore Metribuzine Norflurazon	2 sols (GA, USA)	+/-
Pennell et al., 1990	Aldicarbe	1 sol (FL, USA)	-
Lorber et Offut, 1986	Aldicarbe	2 sols (NC, WN, USA)	+ (dt f)
Jones et al., 1986	Aldicarbe Aldoxycarbe	34 sols (13 états)	+ (dt f)
Carsel et al., 1986	Metalaxyl	2 sols (FL, USA)	+
Carsel et al., 1985	Aldicarbe	3 sols (3 états, USA)	+ (dt f)
<b>VARLEACH</b>			
Rocha et al. 1995	Atrazine	4 sols (Portugal)	+/-
Main et al., 1995	Isoproturon Diflufenican	1 sol (Ecosse)	-, >
Gottesbüren et al., 1995	Quinmerac	1 sol (Allemagne)	-, >
Trevisan et al., 1995	Metamitron	3 sols (Italie)	+/-
Martinez et al., 1994	Alachlore	3 sols (Espagne)	+/-, >
Barriuso et al., 1994	Atrazine	2 sols (France)	-
Smith, 1994	8 herbicides	sols (Canada)	+/-, >
Obrador, 1993	Atrazine	3 sols (Espagne)	+/-, >
Vischetti et al., 1992	Chlorsulfuron	1 sol (Italie)	+/-, >
Businelli et al., 1993a	Linuron Alachlore Metolachlore	5 sols (Italie)	+/-, >
Dibbern, 1992	Atrazine Terbuthylazine Isoproturon Chlortoluron Lindane	4 sols (Allemagne)	+/-

<b>VARLEACH -suite</b>			
Bunte, 1991	Simazine Metamitrone Metabenzthiazuron	4 sols (Allemagne)	+/-
Auspurg et al., 1989	Terbutryne	2 sols (Allemagne)	+/-, >
Walker et al., 1989 a	Chlorsulfuron Triasulfuron Metsulfuron	1 sol (Angleterre)	+
Vacher et Fabre, 1984	Atrazine	1 sol (France)	+
Walker et al., 1983	Simazine	21 sols (16 états)	+/-, >
Nicholls et al., 1982 b	Atrazine Metribuzine	1 sol (Angleterre)	+/-
<b>CMLS</b>			
Calvet, 1993	Atrazine	2 sols (France)	+
Sukop et Cogger, 1992	Carbofuran Metalaxyl Simazine	2 sols (USA)	+
Pennell et al., 1990	Aldicarbe	1 sol (FL, USA)	+/-

+ correcte    +/- partiellement correcte    - non correcte (> surestimation)

(dt f) = simulation avec une valeur de demi-vie déduite de la cinétique de plein champ

#### 4.6. Simulation des profils de distribution des herbicides

Les résultats expérimentaux relatifs à la distribution des herbicides dans le profil (0-30 cm) montrent que les quantités résiduelles d'herbicides sont principalement localisées dans la couche de 0 à 10 cm du sol. Comme ces quantités sont données par les cinétiques de dissipation des herbicides, nous avons décidé de présenter uniquement les quantités totales restant dans le profil (0-30 cm) à la fin de l'expérience (tableau 35). Les quantités totales d'herbicides sont exprimées en % par rapport à la quantité initialement appliquée. Les prévisions de VARLEACH et LEACHP des quantités ayant migré au delà de la profondeur étudiée sont données dans le tableau 36. Les couples des valeurs dans les tableaux 35 et 36 représentent une estimation des domaines d'incertitude des simulations et des observations.

**Tableau 35 :** Comparaison entre la quantité totale d'herbicide (en % de la quantité appliquée) restant dans le profil (0-30 cm) à la fin de l'expérience et les quantités simulées par les quatre modèles

Expérience	Simulation				Observation
	CMLS	VARLEACH	PRZM	LEACHP	
<b>Grignon</b>					
Atrazine (7/3/94)	0	0	0	0,1 - 0,2	5,7 - 11,7
Atrazine (24/10/94)	0 - 0,1	0 - 0,01	0 - 0,2	2,1 - 11,8	2,0 - 6,1
Sulcotrione (24/10/94)	0	0	0	0 - 2,5	0
<b>Mt St-Michel</b>					
Atrazine (14/2/94)	0	0	0	0 - 0,3	0,1 - 1,2
Atrazine (14/11/94)	0,1 - 0,5	0,02	0 - 0,1	0,9 - 6,9	0,3 - 0,5
Sulcotrione 1994 (24/10/94)	0	0	0	0 - 1,4	0
<b>Roujan</b>					
Atrazine 1993 (20/10/93)	2 - 12	0,2 - 1,3	3,7 - 8,2	0 - 6,2	0,5 - 2,0
Atrazine 1994 (5/10/94)	9,6 - 16	0,2 - 0,8 (3,7)	2,5 - 8,6	0,9 - 6,8	3,5 - 4,7
Simazine 1994 (5/10/94)	5,2 - 20	0 - 0,01 (9,9)	5,8 - 20,1	0,4 - 18,8	7,4 - 13,2
Diuron 1994 (5/10/94)	0,1 - 2,5	0,2 - 0,4 (5,0)	0,2 - 3,1	0,2 - 2,7	4,6

( ) = simulation avec coefficient de vitesse de dégradation déduit de l'expérience de terrain

En ce qui concerne les quantités d'herbicides restant dans le profil (0-30 cm) à la fin de l'expérience, on note que les simulations avec LEACHP correspondent assez bien aux valeurs observées. Dans certains cas (sulcotrione), une légère tendance à la surestimation est observée.

Le modèle le plus simple, CMLS permet également d'obtenir des résultats satisfaisants pour six des dix expériences effectuées. Les quantités résiduelles d'atrazine au site de Grignon sont sousestimées par les modèles CMLS, VARLEACH et PRZM et au site du Mont St-Michel par les modèles VARLEACH et PRZM. Au site de Roujan, les quantités résiduelles des quatre expériences sont relativement bien décrites par les modèles CMLS, PRZM et LEACHP. Seul VARLEACH sousestime les quantités résiduelles, mais arrive à les simuler si les coefficients de vitesse de dégradation sont déduits des cinétiques de dissipation en plein champ.

**Tableau 36 :** Simulation des quantités d'herbicide (% quantité appliquée) transférées au delà de 30 cm - modèles VARLEACH et LEACHP

Expérience	Quantité (% quantité appliquée)	
	VARLEACH	LEACHP
<b>Grignon</b>		
Atrazine '93	0	1 %
Atrazine '94	0	0,5 %
Sulcotrione '94	0	0
<b>Mt St-Michel</b>		
Atrazine '93	traces <sup>1</sup>	0,6 - 5,5 %
Atrazine '94	traces <sup>1</sup>	0
Sulcotrione '94	0	0
<b>Roujan</b>		
Atrazine '93	0	0
Atrazine '94	0	0,1 - 0,8 %
Simazine '94	0	0,2 - 2,7 %
Diuron '94	0	0,2 - 0,25 %

<sup>1</sup> quantité inférieure à 0,001 % de la quantité appliquée

Nous n'avons pas de données expérimentales relatives aux quantités ayant traversé le fond du micro-lysimètre. Cependant, il est intéressant de noter que le modèle LEACHP prévoit dans certains cas des transferts plus ou moins importants au-delà de la couche 0-30 cm par rapport au modèle VARLEACH (tableau 36). Des études sur la simulation des transferts d'herbicides avec LEACHP ont montré que le modèle peut surestimer la quantité d'herbicide transférée (Walker et al., 1995), comme il peut la sousestimer si les transferts par écoulements rapides sont un facteur important du site étudié (Khakural et al., 1995; Veeh et al., 1994; Businelli et al., 1993a).

## Conclusions de la deuxième partie

Les simulations des cinétiques de dissipation avec les modèles CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP donnent des résultats très variables (tableau 37). Souvent, seule une partie des résultats observés (symbole +/-) est décrite par un modèle. Il apparaît qu'il est possible d'obtenir numériquement le même résultat avec un modèle qui utilise des approches très simplifiées et avec un modèle utilisant des approches complexes. Par exemple, la dégradation est décrite de façon différente dans les quatre modèles utilisés, mais ils donnent tous une surévaluation des quantités résiduelles d'atrazine sur le site de Roujan en 1993. Ainsi, l'explication des causes n'est pas évidente.

**Tableau 37** : Evaluation de la qualité des simulations des cinétiques de dissipation obtenues avec les modèles CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP

Expérience	Qualité de la simulation			
	CMLS	VARLEACH	PRZM	LEACHP
<b>Grignon</b>				
Atrazine 1993	<	<	<	+
Atrazine 1994	+/-, <	+/-, <	+/-, <	>
Sulcotrione 1994	+/-, <	<	+/-, <	>
<b>Mt St-Michel</b>				
Atrazine 1993	+	+	+	>
Atrazine 1994	+	+/-	+	+
Sulcotrione 1994	>	>	>	>
<b>Roujan</b>				
Atrazine 1993	>	>	>	>
Atrazine 1994	+/-	+/-	+/-	+/-
Simazine 1994	+/-	+/-	+/-	+/-
Diuron 1994	+/-	+/-	+/-	+/-

< : sous-estimation ; > : sur-estimation de la quantité résiduelle d'herbicide

+/- : bonne coïncidence pour une partie de la cinétique de dissipation de l'herbicide

+: bonne coïncidence pour toute la cinétique de dissipation de l'herbicide

L'étude de sensibilité a montré que le paramètre le plus sensible pour la prévision des cinétiques de dissipation des herbicides est le coefficient de vitesse de dégradation, surtout pour les modèles qui ne tiennent pas compte de l'effet de la température et de la teneur en eau sur la dégradation comme CMLS et PRZM. L'utilisation des coefficients de vitesse de dégradation obtenus au

laboratoire pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ est problématique. La surestimation de la dissipation de l'atrazine en 1993 par PRZM et CMLS au site de Roujan est due au choix d'une vitesse de dégradation trop faible, déterminée à des teneurs en eau trop faibles par rapport à la teneur en eau de terrain observée le jour de l'application de l'herbicide. Comme sur ce site les précipitations sont très variables d'une année d'étude à l'autre, il est difficile de choisir les conditions d'incubation à utiliser au laboratoire.

Un autre point à souligner est le fait, que les conditions d'incubation au laboratoire sont habituellement constantes. En revanche, il existe en plein champ des cycles journaliers et saisonniers de température et les teneurs en eau sont également très variables. Pour cette raison, les vitesses de dégradation obtenues au laboratoire peuvent être souvent plus grandes que les vitesses de dissipation. Le contraire est également possible, car il peut y avoir d'autres voies de dissipation (photodégradation, formation de résidus liés) qui ne sont pas prises en compte par les modèles et qui provoquent une dissipation plus rapide.

Pour les modèles plus complexes qui tiennent compte de l'effet de la température et de la teneur en eau sur la dégradation, il est difficile de décider sur la base du nombre limité de valeurs obtenues au laboratoire, si l'effet de la teneur en eau sur la dégradation est mieux décrit par une équation monotone (VARLEACH) ou une équation à extremum (LEACHP). L'inconvénient de l'approche de LEACHP est le manque de données expérimentales pour définir les conditions hydriques limites. La surestimation de quantités résiduelles d'herbicides sur le site de Grignon en 1994 est attribuée à la valeur limite de la teneur en eau donnée par défaut, qui semble être trop élevée. Ces points ouvrent des perspectives de recherches à entreprendre.

Aucun modèle ne tient compte de l'influence sur la vitesse de dégradation de l'état physiologique de la microflore et des effets d'interaction entre la température et la teneur en eau. Les différentes valeurs de Q10 obtenues laissent penser que cette influence ne doit pas être négligeable dans tous les cas. La surestimation par LEACHP des quantités résiduelles d'atrazine en 1993 et de la sulcotrione en 1994 au site du Mont St-Michel peut être attribuée à la prise en compte de la dissolution du produit appliqué par le modèle. La description partielle des cinétiques de dissipation de l'atrazine, de la simazine et du diuron sur le site de Roujan en 1994 provient de la forme inhabituelle de la cinétique avec une dissipation très rapide la première semaine après l'application, puis une phase de dissipation presque nulle pendant l'été. Seuls les modèles tenant compte des effets de la température et de la teneur en eau sur la dégradation (VARLEACH et LEACHP) permettent de fournir la base pour décrire un ralentissement de la dissipation. Mais il faudrait probablement choisir une autre loi que la cinétique d'ordre un pour décrire la totalité

des cinétiques observées. L'utilisation de la cinétique d'ordre un ne permet pas non plus de calculer le reliquat d'atrazine observé sur le site de Grignon en fin d'expérience.

L'utilisation d'une approche progressive d'évaluation des modèles en testant successivement la description des teneurs en eau, du bromure et finalement de l'herbicide, nous paraît indispensable pour juger réellement de leurs performances. Par exemple avec PRZM, on obtient sur le site du Mont St-Michel une bonne description des cinétiques de dissipation de l'atrazine. Cependant, les simulations du profil hydrique et du profil de distribution du bromure pendant l'été ne correspondent pas aux valeurs observées. On peut donc penser que la simulation correcte de la dissipation de l'atrazine est due à des compensations d'erreurs. Dans ces conditions, l'utilisation du modèle PRZM pour effectuer des prévisions doit être envisagée avec beaucoup de prudence.

Tout modèle mathématique est une représentation simplifiée de la réalité. Même le modèle le plus complexe est encore assez simple par rapport au grand nombre de processus déterminant le devenir d'un pesticide dans l'environnement. Les équations utilisées pour décrire les phénomènes sont souvent empiriques, comme le modèle de flux à piston, qui est utilisé pour décrire les transferts d'eau et l'équation de Freundlich qui décrit la rétention du pesticide. Les résultats obtenus amènent à se poser des questions sur la validité de la description numérique des phénomènes. Des voies d'amélioration possibles des modèles sont :

- une meilleure évaluation de l'évapotranspiration réelle
- une meilleure description des transferts d'eau et de solutés en relation avec la structure du sol (voies préférentielles)
- la prise en compte de la variabilité temporelle et spatiale de certains paramètres (paramètres hydriques, paramètres relatifs à la dégradation)
- la prise en compte de la biomasse microbienne pour la description de la fonction de dégradation
- la prise en compte de l'effet d'hystérésis et de la variabilité dans le temps des phénomènes de rétention

Liée à ces propositions il paraît indispensable de gagner au plan expérimental une meilleure compréhension des processus déterminant les transferts (en particulier les transferts rapides) et de résoudre le problème lié à l'extrapolation des données obtenues au laboratoire pour prévoir le comportement de terrain, notamment pour les coefficients de vitesse de dégradation.

## Conclusions générales

Les processus et mécanismes déterminant le devenir des herbicides dans le sol sont loin d'être compris complètement. L'observation de terrain présente un caractère global. Elle intègre des phénomènes aussi divers que la rétention, la dégradation, la volatilisation, l'absorption par la plante et les transferts. Il est extrêmement difficile de suivre simultanément tous les facteurs contribuant à la disparition d'un herbicide en conditions de plein champ, de tenir compte de la variabilité des paramètres et d'évaluer d'éventuelles interactions entre les différents phénomènes. Sur la base des résultats obtenus, il est extrêmement difficile de relier une dissipation rapide à un seul phénomène. Aujourd'hui une relation valable entre les coefficients de vitesse de dissipation et d'autres paramètres pédo-climatiques n'a toujours pas pu être établie.

Le comportement des herbicides étudiés en plein champ est différent d'une molécule à l'autre et d'une année à l'autre. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine observées sur les trois sites sont comprises entre 10 et 30 jours. Les durées de demi-vie de dissipation de la sulcotrione sont extrêmement faibles avec 2 et 6 jours pour les sites du Mont St-Michel et de Grignon respectivement. Sur le site de Roujan, les durées de demi-vie de dissipation observées sont 42 jours pour la simazine et 32 jours pour le diuron. La vitesse de dissipation présente une variabilité interannuelle dont l'importance dépend des caractéristiques pédo-climatiques du site.

La simulation des cinétiques de dissipation avec les modèles CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP constituait un test de performance exigeant pour ces modèles. Ils ont été utilisés tels qu'ils sont sans ajustement ni modification dans le code du programme pour décrire des situations très contrastées. Les résultats des simulations ne sont que partiellement satisfaisants. Une bonne description des cinétiques de dissipation n'est obtenue que pour l'atrazine sur le site du Mont St-Michel. Ce site montre la variabilité climatique la plus faible. Dans les autres cas, la dissipation des herbicides est aussi bien surestimée que sousestimée et souvent une cinétique n'est que partiellement décrite par un modèle. La qualité de la simulation des cinétiques de dissipation dépend du coefficient de vitesse de dégradation, de la durée de la simulation et de la nature de la molécule, ainsi que des conditions climatiques de l'année considérée. Elle n'augmente pas avec la complexité du modèle. Les simulations obtenues par LEACHP, un modèle complexe avec un grand nombre de paramètres d'entrée, ne sont pas toujours meilleures que celles obtenues avec CMLS, le modèle le plus simple, qui ne nécessite que très peu de paramètres d'entrée. Avec l'augmentation du nombre des paramètres d'entrée, une autre difficulté apparaît: l'estimation de ces paramètres. Dans le cas où les valeurs des paramètres ne peuvent pas être déduits de l'expérience (par exemple le nombre de segments) ou n'ont pas été mesurés

(par exemple la variation du coefficient d'adsorption avec la profondeur), la qualité de la simulation dépend des choix de l'utilisateur.

L'utilisation des coefficients de dégradation déterminés au laboratoire pour la prévision du comportement en plein champ n'est pas évidente dans tous les cas. Les approches utilisées pour décrire la dégradation sont critiquables, mais aujourd'hui on manque souvent de données expérimentales qui permettent de décider si l'effet de la température et de la teneur en eau sur la dégradation est mieux décrit par une équation monotone ou par une équation à extremum. L'utilisation d'une cinétique d'ordre un pour décrire la dégradation ne convient pas pour certains types de cinétiques et pour rendre compte de la présence de quantités résiduelles d'herbicides un an après l'application. Dans ces cas là, l'utilisation d'une loi cinétique différente serait probablement plus adaptée.

L'utilisation de modèles numériques pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ est délicate. La description simplifiée des transferts d'eau ne permet pas de simuler correctement les profils hydriques à l'aide de PRZM et VARLEACH. Cependant, il peut se faire, que les cinétiques de dissipation soient correctement simulées par ces modèles ce qui peut être attribué à des compensations d'erreurs. Dans ces conditions, l'utilisation des modèles pour effectuer des prévisions doit être envisagée avec beaucoup de prudence. Cela souligne l'importance de l'utilisation d'une approche progressive dans l'évaluation des modèles, si on veut réellement juger de leurs performances.

Compte tenu des résultats obtenus, la validation des modèles utilisés reste partielle et leur utilisation dans un but de prévision n'est possible que sous certaines réserves. Malgré un optimisme encore persistant, des opinions plus critiques et des réserves sur l'utilisation de ces modèles se font entendre par divers auteurs. Calvet (1994) conclut que la prévision des transferts vers les eaux souterraines par les modèles comme CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP ne semble pas être possible de manière quantitative. Bergström et Jarvis (1994) et Jarvis (1995) concluent que les modèles ne peuvent pas être utilisés dans un but de prévision sans expérimentations de terrain. Del Re et Trevisan (1994) concluent que les modèles ont trop de points faibles pour avoir une utilisation étendue. Walker et al. (1995) qui ont testé VARLEACH, PRZM et LEACHP sur 26 sites différents, montrent que les modèles donnent des résultats très variables sans que l'origine d'un bon résultat puisse être encore clairement expliquée.

