



Avec le soutien financier des organismes :



MINISTÈRE DE
L'ÉCOLOGIE
ET DU
DÉVELOPPEMENT
DURABLE

PREFECTURE DE LA
RÉGION ALSACE
PREFECTURE
DU BAS-RHIN

DIRECTION REGIONALE
DE
L'ENVIRONNEMENT



INRA



Thèse présentée pour obtenir le grade de
docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I
Discipline : Science de la terre et de l'univers

par Nicolas DOMANGE

Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin)

Soutenue publiquement le 31/03/05

Membres du jury

Directeur de Thèse : **Mme Michèle TREMOLIERES, professeur ULP**
Rapporteur Interne : **M Gerhard SCHÄFER, professeur ULP**
Rapporteur Externe : **M Marco TREVISAN, professeur Università Cattolica del
Sacro Cuore**
Rapporteur Externe : **M Marnik VANCLOOSTER, professeur UCL**
Examinatrice : **Mme Caroline GREGOIRE, enseignant-chercheur ENGEES**
Examinatrice : **Mme Véronique GOUY, ingénieur de recherche, Cemagref Lyon**

Remerciements

Je tenais notamment à remercier :
mon directeur de thèse Michèle TREMOLIERES de bien avoir voulu diriger mon travail,

mes encadrantes :

Caroline GREGOIRE toujours présente, attentive et motivée...bref indispensable...
Véronique GOUY, qui m'avait fait débutée dans le « monde des pesticides »... ,

les membres du jury : M Gerhard SCHÄFER, professeur à l'ULP ; M Marco TREVISAN,
professeur à l'Università Cattolica del Sacro Cuore ; M Marnik VANCLOOSTER, professeur
à l'UCL,

André ROTH pour son indéfectible confiance et le lycée viticole de Rouffach pour nous avoir
mis à disposition son site du Hohrain

les membres du comité de pilotage : Anne Veronique AUZET, Michel SCHIAVON,
Julien TOURNEBIZE et Marc VOLTZ,

les financeurs de ce projet : Cemagref, DIREN Alsace, ENGEES, IFARE, INRA Colmar,
Région Alsace, ONIVINS,

Eric PERNIN, les « mains » essentielles de ce travail

les stagiaires que j'ai encadrés de près ou de loin et qui ont contribué à la réussite de cette
thèse et notamment Fabien PASQUET, Thomas ROETHLISBERGER...,

ma mumu que je remercierai autrement...,

mes compagnons de « travail » engeessiens avec, par ordre alphabétique pour ne froisser
personne, Adrien, Bob, les 2 Agnès, François, Ghislain, JB, Jo, José, Myriam mais aussi tout
le CEVH et l'ENGEES...

les volleyeurs, les jeunes et les vieux engeessiens...

Et tous ceux que j'ai côtoyés, dont je me souviendrais après avoir écrit ces lignes.....

Résumé

La connaissance, la compréhension, la quantification et la modélisation des transferts de pesticides dans la zone viticole localisée en bordure de piémont alsacien sont un enjeu régional majeur. Le site expérimental de Rouffach (Haut-Rhin, France) situé sur cette zone est destiné à fournir les mesures à la base de cette compréhension en se basant sur un suivi des transferts surfaciques de produits phytosanitaires, au pas de temps fin et aux échelles emboîtées de la parcelle et du bassin versant viticoles. Les exutoires du bassin versant et de deux parcelles sont ainsi instrumentés afin de quantifier les flux de 17 matières actives en « continu » pendant environ 6 mois par an. Il est également comparé, à l'échelle parcellaire, deux pratiques culturales au niveau de la répartition des flux d'eau et de pesticides associés, en infiltration et en ruissellement (désherbée chimiquement en plein et enherbée un inter-rang sur deux avec désherbage sur le rang).

L'instrumentation de mesure du site est validée en identifiant les sources d'erreurs possibles (incertitude et biais) lors de l'évaluation de la concentration en pesticide. A partir d'une méthode de décomposition de l'acquisition de la mesure et d'expériences, nous évaluons les biais associés aux mesures. Certaines étapes peuvent être particulièrement problématiques pour des molécules spécifiques, sensibles selon leur caractéristique (K_{ow} , demi-vie dans l'eau...) aux processus en jeu (adsorption, transformations chimiques...).

Les résultats acquis sur les deux années de suivi 2003-2004 avec des pluviosités opposées nous permettent de faire ressortir les principaux processus, communs aux deux années, impliqués dans les transferts de pesticide dans ce type de milieu. Toutes les molécules sont détectées au moins une fois en 2003 ou en 2004. Les concentrations moyennes de la plupart des molécules sont fortes après les premiers épisodes suivant application. Mais les facteurs pluviométriques (intensité et volume) peuvent faire augmenter fortement les concentrations même plusieurs mois après l'application si les molécules sont encore mobilisables par le ruissellement. La plupart des molécules sont cependant aussi détectées pendant des événements ruisselants sur les zones imperméables, non successifs à des ruissellements parcellaires. Les facteurs défavorables expliquant en grande partie les fortes concentrations mesurées pour certaines molécules seraient une application généralisée dans le temps et l'espace et/ou des propriétés favorisant une disponibilité durable dans la zone d'interface sol-ruissellement. Nous avons validé finalement l'hypothèse que le temps de réponse du chémogramme d'une molécule peut être influencé, après le premier événement majeur, par la répartition spatiale de l'apport de la molécule et, pour les événements suivants, par la répartition spatiale plus l'état de la molécule (désorption/dégradation) évoluant dans le temps en fonction de ses caractéristiques. Les flux totaux exportés à l'exutoire du bassin versant s'échelonnent de 0 à 0,62 % des quantités appliquées. Les épisodes critiques de par leurs caractéristiques hydrologiques (intensité, durée) et leur situation vis-à-vis des apports constituent l'essentiel des quantités exportées. Il apparaît alors utile de comprendre et de modéliser ce type d'événement. La création et l'utilisation d'un modèle hydrologique simplifié nous permet de valider ainsi les hypothèses de transfert proposées pour ces événements.

La compréhension des transferts des pesticides nous permet alors de pouvoir proposer un certain nombre de solutions pour limiter les transferts de pesticide à l'échelle du bassin versant. Le piémont viticole tel qu'il est aménagé est un milieu défavorable vis à vis des transferts des pesticides : une fois le pesticide sorti de la parcelle, il est très probable que celui-ci atteigne l'exutoire du bassin versant. Il est difficile d'imaginer pouvoir changer le fonctionnement hydrochimique du système à court terme.

Mots clés : Pesticides, transferts, bassin versant, ruissellement, vigne

Abstract

Knowledge, comprehension, quantification and modeling of pesticides transfers in the wine-growing zone in edge of Alsatian Piedmont are a major regional stake. The experimental site of Rouffach (Haut-Rhin, France) located on this zone must provide measurements for this comprehension by a monitoring of pesticide runoff transfers, with a fine time step and encased scales of wine plot and catchment. The catchment and two plots are thus equipped to quantify the fluxes of 17 active matters in continuously during approximately 6 months per year. The study also compares, at plot scale, two practical farming for the distribution of fluxes of water and associated pesticides, in infiltration and runoff (weeded chemically in a full and grassed inter-row on two with weeding on the row).

The measurement instrumentation of the site is validated by identifying the possible sources of errors (uncertainty and bias) during the evaluation of the pesticide concentration. From a method of decomposition of the measurement acquisition and experiments, we evaluate bias associated with data. Certain steps can be particularly problematic for specific compounds, sensitive according to their characteristic (Kow, half-life in water...) to the processes concerned (adsorption, chemical conversions...).

The results achieved over the two years of monitoring (2003-2004) with opposite rainfalls enable us to emphasize the principal processes, common to the two years, implied in pesticide transfers on this type of medium. All the compounds are detected at least once in 2003 or 2004. The average concentrations of the majority of the pesticides are strong after the first episodes according to application. But the pluviometric factors (intensity and volume) can make increase strongly the concentrations even several months after the application if the molecules are still mobilizable by runoff. The majority of the compounds are also detected during events with runoff on the impermeable zones, without plot runoff. The unfavourable factors mainly explaining the strong concentrations measured for some pesticides would be an input generalized in time and space and/or properties supporting a durable availability in the zone of interface soil-runoff. We finally validated the assumption that the response time of the pesticide can be influenced, after the first major event, by the space distribution of the compound input(s) in a prevalent way and, for the following events, by the space distribution plus the pesticide state (desorption/degradation) moving in time according to its characteristics. The total fluxes exported with runoff at catchment outlet spread from 0 to 0,62 % of the applied quantity. The critical events from their hydrological characteristics (intensity, duration) and their situation with respect to the inputs constitute the main part of the exported quantities. It appears useful to understand and model this type of event. The creation and the use of a simplified hydrological model enable us to validate thus the assumptions of transfer suggested for these events.

The comprehension of pesticides behaviour enables us to propose solutions to limit pesticides transfers at catchment scale. Wine-growing piedmont such as it is arranged is an unfavourable medium with respect to the pesticides transfers: once the pesticide left the plot, it is very probable that this one reaches the catchment outlet. It is difficult to imagine to be able to change the hydrochimic functioning of the short-term system.

Key words: Pesticides, transfers, catchment, runoff, vineyard

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	<i>21</i>
chapitre 1 <i>Produits phytosanitaires et problèmes environnementaux</i>	23
1 Les produits phytosanitaires	23
1.1 Définitions	23
1.2 Caractéristiques/chimie des pesticides	23
1.3 Conclusions	24
2 Problèmes environnementaux liés aux produits phytosanitaires - les pesticides dans les eaux	24
2.1 Contexte général	24
2.2 Contexte national	25
2.3 Contexte régional – Nappe phréatique d'Alsace	26
2.4 Conclusions	27
3 Phénomènes et processus en jeu dans le transfert des pesticides vers les eaux	27
3.1 Sources de pesticide sur le sol	28
3.2 Dispersion du pesticide dans le sol	29
3.2.1 Processus de rétention	29
3.2.1.1. Dynamique de l'adsorption/désorption	30
3.2.1.2. Modèle de sorption	32
⇒ Modèle de sorption basé sur un équilibre local	33
⇒ Modèle de sorption basé sur un non-équilibre local	34
⇒ Cinétique de désorption empirique	34
3.2.1.3. Conséquences de l'adsorption	35
3.2.1.4. Conclusions – phénomènes de rétention et transferts	36
3.2.2 Transformations/dégradation des pesticides	37
3.2.2.1. Types de réactions	37
⇒ Réactions abiotiques	37
⇒ Photolyse	38
⇒ Transformations biotiques	38
3.2.2.2. Caractérisation de la capacité de dégradation d'une molécule	40
3.2.2.3. Facteurs influents	41
3.2.2.4. Conclusions - les phénomènes de dégradation	42
3.2.3 Transferts vers d'autres systèmes	43
3.2.3.1. Transfert vers l'atmosphère - Volatilisation	43
3.2.3.2. Transfert dans le sol vers les eaux profondes – Lixiviation et lessivage	44
3.2.3.3. Transfert vers les eaux de surface - Ruissellement	46
3.2.4 Conclusions sur la dispersion des pesticides	47
3.3 Transfert des pesticides par le ruissellement	48
3.3.1 Mobilisation des pesticides par l'eau de ruissellement	49
3.3.1.1. Processus	49
3.3.1.2. Représentations mathématiques	51
3.3.1.3. Conclusion sur la mobilisation des pesticides du sol par l'eau de ruissellement	52
3.3.2 Transport des pesticides par le ruissellement et effet d'échelle	53
3.3.2.1. Echelle parcellaire	53
⇒ Evolution des concentrations au sein de l'événement	53
⇒ Concentrations moyennes par événement	55

⇒ Flux et pertes _____	56
3.3.2.2. Echelle du bassin versant _____	57
⇒ Evolution des concentrations au sein de l'événement _____	58
⇒ Concentrations moyennes par événement _____	59
⇒ Flux et pertes _____	60
3.3.2.3. Transposition d'échelle des pertes _____	60
3.3.2.4. Représentation conceptuelle du ruissellement, propagation et transport des pesticides _____	61
3.3.3 Facteurs en jeu dans le transfert de pesticide _____	62
3.4 Phénomènes et processus en jeu dans le transfert des pesticides vers les eaux - Conséquences au niveau des études sur le transport de pesticides _____	64
4 Méthodes d'étude des transferts de pesticide vers les eaux _____	65
4.1 Observation – Suivi in situ _____	65
4.2 La modélisation _____	66
4.2.1 Principe - Etat actuel _____	66
4.2.2 Précautions préalables et problèmes dans la modélisation _____	67
4.2.2.1. Cas général _____	67
4.2.2.2. cas de la modélisation des transferts de pesticide _____	68
4.3 Conclusions _____	70
5 Métrologie - qualité, biais, incertitude _____	70
5.1 Introduction _____	70
5.2 Définitions _____	70
5.2.1 Mesure d'une grandeur _____	71
5.2.2 Etalonnage et calibration d'un appareil _____	71
5.2.3 Résultats de mesure _____	71
5.2.4 Erreur de mesure _____	73
5.3 Origines et importances des erreurs dans une démarche d'acquisition de données _____	74
5.4 Inventaire des biais possibles pendant l'acquisition de données concernant les transferts de pesticide _____	75
5.4.1 Utilisation de bougies poreuses et problèmes liés _____	75
5.4.1.1. Observations générales _____	75
5.4.1.2. Impact du vieillissement de la bougie _____	77
5.4.1.3. Impact du nettoyage _____	77
5.4.1.4. Comportement des bougies Téflon-quartz _____	77
5.4.1.5. Eléments d'explication du biais constaté lors du passage de solution à travers une matrice poreuse _____	78
⇒ Facteurs chimiques _____	78
⇒ Facteurs physiques _____	79
5.4.2 Biais possibles durant le stockage _____	80
5.4.2.1. Sorption _____	80
5.4.2.2. Volatilisation/dégradation _____	81
5.4.3 Adsorption sur les membranes de filtre pendant la filtration _____	81
5.5 Méthodes d'évaluation des erreurs lors de l'acquisition d'une mesure _____	82
6 Prévention des pollutions des eaux/effets des aménagements sur le transfert de pesticide par ruissellement _____	82
6.1 Lutte contre les pollutions ponctuelles _____	83
6.2 Lutte contre pollutions diffuses _____	83
6.2.1 Evolution au niveau des caractéristiques des molécules _____	83

6.2.2	Echelle parcellaire	83
6.2.2.1.	Pratiques phytosanitaires	83
6.2.2.2.	Pratiques culturales (en vigne)	84
6.2.3	Aménagements de l'espace (extra-parcellaires)	85
6.2.3.1.	Bandes enherbées	86
6.2.3.2.	Fossés	87
6.2.3.3.	Autres mesures	88
6.3	Conclusions sur la lutte contre les transferts de pesticide vers les eaux	88
7	Conclusion et problématiques	89
7.1	Les lacunes dans la connaissance des transferts de produits phytosanitaires	89
7.2	Le vignoble et les études sur les transferts de produits phytosanitaires	90
7.3	Les molécules suivies	91
<i>chapitre 2</i>	<i>Site, contexte expérimental et méthodes</i>	92
1	Site expérimental	92
1.1	L'Alsace et la nappe phréatique	92
1.2	Caractéristiques générales du bassin versant	93
1.2.1	Délimitation	94
1.2.2	Caractéristiques morphologiques	97
1.3	Pluviométrie	97
1.3.1	Aux échelles annuelle et mensuelle	98
1.3.2	A l'échelle journalière	99
1.3.3	A l'échelle horaire	100
1.3.4	Au pas de temps de 6 minutes	100
1.4	Géologie et hydrogéologie	101
1.5	Pédologie	101
1.6	Aménagements anthropiques	104
1.7	Occupation du sol	105
1.8	Pratiques phytosanitaires	106
1.9	Parcelles et placettes expérimentales	109
1.9.1	généralités	109
1.9.2	Pratiques culturales	110
1.9.3	pédologie des placettes	112
1.9.3.1.	Caractéristiques granulométriques	112
1.9.3.2.	Matière organique	112
1.9.3.3.	La densité apparente du sol	113
1.9.3.4.	Les caractérisations hydrodynamiques.	113
1.10	Conclusion sur le site	115
2	Molécules suivies	115
2.1	Choix et Critères	115
2.2	Caractéristiques	116
2.3	Méthodes analytiques	118
3	Appareillages et méthodes d'échantillonnage	120
3.1	Placettes	120
3.1.1	Délimitation des placettes au sein des parcelles	120
3.1.2	Mesure des flux ruisselants	120
3.1.2.1.	Mesure en continu	121
⇒	Canal de mesure	121
⇒	Mesure de la hauteur d'eau et débitmètre	123

⇒ Prélèvements _____	123
3.1.2.2. Mesure intégratrice (bacs répartiteurs de débit) _____	124
3.1.3 Mesure des flux en infiltration _____	125
3.1.4 Bilan de l'appareillage des placettes _____	126
3.2 Bassin versant _____	127
3.2.1 Suivi pluviométrique _____	127
3.2.2 Flux ruisselants _____	128
3.3 Protocole d'échantillonnage _____	128
4 Méthode de calcul _____	129
5 Réflexion métrologique _____	130
5.1 Introduction _____	130
5.2 Incertitudes _____	131
5.3 Principe et méthode de l'analyse du biais dans l'acquisition de données _____	131
5.4 Méthode générale de l'analyse du biais _____	131
5.5 Résultat de l'analyse théorique des biais possibles lors de l'acquisition de données _____	132
5.6 Méthodes et dispositifs expérimentaux _____	135
5.6.1 Méthode générale _____	135
5.6.2 Dispositifs expérimentaux _____	137
5.6.2.1. Expérience pour évaluer le biais B_0 : passage à travers la paroi de la bougie poreuse _____	137
5.6.2.2. Autres expériences d'évaluation de biais _____	141
⇒ Expérience pour évaluer le biais B_1 : biais lors du stockage dans la bougie poreuse _____	142
⇒ Expérience pour évaluer le biais B_2 : sorption sur tube de prélèvement _____	142
⇒ Expérience pour évaluer le biais B_3 : biais lors du stockage dans le préleveur isotherme ou glacière _____	143
⇒ Expérience pour évaluer le biais B_4 : biais lors du stockage dans le congélateur _____	143
⇒ Expérience pour évaluer le biais B_5 : biais lors de la filtration _____	143
5.6.3 Méthode de traitement _____	143
5.6.3.1. Cas de la démarche générale _____	143
5.6.3.2. Cas particulier des bougies poreuses _____	145
5.7 Résultats et discussions _____	145
5.7.1 Biais concernant les bougies poreuses _____	145
5.7.1.1. Taux de prélèvement hydrauliques _____	145
5.7.1.2. Dégradation pendant l'expérience _____	147
5.7.1.3. Taux de passage à travers la matrice poreuse _____	147
⇒ Influence du vieillissement (comparaison bougies usagées et neuves) (Cf. DOMANGE et al, 2004) _____	150
⇒ Influence du nettoyage (comparaison bougies usagées, neuves et nettoyées) _____	152
⇒ Cas des bougies poreuses Téflon-quartz _____	153
⇒ Conclusion _____	155
5.7.2 Résultats démarche générale d'évaluation du biais _____	156
5.7.3 Les origines possibles des biais _____	157
5.7.4 Critique de la méthode globale d'acquisition de données _____	160
5.8 Conclusions _____	163
5.8.1 Cas des bougies poreuses- limites et intérêts de la méthode _____	163

5.8.2	Conclusion générale	164
5.9	Conséquences sur les données de l'étude	166
5.9.1	Concentration dans la solution du sol	166
5.9.2	Flux ruisselants	167
chapitre 3 Fonctionnement hydrochimique des parcelles et du bassin versant		171
1	Pluviométrie	171
2	Echelle placette	174
2.1	Fonctionnement hydrologique	174
2.1.1	Placette désherbée	174
2.1.2	Placette enherbée un inter-rang sur deux	176
2.1.3	Comparaison 2003/2004	176
2.1.4	Comparaison des deux placettes	177
2.1.5	Conclusions	180
2.2	Prélèvements	181
2.3	Concentrations en pesticide en phase dissoute	181
2.3.1	Infiltration	181
2.3.2	Ruissellement	186
2.3.2.1.	Evolution annuelle	186
2.3.2.2.	Comparaison des pratiques culturales en terme de concentrations retrouvées	191
2.3.2.3.	Comportement intra-événement	192
2.3.2.4.	Conclusions	196
2.4	Flux exportés par ruissellement (en phase dissoute)	196
2.4.1	Bilan annuel	196
2.4.2	Evolution annuelle des flux exportés par le ruissellement	197
2.4.3	Comparaison des pratiques culturales	199
2.4.4	Conclusions au niveau des flux exportés	200
2.5	Transferts de pesticide à l'échelle de la placette et conséquence pour l'échelle bassin versant	201
3	Echelle bassin versant	201
3.1	Fonctionnement hydrologique	201
3.1.1	2003	202
3.1.1.1.	Caractéristiques des pluies ruisselantes 2003	203
3.1.1.2.	Critique des mesures de débits	203
3.1.1.3.	Caractéristiques du ruissellement 2003 (annexe 8)	205
3.1.2	2004	205
3.1.2.1.	Caractéristiques des pluies ruisselantes 2004	206
3.1.2.2.	Caractéristiques du ruissellement 2004 (annexe 8)	207
3.1.3	Bilan et comparaison entre les années 2003/2004	207
3.1.4	Typologie d'événements	208
3.1.4.1.	Principes	208
3.1.4.2.	Bilan de la classification pour l'année 2004	210
3.1.4.3.	Bilan du classement pour l'année 2003	212
3.1.4.4.	Conclusions	214
3.1.5	Modélisation hydrologique simplifiée du bassin versant	215
3.1.5.1.	Hypothèses et constitution du modèle	215
⇒	Hypothèses	215
⇒	Modèle de production du ruissellement	217

⇒	Modèle de transfert	217
⇒	Structure finale du modèle hydrologique	218
3.1.5.2.	Simplification du nombre de paramètres et valeurs de validation	219
3.1.5.3.	Utilisation du modèle	221
⇒	Paramètres calés et validation	222
⇒	Validation du modèle	223
3.1.5.4.	Conclusion	227
3.2	Prélèvements	227
3.3	Concentrations en matières actives phytosanitaires en phase dissoute	228
3.3.1	Détection des matières actives	228
3.3.2	Moyennes annuelles	230
3.3.3	Evolution annuelle	234
3.3.3.1.	Glyphosate, AMPA et glufosinate-ammonium	234
3.3.3.2.	Autres herbicides (diuron, isoxaben, simazine, oryzalin, norflurazon)	238
3.3.3.3.	Principaux fongicides (azoxystrobine, diméthomorphe, pyriméthanil)	241
3.3.3.4.	Autres fongicides (carbendazime, cymoxanil, krésoxym-méthyl, penconazole, tétraconazole et thiodicarbe)	243
3.3.3.5.	Comparaison inter-matière actives	245
3.3.4	Influence de la typologie de l'événement ruisselant	246
3.3.5	Comportement au sein de l'événement	249
3.3.6	Comparaison inter annuelle	256
3.3.7	Conclusions sur l'analyse des concentrations en pesticide à l'échelle du bassin versant	257
3.4	Flux exportés par ruissellement (en phase dissoute)	258
3.4.1	Flux exportés à l'échelle de l'année	258
3.4.2	Importance des événements parcellaires	260
3.4.3	Comparaison des concentrations dans le ruissellement avec la toxicité	262
3.4.4	Conclusions	262
3.5	Concentrations et flux sur phase solide	263
	Conclusion générale	265
	Références bibliographiques	273
	Annexes	285

Liste des figures

Figure 1-1 : Concentrations en diuron dans la nappe d'Alsace en 1997 (LFU-APRONA, 2000)	26
Figure 1-2 : Elimination théorique d'un produit sur végétation (SEVERIN, 2002)	28
Figure 1-3 : Dispersion d'un pesticide à partir du sol et principaux processus influants (CALVET et CHARNEY, 2002)	29
Figure 1-4 : Variations du coefficient K_d en fonction de la teneur organique du sol – Observations sur 54 sols différents (BARRIUSO et CALVET, 1992)	31
Figure 1-5 : Courbes théoriques des isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir (LOUCHART, 1999)	33
Figure 1-6 : Proportion de produit en solution dans la phase liquide en fonction de la valeur du coefficient K_d	35
Figure 1-7 : Influence de la rétention sur le transport vertical de l'atrazine (BARRIUSO et al., 1996)	36
Figure 1-8 : Schéma simplifié du métabolisme et du co-métabolisme d'un produit phytosanitaire par les micro-organismes (TISSUT et SEVERIN, 1984)	39
Figure 1-9 : Cinétique de dégradation du carbofuran (CHARNEY, 1993).	40
Figure 1-10 : Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron obtenues au laboratoire en fonction de la température et de l'humidité des échantillons de sol (humidité exprimée en % de la capacité de rétention = C.R.) (BAER, 1996)	42
Figure 1-11 : Répartition d'une substance phytosanitaire en trois phases en fonction de coefficient de distribution	43
Figure 1-12 : Concentrations dans la solution lixiviée en bromure (traceur), terbuthylazine et isoproturon (IPU) en fonction du volume lixivié à travers deux colonnes de sol différent (LENNARTZ, 1999).	45
Figure 1-13 : Processus impliqués dans la dispersion d'un pesticide dans la zone d'interaction avec le ruissellement (LEONARD, 1990)	47
Figure 1-14 : Processus de mobilisation et de transport des pesticides dans le ruissellement (LEONARD, 1990 d'après BAILEY et al., 1974 et LEONARD et WAUCHOPE, 1980).	49
Figure 1-15 : Processus de mobilisation (BAILEY et al., 1974).	50
Figure 1-16 : Concentration de pesticide dans le ruissellement à l'exutoire de parcelle en fonction du temps après le déclenchement du ruissellement (LEONARD, 1990)	54
Figure 1-17 : pourcentage de pesticide transporté par les sédiments en fonction du K_d du pesticide et de la concentration en sédiment dans le ruissellement (nombre sur les courbes en gramme par litre) (LEONARD, 1990)	56
Figure 1-18 : Concentration dans le ruissellement en fonction du temps après le déclenchement du ruissellement à l'échelle d'un bassin versant (LEONARD, 1990)	58
Figure 1-19 : Processus impliqués dans la genèse des débits de crue (AMBROISE, 1999)	61
Figure 1-20 : Mesurandes, distribution de probabilité du mesurande et définition du biais et de l'incertitude, m_i = mesure numéro i	73
Figure 1-21 : Métaphore de la qualité de la mesure (une flèche représente un mesurage) et représentation statistique : a) la dispersion statistique et l'erreur systématique sont faibles ; la méthode de mesure est fidèle et juste ; b) la dispersion statistique est forte mais l'erreur systématique est faible ; la méthode de mesure est juste mais non fidèle ; c) la dispersion statistique est faible mais l'erreur systématique est forte ; la méthode de mesure est non juste mais fidèle.	74
Figure 1-22 : Formule chimique du Polytetrafluoroethylene	78
Figure 1-23 : Modes d'action d'une surface enherbée (CORPEN, 1997)	86
Figure 1-24 : Facteurs et processus impliqués dans la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert (MARGOUM, 2003)	88
Figure 2-1 : Représentation schématique du piémont viticole vosgien	93
Figure 2-2 : Situation du bassin versant de Rouffach (Haut-Rhin, France)	94
Figure 2-3 : Différences entre bassin versant topographique, hydraulique et hydrogéologique (MUSY, 2004)	94
Figure 2-4 : Délimitation des bassins versants topographiques et hydrauliques de Rouffach (68, France) (en bleu bassin versant topographique, en rouge bassin versant hydraulique). L'étoile figure la station météo-France.	96
Figure 2-5 : Bassin versant hydraulique et réellement ruisselant de Rouffach (68 France). (en gris les parcelles non contributives par le ruissellement à l'écoulement à l'exutoire)	96
Figure 2-6 : MNT au pas de 1 m du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France) sur fond d'orthophotographies de l'IGN de 2002 (ROETHLISBERGER, 2004)	97
Figure 2-7 : Précipitations annuelles à Rouffach – CHS (1946-2002)	98
Figure 2-8 : Totaux pluviométriques mensuels moyens à Rouffach – CHS (1946-2002) et séparation en deux saisons hydroclimatiques	99

Figure 2-9 : Pédologie du bassin versant de Rouffach d'après la cartographie de sols sur l'ensemble du piémont alsacien (PARTY, 1990 ; BOIS, 2000)	102
Figure 2-10 : Pédologie du domaine du lycée viticole de Rouffach (68, France)	103
Figure 2-11 : Type d'aménagements anthropiques hydrauliques et connexions avec les parcelles sur le bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)	104
Figure 2-12 : Occupation du sol du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)	105
Figure 2-13 : Localisation des différents types d'enherbement sur le bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)	106
Figure 2-14 : Répartition en surface des types d'enherbement pour les parcelles du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)	106
Figure 2-15 : Quantités totales de pesticide appliqué en 2003 (en gramme de matière active - hors cuivre et soufre) sur la zone enquêtée du bassin versant de Rouffach (68, France)	108
Figure 2-16 : Quantités totales de pesticide appliqué en 2004 (en gramme de matière active - hors cuivre et soufre) sur la zone enquêtée du bassin versant de Rouffach (68, France)	108
Figure 2-17 : Exemple des surfaces et des quantités d'apport en glyphosate pour l'année 2003 sur le bassin versant de Rouffach (68, France).	109
Figure 2-18 : Bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France) et localisation des placettes expérimentales	110
Figure 2-19: Profil de matière organique au 5 mai 1999 en parcelles enherbée un inter-rang sur deux et désherbée (TOURNEBIZE, 2001) (Rouffach (68, France)).	113
Figure 2-20 : Courbe de rétention en échelle logarithmique pour la couche de sol 0-30 cm de profondeur, des parcelles enherbée, désherbée et de celle d'un sol Limoneux Argileux (TOURNEBIZE, 2001), Sol de Rouffach (68, France).	114
Figure 2-21 : Équipement des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France) pour le suivi du ruissellement	121
Figure 2-22 : Schéma de principe des bacs d'entrée et de sortie des canaux Venturi à l'exutoire des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France)	122
Figure 2-23 : Canaux Venturi et prise de pression à l'exutoire des placettes	123
Figure 2-24 : Dispositifs de bacs récupérateurs et répartiteurs (MADIER, 2004)	124
Figure 2-25 : Principe de l'approximation de l'hydrogramme pour le calcul du flux ruisselant – le volume écoulé d'échantillonnage ΔV est la zone hachurée en vert, les valeurs de C_i pour calculer le flux total sont situées dans la zone hachurée en violet	130
Figure 2-26 : hypothèse d'existence du biais	132
Figure 2-27 : Analyse chronologique de l'acquisition de la donnée « concentration du pesticide X dans la solution de sol » ($t = \text{temps}$). En gras : biais possible [entre crochets : numéro des expériences réalisées]; en italique : état de la donnée; en italique souligné : donnée vraie et annoncée.	133
Figure 2-28 : Analyse chronologique de l'acquisition de la donnée « concentration du pesticide X dans le ruissellement » ($t = \text{le temps}$). En gras : biais possible [entre crochets : numéro des expériences réalisées]; en italique : état de la donnée; en italique souligné : donnée vraie et annoncée.	134
Figure 2-29 : Caractéristiques géométriques de la cellule en céramique (origine SpDEC)	138
Figure 2-30 : bougie en Téflon-quartz	138
Figure 2-31 : Principe d'échantillonnage pour l'évaluation du biais lors du passage d'une solution à travers une matrice poreuse	140
Figure 2-32 : Définition du volume critique de prélèvement pour une bougie poreuse (d'après PERRIN-GANIER et al., 1993)	140
Figure 2-33 : Taux de passage (en %) à travers la matrice de différents types de bougies poreuses (les barres verticales représentent l'amplitude de variation). Nombre d'échantillons analysés = 2 pour les céramiques neuves et Téflon-quartz, 3 pour les céramiques usagées et nettoyées. Les valeurs brutes sont représentées (c'est-à-dire avant le test de signification selon le § 5.6.3)	147
Figure 2-34 : Biais B_{2c} (Sorption sur tube de prélèvement à l'exutoire du bassin versant) pour un pesticide en fonction de sa caractéristique $\log(Kow)$ (sans les données concernant le glyphosate et le glufosinate-ammonium)	159
Figure 2-35: Evolution de la donnée C_{SS} (concentration dans la solution de sol du pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{SS} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{SS} , évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{SS} qualifiée de B_{SS} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais du à l'étape i de l'acquisition de données.	161
Figure 2-36 : Evolution de la donnée C_{RP} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire de la placette pour le pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{RP} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{RP} , évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est	

<i>représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{RP} qualifiée de B_{RP} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais du à l'étape i de l'acquisition de données.</i>	162
<i>Figure 2-37 : Evolution de la donnée C_{RBV} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire du bassin versant pour le pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{RBV} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{RBV}, évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{RBV} qualifiée de B_{RBV} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais dû à l'étape i de l'acquisition de données.</i>	163
<i>Figure 2-38 : Biais au niveau de la mesure du débit à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) dans le cas d'un encombrement du venturi par les sédiments (hauteur supposée de sédiments de 5 cm)</i>	169
<i>Figure 3-1 : Quantité de pluie tombée mensuellement en 2003, en 2004 et sur la période 1946-2002 à la station de Rouffach-Hohrain</i>	172
<i>Figure 3-2 : Caractéristiques et répartition des événements pluvieux de l'année 2003 (01/05/03 au 19/10/03) – station de Rouffach-Hohrain (68, France)</i>	173
<i>Figure 3-3 : Caractéristiques et répartition des événements pluvieux de l'année 2004 (du 01/04/04 au 01/11/04) – station de Rouffach-Hohrain</i>	174
<i>Figure 3-4 : Hyétogramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 21/07/03 (68, France)</i>	177
<i>Figure 3-5 : Hyétogramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 11/06/04 (68, France)</i>	178
<i>Figure 3-6 : Hyétogramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 09/10/04 (68, France)</i>	179
<i>Figure 3-7 : Coefficients de ruissellement par événement pluvieux des placettes du bassin versant de Rouffach (données issues des bacs totalisateurs)– année 2004 (68, France)</i>	180
<i>Figure 3-8 : Evolution des concentrations en oryzalin et en glyphosate au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang – année 2003 (Rouffach, 68, France)</i>	182
<i>Figure 3-9 : Evolution des concentrations en glyphosate au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang en fonction du temps après application et ajustement d'une fonction exponentielle décroissante – année 2003 (Rouffach, 68, France)</i>	182
<i>Figure 3-10 : Evolution des concentrations en oryzalin au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang en fonction du temps après application et ajustement d'une fonction exponentielle décroissante – année 2003 (Rouffach, 68, France)</i>	183
<i>Figure 3-11 : Evolution des concentrations en glyphosate au niveau des placettes à 120 cm sous le rang – année 2003 (Rouffach, 68, France)</i>	184
<i>Figure 3-12 : Concentrations dans le ruissellement à l'exutoire des placettes pour le glyphosate, l'AMPA, l'oryzalin et le krésoxym-méthyl – année 2003 (Rouffach, 68, France)</i>	187
<i>Figure 3-13 : Evolution des concentration en glyphosate dans le ruissellement à l'exutoire des placettes du bassin versant de Rouffach – année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	188
<i>Figure 3-14 : Evolution du rapport AMPA/glyphosate en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes – Année 2004</i>	189
<i>Figure 3-15 : Evolution de la concentration en diuron en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes (échelle logarithmique en y)- année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	189
<i>Figure 3-16 : Evolution du rapport diuron/glyphosate en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes – Année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	190
<i>Figure 3-17 : Evolution de la concentration en glyphosate et AMPA durant l'épisode du 09/10/04 (1) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)</i>	193
<i>Figure 3-18 : Evolution de la concentration en glyphosate et AMPA durant l'épisode du 09/10/04 (2) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)</i>	194
<i>Figure 3-19 : Evolution de la concentration en diuron durant l'épisode du 09/10/04 (1) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)</i>	195
<i>Figure 3-20 : Evolution de la concentration en diuron durant l'épisode du 09/10/04 (2) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)</i>	195
<i>Figure 3-21 : Part des exportations ruisselantes de chaque événement sur les exportations totales annuelles - cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux – Année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	198
<i>Figure 3-22 : Part des exportations ruisselantes de chaque événement sur les exportations totales annuelles - cas de la placette désherbée – année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	199
<i>Figure 3-23 : Flux de pesticide exportés par le ruissellement à l'exutoire des placettes en pourcentage des quantités appliquées – année 2004 (Rouffach, 68, France)</i>	200
<i>Figure 3-24 : Evénements pluvieux et événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – période de mesure de l'année 2003</i>	202

Figure 3-25 : Hyétogramme et hydrogramme enregistré à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – événement du 12/05/03	204
Figure 3-26 : Evénements pluvieux et événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – période de mesure de l'année 2004	206
Figure 3-27 : Résultat de l'AFD sur le classement des épisodes ruisselants à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France), en fonction des paramètres intensités de pluie maximales sur 6 minutes et volumes des précipitations - année 2004	209
Figure 3-28 : Répartition selon le type des événements ruisselants de 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) selon la classification issue de l'AFD – les chiffres au dessus des événements (en rouge) représentent le nombre de prélèvements par événement.	210
Figure 3-29 : Répartition des volumes tombés et des volumes ruisselés sur leur total respectif selon le type d'événements - année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	211
Figure 3-30 : Valeur des moyennes des pluies maximales à 6 minutes, des volumes de précipitation et de coefficients de ruissellement selon le type d'événements - année 2004 - bassin versant de Rouffach (68, France)	212
Figure 3-31 : Répartition selon le type des événements ruisselants de 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) selon la classification issue de l'AFD – les chiffres au dessus des événements (en rouge) représentent le nombre de prélèvements par événement.	213
Figure 3-32 : Répartition des volumes tombés et des volumes ruisselés sur leur total respectif selon le type d'événements- année 2003- exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	213
Figure 3-33 : Valeur des moyennes des pluies maximales à 6 minutes, des volumes de précipitation et des coefficients de ruissellement selon le type d'événements - année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)	214
Figure 3-34 : Délimitation des sous bassins versants au sein du bassin versant de Rouffach (68, France) dans un objectif de modélisation simplifiée (les parcelles non colorées sont non contributives aux écoulements à l'exutoire du bassin versant général)	216
Figure 3-35 : Structure schématique du bassin versant de Rouffach (68, France)	217
Figure 3-36 : Principe de modélisation du ruissellement à l'exutoire d'un sous bassin versant à partir de données de pluie	217
Figure 3-37 : Exutoire des sous bassins versants et type de voies d'écoulement surfaciques sur le bassin de Rouffach (68, France)	218
Figure 3-38 : Structure du modèle hydrologique du bassin versant de Rouffach (68, France) dans ModelMaker® ; décalage, A1, A2 et A3 sont les fonctions de transfert avec respectivement, comme paramètres T_{imper} , T_1 , T_2 , T_3 ; « débitimperméable », BV1, BV2, BV3 sont les fonctions de production du ruissellement avec, respectivement comme paramètres C_{imper} , C_1 , C_2 , C_3 .	219
Figure 3-39 : Modélisation de l'épisode ruisselant du 11/06/04 (date de calage) à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	222
Figure 3-40 : Evénement ruisselant du 10/08/04 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach modélisé avec les paramètres calés sur le 11/06/04 (a) et avec les paramètres de production du modèle C calés sur le 11/06/04 divisés par deux (b) - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	224
Figure 3-41 : Modélisation de l'événement du 05/07/04 avec le modèle hydrologique simplifié - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	225
Figure 3-42 : Hydrogramme mesuré et modélisé pour l'événement du 04/06/03 (figure de gauche) et valeurs de l'hydrogramme mesuré divisé par 3 et hydrogramme modélisé pour le même événement - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	226
Figure 3-43 : Modélisation de l'événement du 07/09/03 avec le modèle hydrologique simplifié - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	227
Figure 3-44 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et de l'AMPA en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	235
Figure 3-45 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate – ammonium en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	235
Figure 3-46 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et du rapport AMPA/glyphosate par type d'événement en 2003 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	236
Figure 3-47 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et du rapport AMPA/glyphosate par type d'événement en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France. (les accolades marquent deux événements successifs)	237
Figure 3-48 : Evolution de la concentration moyennée des herbicides (hors glyphosate et AMPA) en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, Haut-Rhin)	239
Figure 3-49 : Evolution de la concentration moyennée des herbicides (hors glyphosate et AMPA) en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	239

Figure 3-50 : concentrations en diuron et simazine en fonction du type d'événements ruisselants à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Année 2004	241
Figure 3-51 : Evolution de la concentration moyennée des 3 fongicides principaux (Azoxystrobine, Diméthomorphe et Pyrimethanil) en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, Rouffach)	242
Figure 3-52 : Evolution de la concentration moyennée des 3 fongicides principaux (Azoxystrobine, Diméthomorphe et Pyrimethanil) en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	242
Figure 3-53 : Evolution de la concentration moyennée des autres fongicides en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	243
Figure 3-54 : Evolution de la concentration moyennée des autres fongicides et thiodicarbe en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	243
Figure 3-55 : Evolution de la concentration moyennée de la cymoxanil par type d'événement en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France (les accolades marquent deux événements successifs)	244
Figure 3-56 : Rapport concentration en cymoxanil/concentration en glyphosate en 2003 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	245
Figure 3-57 : Rapport concentration en cymoxanil/concentration en glyphosate en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	246
Figure 3-58 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour toutes les molécules suivies hors glyphosate et AMPA- Année 2003 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	247
Figure 3-59 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour le glyphosate et l'AMPA - Année 2003 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	247
Figure 3-60 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour toutes les molécules suivies hors glyphosate, AMPA et glufosinate - Année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	248
Figure 3-61 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour le glyphosate, l'AMPA et le glufosinate-ammonium - Année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	248
Figure 3-62 : Débit et concentrations du diuron, de l'oryzalin, du thiodicarbe, du glyphosate et de l'AMPA à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode du 11/06/04 (2)	250
Figure 3-63 : Débit et concentrations de la carbendazime, du cymoxanil, du diméthomorphe, du krésoxyméthyl, du norflurazon, du pyrimethanil, de la simazine et de la terbuthylazine à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode du 11/06/04 (2)	250
Figure 3-64 : Hydrogramme modélisé, hydrogramme réel et contributions des sous bassins versants pour l'épisode parcellaire du 11/06/04 (2) à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) (les flèches rouges indiquent les pics de chaque contribution)	252
Figure 3-65 : Hydrogramme modélisé, hydrogramme réel et contributions des sous bassins versants pour l'épisode parcellaire du 24/08/04 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France (les flèches rouges indiquent les pics de chaque contribution)	255
Figure 3-66 : Comparaison des moyennes annuelles des concentrations moyennées par événement - toutes molécules sauf glyphosate et AMPA année 2003 et 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	256
Figure 3-67 : Comparaison des moyennes annuelles des concentrations moyennées par événement - Glyphosate et AMPA année 2003 et 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	257
Figure 3-68 : Quantité exportée à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) et part des quantités exportées par rapport à la quantité appliquée (issue de l'enquête) – années 2003 et 2004	259
Figure 3-69 : Répartition des flux exportés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'événements –année 2003	261
Figure 3-70 : Répartition des flux exportés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'événements –année 2004	261

Liste des tableaux

<i>Tableau 1-1 : représentations des processus de mobilisation et de transport des pesticides pour les principaux modèles de screening et de gestion à l'échelle de la parcelle au bassin versant (LOUCHART, 1999)</i>	67
<i>Tableau 1-2 : termes relatifs aux instruments de mesure</i>	71
<i>Tableau 1-3 : Différences de concentrations de pesticide entre la solution extérieure et prélevée par des céramiques poreuses dans le cas d'une solution de pesticide (d'après PERRIN-GANIER et al., 1993)</i>	76
<i>Tableau 1-4 : Différences de concentrations en pesticide entre la solution extérieure et prélevée par des céramiques poreuses dans le cas d'une solution de pesticide et de carbone organique (PERRIN-GANIER et al., 1994)</i>	77
<i>Tableau 2-1 : Caractéristiques pluviométriques à Rouffach – CHS (pluies totales annuelles/interannuelles, 1946-2002)</i>	98
<i>Tableau 2-2 : Précipitations journalières maximales annuelles et saisonnières (en mm) pour différentes périodes de retour, ajustement à une loi statistique de Gumbel, Rouffach – CHS</i>	99
<i>Tableau 2-3 : Précipitations sur 24 h maximales annuelles et saisonnières (en mm) pour différentes périodes de retour, ajustement à une loi statistique de Gumbel, Rouffach – CHS</i>	100
<i>Tableau 2-4 : Quantiles de pluie maximales horaires et pluri-horaires, ajustement à loi de Gumbel. Eté hydrologique– Station de Rouffach – Hohrain</i>	100
<i>Tableau 2-5 : Quantiles de pluie maximales sur 6 min, ajustement à loi de log-normale. Mois de suivi du site. Station de Rouffach – Hohrain</i>	101
<i>Tableau 2-6 : Résultats des enquêtes 2003 et 2004 sur les apports de produits phytosanitaires sur le bassin versant hydraulique</i>	107
<i>Tableau 2-7 : Application de produits phytosanitaires sur les placettes de suivi en 2003 et 2004 - extrait du programme d'apport avec seulement les matières actives suivies dans l'eau</i>	111
<i>Tableau 2-8 : Conductivités hydrauliques à saturation obtenues en laboratoire pour les parcelles enherbée et désherbée à partir des échantillons du site de Rouffach (68, France) (TOURNEBIZE, 2001).</i>	114
<i>Tableau 2-9 : Molécules suivies aux différents exutoires (placettes, bassin versant de Rouffach)</i>	116
<i>Tableau 2-10 : Principales caractéristiques des pesticides suivis sur le site expérimental de Rouffach (68, France) - (MATTHIESSEN et al, 1992 ; RAMWELL et al., 2002 ; AGRITOX, 2004; U.S. National Library of Medicine, 2004; USDA et ARS, 2004; MORRICA et al., 2004; TOMLIN, 2003). En gras valeur relevé par BROWN et al. 2000</i>	117
<i>Tableau 2-11 : Méthode d'analyse et limite de quantification des matières actives suivies</i>	119
<i>Tableau 2-12 : Intervalles de confiance pour la procédure analytique</i>	120
<i>Tableau 2-13 : Bilan des appareils présents sur les placettes du bassin versant de Rouffach (68, France) pour la mesure du flux en infiltration</i>	126
<i>Tableau 2-14 : bilan de l'appareillage des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France)</i>	127
<i>Tableau 2-15 : Types de paramètres des expériences décrites pour évaluer les biais de l'acquisition des données de l'étude (figures 2-27 et 2-28)</i>	135
<i>Tableau 2-16 : caractéristiques des pesticides (* valeur extrapolée des données de MORRICA et al., 2004) (AGRITOX, 2004 ; U.S. National Library of Medicine, 2004 ; USDA et ARS, 2004 ; MORRICA et al., 2004 ; TOMLIN, 2003).</i>	136
<i>Tableau 2-17 : Caractéristiques principales des cellules poreuses en céramique et Téflon-quartz (origine SDEC)</i>	138
<i>Tableau 2-18 : Caractéristiques chimiques des cellules de Téflon-quartz (origine SDEC)</i>	139
<i>Tableau 2-19 : Concentrations initiales en pesticide – expérience d'évaluation du biais lors du passage à travers la matrice poreuse (σ écart type)</i>	141
<i>Tableau 2-20 : Concentrations initiales C_{SI} moyennes réalisées à partir de 3 échantillons dans SI (CV : coefficient de variation calculé à partir d'une estimation de l'écart type de la population)</i>	142
<i>Tableau 2-21 : Taux de prélèvement de différents types de bougie poreuse</i>	146
<i>Tableau 2-22: Taux de passage (en %) à travers la matrice de différents types de bougies poreuses ; Moyennes et coefficients de variation par pesticide et par type de bougie. En gras TP significatif (selon la définition donnée dans le § 5.6.3) . * Moins une information incohérente ; CV = coefficient de variation. Dans le cas des TP non significatif, il a été rajouté entre parenthèse les valeurs brutes.</i>	148
<i>Tableau 2-23 : risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des céramiques neuves et usagées</i>	149
<i>Tableau 2-24 : Risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des céramiques usagées, nettoyées et neuves</i>	153
<i>Tableau 2-25 : risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des bougies Téflon-quartz, céramiques usagées, nettoyées et neuves</i>	154

Tableau 2-26 : "risque d'égalité" dans le cas des tests d'équivalence des moyennes avec la valeur 100 % pour chaque type de bougie étudiée (rappel risque d'égalité faible = différence forte entre le TP et la valeur 100 %)	155
Tableau 2-27 : "risque d'égalité" dans le cas des tests d'équivalence des moyennes pour chaque couple de bougies étudiées (rappel risque d'égalité faible pour un couple de bougies = différence forte entre les TP moyens du couple)	155
Tableau 2-28 : Influence possible des paramètres sur le TP pour chaque type de bougie testée. Légende : 0 pas d'influence (risques de « non-conformité » >50%) ; ≈ influence possible (risques de « non-conformité » compris entre 20 et 50%) ; * influence légère (risques de « non-conformité » compris entre 10 et 20%) ; ** influence forte (risques de « non-conformité » compris entre 5 et 10%) ; *** influence très forte (risques de « non-conformité » <5%).	156
Tableau 2-29 : Biais B_X pour les différentes étapes de l'acquisition de donnée avec, en gras et en rouge les biais significatifs (au risque de 5%) et $B_X < (100 - 2\alpha_z)\%$, en gras les biais significatifs (au risque de 5%) et $B_X > (100 - 2\alpha_z)\%$; entre parenthèses, estimation de l'écart type de la population en pour-cent du biais. N/A = Aucune Analyse. Rappel : les valeurs de α_z sont contenues dans le tableau 2-12.	157
Tableau 2-30 : Risque de « non-conformité » du coefficient de corrélation linéaire entre des caractéristiques et le biais d'une étape (en gras significatif au risque de 10%)	158
Tableau 2-31 : paramètre P_z : suprématie du B_z sur le biais global (* : valeur manquante de B_z)	163
Tableau 2-32 : Résumé des erreurs possibles sur les données concernant le ruissellement	170
Tableau 2-33 : Ordre de grandeur des biais possibles sur les concentrations mesurées sur le site de Rouffach (68, France) avec :	170
Tableau 3-1 : Flux exportés par le ruissellement (en mg et % des quantités appliquées) en 2004 à l'exutoire des placettes (Rouffach, 68, France)	197
Tableau 3-2 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) –Année 2003 période de mesure 30/04/03 – 19/10/03	203
Tableau 3-3 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) –Année 2003 période de mesure modifiée 04/06/03-19/10/03	205
Tableau 3-4 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) –Année 2004- période du 01/04/04 au 03/09/04 (+ le 10/10/04)	206
Tableau 3-5 : Synthèse des caractéristiques hydrologiques des années 2003-2004 sur le bassin versant de Rouffach (68, France). (!)= erreur de mesure probable	208
Tableau 3-6 : Coefficients des fonctions de classement des épisodes ruisselants de l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) (issus de l'AFD sur l'année 2004)	210
Tableau 3-7 : Bilan des caractéristiques des différents types d'événement à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) sur les deux années de mesure 2003 et 2004.	215
Tableau 3-8 : Caractéristiques des 4 compartiments du modèle hydrologique du bassin versant de Rouffach (68, France) et conséquence sur les paramètres du modèle.	221
Tableau 3-9 : Critères de Nash des événements parcellaires de 2004 modélisés par le modèle hydrologique simplifié – Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	223
Tableau 3-10 : Critères de Nash et principales caractéristiques des événements parcellaires de 2003 modélisés par le modèle hydrologique simplifié calé sur le 11/06/04 - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	225
Tableau 3-11 : Répartition des prélèvements à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'épisode ruisselant	228
Tableau 3-12 : Nombre d'événements avec détection de la matière active par rapport au nombre d'événements ruisselants – année 2003 et 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	229
Tableau 3-13 : Moyenne et valeurs limites pour tous les événements de 2003 des concentrations moyennées (\bar{C}), concentrations maximales (\hat{C}) et du rapport des concentrations (\hat{C}/\bar{C}) des molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	232
Tableau 3-14 : Moyenne et valeurs limites pour tous les événements de 2004 des concentrations moyennées (\bar{C}), concentrations maximales (\hat{C}) et du rapport des concentrations (\hat{C}/\bar{C}) des molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)	233
Tableau 3-15 : Décalage temporel entre le pic de débit et le ou les pics de concentration pour les molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode ruisselant parcellaire du 11/06/04 (2)	251
Tableau 3-16 : Décalage temporel entre le pic de débit et le ou les pics de concentration pour les molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode ruisselant parcellaire du 24/08/04	254

<i>Tableau 3-17 : Valeurs de concentration en phase solide et des Kd apparents associés pour le glyphosate et l'AMPA – année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)</i>	263
<i>Tableau 3-18 : Valeur théorique de la fraction de pesticide transportée sous forme dissoute pour le glyphosate et l'AMPA – année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)</i>	264

Introduction générale

Une des conséquences environnementales majeures de l'agriculture intensive actuelle est la dégradation de la qualité des eaux. Elle se traduit notamment par une pollution généralisée par les nitrates et les produits phytosanitaires des eaux de surface et souterraines (IFEN, 2003). Or si les études sur le transfert des nitrates vers les eaux sont déjà éprouvées, celles relatives aux phytosanitaires sont beaucoup plus récentes et il existe un besoin indéniable de références scientifiques fines sur les transferts de produits phytosanitaires en milieu agricole (LOUCHART, 1999 ; GOUY et al., 2000). La connaissance scientifique sur les transferts de pesticide est lacunaire, notamment au niveau des processus majeurs en jeu à l'échelle intégratrice du bassin versant.

Dans des zones spécifiques particulièrement touchées, des bassins versants de recherche lourdement instrumentés ont été mis en place depuis une dizaine d'année pour comprendre les processus et le fonctionnement hydrochimique de ces milieux complexes : sans être exhaustif nous notons les bassins versants de l'Ardières/Morcille dans le Beaujolais (MUNOZ, 1992 ; GOUY, 1993 ; DOMANGE, 2001), du Roujan dans le sud de la France (LOUCHART, 1999), du Naizin dans l'ouest (CARLUER, 1998)...

Au niveau de la nappe phréatique alsacienne qui assure plus de 80 % de la ressource en eau potable de la région, les contaminations latentes et diffuses par les produits phytosanitaires ont une importance prépondérante dans la dégradation de sa qualité.

La zone du piémont est une zone de recharge de la nappe. Or elle est couverte essentiellement par la culture de la vigne qui est une consommatrice importante de produits phytosanitaires (MUNOZ, 1992 et MORIN, 2002), elle est donc potentiellement une source de contamination importante (figure 1-1 p 25).

La connaissance, la compréhension, la quantification et la modélisation des transferts de pesticides dans la zone viticole localisée en bordure de piémont sont donc alors un enjeu régional majeur alors qu'il n'existe pas de site susceptible de fournir les mesures à la base de cette compréhension.

Le site expérimental de Rouffach (Haut-Rhin, France) situé sur le piémont viticole alsacien a été mis en place dans cette logique. Il a été choisi et équipé depuis 1998 afin d'accéder au suivi temporel des transferts d'eau et de nitrates à l'échelle de la parcelle et de mesurer initialement l'impact de l'enherbement sur les transferts sous parcelles viticoles (TOURNEBIZE, 2001). Dans cette optique, 2 parcelles du bassin versant expérimental (désherbée/enherbée) ont été alors entièrement instrumentées afin de quantifier les termes des bilans hydrique et azoté. Quelques mesures ont été également effectuées à l'exutoire des parcelles sur les transferts de phytosanitaires par le ruissellement (GREGOIRE et al., 2001). Il est intéressant et nécessaire de prolonger cette réflexion à une échelle plus importante. C'est pourquoi l'ENGEES¹ et le CEVH² en collaboration avec le LEGTAV³ de Rouffach et avec l'appui de partenaires financiers et scientifiques (Cemagref, ONIVINS, DIREN, INRA...) ont entrepris en 2001 de faire évoluer le site tant sur l'étude du polluant en jeu que du suivi de l'échelle d'investigation : le nouvel axe de recherche porte dorénavant sur le suivi et la compréhension des transferts des produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole.

¹ Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg

² Centre d'Ecologie Végétale et d'Hydrologie – UMR MA 101 ULP/ENGEES

³ Lycée d'enseignement général et Technologique Agricole et Viticole

Les objectifs de cette étude sont centrés sur le suivi au pas de temps fin des transferts surfaciques de produits phytosanitaires aux échelles emboîtées de la parcelle et du bassin versant viticoles.

Aux différentes échelles, ce travail doit permettre de :

- 1- analyser, identifier les transferts de pesticides,
- 2- mettre en évidence les processus,
- 3- discriminer les facteurs.

Il est ainsi comparé, à l'échelle parcellaire, deux pratiques culturales au niveau de la répartition des flux d'eau et de pesticides associés, en infiltration et en ruissellement (désherbée chimiquement en plein et enherbée un inter-rang sur deux avec désherbage sur le rang). L'exutoire du bassin versant et deux parcelles sont également instrumentés afin de quantifier les flux de plusieurs matières actives épandues en « continu » pendant environ 6 mois par an. Une analyse des biais possibles issus de l'utilisation des appareils de mesure est également menée.

Dans une première partie bibliographique, il sera rappelé l'ensemble des processus hydrologiques, physico-chimiques et biologiques qui interviennent dans le devenir des pesticides au niveau d'un bassin versant. Nous étudions également les moyens de suivi in situ et les précautions à prendre pour réaliser des mesures de qualité.

Nous présentons dans une deuxième partie le site choisi et l'instrumentation mise en place. Celle-ci sera critiquée par rapport aux précautions décrites précédemment. A partir d'une méthode de décomposition de l'acquisition de la mesure et d'expériences, nous évaluons les biais associés aux mesures. En complément, une discussion sur les incertitudes possibles nous permet de conclure sur la fiabilité des données acquises.

La dernière partie présente et analyse les résultats acquis sur les deux années de suivi 2003-2004 et fait ressortir les principaux processus communs aux deux années. Les hypothèses seront en partie validées par l'utilisation d'un modèle hydrologique simplifié. En conclusion à partir du fonctionnement hydrochimique proposé, nous avançons alors des propositions pour limiter les transferts de pesticide à l'échelle du bassin versant et envisager des suites à donner à cette étude.

chapitre 1 Produits phytosanitaires et problèmes environnementaux

1 Les produits phytosanitaires

1.1 Définitions

Au sens de la directive 91/414/CEE, les produits phytosanitaires désignent les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont destinées à :

- protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action,
- exercer une action sur les processus vitaux des végétaux,
- assurer la conservation des végétaux,
- détruire les végétaux indésirables,
- détruire les parties des végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable.

Plusieurs termes et expressions définissent les produits phytosanitaires. Ainsi, pesticides, produits anti-parasitaires à usages agricoles, produits pour lutter contre les ennemis des cultures, produits de protection des plantes, produits agrisanitaires, produits agropharmaceutiques, produits phytopharmaceutiques sont les autres dénominations de ce terme. Dans la suite, il sera généralement employé le terme anglais courant pesticides ou produits phytosanitaires sans aucune distinction.

Selon la définition de la directive 91/414/CEE, on entend par spécialité commerciale un « mélange ou solution composé d'une ou plusieurs substances actives, destinés à être utilisés comme produits phytosanitaires ». Ces spécialités sont généralement des compromis entre les propriétés intrinsèques des substances actives et leurs objectifs, le mode d'application, le matériel, les exigences légales de protection des consommateurs, des manipulateurs, du voisinage et de l'environnement, les contraintes économiques et techniques, la rapidité d'application, le confort d'utilisation et la sécurité et les attentes et besoins de l'utilisateur.

Les utilisations des substances actives sont nombreuses et variées mais la lutte contre les ennemis des cultures est, bien entendu, leur principale vocation. Selon leurs spécificités, elles sont classées en différentes catégories : herbicides, insecticides, fongicides notamment mais aussi acaricides, bactéricides, nématicides, raticides...

Le marché phytosanitaire, ainsi que les modes d'action sont présentés en annexe 1.

1.2 Caractéristiques/chimie des pesticides

L'identité d'un produit chimique tel qu'un pesticide est constituée :

- de propriétés physiques (température de changement d'état, solubilités...),
- de propriétés chimiques (acidité, aptitude à subir l'hydrolyse...),
- de propriétés organoleptiques (couleur, goût, activité toxique).

Les caractéristiques essentielles pour étudier le devenir et le transport d'un pesticide dans l'environnement (HIMEL et al., 1990) sont

- Au niveau physique :

- la pression de vapeur saturante (en unité de pression à une température donnée) renseignant sur la volatilité d'un produit et la constante associée de Henry (en Pa.m³/mol à une température donnée) évaluant la répartition d'un produit entre la solution du sol et l'atmosphère,
- la solubilité (en mg.L⁻¹ à une température donnée), dans l'eau généralement, qui est un des paramètres de la lessivabilité des pesticides,

- le coefficient de distribution dans le sol K_d , normalisé par le pourcentage massique de carbone organique pour les molécules non ionisées (K_{oc} en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), utilisés respectivement, pour prévoir la répartition des pesticides entre la solution et la fraction organique insoluble du sol (K_{oc}) ou simplement entre la solution et une masse de sol (K_d), globalement il est le paramètre évaluant la capacité d'adsorption.

- Au niveau chimique :

- les états ioniques (cationique, anionique, basique ou acide),
- les caractères hydrophiles/hydrophobes,
- la réactivité chimique, photochimique et biologique (constante de transformation de premier ordre par exemple).

Ces propriétés, combinées avec le taux de pesticide appliqué et entrant dans l'environnement peuvent déterminer la distribution des pesticides dans les différents compartiments environnementaux (sol, solution du sol, air, végétaux...) et donc leur potentialité à être transportés le long de chaque voie de transport (atmosphère, eau superficielle...).

La persistance environnementale du pesticide dans le sol est également reliée aux propriétés de celui-ci. Un composé persistant sera celui qui ne s'hydrolyse ou ne se biodégrade pas facilement (constante de transformation du premier ordre inférieure à $0,02 \text{ j}^{-1}$), possède une constante de volatilisation (ou de la loi de Henry) faible, possède un coefficient de partage élevé ou un bas potentiel à se déplacer et à contaminer l'eau souterraine (CARSEL et SMITH, 1987). Un pesticide non persistant s'hydrolyse ou se biodégrade facilement (constante de transformation du premier ordre supérieure à $0,02 \text{ j}^{-1}$), a une constante de la loi de Henry élevée, est hautement soluble dans l'eau, a un haut potentiel pour se déplacer vers l'eau souterraine. Pour chacune des définitions, un seul facteur est suffisant.

1.3 Conclusions

Pour une substance active, il apparaît toujours difficile de concilier intérêts agronomiques et respect de l'environnement. Les caractéristiques physico-chimiques, la formulation peuvent améliorer l'action phytosanitaire d'une substance tout en pouvant augmenter son aptitude à se transférer vers les eaux.

Ainsi, par exemple, le stock d'herbicide apporté à la surface du sol est sans commune mesure avec la quantité d'herbicide absorbée par les adventices visées (quelques g/ha dans le cas d'herbicides agissant sur la photosynthèse). De plus, un herbicide sera d'autant plus efficace que sa solubilité sera forte (pénétration dans la plante facilitée), ce qui favorisera en revanche son transfert en profondeur (RAVANEL et TISSUT, 2002).

Cet aspect serait cependant de plus en plus pris en compte par les producteurs de produits mais il est indéniable qu'aujourd'hui les problèmes environnementaux liés à la présence de pesticides dans les eaux sont généralisés, notamment en France et ne semblent pas forcément en cours de résolution.

Finalement, il apparaît aujourd'hui problématique de se baser exclusivement sur les caractéristiques physico-chimiques d'un pesticide pour pouvoir prédire sa présence et à fortiori les flux de molécules aux échelles d'espace importantes telles que les grands bassins versants ou les régions agricoles (BROWN et al., 1995 ; LARSON et al., 1995).

2 Problèmes environnementaux liés aux produits phytosanitaires - les pesticides dans les eaux

2.1 Contexte général

Depuis au moins vingt ans, il est mis en exergue le problème général des transferts de pesticide issus des **zones agricoles** vers les eaux de surface (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD, 1990). Ce constat est encore aujourd'hui d'autant plus d'actualité qu'il ne semble toujours pas être en cours de résolution. Ainsi, par exemple, CLARK et GOOLSBY en 2000 constatent la baisse très significative de la quantité d'atrazine utilisée sur le bassin versant du Mississippi sans qu'il existe des effets significatifs sur les pertes.

Les détections de pesticide en **zone non agricole** sont également significatives et généralisées. Ainsi et sans exhaustivité, il a été détecté des herbicides en bassin versant forestier (LEONARD, 1990), un certain nombre de pesticides notamment des insecticides (généralement plus toxiques) en milieu urbain (LEONARD, 1990 ; PHILLIPS et BODE, 2004), des herbicides sur des routes (RAMWELL et al., 2002 ; HUANG et al., 2004a et b), en bordure de voies ferrées (RAMWELL et al, 2004), en sortie de stations de traitement des eaux usées (MULLER et al., 2002), sur des golfs (LEE et al., 2000)... Dans certains cas, la provenance de la pollution (agricole / urbain ; diffus / ponctuel) et la part de chaque type est encore mal connue.

2.2 Contexte national

En France, l'observation des pesticides réalisée par l'Institut français de l'Environnement (IFEN) en 2000 portait sur 3000 points de surveillance des eaux superficielles et souterraines (IFEN, 2003).

Sur ces 3000 stations, 90 % de celles situées sur des eaux de surface et 58 % de celles surveillant des eaux souterraines sont touchées par la présence de pesticides. 148 pesticides différents sont retrouvés dans les eaux de surface (sur 320 recherchés) et 62 dans les eaux souterraines (sur 292 recherchés). Les substances les plus fréquemment retrouvées sont en majorité des herbicides de la famille des triazines, mais aussi le diuron, le glyphosate...

Au niveau des cours d'eau (réseau de bassin), seuls 5 % des points présentent des concentrations compatibles avec le développement sans risque de la vie aquatique et avec l'usage « eau potable ». Dans 40 % des cas, la présence de pesticides entraîne une qualité moyenne, médiocre ou mauvaise, affectant de manière plus ou moins importante la diversité biologique ou nécessitant des traitements spécifiques d'élimination des pesticides, si ces ressources étaient utilisées pour l'approvisionnement en eau potable.

Seulement la moitié des prises d'eau superficielle échantillonnées utilisées pour la production d'eau potable (56%) présentent des teneurs compatibles avec une distribution sans traitement spécifique aux pesticides (<0,1 µg/L). Sur cet échantillon, 24 points (soit 3 % de l'effectif) présentent des concentrations supérieures à 2 µg/L (ou 5µg/L pour le total des substances), c'est-à-dire ne pouvant plus être distribuées.

Au niveau des eaux souterraines, les pesticides sont présents sur 78 % des points de surveillance. Près de la moitié des points (45 %) sont altérés à un niveau qui, si ces ressources étaient utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, nécessiterait un traitement préalable spécifique aux pesticides.

Près de ¾ des points de captage d'eau souterraine destinés à la production d'eau potable ont des concentrations compatibles avec la distribution d'eau potable sans traitement spécifique (25 % nécessitent un traitement et 11 captages ne devraient pas être utilisés pour la distribution).

Nous pouvons remarquer cependant que, dans tous les cas, les protocoles et les stratégies d'échantillonnage ne sont pas décrits par ce type d'étude. La représentativité des

mesures effectuées est donc inconnue et les résultats peuvent engendrer de nombreuses critiques.

2.3 Contexte régional – Nappe phréatique d'Alsace

Située dans le Fossé rhénan, la nappe phréatique d'Alsace forme la partie française de la plus grande nappe alluviale d'Europe de l'Ouest. Véritable enjeu économique régional et richesse naturelle, la nappe d'Alsace fournit plus de 80% des besoins en eau potable de la population alsacienne, plus de 50% des besoins en eau industrielle et la quasi-totalité de l'eau destinée à l'irrigation des cultures. Cette ressource en eau s'élève à 35 milliards de mètres cube d'eau, pour un prélèvement évalué à un volume de l'ordre de 400 millions de mètres cube par an, tous usages confondus.