Actuellement, l'utilisation de CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ (avec une certaine fiabilité) nous parait envisageable:

- à l'échelle de la parcelle sur des sites pour lesquels des résultats de terrain sont disponibles
- pour l'étude des effets de la variabilité climatique sur un site donné
- pour une meilleure compréhension des résultats expérimentaux.

Du fait de l'uniformisation des règlements européens on peut s'attendre à ce que l'utilisation des modèles soit nécessaire ou tout au moins fortement recommandée pour les dossiers d'homologation des pesticides en France. Il est donc important de connaître ces modèles, de savoir les utiliser, d'être conscient de leurs limites et de toujours rester critique à l'égard des résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- Abdelhafid R. (1994) Caractérisation microbiologique des différences de biodégradation de l'atrazine observées dans un environnement pédoclimatique apparemment homogène, Rapport de D.E.A. Géosciences, Université Nancy I, 34 p.
- Addiscott T.M. (1977) A simple computer model for leaching in structured soils, *J. Soil Science* 28, 554-563
- Addiscott T.M., Wagenet R.J. (1985) Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches, *J. Soil Sci.* 36, 411-424
- Allen R., Walker A. (1987) The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin, *Pest. Sci.* 18, 95-111
- Andrieux P., Bouzigues R., Joseph C., Voltz M., Lagacherie P., Bourlet M. (1993) Le Bassin Versant de Roujan: Caractéristiques générales du milieu, Note interne, Unité de Science du Sol, INRA Montpellier
- Andrieux P. (1995) Unité de Science du Sol, INRA Montpellier - communication personnelle
- Atlas R.M., Bartha R. (1993) *Microbial Ecology*, Benjamin Cummings Publication Company, Redwood City, California, 385p.
- Auspurg B., Pestemer W., Heitefuss R. (1989) Untersuchungen zum Einfluss einer Pflanzenschutzmittelspritzfolge auf das Rückstandsverhalten von Terbutryn und die mikrobielle Aktivität im Boden, *Weed Res.* 29, 69-78
- Bacci E., Renzoni A., Gaggi C., Calamari D., Franchi A., Vighi M., Severi A. (1989) Models, field studies, laboratory experiments: an integrated approach to evaluate the environmental fate of atrazine (s-triazine herbicide), *Agriculture, Ecosystems and Environment* 27, 513-522
- Barriuso E., Koskinen W., Sorensen K. (1992) Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. *Sci. Tot. Env.* 123/124, 333-344
- Barriuso E., Calvet R., Baer U., Dabadie J.M. (1994) Field atrazine behaviour and dissipation kinetics in two different soils. *Proceedings of 5th Int. Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*, Brussels 26-29 april, 360-365
- Barriuso E., Laird D.A., Koskinen W.C., Dowdy R.H. (1994b) Atrazine desorption from smectites, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1632-1638
- Barriuso E., Calvet R., Houot S. (1995) Field study of the effect of sewage sludge application on atrazine behaviour in soil, *Intern. J. Anal. Chem.* 59, 107-121
- BBA (1993) anonyme - Institut Fédéral de Recherche Biologique en Agriculture et Foresterie de Braunschweig, Allemagne
- Benoît P., Houot S., Bergheaud V., Barriuso E. (1995) Modification du comportement d'herbicides dans le sol par l'addition de matières organiques exogènes, ANPP Sixième Conférence du Columa, Reims 6-8 décembre 1995 (sous presse)
- Bergström L.F., Jarvis N.N. (1994) Evaluation and comparison of pesticide leaching models for registration purposes, *J. Environ. Sci. Health A29*, 1061-1072
- Bicki T.J., Guo L. (1991) Tillage and simulated rainfall intensity effect on bromide movement

in an Argiudoll, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 794-799

Bleecker M., De Gloria S.D., Hutson J.L., Bryant R.R., Wagenet R.J. (1995) Mapping atrazine leaching potential with integrated environmental databases and simulation models, *L. Soil and Water Cons.* 50, 388-394

Bouzigues R. (1993/94) Unité de Science du Sol - INRA Avignon, communication personnelle

Briggs G.G. (1980) Factors affecting degradation of pesticides in soil, Proceedings of a Conference of Agricultural Science Service - Pesticide Residues, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London 31 march to 2 april, 12-19

Bronswijk J.J.B., Hamminga W., Oostindie K. (1995) Field-scale solute transport in a heavy clay soil, *Water Res. Res.* 31, 517-526

Brown C., Baer U., Guenther P., Trevisan M., Walker A. (1996) Ring test for the reproducibility of model results to predict pesticide leaching, *Pest. Sci.* (accepté pour publication)

Buhler D.D., Randall G.W., Koskinen W.C., Wyse D.L. (1993) Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil, *J. Environ. Qual.* 22, 583-588

Bunte D. (1991) Abbau- und Sorptionsverhalten unterschiedlich persistenter Herbizide in Abhängigkeit von Flächenvariabilität und Alter der Rückstände, Dissertation Fachbereich Gartenbau, Universität Hannover, 132p.

Businelli M., Vischetti C., Marucchini C., Marini M., Richter J. (1993a) Validation of three simulation models for prediction of herbicide behaviour in lysimeter trials, 8th EWRS Symposium Quantitative approaches in weed and herbicide research and their practical application, Braunschweig 1993, 519-527

Businelli M., Vischetti C., Marini M. (1993b) Validation of the PRZM model in two field trials cropped with maize and tobacco, Proceedings IX. Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza 11-13 october, 63-72

Calvet R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils, *Env. Health Pers.* 83, 145-177

Calvet R. (1993) Modélisation du devenir des pesticides dans le sol. Rapport de Recherche Ministère de l'Agriculture, Convention de formation par la recherche 90132

Calvet R. (1994) Modelling pesticide leaching in soils: main aspects and main difficulties, Proceedings of International Workshop Modelling the fate of agrochemicals and fertilizers in the environment, European Society of Agronomy, Venice 3-5 March 1994, 317 - 339

Campbell G. (1974) A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data, *Soil Sci.* 117, 311-314

Capri E., Boccelli R., Francaviglia R., Moretti R., Trevisan M. (1994) Lysimeter approach to assess herbicide leaching to groundwater: first results, Proceedings of International Workshop Modelling the fate of agrochemicals and fertilizers in the environment, European Society of Agronomy, Venice 3-5 March 1994, 341-358

Carsel R.F., Mulkey L.A., Lorber M.N., Baskin L.B. (1985) The pesticide root zone model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater, *Ecolog. Modelling* 30, 46-69

- Carsel R.F., Nixon W.B., Ballantine L.G. (1986) Comparison of pesticide root zone model predictions with observed concentrations for the tobacco pesticide metalaxyl in unsaturated zone soils, *Env. Tox. Chem.* 5, 345-353
- Charnay M.-P. (1993) La dégradation accélérée du carbofuran dans les sols: aspects microbiologiques et possibilités de contrôle du phénomène, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 132p.
- Charnay M.-P. (1994) Unité de Science du Sol - INRA Grignon, communication personnelle
- Chung G.Y., McCoy B.J., Scow K.M. (1993) Criteria to assess when biodegradation is kinetically limited by intraparticle diffusion and sorption, *Biotechnology and Bioengineering* 41, 625-632
- Comfort S.D., Inskeep W.P., Macur R.E. (1992) Degradation and transport of dicamba in a clay soil, *J. Environ. Qual.* 21, 653-658
- Comfort S.D., Inskeep W.P., Lockerman R.H. (1993) Observed and simulated transport of a conservative tracer under ligne-source irrigation, *J. Environ. Qual.* 22, 554-561
- Connen C. (1991) Structure et fonctionnement d'une parcelle des polders du Mont St Michel, Rapport de stage, Unité de Science du Sol, INRA Rennes, 26 p.
- Curmi P. (1993) Unité de Science du Sol, INRA Rennes - communication personnelle
- Del Re A.A.M., Capri E., Bergamaschi E., Trevisan M. (1991) Herbicide movement and persistence in soil: comparison between experimental data and predictions of a mathematical model, *BCPC Monograph 47 Pesticides in soils and water*, 213-219
- Del Re A.A.M., Trevisan M. (1993) Testing models of the unsaturated zone. Proceedings IX. Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 oct., 5-31
- Del Re A.A.M., Trevisan M., Capri E., Evans S.P., Brasa E. (1994a) Criteria of existing model evaluation. Proceedings of 5th Int. Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Brussels 26-29 april, 476-482
- Del Re A.A.M., Trevisan M. (1994b) Selection criteria of xenobiotic dissipation models in soil, Proceedings of International Workshop Modelling the fate of agrochemicals and fertilizers in the environment, European Society of Agronomy, Venice 3-5 March 1994, 421 - 435
- Delmas A.B. (1995) Unité de Science du Sol - INRA Rennes, communication personnelle
- Dibbern H. (1992) Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan und Terbutylazin im Boden und Grundwasser. *Berichte Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel* 49, 102p
- Dommergues Y., Mangenot F. (1970) *Ecologie microbienne du sol*, Paris Masson
- Duffy M.J., Carski T.H., Hanafey M.K. (1993) Conceptually and experimentally coupling sulfonyleurea herbicide sorption and degradation in soil, IX. Symposium Pesticide Chemistry: Mobility and degradation of xenobiotics, Piacenza 11-13. oct. 1993, 295-308
- Edwards W.M., Shipitalo M.J., Dick W.A., Owens L.B. (1992) Rainfall intensity affects transport of water and chemicals through macropores in no-till soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 52-

Edwards W.M., Shipitalo M.J., Owens L.B., Dick W.A. (1993) Factors affecting preferential flow of water and atrazine through earthworm burrows under continuous no-till corn, *J. Environ. Qual.* 22, 453-457

FIFRA (1994) Primary, secondary and screening models for pesticide registration, FIFRA Exposure Modeling Work Group, National Agricultural Chemicals Association, Washington DC (USA), 80 p.

Flury M. (1993) Transport of bromide and chloride in a sandy and a loamy field soil, Dissertation ETH No. 10185, University of Zürich 136p.

Flury M., Papritz A. (1993) Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity, *J. Environ. Qual.* 22, 747-758

Flury M., Leuenberger J., Studer B., Flühler H. (1995) Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil, *Water Res. Res.* 31, 823-835

Fontaine D. et al. (1992) The role of sensitivity analysis in groundwater risk modelling for pesticides, *Weed Technol.* 6, 716-724

Fournier J.C. (1989) Aspects du comportement de la microflore dégradant des produits phytosanitaires dans le sol, Thèse de doctorat es sciences naturelles, Université de Perpignan

Fousserau X., Hornsby A.G., Brown R.B. (1993) Accounting for variability within map units when linking a pesticide fate model to soil survey, *Geoderma* 60, 257-276

Gallant J.C., Moore I.D. (1993) Modelling the fate of agricultural pesticides in Australia, *Agric. Systems* 43, 185-197

German P.F., Edwards W.M., Owens L.B. (1984) Profiles of bromide and increased soil moisture after infiltration into soils and macropores, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 237-244

Gish T.J., Helling C.S., Mojasevic M. (1991) Preferential movement of atrazine and cyanazine under field conditions, *Transactions of the ASAE* 34, 1699-1704

Ghish T.G., Shirmohammadi A., Wienhold B.J. (1994) Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor, *J. Environ. Qual.* 23, 355-359

Ghodrati M., Jury W.A. (1992) A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil, *J. Contam. Hydrol.* 11, 101-125

Gottesbüren B. (1991) Konzeption, Entwicklung und Validierung des wissensbasierten Herbizid-Beratungssystems HERBASYS, Dissertation, Fachbereich Gartenbau, Universität Hannover (Allemagne), 212 p.

Gottesbüren B., Beulke S., Heiermann M., Pestemer W. (1994) Freiland- und Laborversuche von Prognosemodellen des Expertensystems HERBASYS zur Nachbauproblematik nach Herbizideinsatz, *Weed Res.* 34, 63-78

Gottesbüren B., Mittelstaedt W., Führ F. (1995) Comparison of different models to simulate the leaching behaviour of quinmerac predictively, *BCPC Monograph* 62: Pesticide Movement to Water, 155-160

Green R.E., Schneider R.C., Gavenda R.T. (1993) Utility of sorption and degradation parameters

- from literature for site-specific pesticide impact assessment, SSSA Special Publications 32, Madison, Wisconsin (USA), 209-225
- Haider K. (1985) Der Einfluss von Bodenparametern auf den Abbau von Pflanzenschutzmitteln, Berichte über Landwirtschaft 198, Pflanzenschutzmittel im Boden, Parey Verlag, 82-89
- Hill B.D., Schaalje G.B. (1985) A two-compartment model for the dissipation of deltamethrin on soil, J. of Agric. and Food Chem. 33, 1001-1006
- Hollis J.M., Keay C.A., Hallett S.H., Gibbons J.W. (1995) Using CATCHIS to assess the risk to water resources from diffusely applied pesticides, BCPC Monograph 62: Pesticide Movement to Water, 345-350
- Hutson J.L., Cass A. (1987) A retentivity function for use in soil-water simulation models, J. Soil Science 38, 105-113
- Hutson J.L., Wagenet R.J. (1992) Leaching estimation and chemistry model Vers. 3. Dept. of Soil, Crop and Atmospheric Sciences Research Series 92-3, Cornell University New York
- Index Phytosanitaire (1994) Association de coordination technique agricole (ACTA), Paris, 529p.
- Isensee A.R., Sadeghi A.M. (1994) Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil, Weed Sci. 42, 462-467
- Jabro J.D., Jemison J.M., Fox R.H., Fritton D.D. (1994) Predicting bromide leaching under field conditions using SLIM and MACRO, Soil Sci. 157, 215-223
- Jarvis N.J. (1989) A simple empirical model of root water uptake, J. of Hydrol. 107, 57-72
- Jarvis T.D. (1995) Simulation modelling and UK regulatory decision making: perfect partners or warring factors, BCPC Monograph 62: Pesticide Movement to Water, 357-362
- Johnson A.C. (1995) The use of mini-lysimeters to study the influence of rainfall intensity on pesticide transport and water pathways, BCPC Monograph 62: Pesticide Movement to Water, 33-38
- Jones R.D., Black G.W., Estes T.L. (1986) Comparison of computer model predictions with unsaturated zone field data for aldicarb and aldoxycarb, Env. Tox. Chem. 5, 1027-1037
- Jury W.A., Flühler H. (1992) Transport of chemicals through soil: mechanisms, models and field applications, Advances in Agronomy 47 (Ed. D.L. Sparks), Academic Press, San Diego, 141-201
- Kirschbaum M.V.F. (1995) The temperature dependency of soil organic matter decomposition and the effect of global warming on soil organic matter storage, Soil Biol. Biochem. 27, 753-760
- Klaine S.J., Hinman M.L., Winkelmann D.A., Sauser K.R., Martin J.R., Moore L.W. (1988) Characterization of agricultural nonpoint pollution: pesticide migration in a West Tennessee watershed, Chemosphere 7, 609-614
- Katerji N. (1995) Station de Bioclimatologie, INRA Grignon - communication personnelle
- Khakural B.R., Rober P.C., Koskinen W.C., Sorenson B.A., Buhler D.D., Wyse D.L. (1995) Test of the LEACHP model for predicting atrazine movement in three minnesota soils, J. Environ. Qual. 24, 644-655

- Koskinen W.C., Harper S.S. (1990) The retention process: mechanisms, in: *Pesticides in the soil environment: processes, impact and modeling*, Ed. Cheng H.H., SSSA Book Series 2, 51-77
- Koskinen W.C., Reynolds K.M., Buhler D.D., Wyse D.L., Barber B.L., Jarvis L.J. (1993) Persistence and movement of sethoxydim residues in three Minnesota soils, *Weed Sci.* 41, 634-640
- Laird D.A., Yen P.Y., Koskinen W.C., Steinheimer T.R., Dowdy R.H. (1994) Sorption of atrazine on soil clay components, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1054-1061
- Li Z.M., Skogley E.O., Ferguson A.H. (1993) Resin adsorption for describing bromide transport in soil under continuous or intermittent unsaturated water flow, *J. Environ. Qual.* 22, 715-722
- Labonne M. (1994) Dynamique des pesticides dans le bassin versant viticole de Roujan: Premiers suivis et optimisation de l'échantillonnage, Mémoire de DEA, Unité de Science du Sol, INRA Montpellier
- Leake C.R., Humphreys S.P., Austin D.J. (1995) Factors influencing the modelling of pesticide degradation in soil and the estimation of half-life (dt50) and dt90 values, BCPC Monograph 62: *Pesticide Movement to Water*, 195-200
- Levanon D., Codling E.E., Meisinger J.J., Starr J.L. (1993) Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems, *J. Environ. Qual.* 22, 155-161
- Loague K., Green R. E. (1991) Statistical and graphical methods for evaluating solute transport model: overview and application, *J. Contam. Hydrol.* 7, 51-73
- Lorber M.N., Offutt C.K. (1986) A method for assessment of groundwater contamination potential, in: Gardner W.Y. et al. (Eds.) *Evaluation of pesticides in groundwater ACSS Series 315*, Washington D.C., A method for the assessment of groundwater contamination potential, 342-365
- Main D.S., Kirkwood R.C., Gettinby G. (1995) The fate of isoproturon and diflufenican in an agricultural sandy loam soil under laboratory and field conditions including simulation modelling, BCPC Monograph 62: *Pesticide Movement to Water*, 287-294
- Martinez L., Lechon Y., Sanchez-Brunete S., Tadeo J.L. (1994) Alachlor persistence under spanish field conditions and applicability of simulation models, *Soil Sci.* 158, 337-344
- Melancon S.M., Pollard J.E., Hern S.C. (1986) Evaluation of SESOIL, PRZM and PESTAN in a laboratory column leaching experiment, *Env. Tox. Chem.* 5, 865-878
- Menasseri S. (1993) Unité de Science du Sol, INRA Grignon - communication personnelle
- Menasseri S. (1994) Mise en évidence expérimentale de compartiments dynamiques de la matière organique du sol. Apport de la modélisation et application au champ, Thèse de INA-PG, 166 p.
- Moro P. (1993) Identification de pesticides dans les eaux de ruissellement en milieu viticole méditerranéen, Mémoire de stage DESS Université Louis Pasteur Strasbourg