La dégradation de cette eau, naturellement potable sans traitement à l'origine, amène les pouvoirs publics (Région Alsace en tête, DIREN, Agence de l'Eau, ...) à définir des objectifs prioritaires dès 1991, visant à « Protéger et reconquérir la qualité des eaux souterraines, afin de garantir une eau potable sans traitement préalable pour les générations présentes et futures ». Ces actions ont mis en évidence quatre principales causes de déclassement de la qualité de l'eau : la contamination généralisée par les nitrates et les produits phytosanitaires, essentiellement d'origine agricole, la pollution par les chlorures liée aux terrils et aux rejets des mines de potasse et la présence de solvants chlorés au droit des agglomérations et des zones industrielles.

La bordure de cette zone correspond également à un des secteurs où les eaux souterraines sont particulièrement dégradées (cf. figure 1-1 par exemple avec le diuron). Les concentrations en nitrate excèdent parfois la valeur de 50 mg/L et pour les produits phytosanitaires, particulièrement dans le cas du diuron et de la simazine, plus de 0,1 µg/L (LFU-APRONA, 2000). Ainsi, par exemple, au sud, le pompage d'eau potable du bassin versant de Guebwiller n'est plus potable par rapport à la norme concernant les produits phytosanitaires (dépassement fréquent en diuron).

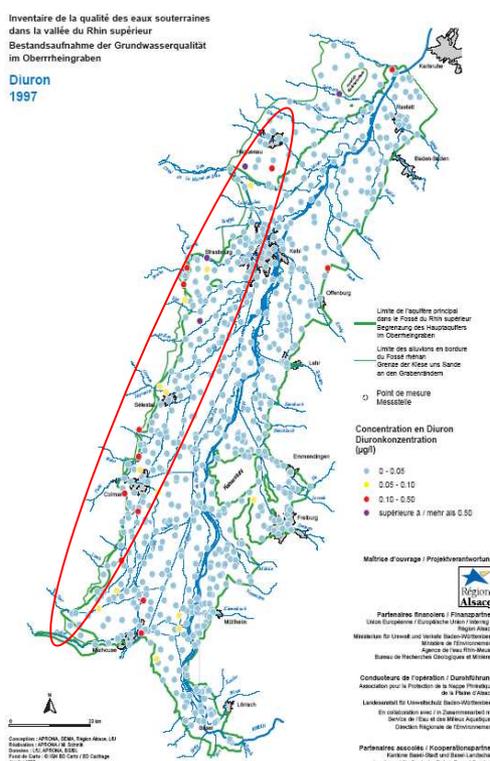


Figure 1-1 : Concentrations en diuron dans la nappe d'Alsace en 1997 (LFU-APRONA, 2000)

Ces molécules sont notamment appliquées en milieu viticole (le diuron est également utilisé en zone non agricole). Or la zone de bordure de nappe touchée par cette pollution est située en aval du piémont viticole (15000 hectares). Sans avoir la preuve formelle d'un quelconque transfert des produits de cette zone vers la bordure de la nappe, l'existence d'indices peuvent cependant laisser supposer ce phénomène.

En effet, tout d'abord, la culture de la vigne présente « la particularité » de consommer beaucoup de produits phytosanitaires (désherbage, nécessité de protection contre les champignons et les insectes sur une culture pérenne...). De plus, sa nature peu couvrante, sa culture généralement dans le sens de la pente sur des zones fortement inclinées, font que les phénomènes de ruissellement (WALCH et al., 1986) et d'érosion (VOGT, 1986) peuvent être importants. Ces conditions qui peuvent être considérées au départ comme défavorables peuvent être pondérées par le développement d'un enherbement mais peuvent être amplifiées par des pratiques plus ou moins polluantes de la part des viticulteurs.

Les facteurs favorisant les transferts sont également d'ordre géographique, hydrologique, hydrogéologique et anthropique : confluence des écoulements en bas de pente des bassins versants du Piémont, rupture de la pente favorisant l'infiltration, couverture de la zone par des terrains majoritairement perméables, proximité du toit de la nappe, effet de dilution moindre offert par une épaisseur de nappe plus faible dans cette zone, regroupement des zones habitables au pied du Piémont (pour se protéger autrefois des inondations) à l'origine d'une forte pression démographique et de source de pollution ponctuelle par rejet, transfert rapide des eaux de ruissellement du piémont à travers le réseau d'assainissement unitaire...

2.4 Conclusions

La détection des pesticides est générale dans le temps et surtout l'espace mais les herbicides sont les composés les plus retrouvés dans le milieu aquatique. Même si les risques écotoxicologiques et sanitaires qu'ils présentent peuvent paraître moindre que dans le cas des insecticides, des interrogations scientifiques demeurent sur l'impact à long terme du mélange de ces pesticides sur la santé humaine et les écosystèmes (IFEN, 2003).

Il apparaît nécessaire de protéger les eaux souterraines et en particulier la ressource menacée que constitue la nappe d'Alsace. S'il est possible et recommandé, dans les cas où l'urgence existe, de mettre en œuvre rapidement des moyens de protection et de conservation (c'est le cas sur les bassins versants prioritaires comme celui de Guebwiller), il est indispensable de posséder une connaissance des mécanismes de transfert des produits appliqués. Cette connaissance peut s'appuyer sur l'expérience déjà acquise sur les phénomènes et processus en jeu dans le transfert des pesticides vers les eaux (cf. partie suivante) nécessairement prolongée par une étude expérimentale in situ.

3 Phénomènes et processus en jeu dans le transfert des pesticides vers les eaux

Une grande part de la substance active apportée ne va pas atteindre sa cible et ne jouera pas de rôle agronomique. Elle sera alors susceptible ; à plus ou moins long terme, d'atteindre le système sol et d'être transférée vers les eaux de surface au terme d'un certain nombre de processus. L'objet de cette partie est de recenser les différents processus en jeu et le rôle de ceux-ci dans les transferts de pesticides vers les eaux.

Nous nous attarderons plus spécifiquement sur les transferts des pesticides par ruissellement. En effet, les bassins versants du piémont viticole alsacien sont généralement des bassins versants secs (à l'exception des bassins versants des rivières vosgiennes) où les

processus de ruissellement contribuent majoritairement à l'écoulement au niveau de leur exutoire (chapitre 2).

3.1 Sources de pesticide sur le sol

Lors de l'application, les pesticides peuvent être introduits directement dans l'environnement en phase liquide (aérosol ou solution) ou en phase solide (poudre, poussières /« dust » en anglais, microcapsule ou granule). Les jets peuvent être dirigés sur le feuillage ou le sol, le pesticide peut être également incorporé directement dans le sol (à quelques millimètres de la surface).

Les sources de produits phytosanitaires dans le système sol incluent donc les événements d'application, les dépôts secs et humides atmosphériques, le lessivage foliaire et les déversements accidentels sur ou dans le profil de sol. L'application marque généralement l'origine temporelle de l'entrée du pesticide dans le système sol, mais d'autres processus peuvent donc avoir lieu lors des événements pluvieux successifs (lessivage foliaire, dépôt humide) ou entre ceux-ci (dérive atmosphérique d'autres applications, dépôt sec).

Les produits pulvérisés spécifiquement sur végétation restent généralement en surface du végétal sauf dans le cas des produits systémiques dont une très faible partie pénètre à l'intérieur du végétal (SEVERIN, 2002). La partie restée en surface sera soumise à trois grands groupes de phénomènes qui expliqueront la vitesse d'élimination du produit (figure 1-2).

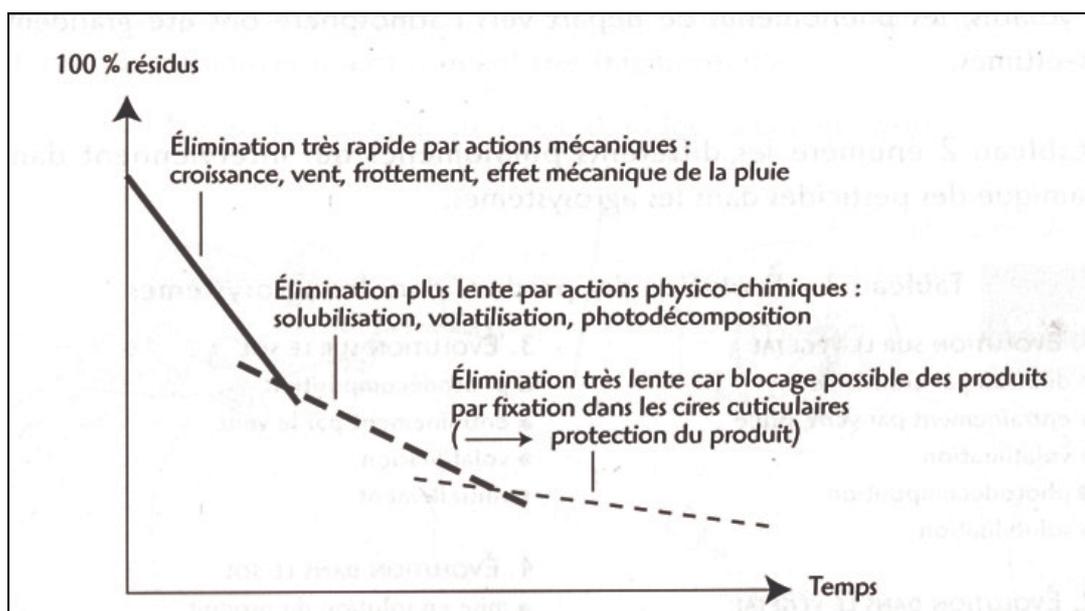


Figure 1-2 : Élimination théorique d'un produit sur végétation (SEVERIN, 2002)

Il est donc clair que les pesticides appliqués sur la surface des végétaux possèdent une « entrée retardée » dans le système sol par rapport à une application directe sur celui-ci.

De plus, il apparaît qu'il peut exister une variabilité spatiale lors de l'application au niveau d'une parcelle culturale (jusqu'à 24% de variabilité pour une application mécanisée de l'atrazine selon BAER, 1996). Particulièrement au niveau de la viticulture, compte tenu de son organisation culturale spécifique, l'entrée du pesticide dans le système sol ne peut pas être considérée comme homogène sur une parcelle (LOUCHART, 1999 ; LENNARTZ et al.,

1997). Celle-ci est influencée par la formulation du produit, l'appareil utilisé, son réglage et la météorologie au moment de son application (HIMEL et al. 1990 ; BROWN et al., 1995).

Finalement, dans l'optique d'une comparaison des pertes en substances actives pour des pratiques phytosanitaires différentes (méthodes d'apport différents, produits différents avec des formulations distinctes...), il n'apparaît pas forcément judicieux de se baser sur la quantité appliquée déclarée par l'applicateur pour calculer les pourcentages de pertes, car il existe une différence indéniable entre la quantité déclarée par l'applicateur et la quantité réellement appliquée : par exemple d'un facteur 0,5 pour une parcelle désherbée totalement (LENNARTZ et al., 1997), ou d'un facteur 0,8 (VAN WESENBEECK et al., 2001). La difficulté est de pouvoir connaître l'influence des différents facteurs sur la quantité arrivant réellement au niveau du sol. Ne pouvant répondre à cette question actuellement, les pourcentages de perte sont calculés à partir des quantités déclarées par l'applicateur et sont donc généralement majorées.

3.2 Dispersion du pesticide dans le sol

Le terme dispersion est employé ici pour qualifier le passage des substances dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, air, organismes vivants). Quelque soit le mode d'application, le sol est le lieu de transit obligatoire des produits phytosanitaires. La dispersion est alors logiquement déterminée par le devenir dans le système sol.

Ce devenir met en jeu trois grands types de processus : la rétention, la dégradation et les transferts vers d'autres systèmes (atmosphère, eaux souterraines et eaux de surface) (figure 1-3).

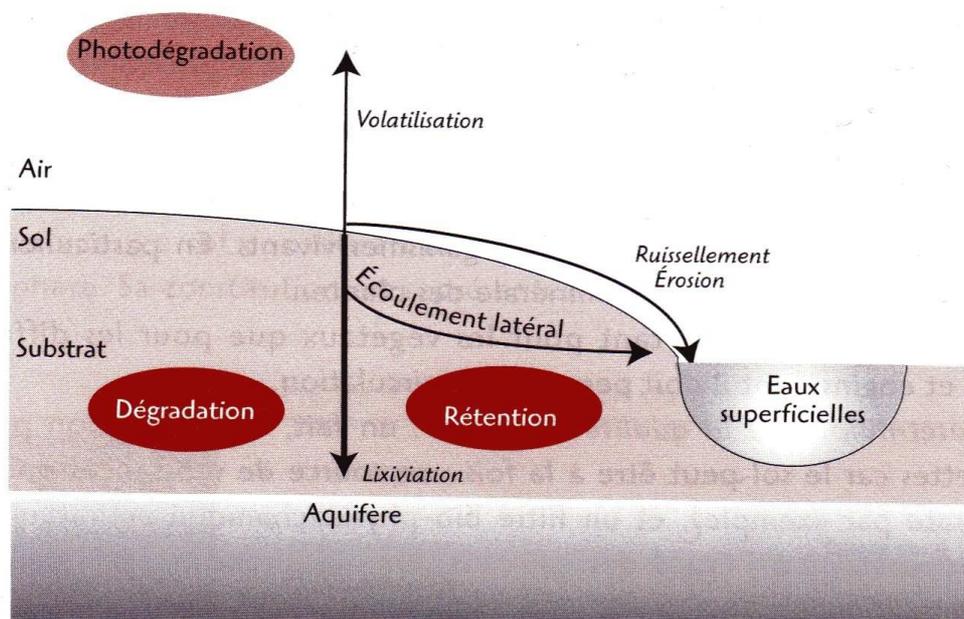


Figure 1-3 : Dispersion d'un pesticide à partir du sol et principaux processus influents (CALVET et CHARNEY, 2002)

3.2.1 Processus de rétention

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide et à limiter son déplacement à l'intérieur ou à l'extérieur de la matrice du sol. La rétention peut être également définie comme le passage des molécules sur la phase solide du sol à partir, soit de la phase gazeuse, soit de la phase liquide (CALVET et CHARNEY, 2002). Ce terme englobe donc les processus d'adsorption, mais aussi l'absorption dans la matrice et les organismes du sol, les plantes ou les microorganismes (le terme de sorption est généralement utilisé comme

synonyme de rétention). La rétention contrôle et, par la suite, est contrôlée, par les processus de transformation chimique et biologique. Elle influence également fortement le transport chimique vers l'atmosphère, l'eau souterraine et les eaux de surface (CALVET et al., 1980).

Le terme « adsorption » fait souvent référence au processus réversible impliquant l'attraction d'un composé chimique sur la surface d'une particule de sol et la rétention d'un composé sur la surface pour un temps qui dépend de l'affinité du composé pour la surface. En pratique, l'adsorption est toujours déterminée par la perte chimique à partir d'une solution, ainsi le terme est souvent remplacé par la notion plus générale de *sorption*. La sorption se réfère au processus de rétention générale sans distinction entre les processus spécifiques d'adsorption, absorption et précipitation. L'ensemble des processus individuels constituant la rétention sont hautement complexes, résultant notamment de l'hétérogénéité du sol et des interactions de celui-ci avec les systèmes biologiques, atmosphériques et hydriques. La réactivité adsorptive des surfaces organiques ou inorganiques du sol vis-à-vis des molécules organiques est particulièrement dépendante du nombre et du type des groupes fonctionnels sur les surfaces accessibles (KOSKINEN et HARPER, 1990).

Une variété de mécanismes ou forces peut lier les composés organiques à la surface du sol. Ils peuvent ainsi être retenus par des liaisons physico-chimiques tel que des forces van der Waals, des liaisons hydrogènes, des interactions dipôle-dipôle, des échanges d'ion, des liaisons covalentes, des protonations, des échanges de ligand, des ponts cationiques et d'eau avec des degrés variables de forces d'interactions. Pour un composé donné, une augmentation de polarité, du nombre de groupes fonctionnels et de la nature ionique du composé renforcera le nombre de mécanismes d'adsorption potentiels pour le composé.

A une température donnée, l'adsorption est déterminée par :

- les propriétés moléculaires de la substance active, telles que son caractère ionisable (caractère acide ou base faibles) et son affinité pour l'eau (caractère hydrophobe/hydrophile),
- les propriétés adsorbantes du sol : teneur, nature et propriétés des constituants minéraux et organiques,
- les propriétés de la phase liquide du sol : composition ionique (pH en particulier), la quantité et la répartition de la solution dans l'espace poral du sol (CALVET et CHARNEY, 2002).

3.2.1.1. Dynamique de l'adsorption/désorption

L'état du système sol à chaque instant dépend de la thermodynamique et de la cinétique du système. La thermodynamique identifie les réactions possibles et les produits à la fin de la réaction à l'équilibre des relations basiques entre matière et énergie, prédit la direction d'une réaction et la composition des constituants mais ne peut pas prédire le taux de la réaction ou les étapes intermédiaires entre réactants et produits (la cinétique de la réaction). La thermodynamique ne dit rien sur les cinétiques de la réaction, seulement la possibilité d'une réaction à l'équilibre. Les études récentes ont démontré l'importance des cinétiques en contrôlant les processus d'adsorption dans les sols (DUR et al., 1998).

La plupart des processus élémentaires impliqués dans la rétention des pesticides par les sols sont évolutifs, avec des modifications sensibles en fonction du temps de résidence de la substance dans le sol. Ainsi l'adsorption sensu stricto est un processus physico-chimique interfacial relativement rapide. Cependant, les cinétiques d'adsorption des molécules par des sols font apparaître très souvent une phase d'adsorption rapide de quelques heures, suivie d'une phase lente. Ce phénomène correspond probablement à un processus de diffusion du

polluant dans la micro-porosité des structures colloïdales et/ou des agrégats des sols (BARRIUSO et al., 1996 ; LOUCHART, 1999).

L'adsorption/désorption des pesticides a été surtout étudiée au laboratoire, à l'aide d'expérience en batch. On considère généralement que l'équilibre entre pesticides adsorbés et en solution est atteint après 1 à 48 h de contact et que les molécules retenues sont adsorbées sur la surface des constituants solides. Ce phénomène est alors décrit à l'équilibre par une relation appelée isotherme d'adsorption, qui consiste à représenter la quantité de pesticides adsorbés en fonction de la concentration en pesticides à l'équilibre dans la solution. A partir de ces expérimentations, l'hypothèse classique pour caractériser l'adsorption d'un pesticide sur la surface d'un sol est donc que l'équilibre est établi entre le pesticide restant dans la solution et celui adsorbé sur la surface du sol. Même si il est critiquable de penser que l'équilibre est forcément atteint dans le sol, l'utilisation de l'approche d'un équilibre établit une base pour pouvoir comparer les capacités d'adsorption des pesticides dans les sols.

Les différentes expressions et modèles utilisés sont décrits dans la partie suivante mais il est souvent constaté une relation du type : quantité adsorbée = $K_d \times$ concentration à l'équilibre avec K_d qualifié de coefficient linéaire d'adsorption.

Or pour les molécules non ionisées, les quantités adsorbées sont principalement déterminées par la matière organique du sol (CALVET et al., 1980, BARRIUSO et CALVET, 1992 ; CALVET, 1999). Il est ainsi observé pour ces molécules une tendance à l'augmentation du K_d avec la teneur en carbone organique du sol (figure 1-4).

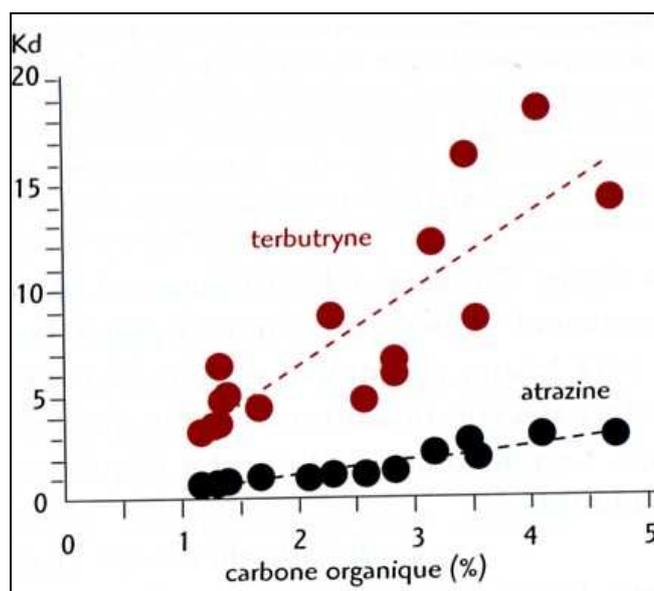


Figure 1-4 : Variations du coefficient K_d en fonction de la teneur organique du sol – Observations sur 54 sols différents (BARRIUSO et CALVET, 1992)

A cause de l'inexistence de relation unique entre la valeur du K_d et la teneur en carbone organique, il a été proposé une expression du coefficient linéaire d'adsorption rapporté à la teneur du sol en carbone organique :

$$K_{OC} = \frac{K_d}{C_{org}} \text{ avec } C_{org} \text{ teneur du sol en carbone organique (g/100g)}$$

Il est important de rappeler que la valeur du K_{oc} n'est pas unique pour une molécule donnée en raison de la variabilité des propriétés des constituants organiques du sol. Il est à noter aussi que l'adsorption n'est pas forcément liée au taux de carbone organique pour

certaines molécules ionisées et que, pour les sols à faible teneur en matière organique ($C_{org} \approx 1\%$), l'approche classique basée sur le C_{org} n'est pas pertinente pour expliquer les flux de substances (LENNARTZ et al., 1997). Les quantités adsorbées sont plutôt alors déterminées par l'ensemble du complexe adsorbant du sol (CALVET, 1999).

L'adsorption est réversible, ce qui est une des causes principales de la persistance d'activité des produits. C'est aussi une raison de son rôle dans le transport des pesticides vers les eaux de surface.

Une hystérésis est souvent observée dans les études d'adsorption-désorption dans les sols : c'est à dire que l'adsorption d'un herbicide sur un sol et sa désorption ultérieure n'est pas une fonction unique et donc qu'une part des pesticides adsorbés est apparemment résistante à la désorption (WALKER, 1987). Ce phénomène pourrait être dû à la diffusion au sein de la microporosité (expliquant les processus de rétention à long terme), à la non réalisation de l'équilibre durant les phénomènes de désorption, à la méthodologie elle-même (dégradation prise en compte dans l'hystérésis apparente par exemple), à la création de résidus fortement liés aux surfaces du sol ou dont la cinétique de désorption est extrêmement lente par rapport à celle de l'adsorption.

Les résidus liés ont une importance prépondérante dans les phénomènes puisqu'ils seraient à l'abri des dégradations microbiennes (KHAN, 1982). Cependant, ils posent un grave problème aux analystes placés dans l'incapacité actuelle d'extraire ces résidus et donc de les identifier chimiquement. Leur mise en évidence n'est possible que par traçage isotopique.

Certains chercheurs estiment ces résidus non mesurables à 5-10 % (RAVANEL et TISSUT, 2002), voire 90 % des quantités initialement appliquées (KHAN, 1982 ; CALVET et CHARNAY, 2002). Par ailleurs, ils ignorent si ces résidus liés sont constitués de molécules pesticides actives ou de produits de dégradation inactifs (SEVERIN, 2002).

L'existence de résidus liés pose le problème de leur devenir, et en particulier, celui de leur disponibilité potentielle. L'apparition de résidus liés est le plus souvent considérée comme un des processus de dissipation contribuant à l'élimination du polluant (BARRIUSO et al., 1996). Or, cette stabilisation ne conduit pas nécessairement à un blocage définitif des résidus. En effet, des expériences ont prouvé que des végétaux, des micro-organismes des sols ou des modifications physico-chimiques des constituants des sols peuvent remobiliser les résidus liés (DEMON, 1994).

L'incertitude sur la dynamique des processus de rétention, notamment dans le temps, relativise notre connaissance sur la dynamique des produits phytosanitaires dans les sols et explique, peut-être, certains résultats très divergents obtenus par les chercheurs.

3.2.1.2. Modèle de sorption

Comme expliqué précédemment, une hypothèse courante est de supposer que l'équilibre est atteint entre le pesticide en solution et celui adsorbé sur la surface du sol. Par ailleurs, la mesure du K_d (généralement évaluée en batch) couplée à l'équation de transport de pesticides dans le sol peut conduire à des résultats peu satisfaisants par rapport aux observations du fait du caractère dynamique des processus en jeu lors du transfert (notamment GOUY, 1993 ; BELAMIE et al., 1997 ; LOUCHARTE, 1999 ; GOUY et al., 2000). De nouvelles approches ont donc également été développées en considérant des processus cinétiques de sorption-désorption, basés sur l'hypothèse de non-équilibre local.

⇒ Modèle de sorption basé sur un équilibre local

Une simplification habituelle est de représenter l'isotherme de sorption par une fonction puissance connue sous le nom d'équation de Freundlich (figure 1-5):

$$S = K_f C_e^N$$

avec S concentration sorbée ($M.M^{-1}$), C_e concentration en pesticide à l'équilibre dans la solution ($M L^{-3}$). K_f et N sont des constantes empiriques dépendant du type de sol et du pesticide considéré.

La valeur de K_f peut être inférieure ou supérieure à 1 mais est couramment comprise entre 0,75 et 0,95 (GREEN et KARICKOFF, 1990).

Quand $N=1$, l'équation de Freundlich devient linéaire (figure 1-5):

$$S = K_{d,L} C_e$$

dans laquelle $K_{d,L}$ est le coefficient de distribution linéaire ($L^3.M^{-1}$), souvent assimilé au coefficient d'adsorption.

Une équation équivalente à celle de Langmuir pour l'adsorption gaz-solide a été proposée pour décrire l'adsorption de pesticides en solution (figure 1-5):

$$S = \frac{K_L S_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$$

avec K_L coefficient de Langmuir ($L^3 M^{-1}$) et S_{max} quantité maximale de pesticide pouvant s'adsorber

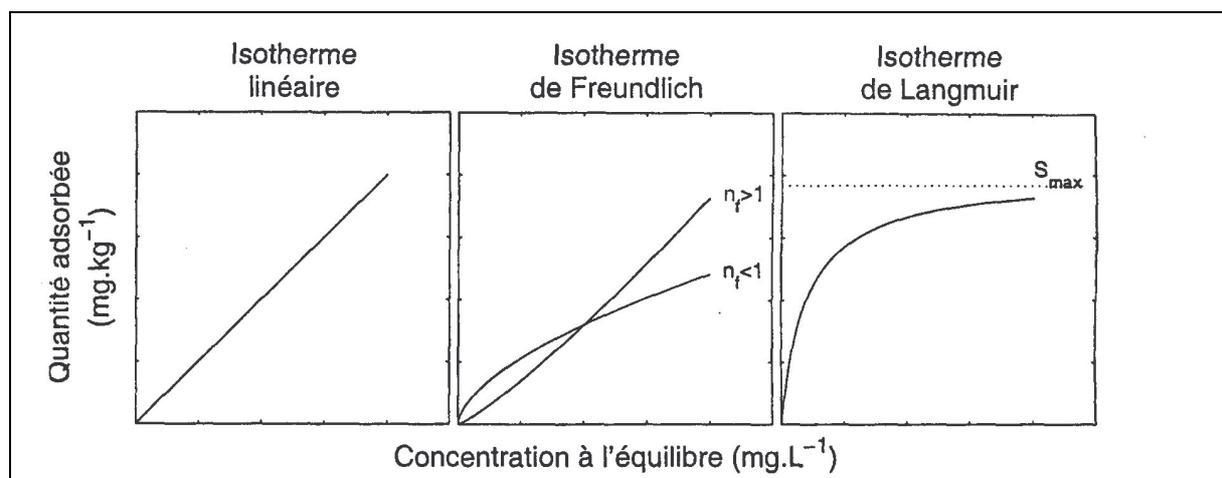


Figure 1-5 : Courbes théoriques des isothermes linéaires, de Freundlich et de Langmuir (LOUCHART, 1999)

Un dernier modèle basé sur l'hypothèse d'équilibre local suppose l'existence de 2 compartiments ayant des sites d'adsorption différents selon leur niveau d'énergie (SCHIAVON et al., 1990). Dans le même sens, le modèle composite DRDM (Modèle à Domaine Réactif Dual) de LEBOEUF et WEBER (1997) utilisé notamment par HUANG et al., 1997 incorpore un domaine de désorption linéaire et un domaine non linéaire, de capacité finie, de type Langmuir suivant l'équation.

$$S = K_{d,C} C_e + \frac{Q_a^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

avec $K_{d,C}$ coefficient de distribution de la partie linéaire du DRDM et Q_a^0 facteur de capacité pour la part non linéaire du DRDM.

Il est à noter que, dans un même milieu, un modèle peut être seulement adapté pour certaines molécules. Ainsi, un modèle de sorption linéaire est bien adapté pour l'oryzalin et l'isoxaben alors que c'est le type non-linéaire qui est le mieux adapté au glyphosate et à l'AMPA (HUANG et al., 2004b).

Le type d'approche basé sur un équilibre local est généralement utilisé pour décrire les isothermes de sorption-désorption observées au laboratoire (en batch). Mais leur transposition en plein champ peut ne pas être satisfaisante (e.g. GOUY, 1993 ; GOUY et al, 2000), particulièrement du fait de l'évolution de certains paramètres dans le temps tel que le Kd (BEIGEL et al., 1997 ; HUANG et al., 2004b ; LOUCHART, 1999) et du fait de la forte variabilité dans l'espace des caractéristiques du milieu (LENNARTZ et al., 1997).

Finalement, les implications des processus de sorption/désorption lente peuvent être importantes vis-à-vis du transfert des produits phytosanitaires (PIGNATELLO et XING, 1996 ; HUANG et al., 1997), leur prise en compte paraît donc à développer dans les approches plus opérationnelles même si HUANG et al. (2004b) considèrent que les processus de sorption non idéaux (c'est à dire non linéaire ou non complètement réversible) ne sont pas les déterminants principaux des diminutions de concentration dans le ruissellement en fonction du temps.

⇒ Modèle de sorption basé sur un non-équilibre local

Dans le cas du non-équilibre chimique, les cinétiques de désorption sont contrôlées par une vitesse de réaction. La cinétique peut être à un ou deux sites comme dans le cas du modèle de SCHIAVON et al. (1990). Elle se présente de façon générale sous la forme :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = v(K_f C_s^n - S)$$

avec v taux de cinétique de la réaction du premier ordre (T^{-1}).

Pour prendre en compte le processus de diffusion des solutés dans les régions contenant de l'eau stagnante, d'autres modèles basés sur le non-équilibre physique ont été développés. Ils divisent la phase liquide en une région mobile (eau en écoulement) et immobile (eau stagnante) et dans chaque région la sorption-désorption est décrite selon une équation spécifique.

Ce type d'approche représentant de façon plus précise le milieu complexe du sol peut être utilisé dans les expérimentations en conditions contrôlées mais l'application en système ruisselant dynamique ne paraît pas actuellement possible, notamment à cause de la connaissance insuffisante des zones d'eau mobile ou immobile et de l'évolution trop rapide des phénomènes.

⇒ Cinétique de désorption empirique

Une dernière approche, logiquement beaucoup plus adaptée aux conditions de ruissellement dynamique, est la cinétique de désorption empirique développée à partir d'expérimentations se rapprochant des conditions in situ. Ainsi SHARPLEY et al. (1981) décrivent pour le phosphore la quantité cumulée de P désorbée (P_d) au cours du temps (t) par

$$P_d(t) = aP_o t^\alpha W^n$$

avec P_o la quantité initiale de P apportée (M), W le ratio eau-sol, t le temps, a , $\alpha (<1)$ et n des constantes spécifiques à un sol donné.

Cette approche est particulièrement intéressante du point de vue expérimental. La dynamique du système est prise en compte par la (seule) dépendance au facteur temps. Cependant, elle paraît plus adaptée à une expérimentation semi-contrôlée, telle que simulation de pluie qu'aux conditions de ruissellement naturelles avec des hauteurs d'eau et des vitesses d'écoulement hétérogènes (donc difficiles à déterminer).

3.2.1.3. Conséquences de l'adsorption

L'adsorption joue un rôle considérable au niveau de la dispersion des pesticides car elle détermine en grande partie sa concentration dans la solution du sol. Cependant, il apparaît à la vue de la figure 1-6 (CALVET et CHARNEY, 2002) qu'il faut des valeurs élevées de K_d (particulièrement quand la teneur en eau du sol est faible) pour qu'une part importante de la substance soit retenue (ainsi avec un K_d de 2, quelque soit la teneur en eau, la proportion de produit en solution est inférieure à 20 %).

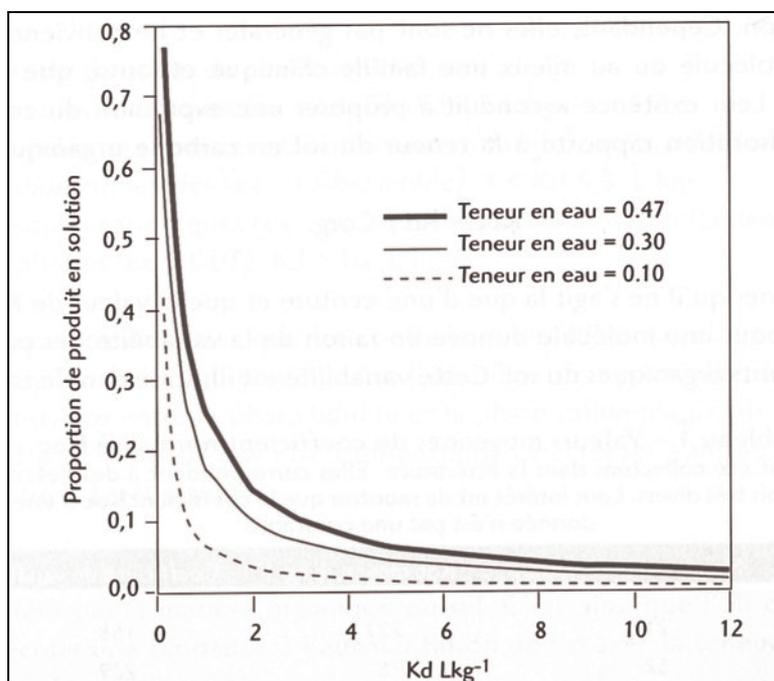


Figure 1-6 : Proportion de produit en solution dans la phase liquide en fonction de la valeur du coefficient K_d

Une molécule adsorbée n'est plus ni en solution ni dans la phase gazeuse, ce qui entraîne :

- une biodisponibilité diminuée et des effets biologiques supprimés ou limités,
- une moindre dégradation par les micro-organismes du sol, donc une augmentation de la persistance,
- une immobilisation, ce qui limite la pollution chimique des eaux (cependant les molécules retenues peuvent être entraînées par érosion avec les constituants du sol sur lesquels elles sont adsorbées).

Pour le dernier cas, l'effet de l'adsorption sur les transferts verticaux a été notamment confirmé par des expérimentation en laboratoire (figure 1-7).

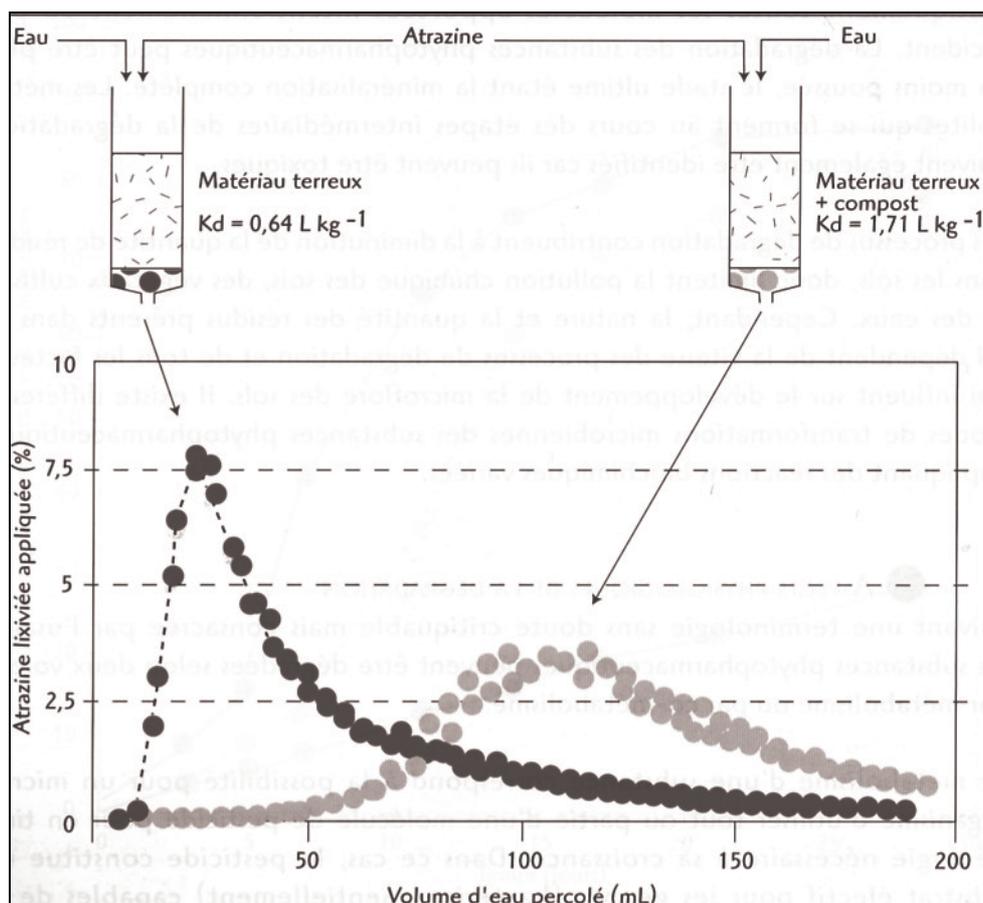


Figure 1-7 : Influence de la rétention sur le transport vertical de l'atrazine (BARRIUSO et al., 1996)

Cependant, il est difficile de préciser les voies de transformation des résidus de pesticide immobilisés par la matière organique (PERRIN-GANIER et SCHIAVON, 1998). De plus, à plus long terme, il peut être difficile de dissocier l'influence de la rétention et celle de la persistance d'une matière active sur la mobilité de celle-ci. Il serait nécessaire de parler d'une mobilité à court terme conditionnée par les caractéristiques de rétention (adsorption/désorption), en opposition avec une mobilité à long terme, liée à la persistance des produits (DICTOR et al., 1992 ; BARRIUSO et al., 1996).

3.2.1.4. Conclusions – phénomènes de rétention et transferts

A la vue des différences entre les simulations en batch et les mesures in situ (GOUY, 1993), l'approche empirique paraît être la plus appropriée à des conditions naturelles d'expérimentation.

L'approche avec équilibre local pourrait être considérée comme suffisante face aux cinétiques de désorption très rapides constatées dans certains systèmes dynamiques naturels (ZHANG et al., 1997 ; HUANG et al., 2004b), mais il pourrait être cependant nécessaire de prendre en compte le facteur temps dans le coefficient de partage sol-eau (BEIGEL et al., 1997).

Il apparaît que les processus de sorption/désorption lente sont seulement considérés dans les modèles plus complexes à deux sites alors que leurs implications peuvent être importantes vis-à-vis du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux (PIGNATELLO et XING, 1996), leur prise en compte paraît donc à développer dans les approches plus opérationnelles sur le long terme (à l'échelle de l'année). De plus, sur ces longues périodes de

temps, il existerait une augmentation de la persistance, une diminution de la lixiviation des molécules, mais l'évolution dans le temps des effets de la rétention sur la disponibilité de la molécule dans la zone d'interaction sol-ruissellement (donc sur les transferts par ruissellement) est encore mal connu et donc la recherche dans ce domaine est à développer (LENNARTZ et al., 1997).

Cependant, à l'intérieur de la courte échelle de temps d'un événement précipitant et bien que les pesticides puissent montrer des évidences de sorption non idéale au laboratoire, les modèles de sorption idéaux (isothermes linéaires et complètement réversibles) sont probablement suffisants pour décrire la partie sorption de ces processus au champ (HUANG et al., 2004b).

Il s'agit alors de bien choisir la valeur du K_d selon la nature du sol et le temps écoulé depuis l'application.

3.2.2 *Transformations/dégradation des pesticides*

La molécule de pesticide peut subir un certain nombre de processus de transformation engendrant de nouvelles substances. La succession des différentes transformations peut aller jusqu'à une dégradation totale du produit (ou minéralisation).

Les transformations abiotiques et biotiques des pesticides ont lieu simultanément dans l'environnement. Il est souvent supposé que les transformations biotiques contrôlent la dégradation des pesticides dans l'environnement, car la grande diversité métabolique des microorganismes du sol, leur capacité d'adaptation et de mutation leur permettent de se développer dans des conditions très variées et de dégrader pratiquement toutes les molécules (CALVET et CHARNAY, 2002). Or, dans certains cas, et malgré la difficulté de dissocier in situ ces deux types de transformation, la prépondérance des transformations abiotiques peut être démontrée. Ainsi, les pesticides peuvent être lessivés sous la zone racinaire et ont la possibilité d'atteindre au bout d'un certain temps les eaux souterraines. Les concentrations en nutriment, le taux de matière organique et le taux de gaz échangé décroît toujours avec la profondeur, ce qui engendrent une baisse de la population microbienne et avec elle de la probabilité d'occurrence de la plupart des transformations biotiques. Les transformations abiotiques contrôlent alors probablement la dégradation de nombreux pesticides à des profondeurs suffisantes. Les milieux à fortes concentrations de matières toxiques (décharges), inhibant les populations microbiennes, les zones arides et très fortement irriguées seraient également des milieux favorables aux transformations abiotiques (WOLFE et al., 1990 ; BARRIUSO et al., 1996).

3.2.2.1. **Types de réactions**

⇒ Réactions abiotiques

De nombreuses transformations abiotiques ont lieu dans des phases homogènes, particulièrement dans la phase liquide. D'autres transformations se déroulent à l'interface entre les phases ; elles comprennent celles catalysées de façon hétérogène et celles qui ont lieu en solution sous l'influence des champs électriques des surfaces chargées.

Dans l'eau naturelle et les sédiments, parmi les nombreuses transformations abiotiques qui peuvent avoir lieu les réactions d'hydrolyse et redox sont les plus importantes. Le terme d'hydrolyse se réfère au clivage d'un pont de la molécule de pesticide et la formation d'un nouveau pont avec l'atome O de la molécule d'eau. Cette réaction se classe en trois catégories selon l'intervention d'un catalyseur (avec H^+ , elle est qualifiée d'« acide-catalysé » ; avec OH^- d'hydrolyse alcaline) ou non (qualifiée de neutre ou indépendante du pH). Au niveau des réactions redox, les oxydations abiotiques ont généralement lieu dans les eaux de surface et les réductions dans les eaux anaérobiques et au fond des sédiments.

Les conditions environnementales majeures qui affectent les transformations abiotiques sont le pH, la température, le taux de particules organiques dissoutes et en suspension, la présence d'ions métalliques et l'état redox.

Dans la phase liquide des sols, les réactions abiotiques majoritaires sont généralement les mêmes que précédemment. A l'interface solide-liquide (particulièrement sur les argiles et la matière organique), les pesticides ont une probabilité à subir des transformations abiotiques beaucoup plus fortes que dans la solution présente dans les pores (WOLFE et al., 1990). Les paramètres influençant sont notamment la température, le taux d'humidité, les propriétés de la surface, la présence de cations échangeables.

La connaissance des transformations abiotiques dans la dégradation des pesticides dans l'eau et les sols est essentielle dans le développement des modèles prédictifs (WOLFE et al., 1990).

⇒ Photolyse

La photolyse (ou photodégradation) est le processus dans lequel la lumière ultraviolette ou visible cause une transformation des pesticides créant des substances avec une toxicité différente (généralement inférieures). Les taux de photolyse et les produits varient considérablement dépendant du compartiment exposé à lumière solaire. Dans certains systèmes, la photolyse peut être la voie majoritaire de dégradation, mais dans d'autres, elle peut être insignifiante.

La photolyse des pesticides dans le compartiment eau a reçu le plus d'attention (WOLFE et al., 1990). Elle se déroule selon deux processus qualifiés de direct ou d'indirect. La photolyse directe requiert l'absorption de la lumière solaire par le pesticide, qui est alors transformé. La photolyse indirecte commence par l'absorption de la lumière par des substances autres que le pesticide. Cette absorption initie une série de réactions qui finalement amène une transformation du pesticide. Dans ce cas, l'oxydation est le processus photolytique prédominant et un certains nombres d'oxydants ont été identifiés (notamment oxygène singulet). Bien que les produits des 2 types des réactions soient souvent les mêmes, les cinétiques sont généralement différentes et des deux, seulement la photolyse directe est modélisée avec succès dans les eaux.

Au niveau du sol, la photolyse des pesticides est partiellement comprise et peu d'études sont disponibles qui peuvent fournir une base pour les taux de photolyse estimés (WOLFE et al., 1990). Au contraire des solutions, les sols sont en effet hautement hétérogènes et non mélangés. L'illumination de celui-ci produit ainsi un léger champ difficile à définir avec précision.

Au niveau des processus de photolyse, la photolyse directe dans les eaux est seulement modélisée avec succès (WOLFE et al., 1990).

⇒ Transformations biotiques

Parmi les processus biologiques au sein des écosystèmes terrestres et aquatiques, le métabolisme microbien est, dans beaucoup de cas, le mécanisme clef dans la transformation ou la dégradation des pesticides (BOLLAG et LIU, 1990 ; BARRIUSO et al., 1996 ; CALVET et CHARNAY, 2002). En effet, la diversité et la non unicité des activités métaboliques des micro-organismes les rendent capables de se développer dans les niches écologiques inhabitables pour d'autres organismes.

5 processus sont impliqués dans la transformation microbienne des pesticides :

- La biodégradation (ou par métabolisme) où le pesticide peut servir partiellement ou totalement de substrat pour la croissance du micro-organisme,

- Le co-métabolisme où le pesticide est transformé par des réactions métaboliques mais ne sert pas comme source d'énergie pour le micro-organisme (figure 1-8),
- La polymérisation ou conjugaison, où des molécules de pesticide sont liées ensemble avec d'autres pesticides, ou avec des composés existant naturellement,
- L'accumulation, où le pesticide est incorporé dans le micro-organisme,
- Les effets secondaires de l'activité microbienne, où le pesticide est transformé à cause des changements de pH, de conditions redox, de produits réactifs, etc., engendrés par des micro-organismes dans l'environnement aquatique ou terrestre.

Les principales réactions biochimiques impliquées dans le métabolisme du pesticide chez les micro-organismes sont des réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et de synthèse.

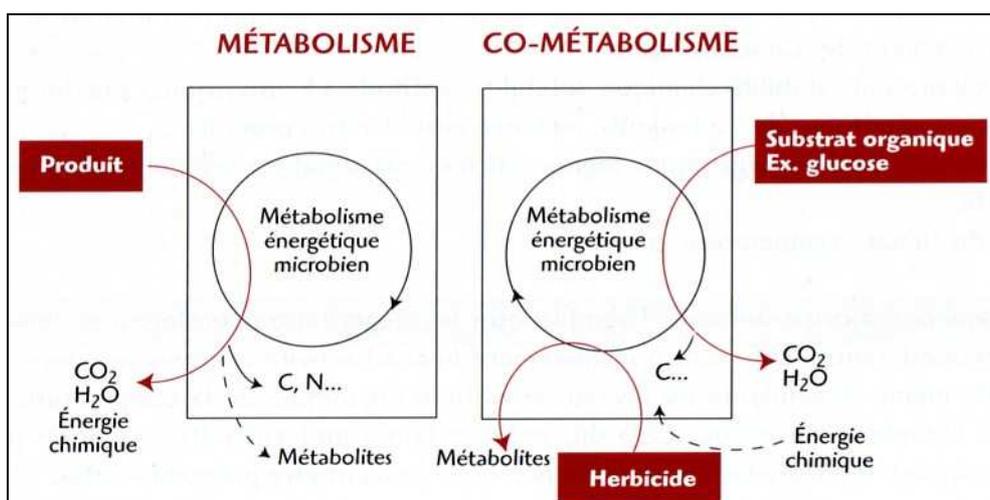


Figure 1-8 : Schéma simplifié du métabolisme et du co-métabolisme d'un produit phytosanitaire par les micro-organismes (TISSUT et SEVERIN, 1984)

Les dégradations de type métabolique ou co-métabolique sont les plus courantes. Les dégradations co-métaboliques démarrent sans temps de latence mais sont généralement lentes, partielles et donc qualifiés de primaires (CHARNAY 1993 ; SEVERIN, 2002 ; voir figure 1-9).

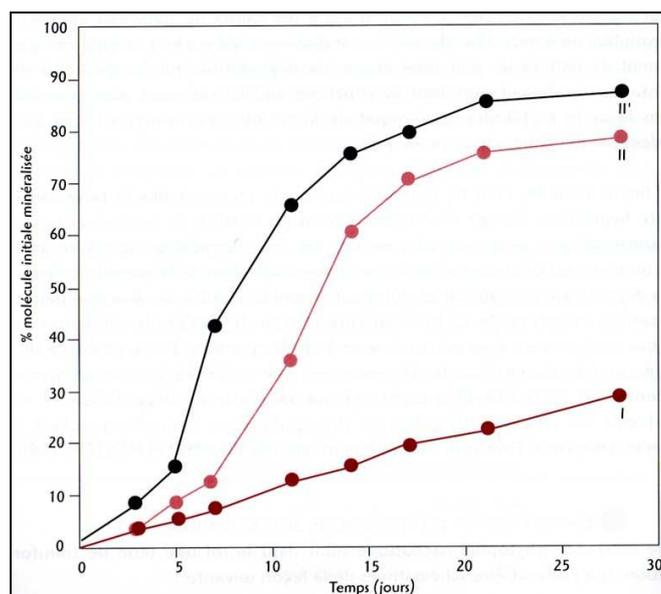


Figure 1-9 : Cinétique de dégradation du carbofuran (CHARNAY, 1993).

Courbe I : dégradation par co-métabolisme.

Courbe II : dégradation par métabolisme.

Courbe II' : dégradation lors d'un second traitement

Il est également observé une dégradation accélérée au fil des applications répétées, ce qui traduirait une adaptation de la microflore des sols à la dégradation des substances (FOURNIER, 1989 ; CHARNAY, 1993 ; BARRIUSO et al., 1996 ; CALVET, 1999 ; CALVET et CHARNAY, 2002 et figure 1-9 courbe II'). Ainsi, la vitesse de dégradation de l'atrazine est décuplée par des applications annuelles pendant 15 années, comparée à des applications bisannuelles (BARRIUSO et HOUOT, 1996).

Au niveau des conditions de dégradation, il se pourrait donc que l'alternance de différents produits phytosanitaires sur des parcelles culturales ne soit pas conseillée.

3.2.2.2. Caractérisation de la capacité de dégradation d'une molécule

Au laboratoire, deux techniques sont utilisées pour caractériser la capacité de dégradation d'une molécule:

- le premier type détermine la variation avec le temps de la quantité de la molécule initiale extractible, quantité disparue par transformations biotiques ou abiotiques, par minéralisation et par stabilisation des molécules dans le sol,
- le second type évalue la cinétique de dissipation en dosant l'un des métabolites ultimes (généralement CO₂) en utilisant des molécules marquées au C₁₄.

Au champ, ce sont les quantités extractibles qui sont également mesurées. Les quantités dissipées ainsi évaluées sont le résultat d'un ensemble de phénomènes tels que transformations biologiques et non biologiques, volatilisation, minéralisation, stabilisation des molécules sous la forme de résidus non extractibles, transport par ruissellement, transport par lixiviation, entraînement particulaire dans le sol et sur le sol (érosion) et absorption par les organismes vivants.

Pour chaque type d'expérimentation, une demi-vie peut être calculée. Respectivement pour les 3 cas précédents, nous pouvons définir:

- une demi-vie de disparition au laboratoire,

- une demi-vie de minéralisation au laboratoire,
- une demi-vie de disparition au champ ou encore de dissipation.

Il est particulièrement important de retenir que ces différents types d'expérimentations ne mesurent pas la même demi-vie ; il est donc fondamental de savoir quelle méthode a été utilisée lors du calcul de la demi-vie annoncée pour pouvoir donner du sens à chacune d'elle et pour pouvoir comparer les valeurs de celle-ci. Il est essentiel de retenir que la valeur de la demi-vie de disparition ou de minéralisation au laboratoire ne donnera qu'une information incomplète sur la persistance d'une molécule dans un milieu complexe naturel.

La persistance d'une molécule dans un milieu est également une caractéristique fréquemment évoquée. Son évaluation est généralement basée sur la durée de dissipation au champ en utilisant des seuils fixés à priori. Ainsi, une substance sera dite peu persistante si sa demi-vie de disparition au champ ne dépasse pas 36 jours, moyennement persistante si sa demi-vie est comprise entre 36 et 108 jours et persistante si sa demi-vie est supérieure à 108 jours.

3.2.2.3. Facteurs influents

Les cinétiques de dégradation sont influencées par plusieurs facteurs parmi lesquels il est possible de distinguer (CALVET et CHARNAY, 2002) :

- les facteurs liés à la substance active (stabilité chimique, importance de l'adsorption (CALVET et BARRIUSO, 1994), structure chimique),
- les facteurs liés au milieu et notamment tous les facteurs qui influent sur la dégradation biologique : teneur en eau (figure 1-10-A ; LOUCHART 1999 montre que l'activité microbienne peut être extrêmement ralentie en période estivale) température (figure 1-10-B), aération, composition du sol (présence de carbone organique, d'azote, de phosphore), pH, techniques culturales (travail du sol, amendement, doses et fréquences des traitements...).

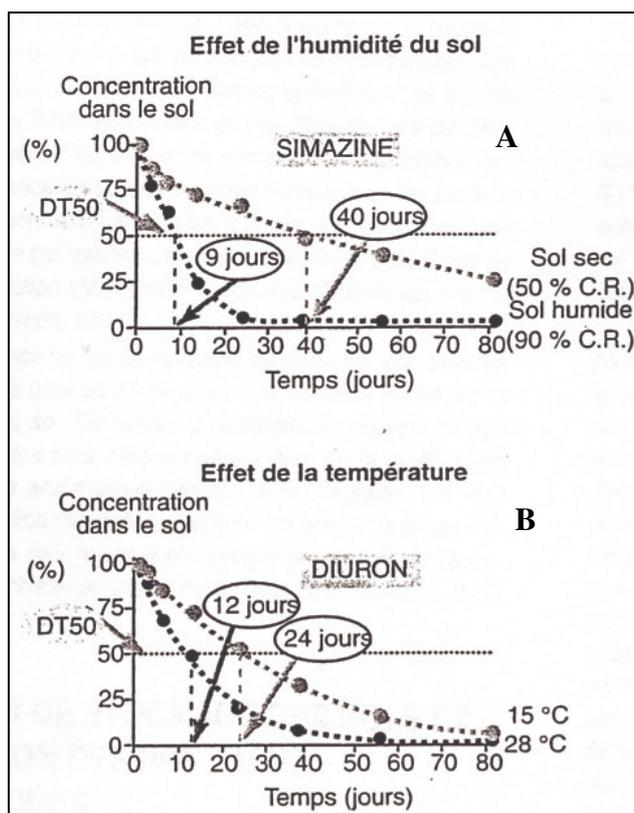


Figure 1-10 : Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron obtenues au laboratoire en fonction de la température et de l'humidité des échantillons de sol (humidité exprimée en % de la capacité de rétention =C.R.) (BAER, 1996)

Il faut souligner que l'activité des micro-organismes est surtout importante dans les premiers centimètres du sol qui sont le siège d'une grande partie de la dégradation des substances phytosanitaires (CALVET et CHARNEY, 2002). Ainsi, au sein des zones microporeuses du sol de surface, après solubilisation, la substance peut pénétrer dans les micro-organismes et peut être (co-)métabolisée. La présence de métabolites dans l'eau du sol est alors possible après relargage à partir de la microflore vivante ou après une remise en contact avec la solution du sol lors de la mort des micro-organismes. Il est alors généralement considéré qu'une fois dépassée la profondeur correspondant au niveau inférieur de la couche métabolisante du sol, les substances et métabolites pourraient rejoindre, à plus ou moins long terme, les eaux souterraines (RAVANEL et TISSUT, 2002).

3.2.2.4. Conclusions - les phénomènes de dégradation

La persistance d'un pesticide ou de ses métabolites augmente les risques de dispersion vers d'autres compartiments. Il est donc fondamental de quantifier celle-ci.

Les processus intervenant dans la dégradation d'une molécule sont bien connus indépendamment les uns des autres. Cependant, aux échelles intégratives telles que la parcelles, les quantités dissipées évaluées sont le résultat d'un ensemble de phénomènes tels que transformations biologiques et non biologiques, volatilisation, minéralisation, stabilisation des molécules sous la forme de résidus non extractibles...

Dans la majorité des cas, il semble que les dégradations biologiques soient prépondérantes. Elles sont principalement liées à l'activité microbienne des sols, elle-même majoritairement dépendante du niveau de matière organique, de la température et de l'humidité du milieu. Cependant dans certains cas (flazasulfuron par exemple) les dégradations physico-chimiques peuvent être majoritaires.

Il est particulièrement important de retenir que les différents types d'expérimentations utilisées in situ ou au laboratoire ne mesurent pas la même demi-vie. Il est également essentiel de retenir que la valeur de la demi-vie de disparition ou de minéralisation au laboratoire ne donnera qu'une information incomplète sur la persistance d'une molécule dans un milieu complexe naturel.

3.2.3 *Transferts vers d'autres systèmes*

Les transferts vers d'autres systèmes s'effectuent vers l'atmosphère, dans le sol vers la profondeur et au niveau de la surface du sol vers les eaux de surface. Une molécule se répartit dans le sol entre les trois phases en fonction de coefficients de distribution (figure 1-11). Cette distribution détermine la nature des phénomènes de transport et des voies de transfert (CALVET et CHARNEY, 2002).

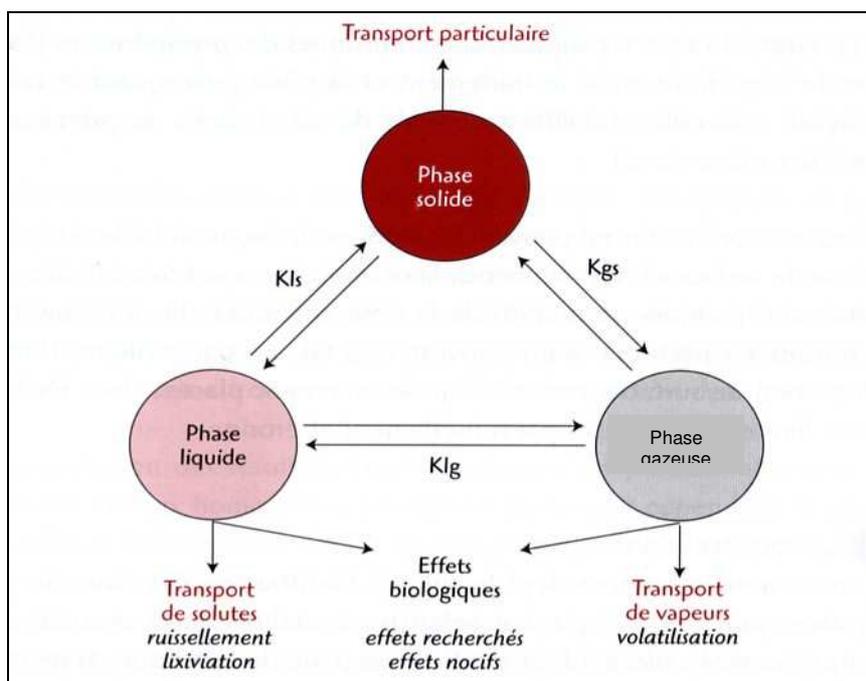


Figure 1-11 : Répartition d'une substance phytosanitaire en trois phases en fonction de coefficient de distribution

3.2.3.1. **Transfert vers l'atmosphère - Volatilisation**

La volatilisation (dispersion de résidus dans l'atmosphère) est l'un des processus principaux par laquelle les pesticides sont exportés en dehors de la zone cible après application. La volatilisation peut se produire au moment de l'application, depuis la surface du sol ou même dans certains cas où la molécule est très volatile depuis l'intérieur du sol. Les pertes engendrées peuvent être comparable ou supérieures à la dégradation chimique et peuvent atteindre, selon les auteurs de 10 à 70 % des quantités épandues (CALVET et CHARNEY, 2002 ; RAVANEL et TISSUT, 2002), voire 90 % de l'application dans les 48 h dans le cas de pesticides volatiles exposés sur des sols humides ou sur la surface de plante (TAYLOR et SPENCER, 1990).

Les principaux facteurs contrôlant le taux de volatilisation sont la pression de vapeur du pesticide, la distribution des résidus et l'état d'humidité du sol ou de la surface de la plante mais de nombreux autres facteurs interagissent et l'influencent également. Nous pouvons citer notamment :

- les propriétés chimiques du pesticide (pression de vapeur saturante, coefficient de la loi de Henry, coefficient de partition sol-eau dans les sols secs et humides et taux de dégradation dans le sol) et de sa formulation,
- les facteurs liés aux usages et pratiques phytosanitaires (mode et taux d'application et concentration des résidus résultants),
- l'environnement du sol (valeur et variation de l'humidité et du flux d'eau dans la couche contenant la molécule),
- les facteurs climatologiques (température, précipitations, rayonnement solaire incident et vitesse du vent).

Ainsi, les processus de volatilisation de pesticides appliqués sous forme d'émulsions (huile dans l'eau), de formulation soluble à l'eau, ou incorporés dans le sol peuvent être fortement diminués. De même, les sols secs limitent de façon considérable les pertes. Finalement, la volatilisation serait plus forte sur la surface des plantes que sur le sol (RUDEL, 1997).

Actuellement, aucun modèle complet prenant en compte la complexité de ces facteurs en situation réelle n'est disponible (TAYLOR et SPENCER, 1990). Il existe cependant des modèles :

- dits « environnementaux » décrivant les processus de distribution environnementale à large échelle mais ne pouvant pas être utilisés pour prédire la volatilisation réelle à l'échelle d'une parcelle,
- des modèles mécanistes fournissant des descriptions détaillées d'une plus petite part des processus globaux, adaptés à des expériences contrôlées de laboratoire
- des modèles de tri (« screening ») tenant de classer les pesticides selon leur comportement environnemental calculé à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques (pression de vapeur, solubilité, loi de Henry, coefficient de partage carbonique organique-eau et taux de dégradation).

3.2.3.2. Transfert dans le sol vers les eaux profondes – Lixiviation et lessivage

Les substances sont entraînées dans le sol par infiltration des eaux de pluie puis ils s'y déplacent selon les modalités de la circulation de l'eau. Lorsque les molécules sont en solution, on parle généralement de lixiviation ; si les molécules sont associées à la phase solide, on parle de lessivage (CALVET et CHARNEY, 2002). Ces transferts sont dus à des phénomènes élémentaires de transport : diffusion moléculaire, convection et dispersion hydrodynamique.

Une partie du pesticide appliqué peut entrer progressivement, suivant la fréquence des épisodes pluvieux, dans les zones microporeuses du sol de surface puis, peu à peu, en profondeur suivant un rythme très différent de celui des transferts rapides (partie A de la figure 1-12). Au sein de cette zone, une métabolisation complète ou non peut avoir lieu (§ 3.2.2). Mais, en général, les substances actives et les métabolites ayant dépassé la profondeur correspondant au niveau inférieur de la couche métabolisante du sol n'auront d'autre devenir que de rejoindre plus ou moins rapidement les flux à transfert rapide et finiront, à terme, dans les eaux souterraines (RAVANEL et TISSUT, 2002). Il pourrait être ainsi possible de définir deux phases de contamination des eaux profondes :

- une première phase qui concerne la substance active liée aux pluies proches du traitement,

- une seconde chronique conduisant à un relargage progressif d'un mélange évolutif de substances actives et de métabolites préalablement associés aux microstructures du sol.

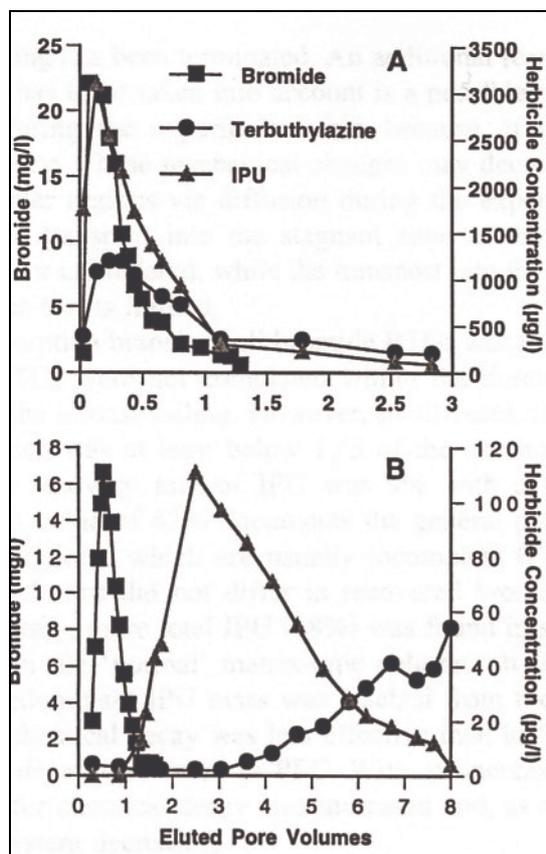


Figure 1-12 : Concentrations dans la solution lixiviée en bromure (traceur), terbuthylazine et isoproturon (IPU) en fonction du volume lixivié à travers deux colonnes de sol différent (LENNARTZ, 1999).

Sol A = flux préférentiels avec occurrence simultanée des composés sorbés (pesticides) et non sorbés (bromure)

Sol B = flux différenciés avec séparation des courbes des différents composés

Les facteurs influençant sont notamment les caractéristiques de la molécule, les caractéristiques hydrodynamiques du sol (LENNARTZ et al., 1997) et le régime hydrodynamique, les deux derniers fixant les flux en direction des eaux souterraines ou vers les eaux superficielles de façon latérale. Ainsi, la migration serait par exemple limitée à 5 cm ou moins pour deux herbicides dans le cas d'un sol à faible infiltrabilité (LOUCHART, 1999).

Les pertes par lixiviation seraient de l'ordre de 1 % des quantités initiales pour certains auteurs et certaines molécules (SEVERIN, 2002), mais pourraient atteindre des valeurs de 3 % pour certains pesticides dans des sols fortement perméables (BARRIUSO et al, 1996).

Cependant, l'interprétation des suivis de lixiviation devient très vite difficile quand le milieu n'est plus homogène. Et c'est généralement le cas en plein champ où la distribution porale est fortement hétérogène (sols gonflants, galeries de vers de terre, traces de racine...), ce qui crée des possibilités de transferts rapides ou préférentiels permettant à l'eau de s'infiltrer plus rapidement et ainsi d'entraîner des substances dissoutes et des particules en suspension à des profondeurs bien plus grandes que celles qui sont observées dans les milieux

homogènes (partie B de la figure 1-12). Ces transferts préférentiels sont particulièrement gênants pour les pesticides puisqu'ils les soustraient aux surfaces adsorbantes ou à des micro-organismes, ce qui réduit indéniablement rétention et dégradation (BRUSSEAU et al., 1991 ; VEIGA et al., 2001).

Il existe deux types de méthodes pour caractériser les phénomènes de transports verticaux :

- des méthodes de laboratoire avec généralement des colonnes de sol permettant de déterminer les coefficients phénoménologiques (coefficient de dispersion dynamique, coefficient de diffusion moléculaire),
- des méthodes, au laboratoire en conditions contrôlées ou en plein champ visant à déterminer des quantités transportées et à effectuer des bilans à l'aide de lysimètres (micro ou pas), bougies poreuses (l'utilisation de cet appareillage sera discutée dans le paragraphe 5.4.1)...

Ces processus sont encore très mal décrits en raison de difficultés expérimentales pour les étudier et de difficultés pour les modéliser (CALVET et CHARNAY, 2002).

Ainsi, par exemple, la variabilité de la mobilité des pesticides ne peut s'expliquer par la mobilité d'un traceur à cause des phénomènes d'adsorption notamment (LENNARTZ, 1999). Dans le cas de sols à très forte porosité, la vitesse des transferts dans l'eau par voie macroporeuse serait tellement importante (pas de temps d'environ une heure), qu'il serait nécessaire d'effectuer des prélèvements d'eau à espaces de temps rapprochés durant les épisodes pluvieux eux-mêmes (RAVANEL et TISSUT, 2002).

3.2.3.3. Transfert vers les eaux de surface - Ruissellement

Il s'agit, soit de l'entraînement de pesticide en solution par ruissellement, soit de l'entraînement de molécules associées à la phase solide par transport particulaire ou érosion.

Cet aspect sera plus largement développé dans la partie 3.3.

3.2.4 Conclusions sur la dispersion des pesticides

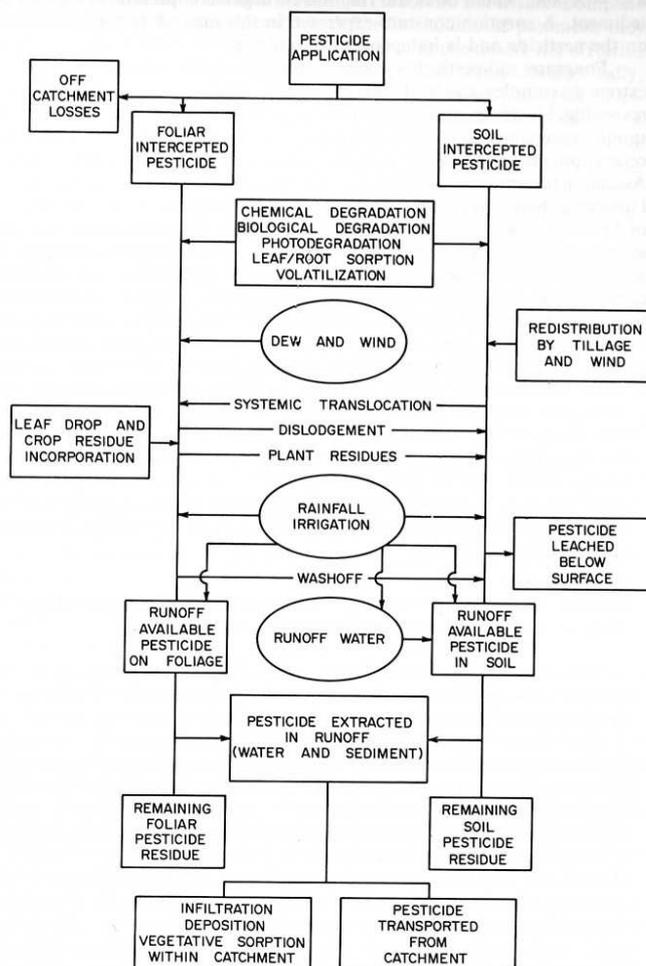


Figure 1-13 : Processus impliqués dans la dispersion d'un pesticide dans la zone d'interaction avec le ruissellement (LEONARD, 1990)

La figure 1-13 illustre toute la complexité des processus impliqués dans le devenir des pesticides dans le système sol. **Or la compréhension du devenir du pesticide dans la zone superficielle est le premier niveau de l'étude du transfert par ruissellement vers les eaux de surface.**

La difficulté majeure pour les études in situ est de pouvoir dissocier la part de chacun des phénomènes au niveau d'un système fortement hétérogène et de faire ressortir les déterminants.

Des études calculent la part d'un type de processus par rapport aux autres : ainsi LEE en 2000 montre par exemple que moins de 16 % des pertes en ruissellement est lessivé en 10 jours sous 30 cm (LEE et al., 2000) en parcelle enherbée.

Certaines études (ZHANG et al., 1997) essaient de fournir un bilan de masse de pesticides étudiés : elles rapportent que près de 30 % d'un pesticide spécifique reste retenu dans la couche 0-3 cm du sol, au maximum une dizaine de pourcent est entraînée par ruissellement (dont 90 % sous forme dissoute). Le reste est soit transféré vers un autre système (lessivage, volatilisation), soit dégradé.

Mais avons nous un moyen de prévoir in situ les processus prédominant et les facteurs associés à prendre en compte ?

LEONARD et al. (1979) proposent de modéliser la disponibilité dans la zone d'interaction sol-ruissellement par une double cinétique de premier ordre, délimitée chacune par la première pluie. Avant le premier événement, la molécule serait susceptible d'être dégradée chimiquement et d'être volatilisée puis dans un second temps, après le mélange causé par l'effet « splash » des gouttes de la première pluie, les processus biologiques seraient prédominants.

LOUCHART (1999) en étudiant la cinétique de dissipation du diuron et de la simazine fournit également un élément de réponse en milieu méditerranéen : deux processus seraient principalement à prendre en compte pour modéliser la disponibilité des pesticides dans la zone d'interaction : la dégradation d'origine biologique et la rétention. Dans les premiers temps la dégradation biologique semble être le processus majeur (l'eau du sol et la température étant les facteurs limitants) puis, dans un deuxième temps, l'adsorption et la formation de résidus liés par diffusion dans les agrégats argileux et organiques du sol, provoquent une diminution de l'extractibilité. Le devenir du pesticide dans le système sol pourrait être alors modélisé par un système « bi-comportemental » (HILL et SCHAALJE, 1985). L'utilisation d'un modèle avec des cinétiques de dissipation du premier ordre à 2 compartiments prenant en compte l'effet de la teneur en eau et de la température et d'introduction de seuils de teneur en eau et de température donnerait ainsi des résultats encore plus satisfaisants (LOUCHART, 1999).

Le pesticide disponible dans la zone d'interface sol-ruissellement pourra être mobilisé puis être transporté via l'eau de ruissellement jusqu'à l'exutoire du système spatial considéré.

3.3 Transfert des pesticides par le ruissellement

Les processus de la mobilisation des pesticides par le ruissellement et du transport de ceux-ci peuvent être visualisés dans la figure 1-14.

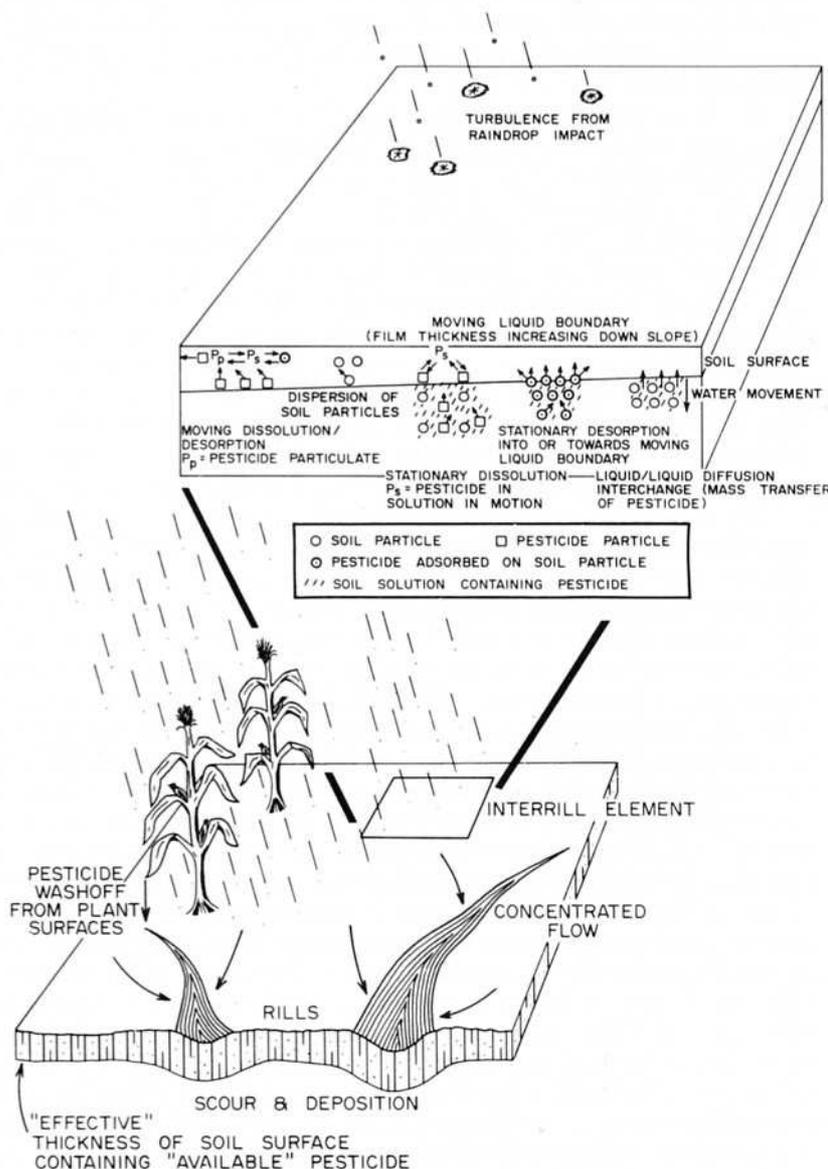


Figure 1-14 : Processus de mobilisation et de transport des pesticides dans le ruissellement (LEONARD, 1990 d'après BAILEY et al., 1974 et LEONARD et WAUCHOPE, 1980).

3.3.1 Mobilisation des pesticides par l'eau de ruissellement

3.3.1.1. Processus

Il a été constaté une corrélation entre la concentration dans l'eau de ruissellement et la concentration dans les couches superficielles (LEONARD et al., 1979 ; LEONARD, 1990 ; LENNARTZ et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003). La couche d'interaction a été évaluée à 2-4 cm (HEATHMAN et al., 1995 dans LENNARTZ et al., 1997 ; ZHANG et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003) Les pesticides présents dans cette couche superficielle peuvent être transférés dans l'eau de ruissellement sous forme dissoute ou particulaire (adsorbée sur des particules de sol en suspension). La mobilisation consiste en 4 mécanismes parallèles, décrits par BAILEY et al., 1974 et schématisés dans la figure suivante (figure 1-15).

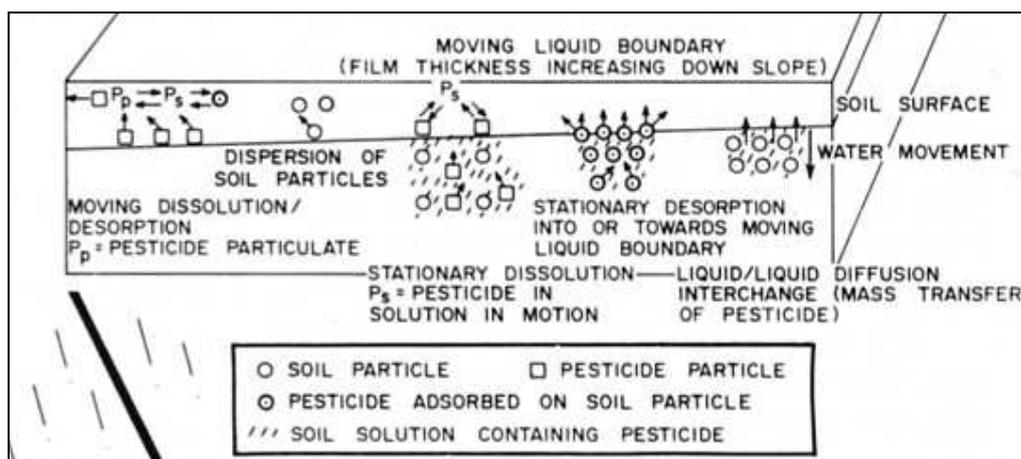


Figure 1-15 : Processus de mobilisation (BAILEY et al., 1974).

Ces différents processus sont :

- (A) la diffusion et la convection des pesticides dissous de la solution des pores du sol vers la lame d'eau en mouvement, sous l'impact des gouttes de pluie,
- (B) la désorption d'une partie des pesticides adsorbés sur les agrégats du sol dans la solution du sol ou directement dans la lame d'eau, du fait de la modification des concentrations dans la solution du sol sous l'effet de l'infiltration et du ruissellement,
- (C) la dissolution des pesticides à l'état solide dans la solution des pores du sol ou dans l'eau de ruissellement,
- (D) le décapage et la mise en suspension des pesticides à l'état solide ou des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés.

Les phénomènes de désorption (B) ont été décrits dans la partie 3.2.1. Les différentes approches de modélisation du transfert de masse des pesticides dans l'eau de ruissellement (A) seront décrites dans la partie suivante. Les processus de dissolution ont été très peu étudiés jusqu'à présent mais ils ne semblent pas être un processus majeur (BAILEY et al., 1974). Les processus d'érosion ne seront pas abordés ici.

Comme nous l'avons vu précédemment, les pesticides peuvent subir un certain nombre de processus dans la couche d'interaction sol/ruissellement (notamment la formation de résidus liés et la diffusion progressive de la molécule à l'intérieur des agrégats du sol). Leur disponibilité au ruissellement va donc clairement diminuer au cours du temps : la désorption des sites avec les énergies de liaison les plus basses se fera plus rapidement que les sites aux énergies les plus hautes (SOUTHWICK et al., 2003). Ainsi, il a pu être constaté que la décroissance des concentrations est plus importante dans le ruissellement que dans le sol ou autrement dit l'augmentation de la valeur du K_d apparent (ratio teneur résiduelle 0-1 cm/ concentration moyenne dans l'eau de ruissellement) augmente au cours de la saison (LEONARD et al., 1979 ; LENNARTZ et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003). La demi-vie de dissipation calculée dans la couche de surface du sol sera donc toujours supérieure à la demi-vie de disponibilité au ruissellement calculée à partir des concentrations dans le ruissellement. Cependant, il peut être difficile de prévoir l'évolution : ainsi LENNARTZ et al., 1997 constatent une diminution plus rapide dans le sol pour le diuron que pour la simazine, alors que les pertes sont inversées dans l'eau de ruissellement.

3.3.1.2. Représentations mathématiques

Les premières approches ont relié simplement les transferts des pesticides dans l'eau de ruissellement aux processus érosifs. Des modèles empiriques ont alors été développés soit à partir d'expérimentations en plein champ (ratio d'extraction Cf. Equation 1-1), soit à partir de simulation de pluie.

Comme nous l'avons déjà dit, à partir des pertes en herbicide sur un certain nombre de bassin versant, LEONARD et al., 1979 trouvent une bonne corrélation entre les concentrations moyennes en herbicides dans l'eau de ruissellement (C_w en $M.L^{-3}$) et celles à la surface du sol sur 0-1 cm (S en $M.M^{-1}$).

L'extraction des pesticides dans la couche de sol 0-1 cm par le ruissellement ne se ferait pas complètement, mais avec une efficacité déterminée par le coefficient d'extraction (ou *ratio d'extraction B exprimé en $kg.L^{-1}$*), défini comme la masse de sol (M) par unité de volume de ruissellement (V) qui participe effectivement à l'extraction des pesticides par le ruissellement (KNISEL, 1980). Un bilan de masse global au cours d'une crue peut s'écrire :

$$VC_w + MS = VBS_o \quad \text{Equation 1-1}$$

avec S_o teneur initiale en pesticides dans le sol avant ruissellement (exprimée en $M.M^{-1}$ de sol sec)

A partir du ratio d'extraction et en supposant un équilibre instantané entre les pesticides de la solution du sol (C_s en $M.L^{-3}$) et de l'eau de ruissellement ($C_w = C_s$), un isotherme de désorption linéaire entre S et C_s ($S = K_d C_s$) et $M = VB$ alors il est possible de calculer la concentration moyenne dans l'eau de ruissellement C_w par la formule :

$$C_w = \frac{BS_o}{1 + BK_d} \quad \text{Equation 1-2}$$

Or les relations constatées entre C_w et S_o (par exemple avec LEONARD et al., 1979) sont généralement non linéaires ($C_w = CS_o^\beta$). De plus, il n'y a pas de prise en compte du temps dans la formule précédente elle n'est donc utilisable qu'au pas de temps de l'événement. Finalement C_w est considérée comme indépendant de l'intensité de pluie et du ruissellement, or il a été démontré (ZHANG et al., 1997 notamment) que les concentrations moyennes sont corrélées à l'intensité de la pluie.

A partir de l'étude du ruissellement de phosphore lors de simulation de pluie, en supposant que la concentration dans l'eau qui s'infiltre est identique à celle dans l'eau de ruissellement, SHARPLEY et al. (1981) décrivent les concentrations moyennes dans l'eau de ruissellement par l'équation 1-3 :

$$C_{w/P} = \frac{aMP_o\alpha^{\alpha-1}W^n}{r} \quad \text{Equation 1-3}$$

avec r intensité de pluie [$L.T^{-1}$], M (M) est la quantité de sol contenant du P et interagissant avec la pluie et l'eau de ruissellement, P_o la quantité initiale de P apportée (M), W le ratio eau-sol, t le temps, a , $\alpha (<1)$ et n des constantes spécifiques à un sol donné.

Cette approche a l'avantage d'intégrer les deux variables intensité de pluie et temps mais nécessite la calibration de 3 paramètres. Il est possible de retrouver ainsi la diminution exponentielle des concentrations au cours du temps, mais son utilisation s'est limitée au cas de simulation de pluie ; elle n'a pas été testée en milieu naturel avec des intensités de pluie variables. De plus, avec cette formule, la concentration est censée diminuer si l'intensité de pluie augmente, or cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée (ZHANG et al, 1997).

D'autres approches (ZHANG et al., 1997 ; LOUCHART, 1999) sont basées sur l'existence d'une fine couche de sol en surface où ont lieu les différents processus décrits par BAILEY et al., (1974) (voir figure 1-15).

En supposant la quasi-égalité de la concentration dans la zone d'interaction et dans le ruissellement, le mélange peut être considéré comme instantané dans un réacteur chimique :

- uniforme et complet (égalité stricte de la concentration dans le ruissellement et dans la zone de mélange d'épaisseur fixe),
- uniforme et partiel (existence d'un degré de mélange entre les concentrations dans l'eau de ruissellement et dans la solution du sol de la zone d'interaction d'épaisseur fixe),
- non uniforme (degré de mélange décroissant avec la profondeur).

Une alternative aux approches précédentes, non basée cette fois-ci sur l'hypothèse jugée non réaliste de l'égalité de la concentration dans la zone de mélange et dans le ruissellement, considère deux réacteurs chimiques séparés (lame d'eau ruisselante et zone de mélange du sol) qui s'échangent des flux chimiques à vitesse et taux limités. Deux hypothèses ont été proposées dans ce cas : le réacteur du sol est supposé soit uniforme (avec une épaisseur de la zone de mélange variable ou non), soit non-uniforme (le concept de zone de mélange conceptuel et difficilement mesurable n'apparaît plus mais le sol est considéré comme un milieu poreux semi-infini).

Ces concepts globaux (résumés dans l'annexe 2) sont adaptés à la modélisation issue des simulations de pluie mais paraissent difficilement utilisables dans le cas des écoulements complexes naturels à l'échelle parcellaire.

Il a été clairement constaté que les pesticides sont donc de moins en moins mobilisables par l'eau de ruissellement (LEONARD, 1990). Or cette évolution n'est pas bien prise en compte par les approches précédentes (ratio d'extraction diminuant au cours du temps par exemple). La représentation de l'évolution du K_d (ratio teneur résiduelle 0-1 cm/ concentration moyenne dans l'eau de ruissellement) apparent par un modèle de type diffusif, ($K_d = f(\sqrt{t_{eff}})$), fonction des jours effectifs de dégradation (prenant en compte les facteurs limitants tel que teneur en eau du sol et température) semblerait alors prometteuse (LOUCHART, 1999).

D'autres facteurs tels que l'intensité de pluie et l'humidité du sol (ZHANG et al., 1997) ne sont pas forcément pris en compte et il apparaît souvent difficile d'évaluer les conditions initiales (le stock de pesticide disponible notamment qui peut diminuer après le début de la pluie et avant l'initiation du ruissellement).

Au sein des événements, la localisation du pic d'intensité de pluie est également un facteur important non pris en compte par les approches précédentes (ZHANG et al., 1997) : une initiation du ruissellement précoce peut entraîner plus de pertes en herbicides.

Au niveau des concentrations adsorbées, l'enrichissement du ruissellement en particules fines possédant des surfaces spécifiques deux à quatre fois plus importantes que le sol en place n'est également pas bien pris en compte (LEONARD et al., 1979).

3.3.1.3. Conclusion sur la mobilisation des pesticides du sol par l'eau de ruissellement

Les représentations les plus complexes de la mobilisation des pesticides par le ruissellement, basées sur l'existence d'une zone de mélange, sont inadaptées à l'analyse et à la modélisation de données in situ (paramétrage difficile, trop grande variabilité sur le terrain...).

L'approche de SHARPLEY et al. (1981) paraît être la plus adéquate pour prévoir, in situ à l'échelle parcellaire, l'évolution des concentrations constatées : il est ainsi possible de retrouver la diminution exponentielle des concentrations au cours du temps. Cependant, son utilisation s'est limitée au cas avec simulation de pluie ; elle n'a pas été testée en milieu naturel avec des intensités de pluie variables.

Dans tous les cas, l'évolution de la mobilisation au cours du temps et l'influence de facteurs comme l'intensité de pluie sont très mal pris en compte : la prévision de l'évolution des concentrations au sein d'un événement pluvieux naturel est ainsi actuellement impossible.

Finalement, il existe un décalage énorme entre les hypothèses des modèles de transfert de pesticide à l'échelle du bassin versant qui utilise des représentations simples de la mobilisation des pesticides et certaines constatations in situ (remontée des concentrations avec l'intensité de pluie notamment).

A la vue des lacunes existantes dans les représentations de la mobilisation des pesticides par le ruissellement, il apparaît important d'analyser avec soin les données de la bibliographie quant au transport de pesticides par le ruissellement en milieu naturel et d'essayer de faire ressortir les limites de la théorie.

3.3.2 *Transport des pesticides par le ruissellement et effet d'échelle*

Le transport des pesticides par l'eau de ruissellement, depuis leur milieu de mobilisation jusqu'à l'exutoire considéré n'est perceptible et significatif que si l'échelle spatiale est supérieure au m² (parcelle, bassin versant) (cf. partie inférieure de la figure 1-14 page 48). Plus l'échelle est importante, plus le transport des pesticides intègre toute la complexité des écoulements à surface libre (écoulement en rigole, transport dans le réseaux hydrographiques...) et des processus physico-chimiques propres au transport d'eau et de particules (sédiments, débris de végétaux...).

Dans la suite, il a été artificiellement distingué deux échelles de complexité et de niveau d'intégration des processus : la parcelle et le bassin versant.

La parcelle est définie comme une surface avec une pratique culturale unique (type de culture, mode de conduite, pratique phytosanitaire...) généralement de superficie de quelques m² à plusieurs ares. Elle est l'échelle de terrain idéale pour étudier l'influence de certains facteurs sur les transferts. Le bassin versant qui peut rassembler plusieurs parcelles intègre les différents processus et les effets des différents facteurs.

3.3.2.1. **Echelle parcellaire**

⇒ Evolution des concentrations au sein de l'événement

Il n'existe que peu d'études sur les évolutions des concentrations au sein de l'événement pluvieux. Mais il est constaté que les variations de concentration peuvent être d'un ordre de grandeur ou plus (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD et al., 1979) au sein d'un même événement ruisselant.

Si une petite unité de la surface du sol est vue comme un simple réacteur fournissant les pesticides entraînés par le ruissellement en proportion de la masse de produits présente, les concentrations dans le ruissellement devraient décroître durant l'événement ruisselant selon une quasi fonction du premier ordre. Ainsi, pour les simulations de pluie (intensité de pluie constante et surface de ruissellement de l'ordre du m²), il est généralement observé que les concentrations en pesticides dans l'eau de ruissellement diminuent au cours du temps (BAKER et al., 1978 ; ROHDE et al., 1980 ; PANTONE et al., 1992 et 1996 ; ZHANG et al.,

1997 ; DUR et al., 1998), de façon quasi-exponentielle comme on peut l'observer sur la figure 1-16 (LEONARD et al., 1979 ; LEONARD, 1990 ; ZHANG et al., 1997).

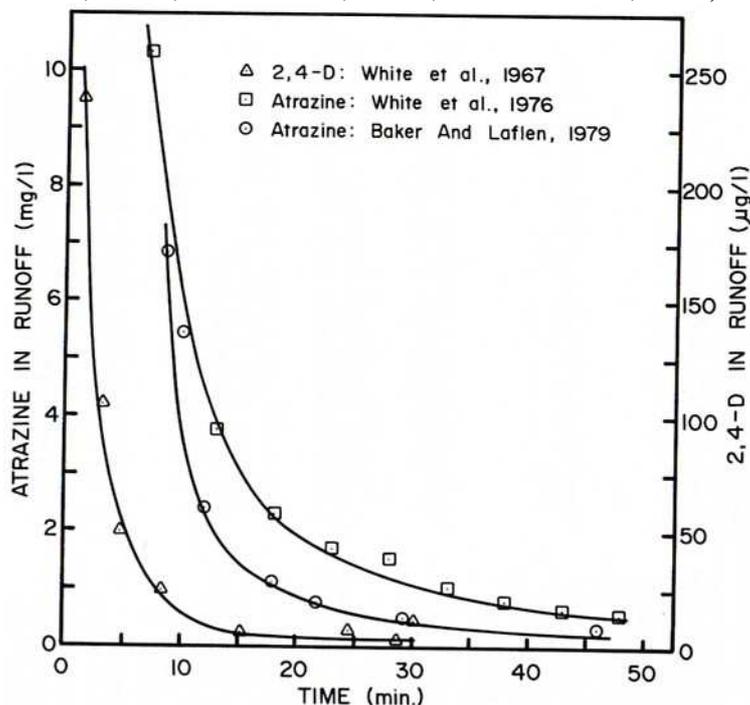


Figure 1-16 : Concentration de pesticide dans le ruissellement à l'exutoire de parcelle en fonction du temps après le déclenchement du ruissellement (LEONARD, 1990)

En milieu naturel, les observations sont plus variées, notamment à cause de la variabilité des intensités de pluie et des conditions initiales (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD, 1990 ; ZHANG et al., 1997).

Généralement, trois types d'évolution des concentrations au sein des événements ont été constatés:

1. les concentrations suivent le débit (observés pour le ruissellement par WU et al., 1983 ; LENNARTZ et al., 1997 ; pour le drainage par KLADIVKO et al., 1991), ce cas est qualifié par les auteurs des études de «event-driven-transport» (littéralement «transport associé à l'événement»), un décalage entre les pics n'est pas forcément constaté,
2. les concentrations sont maximales en début de ruissellement et diminuent au cours de la crue (observés par WILLIAMS et al., 1991 ; MATTHIESSEN et al., 1992 ; BROWN et al., 1995),
3. les concentrations évoluent à l'inverse des débits (CESSNA et al., 1994).

LOUCHART (1999) a constaté les mêmes types pour la simazine et le diuron sur un site méditerranéen durant 3 années de suivi. Les événements du type 1 sont associés aux intensités les plus fortes, le principal processus de mobilisation serait la désorption à partir de particules de sol détachées par effet « splash ». Pour les événements d'intensité de pluie faibles (type 2 et 3), les phénomènes de diffusion et de dilution seraient majoritaires par rapport à la désorption. L'épuisement progressif du stock d'herbicides mobilisables par diffusion et les phénomènes de dilution se traduisent par une diminution des concentrations dans l'eau de ruissellement au cours de la crue (BROWN et al., 1995). Il a été cependant constaté, dans certains cas, une remontée des concentrations à la fin de l'événement (les intensités de pluie diminuant) qui seraient significatifs d'une phase lente de désorption non-équilibrée (ZHANG et al., 1997).

Ces évolutions ne peuvent pas être reproduites actuellement par les approches mathématiques présentées précédemment, il existe probablement des processus non pris en compte par ces représentations et qui pourraient expliquer ces fluctuations. Ainsi l'effet « splash » à la surface du sol, croissant avec l'intensité de pluie, qui augmenterait les quantités de pesticide mobilisées (malgré la dilution), n'est pas intégré aux modèles mathématiques précédents (LOUCHART, 1999). Un non équilibre ou une relation de cinétique de désorption pourrait être également utilisé pour prédire les pertes événementielles plus précisément notamment au niveau de la fin de la pluie (ZHANG et al., 1997). Des modèles à deux phases (une première rapide puis une secondaire plus lente) pourraient être alors beaucoup plus adaptés et efficaces (DUR et al., 1998).

Dans tous les cas, des fluctuations très importantes ont été mesurées au niveau du ruissellement à l'exutoire de la parcelle (chute de 294 à 56 µg/L, puis remontée à 163 µg/L en moins de 15 minutes) (LOUCHART, 1999). L'échantillonnage utilisé dans certaines études permet rarement de mesurer les valeurs extrêmes de concentrations lors d'une crue et les flux calculés à partir des valeurs mesurées sont donc fortement biaisés.

⇒ Concentrations moyennes par événement

A l'échelle de la saison culturale, les concentrations suivent généralement une fonction exponentielle décroissante en fonction du temps après application (BAKER et al., 1978 ; WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD et al., 1979 ; WAUCHOPE and LEONARD, 1980 ; LEONARD, 1990 ; PANTONE et al., 1996 ; LOUCHART, 1999 ; LEE et al., 2000).

Donc classiquement, les cinétiques de diminution des concentrations sont considérées comme du premier ordre (fonction uniquement du temps). Cependant certains auteurs (LEONARD, 1990 ; WEED et al., 1995 ; GAN et al., 1996 ; LENNARTZ et al., 1997, LOUCHART, 1999) critiquent cette idée en mettant en avant un ralentissement de la cinétique au bout d'un certain temps. Cette inflexion de la courbe de décroissance serait due au fait que les pesticide disponibles au départ à l'interface air-sol se dissiperaient plus rapidement par volatilisation, dégradation physique et chimique que ceux disponibles plus tardivement en partie protégés de la dégradation par adsorption et/ou occlusion (LEONARD, 1990). Il est alors plutôt proposé un ajustement avec des modèles bi-comportementaux présentant 2 cinétiques du premier ordre (HILL et SCHAAALJE, 1985). Il est possible qu'ils combinent le facteur temps et humidité (LOUCHART, 1999).

Cette diminution des concentrations indique bien, qu'après application, le stock de pesticides mobilisables par le ruissellement dans la zone d'échange peut diminuer à cause de la combinaison de plusieurs processus (BAKER et al., 1978) :

- une accessibilité décroissante (processus de sorption/désorption),
- une diminution des quantités disponibles (transformation, lessivage sous la couche de surface),
- une érosion sélective (les particules d'argile les plus petites, chimiquement actives et le matériel organique le plus léger sont érodés en premier),
- une extraction sélective (le pesticide le moins lié est extrait le premier),
- une augmentation des taux de sédiments issus des couches les plus profondes.

Ces phénomènes sont fonction d'un certain nombre de paramètres liés aux caractéristiques moléculaires et du milieu.

Les concentrations des premiers événements sont généralement très fortes, plusieurs milliers de µg/L (WAUCHOPE, 1978 ; LENNARTZ et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003) mais le facteur « intensité de pluie » pourrait jouer un rôle aussi important que le nombre de jours depuis l'application pour expliquer certaines fortes valeurs (LOUCHART, 1999). Cependant les auteurs ne sont pas unanimes sur cette idée : ainsi BAKER et al., 1978 ne

remarquent pas de discontinuité dans la décroissance des concentrations au cours du temps, même s'il existe un arrêt de la pluviométrie (de durée 15 h) ou si l'intensité de pluie double.

Les concentrations les plus fortes sont généralement constatées pour les pesticides les plus solubles à moins que des conditions de fort lessivage puissent exister (WAUCHOPE, 1978). Cette appréciation peut être inversée dans le cas des poudres mouillables : HALL en 1974, mesurent les concentrations les plus fortes pour les produits les moins solubles.

Les concentrations sous forme adsorbée peuvent être largement plus importantes que sous forme dissoute (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD et al., 1979). De plus, il est constaté une augmentation du rapport de la concentration sous forme adsorbée sur la concentration en solution avec le temps, du fait de la désorption préférentielle des molécules avec des énergies de liaison plus faibles (BAKER et al., 1978 ; PANTONE et al., 1992).

⇒ Flux et pertes

Même si les concentrations en phase solide peuvent être plus fortes, la phase dissoute serait la forme majoritaire du transfert de pesticide dans l'eau de ruissellement avec plus de 90 % dans la phase liquide, à l'exception des cas où la charge en MES est très élevée (figure 1-17), c'est à dire supérieure à 5 g/L ou dans le cas des pesticides présentant une solubilité faible inférieure à 10 mg/kg ou un K_d supérieur à 100 L/kg (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD et al., 1979 ; BAKER et al., 1978 ; WU et al., 1983 ; LEONARD, 1990 ; MUNOZ, 1992 ; PANTONE et al., 1992 ; SQUILLACE et THURMAN, 1992 ; GOUY, 1993, BROWN et al., 1995 ; NG et al., 1995 ; PANTONE et al., 1996 ; BELAMIE et al., 1997 ; VAN WESENBEECK et al., 2001 ; HUANG et al., 2004b). Ainsi, dans le cas d'un événement intense avec un taux de MES de 50 g/L, SQUILLACE et THURMAN (1992) ont calculé que 50 % de la quantité d'atrazine transférée était sous forme adsorbée (respectivement pour un autre événement avec 10 g/l de MES 10 % en forme adsorbée).

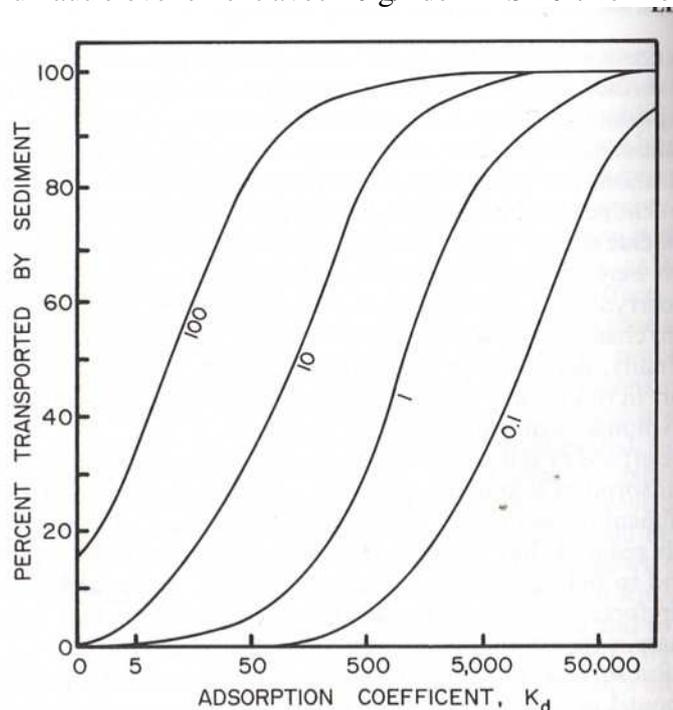


Figure 1-17 : pourcentage de pesticide transporté par les sédiments en fonction du K_d du pesticide et de la concentration en sédiment dans le ruissellement (nombre sur les courbes en gramme par litre) (LEONARD, 1990)

Cependant, la part du flux sous chaque forme en fonction de la solubilité du produit et du taux en MES, est difficilement appréciable en conditions naturelles (BELAMIE et al., 1997), ce qui amène souvent à ne considérer que les pertes en pesticide en phase dissoute.

Globalement pour l'année, les quantités de pesticides exportées à l'échelle de la parcelle sont, dans la plupart des cas inférieures à 5% des quantités appliquées, soit plusieurs centaines de grammes par hectare (WAUCHOPE, 1978 ; ROHDE et al., 1980 ; LEONARD, 1990 ; SQUILLACE et THURMAN, 1992 ; BROWN et al., 1995 ; LENNARTZ et al., 1997 ; VAN WESENBEECK et al., 2001), mais pourraient atteindre dans des conditions extrêmes des simulations de pluie des valeurs de 20 % (LEONARD, 1990 ; PANTONE et al., 1992 ; BELAMIE et al., 1997 ; ZHANG et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003). Les pertes les plus importantes par ruissellement sont mesurées, dans l'ordre, pour les produits appliqués en poudre mouillable, puis pour les pesticides insolubles en émulsion et finalement pour les pesticides solubles appliqués en solution aqueuse et incorporé (WAUCHOPE, 1978).

Les premiers événements, considérés comme catastrophiques par WAUCHOPE (1978) entraînent fréquemment 2 % des quantités appliquées annuellement, soit plus de 60 % des pertes annuelles (BROWN et al., 1995 , LENNARTZ et al., 1997 ; SOUTHWICK et al., 2003), mais elles pourraient atteindre des valeurs de 10 % des quantités annuelles (BAKER et al. 1978 ; BELAMIE et al., 1997). Les pertes en pesticide sont donc majoritairement reliées à quelques événements (SQUILLACE et THURMAN, 1992 ; BROWN et al., 1995 ; LENNARTZ et al., 1997) généralement proches de l'application, mais là aussi, il existe une forte influence de la caractéristique des événements pluvieux, intensité et volume ruisselé (ROHDE et al., 1980) : ainsi une étude (BROWN et al. , 1995) montre que 42 % des pertes peuvent être associées à seulement 11% de ruissellement total ; une seconde étude (LENNARTZ et al., 1997) met en évidence que deux événements spécifiques (120 jours et 167 j après apport) peuvent constituer 82 % des pertes en diuron sur une saison alors qu'ils ne représentaient que 5 % des volumes annuels de pluie. De même, LOUCHART (1999) conclut qu'en milieu méditerranéen :

- les pertes les plus importantes de l'année sont dues au premier événement de forte intensité, à la fois pour la pluie et le ruissellement,
- l'importance des pertes de cet événement est proportionnelle aux intensités de la pluie et de ruissellement et dépend de l'occurrence de l'événement par rapport à la date d'application et du nombre d'événements le précédant,
- les pertes annuelles sont d'autant plus élevées que plusieurs événements intenses se succèdent après la première crue,
- tant qu'il n'y a pas eu d'événement intense et dans la mesure où les pesticides sont toujours présents à la surface du sol, l'intensité de pluie et de ruissellement du premier événement violent est plus importante que le nombre de jours depuis l'application.

Il a été finalement constaté que la localisation du pic d'intensité de la pluie est un facteur à prendre en compte : une pluie déclenchant de façon précoce le ruissellement induira plus de pertes en herbicide qu'une pluie peu intense, même si le volume tombé est le même (ZHANG et al., 1997).

3.3.2.2. Echelle du bassin versant

Il est généralement difficile d'établir des relations entre les résultats des études de ruissellement à l'échelle parcellaire et les observations aux échelles d'espace plus vastes (CAPEL et LARSON, 2001).

En effet, les concentrations diminuent au cours du transport (WAUCHOPE, 1978 ; NG et al., 1995 ; LEONARD, 1990) par :

- dilution par les apports d'eau peu ou pas concentrés en pesticides,
- dépôts des particules adsorbées,
- piégeage, adsorption et absorption par les plantes, les dispositifs enherbés ou le sol,
- pertes en eau par infiltration au cours du transport.

De plus, si un bassin versant est conceptuellement divisé en sous-éléments, chacun donnant une réponse idéale, la réponse à l'exutoire du bassin versant est théoriquement une intégration des réponses individuelles. Mais même dans ce cas, la forme de la courbe des concentrations en fonction du temps à l'exutoire du bassin dépendrait des temps de transfert du ruissellement de chaque élément, du degré de mélange durant le transport et des effets des processus décrits précédemment. Donc considérant la complexité du système ruisselant, il n'est pas surprenant que les valeurs de concentrations au sein d'un événement soient difficiles à interpréter (LEONARD, 1990).

⇒ Evolution des concentrations au sein de l'événement

Il n'existe que peu d'information sur l'évolution des concentrations au sein des événements à l'échelle du bassin versant. Ainsi, l'évolution des concentrations peut presque paraître comme aléatoire avec des facteurs 2-3 entre les échantillons (SMITH et al., 1978 ; LEONARD et al., 1979), mais des tendances logiques seraient toujours observées avec les concentrations les plus élevées au début de l'événement ruisselant (figure 1-18).

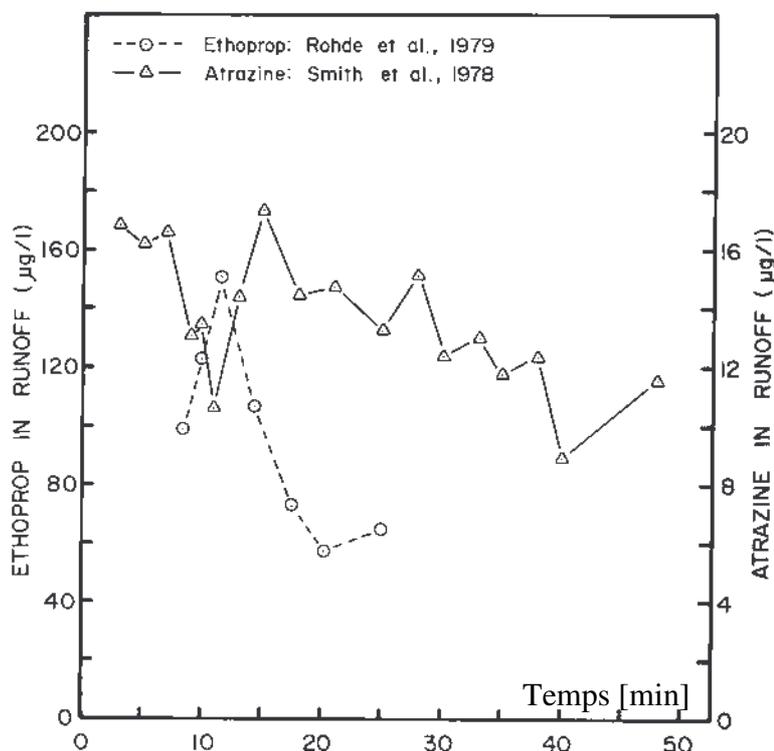


Figure 1-18 : Concentration dans le ruissellement en fonction du temps après le déclenchement du ruissellement à l'échelle d'un bassin versant (LEONARD, 1990)

Cependant, d'autres études montrent qu'il peut exister un décalage entre l'initiation du ruissellement et les concentrations les plus fortes (ROHDE et al., 1979). Les pics de

concentration des différents pesticides peuvent également ne pas avoir lieu en même temps (KREUGER, 1995 ; LEU et al., 2004a ; PHILLIPS et BODE, 2004).

Les concentrations pour certaines matières actives peuvent être bien corrélées avec les concentrations en nutriment, ce qui indiquerait que les pesticides et les nutriments seraient plus facilement transportables durant l'événement pluvieux en raison des interactions moindres qu'ils auraient eues avec la matrice du sol. Les réponses plus lentes de certains pesticides pourraient être liées à leur présence dans la solution du sol à l'intérieur des couches plus profondes, les rendant moins disponibles dès le début de l'événement (KREUGER, 1995).

D'autres études (LEU et al., 2004a ; PHILLIPS et BODE, 2004) montrent que le décalage des pics de concentration avec le débit permettrait d'évaluer la source des produits et de distinguer leur zone d'application (zones imperméables, éloignées de l'exutoire...). Cependant, il n'est pas forcément constaté d'écart entre les pics des concentrations des différentes molécules en raison de transferts très rapides (LEU et al., 2004a).

Les ratios, métabolite principal sur molécule mère, peuvent être également de bons traceurs : en effet, si le ratio est faible à une période de l'événement, cela peut être caractéristique d'un transfert sans qu'il y ait eu dégradation, par exemple, au niveau de zone imperméable (LEU et al., 2004a et b).

⇒ Concentrations moyennes par événement

A l'échelle de l'année, les détections de matières actives sont généralement reliées aux applications, les plus fortes concentrations moyennes par événement viennent classiquement juste après et atteignent couramment quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ (ROHDE et al., 1980 ; WU et al., 1983 ; JAYNES et al., 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MULLER et al., 2002 ; LEU et al., 2004a et b). Le comportement théorique (exponentielle décroissante) est beaucoup plus difficile à observer quand la complexité du système de ruissellement augmente dans le temps et l'espace. Les concentrations moyennes par événement diminuent avec le temps après l'application du pesticide de façon beaucoup plus grossière selon une exponentielle décroissante, voire selon une autre forme qui paraît plus aléatoire (WU et al., 1983) ; d'autres facteurs tels que l'intensité pluvieuse semblent aussi jouer un rôle (NG et CLEGG, 1997 ; JAYNES et al., 1999). La description du comportement à l'échelle de l'année par un modèle bi-comportemental (HILL et SCHAALJE, 1985) peut s'avérer également intéressante, mais à cette échelle, il serait nécessaire de la compléter par l'évolution dans le temps du système de cheminement de l'eau, ce qui reste à développer.

Il est généralement constaté que les concentrations les plus importantes sont reliées aux bassins versant les plus petits (SQUILLACE et THURMAN, 1992) et atteignent rarement plus de $10 \mu\text{g/L}$ (WU et al., 1983) pour toutes les molécules, soit 2 logarithmes de moins que les concentrations parcellaires (quoique certains auteurs parlent plutôt d'un ordre de grandeur de moins par rapport à l'échelle parcellaire (NG et al., 1995).

Par contre, aucun effet d'échelle n'a été observé pour les concentrations en diuron au niveau d'un bassin versant pour lequel la contribution du ruissellement à l'écoulement à l'exutoire est prépondérante (LOUCHART, 1999).

Les concentrations sont généralement plus élevées pour les flux directs (ruissellement en majorité) que pour les flux de base (reliés au mouvement lent de l'eau tel que le ruissellement de subsurface, l'eau de drainage et les écoulements à travers la matrice du sol) en raison notamment du passage des molécules au travers du filtre « sol » (MÜLLER et al., 2002).

L'influence des aménagements anthropiques (fossés, route...), ayant un rôle hydraulique volontaire ou pas, a été clairement observée et démontrée au niveau des

concentrations et des flux de pesticides (ROHDE et al., 1980 ; CARLUER, 1998 ; ANGOUJARD et al., 2001 ; MARGOUM, 2003 ; RAMWELL et al., 2002 ; HUANG et al., 2004a et b). Plus de 86 % de pertes ont été ainsi mesurées dans un fossé, la lixiviation et l'adsorption des pesticides sur la végétation et la matière organique étant les processus majeurs en jeu (ROHDE et al., 1980). D'une autre façon, les zones imperméables de type route bitumée sont des lieux où les opportunités de sorption/dégradation sont minimales (mais pas totalement nulles, notamment dans le cas où le Koc de la molécule est élevé selon RAMWELL et al., 2002) et les transferts extrêmement rapides (ANGOUJARD et al., 2001 ; HUANG et al., 2004 a et b).

⇒ Flux et pertes

Pour la plupart des études réalisés (généralement des herbicides tels qu'atrazine, simazine, metolachlor), les pertes annuelles à l'échelle des bassins versants sont extrêmement variables mais restent souvent inférieures à 4 % des quantités appliquées (LEONARD et al. 1979 ; WU et al., 1983 ; LEONARD, 1990 ; SQUILLACE et THURMAN, 1992 ; KREUGER, 1995 ; NG et al., 1995 ; GARMOUMA et al., 1997 ; NG et CLEGG, 1997 ; JAYNES et al., 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MÜLLER et al., 2002 ; LEU et al., 2004a) soit des valeurs de quelques centaines de gramme par km² de surface de bassin versant par an (ROHDE et al., 1980 ; JAYNES et al., 1999 ; MÜLLER et al., 2003). Les pertes sont mêmes inférieures à 0,5% pour le diuron et la simazine au niveau d'un bassin versant où le ruissellement est intense et sa contribution à l'exutoire est prépondérante (LOUCHART, 1999).

La majorité des pertes annuelles de pesticide (plus de 65%, 70% et 90% selon, respectivement, NG et CLEGG, 1997 ; MÜLLER et al., 2003 et SQUILLACE et THURMAN, 1992) est associée au transfert par ruissellement de surface, mais il est difficile de généraliser car la contribution des différents processus aux écoulements globaux n'est pas forcément connus.

La part des pertes issues de pollution ponctuelle et diffuse est très difficilement appréciable sur tous les bassins versants (MÜLLER et al., 2002). Une étude de LEU en 2004 (LEU et al., 2004a) montre que sur le bassin versant suivi, 80 % des pertes proviennent de pollutions diffuses, mais que le pic de concentration est généré par une pollution ponctuelle. Au contraire sur d'autres bassins versants (FRANK et al, 1982 ; MÜLLER et al., 2002), la part des pollutions ponctuelles atteint près de 80 % des pertes totales. L'évaluation des proportions de chaque type de pollution est donc à mener au cas par cas.

Dans les climats avec des épisodes pluvieux peu intenses, les pertes en pesticide pourraient classiquement diminuer d'un événement à l'autre (MATHIESSEN et al., 1992) et être localisées dans les mois suivant les applications (CLARK et GOOLSBY, 2000 ; LEU et al., 2004a). Mais, dans le cas de bassins versants avec des événements ponctuels intenses possibles (climat méditerranéen par exemple) et même si les applications d'une molécule sont proches dans le temps, les pertes ne sont pas forcément décroissantes d'un événement à l'autre à l'échelle de l'année (LOUCHART, 1999). D'autres facteurs, notamment météorologiques (intensité) interviendraient sur la distribution des pertes annuelles, mais peu d'études essayent de distinguer la part des différents facteurs. Ainsi, les influences des facteurs tels que la variabilité spatiale et temporelle des apports sont très peu analysées.

3.3.2.3. Transposition d'échelle des pertes

La transposition théorique des pertes parcellaires aux pertes à l'échelle du bassin versant serait plus aisée que dans le cas des concentrations, notamment au niveau des petits bassins versants inférieurs à 100 km². En effet, il existerait, par exemple dans le cas de

l'atrazine, une relative invariance des pertes annuelles de pesticide exprimées en pourcentage d'utilisation annuelle de celui-ci (CAPEL et LARSON, 2001).

Cependant, les influences variables de l'étendue du ruissellement (causée par les caractéristiques individuelles de chaque bassin versant) et de la météorologie sont surimposées à la relative invariance des pourcentages de pertes d'une molécule. Ainsi, la variabilité des pertes est forte pour un même bassin versant selon les années (par exemple de 0,8 à 14 % de pertes selon CAPEL et LARSON, 2001), la météorologie (volume et intensité pluvieux) étant le facteur prépondérant influençant cette variabilité interannuelle. Du fait de la localisation « ponctuelle » des événements pluvieux et une certaine intégration de ceux-ci à partir d'une certaine échelle, la fluctuation interannuelle des pertes d'une matière active est plus faible lorsque la taille du bassin augmente (CAPEL et LARSON, 2001).

L'extrapolation de données parcellaires pourrait être alors théoriquement envisageable pour déterminer un pourcentage de perte de base à l'exutoire d'un bassin versant (les fluctuations interannuelles seraient autour de cette valeur), si les deux échelles possèdent les mêmes régimes hydrologiques. Le problème est que les deux échelle d'espace n'ont qu'extrêmement rarement des régimes hydrologiques équivalents et même quand elles sont emboîtées.

3.3.2.4. Représentation conceptuelle du ruissellement, propagation et transport des pesticides

3 types de processus sont générateurs de ruissellement (figure 1-19) :

- le dépassement de l'infiltrabilité locale du sol par l'intensité des apports d'eau,
- la saturation du sol,
- l'exfiltration.

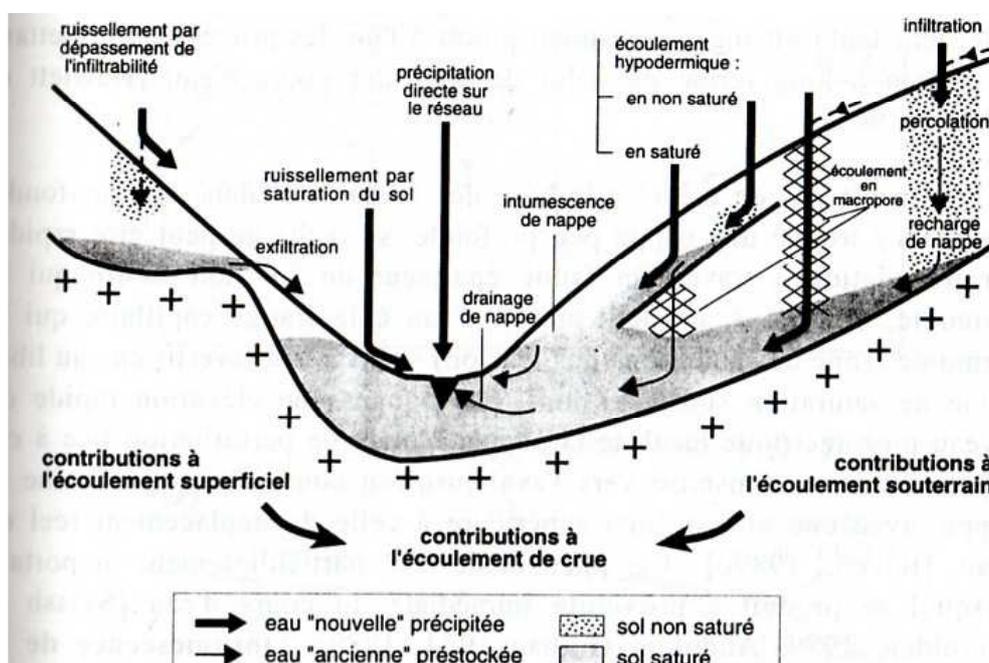


Figure 1-19 : Processus impliqués dans la genèse des débits de crue (AMBROISE, 1999)

La représentation du transport des pesticides par ruissellement nécessite dans un premier temps de connaître le partage infiltration-ruissellement à partir de la pluie qui arrive au sol. Une fonction de production définit la part de la pluie brute qui s'infiltré et la part qui ruisselle, appelée pluie nette. Une fonction de transfert permet alors l'acheminement de l'eau de ruissellement et de ses particules à l'exutoire de l'unité hydrologique.

Ainsi le ruissellement peut être représenté de façon directe (type SCS Curve Number equation) pour un pas de temps de la journée ou de l'événement pluvieux. Il peut être également évalué indirectement à partir du calcul de l'infiltration (loi de Darcy plus ou moins simplifiée tel que les représentations de Green et Ampt, et de Philip, approches empiriques de Horton et de Holtan).

Ces approches décrivent plutôt une génération du ruissellement par dépassement de l'infiltrabilité locale du sol ou par saturation du sol. Le ruissellement à l'exutoire d'un système spatial tel qu'un bassin versant peut également être créée, du moins en partie, par un écoulement de subsurface ou exfiltration (figure 1-19). Le transfert d'eau par ce type de phénomène étant beaucoup plus lent et les voies de transfert étant totalement différentes de celles de autres processus de ruissellement, il est fondamental de distinguer la contribution de chaque type de ruissellement au niveau de l'écoulement global (MÜLLER et al., 2002).

Les représentations décrites précédemment permettent de calculer la quantité d'eau en excès qui s'accumule, en fonction du temps, à la surface du sol. Si la topographie le permet, cette eau peut s'écouler, entraînant avec elles les pesticides et autres particules. La représentation de la propagation du ruissellement peut notamment se faire en utilisant la méthode de l'hydrogramme unitaire (WALLACH, 1991) ou de façon non linéaire (onde cinématique pour la propagation de l'eau/équation de convection pour les pesticides mobilisés). Au niveau de ces deux approches, le transport se limite généralement à la phase dissoute.

Les processus physiques et chimiques possibles au cours du transfert de l'eau de ruissellement (adsorption, dégradation, dépôt des particules avec pesticides adsorbés, re-infiltration...) et notamment le partage liquide/solide au cours du transport sont difficilement mesurables, peu connus et donc mal pris en compte (même dans les modèles utilisant le coefficient d'enrichissement pour le cas du partage liquide/solide). Il est à noter cependant que les processus de flux rapides tels que le ruissellement réduiraient drastiquement le temps disponible pour des réactions tels que la sorption ou la dégradation et pourraient amener à des transferts directs de pesticide du sol vers les eaux de surface (MÜLLER et al., 2002).

3.3.3 *Facteurs en jeu dans le transfert de pesticide*

Le transfert des pesticides notamment vers les eaux de surface dépend de nombreux facteurs qui ont été clairement mis en évidence à l'échelle parcellaire (WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD et al., 1979 ; LEONARD, 1990 ; PANTONE et al., 1992 ; CESSNA et al., 1994 ; NG et CLEGG, 1997).

Les facteurs liés au milieu favorisant les transferts sont notamment :

- ◆ Au niveau climatique :
 - le délai entre la première pluie ruisselante et l'application,
 - l'intensité de pluie,
 - la durée de pluie,
 - le temps de déclenchement du ruissellement,
 - la température de l'eau (BAILEY et al., 1974).
- ◆ Au niveau du sol :
 - la texture et le contenu en matière organique,
 - la compaction du sol et les possibilités de battance,
 - le contenu en eau,
 - la topographie,
 - le degré d'agrégation et de stabilité.

◆ Au niveau des pratiques et aménagement:

- Les pratiques de contrôle de l'érosion,
- la fréquence d'application,
- les zones tampons végétalisées,
- la couverture du sol (les sols nus sont, par exemple, favorables au ruissellement) et la gestion des résidus,
- le travail du sol (BAKER et al., 1978).

Les facteurs liés à la molécule favorisant les transferts sont notamment :

- Les propriétés de sorption (plus la substance active est retenue et donc moins elle présente de risque notamment pour les eaux profondes ; par contre si l'érosion est forte, alors le risque est fort pour les eaux de surface),
- la solubilité (moins elle est élevée, moins le produit est entraîné par l'eau ; cependant au vu des quantités d'eau mise en jeu, la solubilité maximale n'est jamais atteinte, ce n'est donc qu'un facteur aggravant),
- la nature polaire ou ionique,
- la persistance,
- le type de formulation de la spécialité commerciale. Selon LEONARD, 1990, l'entraînement par ruissellement des poudres mouillables est deux à cinq fois supérieur à l'entraînement des autres formulations ; au contraire en secteur viticole sont utilisés des herbicides racinaires contenant de l'huile qui seraient stabilisés dans la couche superficielle du sol, ce qui limiterait les transferts verticaux (SEVERIN, 2002),
- le taux d'application,
- le type d'application et la localisation spatiale.

Cependant, les effets des facteurs liés à la nature de la substance se combinent de manière complexe et non univoque, et il est difficile de prévoir les conséquences d'un changement de l'un d'eux. Il apparaît d'ailleurs extrêmement difficile de se baser exclusivement sur les caractéristiques chimiques et environnementales d'un pesticide pour évaluer ses capacités de ruissellement et prévoir sa présence et sa concentration dans un milieu aussi complexe qu'un bassin versant (LARSON et al., 1995).

Les facteurs les plus déterminants et dont l'influence est la plus immédiatement perçue seraient liés au milieu (CALVET et CHARNAY, 2002). Ainsi il serait possible d'établir, à partir des caractéristiques physiques du bassin versant (pente, pourcentage de surface de sol avec un type de sol...), une valeur de base pour les pertes annuelles exprimées en pourcentage de matières utilisées, la météorologie déterminant le degré de variabilité interannuelle autour de la valeur de base (CAPEL et LARSON, 2001).

Finalement, il apparaît que le fonctionnement hydrologique du bassin versant et les facteurs tels que la proximité des cultures au réseau, la nature du réseau (aménagements anthropiques) pourraient avoir plus d'importance que les autres paramètres pour expliquer les transferts de produits phytosanitaires (WU et al, 1983 ; CARLUER, 1998 ; DOMANGE, 2001).

3.4 Phénomènes et processus en jeu dans le transfert des pesticides vers les eaux - Conséquences au niveau des études sur le transport de pesticides

Le sol constitue une « plaque tournante » de la dispersion des produits phytosanitaires dans l'environnement (LANDREAU et al., 1999 ; CALVET et CHARNEY, 2002). En effet, il se comporte comme un filtre actif (lieu de dégradation biotique ou abiotique) et comme un filtre sélectif (rétenion de certaines substances). La compréhension et la limitation de la dispersion passeraient donc prioritairement par l'étude et la protection du système sol.

Cependant, les informations obtenues au niveau d'un système spécifique sont liées à une molécule et à un contexte agro-pédo-climatique donné. Toute généralisation sur le devenir de substances dans un milieu hétérogène (au niveau pédologique mais aussi cultural, des pratiques phytosanitaires...) et intégrateur, tel que peut l'être un bassin versant à partir de données réglementaires ou bibliographiques est donc extrêmement difficile, voire impossible actuellement. L'acquisition de données in situ paraît donc indispensable dans ce cas là.

De plus, la description des processus (au niveau de la dispersion du pesticide dans le système sol notamment) et le formalisme mathématique associé présenté précédemment doivent forcément être reliés à une échelle d'espace, généralement petite et homogène (réacteur ou placette homogène). Il apparaît difficile d'utiliser ainsi ces représentations au niveau d'un bassin versant.

A l'échelle du bassin versant, les concentrations et flux sont souvent rapportés sans que les facteurs et processus en jeu soient clairement mis en valeur pour permettre des transpositions. Les facteurs prépondérants généralement avancés seraient la quantité apportée (MÜLLER et al., 2002), le type de sol, l'utilisation du sol et les caractéristiques physico-chimique des molécules. Elles passeraient cependant au second plan face à des expositions à des conditions climatiques variées après des dates d'application différentes. Ainsi, des essais de prévision se basant sur le profil environnemental d'une molécule ont été menés sans résultat probant (LARSON et al., 1995) alors que d'autres études avancent que les paramètres à prendre en compte sont plutôt ceux influençant l'intensité du ruissellement sur les parcelles et la connectivité entre celles-ci et le réseau hydrographique (LEU et al., 2004a et b).

Ce désaccord peut être expliqué par la complexité de ce type de système et notamment l'interaction de tous les facteurs étudiés à l'échelle parcellaire.

Il apparaît alors important de :

travailler à l'échelle parcellaire pour identifier les processus et l'influence des facteurs (LEU et al., 2004a),

travailler à différentes échelles emboîtées en parallèle (NG et al., 1995 ; LEU et al., 2004a). En effet, il n'existe que peu d'étude sur des surfaces de bassin versant inférieures à 10 km² et avec deux échelles emboîtées,

travailler sur les différents types de processus contribuant à l'écoulement à l'exutoire et leur évolution temporelle (NG et CLEGG, 1997 ; MÜLLER et al., 2002) car les pesticides sont transportés selon des voies différentes et présentent donc des temps de transfert différents associés à des phénomènes physico-chimique variables,

travailler à l'échelle de temps de l'événement pluvieux (peu d'étude à l'échelle du bassin versant) pour approcher les pertes avec le minimum d'erreur compte tenu de la dynamique des transferts à cette échelle, pour appréhender les variations des concentrations et le facteur retard (WILLIAMS et al., 1991) et pour discerner des comportements différents et les processus associés (en utilisant des prélèvements continus et des analyses les plus complètes possibles),

travailler sur le long terme pour étudier les évolutions des caractéristiques, des disponibilités, des voies de circulation...,

travailler avec des pesticides aux caractéristiques variées (autre qu'herbicide) et des apports spatiaux et temporels variés.

4 Méthodes d'étude des transferts de pesticide vers les eaux

Les études du comportement des produits phytosanitaires in situ et plus spécifiquement via le vecteur eau ne peuvent être menées que grâce à une large pluridisciplinarité intégrant la chimie d'analyse des traces, la chimie de l'atmosphère, la physiologie des plantes, la microbiologie des sols, la physico-chimie des transferts d'eau et de matières actives dans le sol et sur le sol, l'hydrologie et l'agronomie (RAVANEL et TISSUT, 2002), d'où la difficulté de telles études.

Les deux approches complémentaires pour décrire le devenir et le transfert des pesticides vers les eaux sont l'observation de la présence et de la distribution des substances et de leurs métabolites dans les milieux et la prévision ou la simulation de cette présence et distribution par modélisation numérique.

La collecte de données in situ sur les transferts de pesticide est une démarche coûteuse en argent et en temps (LEONARD, 1990), et l'expérimentation en laboratoire reste encore la base fondamentale de toute compréhension des mécanismes et des facteurs en jeu et est le préalable à toute formalisation mathématique des phénomènes. La modélisation des observations en conditions contrôlées (laboratoire) est généralement facilitée (les modèles peuvent être alors utilisés comme modèle de recherche). Le passage aux observations réalisées in situ, dans des milieux multi-facteurs et hétérogènes, est par contre beaucoup plus problématique (GOUY, 1993 ; CALVET et CHARNAY, 2002).

L'acquisition de données expérimentales reste dans tous les cas fondamentale car elle constitue la base du calage et de la validation d'une modélisation au niveau d'un milieu spécifique (WU et al., 1983). La prévision ne pourra intervenir que dans un second temps après ces phases.

4.1 Observation – Suivi in situ

Le devenir des substances phytosanitaires dans les sols peut être appréhendé par deux types d'observations obtenues séparément ou simultanément (CALVET et CHARNAY, 2002) :

- au niveau des quantités présentes dans un compartiment donné et leur évolution temporelle (possibilité de détermination de cinétiques de dissipation),
- au niveau de la distribution des molécules et de leurs métabolites dans le profil pédologique (quantités totales extractibles)

Au niveau de l'étude des flux ruisselants, WAUCHOPE (1978) classe les expériences en trois catégories :

- les mesures quantitatives saisonnières ou à long terme à l'exutoire de parcelles ou de bassins versants,
- les études de courte durée avec les mesures de concentration seulement,
- les simulations de situation de pluie

Un suivi à petite échelle au moyen d'un simulateur de pluie peut être intéressant, car il fournit des estimations raisonnables des concentrations pour les échelles d'espace légèrement plus grandes. Par contre, les pertes sont surestimées (facteur deux au maximum selon WAUCHOPE, 1978) et les réponses hydrologiques plus rapides et complètes.

L'acquisition de ces données expérimentales peut être réalisée par différents moyens :

- échantillonnage de sol,
- échantillonnage de la solution du sol ou des eaux drainées,
- échantillonnage de l'eau ruisselante et évaluation des quantités transportées par ruissellement à différentes échelles d'espace (exutoires parcelles/BV),
- échantillonnage de sources, nappes...

Il est toujours nécessaire de suivre la substance elle-même sans passer par l'intermédiaire d'un traceur. En effet, la variabilité de la mobilité des pesticides ne peut s'expliquer par la mobilité d'un traceur à cause des phénomènes d'adsorption notamment (LENNARTZ, 1999). En revanche, un traceur peut aider à comprendre le cheminement de l'eau dans le sol.

4.2 La modélisation

Cette partie n'a pas l'objectif de faire la liste de tous les modèles de transfert de pesticide disponible mais d'attirer l'attention sur la difficulté de mener scrupuleusement une modélisation et donc, dans ce cas, sur la nécessité d'associer cette démarche de modélisation de qualité avec l'acquisition de données de qualité.

4.2.1 Principe - Etat actuel

Les modèles numériques sont des constructions mathématiques qui permettent de décrire toute ou une partie des processus intervenant dans le devenir des substances apportées au sol. Ils permettent également de prédire ou de simuler des résultats attendus sous différents scénarios (LEONARD, 1990). Ils peuvent être utilisés comme outil de recherche ou comme outil de prévision des transferts.

Le contenu phénoménologique de ces modèles est schématiquement semblable. Ils sont tous basés sur le couplage entre des phénomènes de transport en phase liquide ou gazeuse et des échanges avec des sources et des puits résultant des phénomènes de rétention, d'absorption par la plante et des transformations biologiques et chimiques.

Les principaux modèles de simulation du mouvement des pesticides par le ruissellement au niveau des échelles de la parcelle et du bassin versant consistent en un assemblage de représentations des processus de mobilisation et de transport (Tableau 1-1).

Acronyme	MOBILISATION		TRANSPORT	
	Sorption Désorption	Transfert des pesticides	Infiltration Ruissellement	Transport de l'eau et des pesticides
ACTMO	linéaire	<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - équilibre : $C_w = \alpha C_s$ 	Holtan	<ul style="list-style-type: none"> - onde cinématique † - équilibre des phases
CPM	linéaire		<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - équilibre : $C_w = \alpha C_s$ 	
CREAMS SWAM	linéaire	<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - ratio extraction 	SCS CN ou Green et Ampt	<ul style="list-style-type: none"> - onde cinématique † - enrichissement - équilibre des phases - onde cinématique ‡ - convection - équilibre des phases - onde cinématique † - enrichissement - équilibre des phases - onde cinématique ‡ - équilibre des phases
HSPF ARM	linéaire ou Freundlich	<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - équilibre : $C_w = \alpha C_s$ 	Philip	
Opus	linéaire ou 1 ^{er} ordre	<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - ratio extraction 	SCS CN ou Green et Ampt	
PLIERS	linéaire ou Freundlich	<ul style="list-style-type: none"> - 1 réacteur mélange - ratio extraction 	Holtan	
PRM	linéaire	ratio extraction proportionnel à $\frac{Q}{P}$	SCS CN	-
WASCH	-	ratio extraction	fonction de rétention	-

† : Manning

‡ : Chezy

Tableau 1-1 : représentations des processus de mobilisation et de transport des pesticides pour les principaux modèles de screening et de gestion à l'échelle de la parcelle au bassin versant (LOUCHART, 1999)

Les modèles numériques, qui permettent de simuler le mouvement et la dégradation des produits phytosanitaires dans la zone insaturée du sol (PESTAN, PRZM, GLEAMS, CMLS, LEACHMP, RZWQM...) font appel aux principales caractéristiques du comportement des produits (demi-vie, coefficient de partage carbone organique/eau, constante de Henry, type d'application...), et les caractéristiques du milieu (propriétés physiques et chimiques du sol, du climat...) comme paramètres d'entrée.