- Mueller T., Jones R.E., Bush P.B., Banks P.A. (1992) Comparison of PRZM and GLEAMS computer model predictions with field data for alachlor, metribuzin and norflurazon leaching, *Env. Tox. Chem.* 11, 427-436
- Mueller T.C. (1994) Comparison of PRZM computer model predictions with field lysimeter data for dichlorprop and bentazon leaching, *J. Environ. Health A* 29, 1073-1082
- Mullins J.A., Carsel R.F., Scarborough J.E., Ivery A.M. (1992) PRZM-2 a model for predicting the fate in the crop root and unsaturated soil zones: Users manual for release 2.0, US-EPA Athens, GA 30605-2720
- Nash G. (1988) Dissipation from soil, in: *Environmental Chemistry of Herbicides*, Ed.: R. Grover, CRC Press Boca Raton, chap. 5, 131-170
- Nicholls P.H., Walker A., Baker R.J. (1982a) Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil, *Pestic. Sci.* 12, 484-494
- Nicholls P.H., Bromilow R.H., Addiscott T.M. (1982b) Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion in a fallow structured soil, *Pestic. Sci.* 13, 475-483
- Nicholls P.H. (1994) Simulation of the movement of bentazon in soils using the CALF model, *J. Environ. Health A* 29, 1083-1089
- Nofziger D.L., Hornsby A.G. (1987) A microcomputer based management tool for chemical movement in soil, *Applied Agric. Res.* 1, 50-56
- Nofziger D.L., Hornsby A.G. (1994) CMLS94 Chemical Movement in Layered Soils Users Manual, Div. of Agricultural Sciences and Natural Resources, Oklahoma State University, 76 p.
- Nofziger D.L., Chen S.J., Haan C.T. (1994b) Evaluating the chemical movement in layered soil model as a tool for assessing risk of pesticide leaching to groundwater, *J. Environ. Sci. Health, A29*, 1133-1155
- Obrador A., Lechon Y., Tadeo J.L. (1993) Simulation of atrazine persistence in spanish soils, *Pest. Sci.* 37, 301-308
- Oliver G.R., Laskowski D.A. (1986) Development of environmental scenarios for modeling the fate of agricultural chemicals in soil, *Env. Tox. Chem.* 5, 225-231
- Onken A.B., Hargrove R.S., Wendt C.W., Wilke O.C. (1975) The use of a specific ion electrode for determination of bromide in soils, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, 1223-1225
- Parrish R.S., Smith C.N. (1990) A method for testing whether model predictions fall within a prescribed factor of true values, with an application to pesticide leaching, *Ecolog. Modelling* 51, 59-72
- Parrish R.S., Smith C.N., Fong F.K. (1992) Tests of the pesticide root zone model and the aggregate model for transport and transformation of aldicarb, metolachlor and bromide, *J. Environ. Qual.* 21, 685-697
- Pennell K.D., Hornsby A.G., Jessup R.E., Rao P.S.C. (1990) Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behaviour under field conditions, *Water Res. Res.* 26, 2679-2693
- Pinon-Guerin P. (1994) Variabilité et rôle des caractéristiques hydrodynamiques des sols dans

- le bassin versant expérimental de Roujan (Hérault), Mémoire de DAA, ENSAM, 35p
- Priesack E. (1990) Field test of a pesticide transport model, 3rd Workshop Study and prediction of pesticides behaviour in soils, plants and aquatic systems, 30 may - 1 june, 285-289, München
- Raju G.S., Millette J.A., Khan S.U. (1993) Pollution potential of selected pesticides in soils, *Chemosphere* 26, 1429-1442
- Rambow J. (1992) Modellstudie zum Verbleib herbizider Wirkstoffe in wasserteilgesättigten Böden, Schriftenreihe des Instituts für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Christian Albrechts Universität Kiel, Heft 19, 108p
- Rao P.S.C., Wagenet R.J. (1985) Spatial variability of pesticides in field soils: method for data analysis and consequences, *Weed Sci.* 33, 18-24
- Rao P.S.C., Bellin C.A., Brusseau M.L. (1993) Coupling biodegradation of organic chemicals to sorption and transport in soils and aquifers: paradigms and paradoxes, SSSA Special Publications 32, Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil, Madison, Winsconsin (USA), 1-26
- Rawls, Brakensiek (1985) Prediction of soil water properties for hydrologic modelling, Proceedings of the Symposium "Watershed Management in the Eighties", Denver, 293-299
- Richter G., Jury W.A. (1986) A microlysimeter field study of solute transport through a structured sandy loam soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 863-868
- Richter O., Nörtersheuser P., Pestemer W. (1992) Non-linear parameter estimation in pesticide degradation, *Sci. Tot. Env.* 123/124, 435-450
- Rocha F. (1993) The movement and degradation of atrazine in portugese soils, 8th EWRS Symposium Quantitative approaches in weed and herbicide research and their practical application, Braunschweig 1993, 501-508
- Rocha F., Walker A. (1995) Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal, *Weed Res.* 35, 179-186
- Roth K. (1991) Stofftransport in natürlichen Böden: Modellierung mit Transferfunktionen, *Mitt. Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 66, 59-66
- Sadeghi A.M., Isensee A.R. (1992) Effect of tillage systems and rainfall patterns on atrazine distribution in soil, *J. Environ. Qual.* 21, 464-469
- Sakadevan K., Hedley M.J., Mackay A.D. (1994) An in situ mini lysimeter with a removable ion exchange trap for measuring nutrient losses by leaching from grazed pastures, *Aust. J. Soil Res.* 32, 1389-1400
- Scheunert I. (1992) Physical and physico-chemical processes governing the residue behaviour of pesticides in terrestrial ecosystem, in: *Chemistry of Plant Protection 8, Terrestrial Behaviour of Pesticides*, Ed. Ebing W., Springer Verlag, Berlin, 1-22
- Schiavon M. (1980) Contribution a l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés, Thèse de Docteur es Sciences Naturelles, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 191 p.

- Schiavon M., Barriuso E., Portal J.M., Andreux F., Bastide J., Coste C. et Millet A. (1990) Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$ ; Rapport SRETIE/MERE No. 7219, 75p
- Schreiber M.M., Hickman M.V., Vail G.D. (1993) Starch-encapsulated atrazine: efficacy and transport, *J. Environ. Qual.* 22, 443-453
- Scow K.M., Hutson J. (1992) Effect of diffusion and sorption on the kinetics of biodegradation: theoretical consideration, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 119 -127
- Shipitalo M.J., Edwards W.M. (1993) Seasonal patterns of water and chemical movement in tilled and no-till column lysimeters, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 218-223
- Sigua G.C., Isensee A.R., Sagdeghi A.M. (1993) Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores, *Soil Sci.* 156, 225-232
- Smith S.J., Ahuja L.R., Ross J.D. (1984) Leaching of a soluble chemical under field conditions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 252-258
- Smith C.N., Parrish R.S., Carsel R.F. (1987) Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching, *Environ. Tox. Chem.* 6, 343-357
- Smith C.N., Parrish R.S. (1993) A field study to evaluate leaching of aldicarb, metolachlor and bromide in a sandy loam soil, *J. Environ. Qual.* 22, 562-577
- Smith A.E. (1994) Assessment of herbicide persistence in Saskatchewan field soils from laboratory data, Proceedings of 5th Int. Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Brussels 26-29 april, 349-354
- Soulsby C., Reynolds B. (1992) Modelling hydrological processes and aluminum leaching in an acid soil at Llyn Brianne, Mid-Wales, *J. Hydrology* 138, 409-429
- Southwick L.M., Willis G.H., Johnson D.C., Selim H.M. (1995) Leaching of nitrate, atrazine and metribuzin from sugarcane in Southern Louisiana, *J. Environ. Qual.* 24, 684-690
- Starr J.L., Glotfelty D.E. (1990) Atrazine and bromide movement through a silt loam soil, *J. Environ. Qual.* 19, 552-558
- Strada L., Riparbelli C., Rasio R., van der Linden A.M.A. (1993) Sensitivity of soil to the leaching of atrazine in an area of the region of lombardy, Proceedings IX. Simposium Pesticide Chemistry, Piacenza 11-13 october, 719-728
- Sukop M., Cogger C.G. (1992) Adsorption of carbofuran, metalaxyl and simazine: koc evaluation and relation to soil transport, *J. Environ. Sci. Health*, B27, 565-590
- Timlin D.J., Heathman G.C., Ahuja L.R. (1992) Solute leaching in crop row vs. interrow zones, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 384-392
- Timme G., Frehse H., Laska V. (1986) Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmittel-Rückständen, II. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer AG 39, 188-204
- Trambouze W. (1995) Unité de Science du Sol, INRA Montpellier - communication personnelle
- Trevisan M., Capri E., Bergamaschi E., Del Re A.A.M. (1992) Butylate movement and

persistence in two soils, *Sci. Tot. Environ.* 123/124, 531-539

Trevisan M., Capri E., Del Re A.M. (1993) Linuron and metobromuron persistence in the soil, 8th EWRS Symposium Quantitative approaches in weed and herbicide research and their practical application, Braunschweig 1993, 509-517

Trevisan M., Capri E., Evans S.P., Del Re A.A.M. (1994) Validation and comparison of pesticide soil transport models for field dissipation of metamitron. Proceedings of 5th Int. Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects, Brussels 26-29 april, 501-508

Trevisan M., Capri E., Del Re A.A.M. (1995) Evaluation of pesticide leaching models using three italian datasets, BCPC Monograph 62: Pesticide Movement to Water, 269-274

Troiano J., Garretson C., Krauter C., Brownell J., Hutson J. (1993) Influence of amount and method of irrigation water application of leaching of atrazine, *J. Environ. Qual.* 22, 290-298

Vacher C., Fabre E. (1984) Simulation of the persistence of atazine in a french soil, BCPC Monograph 27 Symposium on soils and crop protection chemicals, 109-115

van Genuchten R. T., Wagenet R.J. (1989) Two-site/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1030-1310

Veeh R.H., Inskeep W.P., Roe F.L., Ferguson A.H. (1994) Transport of chlorsulfuron through soil columns, *J. Environ. Qual.* 23, 542-549

Villeneuve J.P., Lafrance P., Banton O., Frechette P., Robert C. (1988) A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modelling of pesticide transport in soils, *J. Contam. Hydrol.* 3, 77-96

Vischetti C., Businelli M. (1992) Evaluation of a simulation model for prediction of chlorsulfuron fate in an Umbrian soil, *Sci. Tot. Environ.* 123/124, 561-569

Vischetti C., Businelli M., Marini M., Merlini L. (1994) Coparaison of PRZM-2 computer model predictions with field data for napropamide and pendimethalin, Proceedings of International Workshop Modelling the fate of agrochemicals and fertilizers in the environment, European Society of Agronomy, Venice 3-5 March 1994, 397-407

Wagenet R.J., Hutson J.L. (1986) Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone, *J. Environ. Qual.* 15, 315-322

Wagenet R.J., Hutson J.L., Biggar J.W. (1989) Simulating the fate of a volatile pesticide in unsaturated soil: a case study with DBCP, *J. Environ. Qual.* 18, 78-84

Wagenet R.J., Rao P.S.C. (1990) Modelling pesticide fate in soils, in *Pesticides in the Soil Environment*, Ed. H. Cheng, SSSA Book Series 2, Madison, Wisconsin, 351-395

Walker A. (1974) A simulation model for prediction of herbicide persistence. *J. Environ. Qual.* 4, 396-401

Walker A., Thompson J.A. (1977) The degradation of simazine, linuron and propyzamide in different soils, *Weed Res.* 17, 399-405

Walker A. (1978) Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. *Weed Res.* 18,

305 - 313

- Walker A., Zimdahl R.L. (1981) Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA, *Weed Res.* 21, 255-265
- Walker A. et al. (1983) EWRS Herbicide-Soil Working Group: Collaborative experiment on simazine persistence in soil, *Weed Res.* 23, 373-383
- Walker A., Brown P.A. (1983) Spatial variability in herbicide degradation rates and residues in soil, *Crop Protection* 2, 17-25
- Walker A. (1987) Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Res.* 27, 143 - 152
- Walker A., Welch S. (1989 a) The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl and triasulfuron, *Weed Res.* 29, 375-383
- Walker A. (1989b) Factors influencing the variability in pesticide persistence in soils, *Aspects of Appl. Biol.* 21, 159-172
- Walker A., Welch S. (1992) Further studies of the enhanced biodegradation of some soil-applied herbicides, *Weed Res.* 32, 19-27
- Walker A., Hollis J. (1994) Prediction of pesticide mobility in soils and their potential to contaminate surface and groundwater, *BCPC Monograph 57 : Comparing Glasshouse and Field Pesticide Performance II*, 211-224
- Walker A., Blacklow W.M. (1994b) Adsorption and degradation of triazine herbicides in soils used for lupin production in Western Australia: laboratory studies and a simulation model, *Aust. J. Soil Res.* 32, 1189-1205
- Walker A., Melancini A., Calvet R., Baer U., Del Re A.A.M., Trevisan M., Pestemer W., Guenther P., Hollis J., Brown C. (1995) Evaluation and improvement of mathematical models of pesticide mobility in soil and assessment of their potential to predict contamination of water systems. Research Report for EC Contract EV5V-CT92-0226
- Ward A.L., Kachanoski R.G., von Bertoldi A.P., Elrick D.E. (1995) Field and undisturbed-column measurements for predicting transport in unsaturated layered soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 52-59
- Wauchope R.D., Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckers P.W.M., Burt J.P. (1992) The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for environmental decision making, *Rev. Env. Contam.Tox.* 123, 3-155
- Weed D.A.J., Kanwar R.S., Stoltenberg D.E., Pfeiffer R.L. (1995) Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile, *J. Env. Qual.* 24, 68-79
- Whitmore A.P. (1991) A method for assessing the goodness of computer simulation of soil processes, *J. Soil Sci.* 42, 289-299
- Wikstrom H. (1995) Observation de l'effet de la température et de la teneur en eau sur certaines fonctions microbiennes du sol: la dégradation d'un herbicide, l'atrazine; la minéralisation du carbone organique du sol, *Mémoire de stage de fin d'étude, INA-PG*, 39p.
- ZENECA Agrochemicals UK (1994) - communication personnelle

Zhang H., Haan C.T., Nofziger D.L. (1993) An approach to estimating uncertainties in modeling transport of solutes through soils, *J. Contam. Hydrol.* 12, 35-50

Zimdahl R.L., Cranmer B.K., Stroup W.W. (1994) Use of empirical equations to describe dissipation of metribuzin and pendimethalin, *Weed Sci.* 42, 241-248

# Annexes

A : données obtenues au laboratoire

B : données obtenues au terrain

C : données expérimentales en forme de fichiers texte  
ASCII

D : simulations

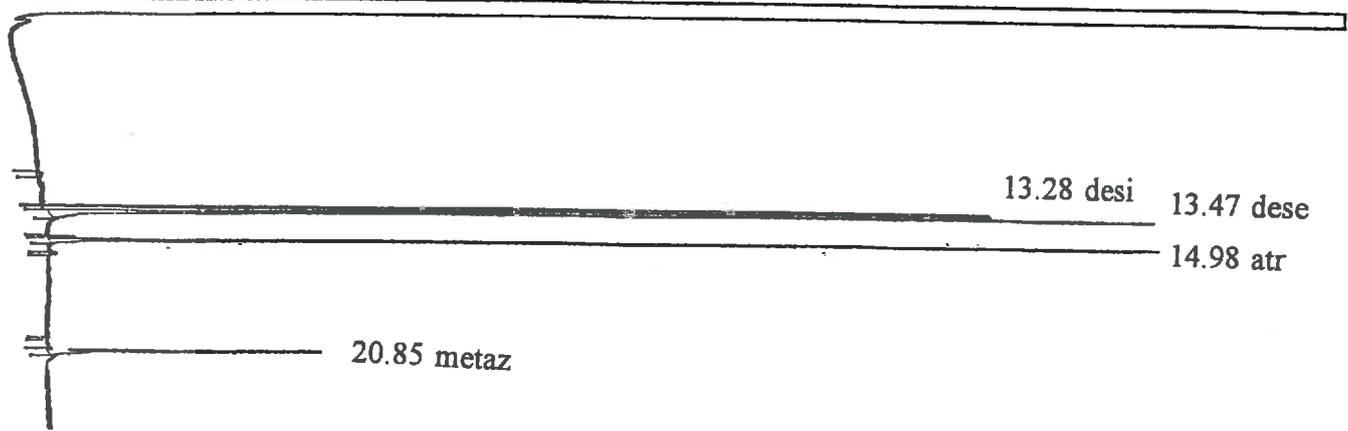
## Annexe A

Chromatogrammes du dosage de l'atrazine et des ses métabolites déalkylés en CPG

### 1. Etalon

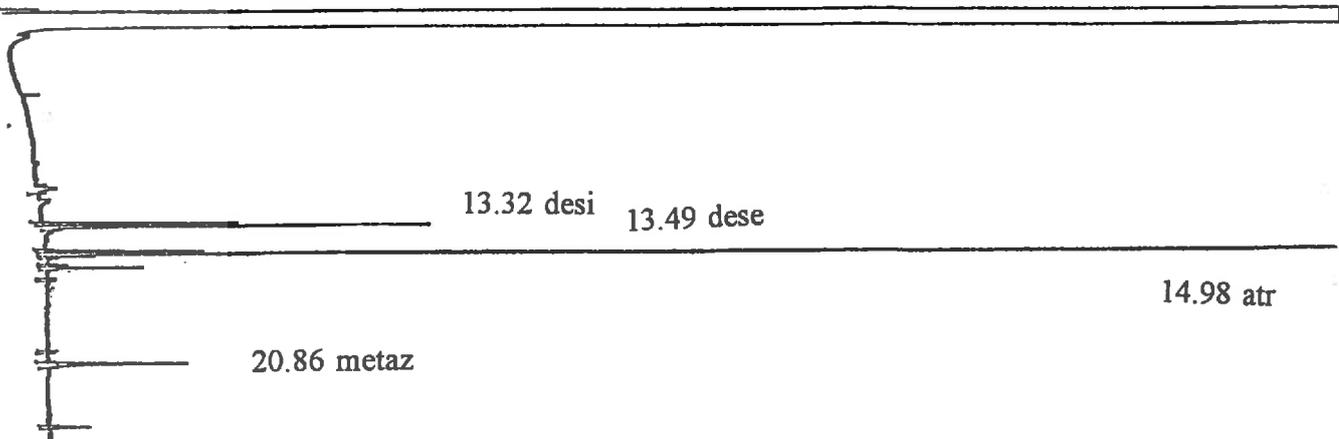
1,5 mg l<sup>-1</sup> déisopropylatrazine (desi) et dééthylatrazine (dese) , 3 mg l<sup>-1</sup> atrazine (atr) et 4 mg l<sup>-1</sup> métazachlore = étalon interne (metaz)

11 1 AZ 1



### 2. Echantillon de sol de Roujan après 57 jours d'incubation (extrait méthanolique)

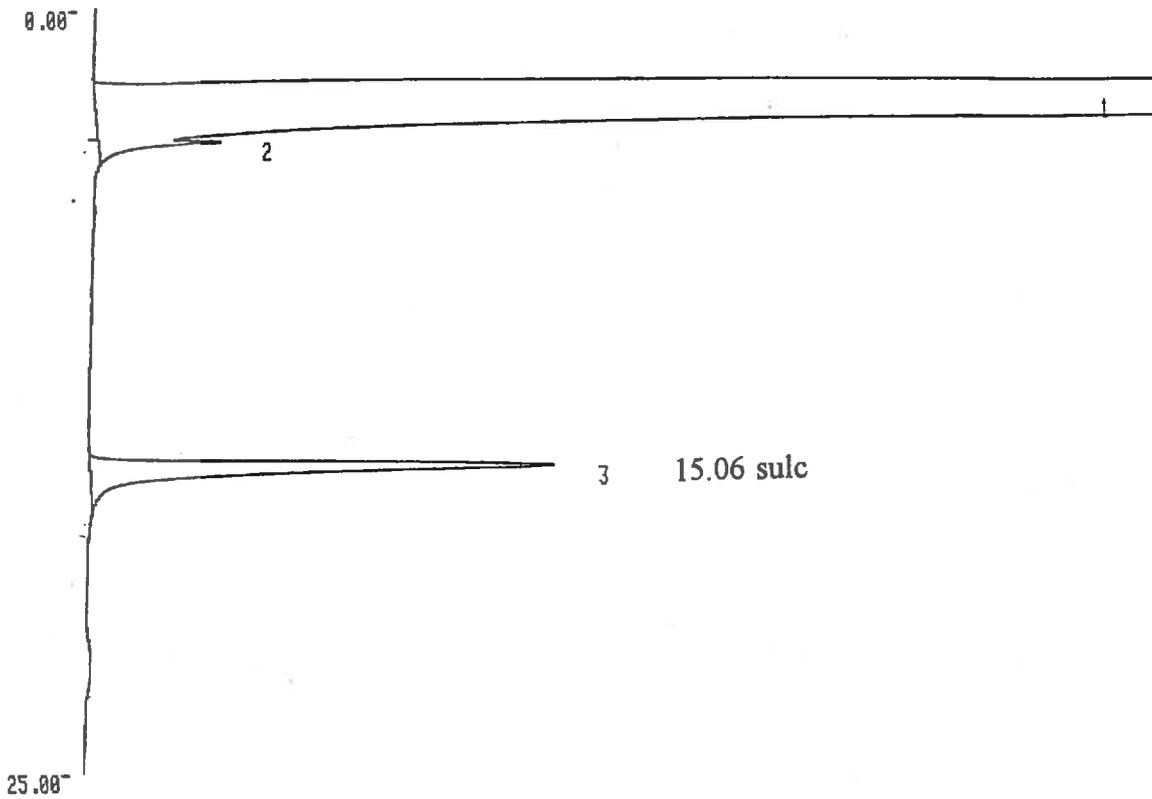
AZI



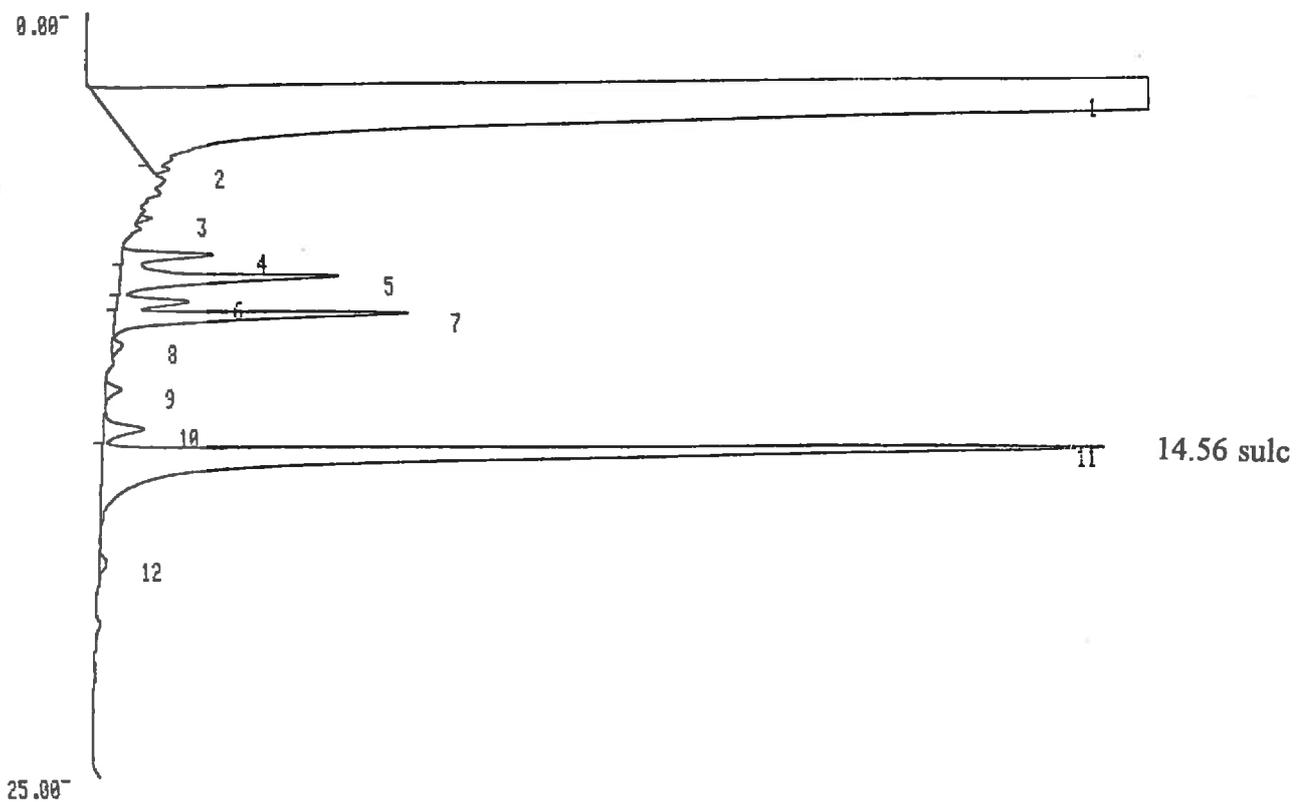
# Chromatogrammes du dosage de la sulcotrione en HPLC

## 1. Etalon

1 mg l<sup>-1</sup> sulcotrione (sulc)



## 2. Echantillon de terrain du sol de Grignon (extrait acétonitrile/HCl 0,01N)



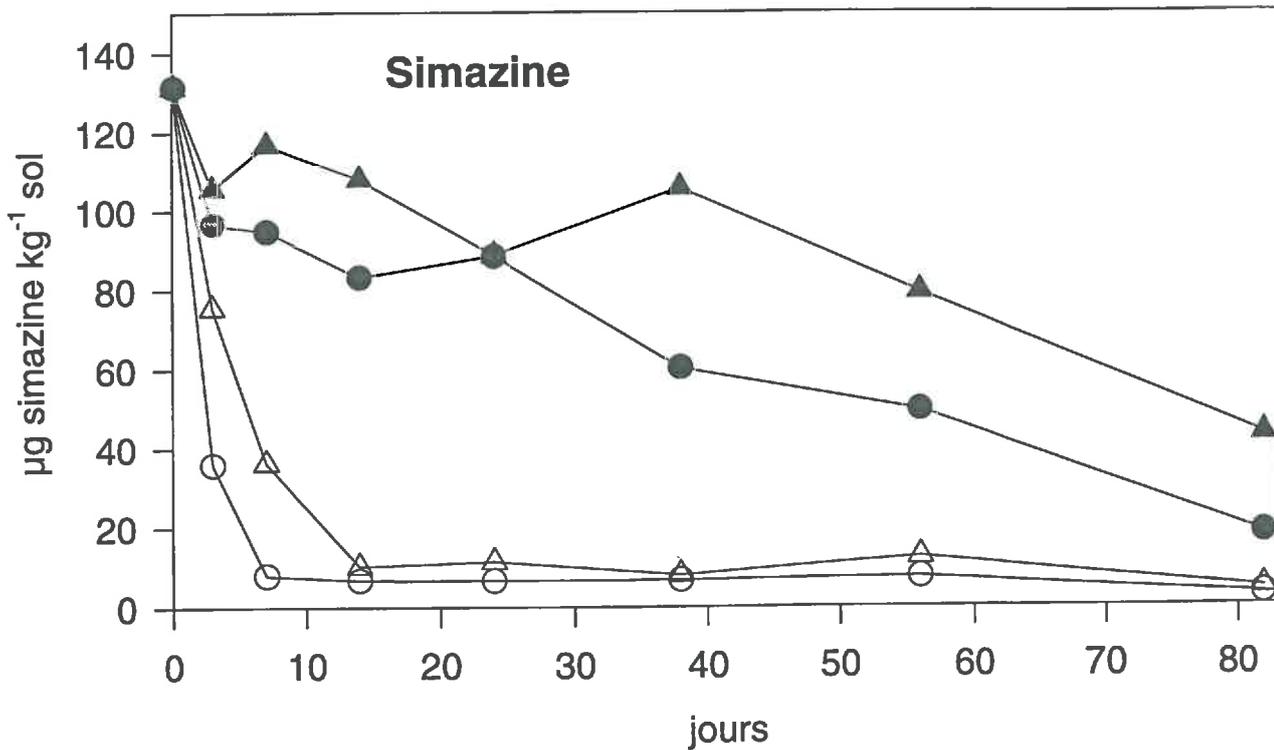
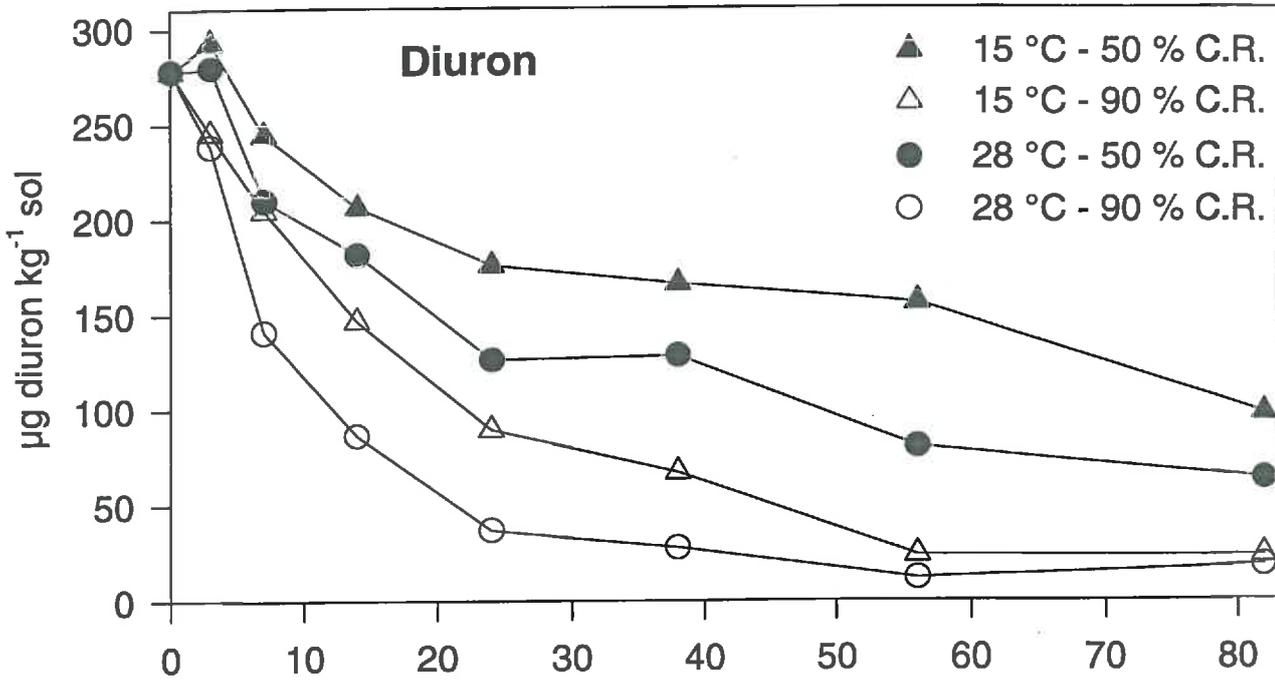
## CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES DES SOLS (1993)

Mont-St Michel (MSM); Roujan (ROU); Grignon (GRG)

profondeur [cm]	MSM 0-30	MSM 30-60	ROU 0-30	ROU 30-60	GRG 0-30	GRG 30-60
C (Anne) [%]	1,32	0,55	0,63	0,38	1,13	0,60
N tot [%]	0,17	0,073	0,075	0,044	0,128	0,078
C/N	7,63	7,53	8,4	8,64	8,83	7,69
pH (eau); pH (KCl)	8,1 ; 7,6	8,5 ; 8,0	8,5 ; 7,6	8,6 ; 7,6	7,7 ; 6,9	8,1 ; 7,2
CaCO <sub>3</sub> tot [g/kg]	422	443	296	311	5	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (J.H.) [g/kg]	0,25	0,11	0,07	0,03	0,30	0,07
CEC (Metson) [cmol+/kg]	5,5	3,2	8,9	7,9	13,2	12,3
Ca [cmol+/kg]	38,7	38,4	38,9	39,8	16,9	19,8
Na [cmol+/kg]	0,246	0,307	0,089	0,084	0,050	0,077
Mg [cmol+/kg]	1,8	1,98	1,03	1,18	1,25	1,32
K [cmol+/kg]	0,671	0,251	0,327	0,231	0,501	0,306
Al (Tamm) [g/100g]	0,018	0,014	0,028	0,027	0,113	0,103
Al (M.J.) [g/100g]	0,026	0,019	0,043	0,050	0,109	0,129
Fe (Tamm) [g/100g]	0,049	0,039	0,050	0,036	0,177	0,191
Fe (M.J.) [g/100g]	0,199	0,168	0,791	0,807	0,864	1,007
Argiles [g/kg]	181/98*	140/66	198	190	223	249
Limons fins [g/kg]	146/60	96/41	286	307	220	215
Limons grossiers [g/kg]	519/344	508/317	248	258	483	472
Sables fins [g/kg]	148/66	254/128	243	218	61	54
Sables grossiers [g/kg]	6/10	2/5	25	27	13	10

\* : deuxième valeur = granulométrie avec décarbonation

Cinétiques d'incubation au laboratoire, sol de Roujan (1994)  
 "témoins" sans ajout d'herbicides au départ

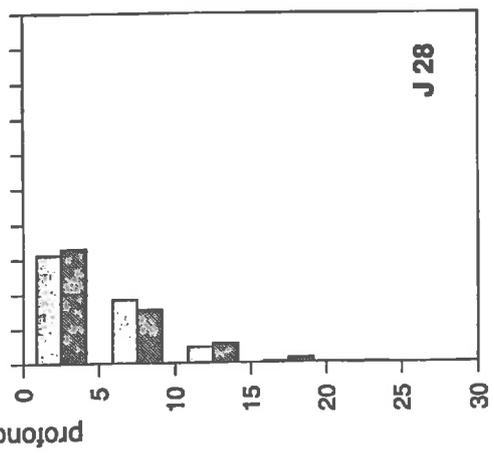
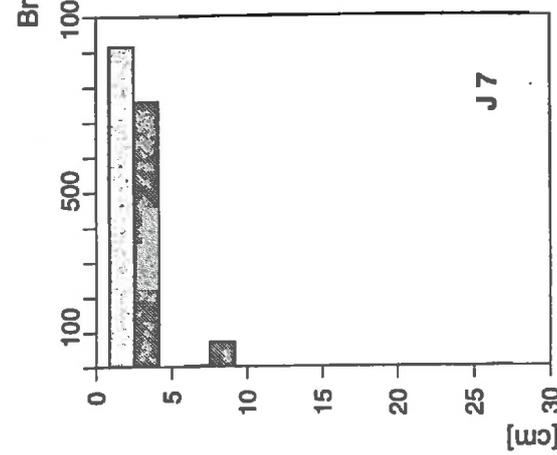
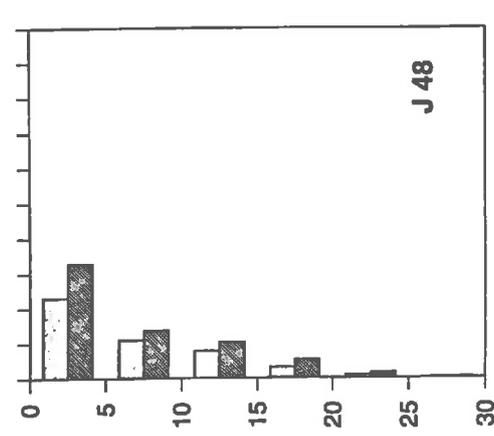
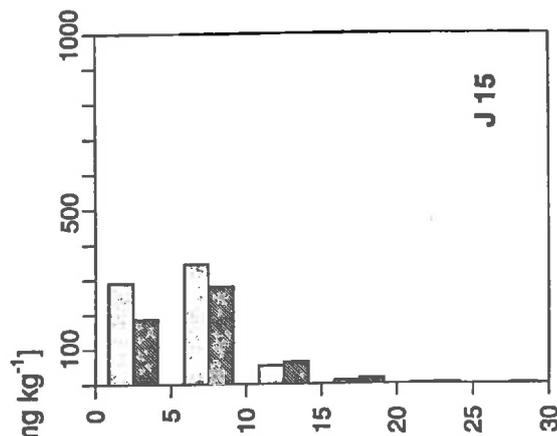
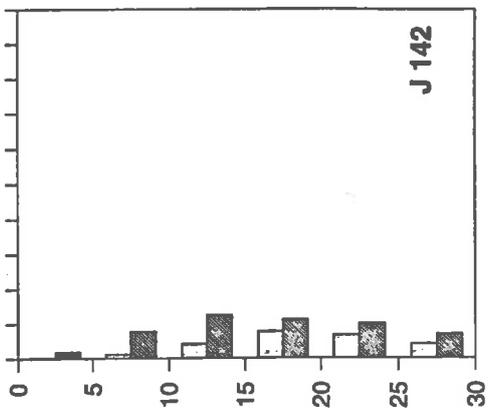
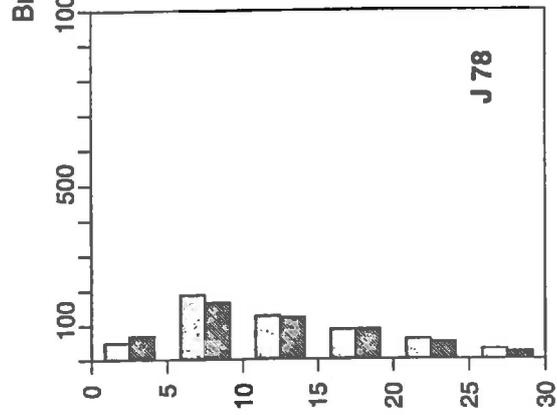
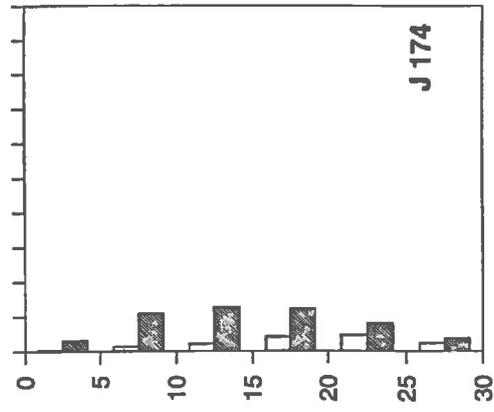
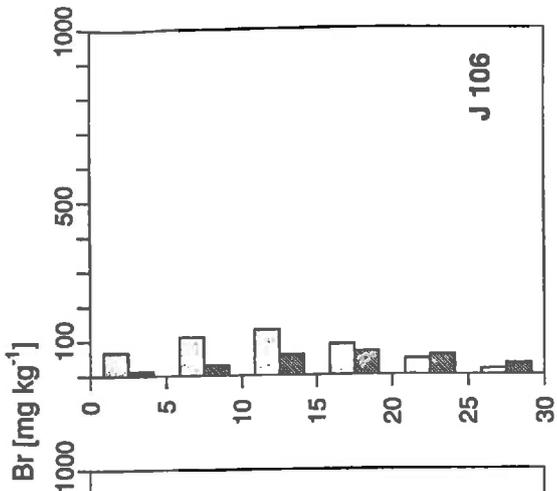