4.2.2 Précautions préalables et problèmes dans la modélisation

4.2.2.1. Cas général

Bien sûr, les modèles peuvent être similaires en structure mais tous différents, chacun reflétant les concepts du modélisateur au niveau des processus, des simplifications employées, des méthodes de représentation et de programmation et de l'usage visé. Ils varient en outre en résolution temporelle et spatiale. En effet, bien que les processus soient les mêmes, la sensibilité des processus varie selon l'échelle. Donc, l'utilisateur doit considérer le champ d'application d'un modèle et doit sélectionner un modèle approprié pour son application particulière : but du modèle, donnée requise, donnée disponible, facilité d'estimation des paramètres, utilisation, coût de simulation (LEONARD, 1990).

AMBROISE (1999) liste les problèmes à résoudre pour parvenir à des modèles qui soient vraiment à la fois fondés scientifiquement et opérationnels : couplages entre modèles, erreurs liées à la structure du modèle (limites théoriques, simplification théoriques, approximations numériques, discrétisations temporelle et spatiale), disponibilité des données conséquence de problèmes métrologiques (accessibilité, domaine de validité, échelle de mesure) et de problèmes méthodologiques (échantillonnage, mesures indirectes) et adéquation des données (hétérogénéité spatiale).

Les simulations peuvent être alors comparées avec des données réelles. Un retour peut être effectué sur les paramètres d'entrée (phase de calage) pour ajuster les sorties du modèle avec les données constatées sur une période de temps.

La phase de validation peut alors intervenir en gardant les valeurs des paramètres fixes avec une nouvelle comparaison des données simulées et des données mesurées sur une nouvelle période de temps, ce qui permet d'évaluer les performances du modèle et ces capacités à effectuer une bonne prévision.

L'utilisation d'un modèle pour simuler le comportement d'un produit quelconque dans différentes conditions pédo-climatiques exige également qu'une étude de sensibilité ait été faite pour hiérarchiser les principaux facteurs susceptibles d'intervenir et pour évaluer les risques d'erreur.

Ces phases préalables et fondamentales à toute modélisation numérique convenable montrent l'importance des données mesurées. En effet, il est facile de caler les paramètres du modèle (d'autant plus si celui-ci en possède beaucoup) pour « coller » aux données d'entrée, sans que les valeurs données aux paramètres d'entrée soient justifiées et réalistes, et particulièrement quand les données d'entrée ne sont pas associées à des valeurs d'erreurs (voir § 5).

4.2.2.2. cas de la modélisation des transferts de pesticide

Les données primaires sont définies comme les propriétés basiques physiques, chimiques et environnementales déterminés soit au champ, soit au laboratoire (coefficient d'adsorption, demi-vie...), soit estimées à partir de la bibliographie et qui sont soit directement introduites dans le modèle, soit utilisées pour dériver des paramètres d'entrée pour le modèle (DUBUS et al., 2003). **Or, il existe une incertitude indéniable sur ces données primaires** (GOUY, 1993 ; BELAMIE et al., 1997), **notamment à cause d'une extrême variabilité spatiale et temporelle de ces paramètres et des procédures d'échantillonnage** (DUBUS et al., 2003).

Si des paramètres d'entrée ne sont pas directement disponibles, il est possible de les dériver à partir de données primaires ou d'utiliser une procédure qui utilise une information limitée (fonctions de pédo-transfert, données référencées spatialement...). Ces deux méthodes rajoutent forcément finalement de l'incertitude dans le modèle, incertitude dépendante de la sensibilité de celui-ci (DUBUS et al., 2003).

D'autres origines d'incertitude peuvent être répertoriées : l'incapacité du modèle à décrire des observations expérimentales, une mauvaise sélection du modèle, la subjectivité du modélisateur, l'usage inadéquate des concepts utilisés par le modèle, les imprécisions linguistiques et la calibration du modèle (DUBUS et al., 2003).

Certains auteurs jugent que les modèles de prédiction du transfert de pesticide par ruissellement manquent généralement de validation (MATTHIESSEN et al., 1992 ; VAN WESENBEECK et al., 2001) et particulièrement à l'échelle du bassin versant. Les modèles développés à l'échelle parcellaire donnent généralement des résultats convenables à cette échelle mais leurs résultats ne peuvent pas bien sûr être extrapolés aux échelles plus importantes (MATTHIESSEN et al., 1992).

De plus, ces modèles utilisent généralement des données bibliographiques conventionnelles pour caractériser la mobilité et le persistance des produits. Or il est constaté des différences importantes entre ces valeurs mesurées en conditions contrôlées et les valeurs mesurées in situ (GOUY, 1993 ; BELAMIE et al., 1997).

Au niveau de l'étude de sensibilité, ces modèles sont souvent sensibles aux paramètres d'adsorption et de dégradation. Ainsi avec le modèle PRZM, une incertitude de 15 % sur la

constante de dégradation et de 24 % sur le coefficient de partage peut générer une erreur de 100 % sur les quantités d'aldicarbe atteignant la nappe phréatique au bout de 3 ans (VILLENEUVE et al., 1988).

Mais actuellement, les modèles existants sont insuffisants pour décrire avec précision le devenir des produits phytosanitaires (BELAMIE et al., 1997). Aucun modèle n'a encore été développé qui puisse montrer des prédictions exactes de ruissellement de pesticide sur une base absolue, c'est-à-dire prédire les concentrations dans le ruissellement, régulièrement et à quelques pour-cent près (LEONARD, 1990). Donc, en application de modèle, les décisions doivent être prises en comparaisons relatives plus qu'en nombres absolus. L'utilisateur de modèle doit se souvenir que les modèles sont des approximations et des simplifications de la réalité et qu'il est nécessaire de prendre les décisions avec de la critique et du recul. **Associer des simulations avec des incertitudes et des intervalles de confiance est probablement la direction nécessaire à la modélisation du futur** (AMBROISE, 1999 ; DUBUS et al., 2003).

4.3 Conclusions

L'expérimentation en laboratoire reste encore la base fondamentale de toute compréhension des mécanismes et des facteurs en jeu et le préalable à toute formalisation mathématique des phénomènes. La modélisation des observations en conditions contrôlées (laboratoire) est généralement plus aisée, il n'est pas forcément nécessaire de solliciter les compétences pluridisciplinaires.

Le passage aux observations réalisées in situ, dans un milieu multi-facteurs et hétérogène, est par contre beaucoup plus problématique (GOUY, 1993) et particulièrement quand les échelles d'espace augmentent. Par exemple pour comprendre le fonctionnement d'une échelle d'espace intégrative comme le bassin versant qui globalise les résultats et fait perdre des informations phénoménologiques, il est nécessaire de négliger certains phénomènes et de les hiérarchiser. L'interdisciplinarité apparaît alors comme essentielle mais il est souvent difficile de réunir les compétences et de dissocier tous les phénomènes. Les suivis in situ sur de longues durées sont finalement fondamentaux pour prendre en compte les hétérogénéités temporelles (facteurs climatiques).

Ce n'est que dans ces conditions qu'il sera possible de pouvoir valider les pondérations des phénomènes pris en compte lors de l'élaboration des modèles (BARRIUSO et al., 1996 ; VOLTZ et al., 1996).

La modélisation pouvant être la base de décision importante, il apparaît fondamental de réaliser des phases convenables de calage et de validation à partir de données dont les erreurs sont évaluées. La priorité est ainsi donnée à l'estimation de la magnitude de l'incertitude globale et à la connaissance des contributions des sources individuelles d'incertitude sur l'incertitude globale (DUBUS et al., 2003).

La qualité des données acquises in situ paraît donc fondamentale pour le développement des connaissances et la hiérarchisation des processus.

5 Métrologie - qualité, biais, incertitude

5.1 Introduction

En fonction des buts et des conditions de l'étude sur le terrain, un ensemble spécifique d'instrument de mesure sera préférentiellement employé pour obtenir l'accès direct à une partie des données nécessaires. Cependant, quel que soit le type d'instrument utilisé, ces dispositifs introduisent toujours plusieurs types d'erreurs et d'incertitude dans la mesure de données.

Ainsi, les bonnes bases pour permettre d'analyser des données in situ, de développer des théories au niveau des transferts de pesticide et de valider des modèles de transfert de pesticide (DUBUS et al., 2002) sont logiquement des données in situ de qualité, c'est-à-dire, dans notre contexte, des données pour lesquelles des erreurs sont contrôlées (connues et limitées ou corrigées).

Même si la simulation probabiliste est le futur probable de la modélisation (LASKOWSKI et al, 1995), la connaissance des sources et de l'importance de l'incertitude et de l'erreur reste essentielle pour que le décideur puisse évaluer dans quelle mesure des avis peuvent être pris à partir des résultats de la modélisation (DUBUS et al., 2003).

Nous nous proposons dans un premier temps de définir un certain nombre de termes qui concernent la mesure et qui ne sont pas spécifiques aux pesticides.

5.2 Définitions

5.2.1 *Mesure d'une grandeur*

La mesure (ou plus précisément « mesurage » pour un « ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur ») se fait à l'aide d'un outil ou d'un appareil qui donne un nombre. De nombreux termes différents sont employés pour décrire le matériel qui est utilisé pour les mesurages. Ce vocabulaire définit seulement une sélection de termes préférentiels; la liste suivante, plus complète, est donnée dans un ordre approximatif de complexité croissante (tableau 1-2). Ces termes ne s'excluent pas mutuellement.

élément
composant
partie
transducteur de mesure
dispositif de mesure
matériau de référence
mesure matérialisée
- instrument de mesure
- appareil de mesure
appareillage
équipement
chaîne de mesure
système de mesure
installation de mesure

Tableau 1-2 : termes relatifs aux instruments de mesure

La mesure peut se faire par comparaison (pour mesurer les longueurs, il est possible de comparer la dimension de l'objet avec celles d'un objet de référence, comme une règle graduée). Cette comparaison peut faire intervenir un dispositif modifiant l'intensité du phénomène, comme par exemple un effet de levier dans les balances à fléau pour mesurer la masse. La mesure peut transformer un phénomène physique en un autre plus facilement mesurable ; l'intensité du phénomène à mesurer doit être reliée au phénomène mesuré de manière non ambiguë.

5.2.2 *Étalonnage et calibration d'un appareil*

L'**étalonnage** est l'opération qui consiste à régler l'appareil de mesure de sorte que la valeur soit conforme à l'étalon international. L'étalonnage consiste à mesurer un ou plusieurs phénomènes ou objets de référence, appelés **étalons**. Le nombre d'objet dépend de la loi reliant les intensités du phénomène physique à mesurer et de celui réellement mesuré (loi linéaire, affine, quadratique...).

La **calibration** est un étalonnage simplifié qui consiste à passer un objet de référence ; cette opération est faite lorsque l'on ne s'intéresse pas à la valeur dans l'absolu, mais que l'on veut simplement vérifier que l'objet mesuré a des propriétés proches de l'objet de référence.

5.2.3 *Résultats de mesure*

La valeur vraie d'un « mesurande » (quantité particulière sujet à une mesure ; ISO, 1993) ne peut jamais être connue, elle peut seulement être approchée. C'est particulièrement vrai pour la mesure d'une quantité de substance. La confiance que l'on peut accorder à un résultat analytique ne peut être évaluée que si on lui associe une estimation de l'étendue des valeurs dans laquelle se situe la vraie valeur de la grandeur mesurée. C'est l'incertitude sur la mesure. L'incertitude de mesure a été formellement définie comme "le paramètre, lié au

résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande" (ISO, 1995) ou officieusement comme « l'intervalle autour du résultat d'une mesure qui contient la valeur vraie avec une probabilité élevée » (THOMPSON et RAMSEY, 1995). Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats des séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

L'erreur sur une donnée est définie comme le "résultat d'une mesure moins la valeur vraie du mesurande" (ISO, 1993) et contient une composante aléatoire et systématique.

Le biais de la méthode (ou erreur systématique totale quand on se réfère à une mesure) est alors spécifiquement "la différence entre l'espérance du résultat d'essai et une valeur de référence admise" (ISO, 2000). Dans la pratique, cette espérance est estimée comme la moyenne d'un grand nombre de mesures et est essentiellement systématique (RAMSEY, 1998). Ce biais affecte toutes les observations d'une façon identique (par exemple les données sur la concentration d'un pesticide spécifique subiront toujours le même processus d'adsorption sur les parois d'un récipient en verre), mais pas inévitablement d'une façon égale (dans notre exemple, l'intensité d'adsorption dépendra notamment des caractéristiques du pesticide), produisant des résultats plus élevés (par exemple dans le cas d'une concentration en produit) ou plus généralement, dans le cas des appareils de mesure, inférieurs à la valeur réelle (par exemple adsorption sur des tubes de prélèvement, dégradation dans des flacons de prélèvement, pertes lors du passage à travers les parois d'une céramique, etc.). Le biais est donné par une valeur fixe (généralement un pourcentage de la donnée réelle).

Nous attirons l'attention sur la différence entre la notion d'« incertitude » et de « biais » qui porte sur une série de mesurage et donc globalement sur une méthode de mesure (la distribution de probabilité des résultats de mesurages en pointillé sur la figure 1-20) et la notion d'« erreur » qui porte sur un seul résultat de mesurage (représenté par une étoile sur la figure 1-20). Nous associerons ainsi plutôt, par la suite, l'incertitude et le biais à la méthode de mesure et l'erreur à une mesure.

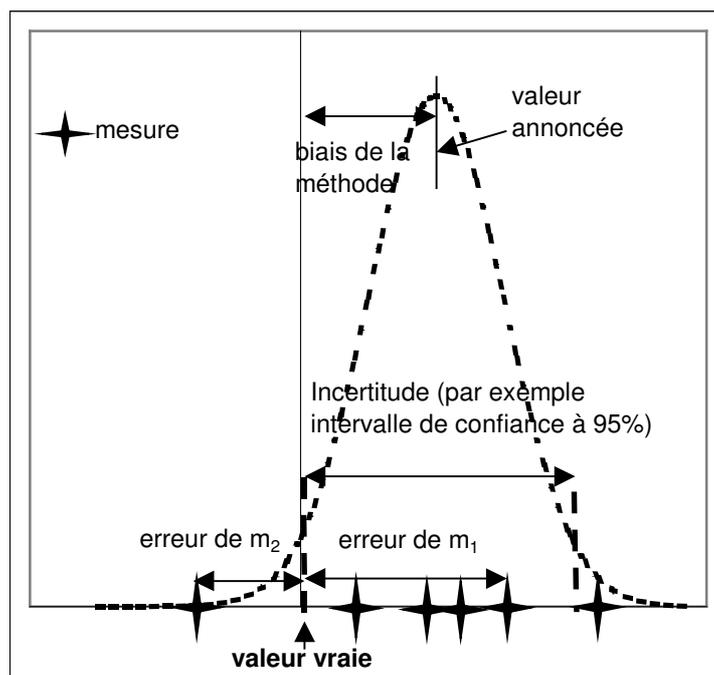


Figure 1-20 : Mesurandes, distribution de probabilité du mesurande et définition du biais et de l'incertitude, m_i = mesure numéro i

5.2.4 *Erreur de mesure*

L'erreur de mesure est influencée par 3 facteurs :

- la précision de la méthode de mesure Δ_1 (*resolution* en anglais),
- la dispersion statistique de la méthode de mesure (ou fidélité de la méthode) Δ_2 (*precision* en anglais),
- l'erreur systématique de la méthode de mesure (ou justesse de la méthode) Δ_3 (*accuracy* en anglais).

l'erreur totale pourrait alors être : $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$

Si l'on fait la comparaison avec des flèches que l'on tire sur une cible (figure 1-21) :

- la précision de mesure (*resolution*) désigne la taille de la pointe de la flèche ;
- la dispersion statistique (*precision*) désigne le fait que les flèches sont proches les unes des autres, ou bien au contraire éparpillées sur la cible ;
- l'erreur systématique (*accuracy*) indique si les flèches visaient bien le centre, ou bien un autre point de la cible.

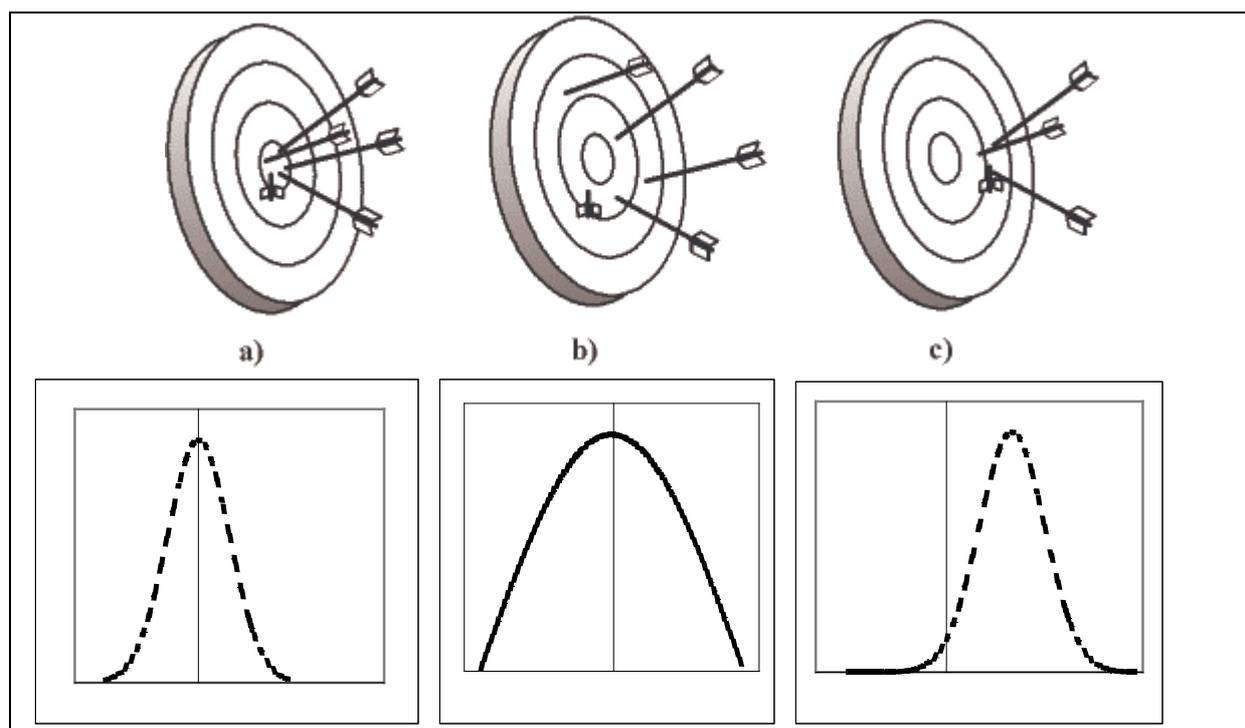


Figure 1-21 : Méthaphore de la qualité de la mesure (une flèche représente un mesurage) et représentation statistique : a) la dispersion statistique et l'erreur systématique sont faibles ; la méthode de mesure est fidèle et juste ; b) la dispersion statistique est forte mais l'erreur systématique est faible ; la méthode de mesure est juste mais non fidèle ; c) la dispersion statistique est faible mais l'erreur systématique est forte ; la méthode de mesure est non juste mais fidèle.

5.3 Origines et importances des erreurs dans une démarche d'acquisition de données

Une variété de sources peut créer de l'incertitude et/ou du biais dans le processus scientifique et au sein des étapes de l'acquisition des données. Ainsi, si, par exemple, l'acquisition d'une donnée in situ est considérée, les sources d'erreurs typiques peuvent inclure la variabilité intrinsèque au champ (dans l'espace et dans le temps), la performance et l'adéquation de la stratégie de prélèvement et de l'appareillage de mesure et l'incertitude liée aux déterminations analytiques (limites de détection, identification définitive du composé analysé) (DUBUS et al., 2002).

Cette erreur peut représenter un pourcentage significatif des résultats et peut donc limiter les conclusions qui pourraient être tirées pour les concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Des biais importants lors du prélèvement couplés à des erreurs analytiques de même ordre de grandeur pourraient avoir comme conséquence la collecte de données incorrectes (BARCELONA et HELFRICH, 1986). Par exemple, pour les composés organiques volatiles, le biais potentiel due à la stratégie de prélèvement et aux matériaux flexibles de tubage est du même ordre de grandeur (c'est-à-dire +/- 5 à 20 %) que les erreurs analytiques (BARCELONA *et al.*, 1985). Des différences systématiques dans les concentrations, s'échelonnant d'un facteur de 2 à 5, ont également été observées entre les échantillons prélevés après la purge des puits et stockés dans différents matériels (BARCELONA et HELFRICH, 1986).

Dans ce qui suit, nous développerons un inventaire des sources de biais possibles durant l'acquisition de données concernant les produits phytosanitaires. Nous pouvons

cependant déjà remarquer que, dans beaucoup d'études, les notions de biais, d'incertitude et d'erreur sont généralement confondues et que peu ont la volonté d'évaluer spécifiquement le biais global de leur méthode d'acquisition de mesure.

5.4 Inventaire des biais possibles pendant l'acquisition de données concernant les transferts de pesticide

Sans préjuger de l'importance des quatre processus principaux jouant un rôle dans le biais global lors de l'acquisition des données concernant les produits phytosanitaires (adsorption, screening, volatilisation et dégradation), les principales étapes problématiques reportées dans la bibliographie sont décrites.

5.4.1 Utilisation de bougies poreuses et problèmes liés

Actuellement, une méthode largement répandue pour un prélèvement ponctuel de solution dans la zone non saturée du sol et notamment dans le but d'analyser la concentration en pesticide, est l'extraction par bougie poreuse (TESO et al., 1990 ; BELTRAN et al., 1995 ; RIESS et al., 1995 ; PATTERSON et al., 2000). Dans le cadre de certains suivis in situ d'infiltration de pesticides, l'extraction de la solution du sol à l'aide de bougies poreuses en céramique peut même constituer l'un des seuls modes de prélèvement possible.

Cette méthode a comme avantages d'être bon marché, non destructive, facilement installée dans le sol et permet un suivi continu sur le long terme. BRIGGS et MCCALL ont créé ce processus en 1904 pour rassembler des échantillons de l'eau de sol dans la zone non saturée comme "des racines artificielles" (ENGLAND, 1974 ; HANSEN et HARRIS, 1975).

Cependant, cette méthode de prélèvement n'a pas été au départ développée pour l'analyse de pesticide dans la solution de sol et certains auteurs ont notamment signalé des problèmes chimiques (PERRIN-GANIER et al., 1993 et 1994).

Ainsi, certaines études ont recommandé que, si les techniques de bougie poreuse sont utilisées dans des programmes de suivi des pesticides, chaque pesticide devrait avoir une étude d'adsorption entreprise pour contrôler les interactions entre la matrice poreuse et le composé suivi (TESO et al., 1990). En outre, l'influence du vieillissement de l'instrument, des caractéristiques du nettoyage et du type de bougie poreuse ne sont pas clairement définies dans le cas du prélèvement de pesticide.

5.4.1.1. Observations générales

Beaucoup d'études au sujet de l'adsorption dans la matrice de la bougie poreuse concernent d'autres composés que des pesticides (principalement des ions et des nutriments).

Ainsi, WAGNER (1962) ne montre aucune adsorption de l'ion NO_3^- sur la matrice en céramique. D'autre part, deux études (GROVER et LAMBORN, 1970 et HANSEN et HARRIS, 1975) font état de l'adsorption de phosphore (environ 30 % pour les 20 premiers mL) dans une expérience de laboratoire ; le niveau de dépression des premiers volumes prélevés et la concentration de la solution initiale auraient un certain effet sur la sorption du phosphore. Particulièrement, les échantillonneurs avec des taux de prélèvement lents ou avec des bas niveaux de dépression et des longues durées de prélèvement auraient une capacité de sorption plus élevée ; une concentration plus élevée de phosphore induirait également une plus grande sorption sur la matrice en céramique.

En ce qui concerne les expériences in situ, en dépit d'une grande variabilité, des concentrations plus faibles sont généralement relevées pour les bougies poreuses en céramique par rapport aux échantillons issus directement du sol (« coring ») (ALBERTS et al., 1977). ZIMMERMANN et al. (1978) rapportent des rétentions significatives de NH_4^+ et d'orthophosphate (respectivement 80 et 40 %) sur les matrices en céramique de bougie

poreuse et de grands rendements pour NO_3^- et NO_2^- (respectivement 96 et 85 %). D'autres études arrivent à la même conclusion, mais rajoutent que l'adsorption de NH_4^+ et des orthophosphates par des bougies poreuses est influencée par le temps de contact entre la solution de sol et la bougie poreuse (NAGPAL, 1982). Finalement, RAULUND-RASMUSSEN (1989) rapporte des concentrations inférieures de Ca^{2+} , K^+ , Na^+ et H^+ pour les échantillons issus de céramiques poreuses par rapport à des échantillons de sol issus de centrifugation.

Concernant spécifiquement les pesticides, dans une expérience de laboratoire concernant deux pesticides (neutre et anionique), PERRIN-GANIER et al. (1993) montrent des différences significatives de concentrations entre la solution initiale et les échantillons prélevés par céramique poreuse. Ils rapportent également une atténuation des différences pour une augmentation des volumes prélevés (tableau 1-3). Le biais peut être donc élevé pour les faibles volumes prélevés. La teneur initiale du pesticide a été retrouvée après 50 mL de prélèvement. Le rejet de la première solution prélevée peut être donc finalement fortement recommandé (BOTTCHEER et al., 1984).

	pesticide 2,4D (anionique)		Atrazine (neutre)	
	pH 6,5		7	
	Volume prélevé 10 mL	50 mL	10 mL	50 mL
Concentration initiale [mg/l]				
0,012	- 6 %	- 3 %		
0,11	- 26 %	- 6 %		
0,13			- 38 %	- 0 %
1	- 0 %	- 4 %		

Tableau 1-3 : Différences de concentrations en pesticide entre la solution extérieure et prélevée par des céramiques poreuses dans le cas d'une solution de pesticide (d'après PERRIN-GANIER et al., 1993)

Le biais issu de l'utilisation de céramique poreuse au niveau des concentrations de pesticide (atrazine et isoproturon) est également évalué en considérant une solution de sol, avec différentes quantités de carbone organique (PERRIN-GANIER et al., 1994). Cette étude montre que l'influence du volume existe toujours (tableau 1-4). Cependant, le biais semble être largement plus grand pour la solution de sol que la solution pure. Pour l'atrazine, une concentration en matière organique plus élevée dans la solution correspond également aux concentrations les plus faibles dans les céramiques poreuses, contrairement à l'isoproturon (tableau 2). La teneur initiale du pesticide est retrouvée après les cinquante premiers millilitres prélevés quelque soit la quantité de carbone considérée.

	pesticide		Isoproturon		Atrazine	
	Volume prélevé		10 mL	50 mL	10 mL	50 mL
Concentration initiale			0,16 mg/l		0,13 mg/l	
Concentration en carbone organique [mg/l]						
0			?	?	- 40 %	< - 5 %
2,5			- 79 %	- 4 %	- 60 %	< - 5 %
5			- 63 %	- 0 %	- 70 %	< - 5 %

Tableau 1-4 : Différences de concentrations en pesticide entre la solution extérieure et prélevée par des céramiques poreuses dans le cas d'une solution de pesticide et de carbone organique (PERRIN-GANIER et al., 1994)

5.4.1.2. Impact du vieillissement de la bougie

Vis à vis du possible vieillissement in situ des bougies poreuses, d'un point de vue mécanique, les résultats paraissent contradictoires. PARIZEK et LANE (1970) utilisent des céramiques poreuses pendant 6 ans sans constatation de perte apparente d'efficacité hydraulique. L'occlusion qui pourrait se développer dans la matrice poreuse ne semble pas affecter les propriétés hydrauliques des bougies poreuses en céramique. Au contraire, dans l'étude de HANSEN et HARRIS (1975), des échantillonneurs en céramique (spécifiquement avec la vitesse rapide de prise d'environ 500 mL.h⁻¹) maintenus dans le sol pendant 4 et 12 mois possèdent des taux de prélèvement respectivement réduits de 28 et 60 % par rapport au même matériel neuf.

D'un point de vue chimique, DEBYLE et al. (1988) comparent le rendement chimique des bougies poreuses au niveau des prélèvements de nutriments selon l'âge et le type de nettoyage du matériel. Les bougies poreuses in situ pendant 6 ans produisent des échantillons avec une concentration généralement plus élevée que celles in situ durant 3 ans. Elles même génèrent des échantillons avec une plus grande concentration que les échantillonneurs lavés à l'acide (attention, cependant, pour les capacités hydrauliques, le classement peut être inversé).

5.4.1.3. Impact du nettoyage

Concernant l'influence du nettoyage de la céramique sur les processus en jeu lors de l'échantillonnage par céramique poreuse, il a été prouvé que cette technique augmente la conductivité hydraulique de 30 % (GROVER et LAMBORN, 1970) et qu'il existe une adsorption irréversible de phosphore dans les matrices poreuses nettoyées à l'eau tandis que celle-ci ne se produit pas lors d'un nettoyage à l'acide. Par contre, le lavage à l'acide augmenterait alors les capacités d'adsorption du phosphore (BOTTCHER et al., 1984). Au contraire du phosphore, des pesticides sont retrouvés dans les eaux de rinçage successives après un prélèvement de pesticide, l'adsorption/sorption des pesticides sur la matrice ne serait donc pas irréversible (PERRIN-GANIER et al., 1993).

5.4.1.4. Comportement des bougies Téflon-quartz

Pour éviter tout problème chimique, il serait judicieux d'utiliser de nouveaux types de matériel poreux, tels que le Polytetrafluoroethylene ou PTFE ou Téflon® (Figure 1-22).

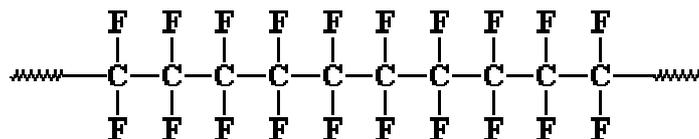


Figure 1-22 : Formule chimique du Polytetrafluoroethylene

En effet, les bougies poreuses en PTFE sont censées être chimiquement inertes (elles ont été seulement traitées pour limiter le fort caractère hydrophobe du matériel), les concentrations chimiques ne seraient donc pas affectées par le passage à travers la matrice (BEIER et HANSEN, 1992). Ainsi, le matériel PTFE ne change pas les concentrations prélevées in situ de NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- et silicium (ZIMMERMANN et al., 1978), Ca, Cl, Fe, magnésium, manganèse, Na, Pb et Zn (MORRISON, 1982) et PO_4^{3-} (BOTTCHEER et al., 1984). BEIER et HANSEN (1992) énoncent également aucune différence significative au niveau des concentrations prélevées in situ par les bougies poreuses en céramique et bougies poreuses de PTFE pour quelques cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al_3^+ , NH_4^+ , H^+) et le carbone organique non-purgeable (ils rapportent cependant une différence pour Mg^{2+} mais celle-ci serait due au lessivage de Mg^{2+} par la matrice de la céramique poreuse).

La majorité des particules passant à travers l'échantillonneur en TFE ont une taille de $2\mu\text{m}$ ou moins et leur pourcentage augmente avec le temps (ZIMMERMANN et al., 1978). Une autre étude étudiant des métaux traces conclut qu'il y a des avantages à employer du PTFE, du verre fritté ou de l'acier inoxydable même si ces matériaux tendent à avoir une gamme opérationnelle plus restrictive quant à l'état de l'eau du sol (MCGUIRE et al., 1992).

5.4.1.5. Eléments d'explication du biais constaté lors du passage de solution à travers une matrice poreuse

Les raisons proposées pour expliquer ces biais sont variées, mais elles peuvent être théoriquement divisées en :

- facteurs chimiques en particulier les processus de sorption (définis comme les phénomènes de la rétention sur ou à l'intérieur de la matrice de la bougie poreuse) et les processus de contamination à partir de l'instrument échantillonneur,
- facteurs physiques (influence du taux de prélèvement de l'échantillonneur et effet de tri (« screening ») des corps dissous par l'échantillonneur).

Cependant il est souvent difficile de dissocier la part de chaque type de facteurs explicatifs dans le biais total.

⇒ Facteurs chimiques

ENGLAND est le premier à parler de capacité d'échange cationique (CEC) de la matrice de bougie poreuse qui peut soustraire une part d'ions pendant que l'eau entre dans la bougie poreuse. Il indique également que l'adsorption d'ion peut varier directement avec la pression d'air entrant lors de l'aspiration (ENGLAND, 1974). Pour les céramiques poreuses, l'augmentation de la pression de bullage est également reliée avec l'augmentation de la capacité d'adsorption/désorption probablement due à une augmentation de la zone de contact (BOTTCHEER et al., 1984). Les corps dissous avec des concentrations plus grandes qu'environ $0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$ (en particulier certains métaux traces) ne seraient pas affectés par la sorption (WOOD, 1974 ; GROSSMANN et UDLUFT, 1991). Aux concentrations inférieures, la sorption peut être importante et amener des erreurs significatives dans le calcul des bilans de flux d'éléments. En fait, l'échange ionique affecterait seulement de petits échantillons de quelques millilitres à cause d'une saturation rapide de la matrice (WOOD, 1974). Cependant, sachant que la matrice en céramique de la bougie poreuse peut être considérée comme un

substitut d'une masse équivalente de sol, la sorption serait significative seulement si la capacité sorbante de la céramique est sensiblement plus grande que celle du sol adjacent (HANSEN et HARRIS, 1975).

Concernant spécifiquement les pesticides, les processus d'adsorption/sorption seraient dominants pour des bas volumes prélevés (< 50 mL) et ne perturberaient plus l'échantillonnage après équilibre (PERRIN-GANIER et al., 1993).

L'effet de la concentration sur la sorption sur filtre a pu être relié au nombre de site d'adsorption (XING et JIN, 1999). C'est pourquoi si nous sommes dans l'hypothèse d'une non influence de la concentration sur la sorption, alors il existe un grand excès de sites d'adsorption par rapport aux molécules potentiellement sorbables ou que l'absorption est le mécanisme principal de sorption.

L'effet de pH décrit par PERRIN-GANIER et al., 1993 serait probablement dû à une interaction ionique entre les molécules de pesticide chargées et les charges de la surface de la céramique (la protonation induirait une capacité d'adsorption plus élevée, au moins au début de l'échantillon ; plus les molécules de pesticide sont dissociées, plus les possibilités d'adsorption sont élevées) ou à une nouvelle organisation spatiale de la molécule et donc dans le cas de dimensions accrues, une possibilité plus élevée de « screening » (facteur physique défini ci-dessous). Cependant, la sorption et le « screening » pourraient être partiellement cachés dans certaines conditions par un effet opposé de répulsion d'anions par la céramique (qualifié d'« adsorption négative »).

Une population microbienne pourrait également se développer dans la matrice en céramique et pourrait causer un dégradation de la molécule lors du passage de celle-ci (LEWIS et al., 1992). Cependant, les vitesses ne sont peut être pas suffisantes pour que ces processus soient significatifs.

Après un rinçage à l'acide, les ions H^+ satureraient la CEC mais ils seraient rapidement extraits par un nettoyage à l'eau distillée (WOOD, 1974). Cependant, BOTTCHEr et al. (1984) rapportent que le lavage à l'acide de bougie poreuse augmenterait l'adsorption de PO_4^{3-} . Le nettoyage à l'eau ramènerait toutes les bougies poreuses à un niveau uniforme de la CEC active, le manque de cations dans l'eau distillée ne permettant pas la saturation de la CEC au contraire de l'acide (DEBYLE et al., 1988). Les concentrations seraient sous-estimées au premier passage, mais le biais se réduirait donc après un deuxième passage, la CEC devenant satisfaite. Il est alors recommandé de rejeter les deux premiers échantillons après nettoyage (ce qui va dans le même sens que BOTTCHEr et al., 1984).

⇒ Facteurs physiques

La taille des pores des matrices poreuses pourrait créer une filtration des composés selon leur dimension. La première définition de l'effet de tri (« screening ») est donnée par HANSEN et HARRIS, 1975 : séparation physique des ions de la solution lorsque celle-ci traverse la matrice poreuse, ayant ainsi pour résultat une concentration réduite dans la direction du flux et une augmentation de la concentration dans la solution résiduelle. Ce processus n'existerait pas pour des pressions d'entrée d'air de plus de 1 bar (WOOD, 1973).

En outre, même après plusieurs volumes prélevés, la sorption reste toujours le facteur principal en comparaison du « screening », près de 92 % du biais de l'échantillon serait ainsi assimilé à de la sorption (HANSEN et HARRIS, 1975). En dépit de cette observation, le « screening » peut être potentiellement significatif en raison de la possibilité d'effet à long terme. La durée de prélèvement influencerait également le rapport sorption/screening.

Les pesticides adsorbés sur les matières en suspension seraient aussi affectés. Ainsi, PERRIN-GANIER et al. (1994) expliquent le fait que les biais les plus élevés lors du prélèvement d'une solution de sol correspondent à un contenu en matière organique plus élevé par :

- un ralentissement du flux de masse dû à la présence de molécules de grande taille,
- des difficultés pour les pesticides liés aux macromolécules organiques à passer à travers la matrice poreuse,
- une nouvelle réactivité vis à vis des charges de la surface en céramique.

Le colmatage des pores de l'échantillonneur peut d'ailleurs augmenter ce phénomène de « screening » (HANSEN et HARRIS, 1975).

5.4.2 *Biais possibles durant le stockage*

Pendant le temps de stockage d'un échantillon d'eau destiné à l'analyse, les produits chimiques organiques peuvent être exportés ou transformés par des réactions de volatilisation, de sorption et de dégradation. Cependant, la part de chacune n'est pas mesurée dans chaque cas. Une étude de CAPEL et LARSON (1995) présente une approche basée sur les propriétés chimiques des produits organiques pour estimer le processus de perte le plus probable durant son temps de stockage. Cette méthode est employée et discutée dans le chapitre 2 § 5.5.

5.4.2.1. Sorption

Remarque : par la suite le terme général de « sorption » sera employé pour qualifier l'ensemble des processus d'adsorption et d'absorption, la part de l'un et l'autre étant rarement différenciée (cf. § 3.2.1).

Les composés organiques sont généralement distribués entre les phases dissoutes et adsorbées en fonction de leur structure chimique (souvent synthétisé dans le coefficient de partition de octanol-eau K_{ow}). Même si la sorption sur le carbone organique naturel est plus classique, une importante sorption sur les surfaces inorganiques peut exister.

Ainsi, des problèmes de sorption sur certains types d'équipement utilisés dans le prélèvement sont signalés. Les données concernent en particulier les insecticides et les composés organiques volatiles (VOCs). Des sorptions pratiquement irréversibles de perméthrin sur le polychlorure de vinyle (ou PVC) sont mentionnées (SHAROM et SOLOMON, 1981). Beaucoup de matières plastiques largement répandues dans le cuvelage de puits et la tuyauterie de transfert d'échantillon possèdent des affinités considérables pour les contaminants organiques de faible poids moléculaire (BARCELONA et al., 1985). En particulier, des matériaux polymères flexibles montrent des capacités à absorber ou lessiver un certain nombre de composés organiques polluants prioritaires. La sorption forte du chloroforme, du trichlorométhane, du trichloréthylène et du tétrachloroéthylène (dans un ordre décroissant) est soulignée sur le PVC, le silicone (pour ces deux matériaux, la sorption est plus forte à cause d'une plus grande zone de contact), du polyéthylène, du polypropylène et du Téflon® (pour celui-ci, la sorption est largement la plus faible). Aucune sorption significative de deux fongicides (etridiazole et oxamyl) avec le PVC n'est soulignée (VUIK et al., 1990). En fait, la perméation significative à travers le PVC n'a pas lieu avec les hydrocarbures et les cétones chlorées (VONK, 1985 dans VUIK et al., 1990). Le grand poids moléculaire de la plupart des pesticides pourrait donc empêcher la sorption sur des surfaces de PVC.

Cependant, une évaluation critique des techniques de suivi in situ (CARTER et FOGG, 1995) souligne l'importance du choix des matériaux et préconise l'utilisation des matériaux inertes tels que l'acier inoxydable ou le Téflon®. En effet, la sorption de quelques pesticides organochlorés et organophosphorés sur les films de polyéthylène à basse densité est confirmée, mais aussi les influences de la température et du temps de contact (NERIN et al.,

1996). D'autre part, KOSKINEN et al. (1999) montrent la sorption significative d'isofenphos sur des tubes en PVC après 3 heures de temps de contact et recommandent alors d'examiner la sorption des pesticides sur des corps de bougie poreuse. D'ailleurs, une étude montre une forte sorption de l'atrazine et du metolachlor sur différents types de tubes de prélèvement (TOPP et SMITH, 1992). LEBOEUF et WEBER (1997) démontrent également une sorption du phénanthrène sur le poly(isobutyl)méthacrylate.

Le Téflon[®] est renommé en tant que matériel inerte (CARTER et FOGG, 1995). En effet, la tuyauterie en Téflon[®] montre une moindre sorption et des problèmes de lessivage limités au niveau des VOCs (BARCELONA et al., 1985). Pour les bougie poreuses, le constat est le même pour différents nutriments (ZIMMERMANN et al., 1978). Cependant, cette opinion n'est toujours pas vérifiée pour plusieurs pesticides. Par exemple, le Téflon[®] montre la sorption la plus faible avec l'insecticide perméthrin, mais celle-ci néanmoins existe et peut être quantifiée.

5.4.2.2. Volatilisation/dégradation

Les produits chimiques organiques tels que les pesticides peuvent être divisés en phase aqueuse et gazeuse sur la base de la constante de la loi d'Henry. Dans un récipient fermé (bouteille de prélèvement et bougie poreuse), l'équilibre entre l'eau et le gaz dans l'espace libre peut être atteint pendant la durée de stockage. Logiquement, le composé dans la phase gazeuse est perdu quand le récipient est ouvert.

Les pesticides peuvent également subir des réactions biotiques ou abiotiques multiples dans l'eau prélevée selon leur structure chimique et les conditions environnementales telles que la température, le pH, l'activité biologique, etc. Cependant, le stockage des échantillons à basse température peut empêcher la croissance et l'activité biologique des micro-organismes et ainsi peut limiter la dégradation biologique des composés (SLIWKA-KASZYNSKA et al., 2003).

Une expérimentation étudie la stabilité d'échantillons de sol avec pesticide pendant le stockage en congélateur (PUCHALSKI et al., 1999). Elle prouve que les pertes pendant le stockage (jusqu'à 450 jours) pouvaient être significatives pour certains pesticides (en particulier pour la trifluraline avec une réduction de 40 à 66% après 450 jours avec différents types des sols et pour l'atrazine/alachlor à un moindre degré). Les auteurs insistent également sur la nécessité des essais préliminaires de stockage. Plus récemment, dans le cas d'une journée de stockage à 4°C d'une solution de pyréthroïdes peu solubles (bifenthrin, cis et trans-permethrin et deltaméthrin) sans particule solide, il est reporté entre 20 et 40% de diminution (LEE et al., 2002). Aucune différence dans les pertes n'est montrée pour des temps entre 3 et 18 jours et des températures de 4°C et de 20°C, excepté pour le trans-permethrin, dont les pertes sont plus élevées à 4°C qu'à 20°C. Il est à noter que la sorption sur les solides en suspension pendant le stockage est également mise en évidence. Pour éviter tout biais, de nombreuses études recommandent ainsi une analyse des particules présentes après le stockage.

5.4.3 *Adsorption sur les membranes de filtre pendant la filtration*

La filtration par les filtres en fibre de verre, l'ester de cellulose et le PVDF n'affecterait pas la concentration dissoute, excepté pour des composés avec une solubilité supérieure à 1 mg.L⁻¹ (MOUVET et JUCKER, 1997). Par contre, XING et JIN, 1999 montre une sorption du toluène (solubilité = 515 mg/l) et du naphthalène (solubilité = 30 mg/l) sur des microfiltres dont certains sont recommandés par des fabricants pour l'utilisation en chromatographie liquide sous haute pression (nylon, difluorure de polyvinylidène et Teflon-quartz) et ceci à des niveaux significatifs (jusqu'à respectivement 98% et 56% sorbés pour le naphthalène et le

toluène avec une membrane d'acétate-cellulose). Cependant, la sorption diminue avec un nombre croissant de passages. Plusieurs types de filtres (dont des filtres en Téflon[®], Nylon, etc.) peuvent affecter des solutions de pesticide, mais le degré d'adsorption peut changer selon les couples de sorbate/sorbant (XING, 2000). L'évaluation de la sorption doit donc être faite cas par cas. CLAUSEN (2000) a également montré que la sorption est significative pour des filtres d'acétate, de nylon et de polyethersulfone avec plusieurs pesticides, et même dans le cas où le composé possède un bas K_{ow} ou une grande solubilité. Elle conclut qu'il est nécessaire d'évaluer l'adéquation d'un type de filtre avec la mesure d'une concentration en pesticide, particulièrement pour des basses concentrations de l'ordre du ppb.

5.5 Méthodes d'évaluation des erreurs lors de l'acquisition d'une mesure

Généralement, l'évaluation de l'intensité de chaque facteur d'erreur de mesure et leur dissociation dans l'erreur globale est complexe.

L'évaluation la plus aisée est celle de la dispersion statistique dans le cas de mesures physiques ou chimiques. Elle se fait par des mesures de répétabilité et de reproductibilité, et éventuellement par des mesures croisées inter-laboratoires et se base sur des calculs statistiques avec une hypothèse de distribution gaussienne dans le cas d'un grand nombre de mesures :

- répétabilité : on mesure plusieurs fois le même échantillon, et l'on relève les résultats ; ceci permet d'évaluer la stabilité dans le temps de l'appareil et de l'échantillon (vieillesse dans l'appareil ou hors de l'appareil) ;
- reproductibilité : on mesure plusieurs fois le même matériau ou phénomène ; la différence avec la répétabilité est que l'on reprepare à chaque fois la mesure (par exemple prélèvement de l'échantillon et conditionnement pour la mesure ou mise en place de l'appareil de mesure et réglage préalable) et que ceci est fait par différentes personnes ; ceci permet de prendre en compte la totalité de la chaîne de mesure et les erreurs humaines ;
- Essais croisés inter-laboratoires : un échantillon inconnu est envoyé à plusieurs laboratoires et l'on compare les résultats, on prend ainsi en compte la diversité des appareils de mesure et les habitudes de travail.

Ces méthodes ne permettent cependant pas de connaître le biais ou erreur systématique de la méthode de mesure car la valeur vraie n'est pas et ne peut pas être connue. Elles permettent de savoir seulement le degré de fidélité de la méthode.

Il apparaît nécessaire de développer une nouvelle méthode pratique qui puisse appréhender spécifiquement le biais. c'est ce que nous développerons dans le chapitre 2 § 5.

L'observation, la compréhension et la modélisation des phénomènes sont des étapes nécessaires à la prévision des risques de contamination. Mais il apparaît logique de prolonger ces moyens de description par des propositions de stratégies d'intervention pour réduire l'impact sur l'environnement des produits phytosanitaires tout en essayant de conserver une efficacité optimale.

6 Prévention des pollutions des eaux/effets des aménagements sur le transfert de pesticide par ruissellement

Cette partie n'est pas un listing exhaustif des solutions possibles de lutte et de prévention des pollutions mais plutôt présente un certain nombre d'exemples. Elle insiste sur la non-unicité des solutions, leur complémentarité et la difficulté de résoudre le problème des transferts sans aggraver les autres problèmes (érosion, hydrauliques...).

6.1 Lutte contre les pollutions ponctuelles

Cet aspect est probablement le plus avancé au niveau des mesures proposées car c'est le problème le plus simple à résoudre techniquement par rapport aux problèmes des pollutions diffuses.

La lutte contre les pollutions ponctuelles passe notamment par des actions de prévention et de sensibilisation des applicateurs (remplissage de cuve, rinçage, condition d'application, localisation de l'application...) mais aussi par une progression des techniques (mise en place d'aire de préparation, d'aire de lavage étanche et de bacs de traitement, formulation des produits, pulvérisateurs...).

6.2 Lutte contre pollutions diffuses

Nous insisterons plus particulièrement sur la lutte contre la pollution diffuse de pesticides via le ruissellement.

La lutte contre les pollutions diffuses peut être intégrée dès la création de la molécule mais peut être également menée à l'amont du processus de transfert, c'est-à-dire au niveau parcellaire. La recherche de solution semble, actuellement, plus s'attarder, en aval du transfert parcellaire, en supposant qu'une partie du produit est déjà éliminée ou est déjà sortie de la parcelle.

6.2.1 Evolution au niveau des caractéristiques des molécules

Depuis dix à quinze ans, il existe un changement important dans les caractéristiques des pesticides dus aux problèmes environnementaux associés aux anciens produits (bioaccumulation et magnification). Les anciens pesticides avec des solubilités extrêmement faibles, fortement adsorbés (extrêmement hydrophobes et avec des coefficients de partage très forts) et non mobiles ont été remplacés par des produits plus solubles dans l'eau, peu adsorbés (plus hydrophiles et avec des coefficients de partage plus bas, c'est à dire des K_d de 1 ou moins) et beaucoup plus mobiles (CARSEL et SMITH, 1987 ; MÜLLER et al., 2002). Les couples efficacité/dose d'apport et les formulations devraient également être optimisés (par exemple avec le développement de formulation à relargage contrôlé (RAVANEL et TISSUT, 2002)).

Pour une substance active, il apparaît de toute façon toujours difficile de concilier intérêts agronomiques et environnement. Ainsi, par exemple, un herbicide de prélevée sera d'autant plus efficace que sa solubilité sera forte (facilitant la pénétration dans la plante), ce qui favorisera par contre son transfert en profondeur (RAVANEL et TISSUT, 2002).

6.2.2 Echelle parcellaire

La lutte contre les pollutions diffuses peut être accentuée sur des parcelles prioritaires, jugées « à risque au niveau des transferts de pesticide » en se basant sur des modèles de transfert, des indices (AURROUSSEAU et al., 1998 ; BOCKSTALLER, 2004) ou sur la structure spatiale du bassin versant intégrant ces parcelles (DOMANGE, 2001 ; LAGACHERIE et al., 2005).

Dans le cas de la limitation des transferts par ruissellement, sur ces parcelles, le taux de pesticide dans la zone active à la surface du sol au moment du déclenchement du ruissellement est probablement la variable la plus importante affectant les taux et les concentrations dans le ruissellement (cf. § 3.3).

6.2.2.1. Pratiques phytosanitaires

Une réflexion quant aux dosages, aux fréquences de traitement et dates d'application doit être indéniablement menée. La prophylaxie, les techniques de lutte mécanique, biologique, les traitements localisés, les traitements généralisés uniquement quand cela est

nécessaire, à la bonne dose et à la bonne époque constituent des pistes réelles pour une limitation des transferts de produits phytosanitaires vers les eaux.

Au niveau des molécules appliquées, l'alternance des familles chimiques est déjà devenue une nécessité pour prévenir les phénomènes de résistance ou pour éviter les inversions de flore. Il apparaît également important d'affiner son choix de produit en fonction de certaines caractéristiques des matières actives (K_{oc}/K_d , solubilité, demi-vie...) prédisposant ou non une substance à un transfert vers des compartiments environnementaux non désirés.

Il est cependant nécessaire de ne pas tomber dans l'excès inverse et d'utiliser ou de favoriser en substitution une molécule avec des « caractéristiques favorables pour l'environnement » en grande quantité ou sur de larges surfaces, ce qui pourrait indéniablement pondérer négativement ses aptitudes favorables et amener à sa détection généralisée. Cette idée ne paraît pas faire l'unanimité, particulièrement parce qu'il existe d'autres facteurs à prendre en compte (économiques, agronomiques) ; ainsi RAVANEL et TISSUT (2002) expliquent que la préservation des masses aquifères profondes et des eaux de surface ne passe pas obligatoirement par le retrait du marché de molécules qui ont fait leur preuve de leur efficacité et dont le succès commercial et agronomique font que ces molécules sont, à l'heure actuelle, détectables en de très nombreux points.

Il est également possible de modifier les dates d'application ou les fréquences (dissociation d'apport) mais cette possibilité peut ne pas donner forcément des résultats positifs particulièrement en raison de la variabilité des facteurs météorologiques (PANTONE et al., 1992).

Il a été mis en avant également la possibilité de traiter directement les semences (BARRIUSO et al., 1996).

6.2.2.2. Pratiques culturales (en vigne)

La réduction des doses peut être envisagée à partir de techniques de traitement tendant à réduire les intrants. Par exemple, il est possible de mener un traitement localisé ou de désherbage mixte, pour lequel le désherbage chimique est limité au rang de semis ou au rang de la culture pérenne et pour lequel les zones inter-rangs sont traitées mécaniquement ou désherbées thermiquement ou avec une implantation volontaire d'une plante peu concurrente (RAVANEL et TISSUT, 2002).

Le flux d'eau, plus que la concentration apparaît souvent comme le facteur critique, donc toute pratique qui limiterait le flux d'eau pourrait diminuer le transport de pesticides (PANTONE et al., 1992). Ainsi, dans le cas de situations à risques vis-à-vis du ruissellement, il est possible de mettre en œuvre des techniques destinées à lutter contre celui-ci : sol bien structuré, « ouvert », couvert plus ou moins, partiellement enherbé ou recouvert de mulch... (PANTONE et al., 1992 ; SEVERIN, 2002). En contrepartie, ces techniques augmentent généralement l'infiltration.

Le désherbage mécanique, par labour superficiel de l'inter-rang et traitement du rang seul, peut réduire le transfert d'herbicides au moins de moitié par rapport au désherbage chimique intégral (LOUCHART, 1999). En effet, en plus de limiter les apports, cette technique, par l'utilisation du labour, permet de limiter le ruissellement avec -33 % en volume ruisselé par rapport à une parcelle non labourée (LENNARTZ et al., 1997). Le labour peut également avoir un rôle pour limiter le potentiel de mobilisation du pesticide par le ruissellement, particulièrement dans le cas des pesticides faiblement adsorbés (BAKER et al., 1978). Il influencerait également la dégradation des molécules mais de façon positive ou négative selon les molécules (LENNARTZ et al., 1997).

Cependant, le labour peut également augmenter l'érosion, ce qui constitue un risque indéniable au niveau de la culture de la vigne dont les parcelles sont généralement en pente et dans le sens de celle-ci. L'efficacité du labour sera donc limitée dans le cas de matière active majoritairement sous forme adsorbée, notamment certains insecticides (BAKER et al., 1978 ; PANTONE et al., 1996). Le labour favoriserait également le transfert vertical des matières actives (LENNARTZ et al., 1997).

La couverture du sol par des résidus issus de la culture en place ou apportés de l'extérieur peut, par la présence physique des résidus, intercepter les applications avant qu'elles n'atteignent la surface du sol, maintenir l'infiltration, limiter l'impact de la pluie et donc l'érosion. Cependant, si les résidus adsorbent l'herbicide moins fortement que le sol (c'est généralement le cas), les processus de lessivage par l'eau sur les résidus pourraient extraire plus de molécules que si elles étaient adsorbées aux particules de sol, les concentrations en phase dissoute peuvent être alors beaucoup plus fortes (BAKER et al., 1978 ; PANTONE et al., 1996).

Il est à noter que les pratiques de contrôle de l'érosion (non labour et couverture du sol), tout en diminuant les quantités exportées, créent également un tri dans la taille des molécules exportées en favorisant les particules fines. Or, les pesticides sont adsorbés majoritairement sur ce type de particules : la capacité de transport de composés adsorbés par unité de masse de sédiment est donc augmentée.

Le drainage a le même effet en limitant l'érosion et le taux de ruissellement d'une parcelle tout en favorisant bien sûr les mouvements verticaux de pesticides. Les pertes en pesticides via le ruissellement peuvent être ainsi divisées par trois (BROWN et al., 1995). Même dans le cas de parcelles drainées, les molécules peuvent se retrouver dans le réseau hydrographique, comme si elles étaient sorties de la parcelle via le ruissellement, la différence fondamentale étant la voie et le temps de transfert qui pourraient théoriquement favoriser dans certaines conditions une certaine rétention/dégradation des produits.

L'irrigation doit être menée avec soin pour éviter de provoquer du ruissellement et des pertes très importantes en pesticides (CESSNA et al., 1994) mais elle peut favoriser le transfert des pesticides solubles vers la surface du sol, voire plus profondément. La ré-utilisation de l'eau ruisselé dans ces systèmes est déconseillée.

6.2.3 *Aménagements de l'espace (extra-parcellaires)*

Cet aspect délaissé initialement pour prévenir la pollution fait l'objet de nombreuses recherches actuelles (DOMANGE, 2001, LAGACHERIE et al., 2005; CARLUER, 1998)

Des aménagements opérant comme zones de rupture des transferts au niveau du versant peuvent en effet compléter efficacement la mise en place de pratiques culturales visant à retarder le déclenchement du ruissellement et le transfert de produits phytosanitaires à l'échelle des parcelles agricoles.

Il est d'abord logique de ne plus désherber toutes les zones extra-parcellaires ayant un rôle dans les écoulements hydrauliques telles que les tournières, les talus, les accotements de chemins. Mais il est également possible de travailler à l'aménagement du paysage avec l'installation de zones tampons ou de rupture des transferts (fossés, haies, zones humides, bandes enherbées...).

6.2.3.1. Bandes enherbées

Il a été largement démontré l'impact positif des aménagements enherbés sur les transferts de surface (PATTY et al., 1994 ; PATTY, 1997 ; CORPEN, 1997 ; REAL et al., 1997 ; BENOIT et al., 2004 ; LEE et al., 2000). Ces dispositifs sont en effet particulièrement efficaces pour réduire le ruissellement, l'érosion et l'exportation de produits phytosanitaires et pour accélérer la dégradation de ceux-ci (figure 1-23).

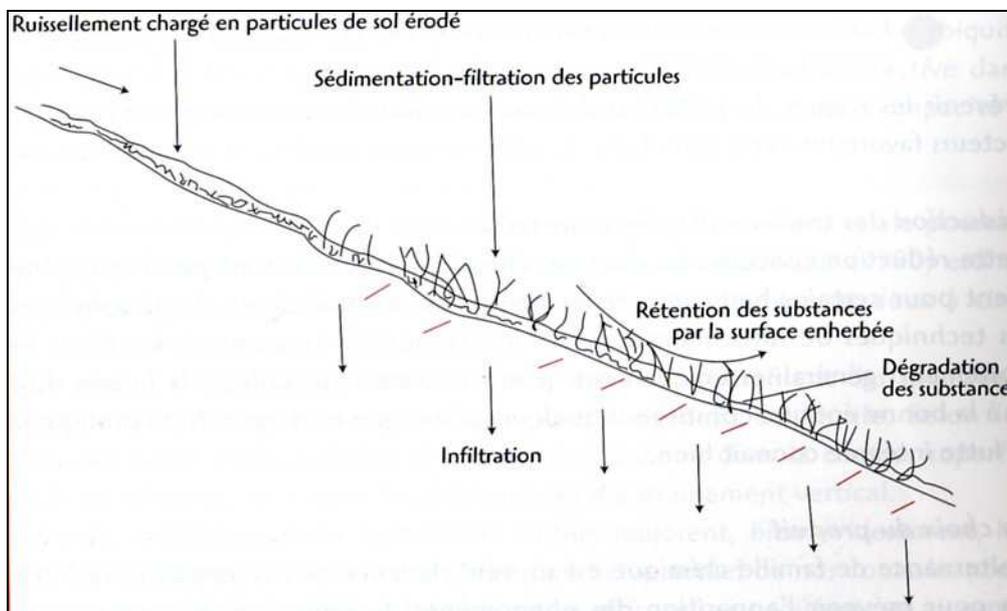


Figure 1-23 : Modes d'action d'une surface enherbée (CORPEN, 1997)

Ainsi, des expérimentations (PATTY, 1997) mettent en évidence une réduction des volumes ruisselés d'au moins 71 % pour les bandes de 6 m (pour des bandes de 12 et 18 m respectivement, 75 et 81%), des transports de sédiment de 89% avec 6 m de bande (84% avec 12 m et 99% avec 18 m). Les résultats obtenus par simulation de ruissellement confirment également que l'élimination des produits phytosanitaires transportés par ruissellement se fait majoritairement via la réinfiltration au sein des dispositifs enherbés (SOULLER et al., 2002). La capacité de rétention des molécules à la surface de la bande herbeuse est très variable en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules. Les produits à faible K_{oc} comme l'atrazine ou l'isoproturon sont très peu retenus à la surface du dispositif (PATTY, 1997 ; SOULLER et al., 2002). Pour des pesticides ayant un fort pouvoir d'adsorption comme le diflufenicanil, les flux retenus en surface sont généralement supérieurs. En surface du sol, l'abondance des matières organiques particulaires et leur accessibilité est un facteur déterminant de la rétention pour les produits phytosanitaires présents dans le ruissellement (BENOIT et al., 2004).

Pour les molécules infiltrées, les capacités de rétention sont maximales dans les premiers centimètres sous la surface et décroissent avec la profondeur selon un gradient de matières organiques très marqué dans les 30 premiers centimètres. De même, la potentialité de dégradation accrue en surface et décroissant avec la profondeur est expliquée par l'augmentation de l'activité microbienne dans les horizons superficiels influencée directement par la végétation. Le potentiel de dissipation dépend cependant des caractéristiques des pesticides présents dans le ruissellement.

Cependant, la capacité d'infiltration de dispositifs enherbés est un paramètre très variable. De plus, des questions restent posées en ce qui concerne le devenir exact du flux de

produits phytosanitaires infiltrés. L'enherbement d'un sol crée des conditions favorables à la rétention et à la dégradation des pesticides interceptés et l'établissement de ces conditions est directement lié aux modifications de la composition organique des horizons superficiels. Des produits faiblement retenus comme l'isoproturon conservent une mobilité potentielle importante, une large part pouvant être mobilisable par désorption vers le ruissellement ou la profondeur. En cas de présence prolongée dans les horizons superficiels, la stabilisation de résidus sous formes de résidus non extractibles, donc très peu disponibles, est particulièrement importante. L'efficacité de la rétention dépend en premier lieu des vitesses de transfert à travers les sols des dispositifs tampon et en particulier du temps de contact avec les horizons superficiels (BENOIT et al., 2004).

De plus, ces aménagements en augmentant sensiblement l'infiltration, tout en ne favorisant pas forcément la dégradation dans le sous-sol, pourraient simplement déplacer le problème de pollution vers les eaux souterraines et particulièrement dans le cas où elles sont proches.

Il ne faut pas oublier que l'efficacité des bandes enherbées dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la largeur de la bande, de la densité herbeuse, des caractéristiques des matières actives (l'efficacité sera maximale dans le cas des molécules avec des fortes capacités d'adsorption notamment).

Il est finalement important de rajouter que, malgré une efficacité prouvée, il peut être techniquement difficile ou socialement délicat d'installer de tels dispositifs enherbés ou boisés aux bords des rivières ou de parcelles.

6.2.3.2. Fossés

Une étude (MOORE et al., 2001) a testé l'efficacité de 50 m de fossés végétalisés. Une heure après l'initiation du ruissellement, il reste seulement 37 % et 2% de l'atrazine entrée dans le système respectivement en phase dissoute et sur sédiment (12% et 1% pour lambda-cyhalothrin), les plantes présentes constituant d'importants sites pour la sorption des pesticides durant les événements ruisselants.

D'autres expérimentations (MARGOUM, 2003) mettent en évidence l'influence des conditions hydrodynamiques et des caractéristiques physico-chimiques des substrats présents dans les fossés sur la rétention des composés phytosanitaires. En effet, le type d'écoulement et le débit agissent directement sur le temps de contact et sur les échanges au sein de la colonne d'eau et à l'interface liquide/solide. Néanmoins, lors d'un transfert dans un fossé, aucun retard n'est constaté entre les temps de transfert des différents composés. Un certain nombre de facteurs impliqués dans la rétention de produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés ont pu être finalement dégagés (figure 1-24).

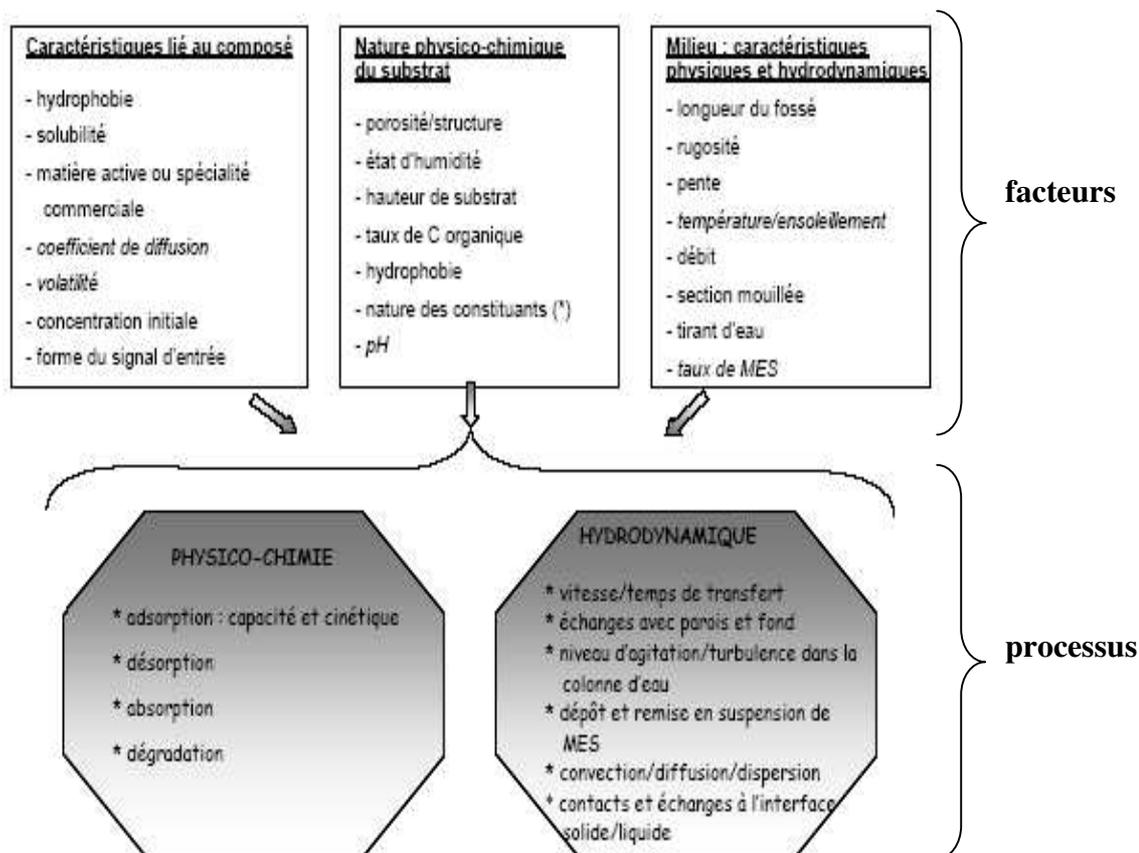


Figure 1-24 : Facteurs et processus impliqués dans la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert (MARGOUM, 2003)

Il est encore nécessaire de mesurer la part de l'influence de chacun des facteurs pour permettre d'optimiser les processus de rétention et de faire de l'ingénierie écologique avec ce type d'aménagements. A ce niveau, un dilemme semble déjà apparaître : favoriser l'encombrement des fossés pour augmenter les capacités de rétention ou favoriser le rôle initial des fossés, le rôle hydraulique d'évacuation rapide des eaux en excès.

6.2.3.3. Autres mesures

D'autres mesures telles que le réaménagement parcellaire, le reprofilage des pentes, la réduction des longueurs de rangs, le travail du sol perpendiculairement à la pente, les bassins tampons, la restauration des zones humides et le réaménagement des zones imperméables ne sont envisageables qu'à long terme et/ou ne sont le fruit que d'initiative collective globale. Mais il est possible que ces mesures écartées actuellement, au vue des difficultés de mise en œuvre, soient, dans certains milieux très défavorables, les seules solutions pouvant amener à des changements notables et visibles de la qualité des eaux.

6.3 Conclusions sur la lutte contre les transferts de pesticide vers les eaux

A l'échelle du bassin versant, la lutte contre les transferts de pesticides vers les eaux (de surface) doit être pris en compte d'un point de vue global et collectif.

Il est clair qu'il faut mener des mesures dès l'amont (parcelle) mais il apparaît aujourd'hui nécessaire de compléter par des opérations à l'extérieur des parcelles (connexion avec le réseau hydraulique, aménagement du réseau...).