## Annexe B

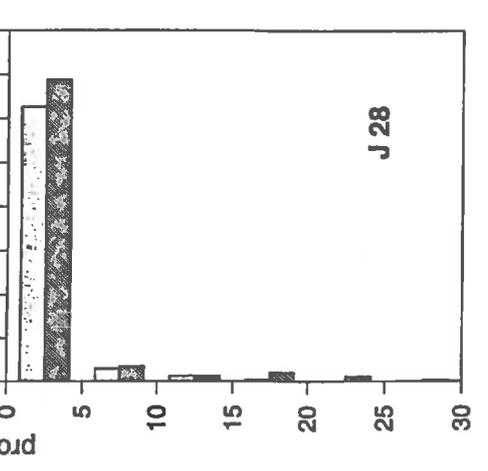
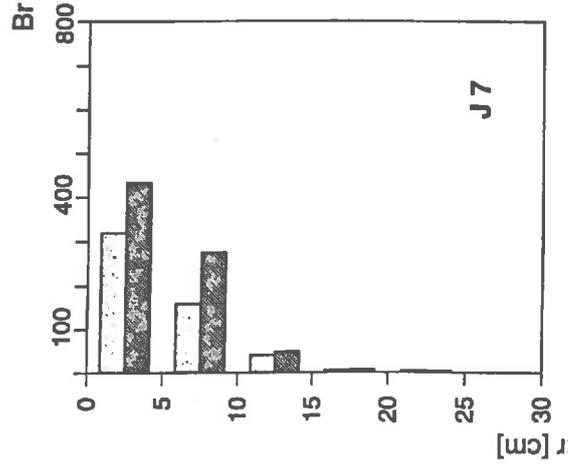
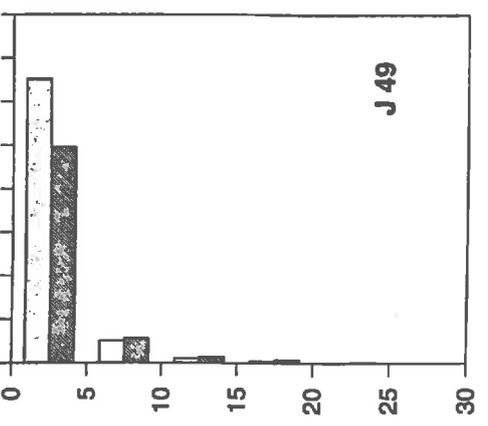
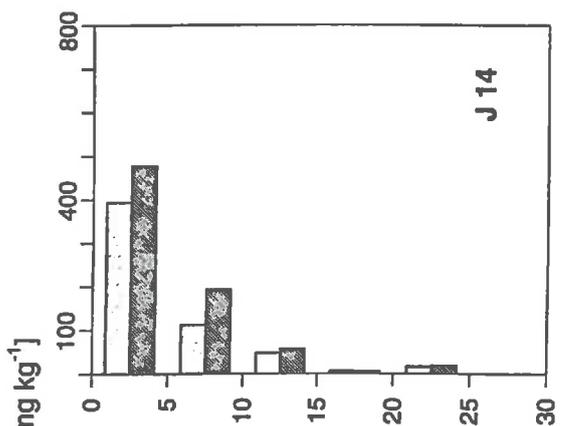
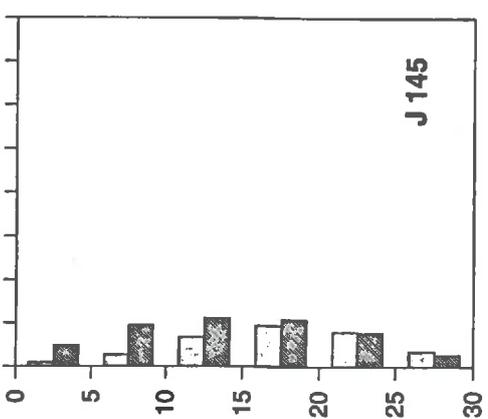
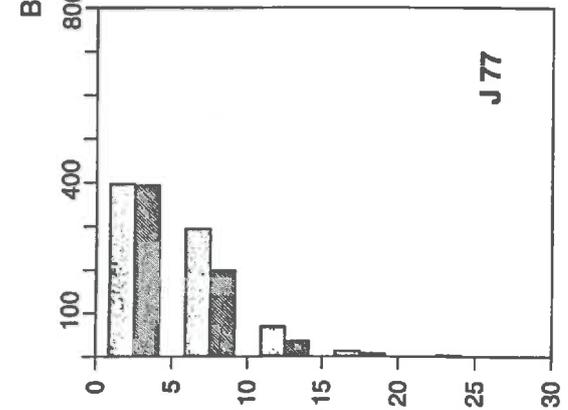
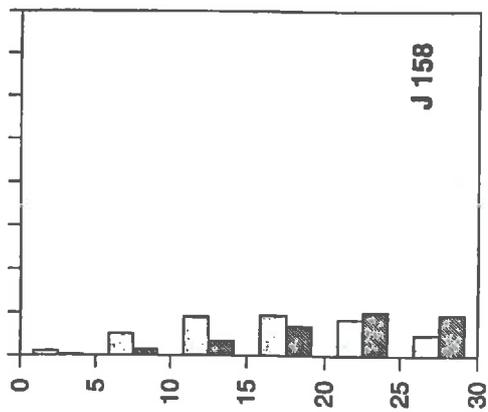
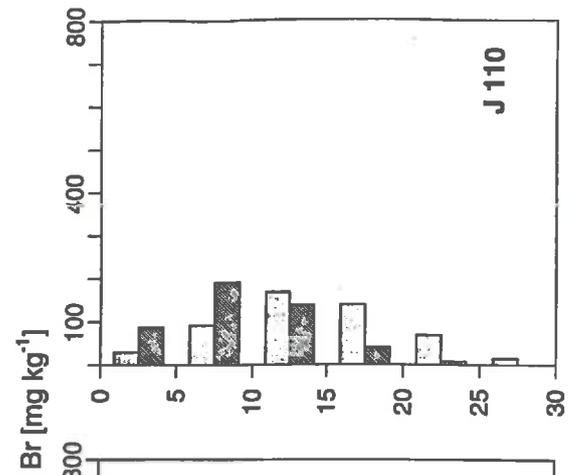
Quantités totales de bromure retrouvées dans les deux micro-lysismètres A et B en % de la quantité appliquée (année 1994)

Site / Jour	A %	B %	
<b>Grignon</b>	7	218,6 (0)	197,5 (0)
	15	166,3 (0)	131,7 (0)
	28	129,9 (0)	133,7 (0,6)
	48	110,3 (0)	152,4 (0,1)
	78	129,8 (1,5)	125,3 (2,0)
	106	110,6 (0)	79,4 (16)
	142	70,3 (13,2)	125,0 (5,4)
	174	51,5 (22,2)	122,2 (0,3)
<b>Mont St Michel</b>	7	105,0 (0,2)	152,0 (0)
	14	114,5 (0,3)	149,1 (0,2)
	28	133,0 (0,7)	152,8 (0)
	49	141,9 (0,7)	114,7 (0)
	77	153,2 (0,3)	128,1 (1,6)
	110	102,2 (0,6)	92,6 (0,7)
	145	80,7 (18,3)	94,9 (2,3)
	158	82,1 (7,0)	78,3 (15,4)
<b>Roujan</b>	7	61,8 (0)	73,7 (0)
	16	134,8 (0)	139,2 (0)
	30	104,0 (0)	67,1 (0)
	49	101,1 (0)	119,0 (0)
	81	106,1 (0)	93,8 (0)
	107	123,8 (0)	119,7 (0)
	149	86,9 (11,6)	87,9 (15,0)

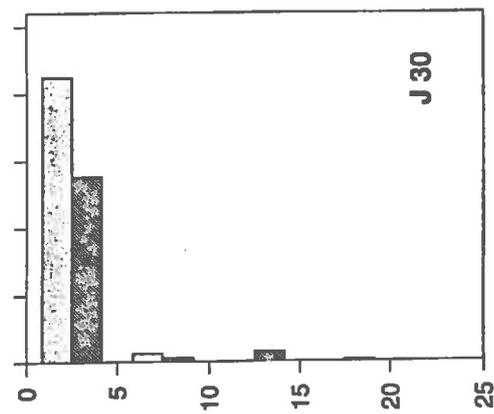
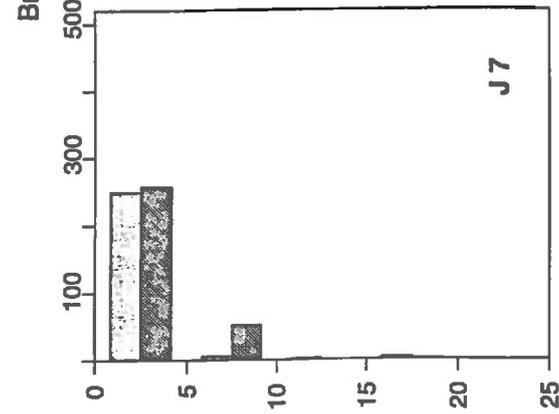
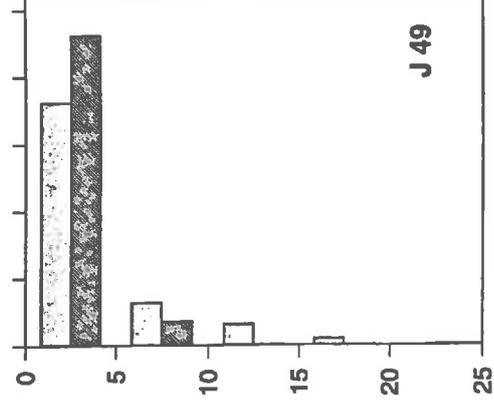
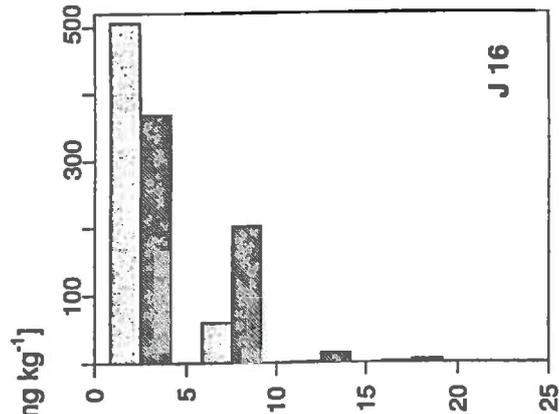
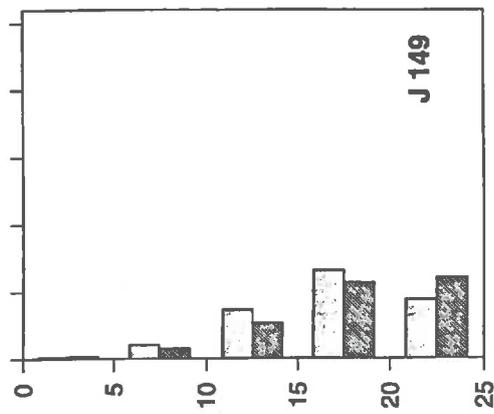
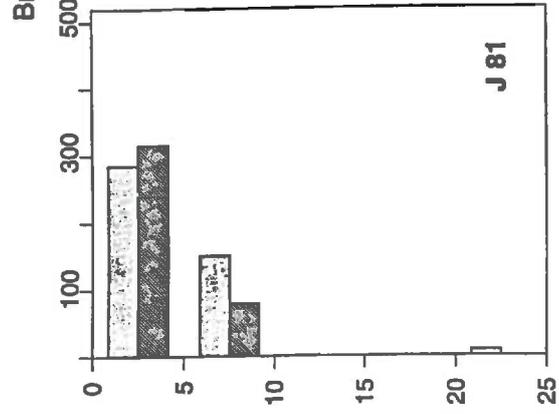
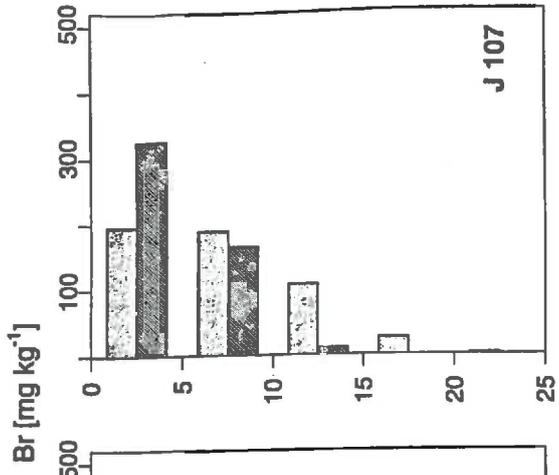
\* (valeurs en parenthèses) = quantité de bromure fixée par la résine anionique



GRIGNON: Profils de Bromure 1994  A  B

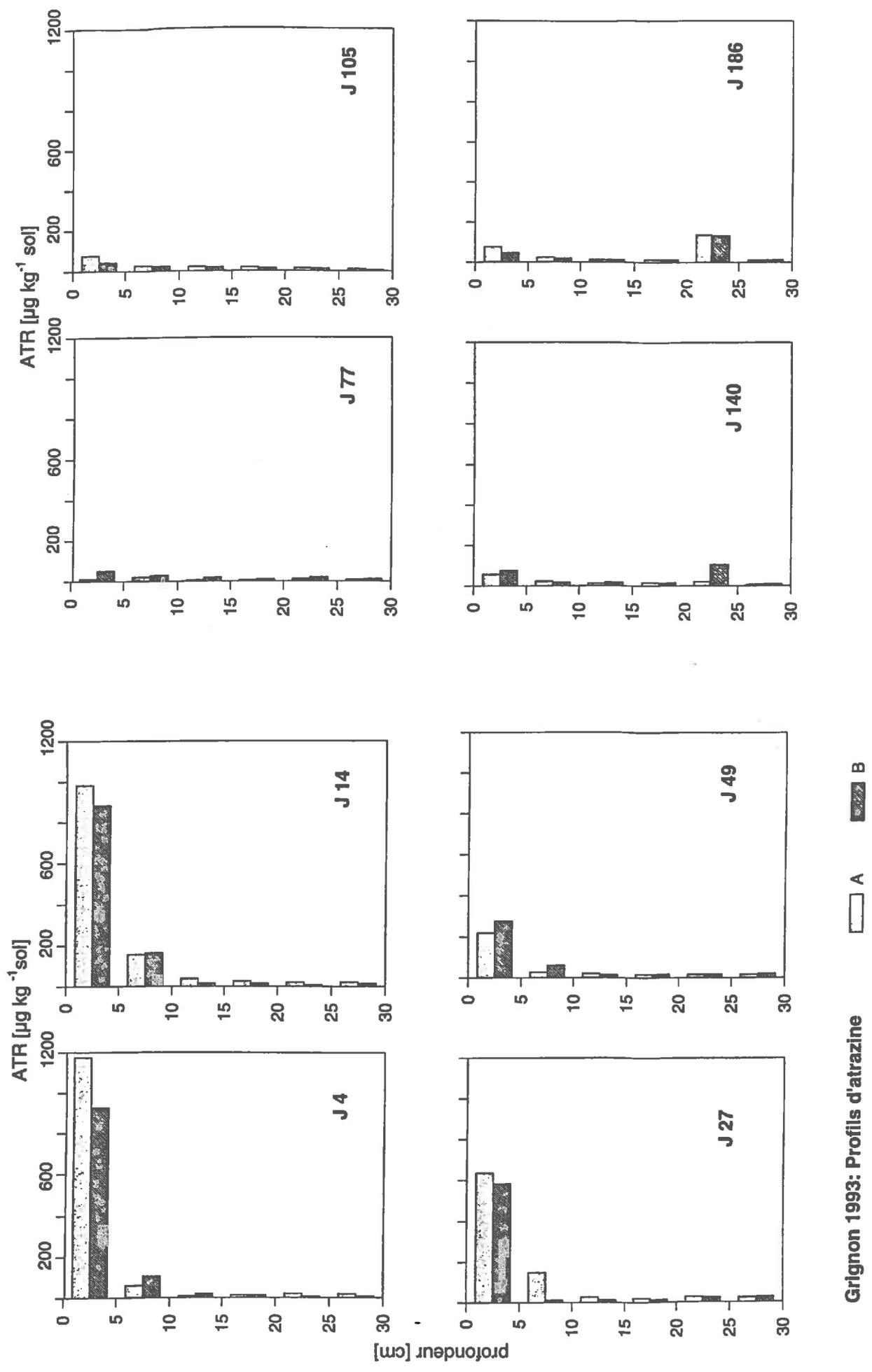


Mt. St. Michel 1994: Profils de Bromure  A  B



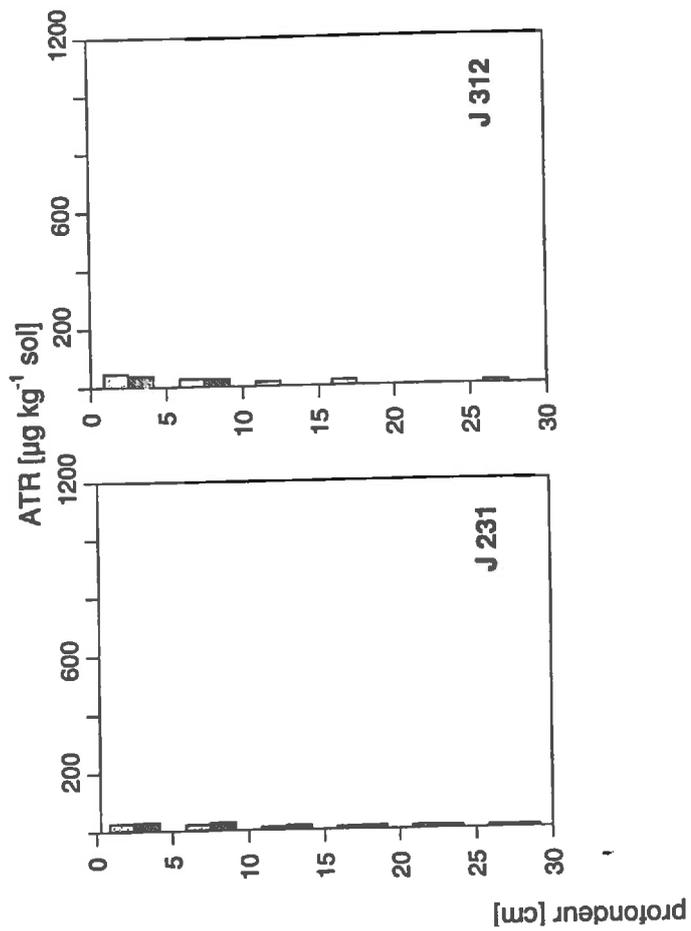
profondeur [cm]