Le flux d'eau, plus que la concentration apparaît souvent comme le facteur critique, donc toute mesure qui limiterait le flux d'eau pourrait diminuer le transport de pesticide

(PANTONE et al., 1992). Néanmoins, selon certains auteurs (PANTONE et al., 1996), les facteurs environnementaux non contrôlés seraient, dans tous les cas, les éléments influençant majoritairement les transferts (temps entre apport et première pluie, intensité...).

Finalement, il ne faut pas oublier que les mesures luttant contre les transferts de pesticides sont souvent difficiles à gérer et qu'il est possible de limiter une voie de transfert tout en augmentant une autre (ruissellement/érosion/infiltration).

7 Conclusion et problématiques

7.1 Les lacunes dans la connaissance des transferts de produits phytosanitaires

Les transferts de produits phytosanitaires sont largement dépendants de la forme par laquelle ils transitent et surtout des interactions avec le milieu traversé (BARRIUSO et al., 1996 ; GRIL et al., 1999 ; GREBIL et al., 2001 ; VOLTZ et LOUCHART, 2001).

Ainsi, suivant les chemins de l'eau (infiltration ou ruissellement), et donc suivant les milieux traversés (temps de transfert et interactions très variables), suivant les dates de début de transferts par rapport à l'application des produits (conditions climatiques et position dans le cycle végétatif), les transferts vers la nappe et les concentrations peuvent être très contrastés (WU et al., 1983 ; MUNOZ, 1992 ; GARMOUMA et al., 1997 ; LECOMTE et al., 1997 ; GARMOUMA et al., 1998 ; KREUGER, 1998 ; LECOMTE, 1999 ; GOUY et al., 2000 ; HYER et al., 2001).

La connaissance et la détermination des circulations privilégiées de l'eau paraissent donc essentielles, que ce soit en surface, dans les couches proches de la surface ou dans le sol, aussi bien pour un diagnostic que pour la mise en place de solutions correctives, à l'échelle parcellaire mais aussi à l'échelle du bassin versant.

Il apparaît ainsi que la distance des parcelles à l'exutoire ne suffit plus pour identifier les parcelles « à risque » : il est nécessaire de prendre en compte, l'influence des zones tampons tels que bandes enherbées/boisées, zones « humides », talus (PATTY, 1997 ; ASSIER, 2001 ; WANATABE et GRISMER, 2001), des lieux d'écoulement préférentiel en surface ou dans le sol, horizontalement ou verticalement (fossés, routes, chemins, changement des caractéristiques du sol...) dans le cheminement de l'eau de la parcelle à l'exutoire et vers la nappe (LE FILLEUL, 2000 ; MARGOUM et al., 2001 ; DOMANGE, 2001).

Enfin, les mécanismes de transfert des produits phytosanitaires dans l'eau de ruissellement et particulièrement dans les écoulements à travers la matrice du sol sont généralement connus mais mal quantifiés et difficilement identifiables sur le terrain (CALVET, 1999; LENNARTZ, 1999).

Face à cette complexité, l'intérêt des expérimentations de terrain est indéniable pour évaluer les potentialités de transfert des substances en conditions naturelles et proposer des solutions pour limiter la contamination (GOUY et al., 2000).

L'accent est mis sur la nécessité des approches aux échelles complémentaires de la parcelle et du bassin versant, et sur le besoin d'études pluridisciplinaires sur des sites bien définis afin de parvenir à des méthodes de gestion intégrée de la qualité de l'eau.

Face à la diversité des produits, à la variabilité spatio-temporelle des écosystèmes et des conditions climatiques, la modélisation peut être également une réponse adaptée à la problématique exposée précédemment (CARLUER et al., 1996 ; CARLUER, 1998).

Le choix de la modélisation devra alors impérativement prendre en compte la variabilité spatiale et temporelle du bassin versant, que ce soit au niveau des caractéristiques du sol (influence du système de culture de la vigne), au niveau des pratiques culturelles mais aussi au niveau du rôle des aménagements anthropiques et des zones tampons éventuelles

dans la circulation surfacique de l'eau. Ce type de modèle devra permettre de confirmer l'influence de ces structures sur le cycle de l'eau mais aussi, sur le transfert des produits phytosanitaires par l'évaluation de leur capacité de stockage, rétention, infiltration (CARLUER et al., 1996).

De nombreux modèles de transfert et transport de pesticides dans les eaux de surface destinés à la gestion des pollutions diffuses ont été développés, particulièrement aux États-Unis. Nous pouvons citer, ainsi, à titre d'exemple : CREAMS, ACTMO, ARM, HSPF... Leur vocation est avant tout la simulation de la contamination à l'échelle de la parcelle et du bassin versant (de l'ha au millier de km²) et à l'échelle du cycle culturale et hydrologique (LOUCHART, 1999). L'échelle de temps est très généralement supérieure à l'échelle de temps de l'événement pluvieux.

Leur prise en compte du réseau anthropique est très lacunaire (CARLUER, 1998)

Cependant, ces modèles ne permettent pas encore de prévoir quantitativement et avec certitude la dynamique de propagation des contaminations vers les eaux de surface, notamment au vue des différences entre les valeurs des paramètres évaluées en condition contrôlée de laboratoire et in situ (GOUY, 1993 ; GOUY et al., 2000).

La mise au point de modèles conceptuels permettant de reproduire de manière fiable les comportements des produits phytosanitaires dans des conditions spécifiques constitue alors un objectif à long terme. Ainsi, de nombreux auteurs précisent qu'actuellement, pour pouvoir répondre aux besoins relatifs à l'évaluation des risques de contamination et à la recherche de solutions correctives, il est nécessaire de s'appuyer sur des approches expérimentales et d'observation (GOUY, 2000 ; VOLTZ et LOUCHART, 2001)

7.2 Le vignoble et les études sur les transferts de produits phytosanitaires

La culture de la vigne présente « la particularité » de consommer beaucoup de produits phytosanitaires (désherbage, nécessité de protection contre les champignons et les insectes sur une culture pérenne...) : rappelons qu'en France, plus de la moitié des quantités de produits phytosanitaires sont épandues sur cette culture (MUNOZ, 1992), soit 20% du marché (MORIN, 2002).

De plus, la nature peu couvrante de cette culture fait que les phénomènes de ruissellement et d'érosion peuvent être importants (sauf bien sûr dans le cas du développement d'un enherbement).

Depuis les années 90, les études sur les transferts de produits phytosanitaires portent surtout sur le maïs et le soja ; elles portent particulièrement sur des herbicides et se situent plutôt dans le nord des États-Unis et de l'Europe. Il n'existe donc que peu de lieux d'étude sur les transferts de produits phytosanitaires où la culture de la vigne est prédominante (LOUCHART, 1999).

Au niveau du vignoble alsacien, les références quant au transfert de produits phytosanitaires sont très limitées (les seules études existantes sont très ponctuelles dans le temps, voire l'espace : CORNU, 2000 ; BOYAS, 2001 ; GAILDRAUD, 1996 ; GREGOIRE et al., 2001 et TOURNEBIZE et al., 2001). Il n'existe donc pas de références sur ce type de milieu (il est à noter qu'il existe cependant des études sur les transferts de produits phytosanitaires en Alsace mais elles se limitent aux zones de plaine, notamment DELPHIN et CHAPOT, 2002 ; CHAPOT et DELPHIN, 2002 ; BERNHARD et SCHENCK, 1986).

7.3 Les molécules suivies

Parmi les matières actives utilisées en milieu viticole, notre volonté est de suivre des molécules dont le comportement in situ est peu connu (d'autant plus dans le milieu du piémont viticole alsacien) et, en parallèle, des matières actives plus « classiques » dans la recherche sur les transferts de produits phytosanitaires.

Celles-ci doivent posséder des caractéristiques physico-chimiques contrastées, ce qui laisse envisager des comportements différents dans l'environnement.

Les études sur les transferts de produits phytosanitaires portent particulièrement sur les herbicides (LOUCHART, 1999). Parmi les herbicides fréquemment suivis en milieu viticole depuis plusieurs années, le diuron, la simazine (LOUCHART, 1999 ; LOUCHART et al., 2000 ; LOUCHART et al., 2001) peuvent servir de référence. Les fongicides, malgré de forts apports en zone viticole apparaissent comme peu suivis (l'étude de UEOKA et al., 1997 portait sur la vinchlozoline et le dithianon). Il est vrai que leur suivi est plus problématique. Les herbicides non sélectifs de la famille des amino-phosphonates (glyphosate et glufosinate-ammonium) ne sont suivis que depuis peu en milieu viticole (l'étude de VEIGA et al., 2001 porte sur des sols forestiers en Espagne) malgré leur utilisation de plus en plus importante pour la culture de la vigne sur le piémont alsacien (BROLLY et al., 2002).

Il nous est alors apparu nécessaire de concevoir un site expérimental capable de répondre de manière fiable aux interrogations posées : les temps de transfert observés et les milieux traversés permettent-ils une dégradation annoncée des produits phytosanitaires, les processus de transfert par infiltration sont-ils hydrodynamiquement majoritaire, comment les phénomènes de changement d'échelle jouent-ils dans les processus de transfert surfacique des produits, comment est-il possible de localiser les parcelles à risque... ?

chapitre 2 Site, contexte expérimental et méthodes

1 Site expérimental

1.1 L'Alsace et la nappe phréatique

L'Alsace est la région administrative française constituée des deux départements du Haut et du Bas Rhin (figure 2-2).

Le climat alsacien est qualifié de type « semi-continental d'abri » à tendance océanique avec des hivers froids et secs et des étés chauds et orageux. Les contrastes sont importants selon les saisons : ainsi, à Colmar la température moyenne au mois de janvier est de -1°C , tandis qu'elle atteint $+19^{\circ}\text{C}$ en juillet, avec un maximum de $+30^{\circ}\text{C}$. Au niveau des précipitations, elles sont faibles au niveau de Colmar (500 mm/an). Dans le nord et le sud de la région, en revanche, les précipitations sont plus importantes (680 mm/an à Strasbourg), en raison de l'abaissement de l'altitude.

Le versant abrupt des Vosges influence très fortement le climat du piémont alsacien en barrant la route aux vents d'ouest et en protégeant donc la région contre les intempéries des perturbations d'ouest.

Durant l'ère quaternaire, la vallée du Rhin supérieur, qui s'étend de Bâle à Mayence, à hauteur de l'Alsace entre les Vosges et la Forêt Noire, a été lentement comblée par les alluvions du fleuve et de ses affluents. Ceux-ci ont constitué un vaste réservoir aquifère, siège de la nappe de la vallée du Rhin supérieur, l'une des ressources en eau les plus importantes d'Europe.

La partie alsacienne de la nappe est limitée au Sud par les collines du Sundgau, à l'Ouest par les collines sous-vosgiennes et au Nord par l'aquifère pliocène de Haguenau. Elle s'étend sur une superficie de $2\,735\text{ km}^2$ (pour l'aquifère principal). Son épaisseur varie de quelques mètres sur la bordure vosgienne à plus de 200 mètres en centre plaine, elle est en moyenne de 80 mètres. Toujours proche de la surface du sol (sauf dans le Sud du fait de l'aménagement du Rhin), la nappe affleure dans les rieds, donnant notamment naissance aux cours d'eau phréatiques dans la partie centrale de la plaine d'Alsace.

Le volume d'alluvions représente environ 214 milliards de m^3 , tandis que le volume d'eau stocké côté alsacien est de l'ordre de 32 milliards de m^3 (hors pliocène) et de 44 milliards pour l'ensemble de la nappe du Rhin Supérieur (de Bâle à Lauterbourg).

L'eau circule à l'intérieur des vides entre les alluvions à une vitesse moyenne de l'ordre de 1 à 2 m/j et suivant une direction générale Sud-Nord. Localement, des valeurs de vitesses de circulation mesurées in situ peuvent atteindre une dizaine de m/j.

Le renouvellement de l'eau de la nappe est assuré principalement par l'infiltration du Rhin et de ses affluents ; la recharge par les eaux de pluie correspond à moins de 20% des apports.

La nappe d'Alsace est la principale ressource en eau potable de la région ; elle assure la satisfaction de 75 % des besoins en eau domestique, de plus de 50 % des besoins en eau industrielle, et la quasi-totalité de l'eau d'irrigation.

Les prélèvements sont encore largement inférieurs au volume de renouvellement naturel de la nappe ; à l'heure actuelle, il n'y a donc pas globalement de surexploitation. Toutefois, soumise à une forte pression anthropique (la plaine d'Alsace est en effet fortement peuplée avec une densité de 400 habitants au km^2), la nappe a largement subi les effets de pollutions de diverses origines.

Le piémont viticole vosgien n'est pas situé directement à la verticale de la nappe mais constitue cependant une de ces zones de recharge (figure 2-1).

En effet, malgré un fonctionnement hydrogéologique complexe, l'eau s'infiltrant à travers cette zone fracturée atteint à un moment donné la nappe.

De plus, il existe un fort lien entre l'eau ruisselant sur cet espace et l'eau souterraine de la plaine. Le ruissellement, intense sur ces fortes pentes et accentué par l'anthropisation de cette zone (voir chapitre 2 § 1-6 p 103) peut s'infiltrer naturellement une fois arrivé dans la plaine, dans une partie de la nappe peu profonde avec un faible volume local. Les concentrations fortes détectées dans cet espace en produits phytosanitaires et notamment en molécules appliquées en viticulture (voir figure 1-1) pourraient être alors en partie expliquées par ce phénomène.

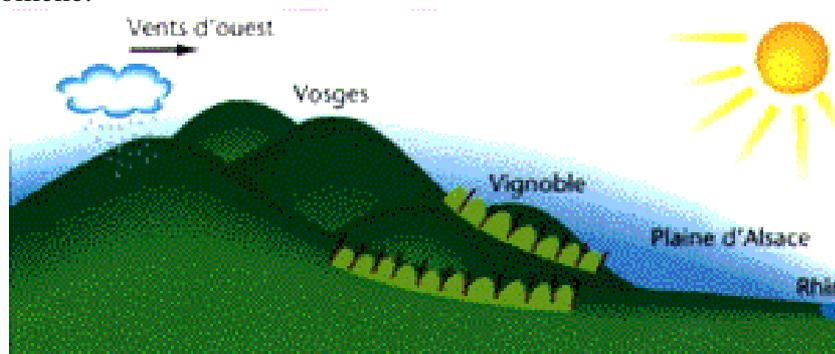


Figure 2-1 : Représentation schématique du piémont viticole vosgien

Le ruissellement peut être également collecté par le réseau hydrographique de la plaine (échangeant de l'eau avec la nappe) soit directement, soit indirectement à travers les réseaux d'assainissement unitaires des villes au pied du piémont (via ou non des bassins d'orage et des stations de traitement des eaux usées).

Les bassins versants du piémont vosgien sont donc localisés dans une zone d'action prioritaire vis-à-vis de la nappe quantitativement mais aussi qualitativement et notamment dans le cas de la lutte contre la contamination des ressources en eau par les produits phytosanitaires.

Un bassin versant d'étude a été choisi près de la ville de Rouffach (au Sud/Sud-Ouest de Colmar) dans le Haut Rhin sur le piémont viticole vosgien.

1.2 Caractéristiques générales du bassin versant

Le bassin versant dit « de Rouffach » est plus exactement situé au nord-ouest de Rouffach (Latitude : 47°57'9 N ; Longitude : 007°17'3 E ; Altitude station Météo : 284 m), et englobe le domaine viticole du lycée d'enseignement général agricole et viticole (LEGTAV) de Rouffach, domaine dit du Hohrain (figure 2-2). Celui-ci met à disposition ses parcelles et nous laisse la possibilité de traitement localisé « à vocation scientifique ».

Par extension, ce site expérimental sera dénommé par la suite bassin versant de Rouffach.

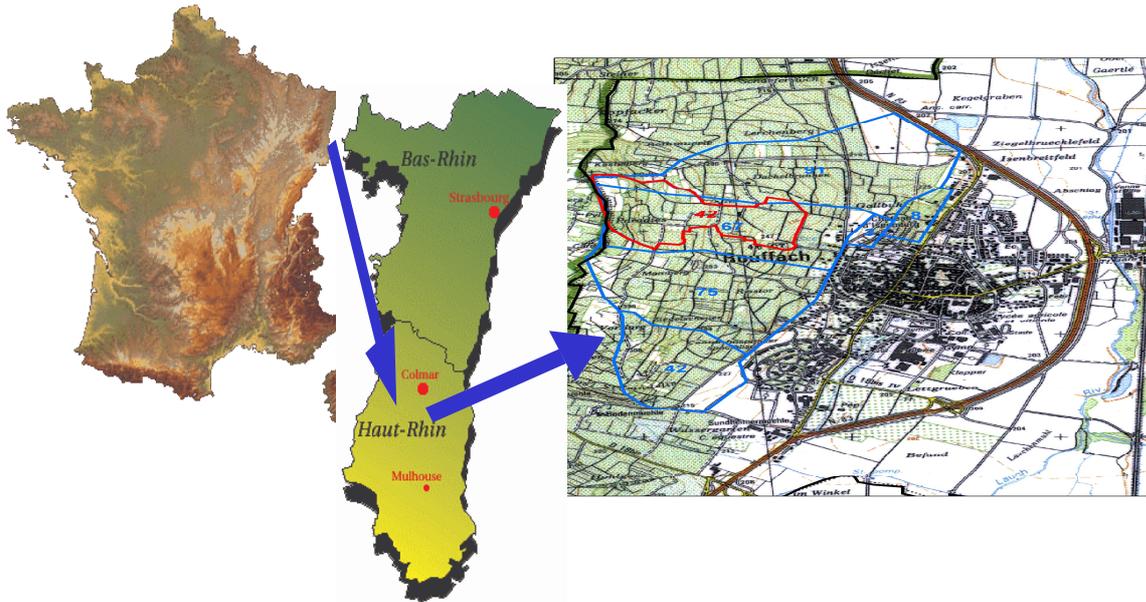


Figure 2-2 : Situation du bassin versant de Rouffach (Haut-Rhin, France)

1.2.1 Délimitation

L'exutoire du bassin est choisi en bordure de route sur un fossé bétonné, en amont d'un des bassins d'orage de la ville de Rouffach, au niveau d'un point où il n'existe plus de mélange d'eau provenant de différentes zones mais seulement un acheminement (annexe 3 photo 1).

A partir de cet exutoire préalablement défini, il est nécessaire d'apprécier la surface du bassin versant à étudier. Seulement, les bassins versants topographiques et hydrauliques seront seulement considérés. En effet, le fonctionnement hydrogéologique précis de la zone nous est inconnu, nous supposons donc qu'il peut exister une contribution à l'exutoire différente du ruissellement (écoulement hypodermique, résurgence...) mais que celle-ci provient de la même zone que le ruissellement (figure 2-3 B).

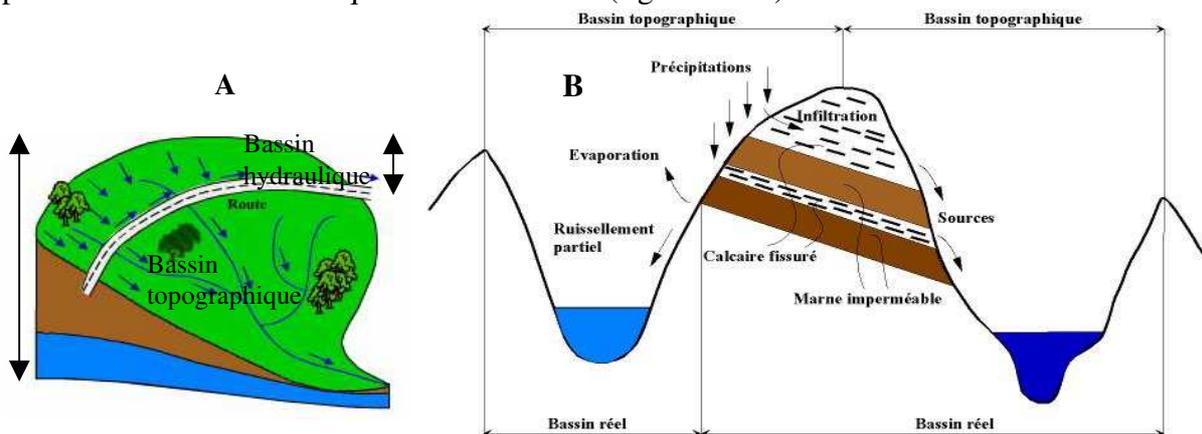


Figure 2-3 : Différences entre bassin versant topographique, hydraulique et hydrogéologique (MUSY, 2004)

Le bassin versant topographique (Figure 2-3) se définit à partir d'une carte topo IGN classique. Il se détermine selon la topographie des lieux, l'eau suivant systématiquement la ligne de plus grande pente. Pratiquement, à partir d'un exutoire donné, un MNT ou des courbes de niveaux suffisent à délimiter le bassin versant topographique.

Le bassin versant hydraulique (Figure 2-3) tient compte des aménagements anthropiques ayant un rôle sur les écoulements superficiels réels de l'eau (routes, chemins, fossés, buttes...) pour délimiter les limites externes du bassin. Il est plus complexe à délimiter que le bassin versant topographique car il nécessite un passage sur le terrain (de préférence, lors d'un épisode ruisselant).

Le bassin versant hydrogéologique (Figure 2-3) tient compte des couches géologiques qui peuvent modifier les écoulements en sous-sol puis en surface. Sa délimitation est complexe car elle nécessite la connaissance géologique des lieux.

Le dernier type (réellement ruisselant) est constitué du bassin hydraulique dont sont soustraites les fractions qui, manifestement, ne contribuent pas à l'écoulement superficiel à l'exutoire. Par exemple, si un chemin est volontairement et durablement obstrué pour empêcher tout ruissellement, alors la zone contributive de ce chemin sera retirée de la surface du bassin versant hydraulique.

Les différences en superficie entre les types de bassins versants peuvent être significatives. Cependant, l'utilisation de l'un ou l'autre type pour faire des études hydrologiques d'une région dépend des informations connues et de l'échelle de l'étude. Pour des travaux sur de grands bassins versants, le bassin topographique (le plus simple à déterminer) pourrait suffire. La connaissance du bassin versant hydraulique servira pour une analyse hydrologique plus poussée. Le bassin versant hydrogéologique est rarement utilisé, car complexe à déterminer, mais sa connaissance permet une étude plus proche de la réalité du terrain.

Dans notre cas, il nous est apparu important de distinguer les trois modèles de bassin versant topographique, hydraulique et réellement ruisselant. En effet, chacun de ces types va induire une surface différente et devra être considérée selon le contexte. De plus, le parcellaire viticole est fortement morcelé, l'amélioration de l'accès est réalisée par la mise en place d'un réseau de chemins et de routes. Les problèmes de forts ruissellements et d'érosion (dus notamment à la nature peu couvrante de la vigne et sa culture sur le piémont dans le sens des fortes pentes) ont été également limités par la mise en place de fossés et le bétonnage de certains chemins. Nous constatons que cette zone est fortement anthropisée (voir § 1.6), ce qui va induire de probables différences dans les surfaces des trois bassins versants considérés. Particulièrement si une étude hydrochimique du bassin est menée et que la contribution majoritaire à l'exutoire du bassin versant est le ruissellement, alors il est fondamental de connaître avec précision le bassin versant hydraulique réellement ruisselant.

Ainsi, à partir d'une campagne terrain, la surface du bassin versant topographique est estimée à 61,5 ha, la surface du bassin versant hydraulique (tenant compte des aménagements anthropiques) à environ 40 ha (figure 2-4), celle réellement ruisselante à 18,6 ha (figure 2-5).

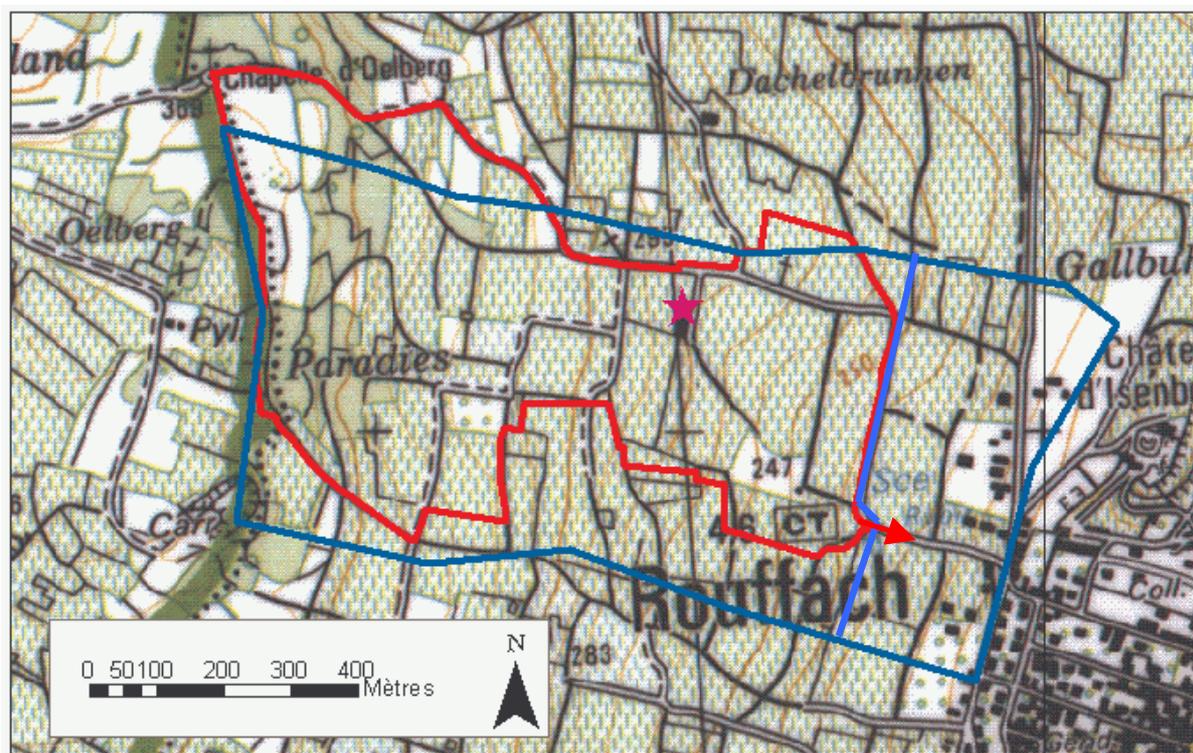


Figure 2-4 : Délimitation des bassins versants topographiques et hydrauliques de Rouffach (68, France) (en bleu bassin versant topographique, en rouge bassin versant hydraulique). L'étoile figure la station météo-France.



Figure 2-5 : Bassin versant hydraulique et réellement ruisselant de Rouffach (68 France). (en gris les parcelles non contributives par le ruissellement à l'écoulement à l'exutoire)

1.2.2 *Caractéristiques morphologiques*

Les caractéristiques morphologiques du bassin ont été obtenues à partir d'une campagne GPS permettant la mise en place d'un Modèle Numérique de Terrain au pas de 1 m (MNT) (ROETHLISBERGER, 2004).

Les altitudes varient de 230 à 370 m. La pente moyenne est de 15% (figures 2-6). L'orientation est Sud-Est/Nord-Ouest.

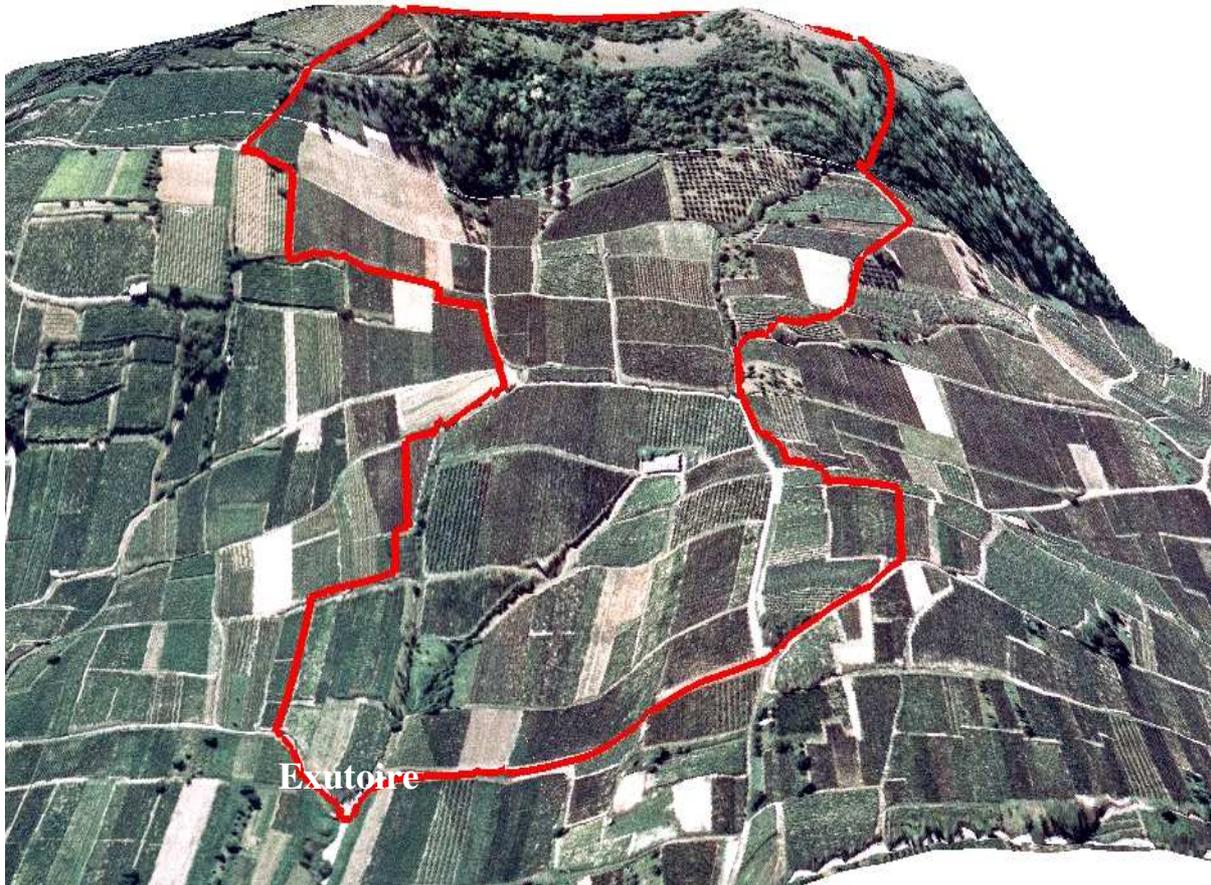


Figure 2-6 : MNT au pas de 1 m du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France) sur fond d'orthophotographies de l'IGN de 2002 (ROETHLISBERGER, 2004)

1.3 *Pluviométrie*

Le bassin versant de Rouffach dispose d'une station météorologique automatique Météo-France située au cœur du bassin versant (figure 2-4) que l'on qualifiera par la suite de station de « Rouffach-Hohrain ».

Nous disposons à cette station depuis 1991 de mesures au pas de temps horaire, ainsi que des mesures à 6 minutes. Si les chroniques à « Rouffach-Hohrain » ne sont pas très longues (12 années complètes), nous disposons également des mesures de pluie réalisées à « Rouffach-CHS » depuis 1946, une station climatologique au niveau du Centre Hospitalier Spécialisé de Rouffach, à 1 km du site expérimental. Une étude de GREGOIRE (GREGOIRE, 1998) montre la très forte corrélation entre les pluies enregistrées au CHS et celles enregistrées au Hohrain. Cette corrélation est suffisante (valeurs des coefficients de détermination de l'ordre de 0,9) pour considérer que les valeurs de l'une des deux stations valent celles de l'autre, au regard des erreurs d'estimation dans les calculs hydrologiques

ultérieurs (GREGOIRE, 1998). Une autre étude (PASQUET, 2003) complète cette étude hydroclimatique.

1.3.1 *Aux échelles annuelle et mensuelle*

Les caractéristiques des chroniques de pluie recensées sont résumées dans le tableau 2-1 et la figure 2-7 illustre l'évolution pluviométrique depuis 1945.

Pluviométrie annuelle à Rouffach - CHS (1946-2002)

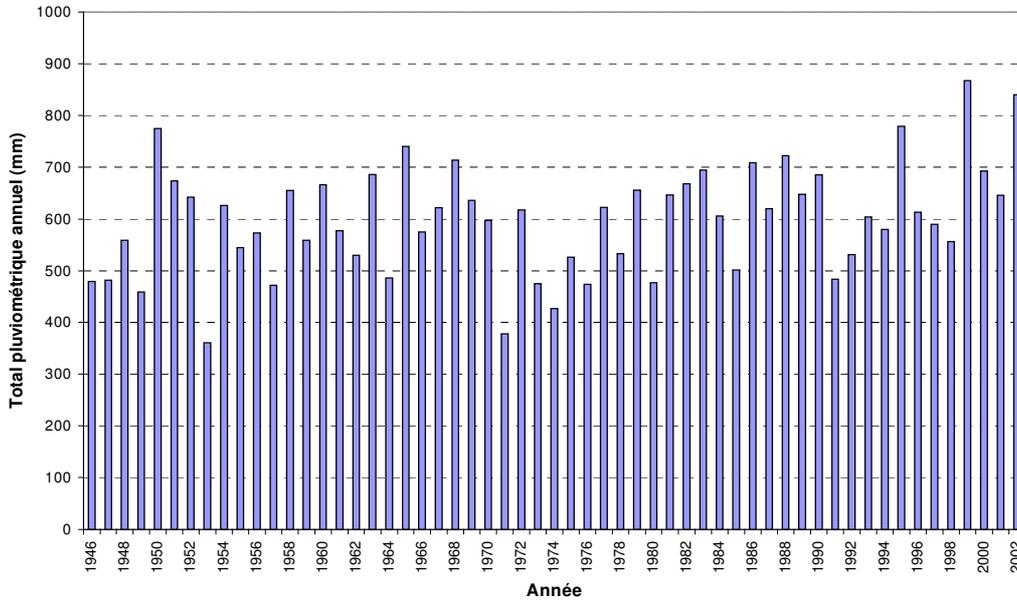


Figure 2-7 : Précipitations annuelles à Rouffach – CHS (1946-2002)

Moyenne interannuelle	599,3 mm
Ecart-type	106,2 mm
Maximum	867,3 mm (en 1999)
Minimum	361,2 mm (en 1953)

Tableau 2-1 : Caractéristiques pluviométriques à Rouffach – CHS (pluies totales annuelles/interannuelles, 1946-2002)

La moyenne interannuelle de la pluviométrie totale annuelle est de 599,3 mm correspondant à un climat sec pour la France. Notons que l'année la plus humide depuis 1946 est 1999, ce qui s'explique par les précipitations exceptionnelles de la fin décembre, correspondant à la « tempête de 1999 ».

Les totaux pluviométriques mensuels nous permettent d'étudier la répartition des pluies à l'intérieur de l'année. Deux saisons hydrologiques se distinguent (GREGOIRE, 1998 ; PASQUET, 2003), un été de mai à octobre et un hiver de novembre à avril (figure 2-8). Bien que le mois d'octobre possède un total plus proche de ceux des mois d'hiver et le mois de novembre un total plus proche de ceux des mois d'été, la séparation en deux saisons hydrologiques apparaît en premier lieu au niveau des totaux pluviométriques mensuels. L'été est plus pluvieux que l'hiver et correspond à 57 % de la pluviométrie totale annuelle. Cette séparation est également évidente sur l'ensemble des phénomènes hydrométéorologiques que nous pourrions étudier. En particulier, les intensités maximales sont bien différenciées suivant la saison, comme nous le verrons dans la partie 1.3.4.

Il conviendrait donc de considérer également l'échelle saisonnière comme intermédiaire entre l'échelle annuelle et l'échelle mensuelle, d'autant plus, que ces saisons hydrologiques coïncident avec les différentes étapes du cycle végétatif de la vigne (TOURNEBIZE, 2001). En effet, l'été hydrologique correspond à la période de développement maximal de la vigne, et l'hiver à une période d'absence de feuilles. La végétation jouant un rôle d'interception, la prise en compte de ces saisons hydrologiques et végétatives est nécessaire à l'étude du phénomène du ruissellement sur un petit bassin versant viticole de piémont (PASQUET, 2003).

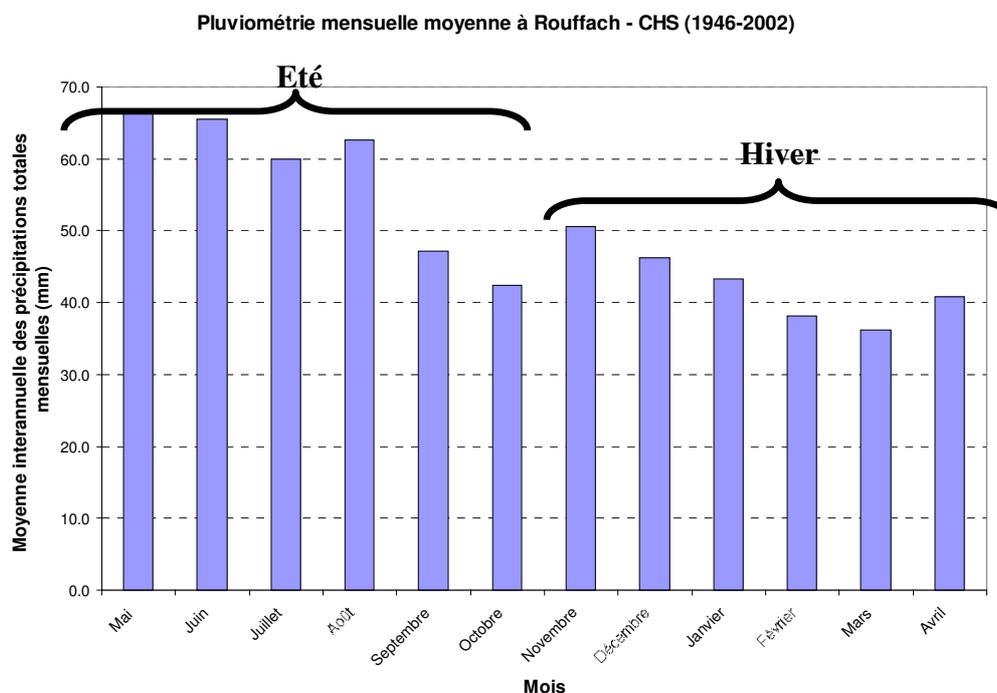


Figure 2-8 : Totaux pluviométriques mensuels moyens à Rouffach – CHS (1946-2002) et séparation en deux saisons hydroclimatiques

1.3.2 *A l'échelle journalière*

Les données à l'échelle journalière ont été utilisées pour des ajustements statistiques afin d'obtenir les précipitations journalières maximales de différentes périodes de retour, à l'échelle de l'année, mais surtout à l'échelle de la saison (PASQUET, 2003). Cette étude à différentes échelles se justifie par la grande variabilité des pluies en terme de quantité et d'intensité au cours de l'année. Les résultats de cet ajustement pour les précipitations journalières et sur 24 heures aux échelles annuelle et saisonnière sont présentés dans les tableaux 2-2 et 2-3. La loi de Gumbel a été utilisée car c'est la plus adaptée pour les échantillons de valeurs maximales. Ce choix est confirmé par un contrôle visuel (données non montrées).

Période de retour	2 ans	5 ans	10 ans	20 ans	50 ans	100 ans
Année	33,8	43,1	49,2	55,1	62,7	68,4
Été hydrologique	32,1	42,2	48,9	55,4	63,7	69,9
Hiver hydrologique	20,9	27,9	32,5	36,9	42,6	46,8

Tableau 2-2 : Précipitations journalières maximales annuelles et saisonnières (en mm) pour différentes périodes de retour, ajustement à une loi statistique de Gumbel, Rouffach – CHS

Période de retour	2 ans	5 ans	10 ans	20 ans	50 ans	100 ans
Année	38,5	49,1	56,1	62,8	71,5	78,0
Été hydrologique	36,6	48,1	55,7	63,2	72,6	79,7
Hiver hydrologique	23,8	31,8	37,1	42,1	48,6	53,4

Tableau 2-3 : Précipitations sur 24 h maximales annuelles et saisonnières (en mm) pour différentes périodes de retour, ajustement à une loi statistique de Gumbel, Rouffach – CHS

Ces valeurs font ressortir la différence été-hiver au niveau des totaux pluviométriques mensuels, mais également l'intérêt de ne pas se contenter des valeurs maximales sur l'ensemble de l'année, mais de faire une distinction au moins selon la saison. En effet, les différences entre les pluies mensuelles d'une même période de retour entre l'été et l'hiver sont importantes (respectivement 17 et 20 mm pour les données journalières et les données sur 24 h ce qui représente en moyenne un écart de l'ordre de 50 % du quantile hivernal).

1.3.3 A l'échelle horaire

Le même type d'ajustement statistique que pour les données à l'échelle annuelle, permet d'obtenir les précipitations maximales horaires de différentes fréquences (ajustement direct sur les données disponibles depuis 1991 sur « Rouffach-Hohrain »).

Les résultats des ajustements statistiques à la loi de Gumbel (loi statistique la plus adaptée) des précipitations horaires et pluri-horaires maximales pour chaque mois, sur la période 1991-2002, sont présentés dans l'annexe 4 (PASQUET, 2003). Un exemple (tableau 2-4) est fourni ici pour la saison hydrologique d'été (saison de suivi du site).

	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
T = 2 ans	23,7	26,2	27,1	29,3	34,2	39,1
T = 5 ans	31,4	40,9	41,1	42,5	45,9	51,6
T = 10 ans	36,5	50,6	50,4	51,3	53,7	59,9
T = 20 ans	41,4	59,9	59,4	59,7	61,1	67,8

Tableau 2-4 : Quantiles de pluie maximales horaires et pluri-horaires, ajustement à loi de Gumbel. Été hydrologique– Station de Rouffach – Hohrain

1.3.4 Au pas de temps de 6 minutes

Il apparaît fondamental de travailler au pas temps des 6 minutes dans le cas d'une étude des débits sur le bassin versant de Rouffach. En effet, comme il a déjà été signalé, le bassin versant de Rouffach est un petit bassin versant, dont le temps de concentration est probablement inférieur à l'heure. Beaucoup des phénomènes de ruissellement qui se produisent à sa surface résultent d'épisodes pluvieux courts et intenses. Il est donc utile de connaître les lois Intensité Durée Fréquence (dites « IDF ») pour de si petites durées, si l'on veut pouvoir appliquer des pluies de projet réalistes à un quelconque modèle, dans le but d'étudier le fonctionnement du bassin versant.

Le complément des données horaires et pluri-horaires afin d'obtenir des courbes IDF allant jusqu'au pas de temps de 6 minutes s'est basé sur seulement 3 années de données à la station de Rouffach-Hohrain (du 01/07/2000 au 30/06/2002).

Pour pallier au problème de chroniques trop courtes pour réaliser des ajustements corrects sur un maximum mensuel de pluie à 6 minutes par année, c'est-à-dire des ajustements

sur seulement 3 données (ce qui est aberrant !) on choisit de prendre les données de pluies à 6 minutes supérieures à un seuil, propre à chaque saison hydrologique.

Etant donné qu'on étudie le phénomène de ruissellement, il peut être intéressant de choisir ces seuils en fonction du déclenchement du ruissellement. Pour l'été, on choisit donc une valeur limite de 2 mm sur 6 minutes. En ce qui concerne l'hiver, à défaut de seuil d'intensité de déclenchement, étant donné qu'on observe principalement un ruissellement de saturation, on choisit arbitrairement la valeur de 0,6 mm sur 6 minutes (PASQUET, 2003).

Les pluies maximales sur 6 minutes, sont en réalité des pluies supérieures à un seuil fixé, l'ajustement de ces données se fait donc sur une loi log-normale. Les données utilisées sont les données à 6 min. entre juillet 1999 et juin 2003 en fonction des seuils définis préalablement. Les résultats des ajustements statistiques à la loi de Gumbel sont présentés dans le tableau 2-5 pour les mois de suivi du bassin versant (PASQUET, 2003).

	avril	mai	juin	juillet	Août	Septembre	Octobre
T = 2 ans	0,9	3,5	4,2	4,5	3,6	2,5	2,8
T = 5 ans	1,1	4,4	5,3	6,1	4,5	2,7	3,6
T = 10 ans	1,2	5,0	5,9	7,2	5,1	2,8	4,1
T = 20 ans	1,3	5,5	6,5	8,2	5,7	2,8	4,5

Tableau 2-5 : Quantiles de pluie maximales sur 6 min, ajustement à loi de log-normale. Mois de suivi du site. Station de Rouffach – Hohrain

Ces ajustements nous permettront par la suite de relier tous les événements orageux à un temps de retour en fonction de leur intensité maximale à 6 minutes.

1.4 Géologie et hydrogéologie

Du point de vue géologique, Rouffach s'inscrit dans le champ de fractures de Guebwiller dont les 2 axes principaux ont donné naissance à des vallons à flancs abrupts allongés Nord-Sud (vallons d'Orschwihr et de Westhalten). Selon des experts (BURGEAP, com. orale), le système hydrogéologique est extrêmement complexe et demanderait une étude poussée et donc coûteuse pour mieux comprendre comment circule l'eau sous le bassin versant. Il est supposé que l'eau puisse « au bout d'un certain temps » atteindre la nappe en contrebas mais cet aspect n'est pas encore confirmé.

Il est à noter que quelques sources temporaires existent sur le bassin mais il semble que leur débit par temps de pluie et donc leur contribution à l'écoulement à l'exutoire soient sûrement minoritaires (ROTH, com.orale).

1.5 Pédologie

Le Piémont alsacien est une vraie mosaïque pédologique (PARTY, 1990). Cependant à partir de la numérisation des données pédologiques du piémont (BOIS, 2000), il est possible d'obtenir une cartographie de la pédologie du bassin versant (figure 2-9) qui pourrait démontrer une certaine homogénéité. Globalement, le sol du bassin versant est un sol brun calcaire loessique. Dans la partie aval, plus spécifiquement, sa pédologie est caractérisée par du loess würmien avec des conglomérats et des marnes interstratifiées à dominante de galets du Muschelkalk et du Bruntsandstein.

La profondeur du sol semble diminuer de l'amont vers l'aval du bassin versant, ce qui n'apparaît pas comme incohérent puisque les limons calcaires issus de l'érosion éolienne (loess) se sont majoritairement déposés en aval, puis ont été sans doute remaniés par du colluvionnement de bas de versant. Ces limons recouvrent les parties inférieures des versants

sous-vosgiens exposés vers l'Est et le Sud-Est. En amont du bassin versant, le sol s'est constitué sur le substrat calcaire compact.

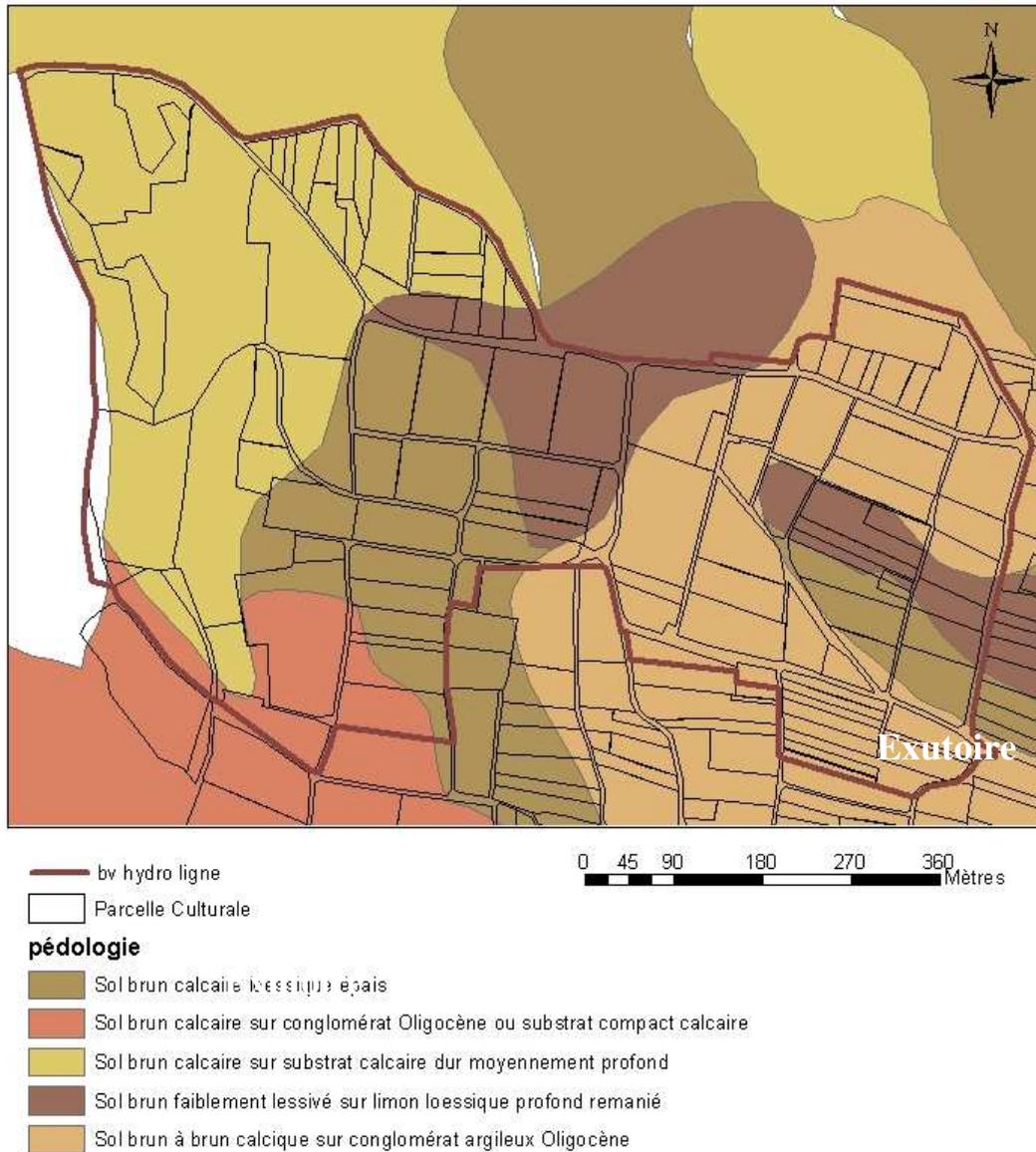


Figure 2-9 : Pédologie du bassin versant de Rouffach d'après la cartographie de sols sur l'ensemble du piémont alsacien (PARTY, 1990 ; BOIS, 2000)

Une étude pédologique a également été réalisée sur l'ensemble du domaine du LEGTA par A. ROTH, chef d'exploitation du LEGTAV (figure 2-10). Malgré l'apparence d'hétérogénéité, l'inventaire réalisé semble confirmer que les sols bruns calcaires plus ou moins profonds dominent la pédologie du domaine du lycée. Les rendzines qui sont des sols intrazonaux formés sur un substratum ou roche-mère très riche en calcaire et caractérisés par un horizon A noir ou brun foncé à structure grenue, très riche en matière organique, surmontant directement un horizon C calcaire, sans horizon B intermédiaire pourraient être également classifiées comme des sols brun calcaire.

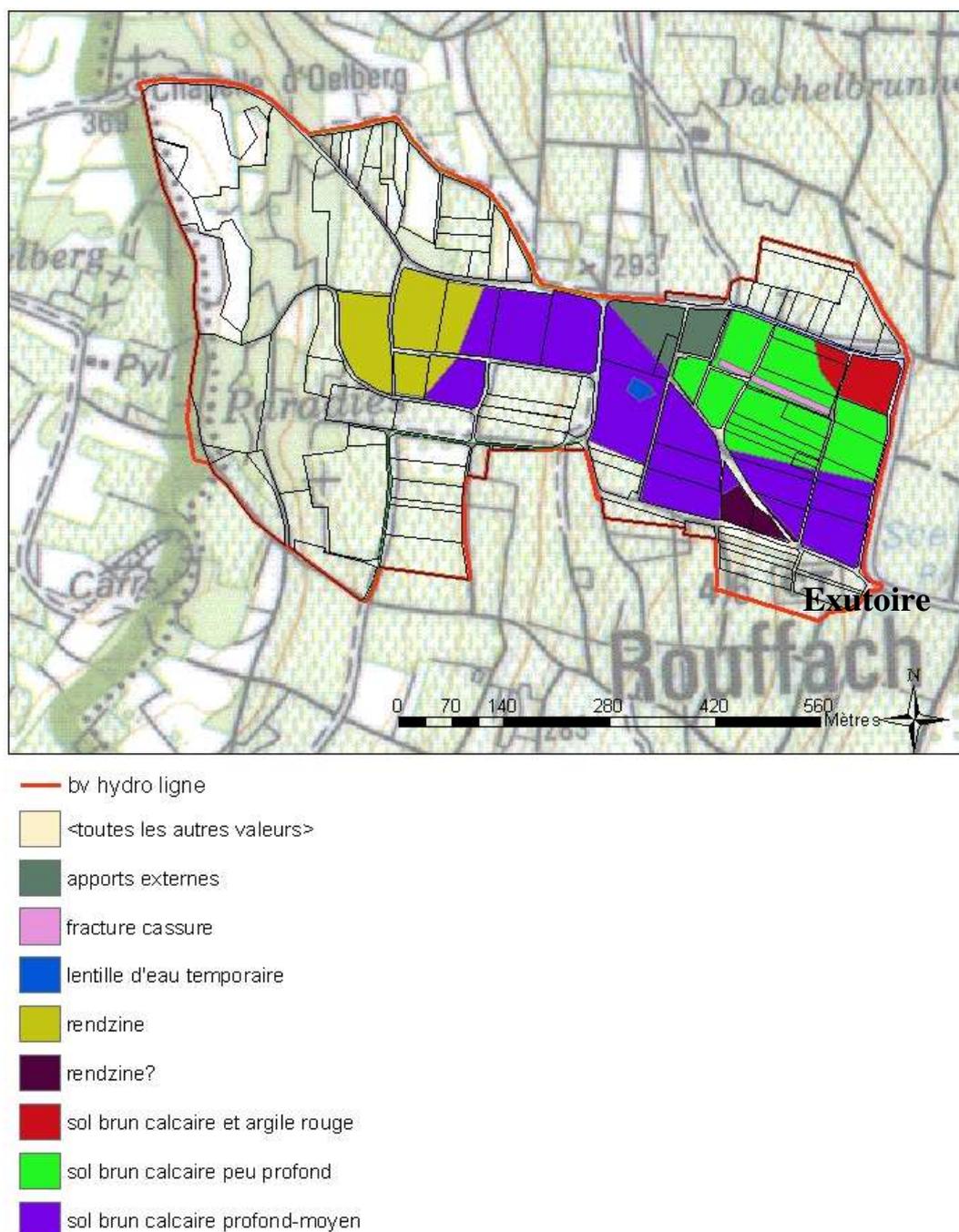


Figure 2-10 : Pédologie du domaine du lycée viticole de Rouffach (68, France)

Nous disposons également d'une information pédologique complète au niveau des deux parcelles suivies par TOURNEBIZE (TOURNEBIZE, 2001) où trois fosses pédologiques ont été creusées en mai 1999. La description complète de l'étude pédologique se situe dans l'annexe 5. Les informations principales sont résumées ci-après dans la partie 1.9.3. Globalement, elles confirment l'analyse issue de la cartographie de sols sur l'ensemble du piémont alsacien (PARTY, 1990 ; TOURNEBIZE, 2001).

Il ressort des trois sources de données (cartographie des sols du piémont et du domaine du lycée et fosses) que le bassin versant hydraulique présente une homogénéité dans les types de sol et que les sols bruns calcaires moyennement profonds dominent.

1.6 Aménagements anthropiques

Au vu de la taille du bassin versant, le recensement des aménagements anthropiques ayant un rôle sur les écoulements hydrauliques superficiels a été exclusivement réalisé par une seule campagne terrain (figure 2-11).

Il a été mesuré environ une longueur de 5600 m de chemins, routes et fossés, soit une densité de 140m/ha. Cette densité est de 20m/ha pour le bassin versant bocager du Naizin (CARLUER, 1998) et de 240 m/ha pour le bassin versant de la Morcille (DOMANGE, 2001) mais les types sont complètement différents selon les bassins. Pour Rouffach, il s'agit plutôt de nombreux chemins et routes, bétonnés ou bitumés quand ils sont dans le sens de la pente et développés pour favoriser l'accès aux nombreuses parcelles du piémont.

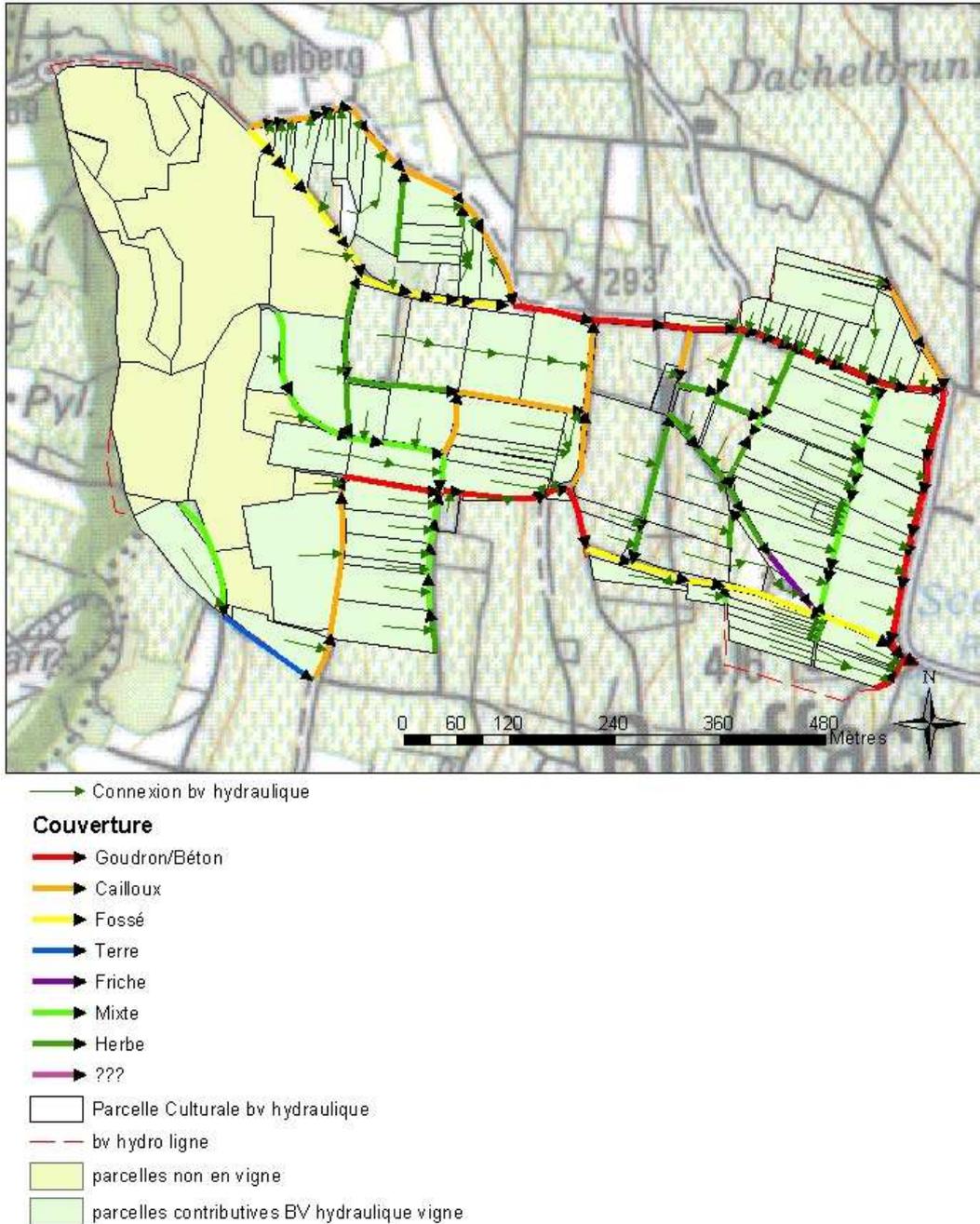


Figure 2-11 : Type d'aménagements anthropiques hydrauliques et connexions avec les parcelles sur le bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)

1.7 Occupation du sol

A notre échelle, la méthode de détermination de l'occupation des sols se réduit à des visites sur le terrain (plutôt que d'utiliser la photo-aérienne ou la télédétection).

Cent cinquante sept parcelles cadastrales composent le bassin versant hydraulique. Cent sept sont occupées par la culture de la vigne, soit une surface de 25,6 ha (69 %)¹, elles sont exploitées par 24 viticulteurs. Le reste de la surface (12,2 ha soit 31 %) est couvert par des vergers, des bois et des friches et se situe majoritairement en tête de bassin (figure 2-12).

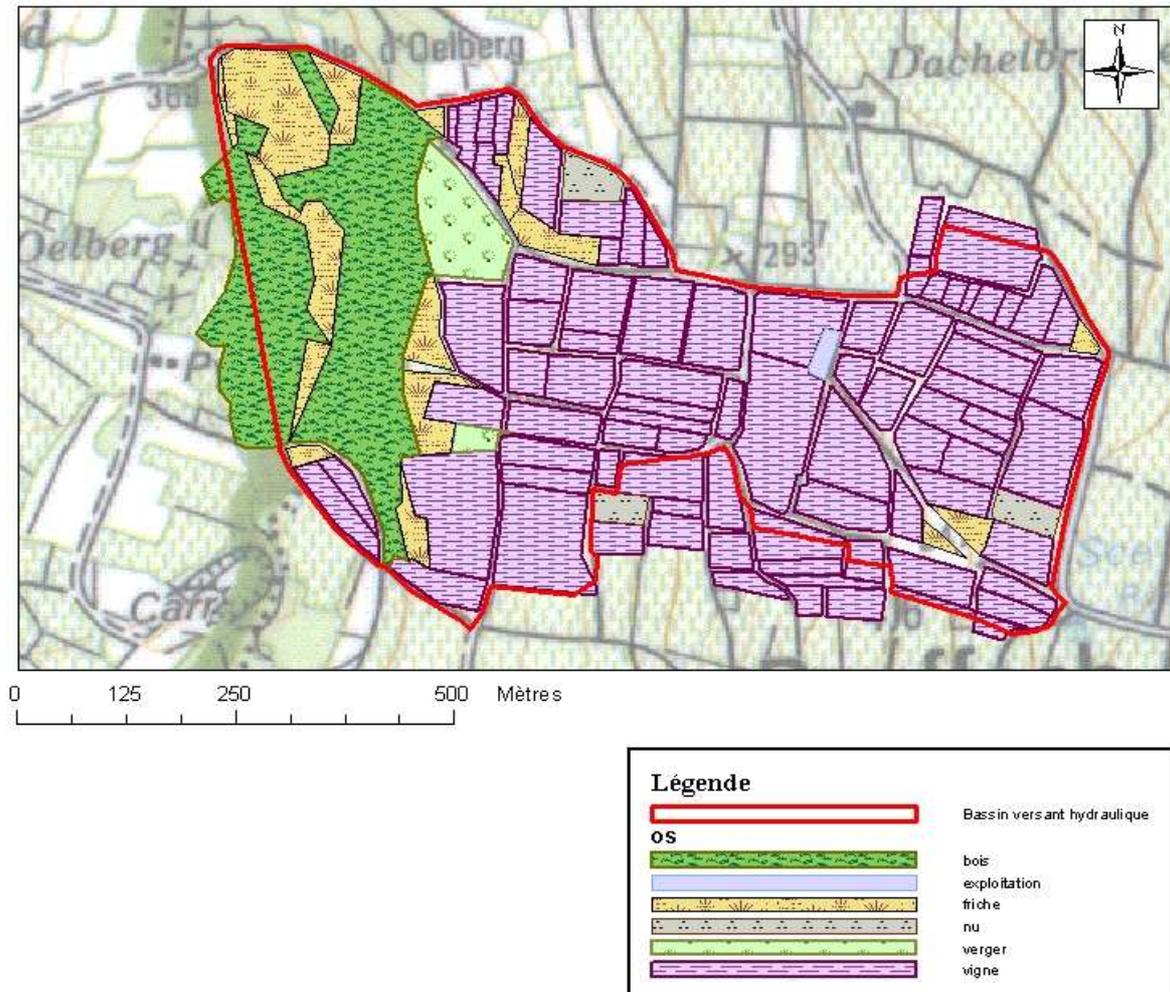


Figure 2-12 : Occupation du sol du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)

Le seul bâti présent sur le bassin est le hangar d'exploitation du lycée viticole (voir figure 2-12), ce qui permet de limiter les possibilités de pollution ponctuelle (pour l'exploitation du lycée, les eaux de rinçage et de lavage de cuve sont collectées). Le Domaine du Hohrain, appartenant au Lycée viticole de Rouffach, s'étend sur 13,8 ha d'un seul tenant ce qui représente 50,7 %⁴ de la surface cultivée en vignoble du bassin versant (voir figure 2-10). Cet aspect facilite l'échange de connaissance et permet de disposer de conditions naturelles semi-contrôlées (apports de produits, pratiques...).

⁴ les pourcentages de la surface en italique concernent toujours le bassin versant hydraulique

Les pratiques culturales sont classiques de la région viticole du piémont alsacien avec un fort développement de l'enherbement au minimum un inter-rang sur deux sur près de 87 % de la surface du bassin versant hydraulique (figure 2-13 et 2-14). Initialement développé pour lutter contre l'érosion, l'enherbement total des parcelles s'est transformé en enherbement un inter-rang sur deux pour éviter notamment tout problème de concurrence hydrique entre herbe et vigne (ARAA, 1997).

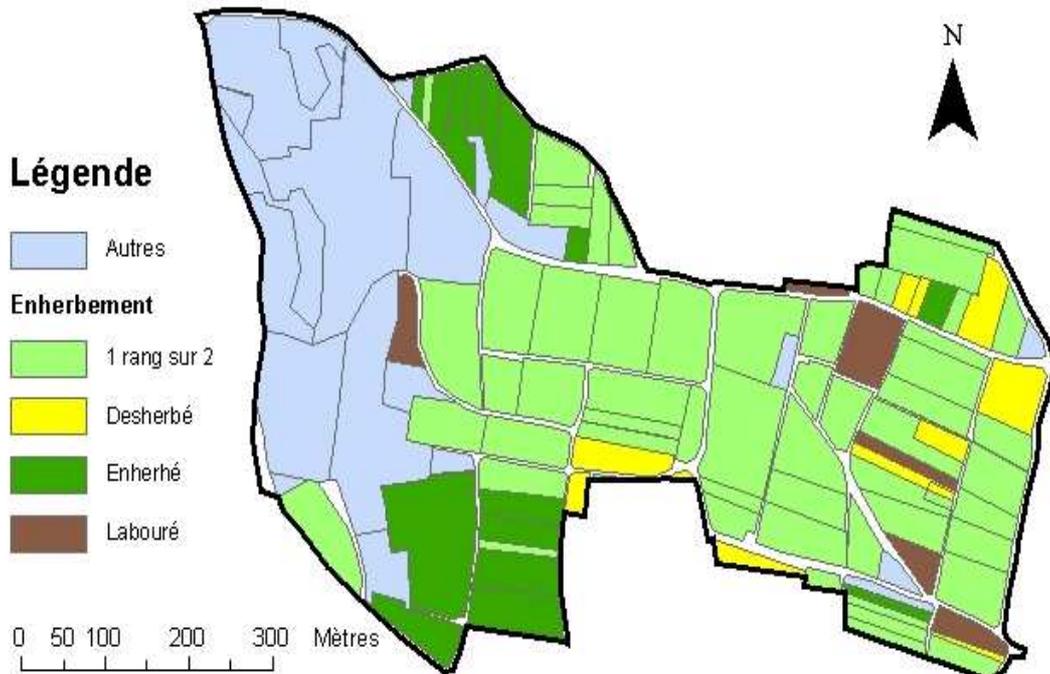


Figure 2-13 : Localisation des différents types d'enherbement sur le bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)

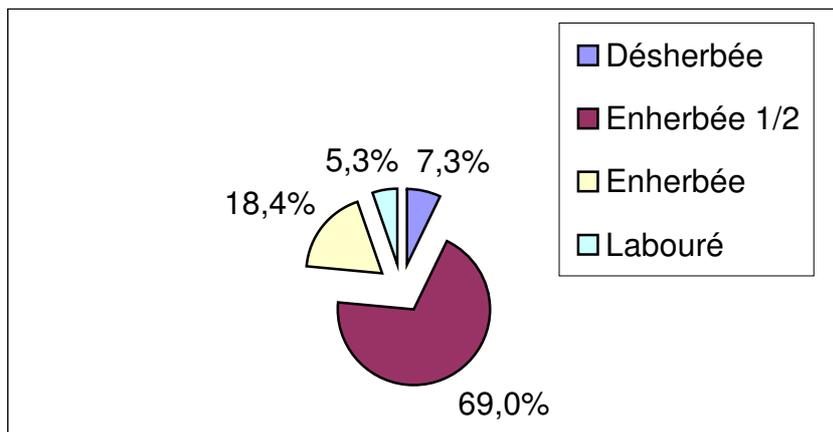


Figure 2-14 : Répartition en surface des types d'enherbement pour les parcelles du bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France)

1.8 Pratiques phytosanitaires

Les apports en produits phytosanitaires (dates, quantités, produits commerciaux) sont déterminés sur la période 2001-2004 par des enquêtes auprès des exploitants du bassin versant.

Une première enquête en 2001 s'est axée sur les pratiques phytosanitaires générales des viticulteurs pour déterminer les possibilités de pollutions ponctuelles. Celle-ci n'a pas mis en lumière des pratiques ne suivant pas les recommandations techniques (dose, date d'apport, possibilité de pollutions ponctuelles...).

A partir des enquêtes des années suivantes, il a été constitué une base de données des apports, avec pour chaque parcelle, les matières actives utilisées, les quantités apportées (doses et surface d'application) et les dates d'application.

Spécifiquement, pour les deux années de suivi, les matières actives déclarées et les quantités apportées sont données dans les figure 2-15 et 2-16 (hors cuivre et soufre). Il existe peu de variation dans les quantités totales et les parts de chaque type de pesticide sur ces deux dernières années malgré le fait que 2003 fut une année extrêmement sèche (tableau 2-6).

Plus de 35 matières actives sont épandues, soit près de 180 kg en quantité totale (hors cuivre et soufre). Nous constatons que même si les herbicides constituent, dans le milieu naturel, les molécules les plus recherchées (et trouvées), ils ne représentent qu'environ 20% des quantités appliquées sur ce type de bassin versant viticole. Le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé avec plus de 20 kg appliqué par an sur pratiquement toute la surface du bassin (figure 2-17). Les quantités d'insecticide apportées sont marginales avec près de 1 kg.

année	2003	2004
% de parcelles enquêtées par rapport aux parcelles viticoles	69%	62%
surface viticole enquêtée	81%	73%
% exploitants ayant répondu	42%	42%
Quantité totale épandue [kg] Toute matière active confondue Sans cuivre et soufre	190	177
Part des fongicides par rapport à quantité totale	77%	78%
Part des herbicides par rapport à quantité totale	22%	21%
Part des insecticides par rapport à quantité totale	1%	1%

Tableau 2-6 : Résultats des enquêtes 2003 et 2004 sur les apports de produits phytosanitaires sur le bassin versant hydraulique

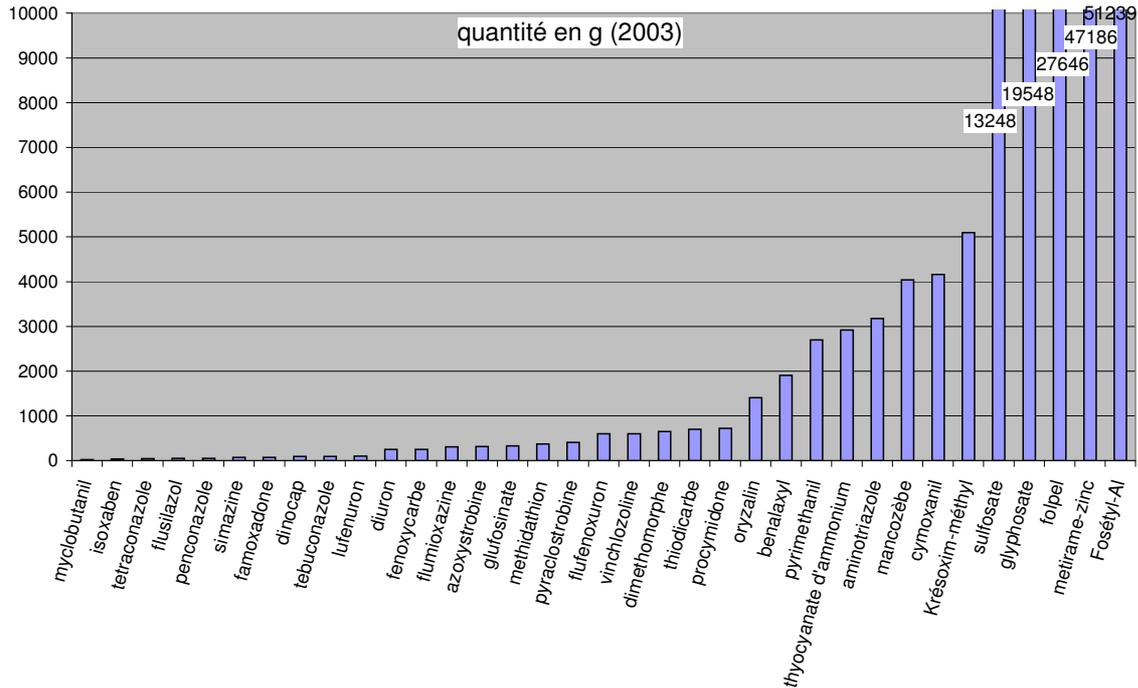


Figure 2-15 : Quantités totales de pesticide appliqué en 2003 (en gramme de matière active - hors cuivre et soufre) sur la zone enquêtée du bassin versant de Rouffach (68, France)

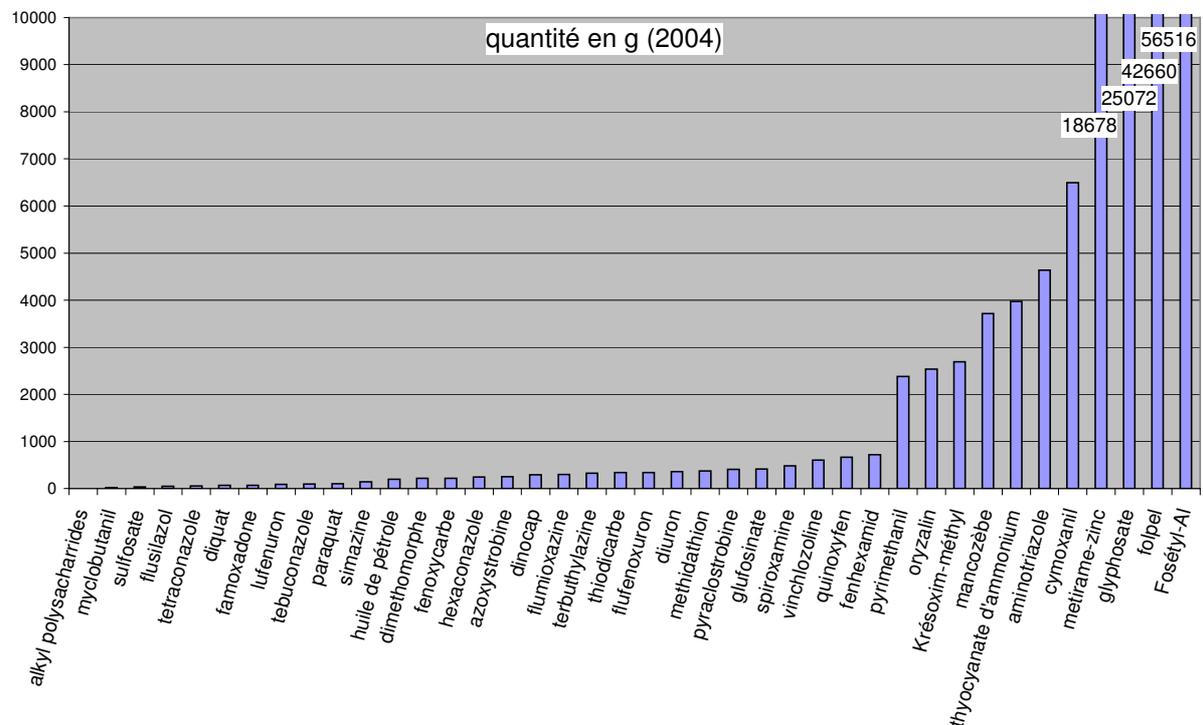


Figure 2-16 : Quantités totales de pesticide appliqué en 2004 (en gramme de matière active - hors cuivre et soufre) sur la zone enquêtée du bassin versant de Rouffach (68, France)

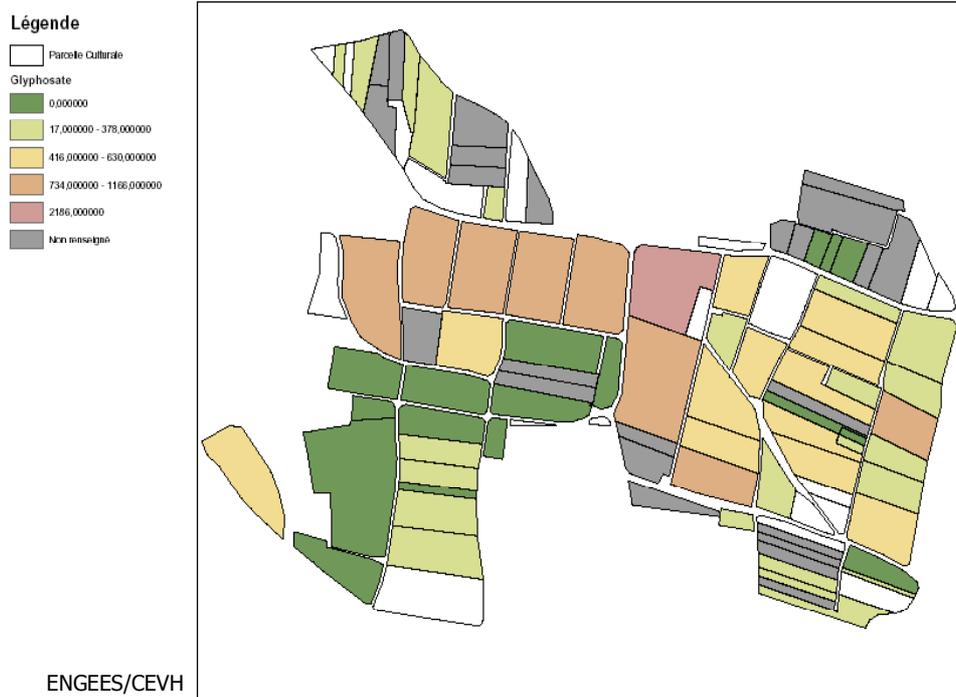


Figure 2-17 : Exemple des surfaces et des quantités d'apport en glyphosate pour l'année 2003 sur le bassin versant de Rouffach (68, France).

1.9 Parcelles et placettes expérimentales

Nous distinguerons par la suite les parcelles culturales et les placettes artificiellement installées au sein de ces mêmes parcelles.

1.9.1 généralités

Le suivi sur placette expérimentale a pour objectif de comparer *in situ* les flux de pesticide exportés d'une parcelle enherbée un inter-rang sur deux et ceux exportés d'une deuxième désherbée sur toute la surface, toute chose étant égale par ailleurs.

TOURNEBIZE (2001) a évalué *in situ* les effets du couvert herbacé sur les bilans hydriques et azotés par une comparaison entre une parcelle subissant un itinéraire technique classique et une parcelle expérimentale enherbée un rang sur deux, tout chose étant égale par ailleurs. Des critères de choix des parcelles d'étude (pente égale, contexte pédoclimatique équivalent...) furent établis et 2 parcelles mitoyennes de Riesling et de Tokay Pinot Gris furent choisies par TOURNEBIZE en 2001 sur le domaine du lycée (figures 2-10 et 2-18).

La parcelle de Riesling est désherbée chimiquement sur toute la surface pour des raisons d'itinéraire technique, dû à un écartement insuffisant (inférieur à 1,40 m) pour le passage d'engins motorisés. La parcelle de Tokay Pinot Gris est enherbée un rang sur deux depuis plus de quinze ans. La pente moyenne des deux parcelles est d'environ 13 %

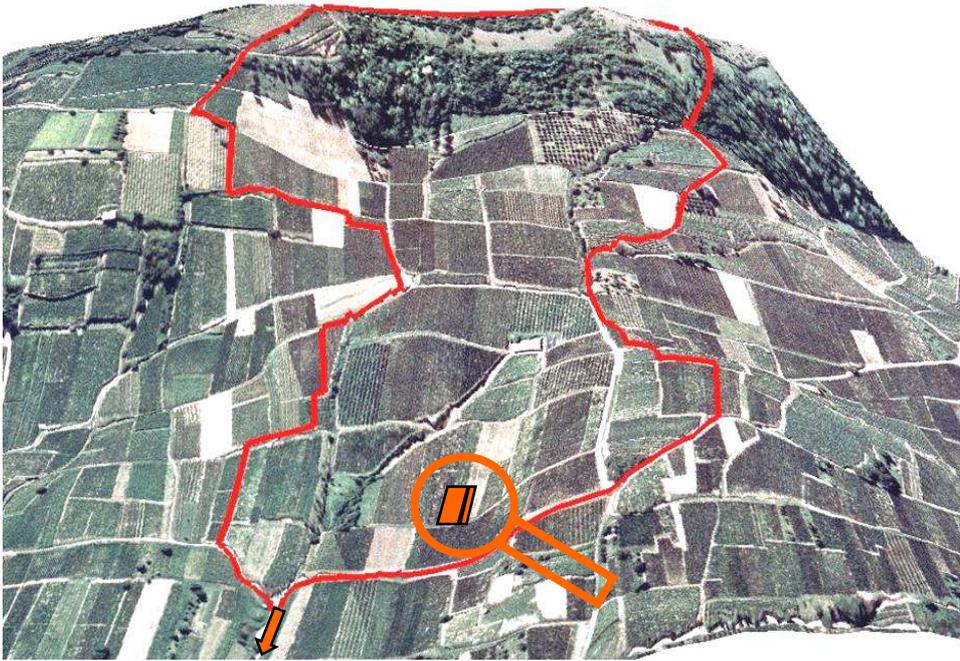


Figure 2-18 : Bassin versant hydraulique de Rouffach (68, France) et localisation des placettes expérimentales

En considérant la stratégie de passage sur le terrain (deux fois par semaine), la taille et le coût des appareils à utiliser pour suivre le ruissellement sur toutes les parcelles de Julien TOURNEBIZE et en accord avec M. ROTH (responsable du domaine viticole du Lycée), nous avons choisi de réemployer une partie de ces parcelles anciennes (pour pouvoir réutiliser une partie des équipements de suivi de flux en infiltration), au sein desquelles nous avons installé de nouvelles placettes isolées, de taille réduite pour limiter la taille de l'appareillage.

Les placettes sont totalement incluses dans les anciennes parcelles de suivi de TOURNEBIZE, la majorité des caractéristiques décrites par celui-ci (TOURNEBIZE, 2001) sont donc encore valables.

1.9.2 *Pratiques culturales*

L'âge de la vigne et le cépage diffèrent mais ces facteurs n'influencent pas les flux de pesticide exportés. Le même mode de conduite (traditionnel) est employé. La forme du couvert correspond à un palissage plan vertical « Guyot » double arcure. L'orientation est Sud/Sud-Est.

Il est à noter que l'entretien de la vigne dans les deux parcelles impose de nombreux passages manuels ou d'engins. Nous recensons la taille pendant l'hiver, un ébourgeonnage en avril, un palissage en mai, plusieurs rognages en été, et enfin les vendanges fin septembre.

Sur la parcelle enherbée un rang sur deux, la densité de plantation moyenne est de 4500 pieds/ha. Le rang travaillé subit le passage de la herse rotative généralement début mai, suivi d'un passage avec un broyeur couteaux en Y qui a pour effet d'incorporer l'herbe et les sarments laissés sur place. Le rang enherbé subit selon les besoins un ou plusieurs fauchages. Au niveau du désherbage (tableau 2-7 et annexe 6), il est appliqué un herbicide de contact (type glyphosate) exclusivement sous le rang, deux fois par an (à partir de mi mars et fin juillet - début août). Dans ce cas là, il est classiquement supposé que la surface d'application équivaut à 1/3 de la surface totale de la placette (LOUCHART, 1999).

Pour la parcelle désherbée, la densité de plantation moyenne est de 5500 pieds/ha (4 inter-rangs). Elle ne subit aucun travail de sol. Les sarments sont laissés sur place. Un désherbage sur toute la surface est mené à partir de fin avril (plus tardif en 2004) avec des herbicides de prélevée avec l'oryzalin en 2003 et l'association diuron + flumioxazine en 2004 et des herbicides de post levée avec l'association diuron + glyphosate en 2003 et le glyphosate en 2004 (tableau 2-7 et annexe 6).

Pour les deux placettes, l'application des fongicides est celle de l'exploitation du lycée sans intervention de notre part (tableau 2-7 et annexe 6). Les engins d'application ne pouvant passer dans la parcelle désherbée, l'application fongicide se fait de l'extérieur. Nous supposons que la surface d'application équivaut à 80 % de la surface. Cette hypothèse aurait pu être vérifiée par l'utilisation de filtre au sol par exemple (LOUCHART, 1999).

Aucun insecticide n'est utilisé sur l'exploitation du lycée et donc sur les placettes expérimentales.

type	date	Produit commercial	dose	Matière active	Surface d'application	Quantité appliquée [g]	
enherbée un inter- rang sur deux	04/06/2003	stroby DF	0,2 kg/ha	Krésoxym -méthyl	100%	3	
	25/06/2003	stroby DF	0,2 kg/ha	Krésoxym -méthyl	100%	3	
	17/07/2003	aviso cup DF	2,5 kg/ha	cymoxanil	100%	3	
	14/04/2003	Bypass	10 L/ha	glyphosate	33%	31	
	01/08/2003	Bypass	10 L/ha	glyphosate	33%	31	
	07/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	100%	3	
	22/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	100%	3	
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	cymoxanil	100%	4	
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	cymoxanil	100%	4	
	19/05/2004	donjon	3,3 L/ha	diuron	33%	18	
	19/05/2004	donjon	3,3 L/ha	flumioxazine	33%	5	
	15- 20/04/04	roundup max	5 L/ha	glyphosate	33%	25	
	26- 28/07/04	touchdown S4	6 L/ha	glyphosate	33%	24	
	désherbée	24/04/2003	amok	12,5 L/ha	diuron	100%	16
		24/04/2003	amok	12,5 L/ha	glyphosate	100%	14
24/04/2003		surflan	8 L/ha	oryzalin	100%	40	
05/06/2003		stroby DF	0,2 kg/ha	Krésoxym -méthyl	100%	1	
07/06/2004		stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	80%	1	
22/06/2004		stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	80%	1	
15/07/2004		aviso cup	2,50kg/ha	cymoxanil	80%	1	
29/07/2004		aviso cup	2,5kg/ha	cymoxanil	80%	1	
19/05/2004		donjon	3 L/ha	diuron	100%	20	
19/05/2004	donjon	3 L/ha	flumioxazine	100%	5		
19/05/2004	roundup max	5,5 L/ha	glyphosate	100%	33		

Tableau 2-7 : Application de produits phytosanitaires sur les placettes de suivi en 2003 et 2004 - extrait du programme d'apport avec seulement les matières actives suivies dans l'eau

Les calculs des quantités appliquées ont été effectués à partir des surfaces d'application théoriques (par exemple 100% pour la placette désherbée). Or, il a été démontré que l'application d'herbicide était plutôt localisée sous le rang lors d'un désherbage intégral et 25 cm de part et d'autre du rang pour des parcelles enherbées un inter-rang sur deux (LOUCHART, 1999). Les quantités appliquées sont donc probablement surestimées.

1.9.3 pédologie des placettes

Nous rappelons que les données pédologiques les plus complètes au niveau des deux parcelles ont déjà été décrites par TOURNEBIZE (TOURNEBIZE, 2001) qui avait analysé trois fosses pédologiques creusées en mai 1999. La description complète de l'étude pédologique se situe dans l'annexe 5. Les informations principales sont résumées ci-après.

Les parcelles sont situées sur des limons calcaires éoliens (löss) sans doute remaniés par du colluvionnement de bas de versant carbonaté du Vorbourg. Généralement ce type de formation est plutôt représenté en plaine sur les alluvions du Rhin en situation de haute terrasse, et sur les cônes de déjection des cours d'eau vosgiens. Plus localement, et c'est notre cas, ces limons recouvrent les parties inférieures des versants sous-vosgiens exposés vers l'Est et le Sud-Est.

Le sol est un sol brun calcaire peu évolué (Calcosol, classification FAO-UNESCO, 1981) et profond sur löss. Il est parcouru par de nombreuses galeries verticales de lombrics (ver anésique).

1.9.3.1. Caractéristiques granulométriques

Le sol se caractérise par une granulométrie limoneuse-argileuse homogène sur tout un profil, présente une porosité globale importante (50%), calcaire dès la surface, de couleur beige jaune, pulvérulent avec de nombreuses concrétions et pseudomycélium calcaires. Il repose sur un löss blanc beige, entre 1,5 et 3 m de profondeur. Il ne présente pas de contrainte particulière à la pénétration des racines.

Les analyses des trois fosses donnent la même classe texturale : Limon Argileux. Le sol est composé à 70% de limon (fin et grossier), de 15 à 32% d'argile, et de moins de 2% de sable. Nous constatons plus d'argile dans les parties basses des deux parcelles, et moins de sable et limon en parcelle enherbée qu'en parcelle désherbée. La différence n'est pas suffisamment marquée pour introduire une notion d'impact d'un itinéraire technique sur l'autre. Ce type de sol est relativement battant et présente une tendance à la fissuration qui se traduit en surface par la formation de fentes de retrait lors des périodes sèches.

1.9.3.2. Matière organique

Nous avons vu que pour les molécules non ionisées, les quantités adsorbées sont principalement déterminées par la matière organique du sol (CALVET et al., 1980 ; BARRIUSO et CALVET, 1992 ; CALVET, 1999). Il est fondamental de connaître le taux de matière organique dans le sous-sol de nos placettes.

Les valeurs varient d'un minimum de 3,6% à 5,2% pour la parcelle enherbée et pour la parcelle désherbée de 2% à 4,3 % (TOURNEBIZE, 2001).

Il est intéressant de constater, en étudiant l'évolution relative du taux de matière organique sur un profil (figure 2-19), que le taux de matière organique est maximal au niveau de la zone de profondeur 0-30 cm pour les deux parcelles.

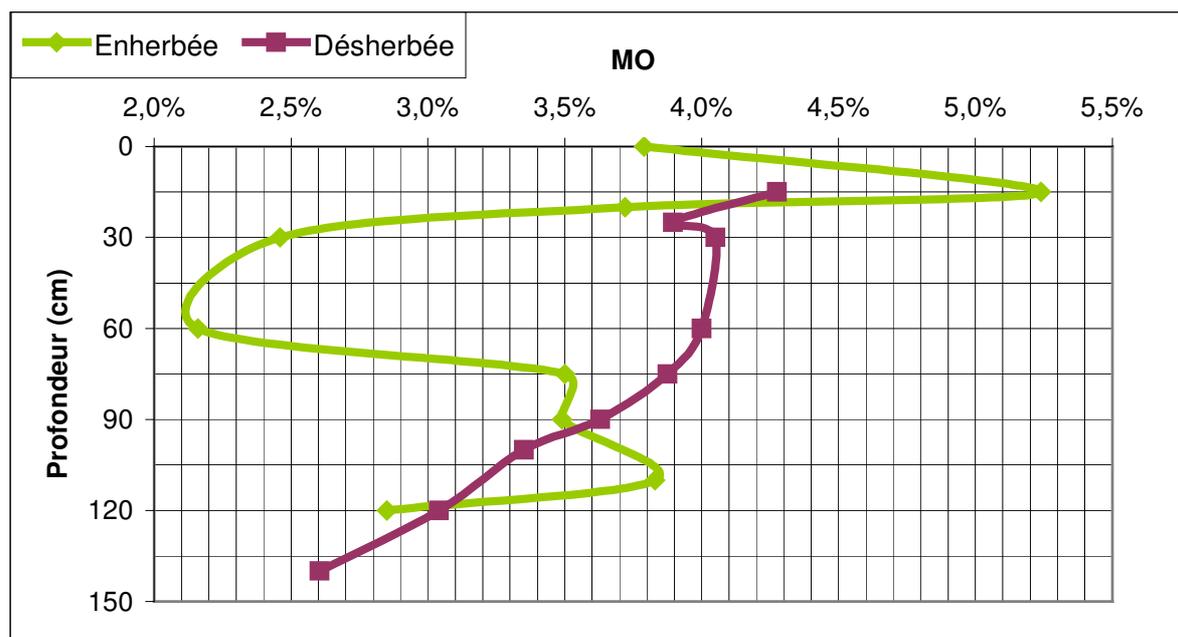


Figure 2-19: Profil de matière organique au 5 mai 1999 en parcelles enherbée un inter-rang sur deux et désherbée (TOURNEBIZE, 2001) (Rouffach (68, France)).

1.9.3.3. La densité apparente du sol

Les densités apparentes ont été calculées à partir des masses des échantillons recueillis sur le volume connu des cylindres d'échantillonnage (annexe 5).

En parcelle enherbée, la densité apparente moyenne varie de $1,41 \text{ g/cm}^3$ pour la couche profonde à $1,22 \text{ g/cm}^3$ pour la couche 50-110 cm de profondeur.

En parcelle désherbée, la densité apparente moyenne prend des valeurs entre 1,34 et $1,41 \text{ g/cm}^3$. La couche à densité apparente la plus faible se situe dans l'horizon 70-110 cm.

Il se dégage deux points essentiels de distinction entre parcelle enherbée et désherbée :

- deux zones compactées, en surface (dus principalement aux passages d'engin motorisé) et en profondeur (nature de la roche),
- une zone moins compactée plus épaisse en parcelle enherbée dans l'horizon 50-110 cm qu'en parcelle désherbée (70-110 cm).

Il semble apparaître que l'enherbement induise une meilleure aération du sol dans l'horizon 50-110 cm.

1.9.3.4. Les caractérisations hydrodynamiques.

Le fonctionnement hydrodynamique d'un sol est contrôlé par deux caractéristiques macroscopiques dépendant à la fois de sa texture et de sa structure :

- la courbe de rétention hydrique, qui relie la teneur en eau volumique à la tension hydrique h , et qui exprime la capacité du sol à retenir l'eau en fonction de son état énergétique,
- la courbe de conductivité hydraulique K , qui exprime la capacité du sol à transmettre l'eau en fonction de son état de saturation mesuré par h ou θ .

A partir des échantillons de sol non remanié, la teneur en eau massique des échantillons a été mesurée en fonction de la succion imposée. La méthode utilisée est celle du bac à sable et à kaolin. L'établissement des courbes de rétention a été obtenu par le logiciel RETC (VAN GENUCHTEN et al., 1991 cité par TOURNEBIZE, 2001).

Les courbes de rétention obtenues sont données dans la figure 2-20.

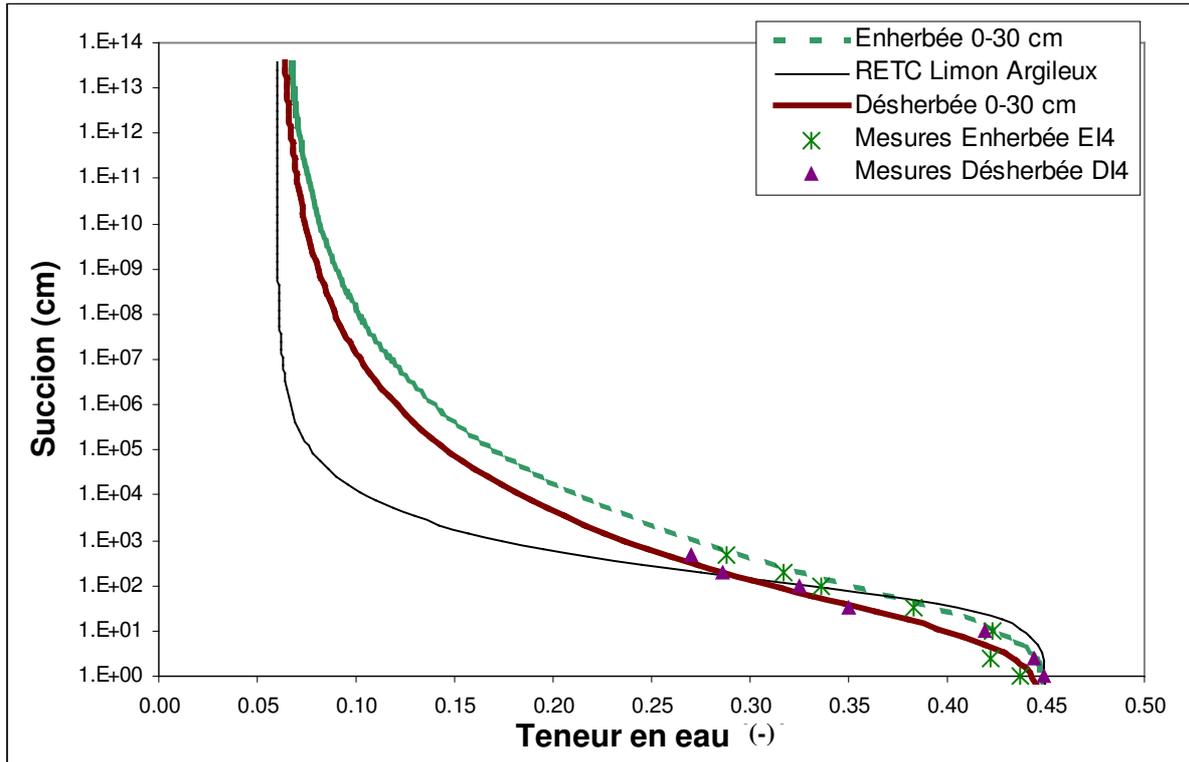


Figure 2-20 : Courbe de rétention en échelle logarithmique pour la couche de sol 0-30 cm de profondeur, des parcelles enherbée, désherbée et de celle d'un sol Limoneux Argileux (TOURNEBIZE, 2001), Sol de Rouffach (68, France).

Malgré un jeu de paramètres différents, les courbes de rétention représentant les parcelles enherbée et désherbée sont similaires.

La conductivité hydraulique à saturation des échantillons de sol non remanié a été déterminée en laboratoire par la méthode du perméamètre à charge constante (valeurs dans le tableau 2-8), il s'agit d'une application simple de la loi de Darcy (TOURNEBIZE, 2001).

Ksat 10 ⁻⁵ [m/s]	Enherbée	Désherbée
Couche de sol	Moyenne (Ecart type)	Moyenne (Ecart type)
0-30 cm	1,62 (1,39)	0,55 (0,54)
30-60 cm	1,81 (1,09)	0,63 (0,50)
60-90 cm	2,05 (0,9)	0,52 (0,36)
90-120 cm	2,44 (1,79)	0,86 (0,13)
120 cm et +	0,39 (0,08)	0,60 (0,52)

Tableau 2-8 : Conductivités hydrauliques à saturation obtenues en laboratoire pour les parcelles enherbée et désherbée à partir des échantillons du site de Rouffach (68, France) (TOURNEBIZE, 2001).

D'une façon générale, la variabilité spatiale des valeurs est élevée (entre 15 et 100%). Au vue des difficultés à déterminer ce paramètre, l'ordre de grandeur suffit généralement à caractériser un site. Nous avons un sol à conductivité hydraulique [10⁻⁵ ; 10⁻⁶ m/s] considérée

comme moyenne dans la classification de KUTILEK et NIELSEN (1994) (cité par TOURNEBIZE, 2001).

En comparant les résultats des parcelles enherbée et désherbée (tableau 2-8), il semble que la conductivité hydraulique de la parcelle enherbée, de l'ordre de 10^{-5} m/s, oscille entre le double ou le triple de celle de la parcelle désherbée (10^{-6} m/s), pour les horizons entre 20 et 60 cm, soit deux à trois fois plus perméable. Nous pouvons relier cette différence au profil de densité apparente et à une meilleure aération du sol (TOURNEBIZE, 2001).

1.10 Conclusion sur le site

Les facteurs en jeu dans les transferts des pesticides par ruissellement au niveau d'un bassin versant ont été répertoriés dans le chapitre 1- partie 3.

En complément de l'étude climatologique de la zone, les différentes caractéristiques spatialisées du bassin versant, nécessaires pour pouvoir analyser les données sur les flux ruisselants ont été donc recueillies et rassemblées sous un Système d'Information Géographique (SIG) :

- caractéristiques morphométriques du bassin versant (surface, pente...),
- représentation hydrogéologique du bassin versant,
- pédologie,
- géologie,
- occupation du sol, cartographie des parcelles et pratiques culturales,
- caractérisation des écoulements superficiels et des voies de circulation de l'eau,
- caractérisations quantitatives et temporelles de tous les apports,

Le SIG permettra également de faciliter la représentation de l'évolution temporelle de certains paramètres (apports de produits phytosanitaires, pratiques...).

2 Molécules suivies

2.1 Choix et Critères

La volonté est de suivre un nombre important de matières actives présentant notamment des caractéristiques différenciées pour permettre l'acquisition de données complètes sur les transferts de produits phytosanitaires en milieu viticole.

Concernant le choix de molécules à analyser au niveau du bassin versant, une sélection a été effectuée selon des critères généraux (liste régionale prioritaire, utilisation fréquente, caractéristiques variées, connaissance lacunaire ou molécule de référence...) et d'autres plus spécifiques selon les objectifs affichés (par exemple au niveau de l'exutoire du bassin versant : utilisation en quantité importante, caractéristiques permettant le double suivi parcelle/bassin...). Le choix s'est finalement affiné après consultation des possibilités analytiques et des coûts associés.

La liste des molécules, suivies aux échelles des placettes et du bassin versant, est donnée dans le tableau 2-9. Il est à noter que toutes les molécules ne sont pas communes aux deux échelles. Les pratiques culturales des placettes sont en effet des pratiques réelles et les apports sont cohérents avec les désherbages qui peuvent être habituellement effectués sur le piémont.

La liste comprend des molécules dont le devenir et le comportement dans l'environnement sont étudiés depuis plusieurs années, telles que le diuron, les triazines (la simazine et la terbuthylazine) et l'oryzalin (sans exhaustivité : WAUCHOPE, 1978 ; LEONARD, 1990 ; WILLIAMS et al., 1991 ; MATTHIESSEN et al., 1992 ; KREUGER, 1995 ; BELAMIE et al., 1997 ; LENNARTZ et al., 1997 ; DUR et al., 1998 ; LOUCHART, 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MÜLLER et al., 2002 ; PHILLIPS et BODE, 2004) et

d'autres dont le devenir environnemental est moins connu telle que le glyphosate et le glufosinate-ammonium notamment. Vu les lacunes scientifiques sur le comportement des pesticides autres que les herbicides (cf. chapitre 1 §7), des fongicides et un insecticide ont également été sélectionnés.

Localisation de l'exutoire	Placette désherbée (+ infiltration)	Placette Enherbée un rang sur 2 (+ infiltration)	Bassin versant
Molécules			
Herbicide	Diuron	Glyphosate (+ AMPA)	Diuron
	Glyphosate (+ AMPA)	Glufosinate-ammonium	Glyphosate (+ AMPA)
	Oryzalin		Terbuthylazine Glufosinate-ammonium Simazine Oryzalin Norflurazon Isoxaben
Fongicide	Cymoxanil	Cymoxanil	Pyrimethanil
	krésoxym-méthyl	Krésoxym-méthyl	Cymoxanil
			krésoxym-méthyl
			Carbendazime
			Azoxystrobine
			Tetraconazole
Insecticide			Penconazole
			Dimethomorphe
			Thiodicarbe

Tableau 2-9 : Molécules suivies aux différents exutoires (placettes, bassin versant de Rouffach)

Le diuron, le glyphosate, la carbendazime et la cymoxanil font partie de la liste prioritaire des pesticides recherchés dans les eaux superficielles pour la région Alsace du GREPPAL (Groupe Régional Eaux et Produits Phytosanitaires en Alsace). Le diuron, le glufosinate-ammonium et la cymoxanil font partie de la liste prioritaire pour les eaux souterraines du GREPPAL pour la région Alsace.

2.2 Caractéristiques

Les caractéristiques des différentes matières actives suivies sont décrites dans le tableau 2-10. Ces données proviennent des diverses bases de données (AGRITOX, 2004; U.S. National Library of Medicine, 2004; USDA et ARS, 2004; MORRICA et al., 2004; TOMLIN, 2003). Bien que certaines valeurs de cette table et leur exactitude soient discutables notamment à cause des variations extrêmement fortes (par exemple, la demi-vie du glyphosate varie de 21 à 180 jours) et de la non-connaissance de toutes les conditions d'obtention, cette compilation servira de base de discussion des résultats en donnant des ordres de grandeur de comportement.

	Rôle	Classement chimique	Masse moléculaire [g.mol ⁻¹]	Solubilité [mg.L ⁻¹] (T[°C]/pH)	DT50 plein champ [j]	Log K _{oc}
Azoxystrobine	Fongicide	Strobilurine	403,4	6,7 (20/7)	3 à 39	2,62
Carbendazime	Fongicide	Carbamate benzimidazole	191,19	8 (20/7)	30 à 150 (52 pour SIRIS)	2,11 à 2,39
Cymoxanil	Fongicide		198,18	780 (20/7)	1 à 14	1,58 à 2,38
Dimethomorphe	Fongicide	Acide cinnamique	387,9	18 (20/7)	14 à 50 (39 pour SIRIS)	2,42 à 2,75
Diuron	Herbicide	Urée	233,1	36,4 (25/?) [42]	30 à 330 - 90	1,46 à 2,96 - 2,3
Glyphosate (+ AMPA)	Herbicide	Acide aminé	169,08	10000 à 900000 12000	8 à 30 (AMPA >120)	2,5 à 4,8 - 4,4 (AMPA 3,06 à 4,4)
Glufosinate-ammonium	Herbicide	Acide aminé	198,1	1370000 (22/5)	6 à 23	1 à 2,55
Isoxaben	Herbicide	Amide	332,39	0,8 (25/ ?) - 1,5	90 à 120 - 165	2,55 à 2,93 - 2,9
Krésoxym-méthyl	Fongicide	Strobilurine	313,3	2 (20/?)	1 à 35	2,34 à 2,57
Norflurazon	Herbicide	Pyridazone	303,7	28 (23/ ?)	21 à 180 (30 et 90 classiquement)	2,46 à 3 (2,84 classiquement)
Oryzalin	Herbicide	Dinitroaniline	346,36	2,8 (25/7) 2,4	20 à 128 - 20 60 pour SIRIS	2 à 3,43 - 2,8
Penconazole	Fongicide	Triazole	284,19	70 (20/?)	191 à 272	2,89 à 3,54 (3 classiquement)
Pyrimethanil	Fongicide	Pyridine	199,26	121 (25/6,1)	80 (labo) 23<DT 90<90	1,88 à 2,7
Simazine	Herbicide	Triazine	201,66	6,2 (20/?)	14 à 146 - 49	1,9 à 2,57 - 2,1
Terbutylazine	Herbicide	Triazine	229,72	8,5 (20/?)	30 à 60	2,44 à 3,25
Tetraconazole	Fongicide	Triazole	372,14	150 (20/?)	?	?
Thiodicarbe	Insecticide	Carbamate	354,50	35 (25/?)	3 à 8 (6 pour SIRIS)	1,64 à 1,86 (1,72 SIRIS)

Tableau 2-10 : Principales caractéristiques des pesticides suivis sur le site expérimental de Rouffach (68, France) - (MATTHIESSEN et al, 1992 ; RAMWELL et al., 2002 ; AGRITOX, 2004; U.S. National Library of Medicine, 2004; USDA et ARS, 2004; MORRICA et al., 2004; TOMLIN, 2003). En gras valeur relevé par BROWN et al. 2000

2.3 Méthodes analytiques

Toutes les analyses ont été réalisées par le laboratoire « eaux et environnement » de l'institut Pasteur de Lille (France) certifié par les ministères français de la santé et de l'environnement. Les méthodes et limites de quantification sont exposées dans le tableau 2-11. Toutes les molécules sont analysées par LC-MS-MS (chromatographie liquide avec détection par double spectrométrie de masse) avec concentration en ligne sauf pour le glyphosate, l'AMPA et le glufosinate-ammonium pour lesquelles la méthode d'analyse consiste en une dérivation avec du fluorenaméthoxycarbonyle (FMOC) et une détection par LC-MS-MS. Les limites de quantification pour ces molécules sont également présentées dans le tableau 2-11.

Pour la simazine, la terbuthylazine, la carbendazime, la penconazole, la tetraconazole, l'isoxaben et le diuron, cette méthode répond à toutes les exigences de la norme XP T 90-210 de l'organisme français de la qualité (COFRAC).

Les analyses portent sur la phase dissoute. Le volume limite pour l'analyse est de 20 ml. En 2003, pour certaines molécules spécifiques (en gras dans le tableau 2-11) il a été effectué quelques analyses ponctuelles sur les matières en suspension (3 analyses en 2003).

Pour toutes les analyses de ruissellement (mais pas dans le cas de la solution de sol) et en raison des échantillons chargés des solides en suspension, un filtre en fibres de verre de 45µm a été utilisé pour la filtration préliminaire dans le cas de l'analyse en phase dissoute.

	Méthode d'analyse	Limite de quantification [µg/L]
Diuron	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,02
Glyphosate (+ AMPA)	Dérivation au FMOC analyse par LC-MS-MS	0,1 (0,1 pour AMPA)
Terbuthylazine	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,02
Glufosinate-ammonium	Dérivation au FMOC analyse par LC-MS-MS	0,1
Simazine	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,02
Oryzalin	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,1
Norflurazon	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Isoxaben	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Pyrimethanil	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Cymoxanil	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,05
Krésoxym-méthyl	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,1
Carbendazime	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS*	0,05
Azoxystrobine	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Tetraconazole	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Penconazole	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1
Diméthomorphe	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	?
Thiodicarbe	Concentration en ligne analyse par LC-MS-MS	<= 0,1

* méthode accréditée COFRAC selon la norme XPT 90-210 ; LC-MS-MS = chromatographie liquide avec détection par spectrométrie de masse

Tableau 2-11 : Méthode d'analyse et limite de quantification des matières actives suivies

Les intervalles de confiance à 95% de l'analyse COFRAC sont donnés dans le tableau 2-12, c'est-à-dire qu'à la concentration X, la valeur vraie est située entre $(X-X \times \alpha)$ et $(X+X \times \alpha)$ avec 95% de probabilité de présence. A partir d'une discussion orale avec le laboratoire d'analyse (Institut Pasteur), les intervalles de confiance à 95% sont pris à environ +/-30 % de la valeur indiquée pour le reste des composés. Ces données d'incertitude semblent généralement peu communiquées par les laboratoires et les chercheurs mais sont fondamentales dans la mise en place d'une réflexion sur la qualité des données acquises (voir § 5).

	concentration X ($\mu\text{g/L}$)	Intervalle de confiance à 95% (" α ")	Intervalle à 99%
simazine	0,091	16%	32%
terbuthylazine	0,089	9%	18%
carbendazime	0,093	17%	34%
diuron	0,106	23%	46%
autres	-	30%	?

Tableau 2-12 : Intervalles de confiance pour la procédure analytique

3 Appareillages et méthodes d'échantillonnage

Nous présenterons d'abord les instruments de mesure mis en place au niveau des placettes puis au niveau du bassin versant.

3.1 Placettes

3.1.1 Délimitation des placettes au sein des parcelles

Pour intégrer les hétérogénéités pouvant exister au niveau des inter-rangs, il apparaît logique de choisir au moins 3 inter-rangs. Cependant, pour la parcelle enherbée un inter-rang sur deux, il nous est apparu plutôt logique de travailler avec 3 couples d'inter-rangs (un couple étant constitué d'un inter rang travaillé et d'un enherbé), soit 6 inter-rangs. Or la parcelle désherbée ne possédant que 4 inter-rangs, il n'est possible d'avoir des surfaces égales qu'en prenant des longueurs différentes dans la pente. Mais nous avons voulu privilégier des longueurs égales dans la pente afin que les processus de génération du ruissellement et de l'érosion soient les mêmes. Les deux placettes auront donc des surfaces inégales, mais des longueurs dans la pente équivalentes.

La première est enherbée un inter-rang sur deux et désherbée mécaniquement sur l'autre inter-rang ; elle subit également un traitement chimique sous le rang. Elle est constituée de 6 inter-rangs (3 inter-rangs désherbés et 3 inter-rangs enherbés) avec une largeur de 10,2 m et une longueur dans la pente de 25 m, soit une surface de 255 m². Elle sera qualifiée par la suite de placette **E** ½.

La seconde est désherbée chimiquement sur toute la surface. Elle est constituée de 3 inter-rangs avec une largeur de 4,1 m et une longueur dans la pente de 25 m, soit une surface de 102,5 m². Elle sera qualifiée par la suite de placette **D**.

En 2004, les longueurs dans la pente des deux placettes ont été agrandies de 8 m pour permettre une meilleure adéquation des débits ruisselés aux appareils de mesure (un des canaux de mesure a été également changé).

Les deux placettes ont été isolées hydrauliquement en utilisant des « bordurettes de jardin » (cf. figure 2-21 et photo 2 en annexe 3) au sein des anciennes parcelles de suivi des transferts verticaux de nitrate (TOURNEBIZE, 2001 et cf. §3.1). Les bordurettes sont enterrées d'environ 10 cm et dépassent de la surface du sol d'environ 20 cm et empêchent tout apport surfacique extérieur. Les écoulements sub-surfaciques parasites pouvant contribuer à l'écoulement ruisselant à partir de l'extérieur étant absent, les bordurettes sont suffisantes pour créer une isolation hydraulique des placettes.

3.1.2 Mesure des flux ruisselants

L'eau ruisselante est collectée en bas de parcelle par un caniveau surmonté d'une grille en acier, type assainissement individuel pour éviter l'obstruction par les feuilles, les rameaux ou autres débris végétaux (figure 2-21 et photo 2 en annexe 3). L'eau est acheminée aux

canaux de mesure par des tuyaux en PVC. Ces tuyaux sont enterrés, avec une pente suffisante permettant l'écoulement (figure 2-21).

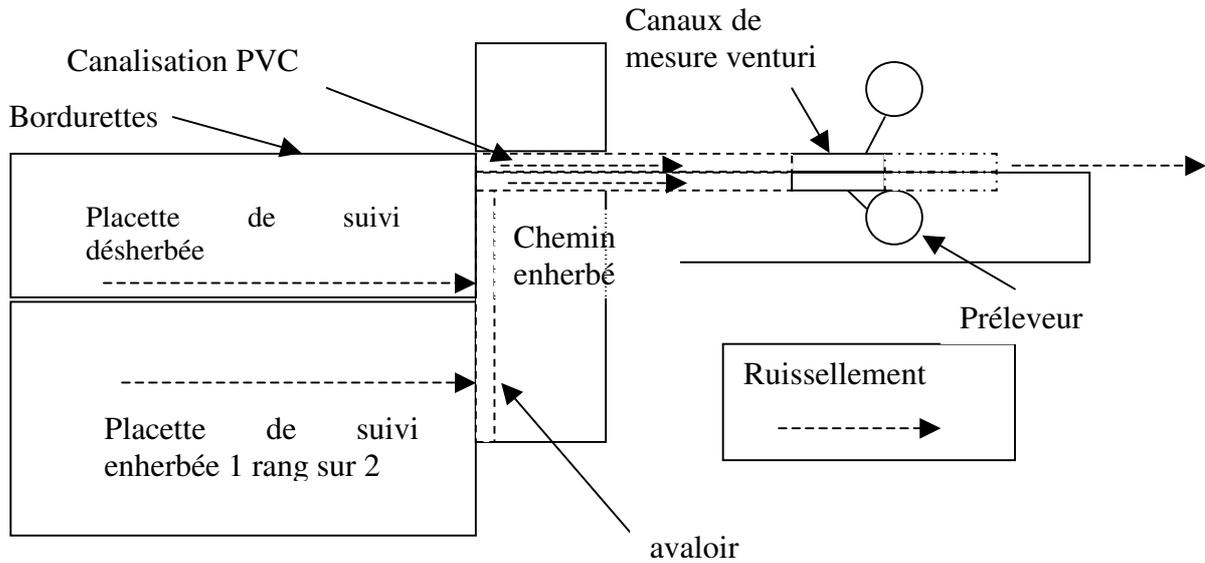


Figure 2-21 : Equipement des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France) pour le suivi du ruissellement

3.1.2.1. Mesure en continu

Les flux ruisselants aux exutoires sont mesurés par la combinaison de la mesure de débit (canal Venturi + débitmètre bulle à bulle) et de la mesure de la concentration (échantillonnage par préleveur automatique asservi au débit à volume fixe).

⇒ Canal de mesure

Les canaux venturi sont conçus spécialement pour la mesure des débits d'écoulement à surface libre, plus particulièrement des eaux, même polluées, corrosives ou chargées en particules solides. Le canal Venturi est un dispositif à contractions latérales (et potentiellement sur le fond), qui fait passer l'écoulement du régime fluvial au régime torrentiel au droit de la section de contrôle (figure 2-23). Si la perte de niveau (Δh) entre l'amont et l'aval est supérieure à $0,25 h$, le débit est alors une fonction univoque du niveau (h) en amont de la contraction.

Le débit est donné par une relation du type:

$$Q = C(h, \text{dimensions}) \times h^{3/2}$$

avec h : niveau mesuré

C : coefficient dépendant de h et de dimensions du venturi (largeur de contraction, longueur du Venturi...)

Une courbe $Q(h)$ est fournie avec chaque canal Venturi.

Les conditions de mise en œuvre sont très restrictives :

- parfaite horizontalité dans les 2 directions,
- canal d'approche rectiligne, uniforme, rectangulaire et de pente constante sur une longueur minimale de 5 à 10 fois la largeur de la surface de l'eau au débit maximal,
- régime fluvial en amont avec une vitesse à débit max. < 1 m/s,
- conditions d'écoulement en aval complètement libres jusqu'au débit maximal à mesurer.

Selon les constructeurs, la précision est de manière générale, inférieure à 3%. Selon d'autres auteurs (WYSS, 2004), la précision serait plutôt entre 2 et 5 % pour les valeurs de débit dans les conditions normalisées, la plus grande incertitude se retrouve sur les faibles débits de la plage de mesure.

Les avantages liés à cette technique de mesure sont:

- très bon autocurage par accélération de la vitesse,
- nécessite très peu de différence de niveau entre l'amont et l'aval,
- intéressant dans le cas de faible pente,
- une vaste étendue de la plage de mesure,
- pour une taille similaire, permet de mesurer de plus grands débits qu'un déversoir.

Les désavantages sont liés au prix par rapport à un déversoir et l'installation et la mise en œuvre délicate.

Ce dispositif de mesure est généralement préconisé dans le cas d'écoulements fortement chargés.

Nous avons utilisé deux canaux Venturi de la marque HYDROLOGIC¹ avec des gammes de débit de 0,05 L/s à 1,07 L/s pour **E 1/2** et de 0,18 L/s à 3,32 L/s pour **D**. En 2004, face aux mesures inadéquates obtenues en 2003 (cf. chapitre 3), particulièrement pour **D**, les longueurs des deux placettes ont été agrandies. Pour **D**, un nouveau canal venturi plus sensible a été rajouté en amont du précédent avec un gamme de débit de 0,028 L/s à 0,52 L/s. En 2004, la mesure s'est exclusivement effectuée sur celui-ci.

Les conditions d'installation des canaux venturi énoncées précédemment sont assez restrictives notamment pour garantir le passage d'un écoulement fluvial à torrentiel au sein du canal. Le canal Venturi en lui même est précédé d'un canal d'amenée de longueur préconisée (5 à 10 fois la largeur de la surface de l'eau au débit maximal) et précède un canal de dégagement. Les canaux ont été installés à l'horizontale et sont complétés de deux bacs (figures 2-22 et 2-23) : le premier en amont du canal assure la tranquillisation de l'écoulement (écoulement fluvial assuré par le débordement de l'eau arrivant dans le canal), le second en aval assure qu'il existe une perte de charge suffisante en sortie pour éviter tout risque de remontée de l'écoulement (éviter un contrôle aval).

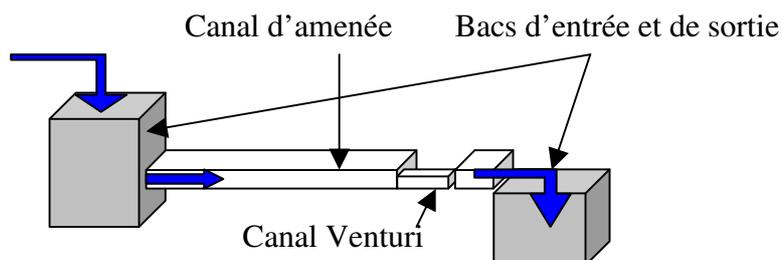


Figure 2-22 : Schéma de principe des bacs d'entrée et de sortie des canaux Venturi à l'exutoire des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France)

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service.



Figure 2-23 : Canaux Venturi et prise de pression à l'exutoire des placettes

⇒ Mesure de la hauteur d'eau et débitmètre

Pour effectuer la mesure de la hauteur d'eau, nous avons mis en place des débitmètres type « bulle à bulle ».

Le dispositif « bulle à bulle » est basé sur le principe de réaction de l'air et utilise une pompe à air à volume constant. Le changement de contre-pression induit par un changement de hauteur d'eau dans un tube immergé installé dans le canal venturi est mesuré par un capteur électropneumatique (en prenant soin de compenser les variations de la pression atmosphérique) et qui transforme l'information en un signal électrique envoyé vers une centrale d'acquisition.

Concernant les conditions d'installation, l'extrémité du bullage doit être située sous le niveau minimal d'eau et au-dessus des dépôts possibles. Au niveau du tuyau d'air, il ne doit pas exister de coude et la longueur doit être limitée à quelques mètres (pertes de charge). Il est également nécessaire d'éviter les grandes vitesses de l'eau (les forces d'aspiration pouvant fausser notablement la mesure).

La précision est selon le fournisseur de ± 1 mm jusqu'à 1 m de hauteur d'eau mais le système est sensible aux obturations dues aux MES et aux modifications de la température. En réalité, l'incertitude serait autour de ± 5 à 10 mm (WYSS, 2004).

Deux débitmètres bulle à bulle HYDROLOGIC DPN 7/2¹ avec une gamme de hauteur de 0 à 1 m et une précision de 1 mm ont été installés. Ils sont associés à des centrales d'acquisition des données.

⇒ Prélèvements

Deux préleveurs automatiques portables (EPIC 1011 d'HYDROLOGIC¹) avec un carousel de 12 bouteilles de 1 L en verre sont associés à la mesure du débit (figure 2-21 et photo 3 en annexe 3). Ils sont isothermes et enterrés pour limiter les changements de température et les possibilités de dégradation.

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service.

Le prélèvement est effectué dans les bacs de sortie (figure 2-22). Des tuyaux en Téflon[®] de 6 m sont utilisés pour effectuer le transfert vers les préleveurs, le calage des tuyaux est assuré par des crépines métalliques lestées. Le volume de prélèvement est fixé à 500 mL.

L'échantillonnage est réalisé à volume passé constant, augmentant le nombre d'échantillons lors des pics de débit. L'inconvénient est bien sûr que tous les épisodes ne sont pas échantillonnés. Le volume de prélèvement est fixé à 0,01 m³ (le signal de prélèvement est donné par le débitmètre).

3.1.2.2. Mesure intégratrice (bacs répartiteurs de débit)

En 2004, pour compléter l'information donnée par les débitmètres bulle à bulle, des bacs sont installés en aval de canaux venturi (figure 2-24). Au lieu de mettre des cuves cumulant tout le volume ruisselé (avec un volume à définir mais probablement important) et dans le cadre d'un travail de validation d'un protocole (protocole réseau national transfert proposé par l'ITV France et la DGAL), il a été installé des bacs dits « répartiteurs ». L'intérêt est d'avoir une trace de tout l'écoulement sans avoir de problèmes de dimensionnement. L'inconvénient est la représentativité des concentrations dans les différents bacs.



Figure 2-24 : Dispositifs de bacs récupérateurs et répartiteurs (MADIER, 2004)

Le dispositif de récupération est constitué de 3 bacs en série. Chacun des bacs mesure 40 cm de haut pour 40 cm de large et 50 cm de long. Les bacs 1 et 2 sont pourvus de 10 sorties dont une seule communique avec le bac suivant, de sorte que d'un bac à l'autre seul un dixième du volume se déverse, à condition que les bacs soient parfaitement horizontaux. La contenance réelle des trois bacs (3×68 litres) représente un volume total ruisselé de 7548 litres, ce qui est adapté à des tailles de parcelles de l'ordre de 150 m² (MADIER, 2004).

L'intérêt de ce dispositif par rapport à des cuves classiques est de pouvoir collecter des volumes ruisselés importants dans des bacs de volumes réduits. En effet, les cuves classiques sont généralement dimensionnées pour collecter tout le flux ruisselant des épisodes les plus importants. De plus, comme tout dispositif intégrateur type cuve, il permet d'avoir une valeur de volume et de concentrations pour tous les écoulements ruisselants et notamment pour ceux qui sont hors gamme de mesure des canaux venturi (détectés, mais généralement non prélevés car les volumes sont trop faibles).

Cependant, par rapport aux dispositifs complexes avec préleveur, ces bacs ne permettent que de connaître, au maximum 3 valeurs de concentration. De plus, le protocole est en cours de validation (MADIER, 2004) ; c'est pourquoi, pour l'instant, les valeurs de concentration ne peuvent pas être situées dans le chémodiagramme (évolution des concentrations en fonction du temps). Les concentrations et flux calculés par ce dispositif doivent donc être pris comme des valeurs qualitatives et ne peuvent être comparés qu'à des valeurs issues de dispositif du même type.

Les bacs sont installés sur un lit de sable pour assurer cette horizontalité puis un coffrage au mortier garantit leur immobilité.

3.1.3 *Mesure des flux en infiltration*

La caractérisation des bilans hydriques et de composés sur des parcelles de petite dimension peut s'effectuer soit à l'aide de lysimètres, soit à l'aide de la méthode tensio-humidité. TOURNEBIZE (2001) a choisi la seconde possibilité en utilisant l'association - bougies poreuses, sonde TDR mesurant l'humidité, tensiomètres mesurant la succion du sol et sonde de température.

Nous n'avons pas voulu revenir sur les choix de TOURNEBIZE au niveau de l'appareillage malgré le fait que nous travaillions maintenant avec les produits phytosanitaires. Les problèmes qui peuvent exister ne sont pas essentiellement liés à la mesure des flux d'eau (par sonde TDR et tensiomètre) mais à la mesure des concentrations en utilisant des bougies poreuses en céramique. Nous reviendrons plus longuement sur cet aspect dans la partie 5.

Le prélèvement de la solution de sol est réalisé par des échantillonneurs en céramique poreuse (ou « bougies poreuses en céramique »). Ceux-ci comportent un tube creux en PVC avec une céramique poreuse collée avec de l'époxy à l'extrémité inférieure. Le haut de l'échantillonneur est scellé avec un bouchon en caoutchouc percé d'un tube pour la mise en dépression du système. Les bougies poreuses utilisées sont désignées par SDEC¹ sous le nom de SPS 200 (France). Toutes les caractéristiques des céramiques poreuses sont décrites les tableaux 2-13 et 2-17 et figure 2-29.

Les méthodes d'utilisation des autres appareils (tensiomètres, sonde TDR...) sont largement décrites par TOURNEBIZE, 2001. L'ensemble des différents appareils présents sur nos placettes de suivi est décrit dans le tableau 2-13.

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service.

Matériel	Bougies poreuses	Tensiomètres	Sonde TDR	Capteurs de températures
Marque ou type	SDEC ¹ Type SPS 200	SDEC ¹	TRIME TUBE de IMKO ¹	Mesurex ¹
Caractéristiques et Gamme de mesure	Canne PVC longueur de 45 à 135cm	Canne PVC longueur de 45 à 135cm	16 Tubes PVC	Modèle FIT- PT100
	Diamètre extérieur 63mm	Diamètre extérieur 21mm	Profondeurs explorées [80 ; 180cm]	Sonde platine
	Longueur de la céramique 92mm	Longueur de la céramique 75mm	Guide d'onde de 18 cm	Connexion 3 conducteurs
	Taille des pores 3µm	Taille des pores 2µm	Diamètre Sonde 44mm	
	Conductivité hydraulique 2.8 10 ⁻⁸ m/s	Conductivité hydraulique 5.5 10 ⁻⁷ m/s	Diamètre d'action 100mm	
	Bouchon silicone	Pression d'entrée d'air 1,5 bars	Boîtier à lecture directe	
	Pompe électrique	Capteur de pression SMS 2500 S de SDEC ¹	Câble coaxial	
	Flacons en verre	Bouchon autocicatrisant De 0 à -999 Hpa Vérification annuelle, Erreur relative 2%, Erreur aléatoire : 10%	De 0 à 60% Etalonnage annuel	-10°C à +30°C Correction : 0.5°C Incertitude : 0.8°C
Nombres de capteurs	16	16	4 tubes	50

Tableau 2-13 : Bilan des appareils présents sur les placettes du bassin versant de Rouffach (68, France) pour la mesure du flux en infiltration

3.1.4 *Bilan de l'appareillage des placettes*

Les principales informations sur l'appareillage des placettes sont contenues dans le tableau 2-14.

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service

placette	année	Enherbée un inter-rang sur deux E 1/2	Dés herbée D
Nombre d'inter-rangs et pratiques culturales	2003	3 dés herbées mécaniquement	3 dés herbées chimiquement
	et 2004	3 enherbées naturellement	
Largeur [m]*Longueur dans la pente [m] = surface [m ²]	2003	10,2×25 = 255	4,1×25 = 102,5
	2004	10,2×33 = 333	4,1×33 = 134 ,4
Instruments de mesure			
Suivi des flux ruisselants	2003	Canal Venturi (gamme : 0,05 L/s à 1,07 L/s)	Canal Venturi (gamme : 0,18 L/s à 3,32 L/s)
		+ débitmètre « bulle à bulle »	+ débitmètre « bulle à bulle »
		+préleveurs automatiques isothermes	+préleveurs automatiques isothermes
	2004	Canal Venturi (gamme : 0,05 L/s à 1,07 L/s)	Canal Venturi (gamme : 0,028 L/s à 0,52 L/s)
+ débitmètre « bulle à bulle »		+ débitmètre « bulle à bulle »	
	+préleveurs automatiques isothermes	+préleveurs automatiques isothermes	
		+bacs répartiteurs	+bacs répartiteurs
Suivi des flux en infiltration		8 Bougies poreuses	8 Bougies poreuses
		+ 2 tubes à sonde TDR	+ 2 tubes à sonde TDR
		+ 8 tensiomètres	+ 8 tensiomètres

Tableau 2-14 : bilan de l'appareillage des placettes du bassin versant de Rouffach (68, France)

3.2 *Bassin versant*

3.2.1 *Suivi pluviométrique*

Le bassin versant de Rouffach dispose d'une station météorologique automatique Météo-France située au cœur du bassin versant (figure 2-4 et photo 4 en annexe 3).

Les recommandations de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) au sujet de la représentativité des pluies ponctuelles vis-à-vis d'une plus grande superficie, considèrent légitime d'utiliser les hauteurs de pluie ponctuelles pour des surfaces inférieures à 25 km² (OMM, 1996). Remarquons tout de même qu'il ne peut s'agir que de pluies sur des grands pas de temps. Nous pourrions donc estimer que pour des petits bassins de taille inférieure au kilomètre carré, la pluie ponctuelle mesurée en un seul pluviomètre située en son centre est représentative de la pluie moyenne sur le bassin dans son ensemble, même au pas de temps de 6 minutes (ARNAUD, comm. orale, 2003).

Etant donnée la faible superficie du bassin versant (pour le bassin versant topographique 61,5 ha) et l'absence de spécificités morphologiques ayant une possible influence orographique, nous estimons que la pluie mesurée à la station météorologique est directement représentative de la pluie tombant sur l'ensemble du bassin versant, même à des pas de temps fins comme 6 minutes.

Cette station automatique de Météo-France acquiert des données concernant la température, les précipitations, l'humidité, le rayonnement solaire et la vitesse du vent.

Notamment, nous disposons de données de pluviométrie au pas de temps très fin de 6 minutes.

3.2.2 *Flux ruisselants*

De la même façon qu'aux exutoires des placettes, les flux à l'exutoire du bassin versant sont mesurés par la combinaison de la mesure de débit (venturi + débitmètre bulle à bulle) et de prise d'échantillons (échantillonnage par échantillonneur automatique asservi au débit à volume fixe).

Le dimensionnement du canal Venturi s'est faite en fonction de la gamme de débit visé. Un débit de pointe a été déterminé à partir de formules d'ingénierie (PASQUET, 2003).

L'exutoire du bassin est équipé d'un canal Venturi ENDRESS+HAUSER¹ (gamme de débit de 5,25 à 248 L/s, soit 18,9 à 893,6 m³/h et débit nominal de 200 L/s soit 720 m³/h). Selon les préconisations, le canal venturi a été installé avec une pente quasiment nulle avec un chenal d'approche (comportant un canal d'amenée et une section de mesure) et un chenal de dégagement (photo 5 en annexe 3). De plus, une cuvette bétonnée a été creusée en amont du canal d'amenée pour limiter l'engorgement du canal par les sédiments et un décrochement a été crée en sortie (photo 5 en annexe 3) dans le même objectif qu'aux placettes (figure 2-22).

La mesure de hauteur d'eau se fait par bulle à bulle avec une gamme de 0 à 1 m et une précision de 1 mm (photo 6 en annexe 3). Le débitmètre (DPN 7/2 d'HYDROLOGIC¹) est associé à une centrale d'acquisition.

Un préleveur fixe réfrigéré (4010 d'HYDROLOGIC) protégé dans un réservoir d'eau potable à proximité (température constante de + 4°C) avec carrousel de 24 bouteilles de 0,9 L en verre et tuyau de prélèvement de 12 m en PVC est associé à cette mesure de débit (photo 7 en annexe 3). Le volume de prélèvement est fixé à 500 mL. L'échantillonnage est réalisé à volume passé constant (8 m³).

3.3 *Protocole d'échantillonnage*

Un déplacement sur le terrain est effectué chaque lundi et mercredi pendant la période de mesure. Les échantillons collectés restent ainsi au maximum 5 jours sur le terrain dans les flacons de préleveurs ou dans les bougies poreuses.

Les données concernant les débits sont recueillies au niveau des centrales d'acquisition. En 2004, la hauteur d'eau dans chacun des 3 bacs récupérateurs et répartiteurs (présentés précédemment) est mesurée.

Elle permet de calculer le volume d'eau récupéré dans les bacs à partir de la formule suivante :

$$(0.4 * 0.5 * H_1) + 10 * (0.4 * 0.5 * H_2) + 100 * (0.4 * 0.5 * H_3) = \text{Volume ruisselé réellement en m}^3$$

avec H1, H2 et H3 en mètre

Les échantillons prélevés au niveau du ruissellement par les préleveurs automatiques (volume échantillonné de 500 mL) sont homogénéisés, puis dissociés en 3 flacons neufs, 2 en verre et 1 en plastique. Un flacon verre et le flacon plastique polyéthylène sont destinés à l'analyse des pesticides (le flacon en polyéthylène est préconisé par le laboratoire pour l'analyse du glyphosate et du glufosinate-ammonium). Le dernier flacon en verre est une

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service.

sécurité, mais sert aussi à l'analyse des autres paramètres nécessitant peu de volume d'échantillon. L'étanchéité est assurée par des bouchons de polypropylène avec des joints triseal[®]. Des prélèvements d'échantillons sont également faits au niveau des bacs « répartiteurs » après homogénéisation mécanique (avec une tige métallique). Le flaconnage est le même, en revanche le volume de remplissage diffère selon la quantité d'eau ruisselé, l'ordre de priorité de remplissage a donc été mis en place : flacon en verre n°1, flacon plastique n°2, flacon en verre n°3.

En ce qui concerne la solution du sol, pour des raisons analytiques et financières, le volume prélevé dans une bougie poreuse en céramique doit être supérieur à 30 ml pour être analysé, dans le cas contraire, l'échantillon est rejeté.

Une dépression de 0,7 bars est appliquée dans la bougie à l'aide d'une pompe électrique portable lors du passage du lundi. Lors du deuxième passage hebdomadaire, les échantillons sont collectés au fond de la bougie avec la même pompe par l'intermédiaire d'un tube de Téflon[®] (diamètre = 2 mm ; longueur = 1,5 m) dans des bouteilles de 50 mL en verre. Le surplus et les échantillons avec un volume inférieur à 30 mL sont rejetés.