Roujan 1994: Profils de Bromure  A  B

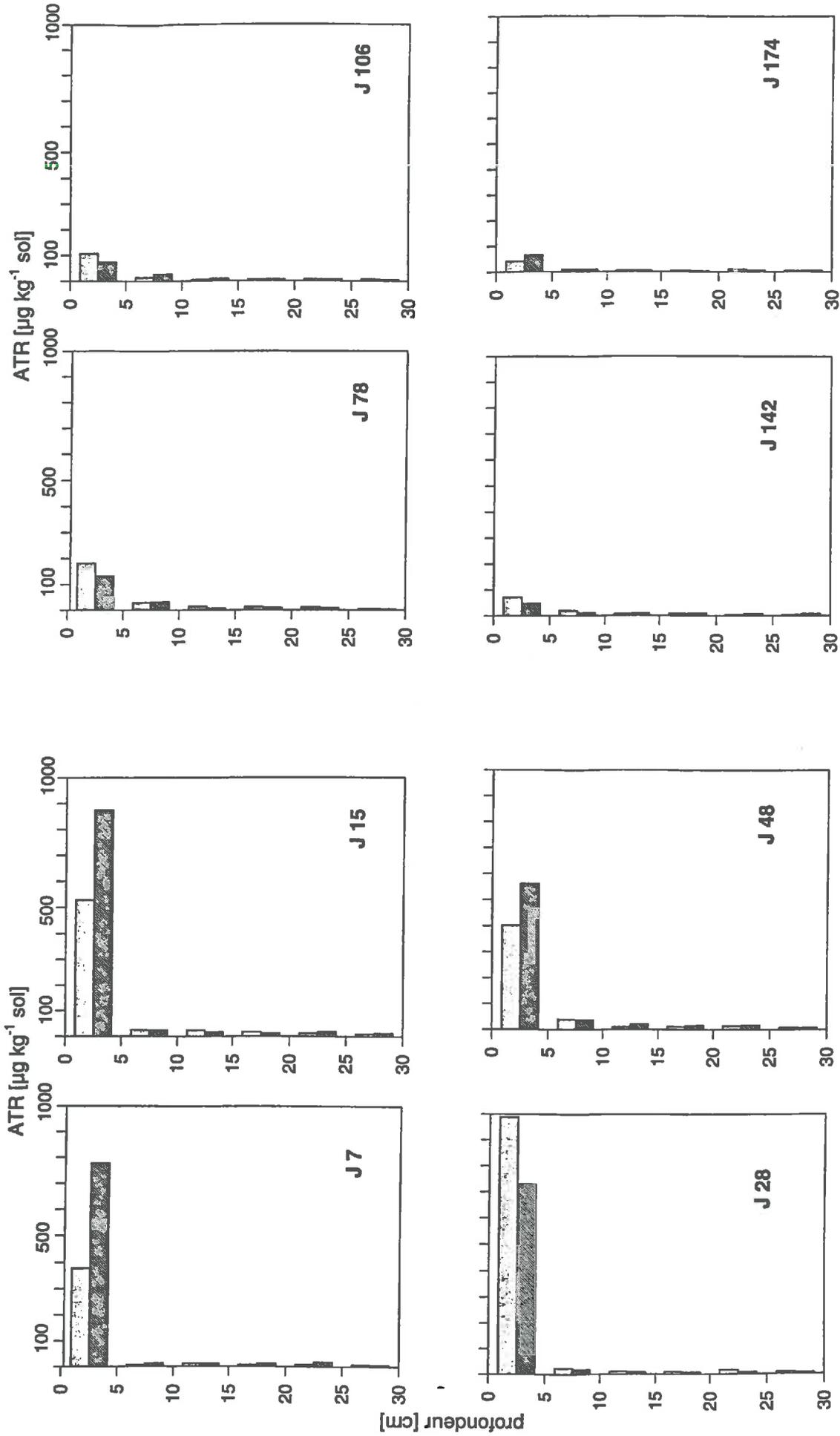


Grignon 1993: Profils d'atrazine

□ A    ▨ B

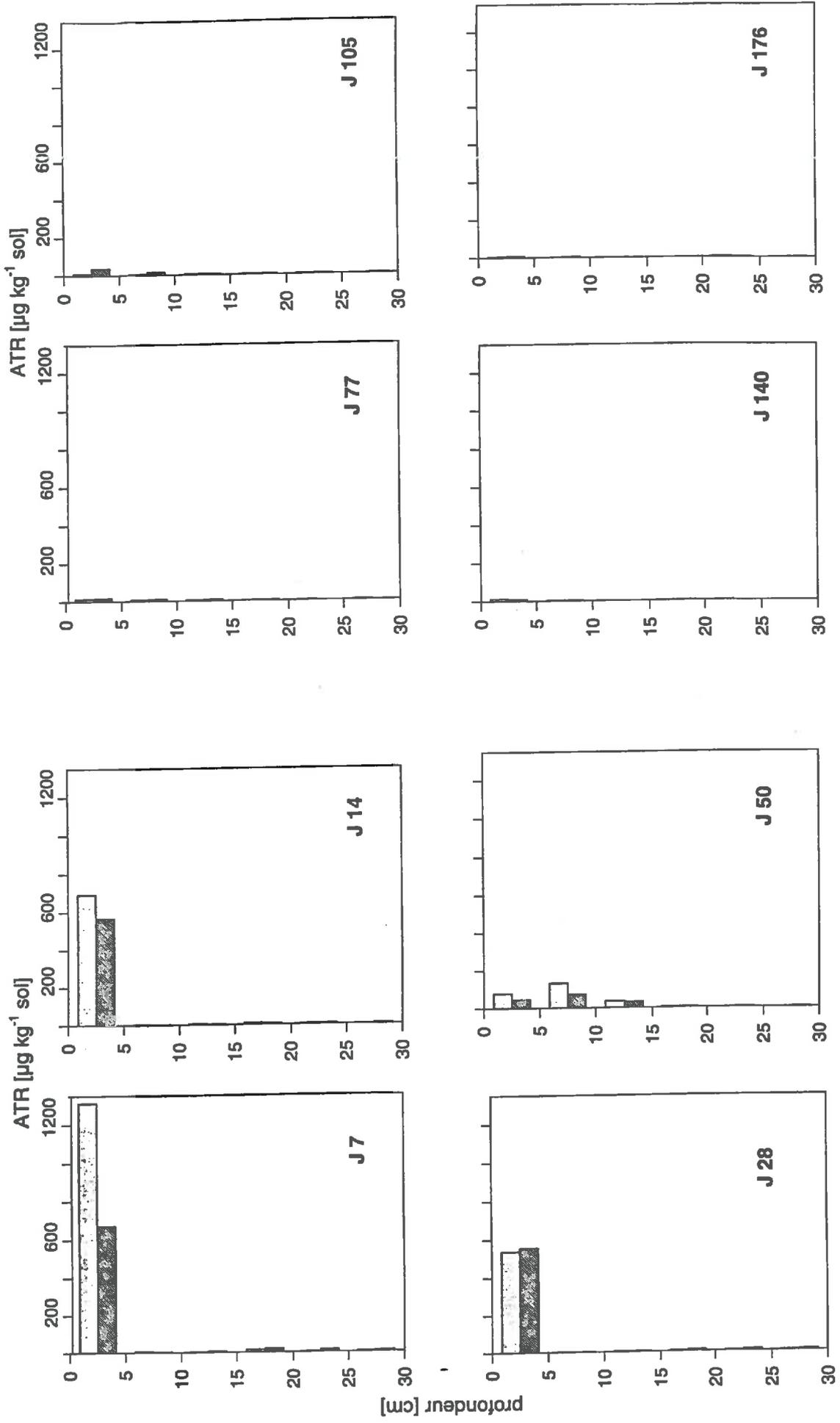


Grignon 1993: Profils d'atrazine  A  B  C

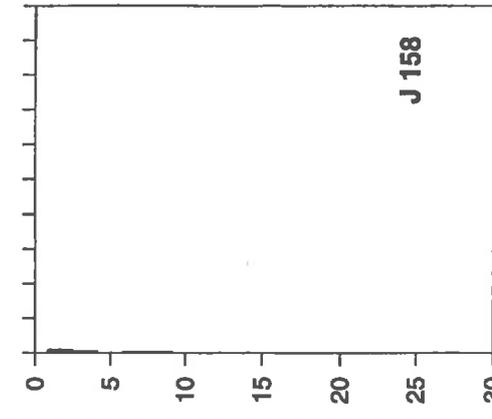
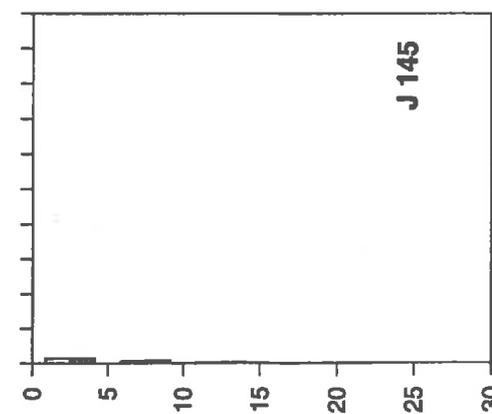
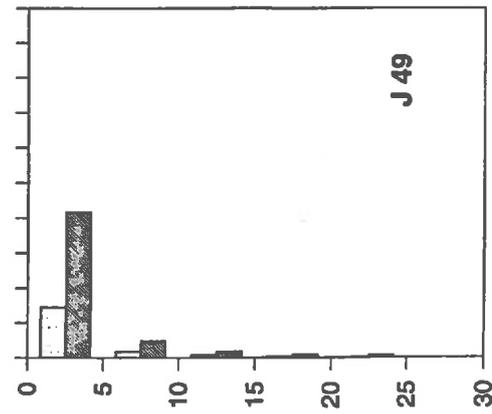
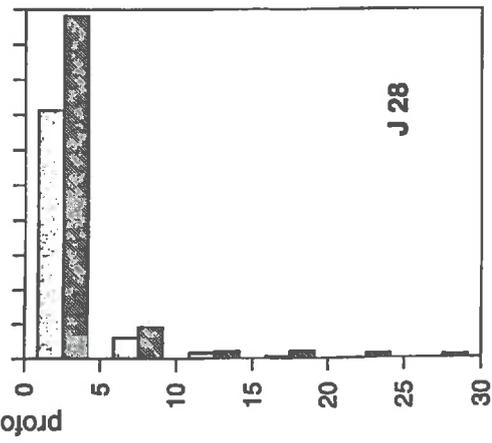
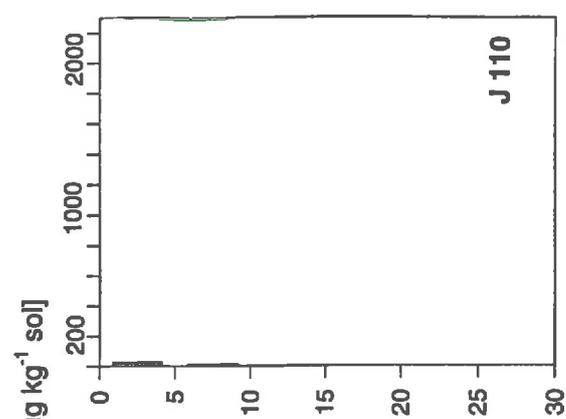
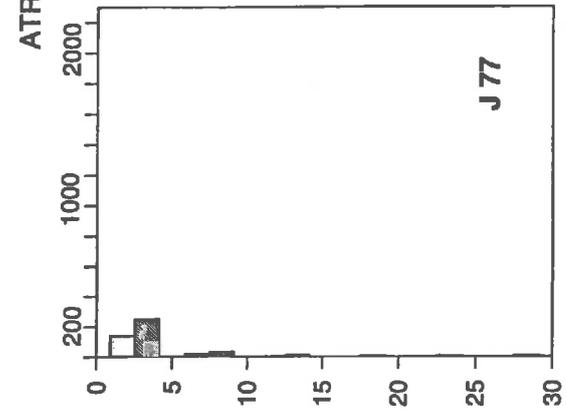
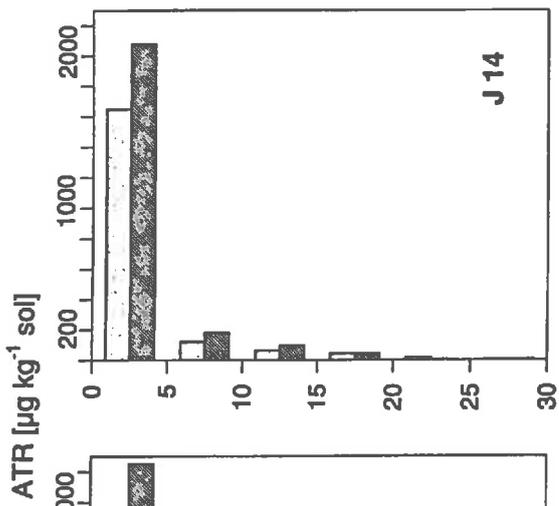
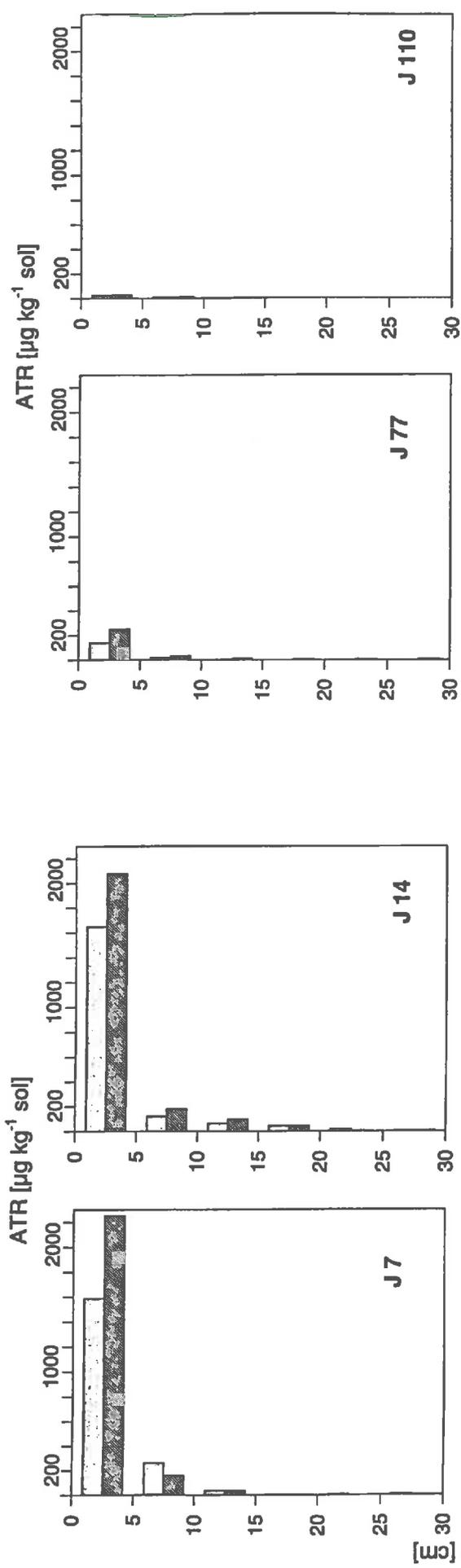


Grignon 1994: Profils d'atrazine

□ A    ▨ B

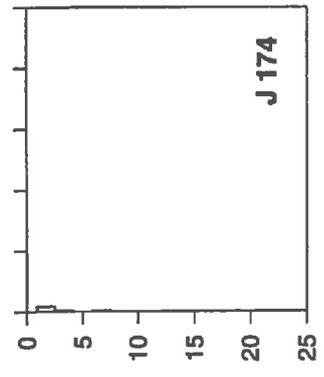
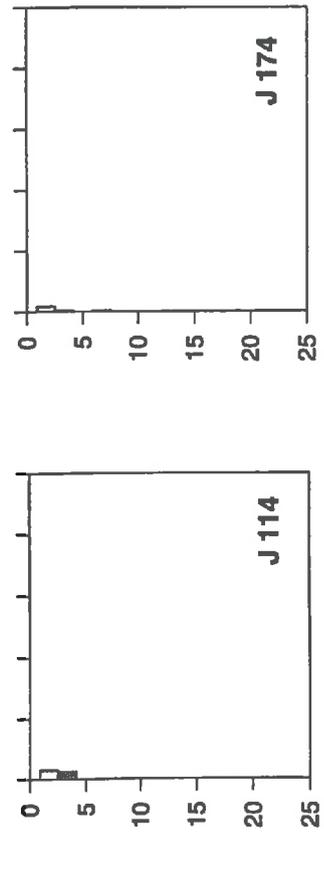
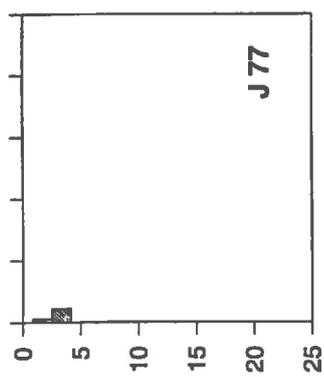
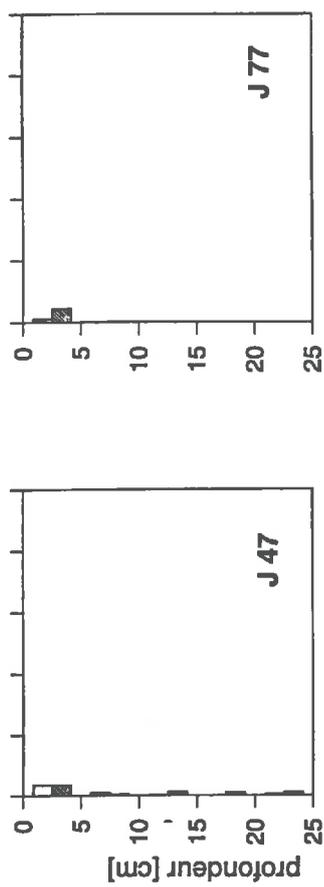
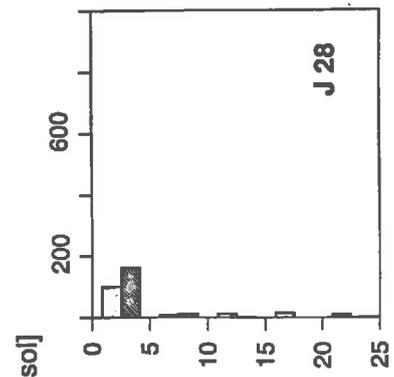
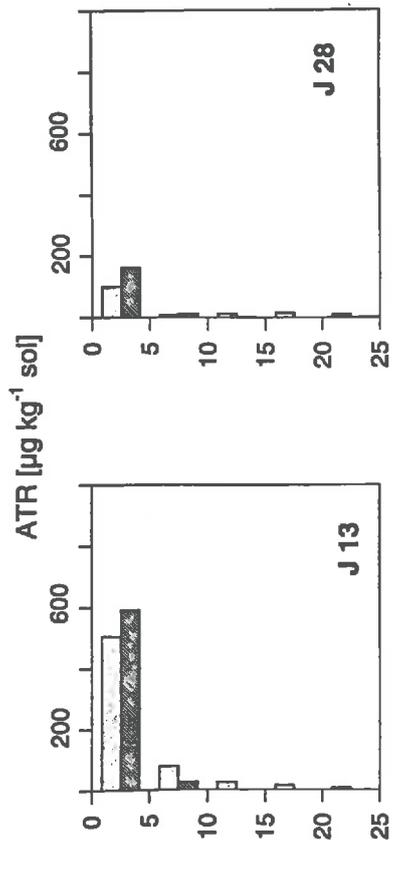