Ces flacons sont stockés en glacière thermostatée à environ 10°C jusqu'au retour du terrain (durée maximale de stockage : 8 heures). Avant analyse par le laboratoire extérieur, un stockage est réalisé dans l'obscurité, en congélateur à -18°C au laboratoire LEE de l'ENGEES. La durée de stockage en congélateur, qui peut être variable, n'excède pas 5 mois. Quand un nombre suffisant d'échantillons est stocké, le transport de l'ENGEES jusqu'au laboratoire d'analyse est effectué par un transporteur professionnel en camion frigorifique (température constante de -18°C).

4 Méthode de calcul

Du fait de la stratégie d'échantillonnage, il existe une valeur C_i du chemogramme $C(t)$ pour chaque pas de temps $\Delta t_i = (t_i - t_{i-1})$ correspondant à des volumes écoulés ΔV constants

(avec $\int_{t_{i-1}}^{t_i} Q(t) dt = \Delta V$).

Cette stratégie conduit à une description du chémogramme d'autant plus fine que le débit est élevé. Le chémogramme estimé est d'autant plus proche de la réalité que le pas de volume ΔV choisi est faible et que le débit d'écoulement est élevé.

Les valeurs de C_i inférieures à la limite de détection seront prises égales à 0. Les calculs de flux seront donc minorés. Certaines études (CLARK et GOOLSBY, 2000) assimilent ces valeurs à $1/10^{\text{ème}}$ de la limite de détection, mais cette hypothèse par rapport à notre choix créerait, selon eux, seulement 10% d'erreur sur les calculs de pertes.

Pour les épisodes ne présentant qu'une seule valeur de concentration, le flux total exporté est calculé en multipliant la valeur de concentration par le volume ruisselé.

Pour les épisodes présentant plus d'une valeur de concentration, des valeurs de flux instantané sont calculées pour chaque t_i pour lequel il existe une valeur de concentration $F(t_i) = C(t_i) \times Q(t_i)$. Pour le calcul de flux total, les flux instantanés seront assimilés à des

fonctions constantes F_i par morceaux sur des pas de temps $T_i = \left[\frac{(t_i - t_{i-1})}{2}, \frac{(t_{i+1} - t_i)}{2} \right]$ (voir figure 2-25). Le flux par événement est alors calculé selon l'équation 2-1 :

$$F = \sum_{i=1}^n F(t_i) \times T_i \quad \text{Équation 2-1}$$

avec n nombre d'échantillons disponibles sur l'événement.

Avant la première analyse et après la dernière, les flux sont interpolés linéairement jusqu'à $Q(t) = 0$ (figure 2-25). Cependant, cette méthode suppose que la valeur de la concentration pour $t=0$ tend vers zéro, or ce n'est généralement pas le cas ; elle peut même être largement supérieure à la deuxième valeur (KLADIVKO et al., 1991 ; WILLIAMS et al., 1991 ; MATTHIESSEN et al., 1992 ; BROWN et al., 1995).

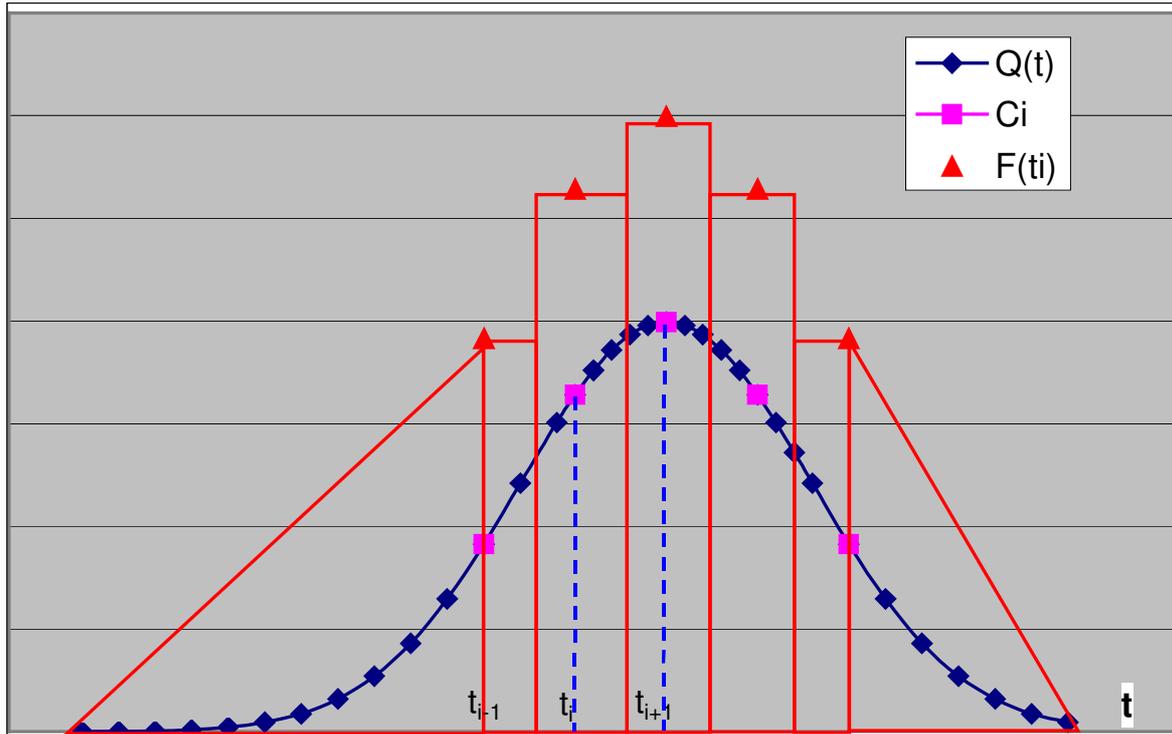


Figure 2-25 : Principe de l'approximation de l'hydrogramme pour le calcul du flux ruisselant – le volume écoulé d'échantillonnage ΔV est la zone hachurée en vert, les valeurs de C_i pour calculer le flux total sont situées dans la zone hachurée en violet

Il aurait été également possible de calculer les flux en moyennant les concentrations entre chaque point consécutif pour chaque valeur de débit mesuré (méthode des trapèzes), c'est à dire en interpolant linéairement les valeurs des concentrations entre 2 valeurs consécutives mesurées (FRERE, 1971). Cette dernière méthode de calcul, couramment utilisée, est peut être plus précise et notamment dans le cas de forte variation des mesures.

5 Réflexion métrologique

5.1 Introduction

Cette étude se concentre uniquement sur le biais, tel que définit dans le chapitre 1 § 5.2. Le but n'est pas de trouver et de caractériser individuellement tous les processus possibles créant du biais (par exemple la sorption, la volatilisation, etc.).

Ainsi, ce travail est basé sur une série d'expériences qui doit globalement quantifier un biais lors de l'acquisition d'une donnée spécifique afin de le corriger si possible (en changeant l'instrumentation, la stratégie d'échantillonnage ou en adaptant la correction des données) et d'en tenir compte dans la mise en place des modèles.

Sachant que le biais est théoriquement évalué à partir d'un grand nombre de mesures (RAMSEY, 1998), l'utilisation, par simplification dans notre cas, de seulement 3 mesures permettra simplement d'exprimer son existence ou pas.

Les données que nous cherchons à obtenir sont les concentrations en pesticide dans les solution du ruissellement et du sol. Une évaluation de la qualité de la séquence d'acquisition des données est faite.

A partir de la séquence d'acquisition pratiquée sur notre site expérimental et une étude bibliographique des biais possibles, nous proposons alors une série d'expériences pour mesurer le biais global dans la mesure de la concentration en pesticide. Dans la dernière partie, les résultats de ces expériences sont présentés et discutés. Des conseils et des solutions sont finalement donnés pour réduire au minimum le biais qui peut exister dans de telles études.

5.2 Incertitudes

Dans cette partie de réflexion métrologique, nous ne développerons pas de questionnement quant à l'incertitude dans la mesure (pluie, débit, échantillonnage, concentrations). En effet, cette étude, assez classique, a déjà été menée dans d'autres études (voir TOMACELLI FILOMARINO, 1991 ; THOMAS, 1995 et notamment GROMAIRE-MERTZ, 1998 dans le cas de l'échantillonnage à l'exutoire d'un bassin versant urbain). L'incertitude de nos mesures sera cependant évaluée (§ 5.9) mais la réflexion critique ne sera autant développée que dans le cas du biais.

5.3 Principe et méthode de l'analyse du biais dans l'acquisition de données

Classiquement dans une étude in situ, les dispositifs installés cherchent à mesurer la valeur d'une grandeur tout en essayant de ne pas être destructifs pour les milieux et de limiter les dépenses de temps, d'argent et de main d'œuvre.

Pour mesurer certaines grandeurs, certains types de dispositifs et de stratégies associées nous ont semblé inévitables (par exemple l'utilisation des bougies poreuses pour suivre la concentration en pesticide dans la solution du sol), mais il est possible d'adapter d'autres dispositifs et paramètres (par exemple les temps de stockage, les types de tubage ou de bougie poreuse...). Dans le cas des paramètres fixés, le but de cette analyse est de quantifier le biais associé ; dans le cas des paramètres variables, l'objectif est d'essayer de valider les choix actuels ou de trouver le meilleur paramètre générant le biais minimal.

L'étude se concentre spécifiquement sur les deux données principales : "concentration du pesticide X dans le ruissellement" et "concentration du pesticide X dans la solution de sol". Les diverses phases de leur acquisition sont analysées pour étudier toutes les sources possibles de biais. Cette analyse commence par un examen bibliographique des biais possibles (note : Les biais analytiques pendant l'analyse de pesticide ne sont pas abordés ici).

5.4 Méthode générale de l'analyse du biais

L'analyse commence par la donnée réellement visée par le protocole mis en place ou « valeur vraie » tel que définit sur les figures 2-27 et 2-28, (ici "concentration de pesticide X dans une solution de sol" ou "concentration de pesticide X dans le ruissellement") et se termine avec les données finalement annoncées (*en italiques soulignés* sur les figures 2-27 et 2-28). L'acquisition de données alors est chronologiquement disséquée en étapes décrivant l'état de la donnée (*en italiques* sur les figures 2-27 et 2-28) entre lesquels un biais peut exister (**en gras** sur les figures 2-27 et 2-28; les nombres en parenthèses font référence aux expériences décrites dans la suite). Si cela est réalisable, les dites possibilités de pertes de l'information sont quantitativement évaluées par des expériences (avec les pesticides suivis et

l'instrumentation de notre étude) même si les biais possibles sont qualitativement décrits dans la littérature. Chacune est numérotée et expliquée en détail dans la partie 5.6. Elles sont toutes basées sur la comparaison entre des concentrations après expérience (qualifiées de « concentrations finales ») et une concentration initiale connue (aux erreurs analytiques près).

Un biais est théoriquement évalué à partir d'une infinité de mesure. A partir d'une expérience répétée 3 fois, rien ne nous permet alors de conclure à l'existence ou non d'un biais. L'hypothèse principale (figure 2-26) est basée sur le fait que, si un biais est détecté à partir des 3 valeurs finales pour chaque expérience (c'est à dire que le biais tel que définit dans l'équation 2-3, présentée dans la suite, soit significativement inférieur à 100%) et qu'il est possible de dissocier celui ci de l'erreur analytique maximale alors le biais sera considéré comme significatif (au risque 5 %) et nous considérerons qu'il y a une possibilité que celui-ci existe.

Donné par le laboratoire d'analyse, pour chaque molécule Z, l'intervalle de confiance à 95 % est α_Z % de la concentration obtenue. Puisque l'erreur analytique concerne les concentrations initiale et finale, que la seconde est toujours inférieure ou égale à la première, et que le biais est exprimé comme un pourcentage de la concentration initiale, de façon défavorable, nous pouvons prendre comme limite de dissociation biais significatif/erreur analytique $(100-2*\alpha_Z)$ %.

Ainsi, pour résumer, 2 critères nous permettent de conclure sur la signification du biais pour chaque expérience et chaque molécule Z (au risque 5 %) (figure 2-26) :

- différence significative avec 100 % (au risque 5 %)
- Biais $< (100-2*\alpha_Z)$ %.

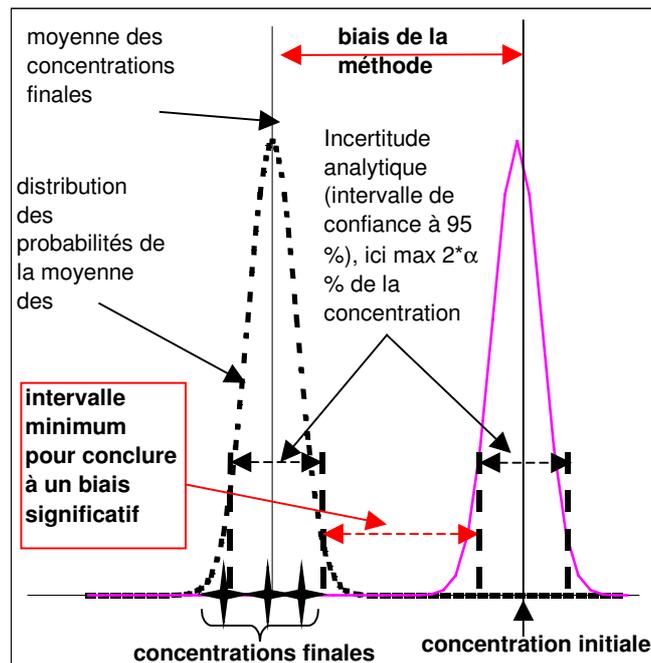


Figure 2-26 : hypothèse d'existence du biais

5.5 Résultat de l'analyse théorique des biais possibles lors de l'acquisition de données

Les résultats des analyses des biais possibles (réalisées à partir de la littérature cf. chapitre 1 partie 5-4) lors de l'acquisition des données : « concentration du pesticide X dans la solution de sol » et « concentration du pesticide X dans le ruissellement », sont décrits, respectivement dans les figures 2-27 et 2-28.

Donnée visée: « *Concentration réelle dans la solution de sol à $t = 0$* » (début du prélèvement par la céramique poreuse)

Sorption/screening par la paroi en céramique de la bougie poreuse [0]

Concentration dans la bougie poreuse

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans la bougie poreuse [1]

Concentration dans la bougie poreuse à $t = 2$ jours (début du prélèvement de l'opérateur par pompage)

Sorption sur tube de prélèvement [2a]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site de mesure à $t = 2$ jours + quelques minutes (fin du prélèvement de l'opérateur)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport (stockage en glacière) [3a]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site de stockage à $t = 2$ jours + 10 heures maximum (début du stockage)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage (congélateur à -20°C) [4]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site du stockage à $t = x$ jours + y jours (fin du stockage ; peut être optimisé)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport en camion réfrigéré

Concentration dans le flacon de prélèvement au laboratoire d'analyse à $x + y$ jours + quelques heures (début de l'analyse)

Biais analytiques

Donnée annoncée : « *concentration dans la solution de sol* » (fin de l'analyse)

Figure 2-27 : Analyse chronologique de l'acquisition de la donnée « concentration du pesticide X dans la solution de sol » ($t = \text{temps}$). En gras : biais possible [entre crochets : numéro des expériences réalisées]; en italique : état de la donnée; en italique souligné : donnée vraie et annoncée.

Donnée visée: « Concentration réelle dans le ruissellement à l'exutoire des placettes/bassin versant à $t=0$ » (début de l'échantillonnage par préleveur automatique)

Sorption sur tubes de prélèvement [2b pour l'exutoire des placettes et 2c à l'exutoire du bassin versant (tube différent)]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site à $t \approx 1$ minute (fin de l'échantillonnage par préleveur automatique et début du stockage dans préleveur)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans le préleveur automatique [3b pour l'exutoire des placettes et 3c à l'exutoire du bassin versant]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site à $t = z$ jours (fin de stockage dans le préleveur et début du prélèvement par l'opérateur ; $z = 2$ ou 5 jours)

Volatilisation/sorption/ lors du prélèvement par l'opérateur [inclus dans 3]

Concentration dans le flacon de prélèvement à $t \approx z$ jours (fin du prélèvement par l'opérateur)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport (stockage en glacière) [3a]

Concentration dans le flacon de prélèvement à $t = z$ jours + 10 heures maximum (arrivée au site de stockage prolongé du laboratoire et début du stockage)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage (congélateur à -20°C) [4]

Concentration dans le flacon de prélèvement sur site du stockage prolongé à $t = z + y$ jours (fin de stockage ; y peut être optimisé)

Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport en camion réfrigéré

Concentration dans le flacon de prélèvement au laboratoire d'analyse à $t = z + y$ jours + quelques heures (avant filtration)

Sorption sur les membranes du filtre pendant la filtration [5]

Concentration dans le flacon de prélèvement au laboratoire d'analyse à $z + y$ jours + quelques heures (début de l'analyse)

Biais analytiques

Donnée mesurée : « concentration dans l'écoulement » (fin de l'analyse)

Figure 2-28 : Analyse chronologique de l'acquisition de la donnée « concentration du pesticide X dans le ruissellement » ($t =$ le temps). En gras : biais possible [entre crochets : numéro des expériences réalisées]; en italique : état de la donnée; en italique souligné : donnée vraie et annoncée.

5.6 Méthodes et dispositifs expérimentaux

5.6.1 Méthode générale

A partir de l'analyse précédente (figures 2-27 et 2-28), des expériences en laboratoire ont été mises en place pour évaluer quantitativement le biais inhérent à notre utilisation d'instrument et notre choix de stratégie de mesure, dans le cas des pesticides suivis dans cette étude, sans chercher à étudier l'influence de certains facteurs rapportés par la bibliographie (par exemple la concentration, le type de matériel, le temps de contact, etc.).

Les valeurs des paramètres (tableau 2-15) sont généralement fixées par le choix du type d'instrument et les stratégies de mesure associées (par exemple, dans notre cas, le type de bougie poreuse, la longueur du tube de prélèvement pour la profondeur étudiée, le temps de stockage dans les bougies poreuses, etc.) mais certains autres peuvent être choisis : les cas les plus défavorables selon la bibliographie (« worst cases ») seront alors privilégiés, plutôt que des valeurs moyennes ou fréquentes (par exemple la température extérieure, la concentration de solution, le temps de transport, etc.).

Numéro d'expérience	Paramètres	
	à fixer (variable dans notre méthode d'acquisition de données)	Inhérent à notre méthode d'acquisition de données (s'il existe différentes possibilités, le cas défavorable est choisi)
0		Type de paroi, volume prélevé
1	température extérieure, volume prélevé	Temps de stockage, matériel des corps de bougie poreuse
2	Nombre de pompage, pression de pompage	Type de tube de prélèvement, zone de contact du tube (longueur, diamètre)
3		Température intérieure, temps de stockage, type de récipient, volume prélevé
4		Température intérieure, temps de stockage, type de récipient, volume prélevé
5/3bis (préleveur isotherme)		Température intérieure, temps de stockage, type de récipient, volume prélevé
6	Volume passé	Type de filtre

Tableau 2-15 : Types de paramètres des expériences décrites pour évaluer les biais de l'acquisition des données de l'étude (figures 2-27 et 2-28)

Nous n'utiliserons dans cette réflexion qu'une partie des molécules analysées au niveau du bassin versant.

Comme nous étudions le devenir des molécules après prélèvement, les caractéristiques utiles concernent plutôt le devenir des pesticides dans les eaux (demi-vie de photodégradation dans l'eau ; demi-vie d'hydrolyse dans l'eau...) (CAPEL et LARSON, 1995). Les caractéristiques nécessaires à l'analyse des résultats sont réunies dans le tableau 2-16.

Les valeurs choisies de pH et de température (pH 7 et température entre 20°C et 25°C) correspondent approximativement aux conditions générales de prélèvement (la valeur du pH de l'eau prélevée est environ 7).

Nom commun	pKa	Masse moléculaire [g.mol ⁻¹]	Solubilité [mg.L ⁻¹] (T[°C]/pH) (valeur moyenne)	Log H [atm.m ³ mol ⁻¹]	log Koc (valeur moyenne)	log Kow (valeur moyenne)	Demi-vie hydrolyse [jour] (T ambient ; pH=7)	Demi-vie photodécomposition [jour] (ph=7)	Demi vie (bio)dégradation [jour]
Carbendazime	4,48	191,19	8 (20/7)	-10,8	2,25	1,64	> 35 stable	stable	Demi vie élevée
Cymoxanil	9,7	198,18	780 (20/7)	< - 9,4	2,62	0,67	< 2 5600 (-20°C)*	0,2	4-5
Diuron	/	233,1	36,4 (25/?)	-9,3	2,63	2,74	> 500	43	70 (DT90)
Glufosinate-ammonium	pK1<2 pK2=2,9 pK3=9,8	198,1	1370000 (22/5)	< - 13,4	2,13	< 0,1	> 300	> 300	
Glyphosate	pK1=2,3 pK2=5,7 pK3=10,2	169,08	10833 (20/2)	-11,7	3,87	-2,4	> 30 stable	< 69 stable	demi vie faible
krésoxym-méthyl	aucun	313,3	2 (20/?)	-8,4	2,45	3,4	34	< 30	contradictoire
Pyrimethanil	3,52	199,26	121 (25/6,1)	-7,4	2,6	2,8	> 1000	2	possible
Simazine	1,62 pKb=12,3	201,66	6,2 (20/?)	?	2,3	2,1	> 200 stable	Demi vie élevée	possible
Terbuthylazine	2 pKb=12	229,72	8,5 (20/?)	-7,4	2,71	3,2	> 200	?	?

Tableau 2-16 : caractéristiques des pesticides (* valeur extrapolée des données de MORRICA et al., 2004) (AGRITOX, 2004 ; U.S. National Library of Medicine, 2004 ; USDA et ARS, 2004 ; MORRICA et al., 2004 ; TOMLIN, 2003).

Nous notons B_X le biais mesuré par l'expérience X.

5.6.2 *Dispositifs expérimentaux*

A la vue des problèmes décrits par la bibliographie lors du passage à travers la paroi d'une bougie poreuse et donc de la probabilité importante de biais, **l'expérience associée sera différenciée et plus complète que les suivantes.**

5.6.2.1. **Expérience pour évaluer le biais B_0 : passage à travers la paroi de la bougie poreuse**

Cette expérience est développée pour évaluer la validité chimique des échantillons d'eau du sol recueillis par les bougies poreuses et l'influence de quelques paramètres sur celle-ci (état, type de la matrice et caractéristiques du pesticide). Pour cela, nous comparons pour plusieurs molécules de pesticides, le taux de passage d'une solution de concentration en pesticide connue à travers la matrice de deux types de bougie poreuse : céramique, Teflon-quartz, selon plusieurs modalités : matrices neuves, usagées, usagées mais nettoyées. Les concentrations dissoutes avant et après passage à travers la matrice de la bougie sont alors comparées.

Cette expérience suit le même protocole que les expériences de BOTTCHE et al., 1984 et PERRIN-GANIER et al., 1993 notamment, en utilisant comme solvant de l'eau distillée. Au contraire, PERRIN-GANIER et al., 1994 se rapprochent plus de conditions in situ en prolongeant ce type d'expérimentation en ajoutant du carbone organique à la solution mère.

Ce type d'expérience est donc classique, cependant, les résultats sont extrapolables avec difficulté. En particulier, les bougies poreuses en céramique peuvent être construites avec différents matériaux qui possèdent eux-mêmes différentes caractéristiques chimiques (HANSEN et HARRIS, 1975 ; HUGHES et REYNOLDS, 1990). Une grande variabilité dans leur comportement empêchant alors de pouvoir faire des transpositions. Finalement, les conditions chimiques de la solution initiale (pH, conditions redox...) sont également différentes des conditions in situ (LITAOR, 1988 ; BEIER et HANSEN, 1992).

Ces tests pourraient donc être améliorés par des expériences sur le terrain telles que des comparaisons entre les solutions du sol obtenues par bougie poreuse et par centrifugation (RAULUND-RASMUSSEN, 1989) ou entre les solutions du sol obtenues par des céramiques poreuses et des Teflon-quartz (ZIMMERMANN et al., 1978 ; BEIER et HANSEN, 1992). Mais dans ce cas, la variabilité spatiale et temporelle de l'environnement chimique du sol autour des bougies poreuses et l'utilisation de différentes méthodes de prélèvement (différentes tailles de pore de prélèvement par exemple) limitent l'analyse statistique. Beaucoup de couples d'échantillons sont alors nécessaires pour pouvoir conclure (BEIER et HANSEN, 1992).

Dans ces études, il est toujours difficile de dissocier la part du biais due spécifiquement à la matrice poreuse, de l'incertitude due à la variabilité dans le sol de la solution échantillonnée (cf. § 5.2 et 5.9.1).

Comme décrit auparavant, trois types de bougie poreuse sont employés :

- 3 bougies poreuses en céramique déjà utilisées dans une étude précédente et maintenues dans un sol limono-argileux pendant 3 ans (qualifiées de « vieilles » bougies poreuses en céramique et notées par la suite « OC »),
- 2 bougies poreuses en céramique neuves (qualifiées de « nouvelles » bougies poreuses en céramique et notées par la suite « NC »),
 - 2 bougie poreuses neuves en Teflon-quartz (notées par la suite « TQ »).

Toutes les céramiques poreuses testées proviennent du même lot. Elles sont référencées par SDEC¹ comme SPS 200 (France). Toutes les caractéristiques des céramiques poreuses sont décrites le tableau 2-17 et figure 2-29. Un tube de PVC de 30 centimètres de long est collé avec de l'époxy à la céramique poreuse. Le haut de l'échantillonneur est scellé avec un bouchon en caoutchouc.

Toutes les caractéristiques des bougies poreuses en Téflon-quartz sont décrites dans les tableaux 2-17 et 2-18 et figure 2-30.

	Céramique poreuse Type SPS 200	Bougie poreuse Téflon-quartz
Diamètre extérieur	63 mm	21 mm
Longueur externe	88,2 mm	95 mm
Taille de pores	3 µm	2 µm
Surface poreuse	?	33 cm ²
Pression d'entrée d'air	1 bar	400-500 mbar
Conductivité hydraulique	$9,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$	$3,31 \cdot 10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$
Fluence	2.1 ml/cm ² /h (600mb)	
Poids	160 g	50 g

Tableau 2-17 : Caractéristiques principales des cellules poreuses en céramique et Téflon-quartz (origine SDEC)

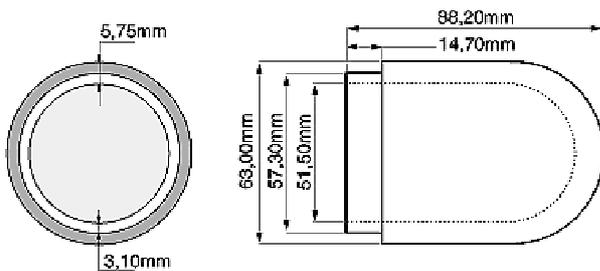


Figure 2-29 : Caractéristiques géométriques de la cellule en céramique (origine SpDEC)



Figure 2-30 : bougie en Téflon-quartz

¹ Les noms commerciaux ou de firmes sont fournis dans cette étude pour l'information des lecteurs et n'implique pas l'approbation de la part du laboratoire CEVH de n'importe quel produit ou service.

Composé	Concentration [mg/L]	Composé	Concentration [mg/L]
Al	< 0,01	Manganèse	< 0,01
B	< 0,01	N-tot	< 0,02
C	< 51	N-NH ₄	< 0,02
C _{org}	< 0,05	N-NO ₃	< 0,02
CA	< 0,01	Na	< 0,05
Cl	< 0,05	P	< 0,05
Cu	< 0,01	P-PO ₄	< 0,03
F	< 0,05	S	< 0,05
Fe	< 0,01	Silicium	< 0,05
K	< 0,15	S-SO ₄	< 0,05
Magnésium	< 0,01	Zn	< 0,01

Tableau 2-18 : Caractéristiques chimiques des cellules de Téflon-quartz (origine SDEC)

Les dernières bougies testées sont des bougies de type OC (« vieille » céramique poreuse) nettoyée (notées par la suite « CC ») avec une méthode de nettoyage proche de celle proposée par GROVER et LAMBORN (1970) ou CREASEY et DREISS (1988). Le processus de nettoyage consiste en un double pompage d'acide chlorhydrique à 10 % (pompage jusqu'au remplissage de la bougie poreuse) et double pompage à l'eau « ultra pure ». Les volumes utilisés peuvent être évalués à plus de 300 mL.

Ce processus de nettoyage est limité à un double passage d'eau distillée pour toutes les bougies poreuses neuves (NC et TQ).

Préalablement à l'étude chimique, le taux de prélèvement hydraulique est déterminé en laboratoire : une dépression de 0,9 bars est appliquée pendant 10 minutes aux bougies testées placées dans un réservoir rempli d'eau distillée.

Les bougies sont plongées verticalement dans une solution titrée connue (figure 2-31) contenue dans un réservoir en verre de 50 litres. La matrice poreuse est complètement plongée dans le réservoir de solution et maintenue à 10 cm du fond. Une dépression de 0,7 bars est appliquée pendant le temps nécessaire pour collecter 30 mL de la solution contenue dans le réservoir. La solution prélevée dans la cellule (30 mL) est ensuite aspirée à l'aide d'une pompe électrique via un tube RILSAN. Elle est ensuite envoyée dans une verrerie de 100 mL afin d'éviter tout contact avec le bouchon PVC qui pourrait biaiser la mesure (KOSKINEN et al., 1999). L'échantillon est ensuite réparti en deux volumes : 15 mL dans un flacon en verre et 15 mL dans un flacon plastique réservé à l'analyse du glufosinate-ammonium. L'expérience est répétée 3 fois pour les bougies usagées et nettoyées et deux fois pour les bougies neuves et Téflon-quartz.

Les concentrations en pesticide sont mesurées avant et après passage à travers la matrice poreuse.

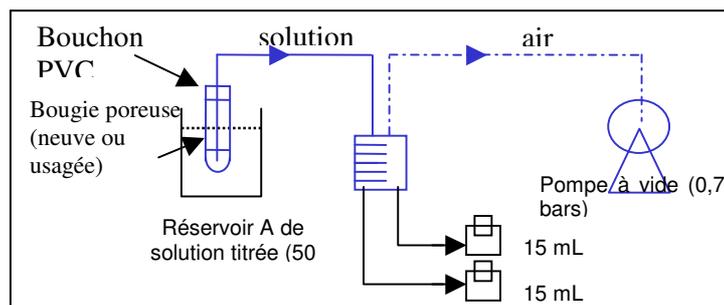


Figure 2-31 : Principe d'échantillonnage pour l'évaluation du biais lors du passage d'une solution à travers une matrice poreuse

Remarque quant au protocole :

Le volume prélevé est volontairement inférieur à la valeur critique de 50 mL décrite par PERRIN-GANIER et al., 1993 pour lesquels la courbe du rapport concentration mesurée avant et après passage à travers la matrice poreuse (ou « taux de passage ») possède un point d'inflexion et devient proche de 1 (figure 2-32). A partir de l'expérience acquise précédemment sur le site (TOURNEBIZE, 2001), un volume prélevé supérieur à 30 mL n'est pas extrêmement fréquent sur une année. Ainsi, en choisissant ce volume comme volume de prélèvement minimal dans les bougies du site, nous voulons arriver à un compromis entre un nombre suffisant d'échantillons par an et un moindre biais dans les mesures réalisées.

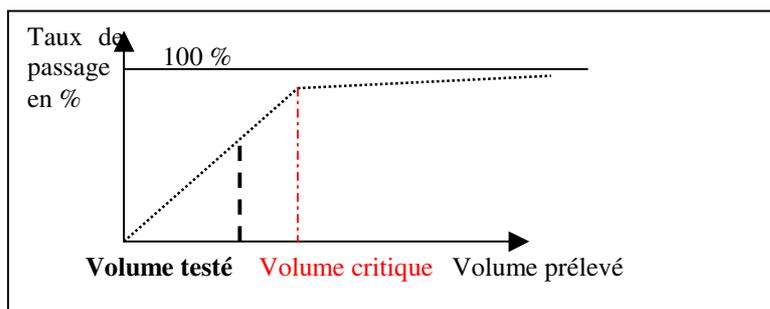


Figure 2-32 : Définition du volume critique de prélèvement pour une bougie poreuse (d'après PERRIN-GANIER et al., 1993)

Les contacts sont limités avec le tube en PVC constituant le corps de la bougie poreuse en raison du prélèvement direct dans la céramique poreuse et du volume de prélèvement limité (dans tous les cas, le volume de stockage possible dans la céramique (> 100mL) sans contact avec le corps en PVC est largement supérieur au volume prélevé de 30 mL). La possibilité d'adsorption sur le tube en PVC ne peut pas influencer l'expérience (KOSKINEN et al., 1999).

Pour les bougies poreuses en Teflon-quartz (PTFE), en raison de la nature hydrophobe forte du PTFE, le taux d'eau prélevé est inférieur au cas des bougies poreuses en céramique (BEIER et HANSEN, 1992). C'est pourquoi pour limiter la durée de l'expérience et rester dans la même gamme de temps de succion que les autres bougies poreuses, le volume prélevé est inférieur (cependant le volume limite pour l'analyse doit bien sûr être obtenu, c'est-à-dire 20 mL).

Malgré la courte durée de l'expérience (moins de 6 heures), une température ambiante constante et une lumière limitée, le contrôle de tous les facteurs extérieurs impliqués dans la dégradation des pesticides nous semble impossible pendant l'expérience. C'est pourquoi, le réservoir est laissé ouvert, sans protection contre la lumière, la température extérieure n'est pas également contrôlée mais le taux de dégradation dans la solution initiale sera évalué par

l'analyse de la concentration finale dans le réservoir (double prélèvement final dans le réservoir).

Cette expérience est considérée comme une expérience préalable à une démarche plus poussée (cf. § 5.8.2). Le choix au niveau des pesticides utilisés, se fait ainsi avec une partie des molécules suivies au bassin versant, sans considération des caractéristiques des molécules (leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 2-19. La solution initiale (notée « SI » par la suite) est préparée par dilution de produits commerciaux dans l'eau distillée (le pH est mesuré à 7 environ). Les concentrations des différentes spécialités sont choisies en fonction des valeurs déjà mesurées au sein de la solution du sol in situ (pour terbuthylazine, simazine, carbendazime, pyrimethanil et glufosinate-ammonium) mais aussi à des niveaux plus importants (kresoxym-méthyl, diuron et cymoxanil) en vue d'étendre la gamme de mesure (tableau 2-19). Toutefois pour éviter toute erreur de dosage par rapport aux valeurs attendues dues à une manipulation difficile avec certains produits commerciaux (viscosité importante notamment), ces concentrations initiales ont été analysées par un double prélèvement de la solution initiale au début d'expérience (tableau 2-19), ce sont ces valeurs qui seront utilisées par la suite comme concentration de la solution initiale (notées par la suite « C_{SI} »). Il est à noter que les analyses de la cymoxanil présentent un écart-type suspect (coefficient de variation= 63%). La méthode analytique pourrait être en cause.

Matière active	Concentration [$\mu\text{g/L}$]	Écart type [$\mu\text{g/L}$]
Terbuthylazine	20,1	1,2
Simazine	28,9	8,6
Carbendazime	33,6	5,4
Pyrimethanil	42,5	34,6
Glufosinate-ammonium	45,9	1,6
Kresoxym-methyl	1 030	367
Diuron	15 985	2 991
Cymoxanil	18 950	11 950

Tableau 2-19 : Concentrations initiales en pesticide – expérience d'évaluation du biais lors du passage à travers la matrice poreuse (σ écart type)

Pour les différents pesticides suivis, les C_{SI} sont largement inférieures à leur valeur de solubilité dans l'eau (tableau 2-19) : La précipitation du pesticide ne peut pas être avancée pour expliquer la perte apparente de celui-ci. Cependant, pour éviter ce type de problème, la solution testée est régulièrement mélangée.

5.6.2.2. Autres expériences d'évaluation de biais

Pour les autres expériences, afin d'être en adéquation avec notre stratégie d'échantillonnage in situ, des bouteilles neuves de 1 L sont choisies pour recevoir les échantillons après les expériences, même si les volumes finaux sont bas. L'étanchéité est assurée par des bouchons de polypropylène avec des joints Triseal. Pendant les expériences, la température mesurée moyenne pour le laboratoire est d'environ 22°C, de -20°C dans le congélateur, entre 10°C (premier jour) et 16°C (après 5 jours) dans la glacière et +4°C dans le réfrigérateur. À la fin des expériences, des bouteilles en plastique sont consacrées à l'analyse du glyphosate, et du glufosinate-ammonium, et des bouteilles en verre sont utilisées pour l'analyse des autres molécules.

Une solution titrée de pesticides est contenue dans un réservoir de 50 L en verre et employé comme Solution Initiale (notée par la suite "SI") pour toutes les expériences. Après homogénéisation, 6 échantillons sont directement réalisés à partir de SI (3 dans des bouteilles

de 1 L en verre et 3 dans des bouteilles de 1 L en plastique). Les échantillons sont alors immédiatement placés dans le congélateur pendant 8 jours et transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations initiales en pesticide notées, " C_{SI} ", sont données dans le tableau 2-20. Chaque expérience utilise cette solution initiale.

C_{SI} [$\mu\text{g/L}$]	glyphosate	glufosinate	carbendazim	diuron	terbuthylazine
moyenne	433	97	37	293	233
CV	26.6%	3.6%	10.3%	7.1%	10.8%

C_{SI} [$\mu\text{g/L}$]	simazine	cymoxanil	pyrimethanil	kresoxym-méthyl
moyenne	35	3.2	423	44
CV	14.2%	143.9%	5.9%	72.7%

Tableau 2-20 : Concentrations initiales C_{SI} . moyennes réalisées à partir de 3 échantillons dans SI (CV : coefficient de variation calculé à partir d'une estimation de l'écart type de la population)

Toutes les expériences ont été répétées 3 fois de la même manière (il existe donc 3 valeurs finales) excepté pour l'expérience 1 avec une réplique (2 valeurs finales).

Nous rappelons les numéros d'expériences.

1. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans la bougie poreuse
2. Sorption sur tube de prélèvement [2a], Sorption sur tubes de prélèvement [2b pour l'exutoire des placettes et 2c à l'exutoire du bassin versant (tube différent)]
3. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport (stockage en glacière) [3a], Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans le préleveur automatique [3b pour l'exutoire des placettes et 3c à l'exutoire du bassin versant]
4. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage (congélateur à -20°C)
5. Sorption sur les membranes du filtre pendant la filtration

⇒ Expérience pour évaluer le biais B_1 : biais lors du stockage dans la bougie poreuse

Les bougies poreuses sont tenues verticalement au-dessus d'un récipient (à la température ambiante). Un volume de 100 mL prélevé dans SI et directement introduit dans une bougie poreuse en céramique. Après 5 jours, nous retournons la bougie à l'envers pour récupérer le volume restant et un prélèvement de 50 mL est effectué dans ce volume (25 mL dans une bouteille de 1 L en verre et 25 mL dans une bouteille de 1 L en plastique). Après échantillonnage, les bouteilles sont conservées au congélateur pendant 3 jours et transférées en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

⇒ Expérience pour évaluer le biais B_2 : sorption sur tube de prélèvement

2a : Un volume de 50 mL est prélevé directement dans SI par pompage à 0,7 bars par l'intermédiaire d'un tube de PTFE neuf. Le protocole est répété : les 9 premiers échantillons sont rejetés. Les échantillons de 50 mL numéro 10, 12 et 14 sont mélangés dans une bouteille de 1 L en plastique (respectivement numéros 11, 13 et 15 dans des bouteilles de 1 L en verre). Le même prélèvement est réalisé pour les échantillons numéro 100, 102 et 104 (c'est à dire que nous avons effectué, respectivement 100, 102 et 104 passages à travers le tube) dans des bouteilles en plastique et les numéros 101, 103 et 105 dans des bouteilles en verre (tous les échantillons précédents sont également rejetés). Les échantillons finaux sont conservés au congélateur pendant 8 jours et transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

2b : Un volume de 500 mL est prélevé directement dans SI par un préleveur portable isotherme par l'intermédiaire d'un tube neuf en Téflon de 7,5 m. Le volume des flacons de prélèvement est divisé en une bouteille de 1 L en verre et une bouteille de 1 L en plastique. Les échantillons finaux sont conservés au congélateur pendant 8 jours et transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

2c : Le protocole est le même que pour 2b excepté le type de tube : un tube de PVC neuf de 12 m est utilisé.

⇒ Expérience pour évaluer le biais B₃ : biais lors du stockage dans le préleveur isotherme ou glacière

3a : Deux échantillons de 50 mL sont prélevés directement dans SI (1 dans une bouteille de 1 L en verre et 1 dans une bouteille de 1 L en plastique). Les échantillons sont immédiatement placés dans la glacière pendant 2 heures, puis stockés au congélateur pendant 8 jours moins 2 heures. Ils sont alors transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

3b : Nous supposons que la température à l'intérieur d'un préleveur isotherme est équivalente à celle à l'intérieur d'une glacière. Le protocole est alors identique que pour l'expérience 3a excepté le temps de stockage de 5 jours.

3c : Le protocole est identique à 3b excepté la température de stockage (réfrigérateur à +4°C).

⇒ Expérience pour évaluer le biais B₄ : biais lors du stockage dans le congélateur

Deux échantillons de 50 mL provenant de SI (1 dans une bouteille de 1 L en verre et 1 dans une bouteille de 1 L en plastique) sont réalisés. Les échantillons sont immédiatement placés dans le congélateur pendant 3 mois, puis après cette durée, transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

⇒ Expérience pour évaluer le biais B₅ : biais lors de la filtration

Un volume de 50 ml provenant de SI est filtré sur un filtre de verre de 45 µm. Les échantillons contenus dans des bouteilles en verre sont divisés en bouteille de 50 mL en verre et en bouteille en plastique de 50 mL. Les échantillons finaux sont conservés au congélateur pendant 8 jours et transférés en camion frigorifique au laboratoire d'analyse. Les concentrations finales sont analysées.

5.6.3 Méthode de traitement

5.6.3.1. Cas de la démarche générale

La concentration initiale (notée "C_{SI}") est calculée selon l'équation 2-2.

$$C_{SI} = \left(\frac{\sum_{i=1}^3 C_{SIi}}{3} \right)$$

Equation 2-2 : Concentration C_{SI} de la solution initiale

Une analyse de la concentration dans le réservoir avant et après les expériences est effectuée. Aucune dégradation ou adsorption significative (au risque de 5%) n'a existé entre le début et la fin des expériences. Ainsi dans ce qui suit, les biais sont calculés par rapport à la concentration initiale dans le réservoir. Le biais après l'expérience X (noté "B_X") pour chaque pesticide étudié est défini par l'équation 2-3.

$$B_X = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{FSi}}{C_{SI}}}{n} \quad \text{Equation 2-3 : Biais après l'expérience X : } B_X \text{ (biais lors de l'étape X)}$$

avec : n nombre de réplique ($n = 3$ excepté pour l'expérience n°1 avec $n = 2$ du à une bouteille cassée et pour l'expérience 2a avec $n = 6$); C_{FSi} : concentration finale de la répétition i

Spécifiquement dans le cas de l'expérience 2a, une comparaison par paire des concentrations moyennes des 3 premières mesures et des 3 dernières mesures est effectuée pour tous les pesticides en utilisant le test « t » de Student (test d'égalité entre deux moyennes basé sur la loi de Student dans le cas des échantillons associés par paire (DOWDY et WEARDEN, 1985)). Les concentrations dans les deux cas ne sont pas significativement différentes (au risque de 5%). C'est pourquoi B_X est calculé dans ce cas-ci à partir de la moyenne des six valeurs (d'où dans l'équation 2-3, $n=6$).

Pour chaque expérience X et pour chaque pesticide, une comparaison entre la moyenne des B_X (μ) et 100% (aucun biais) a été conduite en utilisant un test de conformité de Student (avec un écart type de la population estimé, test unilatéral de Student au risque 5% avec une hypothèse alternative $H_a: \mu < 100\%$ d'après DOWDY et WEARDEN, 1985). B_X est qualifié de « biais significatif » si l'hypothèse alternative est choisie ($\mu < 100\%$) et que B_X [en %] $< (100 - 2\alpha)$, c'est-à-dire que la procédure analytique n'est pas impliquée.

Le B_X non significatif est alors assimilé à la valeur 100% (aucun biais). Les biais globaux B_{SS} , B_{RP} et B_{RBV} (respectivement biais global lors de l'acquisition des données : « concentration dans la solution de sol » (« C_{SS} »), « concentration dans le ruissellement à l'exutoire des placettes » (« C_{RP} ») et « concentration à l'exutoire du bassin versant » (« C_{RBV} »)) sont calculés selon l'équation 2-4.

$$B_{YY} = \prod_i B_i \quad \text{Equation 2-4 : Biais global pour l'acquisition de la donnée } C_{YY}$$

avec $i=0, 1, 2a, 3a, 4$ pour $YY=SS$

$i=2b, 3b, 3a, 4, 5$ pour $YY=RP$

$i=2c, 3c, 3a, 4, 5$ pour $YY=RBV$

Un indice (noté « P_X ») mesurant la prédominance d'un biais spécifique B_X sur le biais global B_{YY} est également calculé d'après l'équation 2-5.

$$P_{X,YY} = \frac{B_X}{\prod_i B_i} \text{ avec } i \neq X \text{ et } i \text{ prenant la même valeur que dans l'équation 2-4}$$

Equation 2-5 : paramètre P_X de prédominance du biais X au niveau de l'acquisition de la donnée C_{YY}

Le biais pour l'étape X est prépondérant au niveau de l'acquisition de la donnée C_{YY} quand l'indice $P_{X,YY}$ est inférieur à 1.

Pour chaque étape, l'influence de certaines caractéristiques sur le biais est également évaluée par l'analyse statistique de la corrélation linéaire entre ces caractéristiques et B_X (DOWDY et WEARDEN, 1985). Les coefficients de corrélation linéaires sont calculés en employant toutes les caractéristiques du tableau 2-16. Les biais B_X supérieurs à 100% sont considérés égaux à 100%. Tous les biais B_X sont employés, même s'ils ne sont pas

significatifs. Plus le risque est petit, plus le coefficient de corrélation diffère de zéro et plus la description de la courbe par la régression linéaire est significative.

5.6.3.2. Cas particulier des bougies poreuses

Nous rappelons préalablement que l'expérience concernant le passage à travers les matrices poreuses diffère des autres expériences (la solution initiale n'a pas été la même que pour les autres expériences). Le biais B_x sera alors spécifiquement qualifié Taux de Passage (noté par la suite « TP »).

Pour évaluer la dégradation des produits dans le réservoir SI (figure 2-31) durant cette expérience, une comparaison par paire entre les concentrations initiales et finales dans le réservoir (c'est-à-dire à la fin de l'expérience), a été effectuée pour chaque pesticide suivi en utilisant le test « t » de Student (test d'égalité entre 2 moyennes basé sur la loi de Student dans le cas d'échantillons associés par paire) (DOWDY et WEARDEN, 1985). Les concentrations initiales et finales ne sont pas significativement différentes (au risque de 5 %). Les taux de passage présentés dans ce qui suit sont donc calculés par rapport à C_{Si} .

Nous définissons le taux de passage TP_C à travers un type de bougie C et pour chacune des molécules étudiées par l'équation 2-6:

$$TP_C = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{Fi,C}}{C_{Si}}}{n} \quad \text{Équation 2-6}$$

avec : n nombre de bougies testées (2 ou 3 selon le type de bougie),
 $C_{Fi,C}$ concentration finale après passage à travers la matrice i du type de bougie C

De la même façon que pour les B_x , une comparaison, pour chaque pesticide, entre la moyenne des TP_C (μ) et 100% (aucun biais) a été conduite en utilisant un test de conformité de Student (avec un écart type de la population estimée, test unilatéral de Student au risque 5% avec une hypothèse alternative $H_a: \mu < 100\%$ d'après DOWDY et WEARDEN, 1985). TP_C est qualifié de « biais significatif » si l'hypothèse alternative est choisie ($\mu < 100\%$) et que TP_C [en %] est inférieur à $(100-2\alpha)$, c'est-à-dire que la procédure analytique n'est pas impliquée.

Le TP_C non significatif est alors assimilé à la valeur 100% (aucun biais).

5.7 Résultats et discussions

5.7.1 Biais concernant les bougies poreuses

5.7.1.1. Taux de prélèvement hydrauliques

Les taux de prélèvement évalués par l'expérience de laboratoire sont donnés dans le tableau 2-21. L'ordre décroissant des taux de prélèvement est bougie nettoyée « CC », bougie usagée (environ 70 % de la valeur de CC), bougie neuve (environ 37 %) et bougie Teflon-quartz (environ 7 %). D'autre part, nous pouvons remarquer que les valeurs sont très homogènes pour NC (coefficient de variation CV = 2,4 %), intermédiaire pour TQ et OC (respectivement 19 % et 27 %) et plus variable pour CC (CV = 44 %).

Malgré une variabilité plus importante, la moyenne des taux de prélèvement est plus élevée dans le cas des bougies usagées que dans le cas des neuves (+ 90 %) en dépit des possibilités plus importantes d'obturation (« plugging ») de la matrice lors d'un long séjour dans le sol. Il est possible que, dans certain cas et malgré ce bouchage (« plugging »), se développe au sein de la matrice usagée, un réseau d'écoulements préférentiels favorisant un passage rapide de l'eau (comme dans un sol).

Les bougies neuves auraient un temps d'amorçage plus long. Lors d'une évaluation des taux de prélèvement sur une durée constante, dans le cas d'une bougie neuve, l'eau n'aurait ainsi pas assez de temps pour saturer tous les pores de matrice, la matrice se comporterait alors comme un sol non saturé avec une conductivité hydraulique inférieure à un sol saturé.

Dans le cas des vieilles bougies poreuses, le développement d'une obturation et la création de chemin préférentiel au sein de la matrice transformée peuvent faciliter le mouvement de l'eau comme dans un sol saturé (conductivité hydraulique plus élevée).

Le nettoyage semble améliorer le taux de prélèvement (+ 40 % par rapport aux bougies usagées) mais son efficacité apparaît variable (coefficient de variation fort) ; il apparaît donc important de réaliser cette procédure avec soin. Il est également possible que la démarche utilisée ne soit peut-être pas adéquate (GROVER et LAMBORN, 1970 ; CREASEY et DREISS, 1988). Le taux de prélèvement hydraulique des bougies nettoyées est également plus important que celui des bougies neuves.

Pour les bougies TQ, le taux de prélèvement est faible par rapport aux autres bougies en céramique, ce qui est cohérent avec les conductivités hydrauliques faibles annoncées par le constructeur (tableau 2-17). Par contre le rapport entre les conductivités des NC et TQ (environ 27) n'est pas retrouvé au niveau de notre expérience (rapport entre les taux de prélèvement de NC et TQ = 5,5), et même si nous considérons les bougies nettoyées CC au lieu des NC (rapport entre les taux de prélèvement de CC et TQ = 14,8). Dans tous les cas, les bougies TQ ne seront pas utilisables pour des études nécessitant une quantité d'eau significative pour l'analyse ou se situant dans des milieux très secs (comme à Rouffach). En effet, il est toujours possible d'avoir une quantité d'eau suffisante, mais le temps nécessaire augmente fortement l'incertitude sur l'eau échantillonnée (les différents types d'eau (libre ou liée) pouvant être mélangés dans la bougie si la durée augmente et donc l'incertitude sur l'origine de l'eau échantillonnée pourrait augmenter).

Malgré le nombre limité de valeurs, l'homogénéité des valeurs pour NC et TQ n'est pas en accord avec la grande variabilité possible décrite par HANSEN et HARRIS (1975) pour les propriétés hydrauliques de lots de bougies poreuses neuves. Ainsi la variabilité des caractéristiques hydrauliques ne peut pas expliquer les différences dans les résultats. La variabilité plus importante constatée pour les OC pourrait être expliquée par une obturation plus ou moins variable de la céramique ; celle-ci fut d'ailleurs observée visuellement : certaines bougies en céramique retirées du terrain présentent en effet des zones « propres » plus ou moins étendues. Il est clair que la localisation ponctuelle de ce type d'appareillage dans un sol fortement hétérogène peut engendrer ce type de différence.

Type	Nombre de répliques	Volume moyen [mL]	Précision [mL]	Écart type [mL]
NC	2	205	+/- 7,5	5
OC	3	390	+/- 7,5	106
CC	3	550	+/- 7,5	244
TQ	2	37	+/- 0,75	7

Tableau 2-21 : Taux de prélèvement de différents types de bougie poreuse

Il apparaît nécessaire de refaire cette expérience d'évaluation de l'influence du nettoyage sur les propriétés hydrauliques des bougies poreuses avec plus de répliques (en raison de la variabilité des caractéristiques au sein des lots).

Il est également possible que le protocole de nettoyage ne soit pas complètement efficace et qu'il soit nécessaire de l'améliorer.

5.7.1.2. Dégradation pendant l'expérience

Pour chaque pesticide, une comparaison des concentrations initiales et finales dans le réservoir est effectuée en utilisant la variable « t de Student » sur les différences de concentration (test d'égalité entre deux moyennes basés sur la loi de Student dans le cas d'échantillons associés par paire). Globalement, les concentrations pendant l'expérience ne sont statistiquement pas sensiblement différentes (au risque de 5 %), il ne semble pas exister de pertes (dégradation, sorption...) entre le début et la fin de l'expérience. L'exception est cependant la carbendazime pour laquelle la valeur basse n'est pas expliquée. Les données concernant la carbendazime sont pour l'instant intégrées aux résultats.

5.7.1.3. Taux de passage à travers la matrice poreuse

Les différents taux de passage *TP* calculés sont représentés figure 2-33 et tableau 2-22.

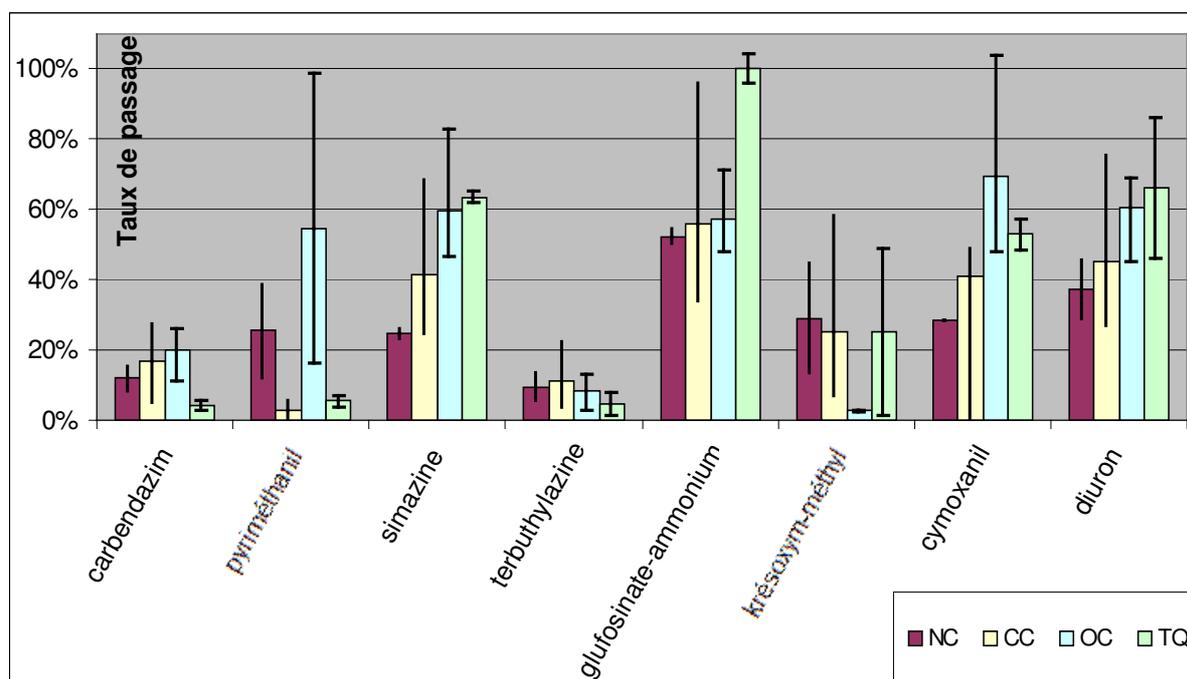


Figure 2-33 : Taux de passage (en %) à travers la matrice de différents types de bougies poreuses (les barres verticales représentent l'amplitude de variation). Nombre d'échantillons analysés = 2 pour les céramiques neuves et Téflon-quartz, 3 pour les céramiques usagées et nettoyées. Les valeurs brutes sont représentées (c'est-à-dire avant le test de signification selon le § 5.6.3)

%	Carbendazime	Pyrimethanil	Simazine	Terbuthylazine	Glufosinate - ammonium	kresoxym - méthyl	Cymoxanil	Diuron	moyenne	CV
NC	12	25,5	25	9,5	100 (52,5)	29	28,5*	37,3	33,4	80
CC	17	3	41,5	11,5	100 (56)	25,5	100 (41*)	45,2	43	83
OC	20	100 (54,5)	100 (59,5)	8	100 (57)	3	100 (69,3)	100 (60,5)	66,4	66
TQ	4,5	5,5	63,5	4,5	100	100 (25)	100 (53)	100 (66,2)	59,8	74
Moyenne	13,4	33,5	57,5	8,4	100	39,4	82,1	70,6		
CV	44	118	49	31	0	92	38	42		

Tableau 2-22: Taux de passage (en %) à travers la matrice de différents types de bougies poreuses ; Moyennes et coefficients de variation par pesticide et par type de bougie. En gras TP significatif (selon la définition donnée dans le § 5.6.3) . * Moins une information incohérente ; CV = coefficient de variation. Dans le cas des TP non significatif, il a été rajouté entre parenthèse les valeurs brutes.

Globalement, sans distinguer le type de matrice poreuse, les taux de passage des pesticides testés sont tous inférieurs à 100% excepté pour le glufosinate-ammonium. Ils sont distribués entre 8,4 (terbuthylazine) et 66,4 % (glufosinate-ammonium) si les données brutes sont considérées (c'est-à-dire sans assimiler les données non significatives à 100% ; cf. figure 2-33) et entre 8,4 et 100 % (glufosinate-ammonium) si les données non significatives sont assimilées à 100 % (selon la définition donnée dans le § 5.6.3). Dans les commentaires, calculs et tests suivants, les valeurs non significatives seront confondues avec 100 %.

Sans distinguer le type de céramique, les produits phytosanitaires peuvent être divisés globalement en 3 groupes selon la moyenne des TP :

- le glufosinate-ammonium, le diuron et la cymoxanil avec des taux de passage moyen assez homogènes (CV < 42 %) et supérieurs à 70 %,
- la simazine, le pyrimethanil et le krésoxym-méthyl avec des comportements intermédiaires et des taux de passage compris entre 33 et 58 % mais des variabilités fortes (CV > 49 % mais atteignant des valeurs de 92 et 118 % pour la pyrimethanil et le krésoxym-méthyl)
- la carbendazime et la terbuthylazine avec des taux de passage moyen très mauvais inférieurs à 15 %, mais assez homogènes (CV < 44%).

Pour chaque molécule, à l'exception du glufosinate-ammonium, nous constatons qu'il existe un biais significatif pour au moins un type de bougie poreuse.

Si aucune distinction n'est faite entre les molécules, les taux de passage moyens par type de bougie poreuse s'échelonnent de 33 à 60 %. L'ordre de qualité croissante des bougies est : neuves, nettoyées, Téflon-quartz puis finalement usagées. La variabilité intra-molécule est cependant forte avec des coefficients de variation supérieurs à 66 %

La qualité des différents types de céramiques par rapport à une céramique de TP optimal de 100% est évaluée par un test de conformité en utilisant le test "t" de Student sur les 8 valeurs de TP associées aux 8 pesticides suivis (test de conformité unilatéral entre la moyenne de la population des TP d'un type de bougie et la valeur 100 % au risque classique de 5 % avec comme hypothèse alternative la moyenne des TP inférieure à 100 % (DOWDY et WEARDEN, 1985).

Pour tous les types, le test est négatif ; la moyenne des TP est donc significativement inférieure à 100 % au risque de 5 %.

Cependant, il existe des différences marquées dans les risques d'égalité (pourcentage de risque pour lequel nous concluons à une égalité de la moyenne des TP et de la valeur 100 %) : en effet, le risque d'égalité est par ordre croissant, de 0,01 % pour les bougies neuves, de 0,2 % pour les bougies nettoyées, de 2,3 % pour les bougies Téflon-quartz et de 4% pour les bougies usagées. Plus ce risque d'égalité est important, plus il est restrictif et plus nous nous rapprochons de l'égalité statistique entre la moyenne des TP d'un type et la valeur « parfaite » de 100%. Ainsi, nous constatons que cet ordre est l'ordre croissant de qualité des bougies testées à savoir que la bougie neuve présente la plus médiocre qualité et que la bougie usagée présente les meilleurs résultats.

L'influence de certains paramètres (solubilité, poids moléculaire, coefficient normalisé de partage eau/sol et octanol/eau) a été évaluée par l'analyse statistique de la corrélation linéaire entre ces caractéristiques et les TP.

Les caractéristiques utilisées ont été sélectionnées en se basant seulement sur une analyse bibliographique révélant une influence possible de celles-ci sur les processus de transfert à travers la porosité de la bougie. Certaines ne sont pas parfaitement adaptées (comme le poids moléculaire censé donner une indication sur l'influence de l'encombrement sur le taux de passage), mais doivent permettre d'approcher globalement la nature des processus. Les caractéristiques utilisées sont les valeurs moyennes calculées à partir de différentes bases de données existantes (ACTA, 2003 ; HUBER et al., 1998 ; INRA, 2004 ; MUNOZ, 1992 ; USDA et ARS, 2003 ; U.S. National Library of Medicine, 2003).

L'analyse des risques de « non-conformité » est effectuée sans le glufosinate-ammonium qui ne présente pas de TP significatifs, mais avec toutes les autres valeurs de TP non significatives prises égales à 100%, ce qui limite forcément les conclusions de ce type de test (et notamment avec les bougies usagées et Téflon-quartz avec, respectivement, 5 et 4 TP non significatifs).

Un test sur la conformité du coefficient de corrélation linéaire (appelé test de signification du coefficient de corrélation) employant le test "t" de Student évalue l'influence de chaque caractéristique sélectionnée sur les taux de passage. Les résultats de cet essai sont exposés dans le tableau 2-23 à travers un risque de « non-conformité », où cette fois-ci plus le risque est petit, plus la description de la courbe par une régression linéaire est significative.

Pour toutes les caractéristiques considérées et les différents types de bougie, les évolutions sont cohérentes avec la bibliographie. Ainsi, le TP diminue avec l'augmentation du poids moléculaire, du $\log K_{oc}$ et $\log K_{ow}$; Il augmente avec la solubilité (ou le logarithme de la solubilité).

Caractéristiques	Céramique	Céramique
	Neuve	usagée
Poids moléculaire	54%	10%
$\log K_{oc}$	69%	26%
\ln solubilité	48%	81%
$\log K_{ow}$	99%	12%
concentration	8%	3%

Tableau 2-23 : risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des céramiques neuves et usagées

⇒ Influence du vieillissement (comparaison bougies usagées et neuves) (Cf. DOMANGE et al, 2004)

Pour un pesticide donné, la différence de *TP* entre les céramiques usagées et neuves s'échelonne de -26 % pour le krésoxym-méthyl à plus de 75 % pour la pyrimethanil et la simazine (tableau 2-22). Pour les molécules présentant les plus forts écarts de *TP*, le vieillissement des bougies pourrait effectivement avoir une influence.

Le vieillissement de la bougie augmente généralement le taux de passage d'un coefficient compris entre 1,7 (pour la carbendazime) et 4 (pour la simazine), à l'exception du krésoxym-méthyl (taux de passage multiplié par 0,1) et dans une moindre mesure de la terbuthylazine (facteur 0,8). Le *TP* du glufosinate-ammonium reste inchangé.

La moyenne des différences des *TP* (*TP* bougies neuves moins *TP* bougies usagées) est de +33 %. Mais il est plus rigoureux d'effectuer une comparaison entre les *TP* pour les 2 types de céramique en utilisant le test "t" de Student sur les 8 valeurs de *TP* associées aux 8 pesticides suivis (test d'égalité unilatéral entre deux moyennes dans le cas des échantillons associés par paire au risque classique de 5 % avec comme hypothèse alternative une moyenne supérieure à l'autre d'après DOWDY et WEARDEN, 1985). Il existe alors une différence significative entre les taux de passage pour les 2 types de céramiques poreuses au niveau classique du risque à 5 % et nous pouvons accepter l'hypothèse alternative que la moyenne des *TP* pour les bougies usagées est supérieure à celle des bougies neuves.

Ce résultat et le calcul du risque d'égalité entre la moyenne des *TP* et la valeur 100% présenté précédemment, permettent de dire que les bougies usagées seraient d'une meilleure « efficacité » que les céramiques neuves vis à vis du passage des pesticides.

Les calculs des risques de « non-conformité » des bougies usagées et neuves sont réunis dans le tableau 2-23 (page précédente).

Tout d'abord, les risques de « non-conformité » faibles (particulièrement pour les céramiques usagées) pour le paramètre « concentration » peuvent traduire une influence de ce paramètre sur le *TP*. Cependant, les valeurs de concentrations testées ne sont pas assez étalées ni assez nombreuses pour conclure (en fait, les 2 grandes concentrations initiales pour le diuron et le cymoxanil « tirent » les droites de régression). Notons que si l'on ne considère que les composés en faibles concentrations (< 50 µg/L). Les tendances restent les mêmes (même si les risques de « non-conformité » sont plus forts en raison du plus faible nombre de molécules).

Il ressort également qu'il existe une corrélation assez forte spécifiquement dans le cas des céramiques usagées entre le *TP* et le poids moléculaire (dans une moindre mesure le log (K_{ow}) et le log (K_{oc})). Pour les céramiques neuves, la corrélation la plus forte est pour la caractéristique solubilité. Ces remarques sont encore valables si les valeurs de *TP* non significatives sont exclues de l'analyse.

A l'observation de ces résultats, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les processus aboutissant aux différents taux de passage exposés.

Du point de vue des facteurs chimiques, ENGLAND (ENGLAND, 1974) fut le premier à parler de capacité d'échange cationique (CEC) de la matrice poreuse qui pourrait "capter" une certaine quantité d'ions de la solution entrante en fonction de la surface de contact avec la solution (BOTTCHEER, 1984), de la concentration (XING et JIN, 1999) et du degré de dissociation des molécules (PERRIN-GANIER et al., 1993). Les processus d'adsorption seraient alors dominants pour les échantillons de quelques mL à cause de la saturation rapide des sites d'adsorption et ne perturberaient donc plus les échantillons après

équilibre (PERRIN-GANIER et al., 1993 ; WOOD, 1974). Une population microbienne pourrait également se développer au sein de la matrice et augmenterait la dégradation à l'intérieur de celle-ci (LEWIS et al., 1992).

Du point de vue des facteurs physiques, la taille des pores de la céramique poreuse pourrait créer une séparation physique des composés selon leur encombrement amenant une concentration réduite dans la direction du flux et une concentration augmentée dans la solution résiduelle (effet de « screening » tel que défini par HANSEN et HARRIS en 1975). Ce phénomène pourrait alors être accentué dans le cas d'une augmentation des dimensions de la molécule. Or celle-ci peut évoluer avec un changement de pH (PERRIN-GANIER et al., 1993), avec l'adsorption aux particules en suspension (notamment la matière organique) présentes dans la solution du sol (PERRIN-GANIER et al., 1994) ou dans le cas du développement de l'obturation de la matrice poreuse par son utilisation pendant plusieurs années in situ (HANSEN et HARRIS, 1975).

Des études (HANSEN et HARRIS, 1975) montrent que même après plusieurs volumes échantillonnés, l'adsorption resterait toujours le principal facteur par rapport au « screening » sans que celui-ci ne devienne négligeable notamment à long terme (92 % du biais de l'échantillon serait dû à l'adsorption).

Dans le cas de l'utilisation de céramiques neuves, les processus d'adsorption par la matrice influenceraient majoritairement le passage de pesticide. Le facteur $\ln(\text{solubilité})$ est alors la caractéristique à prendre en compte dans la prévision de la « performance » de la bougie. Les sites d'adsorption au sein de la matrice sont probablement libres en raison de la nouvelle utilisation de la céramique (BOTTCHEUR et al., 1984 ; DEBYLE et al., 1988 ; WOOD, 1974). L'équilibre physico-chimique n'est pas atteint et ce type de processus est alors maximum pour ce matériel.