Mt. St. Michel 1993: Profils d'atrazine  A  B

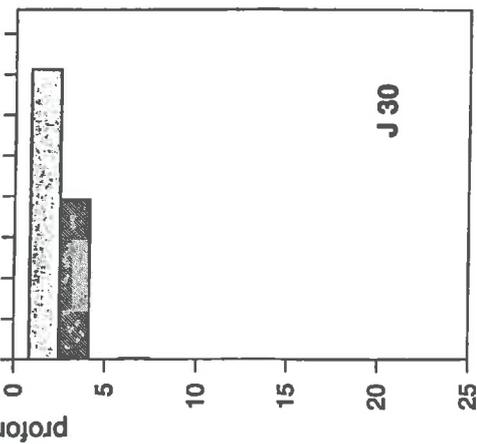
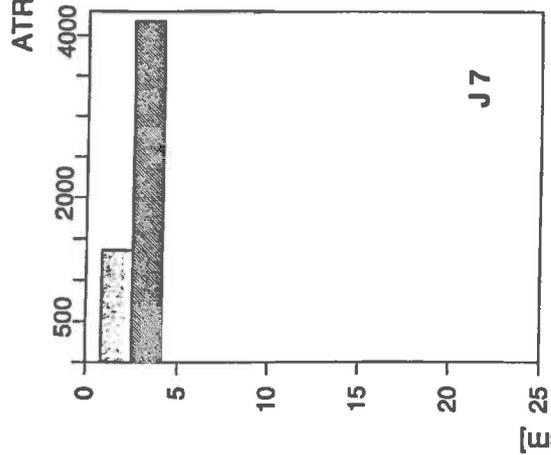
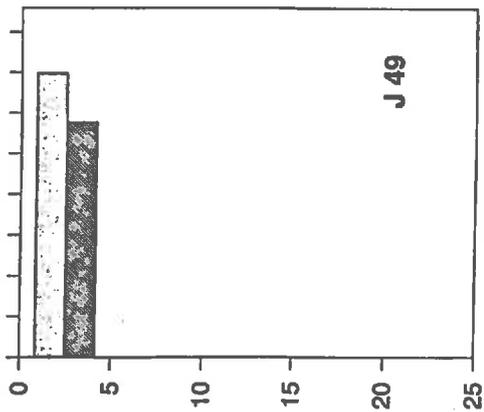
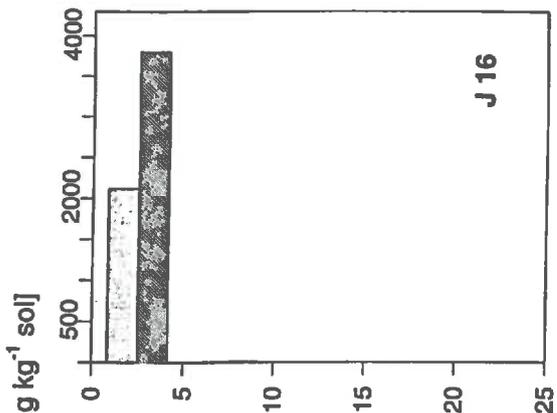
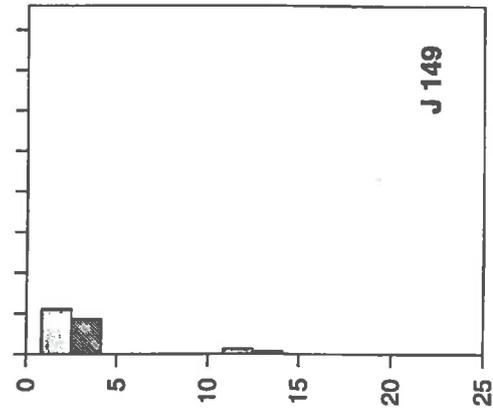
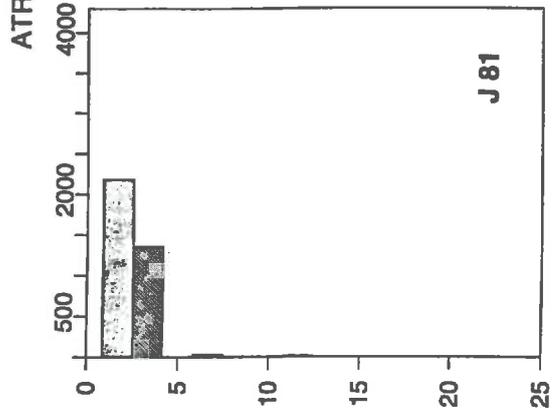
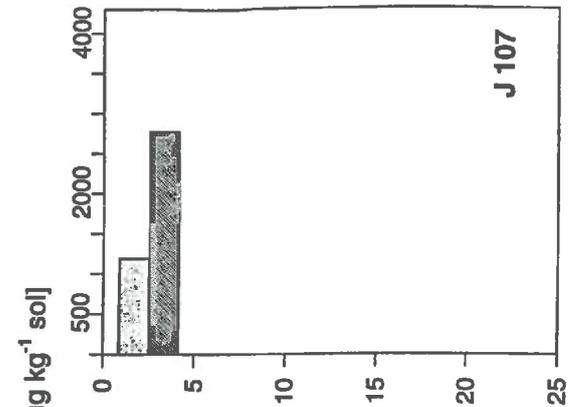


Mt. St. Michel 1994: Profils d'atrazine

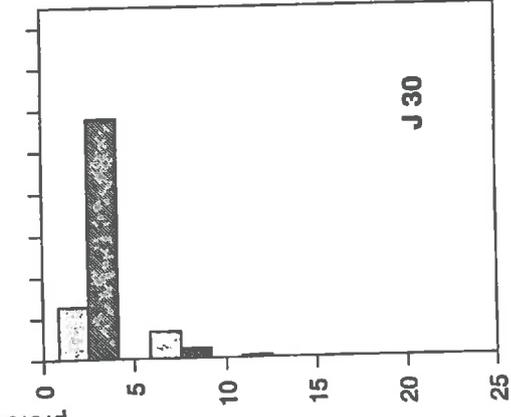
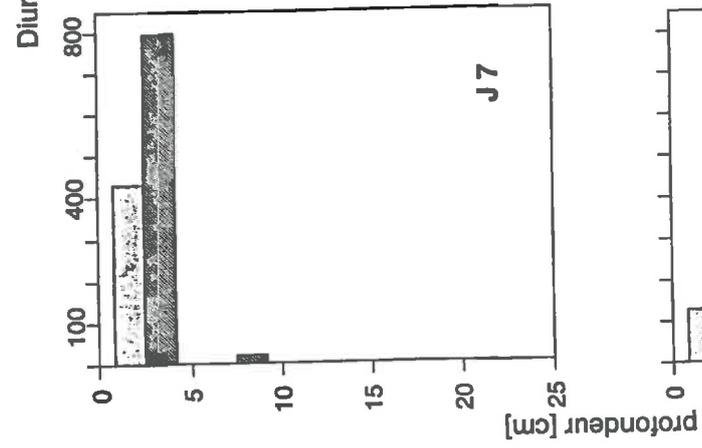
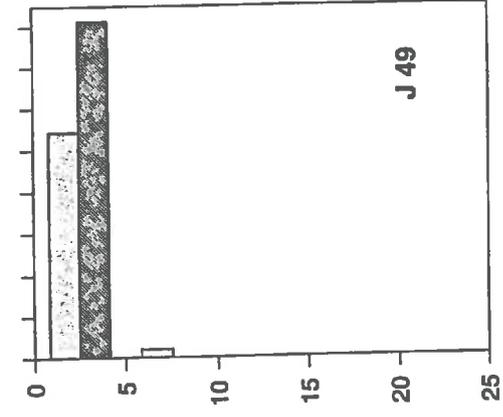
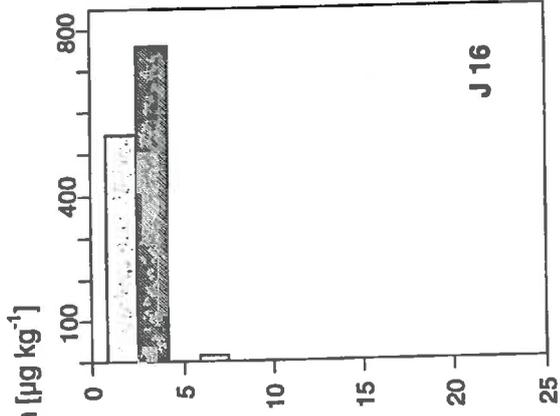
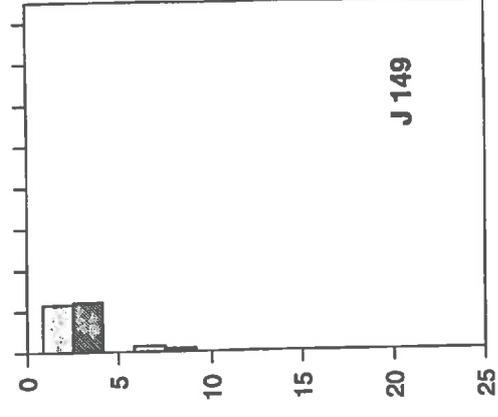
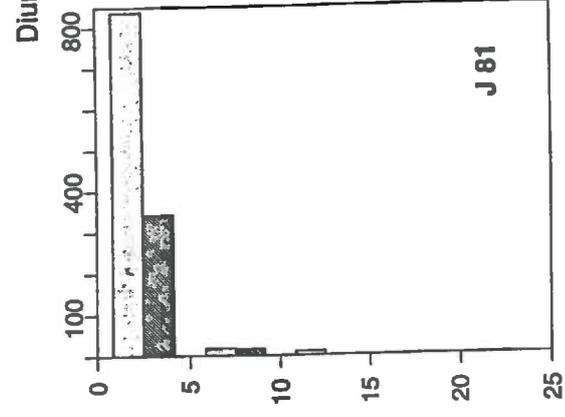
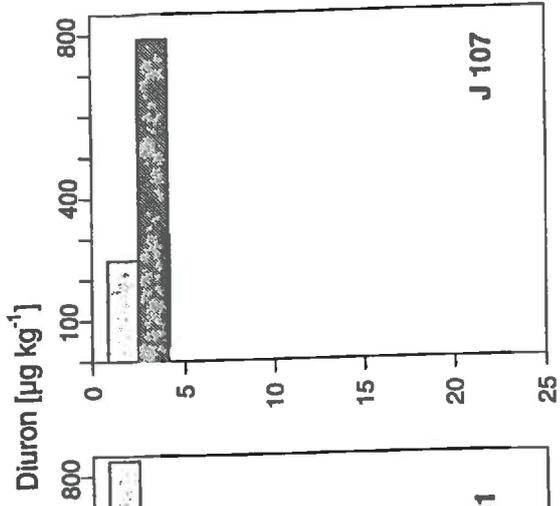
Legend: A (white bar), B (hatched bar)



ROUJAN 1993: Profils d'atrazine  A  B



Roujan 1994: Profils d'atrazine  A  B



□ A    ▨ B

Roujan 1994: Profils de Diuron

## Annexe C

Présentation des données expérimentales (dates culturelles, dates des prélèvements, etc.) sous format de fichiers ASCII, extraits de la base de données développée dans le cadre du programme européen DGXII-EV5V-CT92-0226.

<b>Fichiers</b>	GRG9394.dat	expérimentations du site de Grignon
	MSM9394.dat	expérimentations du site du Mont St Michel
	ROU9394.dat	expérimentations du site de Roujan



application rate 3: 0.360 ± 0.04 kg/ha (measured)

surface application with commercial sprayer

bromide application with hand sprayer on top of each lysimeter  
application as KBr-solution

application rate = 127.4 kg/ha (1993) and 255 kg/ha (1994)

WEATHER (daily):

maximum/minimum temperature (°C)  
rainfall (mm)  
calculated potential evapotranspiration (Penman) (mm)

recorded from 1.1.1993 to 31.12.1994

weather data file: GRG9394.MET n = 730

SOIL CLASSIFICATION: Orthic Luvisol (FAO)

depth(cm): 0-30

texture: silt loam

SOIL PROPERTIES:

db (g/cm<sup>3</sup>): 1.3

organic carbon(%): 1.13

θ sat: 0.509; (0.387 for db=1.625)

θ (-5 kPa): 0.387

θ (-33 kPa): 0.337

θ (-200 kPa): 0.208

θ (-1500 kPa): 0.163

Campbell parameters: AEV (kPa): -25.02 b: 4.79

sat. conductivity: 1200 - 2880 mm/day (estimated)

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (mm):

clay:	< 0.002	22.3	
silt:	0.02-0.002	22.0	} 70.3
	0.05-0.02	48.3	
sand:	0.2-0.05	6.1	} 7.4
	2-0.2	1.3	

INITIAL SOIL/CHEMICAL CONDITIONS: 22.4.93 3.5.94 31.5.94

water content (v/v):	0.259	0.168	0.175
initial chemical data ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ):	33	12	0

CHEMICAL PROPERTIES:	atrazine	sulcotrione
water solubility (mg/l):	33 (at 20 °C)	165 (at 20°C)
vapour pressure (Pa) :	$4 \cdot 10^{-5}$ (at 20°C)	$5.33 \cdot 10^{-6}$
vapour density (g/m <sup>3</sup> ):	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$
Henry constant:	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$4.25 \cdot 10^{-9}$

ADSORPTION AND DEGRADATION DATA:

Kd (ml/g):	0.73 +/- 0.08				0.28 +/- 0.05	
kf;nf:	0.828; 0.90				0.476; 0.70	
T1/2 lab (days):	at 28, 15 °C and 50, 90 % field capacity					
treatment	2890	2850	1590	1550		
days	6	9	14	18	atrazine	
k (d-1)	0.1215	0.0818	0.0499	0.0383		
days	1.3	2.3	3	6	sulcotrione	
k (d-1)	0.5217	0.2988	0.2264	0.1081		
Walker parameters:	atrazine		sulcotrione			
Ea (kj mol <sup>-1</sup> ):	44.7		50.9			
a:	52.6 - 60.4		23.9 - 132			
b:	0.471 - 0.713		0.942 - 1.218			
Q10 factor:	1.87 - 2.1		2 - 2.36			
	atrazine			sulcotrione		
T1/2 field:	1993: 26+/-1	1994: 30+/-2	6+/-1			

CROP AND CULTIVATION CHARACTERISTICS:

botanic name and variety: corn

planting/emergence/maturity/harvest date: 20.4.93; 5.5.93; 3.8.93; 21.10.93

2.5.94; 20.5.94; 15.8.94; 20.10.94

root depth: maximum in 0.3 m, fewer roots to 0.8 m

crop cover %: 100

max. canopy heights (cm): 220

interception storage (cm): 0.25 - 0.3

LABORATORY RESULTS: see text

FIELD RESULTS: see text

SAMPLING DATES atrazine

22.4.93	0	112	3.5.94	0	123
26.4.93	4	116	10.5.94	7	130
6.5.93	14	126	18.5.94	15	138
19.5.93	27	139	31.5.94	28	151
10.6.93	49	161	20.6.94	48	171
8.7.93	77	189	20.7.94	78	201
5.8.93	105	217	17.8.94	106	229
13.9.93	144	256	22.9.94	142	265
25.10.93	186	298	24.10.94	174	297
16.12.93	238	350			
7.3.94	319	431			

sulcotrione

31.5.94	0	151
1.6.94	1	152
2.6.94	2	153
6.6.94	6	157
13.6.94	13	164
20.6.94	20	171
30.6.94	30	181
12.7.94	42	193
3.8.94	65	215
31.8.94	93	243
7.10.94	130	280

Comments:

atrazine:

soil extraction with methanol at a ratio of 1 : 2 (soil weight : volume), evaporation to dryness, residues of atrazine and metabolites were measured by GC with thermoionic detector. Metazachlor was used as internal standard.

sulcotrione:

analysis according to ICI Residue Analytical Method SOP - RAM 202 01 by HPLC

MSM9394

EXPERIMENT TITLE:

Field study of herbicide dissipation behaviour in polders of Mt. St Michel bay

SUMMARY:

Field experiments with atrazine were carried out on microlysimeters for two years in order to obtain data sets for modelling purposes.

After sowing of mais about 20 lysimeters were installed on a 0.5 ha field plot each year. They were directly set into the surface horizon and had a bottom contact with the surrounding soil.

At ten (six) different sampling dates two lysimeters were sampled and cut into 5 cm layers prior to analysis.

In order to evaluate sulcotrione dissipation behaviour (in 1994) only bulk soil samples were taken for the same depth increments than before.

The use of a bromide tracer gave an indication of the movement of water in the surface horizon (upper 30 cm).

Laboratory degradation kinetics were obtained for two different moisture contents and two temperatures.

CONTACT/ ADDRESS/ PUBLICATION: Prof. R. Calvet, Laboratoire des Sols  
INRA, Centre de Grignon  
F-78850 Thiverval-Grignon (France)

DURATION: atrazine : 1.) 05.05.93 - 14.02.94    2.) 19.05.94 - 24.10.94  
sulcotrione : 9.6.94 - 14.11.94

TYPE OF EXPERIMENT: Field experiment

SITE: "Polders of Mont-Saint-Michel", Beauvoir (Ile et Vilaine)  
altitude: 7 m above sea level            latitude: 48° 35'N  
groundwater depth: variable            slope: no slope  
plot size (ha): 0.2

EXPERIMENT:

application date 1: 5.5.93

commercial formulation 1: Callitraz (Atrazine 500g/l)

application rate 1: 1.03 ( $\pm$  0.16) kg/ha            (measured)

application date 2: 19.5.94

commercial formulation 2: Atralon (Atrazine 500g/l)

application rate 2: 1.30 ( $\pm$  0.22) kg/ha            (measured)

application date 3: 9.6.94

commercial formulation 3: Mikado (Sulcotrione 300g/l)

application rate 3: 0.414  $\pm$  0.09 kg/ha            (measured)

surface application with commercial sprayer

bromide application with hand sprayer on top of each lysimeter  
application as KBr solution

application rate = 127.4 kg/ha (1993) and 255 kg/ha (1994)

WEATHER (DAILY) :

maximum/minimum temperature (°C)

rainfall (mm)

evapotranspiration (mm)

recorded from 1.1.1993 to 31.12.1994

weather data file: MSM9394.MET

n = 730

SOIL CLASSIFICATION: Gleyo-Calcaric Fluvisol (FAO)

depth(cm) : 0-35

texture: silt loam

SOIL PROPERTIES:

db (g/cm<sup>3</sup>): 1.2

organic carbon(%): 1.32

$\theta$  sat (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) 0.547

$\theta$  (-5 kPa): 0.384

$\theta$  (-33 kPa): 0.380

$\theta$  (-200 kPa): 0.280

$\theta$  (-1500 kPa): 0.096

Campbell parameters AEV (kPa): -4.01 b: 3.44

saturated conductivity: 480 - 1440 mm/day

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (mm) :

clay: < 0.002 18.1

silt: 0.02-0.002 14.6 } 66.5  
0.05-0.02 51.9

sand: 0.05-0.2 14.8 } 15.4  
0.2-2 0.6

INITIAL SOIL/CHEMICAL CONDITIONS:

5.5.93 19.5.94 9.6.94

water content (v/v): 0.314 0.384 0.252

initial chemical data ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ): 0 0 0

CHEMICAL PROPERTIES:	atrazine	sulcotrione
water solubility (mg/l):	33 (at 20 °C)	165 (at 20°C)
vapour pressure (Pa) :	$4 \cdot 10^{-5}$ (at 20°C)	$5.33 \cdot 10^{-6}$
vapour density (g/m <sup>3</sup> ):	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$
Henry constant:	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$4.25 \cdot 10^{-9}$

#### ADSORPTION AND DEGRADATION DATA:

Kd (ml/g):	0.69±0.07				0.23±0.05
Kf;nf:	0.770; 0.90				0.411; 0.65
T1/2 lab (days):	at 28, 15 °C and 50, 90 % field capacity				
treatment	2890	2850	1590	1550	
days	7	12	16	28	atrazine
k (d-1)	0.0965	0.0590	0.0441	0.0252	
days	1.4	3.4	4	8	sulcotrione
k (d-1)	0.5040	0.2065	0.1809	0.0878	

#### Walker parameters:

	atrazine	sulcotrione
Ea (kj mol <sup>-1</sup> ):	46.7	51.05
a:	136 - 1008	272
b:	0.924 - 1.308	1.341 - 1.665
Q10 factor:	1.91 - 2.03	2.04 - 2.37

t1/2 field: atrazine 1993: 12+/-1 1994: 20+/-1  
sulcotrione : 2 +/- 0

#### CROP AND CULTIVATION CHARACTERISTICS:

botanic name and variety: corn

planting/emergence/maturity/harvest date:

1993 04.05.93 / 24.5.93/ 4.8.93 / 30.11.93

1994 11.05.94 /31.5.94 / 20.08.94 / 28.10.94

root depth and density: n.a.

crop factor: 0.8

LABORATORY RESULTS: see text

FIELD RESULTS: see text

SAMPLING DATES: atrazine

5.5.93	0	125	19.5.94	0	139
12.5.93	7	132	26.5.94	7	146
19.5.93	14	139	2.6.94	14	153
2.6.93	28	153	16.6.94	28	167
24.6.93	50	175	7.7.94	49	188
21.7.93	77	202	4.8.94	77	216
18.8.93	105	230	6.9.94	110	249
22.9.93	140	265	11.10.94	145	284
28.10.93	176	301	24.10.94	158	297
15.12.93	224	349			
14.2.94	285	410			

sulcotrione

9.6.94	0	160
10.6.94	1	161
13.6.94	4	164
16.6.94	7	167
24.6.94	15	175
11.7.94	32	192
11.8.94	63	223
12.9.94	95	255
17.10.94	130	290
14.11.94	158	318

Comments:

methodology for adsorption study: batch technique (sol:solut 1:5)  
in 0.01M CaCl<sub>2</sub>, shaking >16 hours

atrazine:

soil extraction with methanol at a ratio of 1 : 2 (soil weight :  
volume), evaporation to dryness, residues of atrazine and meta-  
bolites were measured by GC with thermoionic detector. Metazachlor  
was used as internal standard.

sulcotrione analysis according ICI Residue Analytical Method SOP-RAM 202 01  
by HPLC

ROU9394

EXPERIMENT TITLE:

Field study of herbicide dissipation behaviour at Roujan field site

SUMMARY:

Field experiments with atrazine, simazine and diuron were carried out on minilysimeters for two years, in order to obtain datasets for modelling purposes.

Each year about 12 (14) lysimeters were installed on a 0.1 ha field plot in a vineyard. They were directly set into the surface horizon and had a bottom contact with the surrounding soil.

At six (seven) sampling dates two lysimeters were sampled and cut into 5 cm layers prior to analysis.

The use of a bromide tracer gave an indication of the movement of water in the surface horizon.

Laboratory degradation kinetics were obtained for two different moisture contents and two temperatures.

CONTACT/ ADDRESS/ PUBLICATION: Prof. R. Calvet, Laboratoire des Sols  
INRA, Centre de Grignon  
F-78850 Thiverval-Grignon (France)

DURATION: 1993: 29.04.93 - 20.10.93 atrazine  
1994: 09.05.94 - 05.10.94 atrazine, simazine, diuron

TYPE OF EXPERIMENT: Field experiment

SITE: watershed of Roujan (Herault) 40 km NE Beziers  
altitude: 100 m above sea level latitude: 43° 30'N  
groundwater depth: slope: upper part 19 %  
lower part 6 %  
plot size (ha): 0.1

IRRIGATION: no irrigation

EXPERIMENT:

application date 1: 29.04.93  
commercial formulation 1: Tazastomp 300 (Atrazine 200g/l)  
application rate 1: 1.27 ( $\pm$  0.11) kg/ha  
application date 2: 9.5.94  
commercial formulation 2: Gesaprime (Atrazine 500g/l)  
Vegepron (165g/l Diuron, 80g/l Simazine)  
application rate 2: Atrazine 5.3 ( $\pm$  0.47) kg/ha  
Simazine 0.86 kg/ha  
Diuron 1.75 kg/ha

surface application with hand sprayer

incorporation: 1.5 cm

bromide application with hand sprayer on top of each lysimeter  
application as KBr solution  
application rate = 127.4 kg/ha (1993) and 255 kg/ha (1994)

WEATHER (DAILY) :

maximum/minimum temperature (°C)

rainfall (mm) corrected by runoff factors

evapotranspiration (mm)

recorded from 1.1.1993 to 31.12.1994

Weather data file: ROU9394.MET

SOIL CLASSIFICATION: Calcaric Cambisol (FAO)

depth (cm) : 0-30

texture: silt loam

SOIL PROPERTIES:

db (g/cm<sup>3</sup>) : 1.25

organic carbon(%) : 0.63

$\theta$  sat (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) 0.528

$\theta$  (-5 kPa) : 0.45

$\theta$  (-33 kPa) : 0.34

$\theta$  (-1500kPa) : 0.149 (estimated)

Campbell parameters: AEV (kPa) -5.6 b: 6.62

saturated conductivity: 54.4 - 4406 mm/day

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (mm) :

clay: < 0.002 19.8

silt: 0.002 - 0.02 28.6 } 53.4  
0.02 - 0.05 24.8

sand: 0.05 - 0.2 24.3 } 26.8  
0.2 - 2 2.5

INITIAL SOIL/CHEMICAL CONDITIONS:	29.4.93	9.5.94	
water content (v/v):	0.354	0.166	
initial chemical data ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ):	0	0	atrazine
			151.2 simazine
			388.1 diuron

CHEMICAL PROPERTIES:	ATRAZINE	SIMAZINE	DIURON
water solubility [mg/l]:	33 (20 °C)	6.2 (20 °C)	42 (27 °C)
vapour pressure [Pa]:	$4 \cdot 10^{-5}$ (20°C)	$8 \cdot 10^{-7}$ (20°C)	$9.2 \cdot 10^{-6}$ (25°C)
vapour density [g/m <sup>3</sup> ]:	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-8}$	$8.65 \cdot 10^{-7}$
Henry constant:	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$1.08 \cdot 10^{-8}$	$2.06 \cdot 10^{-8}$

ADSORPTION AND DEGRADATION DATA:

	ATRAZINE	SIMAZINE	DIURON
Kd (ml/g):	0.75 $\pm$ 0.08	1.42 $\pm$ 0.10	1.94 $\pm$ 0.27
Kf;nf:	0.821; 0.92	1.410; 0.99	2.166; 0.88
T <sub>1/2</sub> lab (days):	2890 5 2850 9 1590 31 1550 44	3 22 5 50	6 14 13 21
k (d <sup>-1</sup> ):	2890 0.1506 2850 0.0755 1590 0.0227 1550 0.0156	0.2197 0.0329 0.1470 0.0139	0.1149 0.0506 0.0538 0.0328

half-lives were determined for 15, 28 °C at 50 and 90 % field capacity

Walker parameters:

Ea (kj mol <sup>-1</sup> ):	51.9	34.2	32.3
a:	1279-4552	69008-2130000	155-395
b:	1.24-2.29	3.5-4.6	0.861-1.47
Q <sub>10</sub> factor:	3.95-5.1	1.38-2.05	1.42-1.87
T <sub>1/2</sub> field:	1993 10 +/- 0		
	1994: 30 +/- 5	42 +/- 7	32 +/- 4

CROP AND CULTIVATION CHARACTERISTICS:

botanic name and variety: vine 30 years old (type Aramon)

planting/harvest date: vegetation period april-october

root depth and density: n.a.

crop cover: 60 %

max. canopy height (cm): 120

interception storage (cm): 0.15

ETr: 300 mm/year

LABORATORY RESULTS: see text

FIELD RESULTS: see text

SAMPLING DATES:

29.4.93	0	119	9.5.94	0	131
12.5.93	13	132	16.5.94	7	138
27.5.93	28	147	25.5.94	16	147
15.6.93	47	166	8.6.94	30	161
15.7.93	77	196	27.6.94	49	180
21.8.93	114	233	29.7.94	81	212
20.10.93	174	293	24.8.94	107	238
			5.10.94	149	280

Comments:

methodology for adsorption study: batch technique (sol:solut 1:5)  
in 0.01M CaCl<sub>2</sub>, shaking >16 hours

atrazine/simazine

soil extraction with methanol at a ratio of 1 : 2 (soil weight :  
volume), evaporation to dryness, residues of atrazine, simazine and  
metabolites were measured by GC with thermoionic detector.

diuron

soil extraction with methanol at a ratio of 1 : 2 (soil weight :  
volume), evaporation to dryness, detection of diuron residues by HPLC

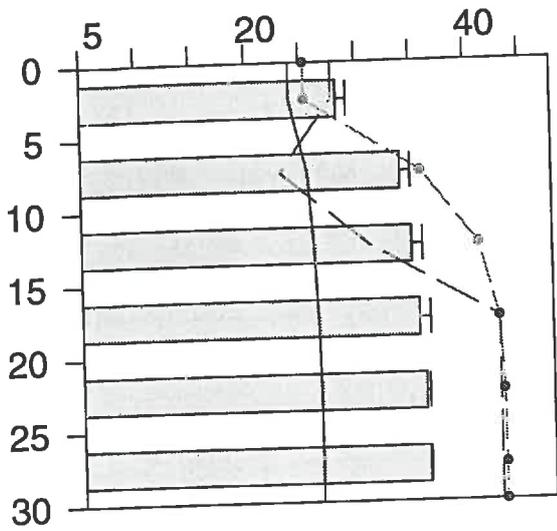
Annexe D

Simulation des profils hydriques printemps - été - automn Mt St Michel

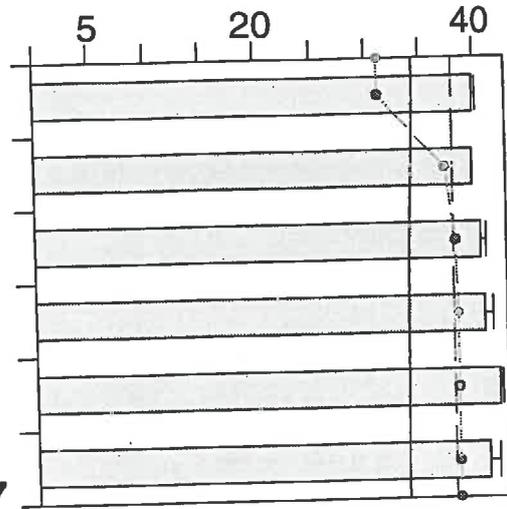
1993

% teneur en eau

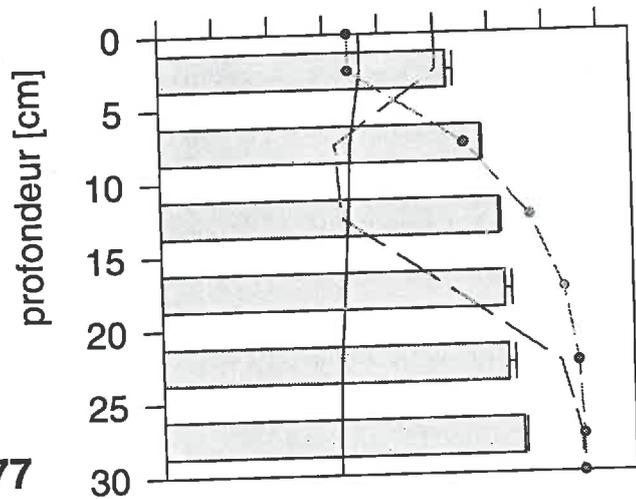
1994



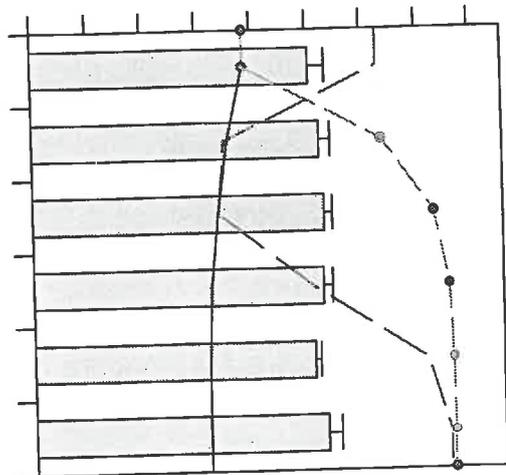
J 7



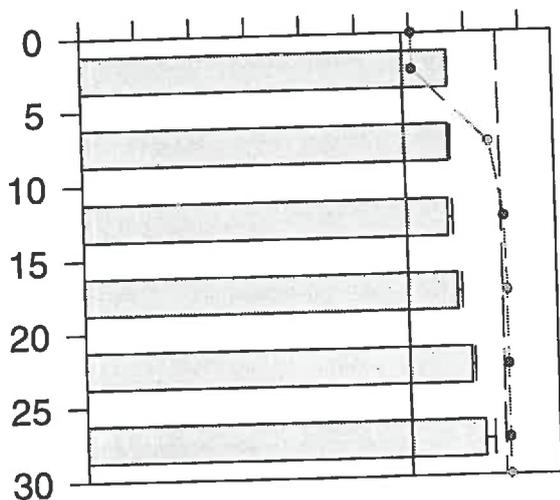
J 7



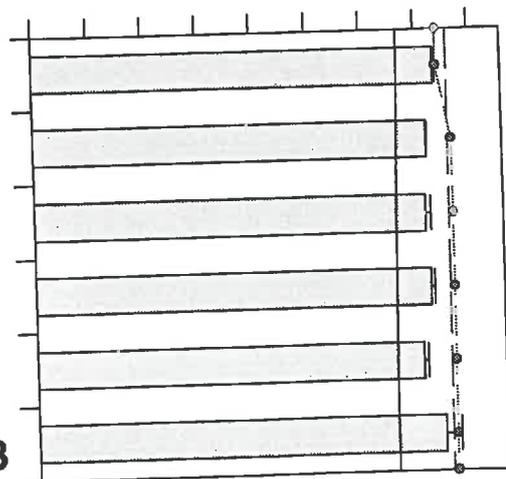
J 77



J 77



J 176



J 158

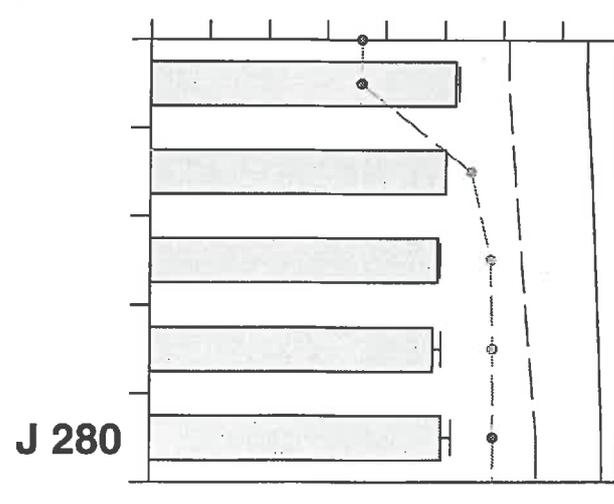
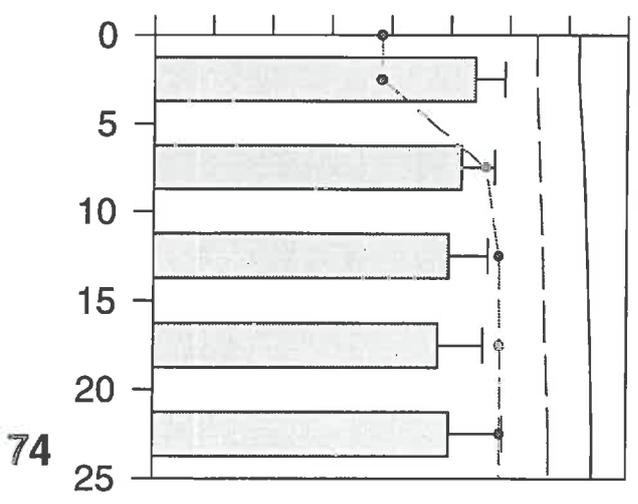
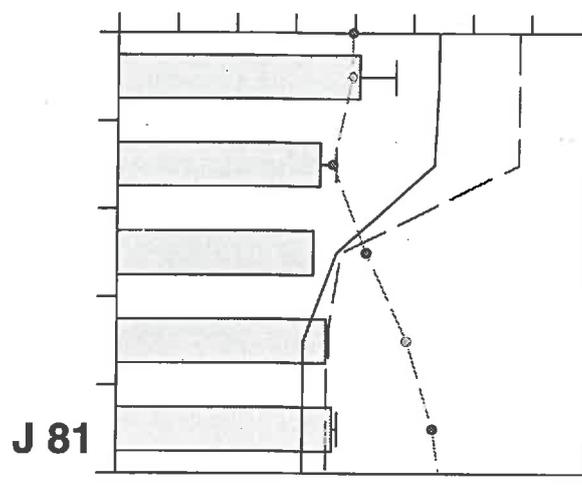
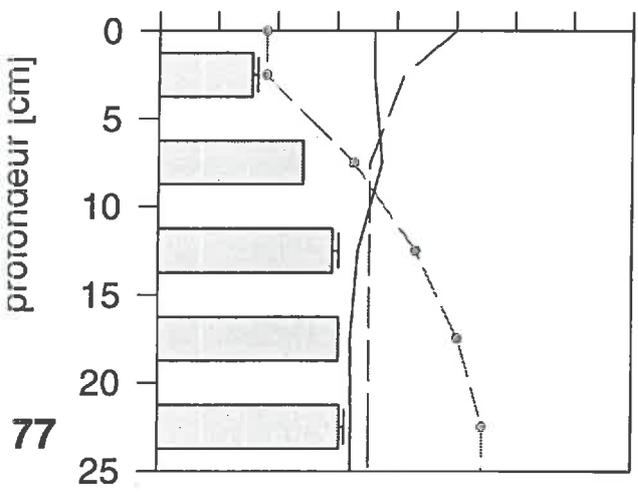
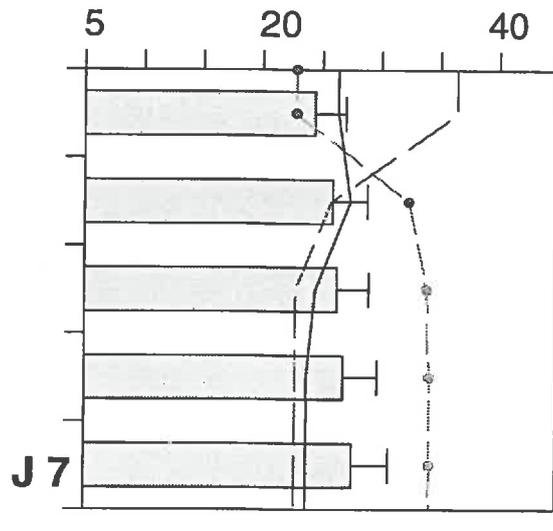
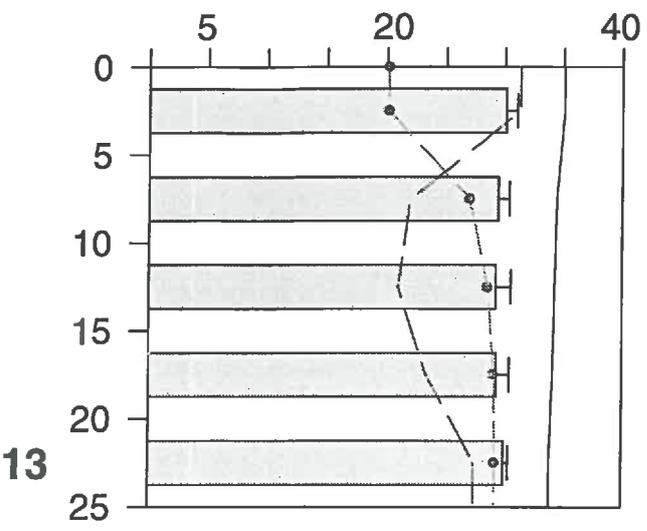
observations
  LEACHP
  PRZM
  VARLEACH

# Simulation des profils hydriques printemps - été - automn ROUJAN

1993

% teneur en eau

1994



observation
  LEACHP
  PRZM
  VARLEACH