Dans le cas de l'utilisation de céramiques usagées, le poids moléculaire est une caractéristique discriminante supplémentaire à prendre en compte. Le processus de « screening » accru par l'obturation peut alors jouer un rôle important dans les différences créées lors du passage à travers la matrice en céramique (donc notamment pour les molécules de plus fort poids moléculaire ou caractérisées par un encombrement suffisant). Les caractéristiques $\log K_{ow}$ et $\log K_{oc}$ restant influentes, les processus d'adsorption par la matrice peuvent également influencer le passage de pesticides. Cependant, la part de ce processus pourrait être limitée en raison du manque d'emplacement libre d'adsorption (des sites d'adsorption seraient déjà employés).

Le taux de prélèvement moins important pour les céramiques neuves pourrait être expliqué par le temps d'amorçage nécessaire pour ces dernières par rapport aux bougies usagées déjà « stabilisées » : l'eau n'a pas eu assez de temps pour saturer tous les pores de la matrice neuve qui se comporterait alors comme un sol non saturé.

Pour les céramiques usagées, le développement de l'obturation pourrait, en plus de son effet discriminant sur les grosses molécules, favoriser la création de flux préférentiels à travers la matrice transformée ce qui pourrait faciliter le mouvement de l'eau et des molécules plus petites vers l'intérieur de la bougie, tout en limitant aussi le contact possible avec les sites d'adsorption moins accessibles.

Comme certains auteurs l'ont décrit (DEBYLE et al., 1988), les céramiques usagées ont généralement un meilleur rendement que les céramiques neuves vis-à-vis du passage des pesticides en dépit de la possibilité d'obturation de la matrice. Les caractéristiques poids moléculaire et à moindre degré $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ pourraient avoir une influence sur le TP des céramiques usagées.

L'utilisation de céramiques neuves provoque le plus grand biais au niveau de la mesure des concentrations de pesticide. La caractéristique log Kow pourrait avoir une influence pour le TP de ces types de céramique.

⇒ Influence du nettoyage (comparaison bougies usagées, neuves et nettoyées)

En première approche, le nettoyage de la bougie semblerait diminuer la qualité de la bougie vis-à-vis de la mesure en concentration de pesticide (tableau 2-22). Ainsi, le *TP* pour la bougie nettoyée est en moyenne de 43 % (contre 66 % pour les bougies usagées) avec un coefficient de variation plus fort (autour de 80% contre 66%).

Pour un pesticide donné, la différence de *TP* entre les céramiques nettoyées et usagées s'échelonne de -97 % pour la pyrimethanil à + 22 % pour le kresoxym-méthyl. Le nettoyage de la bougie diminue généralement le taux de passage d'un coefficient compris entre 1,2 (pour la carbendazime) et 33 (pour la pyrimethanil), à l'exception du krésoxym-méthyl (taux de passage multiplié par 0,12) et dans une moindre mesure de la terbuthylazine (facteur 0,7). Le *TP* du glufosinate-ammonium et du cymoxanil reste inchangé

La moyenne des différences des *TP* (*TP* bougies nettoyées moins *TP* bougies usagées) est de -23,4 %. Nous effectuons comme précédemment une comparaison entre les *TP* pour les 2 types de céramique en utilisant le test "t" de Student sur les 8 valeurs de *TP* associées aux pesticides suivis (test d'égalité unilatéral entre deux moyennes dans le cas des échantillons associés par paire au risque classique de 5 % avec comme hypothèse alternative une moyenne supérieure à l'autre d'après DOWDY et WEARDEN, 1985). Il n'existe alors pas de différence significative entre les taux de passage pour les 2 types de céramiques poreuses au niveau classique du risque à 5 % mais il en existe une au seuil de 10% et nous pouvons accepter, à ce risque, l'hypothèse alternative que la moyenne des *TP* pour les bougies usagées est supérieure à celle des bougies nettoyées.

Ce résultat et le calcul du risque d'égalité entre la moyenne des *TP* et la valeur 100% présenté précédemment permettent de dire que les bougies usagées seraient d'une meilleure « efficacité » que les céramiques nettoyées vis-à-vis du passage des pesticides.

Cependant, la céramique poreuse nettoyée semble donner des résultats meilleurs que les bougies neuves : le *TP* est en moyenne de 43 % (contre 33 % pour les bougies neuves) avec un coefficient de variation équivalent (autour de 80%).

Pour un pesticide donné, la différence de *TP* entre les céramiques nettoyées et neuves s'échelonne de -22,5 % pour la pyrimethanil à plus de 71 % pour la cymoxanil. Les *TP* des bougies nettoyées sont généralement multipliés par un coefficient compris entre 1,2 (pour la terbuthylazine et la simazine) et 3,5 (pour la cymoxanil), à l'exception de la pyrimethanil (taux de passage multiplié par 0,12) et dans une moindre mesure du krésoxym-méthyl (facteur 0,88). Le *TP* du glufosinate-ammonium reste inchangé.

La moyenne des différences des *TP* (*TP* bougies nettoyées moins *TP* bougies neuves) est de +9,6 %. Mais une comparaison entre les *TP* pour les 2 types de céramique est effectuée en utilisant le test "t" de Student sur les 8 valeurs de *TP* associées aux pesticides suivis (test d'égalité unilatéral entre deux moyennes dans le cas des échantillons associés par paire au risque classique de 5 % avec comme hypothèse alternative une moyenne supérieure à l'autre (DOWDY et WEARDEN, 1985)). Il n'existe alors pas de différence significative entre les taux de passage pour les 2 types de céramiques poreuses au niveau classique du risque à 5 % (et 10%) et nous pouvons accepter l'hypothèse alternative que la moyenne des *TP* pour les bougies nettoyées est équivalente à celle des bougies neuves.

Le calcul du risque d'égalité entre la moyenne des *TP* et la valeur 100% présenté précédemment montrent cependant une « meilleure qualité » des bougies usagées par rapport aux neuves (risques d'égalité calculées précédemment respectivement de 0,19 contre 0,01 %)

mais les risques paraissent trop faibles pour être formels. Le nettoyage semblerait donc diminuer l'efficacité de la bougie vis-à-vis de la mesure des concentrations en pesticide par rapport à une bougie usagée et la ramènerait vers la situation d'une bougie neuve.

Les calculs des risques de « non-conformité » tels que décrits précédemment sont réunis dans le tableau 2-24.

Caractéristiques	Céramique usagée	Céramique nettoyée	Céramique neuve
Poids moléculaire	10,4 %	41,6 %	54,5 %
log K_{oc}	26,1 %	90,1 %	68,7 %
Ln solubilité	81,3 %	49,5 %	47,6 %
log K_{ow}	11,5 %	41,7 %	99 %
concentration	2,9 %	0,2 %	8 %

Tableau 2-24 : Risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des céramiques usagées, nettoyées et neuves

Tout d'abord, les risques de « non-conformité » faibles pour le paramètre « concentration » ont déjà été discutés dans le cas de l'étude du vieillissement. Les remarques concernant ce point sont les mêmes que précédemment.

Dans le cas des bougies nettoyées, il ne semble pas ressortir d'influences significatives. Les corrélations les plus fortes sont constatées avec le poids moléculaire et le log (K_{ow}). Pour les céramiques neuves, la corrélation la plus forte est reliée à la caractéristique solubilité ; pour les usagées, c'est le poids moléculaire et le log K_{ow} . Ces remarques sont encore valables si les valeurs de TP non significatives sont exclues de l'analyse.

Il semblerait que la bougie nettoyée pourrait mélanger les processus majoritaires dans le cas des bougies usagées et neuves (adsorption et screening par exemple) sans que l'un de ceux-ci ne devienne prépondérant.

En effet, une partie des sites d'adsorption sont probablement libres en raison du nettoyage (WOOD, 1974 ; BOTTCHEER et al., 1984 et DEBYLE et al., 1988) ou de la nouvelle utilisation de la bougie poreuse, ainsi les processus d'adsorption seraient maximaux pour ce type de bougie poreuse. C'est pourquoi, après l'installation de nouvelles céramiques poreuses ou de céramiques usagées mais nettoyées au préalable, il est recommandé de rejeter les premiers volumes échantillonnés.

Le processus du nettoyage (eau + acide) a logiquement une influence significative sur le taux de prélèvement hydraulique (augmentation de 40 %), le bouchage (« plugging ») peut être réduit par ce traitement. Cependant, l'effet est relativement variable (coefficient de variation égal à 27 % pour les bougies usagées et 44 % pour celles nettoyées). C'est pourquoi le procédé de nettoyage doit donc être effectué avec un grand soin pour avoir le même impact sur les caractéristiques des bougies poreuses.

Ainsi nous sommes devant une contradiction : employer un processus de nettoyage afin de diminuer l'occlusion et augmenter la quantité d'eau prélevée tout en augmentant, dans le même temps, les possibilités d'adsorption et diminuant alors l'adéquation du dispositif.

⇒ Cas des bougies poreuses Téflon-quartz

En première approche, le TP des bougies Téflon-quartz (tableau 2-22) est en moyenne de 60 % (avec un coefficient de variation de 74%), ce qui situe globalement son efficacité vis-

à-vis de la mesure de la concentration en pesticide entre les bougies usagées (moyenne 66%) et celles nettoyées (moyenne 43%).

Nous constatons qu'il peut exister bel et bien un biais pour certaines molécules lors de la mesure de la concentration en pesticide avec ce genre de matrice poreuse, réputée inerte (ZIMMERMANN et al., 1978 ; MORRISON, 1982 ; BOTTCHEER et al., 1984 ; BEIER et HANSEN, 1992 ; MCGUIRE et al., 1992). Il est à noter que le TP peut descendre jusqu'à 4,5 %, ce qui pousserait à complètement déconseiller cet appareillage pour la terbuthylazine et la carbendazime par exemple.

Les comparaisons entre les *TP* pour les bougies Téflon-quartz et les autres types sont effectuées en utilisant le test "t" de Student sur les 8 valeurs de TP associées aux pesticides suivis (test d'égalité unilatéral entre deux moyennes dans le cas des échantillons associés par paire au risque classique de 5 % avec comme hypothèse alternative une moyenne supérieure à l'autre d'après DOWDY et WEARDEN, 1985).

Il n'existe alors pas de différence significative au niveau classique du risque à 5 % entre la moyenne des TP des Téflon-quartz et celle des bougies nettoyées (risque d'égalité = 9%), mais surtout avec un risque d'égalité beaucoup plus fort (37%) entre la moyenne des TP des Téflon-quartz et celle des bougies usagées. Nous pouvons accepter l'hypothèse que la moyenne des TP pour les bougies Téflon-quartz est équivalente à celle des bougies usagées et nettoyées.

En revanche, il existe une différence significative au niveau classique du risque à 5 % entre les taux de passage des Téflon-quartz et ceux de bougies neuves (risque d'égalité = 4,7%), nous pouvons donc accepter l'hypothèse alternative que la moyenne des TP pour les bougies Téflon-quartz est supérieure à celle des bougies neuves.

Nous retrouvons sensiblement la même conclusion, si on se réfère au test de la qualité des différents types de bougies par rapport à une bougie de *TP* optimal de 100%, où nous retrouvons un ordre croissant de qualité : bougie neuve, nettoyée, Téflon-quartz puis finalement usagée.

Les calculs des risques de « non-conformité » tels que décrits précédemment sont réunis dans le tableau 2-25.

Caractéristiques	Céramique usagée	Téflon-quartz	Céramique nettoyée	Céramique neuve
Poids moléculaire	10,4 %	16,9%	41,6 %	54,5 %
log K_{oc}	26,1 %	8,7%	90,1 %	68,7 %
Ln solubilité	81,3 %	13,7%	49,5%	47,6 %
log K_{ow}	11,5 %	63,2%	41,7 %	99 %
concentration	2,9 %	64,4%	0,2 %	8 %

Tableau 2-25 : risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes: taux de passage en fonction d'une caractéristique – Cas des bougies Téflon-quartz, céramiques usagées, nettoyées et neuves

Tout d'abord, le risque de « non-conformité » faible pour le paramètre « concentration » n'est pas constaté dans le cas de la bougie Téflon-quartz.

Les corrélations les plus fortes sont constatées avec le poids moléculaire et ln (solubilité) et surtout le log K_{oc} . Il semble ainsi que, malgré une équivalence dans les TP moyens avec les bougies usagées et nettoyées, les processus majoritaires dans le cas des bougies Téflon-quartz soient différents.

De plus, l'utilisation du Téflon-quartz semble être limitée dans la zone non saturée à cause d'une conductivité hydraulique faible et donc d'un taux très bas de prélèvement (le taux de prélèvement d'une bougie poreuse en céramique est au moins plus de 5 fois celui d'une bougie poreuse en Téflon-quartz).

⇒ Conclusion

Dans tous les cas, les TP moyens pour tous les types de bougie sont inférieurs à 100 %. Globalement, l'ordre croissant de qualité est bougie neuve (TP moyen = 33%), usagée mais nettoyée (TP moyen 43 %), Téflon-quartz (60%) et finalement usagée (66,4%). Cette idée est également vérifiée si les TP moyens de chaque type sont comparés avec la valeur 100% (tableau 2-26).

Type de bougie	Risque d'égalité
Neuve	0,01%
nettoyée	0,19%
Téflon-quartz	2,32%
usagée	4,04%

Tableau 2-26 : "risque d'égalité" dans le cas des tests d'équivalence des moyennes avec la valeur 100 % pour chaque type de bougie étudiée (rappel risque d'égalité faible = différence forte entre le TP et la valeur 100 %)

Cependant la variabilité reste importante et même pour les céramiques poreuses usagées, les TP varient de 3 à 100 %. Il est à noter qu'en dépit d'un comportement chimique inerte réclamé, les bougies Téflon-quartz ne donnent pas les meilleurs résultats.

Si un risque statistique de 10 % est choisi, les tests d'égalité permettent de conclure que seules les bougies Téflon-quartz et usagée d'une part et neuve et nettoyée d'autre part sont équivalents (tableau 2-27).

Risque %	neuve	nettoyée	usagée
nettoyée	18		
usagée	3	8	
Teflon-quartz	4,7	9	37

Tableau 2-27 : "risque d'égalité" dans le cas des tests d'équivalence des moyennes pour chaque couple de bougies étudiées (rappel risque d'égalité faible pour un couple de bougies = différence forte entre les TP moyens du couple)

Au niveau des caractéristiques, le tableau 2-28 donne les paramètres possibles à prendre en compte.

Nous constatons qu'ils diffèrent généralement selon le type de bougie poreuse.

Cependant, nous pouvons dire que les caractéristiques influentes pour les bougies nettoyées et neuves sont proches, ce qui confirmerait un retour, après nettoyage, de la bougie usagée vers l'état initial, c'est-à-dire plus l'état d'une bougie neuve (sites d'adsorption probablement de nouveau libres en raison du nettoyage, WOOD, 1974 ; BOTTCHEER et al., 1984 et DEBYLE et al., 1988).

Nous constatons également une différence importante entre les bougies usagées et les Téflon-quartz, ce qui laisserait supposer des différences importantes au niveau des processus en jeu lors du passage d'une solution de pesticide à travers la matrice poreuse.

Caractéristique	Céramique usagée	Téflon-quartz	Céramique nettoyée	Céramique neuve
Poids moléculaire	*	*	≈	≈
log K_{oc}	≈	**	0	0
Ln solubilité	0	*	≈	≈
log K_{ow}	*	0	≈	0
concentration	***	0	***	**

Tableau 2-28 : Influence possible des paramètres sur le TP pour chaque type de bougie testée. Légende : 0 pas d'influence (risques de « non-conformité » >50%) ; ≈ influence possible (risques de « non-conformité » compris entre 20 et 50%) ; * influence légère (risques de « non-conformité » compris entre 10 et 20%) ; ** influence forte (risques de « non-conformité » compris entre 5 et 10%) ; * influence très forte (risques de « non-conformité » <5%).**

En dépit des différences dans des processus impliqués, les céramiques poreuses usagées en céramique et en Téflon-quartz ont des résultats semblables et meilleurs en ce qui concerne leur rendement chimique.

5.7.2 *Résultats démarche générale d'évaluation du biais*

Tous les biais B_X calculés sont contenus dans le tableau 2-29. Les figures 2-35, 2-36 et 2-37 montrent respectivement l'évolution des biais globaux B_{SS} , B_{RP} et B_{RBV} (respectivement biais global lors de l'acquisition des données : « concentration dans la solution de sol » (« C_{SS} »), « concentration dans le ruissellement à l'exutoire des placettes » (« C_{RP} ») et « concentration à l'exutoire du bassin versant » (« C_{RBV} »)).

Remarque : le biais B_0 (« passage à travers la matrice poreuse ») sera évalué à partir de bougies usagées (OC) dans le but de se rapprocher des conditions réelles d'acquisition de terrain.

Nous rappelons les numéros d'expériences.

1. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans la bougie poreuse
2. Sorption sur tube de prélèvement [2a], Sorption sur tubes de prélèvement [2b pour l'exutoire des placettes et 2c à l'exutoire du bassin versant (tube différent)]
3. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le transport (stockage en glacière) [3a], Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage dans le préleveur automatique [3b pour l'exutoire des placettes et 3c à l'exutoire du bassin versant]
4. Volatilisation/dégradation/sorption pendant le stockage (congélateur à -20°C)
5. Sorption sur les membranes du filtre pendant la filtration

B _x	glyphosate	Glufosinate	carbendazime	diuron	terbuthylazine	simazine	Cymoxanil	pyrimethanil	Krésoxym -méthyl
B ₀	N/A	57% (12,5%)	19,9% (7,6%)	61% (13%)	8% (5,2%)	60% (20%)	69% (30,2%)	55% (41,5%)	3% (0,3%)
B ₁	19% (0,5%)	87% (4,4%)	87% (0%)	101% (7,2%)	90% (0%)	134% (7,2%)	136% (193%)	91% (1,7%)	54% (66,8%)
B _{2a}	113% (4,7%)	102% (5,7%)	103% (13,0%)	107% (16,5%)	104% (17,4%)	147% (24,2%)	120% (87%)	104% (16,4%)	93% (23,3%)
B _{2b}	112% (6,7%)	106% (7,0%)	102% (10,3%)	103% (9,8%)	99% (7,4%)	135% (17,6%)	N/A	103% (7,6%)	80% (45,9%)
B _{2c}	100% (6,7%)	99% (4,5%)	95% (9,8%)	81% (8,6%)	53% (6,5%)	129% (18,5%)	N/A	43% (4,7%)	19% (3,8%)
B _{3a}	108% (13,3%)	98% (4,5%)	111% (3,1%)	99% (3,4%)	100% (6,5%)	118% (10,4%)	88% (98%)	103% (2,7%)	60% (34,8%)
B _{3b}	100% (6,7%)	101% (2,6%)	102% (11,4%)	103% (5,2%)	96% (6,5%)	138% (11,5%)	50% (19,6%)	98% (8,9%)	40% (10,1%)
B _{3c}	108% (59%)	97% (8,4%)	88% (20,3%)	105% (8,6%)	93% (19,9%)	92% (29,1%)	79% (36,3%)	77% (72,5%)	106% (8,6%)
B ₄	119% (5,3%)	118% (21,4%)	47% (1,9%)	97% (2,7%)	65% (1,9%)	74% (4,1%)	34% (25,2%)	91% (3,0%)	34% (4,6%)
B ₅	108% (6,7%)	102% (1,8%)	105% (5,7%)	102% (3,4%)	103% (0%)	134% (7,3%)	59% (77,7%)	97% (0%)	84% (47,7%)

Tableau 2-29 : Biais B_x pour les différentes étapes de l'acquisition de donnée avec, en gras et en rouge les biais significatifs (au risque de 5%) et B_x < (100 - 2α_z)%, en gras les biais significatifs (au risque de 5%) et B_x > (100 - 2α_z) % ; entre parenthèses, estimation de l'écart type de la population en pour-cent du biais. N/A = Aucune Analyse. Rappel : les valeurs de α_z sont contenues dans le tableau 2-12.

Au niveau de la simazine, le biais est supérieur à 100% sept fois sur dix, mais la variabilité moyenne pour tous les biais demeure plus basse que 15%. Une sous-estimation de la concentration initiale due à un mauvais échantillonnage ou à une erreur analytique peut être la raison de ces fortes valeurs.

Pour la cymoxanil, une grande variabilité (jusqu'à 193%) dans les valeurs de B_x existe pour toutes les étapes évaluées. Des problèmes analytiques ou l'instabilité de ce composé dans l'eau (hydrolyse/photolyse) pourraient expliquer ceci. En raison de cette variabilité, l'essai de conformité est souvent vrai (c'est-à-dire que le biais ne peut pas être distingué de 100% et qu'il est impossible d'arriver à une conclusion quant à la signification statistique du biais au niveau choisi de risque) en dépit des moyennes faibles calculées (par exemple B₀ ou B₅).

5.7.3 *Les origines possibles des biais*

Globalement, un biais particulier est significatif pour tous les composés, mais les types sont différents. Les étapes 2a et 2b (passage par l'intermédiaire d'un tube de prélèvement en PTFE), 3a (transport dans une glacière), 3c (stockage dans le préleveur isotherme) et 5 (passage par le filtre de verre) semblent ne créer aucun biais pendant l'acquisition des données « concentration en pesticide ». Dans tous les cas, ces résultats sont cohérents par rapport à la bibliographie (par exemple, pour B₅, avec MOUVET et JUCKER, 1997).

Au contraire, les étapes 0 et 4, et 1, 2c, et 3b à un moindre degré, montrent de plus grandes valeurs de biais, mais les différences existent entre les molécules.

Selon l'abaque de CAPEL et LARSON (1995), les composés suivis ne doivent subir, pendant le temps de stockage, aucune perte par volatilisation (tous les logarithmes des constantes de Henry des composés sont inférieurs à -7,4) et moins de 10% de pertes par sorption sur le verre (log(K_{ow}) inférieur à 3,4). D'autre part, les pertes par transformation

(dégradation) dans l'eau peuvent être très importantes, en particulier quand le temps de stockage augmente. Ainsi, la stabilité de la cymoxanil dans l'eau est basse (hydrolyse et photodécomposition), la biodégradation du glyphosate est facilitée et son $\log(K_{oc})$ indique une forte capacité d'adsorption sur la matière organique ; le pyrimethanil serait influencé par des procédés de photodécomposition dans l'eau (tableau 2-16). Pour les autres, il est plus difficile de mettre en évidence des processus possibles influençant la concentration finale.

Un test sur la conformité du coefficient de corrélation linéaire évalue l'influence de chacune des caractéristiques du composé sur B_x et apporte des éléments d'explications de ces biais. Les caractéristiques utilisées (solubilité, K_{oc} , K_{ow} , demi vie pour l'hydrolyse et pour la photodécomposition) sont choisies par une analyse bibliographique. Il n'existe pas assez de données pour étudier l'influence de la biodégradation (la volatilisation n'est pas prise en considération suivant les conclusions de CAPEL et LARSON, 1995). Les étapes considérées sont 1, 2c, 3b et 4 à cause de l'existence de biais significatifs. Les résultats de ce test sont décrits à travers un risque de « non-conformité » (tableau 2-30). Pour toutes les caractéristiques considérées, les tendances générales (quand le risque de « non-conformité » est acceptable) sont logiques avec la bibliographie. Ainsi, par exemple, B_{2c} diminue avec l'augmentation du $\log(K_{oc})$ et du $\log(K_{ow})$.

caractéristiques	B_1	B_{2c}	B_{3b}	B_4
Solubilité	85%	41%	63%	30%
$\log(K_{oc})$	2%	84%	80%	41%
$\log(K_{ow})$	11%	7%	65%	35%
Demi-vie Hydrolyse	36%	50%	27%	13%
Demi-vie Photolyse	86%	9%	21%	94%

Tableau 2-30 : Risque de « non-conformité » du coefficient de corrélation linéaire entre des caractéristiques et le biais d'une étape (en gras significatif au risque de 10%)

Lors du stockage dans la bougie poreuse (B_1), le biais est uniquement significatif pour le glyphosate ($B_1 = 19\%$).

Dans ce cas, les processus de volatilisation ne seraient pas en jeu (CAPEL et LARSON, 1995).

Par contre, les céramiques poreuses (« OC ») étant utilisées sur site depuis au moins 3 ans, il est possible qu'une vie microbienne se soit développée, et ainsi engendrant une éventuelle biodégradation du produit lors de son stockage au sein de la bougie. Cependant, les concentrations finales mesurées des métabolites principaux devraient être alors significatives. Or, la concentration moyenne pour l'AMPA ($0,7 \mu\text{g/L}$) est extrêmement faible par rapport à celle de sa molécule-mère, le glyphosate ($C_{Fsi} = 80 \mu\text{g/L}$). Aucune dégradation du glyphosate ne semble alors exister ou bien les premières étapes de son processus de biodégradation sont dépassées.

Ainsi, des processus d'adsorption spécifiques au glyphosate dans les vieilles bougies poreuses (« OC ») pourraient être en jeu. La corrélation extrêmement forte avec les logarithmes de K_{oc} et de K_{ow} (tableau 2-30) pourrait ainsi justifier cette hypothèse.

Lors du passage de la solution via un tube PVC (B_{2c}), le biais est particulièrement significatif pour le krésoxym-méthyl ($B_{2c} = 19\%$) et à un moindre degré pour la terbuthylazine ($B_{2c} = 53\%$).

Clairement, des processus d'adsorption sur le PVC influenceraient les concentrations (le risque de « non-conformité » est égal à 7% pour le logarithme de K_{ow}). En effet, il a été montré que le PVC a une capacité sorbante proche du charbon actif granulaire avec du

chloroforme, tandis qu'il aurait une superficie de contact nominale excédant celle des autres matériaux polymères par au moins un facteur 1000 (COOK et HARTZ, 1983). Ces possibilités de perte seraient donc dues plutôt à des processus d'absorption dans la matrice du polymère au lieu d'un mécanisme d'adsorption extérieure spécifique (et particulièrement dans le cas du PVC, du PE et du silicone que du PTFE). BARCELONA et al. (1985) ont également avancé cette hypothèse pour expliquer la sorption du chloroforme sur des tubes de PVC et de silicone.

Pour vérifier la possibilité de sorption, le coefficient linéaire de corrélation entre la caractéristique $\log(K_{ow})$ et le biais B_{2c} a été calculé (sans les données concernant le glyphosate et le glufosinate-ammonium égales à 100% et les valeurs particulièrement petites de K_{ow}), celui-ci est égal à 0,76 (figure 2-34). Un test sur la conformité de ce coefficient linéaire de corrélation évalue l'influence de la caractéristique $\log(K_{ow})$ sur B_{2c} . Le test est négatif au niveau de 5%, c'est-à-dire que le coefficient de corrélation est significativement différent de la valeur nulle. Un autre test sur l'égalité du coefficient de corrélation avec la valeur 1 est négatif au même niveau de signification. Ainsi, le biais lors du passage via un tube de PVC serait corrélé avec la coefficient de partition octanol-eau (HOUSE et OU, 1992) mais également avec d'autres facteurs. Au contraire, SHAROM et SOLOMON (1981) ne trouvent aucune relation générale entre adsorption et la caractéristique solubilité dans l'eau, et attribuent cette absence de corrélation aux différentes structures ou familles chimiques des composés utilisés. D'autres expérimentations seraient nécessaires pour confirmer ou infirmer ces hypothèses et pour éclaircir ce désaccord.

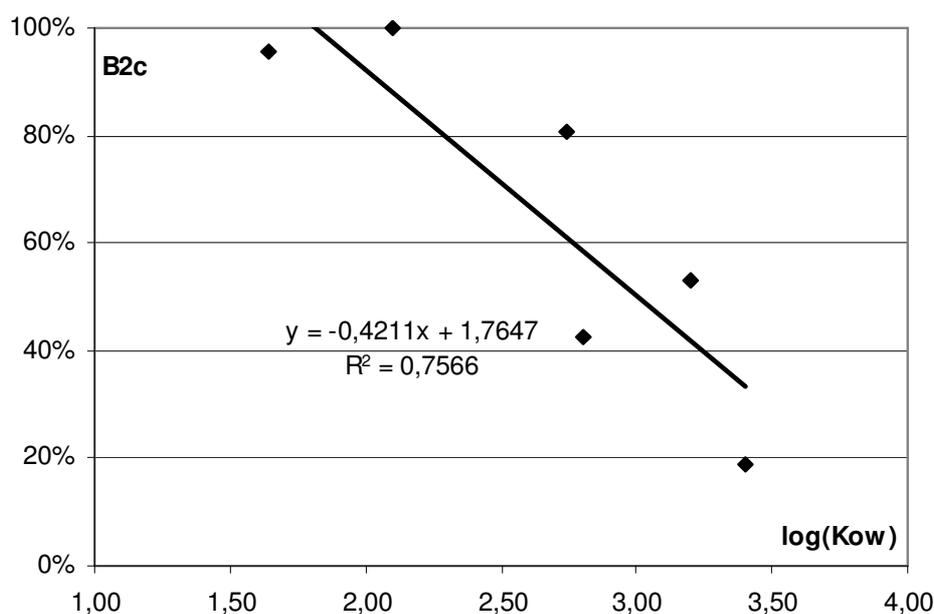


Figure 2-34 : Biais B_{2c} (Sorption sur tube de prélèvement à l'exutoire du bassin versant) pour un pesticide en fonction de sa caractéristique $\log(Kow)$ (sans les données concernant le glyphosate et le glufosinate-ammonium)

Le stockage dans un échantillonneur isotherme (équivalent à une glacière) pendant 5 jours (B_{3b}) est problématique pour la cymoxanil et kresoxym-méthyl avec $B_{3b} < 50\%$. Le tableau 2-30 montre une légère corrélation entre ce biais et les caractéristiques significatives de réactions dans l'eau (hydrolyse et photodécomposition) et aucune corrélation avec les paramètres indiquant des possibilités d'adsorption. Les échantillons étant dans l'obscurité, un biais serait ainsi possible à cause des réactions d'hydrolyse dans l'eau pendant le temps de

stockage, mais la durée serait insuffisante pour développer des processus d'adsorption et pour obtenir l'équilibre au niveau de ceux-ci.

Le stockage au congélateur pendant 3 mois (B_4) est une étape critique pendant laquelle plusieurs processus peuvent avoir lieu (CAPEL et LARSON, 1995). Pour quatre composés (cymoxanil, kresoxym-méthyl, carbendazime et terbuthylazine), il existe un biais significatif (jusqu'à 30%). Le tableau 2-30 montre en particulier une corrélation avec la caractéristique « demi vie pour les processus d'hydrolyse » et, plus légèrement, avec les facteurs tels que la solubilité, le $\log(K_{oc})$ et le $\log(K_{ow})$. Comme beaucoup d'études le prévoient (par exemple SHAROM et SOLOMON, 1981 ; CAPEL et LARSON, 1995 ; SLIWKA-KASZYNSKA et al., 2003), plusieurs réactions peuvent se produire pendant le temps de stockage. Les pertes par adsorption, et en particulier par des réactions de transformation, semblent être prédominantes.

5.7.4 *Critique de la méthode globale d'acquisition de données*

Si chaque type de donnée est considérée individuellement, l'évolution de la donnée à travers les différentes étapes et la qualité globale de leur acquisition B_{YY} (équation 2-4) peut être décrite par les figures 2-35, 2-36 et 2-37.

Ainsi, la qualité de l'acquisition de la donnée C_{SS} est plutôt mauvaise (excepté pour le pyrimethanil, le diuron, la simazine et le glufosinate-ammonium) avec un biais global moyen B_{SS} égal à 52% (figure 2-35), en particulier en raison du biais (B_0) lors du passage à travers la paroi en céramique de la bougie poreuse (tableau 2-31), avec un biais moyen de 66%. Pour certains composés (glyphosate, kresoxym-méthyl, terbuthylazine et carbendazime) avec B_{SS} inférieur à 20%, cette démarche d'acquisition de données doit être révisée. La correction des données acquises pourrait être envisagée (au moins une multiplication par 5), mais les données finales sont tellement faibles que cette correction pourrait être critiquée.

L'utilisation d'autres types de bougies poreuses avec d'autres matériaux (par exemple Téflon-quartz) pourrait être considérée mais elle ne semble pas forcément limiter le biais concernant les pesticides (voir § 5.7.1.3 cas des bougies poreuse Téflon-quartz) contrairement aux explications de certaines études (ZIMMERMAN et al., 1978 et CHARRETIER et FOGG, 1995).

De la même manière, le nettoyage des dispositifs ne semble pas être une solution (voir § 5.7.1.3 influence du nettoyage), les sites d'adsorption, comblés ou occupés lors du vieillissement des bougies, deviendraient alors de nouveau libre, ce qui provoqueraient une adsorption accrue lors du passage de la solution à travers la matrice.

En conclusion, l'utilisation d'autres dispositifs de prélèvement de la solution du sol pourrait être envisagée (lysimètre, dispositif passif...) mais leur influence n'a pas été testée sur une solution de pesticide (les études portent plus généralement sur le type d'eau prélevé par ces dispositifs et l'incertitude engendrée tel que BARBEE et BROWN, 1986).

En particulier, il est à noter que, pour le glyphosate, le biais B_0 n'est pas connu (expérience spécifique en cours) et le biais dominant est alors dans ce cas B_1 .

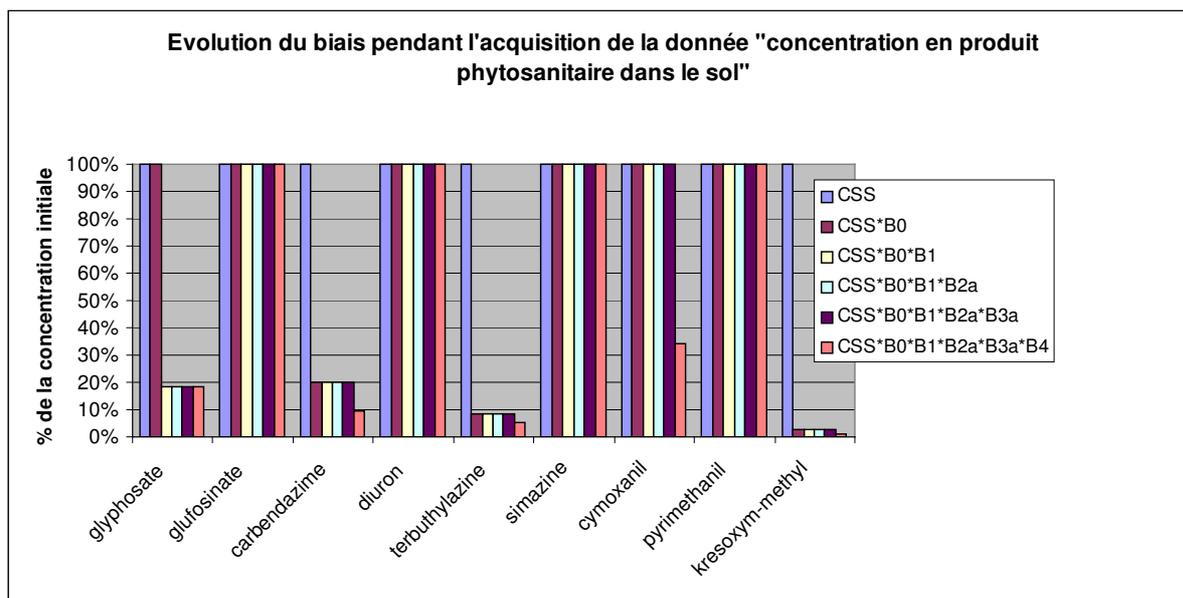


Figure 2-35: Evolution de la donnée C_{SS} (concentration dans la solution de sol du pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{SS} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{SS} , évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{SS} qualifiée de B_{SS} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais du à l'étape i de l'acquisition de données.

Dans le cas de l'acquisition de la donnée C_{RP} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire de la placette), la qualité d'acquisition pour le glyphosate, le glufosinate, le diuron, la simazine et le pyrimethanil est parfaite (figure 2-36). Le biais existant pour d'autres composés est essentiellement dû au stockage dans un congélateur pendant 3 mois (tableau 2-31).

Le biais peut être facilement réduit en limitant le temps de stockage avant l'analyse (fractionnement d'expédition) pour limiter les transformations possibles dans l'eau. Généralement, l'EPA ou les normes européennes (SLIWKA-KASZYNSKA et al., 2003) et beaucoup d'études (LEWIS et al., 1992) conseillent d'ajouter des additifs juste après le prélèvement pour la conservation de l'échantillon, afin d'empêcher une dégradation biologique dans les échantillons. Ils suggèrent également de réduire le temps de stockage (SLIWKA-KASZYNSKA et al., 2003). Cependant, ces additifs sont spécifiques à des classes particulières de pesticide. Dans notre cas, le suivi de pesticides de famille chimique différente limite l'intérêt de la proposition.

La présence des matières solides en suspension peut diminuer la possibilité d'adsorption sur le verre ; les composés s'associeraient en effet à ces particules (LEE et al., 2002). Secouer les échantillons juste avant l'analyse peut être alors également conseillé, afin de désorber une partie des composés adsorbés (SHAROM et SOLOMON, 1981).

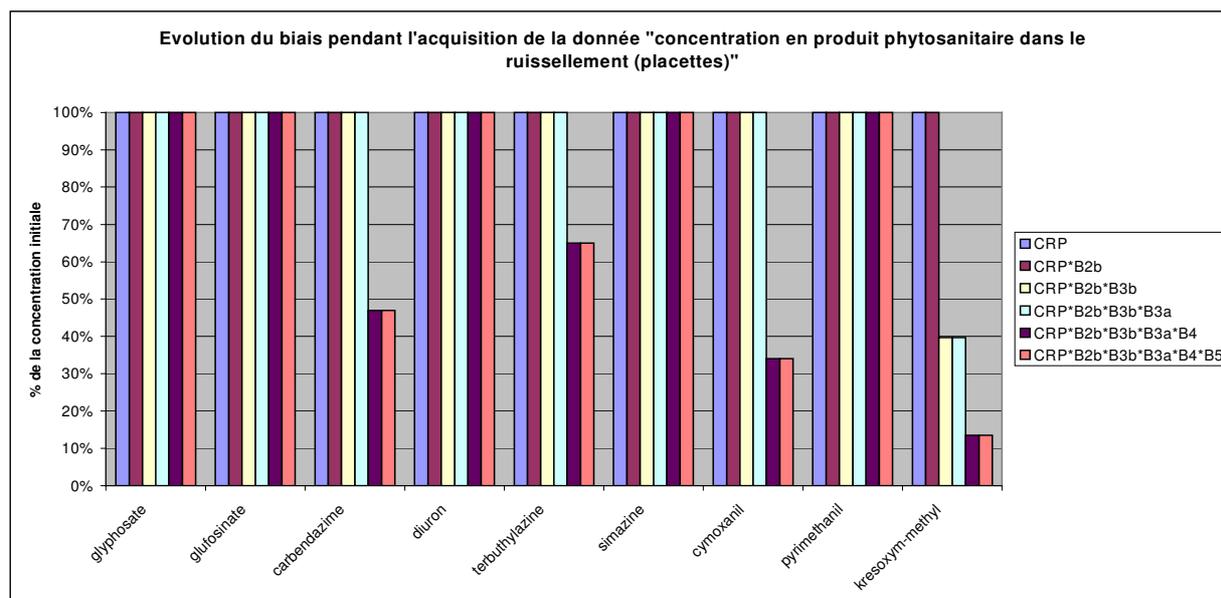


Figure 2-36 : Evolution de la donnée C_{RP} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire de la placette pour le pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{RP} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{RP} , évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{RP} qualifiée de B_{RP} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais du à l'étape i de l'acquisition de données.

Dans le cas du C_{RBV} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire du bassin versant pour le pesticide X), la qualité est parfaite pour le glyphosate, le glufosinate-ammonium, le diuron, la simazine et le pyrimethanil (figure 2-37), mais plutôt mauvaise pour les autres (pour tous, B_{RBV} inférieur à 50% ; pour le kresoxym-méthyl, B_{RBV} inférieur à 10 %). Les deux biais dominants (tableau 2-31) sont provoqués par le stockage dans le congélateur durant 3 mois (B_4) et le passage à travers un tube de prélèvement en PVC (B_{2c}).

Pour le premier biais, les propositions sont les mêmes que pour l'acquisition de C_{RP} (limitation de la durée de stockage, utilisation d'adjuvants...).

Pour B_{2c} , l'utilisation d'un autre matériel pour le tube de prélèvement peut facilement être envisagée. L'utilisation du Téflon semblerait logique avec un biais non significatif, B_{2b} , pour tous les composés. Il faut cependant noter que toutes les études ne sont pas d'accord avec sa neutralité totale, comme par exemple PARKER et al., 1990 ; REYNOLDS et al., 1990 ; PAPIERNIK et al., 1996. D'autres matériaux existent aussi et peuvent avoir des comportements équivalents au PTFE (SYKES et al., 1986).

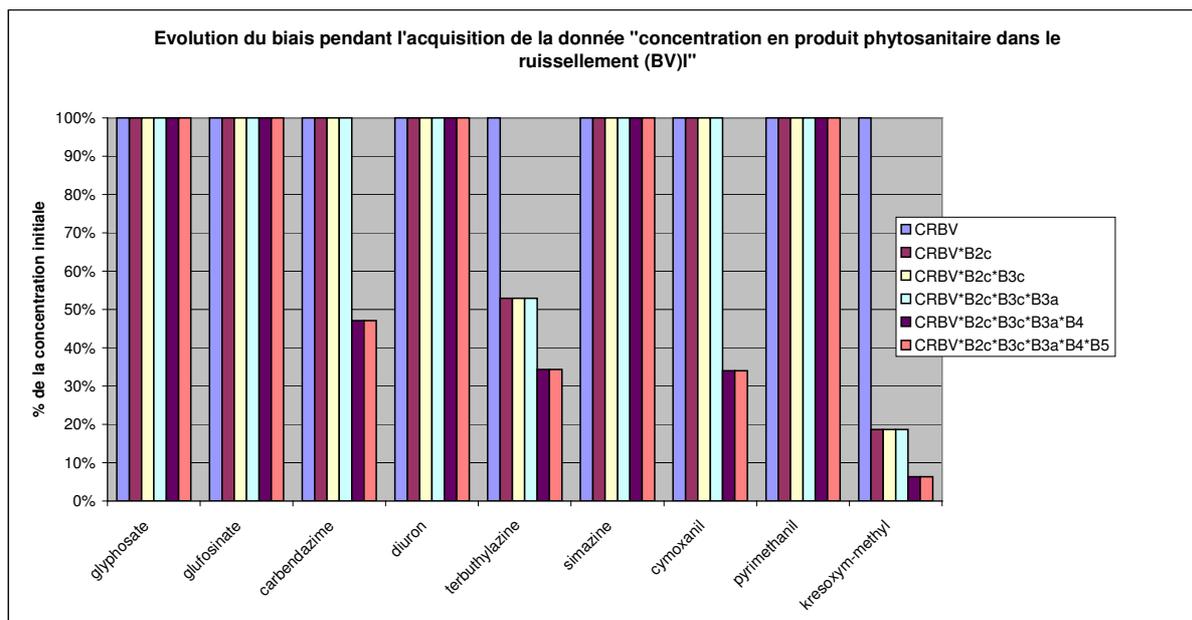


Figure 2-37 : Evolution de la donnée C_{RBV} (concentration dans le ruissellement à l'exutoire du bassin versant pour le pesticide X) lors de son acquisition ; la valeur de la C_{RBV} initiale (avant l'étape 0) est prise égale à 1. Pour chaque molécule, la donnée C_{RBV} , évoluant chronologiquement à travers les étapes (ici 0, 1, 2a, 3a et 4), est représentée de gauche à droite, la valeur finale de C_{RBV} qualifiée de B_{RBV} (après toutes les étapes de l'acquisition) étant située à droite. Le B_i est le biais dû à l'étape i de l'acquisition de données.

Type de donnée	P_X	glyphosate	glufosinate	carbendazime	diuron	terbuthylazine	simazine	cymoxanil	pyrimethanil	kresoxym méthyl
C_{SS}	P_0	-	1	0,42	1	0,13	1	2,94	1	0,08
C_{RP}	P_4	1	1	0,47	1	0,65	1	0,34*	1	0,85
C_{RBV}	P_4	1	1	0,47	1	1,23	1	0,34*	1	1,82
	P_{2c}	1	1	1	1	0,81	1	1	1	0,55

Tableau 2-31 : paramètre P_Z : suprématie du B_Z sur le biais global (* : valeur manquante de B_Z)

5.8 Conclusions

5.8.1 Cas des bougies poreuses- limites et intérêts de la méthode

Les bougies Téflon-quartz et les céramiques poreuses usagées (sur site pendant quelques années) semblent montrer le meilleur rendement de passage au niveau des concentrations en pesticide pour un volume de prélèvement de 30 ml. Cette expérience peut aider à prévoir le comportement d'un type spécifique de bougie poreuse vis à vis des pesticides, pour un prélèvement de 30 ml selon ses caractéristiques.

Dans le cas d'un suivi à long terme de transferts verticaux de pesticides in situ, nous recommandons de laisser les cellules de prélèvement en place sans procéder à un nettoyage. S'il y a lieu d'installer de nouvelles bougies céramiques, il est également conseillé de rejeter les premiers échantillons.

Cette expérience de laboratoire ne peut pas être extrapolée directement pour juger de la qualité de mesures de terrain (le type d'expérience réalisé par BEIER et HANSEN, 1992 au

champ mais en condition contrôlée aurait pu être utilisé). En effet, les conditions (redox, pH, concentrations...) d'une solution de laboratoire sont probablement significativement différentes des conditions rencontrées in situ (LITAOR, 1988). Certains facteurs comme la concentration ont certainement un effet important sur les processus.

De plus, l'influence de certains paramètres liés à l'utilisation du matériel sur site n'a pas été bien prise en compte. Ainsi, le volume échantillonné, les caractéristiques de succion (temps, dépression, fréquence) sont des valeurs fixes dans notre expérience. Il sera nécessaire de tester leurs influences pour se rapprocher des conditions pratiques de terrain.

Il est apparu difficile de souligner des tendances, car les caractéristiques des pesticides suivis n'étaient pas assez différenciées.

Des expériences complémentaires restent dans tous les cas nécessaires pour confirmer ou infirmer les hypothèses qui ont été avancées et mettre en valeur les lois et phénomènes en jeu sur le terrain. L'utilisation de pesticides radioactifs (ce qui permettrait de limiter l'incertitude analytique) avec des caractéristiques physico-chimiques spécifiquement sélectionnées pourrait être notamment envisagée.

Cependant, et malgré la possibilité d'adsorption sur le tube de prélèvement et sur le filtre (limitée comme démontrée dans l'étude de la méthode globale), et les problèmes d'incertitudes analytiques, les avantages sont indéniables. Notamment il n'y a pas variabilité spatiale ou temporelle et donc aucun questionnement au sujet de l'origine de l'eau par rapport à une expérience in situ. Mais surtout, cette expérience permet de dissocier partiellement différents facteurs (adsorption/screening) influençant les comportements lors du passage de pesticides à travers les différents types de matrice poreuse.

Dans le futur, l'idée de corriger ces données sur des concentrations en pesticide dans la solution du sol peut être également envisageable. Cependant, pour l'instant, des essais préliminaires avec un pesticide et un type de bougie poreuse (et quel que soit le type) sont toujours nécessaires en raison de l'incertitude, des différences entre le terrain et le laboratoire, et les possibilités difficilement prévisibles d'affinité entre un composé et un matériel.

Une autre considération à prendre en compte est la question de l'utilisation d'un type particulier de matériel poreux donnant de très mauvais résultats avec un pesticide spécifique (par exemple avec le krésoxym-méthyl, pour la céramique poreuse usagée). Dans ce cas-ci ne devons-nous pas simplement rejeter ce type de bougie poreuse avec ce type de molécule ?

5.8.2 *Conclusion générale*

L'acquisition d'une mesure fiable est une condition préalable essentielle à n'importe quelle recherche visant à comprendre, quantifier et modéliser les processus de transferts dans l'environnement. L'acquisition de données peut être complexe : c'est le cas avec des échantillons issus de ruissellement ou d'infiltration destinés à évaluer les concentrations de divers corps dissous.

Spécifiquement au sujet de la détermination des concentrations en pesticide en solution, la précision nécessaire est plus importante à assurer parce que les concentrations concernées sont faibles (généralement inférieur à 10 µg/L). La connaissance des sources et de l'importance de l'incertitude et de l'erreur demeure aussi essentielle pour que le décideur évalue dans quelle mesure des décisions peuvent être prises avec confiance à partir des données et des résultats de modèles.

Dans cette étude, le biais induit par la stratégie de mesure pour atteindre la concentration de divers pesticides est mesuré pour 3 types de solution : solution du sol, ruissellement à l'exutoire de la parcelle et ruissellement à l'exutoire du bassin versant.

Chaque possibilité de perte d'information a été analysée et testée.

Au niveau de la solution de pesticide, les étapes « passage via un tube de prélèvement en PTFE », « transport dans une glacière », « stockage dans un échantillonneur isotherme » et « passage à travers un filtre de verre » ne semblent pas créer de biais pendant l'acquisition des données sur la « concentration en pesticide ».

L'étape « passage à travers la céramique poreuse » est particulièrement problématique pour la carbendazime, la terbuthylazine et le krésoxym-méthyl ($B_0 < 20\%$) (aucune donnée pour le glyphosate). Les processus influents peuvent être divisés en tri (« screening ») et adsorption, l'intensité et la part de chacun dépendant des caractéristiques des molécules (DOMANGE et al., 2004).

Les composés avec une valeur élevée de K_{ow} (glyphosate en particulier avec $B_1 = 19\%$ et la terbuthylazine à un moindre degré) sont affectés pendant le stockage dans les bougies après le passage à travers la matrice poreuse et une adsorption sur la matière organique présente, sur des impuretés ou sur le corps en PVC pourrait être en jeu.

L'étape « passage via un tube de prélèvement en PVC » est également problématique, en particulier pour le krésoxym-méthyl ($B_{2c} = 19\%$) et, à un moindre degré, pour la terbuthylazine ($B_{2c} = 53\%$) et le pyrimethanil ($B_{2c} = 43\%$). Ce biais serait corrélé avec le coefficient de partition octanol-eau, mais également avec d'autres facteurs. Cependant, un désaccord sur cette hypothèse existe dans la bibliographie, et d'autres études seraient nécessaires pour compléter ces conclusions.

Le « stockage dans les échantillonneurs isothermes pendant 5 jours » (B_{3b}) est problématique pour la cymoxanil et le krésoxym-méthyl avec $B_X < 50\%$. Le biais possible serait dû aux réactions d'hydrolyse dans l'eau pendant le temps de stockage (trop court cependant pour développer des processus d'adsorption).

Le « stockage dans un congélateur pendant 3 mois » (B_4) est une étape critique où plusieurs processus peuvent avoir lieu. Cinq composés (cymoxanil, kresoxym-méthyl, carbendazime, terbuthylazine et simazine) ont un biais significatif (jusqu'à 30%). Le glyphosate, le glufosinate, le diuron et le pyrimethanil ne sont pas affectés. Les pertes par adsorption, et en particulier par réaction de transformation (hydrolyse, dégradation...), peuvent être prédominantes pour certains composés sensibles.

Globalement, la chaîne d'acquisition « concentration en pesticide dans la solution du sol » devrait être révisée, car elle crée un biais important (en moyenne, 37% de la concentration initiale est finalement détectée). L'étape critique est particulièrement celle de l'échantillonnage par les céramiques poreuses (excepté pour la cymoxanil et le pyrimethanil). L'utilisation d'autres dispositifs pourrait être envisagée (bougie poreuse en Teflon-quartz, lysimètre, etc.) sans que des preuves totales de leur qualité soient avancées.

Pour la « concentration en pesticide dans le ruissellement », le passage via un tube de prélèvement en PVC et le stockage prolongé dans un congélateur semblent être les biais prédominants. La solution peut simplement consister à changer le matériel du tube de prélèvement (Téflon) et à limiter le temps de stockage dans le congélateur.

Nous sommes conscients des limites de cette approche. En effet, le biais est théoriquement évalué à partir d'un grand nombre de mesures (RAMSEY, 1998). D'autres expériences avec au moins deux répliques supplémentaires seraient donc nécessaires pour mesurer le biais d'une méthode d'acquisition avec plus de précision. D'ailleurs, les expériences de laboratoire sont simplement une vue particulière de la réalité du terrain (par exemple les céramiques poreuses ont été testées dans une solution) et ne représenteront jamais ses conditions particulières (respectivement à l'exemple précédent, le comportement des bougies poreuses dans le sol).

Cependant, si un biais est détecté dans des expériences de laboratoire, alors il peut exister in situ et un conseil peut être avancé pour perfectionner la qualité de la chaîne d'acquisition de la donnée. Ainsi, le suivi de certains composés peut être encouragé ou au contraire évité selon les dispositifs utilisés (par exemple dans notre cas, la terbuthylazine et le krésoxym-méthyl avec les bougie poreuses en céramique), des stratégies peuvent être proposées (par exemple limiter le temps de stockage pour la cymoxanil et le krésoxym-méthyl), des matériels peuvent être confirmés (par exemple, l'utilisation du Téflon pour les tubes de prélèvement) ou être validées (par exemple, les filtres en fibres de verre avec les pesticides étudiés).

S'il est impossible de diminuer le biais (par exemple, dans notre cas, nous ne pouvons pas employer d'autres matériaux que des céramiques poreuses), alors la correction de données pourrait être envisagée. Les biais mesurés pourraient également être acceptés en utilisant une approche probabiliste et seraient pris en considération dans les modèles pour améliorer leur précision, leur efficacité et leur pertinence (DUBUS et al., 2003).

Dans tous les cas, il est difficile d'effectuer, à partir de cette étude, des extrapolations pour d'autres pesticides et matériels. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour des situations différentes, selon leurs paramètres d'acquisition de données. D'ailleurs, confronté à la variabilité des composés et des situations d'acquisition de données, aucun matériel parfait ne semble exister (NIELSEN, 1988). Toutes les situations devraient être également examinées.

5.9 Conséquences sur les données de l'étude

5.9.1 Concentration dans la solution du sol

Dans le cas des données concernant la solution du sol, il apparaît nécessaire de reconsidérer leur validité et l'intérêt d'utiliser celles-ci au niveau d'une analyse des transferts de pesticides dans le sous-sol.

En effet, pour certaines molécules (notamment, le glyphosate, la carbendazime, la terbuthylazine, la cymoxanil et le krésoxym-méthyl), il pourrait être finalement mesuré moins de 3 fois la concentration initiale ($B_{SS} < 33 \%$).

De plus, l'origine de l'eau présente une incertitude importante (eau libre/eau liée ?; écoulement préférentiel...) qui peut être augmentée par l'appareillage de mesure lui-même comme dans le cas de l'utilisation de bougies poreuses (possibilité d'écoulements préférentiels le long du corps de la bougie, modification des écoulements autour de la matrice poreuse...). Beaucoup d'auteurs ont insisté sur l'incertitude au niveau de l'origine de l'eau prélevée dans le sol par un préleveur ponctuel comme la bougie poreuse (PARIZEK et LANE, 1970 ; WOOD, 1973 ; ENGLAND, 1974 ; HANSEN et HARRIS, 1975 ; SEVERSON et GRIGAL, 1976 ; WARRICK et AMOOZEGAR-FARD, 1977 ; CHEVERRY, 1993 ; BARBEE et BROWN, 1986 ; LITAOR, 1988 ; BALLIF et MULLER, 1990 ; TESO et al., 1990 ; GROSSMANN et UDLUFT, 1991 ; MCGUIRE et al., 1992 ; CARTER et FOGG, 1995 ; RIESS et al., 1995 ; BRANDI-DOHRN et al., 1996a et b ; PATTERSON et al., 2000).

Ainsi, selon RAVANEL et TISSUT (2002), dans le cas de sols à très forte porosité, la vitesse des transferts dans l'eau par voie macroporeuse seraient tellement importantes (pas de temps d'environ une heure), qu'il est nécessaire d'effectuer des prélèvements d'eau à espaces de temps rapprochée durant les épisodes pluvieux eux-mêmes.

Des calculs de flux infiltrant qui couplent des mesures de concentrations dont le biais et l'incertitude ont été évalués, mais dont la représentativité est inconnue et des quantités d'eau dont l'incertitude n'a pas été étudiée ici, paraissent alors faisables, mais sans valeur scientifique et sans possibilité d'extrapolation.

C'est pourquoi, dans la suite, l'analyse des concentrations en pesticide dans la solution du sol n'a été menée qu'en 2003. Elle s'est arrêtée globalement à un questionnement sur la détection d'une molécule à une profondeur sans chercher à comprendre les raisons de celles-ci.

En allant plus loin, il serait nécessaire de rejeter ou au moins critiquer les valeurs de concentrations et encore plus particulièrement de flux de pesticide en infiltration décrits dans certaines études sans qu'il y ait eu une réflexion préalable sur les biais et incertitudes qui pourraient exister. L'utilisation de ce type de données dans des modèles devrait être alors menée avec le plus grand soin pour pouvoir permettre d'arriver à des conclusions sensées et valides.

Dans notre cas, si une modélisation des transferts verticaux de pesticide est envisagée à partir des données acquises en 2003, elle ne pourra se faire qu'en intégrant au modèle la connaissance que nous pouvons avoir des biais et incertitudes par des approches probabilistes par exemple (DUBUS et al., 2003) mais aussi en essayant d'intégrer à la structure du modèle l'influence de l'appareillage (ici les bougies poreuses) sur les transferts d'eau.

5.9.2 *Flux ruisselants*

- Dans le cas de données sur les **concentrations dans le ruissellement**, il peut exister un biais important pour certaines molécules (autour de $1/10^{\text{ème}}$ de la concentration initiale finalement mesurée dans le cas du krésoxym-méthyl).

Il serait nécessaire de considérer les problèmes d'erreur liée au profil de concentration dans la section de mesure et les problèmes d'erreur de prélèvement. Cependant nous n'analysons que les pesticides en phase dissoute et GROMAIRE-MERTZ (1998) juge qu'en ce qui concerne les concentrations en polluants dissous, il est possible de supposer qu'elles ne sont pas affectées par les erreurs de prélèvement (répartition homogène dans la section de mesure, pas de ségrégation au niveau de la prise d'eau, pas de modification au cours du transport). Les seules erreurs prises en compte pour les concentrations dissoutes seront donc les erreurs d'analyse.

Pour les MES ou pesticides adsorbés, il aurait fallu prendre en compte l'incertitude liée au profil de concentration dans la section de mesure, l'incertitude de prélèvement (hétérogénéité dans la section, ségrégation au niveau de la prise d'eau, contamination, modification au cours du transport...) et l'incertitude d'analyse. GROMAIRE-MERTZ (GROMAIRE-MERTZ, 1998) a évalué cette incertitude à 40 % dans le cas d'un exutoire de bassin versant urbain par temps sec. Dans notre cas, nous utilisons un canal Venturi ; nous sommes donc obligés de « calmer » l'écoulement ruisselant pour pouvoir effectuer une mesure de débit (nécessité de passage du régime fluvial au régime torrentiel), il se crée ainsi logiquement un fort dépôt de sédiments en amont du canal, ce qui augmente fortement les incertitudes quant aux mesures de concentrations en MES ou pesticides associés. Cet aspect confirme la difficulté de travailler sur les MES et les pesticides sous forme adsorbée et la validité des mesures que nous pourrions acquérir.

L'incertitude liée au facteur de biais global est très forte (l'incertitude d'analyse s'ajoutant pour chaque étape de la chaîne d'acquisition). Il est ainsi impossible à l'heure actuelle de corriger les données acquises. Nous allons donc travailler dans cette étude sur les valeurs brutes de concentrations avec comme seule incertitude, l'incertitude d'analyse (tableau 2-12). Dans les futures études, quand la quantification des biais sera possible, les données acquises devront être corrigées.

- La mesure des **débits** se déroule en deux étapes, une mesure de la hauteur d'eau par un capteur de pression (principe du bulle à bulle) puis transformation de cette hauteur en débit selon la loi du canal Venturi utilisé.

La précision du capteur bulle à bulle au niveau de la mesure de la hauteur d'eau est d'environ 1 mm selon le constructeur, d'où une incertitude maximale de 5 % sur la mesure du débit (valeur maximale correspondant au débit minimal de la gamme du canal Venturi). Si l'on considère plutôt une précision de 5 mm (WYSS, 2004) alors l'incertitude pourrait atteindre les 15 %. L'incertitude liée à la relation hauteur-débit dans des conditions optimales d'installation du canal est de 1 à 5% (THOMAS, 1995 et données constructeur). L'installation du canal s'est faite avec le plus grand contrôle notamment au niveau de la pente limite mais il aurait été nécessaire de caler de nouveau la loi du canal par une autre méthode de mesure du débit (seau par exemple) pour pouvoir limiter cette incertitude. Nous supposons cependant que les conditions idéales d'installation ont été réunies : l'incertitude totale sur la mesure du débit est alors de 10 % maximum sur la gamme de débit du canal Venturi si on s'en tient aux données du constructeur.

Un biais supérieur à 100 % (défini comme le rapport débit mesuré sur débit réel) est possible lors du comblement du canal par les sédiments (hauteurs mesurées décalées de la hauteur des sédiments) ou lors de toute obstruction du canal par un objet non désiré. Celui-ci est limité par le nettoyage complet du canal lors des passages bi-hebdomadaires sur le terrain. Il n'a jamais été constaté plus de quelques cm de sédiments en fin d'épisode. Si nous considérons une hauteur majorée de sédiments de 5 cm, alors le biais est maximal pour les petits débits. Dans la gamme de mesure du venturi (18,9 à 893,6 m³/h), la valeur du biais s'échelonne d'environ 300% à environ 113 % et il peut être décrit par la courbe de la figure 2-38.

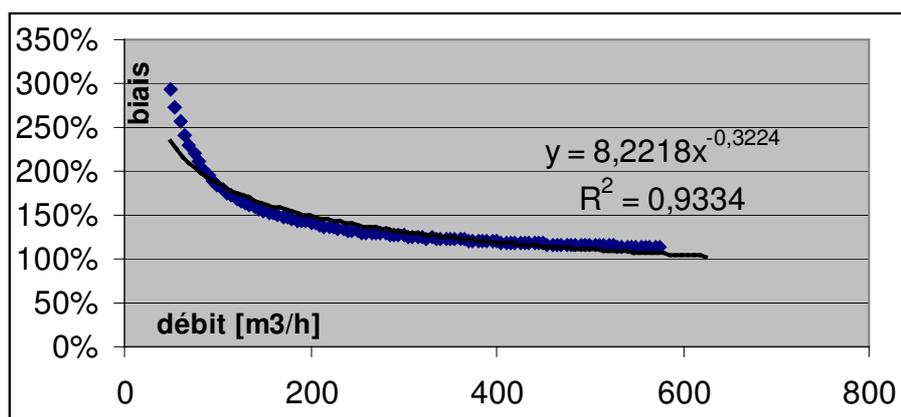


Figure 2-38 : Biais au niveau de la mesure du débit à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) dans le cas d'un encombrement du venturi par les sédiments (hauteur supposée de sédiments de 5 cm)

- Au niveau du calcul du **flux**, le biais possible peut être assimilé au biais issu de la mesure de la donnée « concentration » multiplié par, s'il existe, le biais issu de la mesure de la donnée « débit ». Il peut être supérieur ou non à 100 % selon la molécule et le niveau le comblement du canal venturi.

Au niveau des incertitudes sur la donnée « flux ruisselant », il existe des incertitudes liées à la méthode de calcul du flux (dues au manque de mesure de concentration sur tout l'événement et à l'hypothèse que les valeurs inférieures à la limite de détection sont égales à la valeur zéro), des incertitudes analytiques (tableau 2-12) et des incertitudes liées à la mesure du débit.

L'incertitude liée à la méthode de calcul est issue des approximations présentées dans la partie 4. Cette incertitude est difficilement quantifiable puisqu'il serait nécessaire de pouvoir comparer cette méthode de calcul de flux (échantillonnage à pas de volume constant et méthode de calcul de flux précédente) à un flux réel. Or, nous ne pouvons que comparer avec d'autres méthodes (échantillonnage à pas de temps fixe, calcul du flux total en utilisant des valeurs de concentrations extrapolées pour toutes les valeurs connues de débit...).

De plus, il est indéniable que plus il existera d'échantillons et de données sur la concentration pour un événement (en un pas de temps fixe ou un volume fixe), plus le calcul du flux selon la méthode de calcul précédente sera précis. Notre volonté est d'être le plus précis possible pour les événements importants d'un point de vue des débits. Or l'échantillonnage à pas de volume fixe maximise les prélèvements lors de ces événements, l'incertitude dans le calcul du flux est donc minimisée pour ceux-ci par rapport à un échantillonnage à pas de temps fixe qui limitera l'incertitude sur les plus petits événements.

Nous calculerons les flux avec les données brutes de concentrations et de débit sans correction de biais (en raison des incertitudes trop fortes sur la quantification des biais).

Les erreurs possibles (biais et incertitudes) pour chaque type de données sont résumées dans les tableaux 2-32 et 2-33.

	Concentration en pesticide en phase dissoute	débit	flux
Biais	B _{RBV} ou B _{RP} (calculé précédemment) ; Variable selon les molécules et le site de mesure (jusqu'à 6 % cf. figures 2-36 et 2-37)	Non (sauf dans le cas d'un comblement du canal Venturi par les sédiments ; dans ce cas là jusqu'à 300 % pour les débits les plus faibles)	Multiplication du biais de la mesure de la donnée « concentration » et s'il existe du biais de la mesure de la donnée « débit »
Incertitude	Incertitude analytique seulement variable selon les molécules (maximum 30 % cf. tableau 2-12)	10 %	incertitude liée à la stratégie d'échantillonnage et à la méthode de calcul

Tableau 2-32 : Résumé des erreurs possibles sur les données concernant le ruissellement

	Concentration Ruissellement placette	Concentration Ruissellement Bassin versant	Concentration solution du sol	Biais possibles
glyphosate			***	stockage dans la bougie poreuse ***
Glufosinate				-
carbendazime	**	**	***	Matrice poreuse*** et stockage congélateur**
diuron				-
terbuthylazine	*	**	***	Matrice poreuse***, Sorption sur tubes de prélèvement PVC* et stockage congélateur*
simazine				-
Cymoxanil	**	**	**	Stockage congélateur**
pyrimethanil				-
Krésoxym-méthyl	***	***	***	Matrice poreuse***, Sorption sur tubes de prélèvement PVC*** et stockage congélateur**, stockage dans le préleveur automatique**

Tableau 2-33 : Ordre de grandeur des biais possibles sur les concentrations mesurées sur le site de Rouffach (68, France) avec :

* biais supérieur à 50 % (plus de 50% de la concentration initiale finalement mesurée)

** biais entre 25 et 50 % (entre 25% et 50% de la concentration initiale finalement mesurée)

*** biais inférieur à 25 % (moins de 25% de la concentration initiale finalement mesurée)

chapitre 3 Fonctionnement hydrochimique des parcelles et du bassin versant

Les périodes d'acquisition des données se sont étendues du 01/05/03 au 19/10/03 et du 01/04/04 au 01/11/04. Elles chevauchent volontairement les périodes d'application des pesticides et se déroulent jusqu'aux premières périodes de gel.

Nous présentons d'abord la pluviométrie des deux années de suivi puis nous analyserons au niveau des placettes, le fonctionnement hydrologique, les concentrations des pesticides dans la solution du sol et dans le ruissellement et finalement les flux de pesticide exportés de ce système. A partir de ces résultats, il est alors mené la même analyse au niveau du bassin versant. Les hypothèses avancées quant au fonctionnement du système sont validées par l'utilisation de la modélisation.

S'il existe 2 événements par jour, nous noterons jour/mois/année (numéro de l'événement), par exemple : 11/06/04 (2) pour le deuxième événement du 11/06/04.

1 Pluviométrie

La pluviosité des deux années de suivi (2003-2004) est très significativement différente, ce qui peut amener à des conditions de transferts variées.

L'année 2003 a été particulièrement sèche : seulement 195 mm sont tombés du 01/05/03 au 19/10/03 soit 52 % de la moyenne des années 1946-2002 (375 mm sur cette même période).

Tous les mois présentent des précipitations largement inférieures aux moyennes mensuelles (entre -40 et -70% par rapport à la moyenne) à l'exception du mois d'octobre avec +26 % (figure 3-1). Il est à noter que la différence est plus marquée pour les deux mois juste après les applications (respectivement -69 et -64 % pour mai et juin), ce qui peut induire des conditions de dégradation limitées.

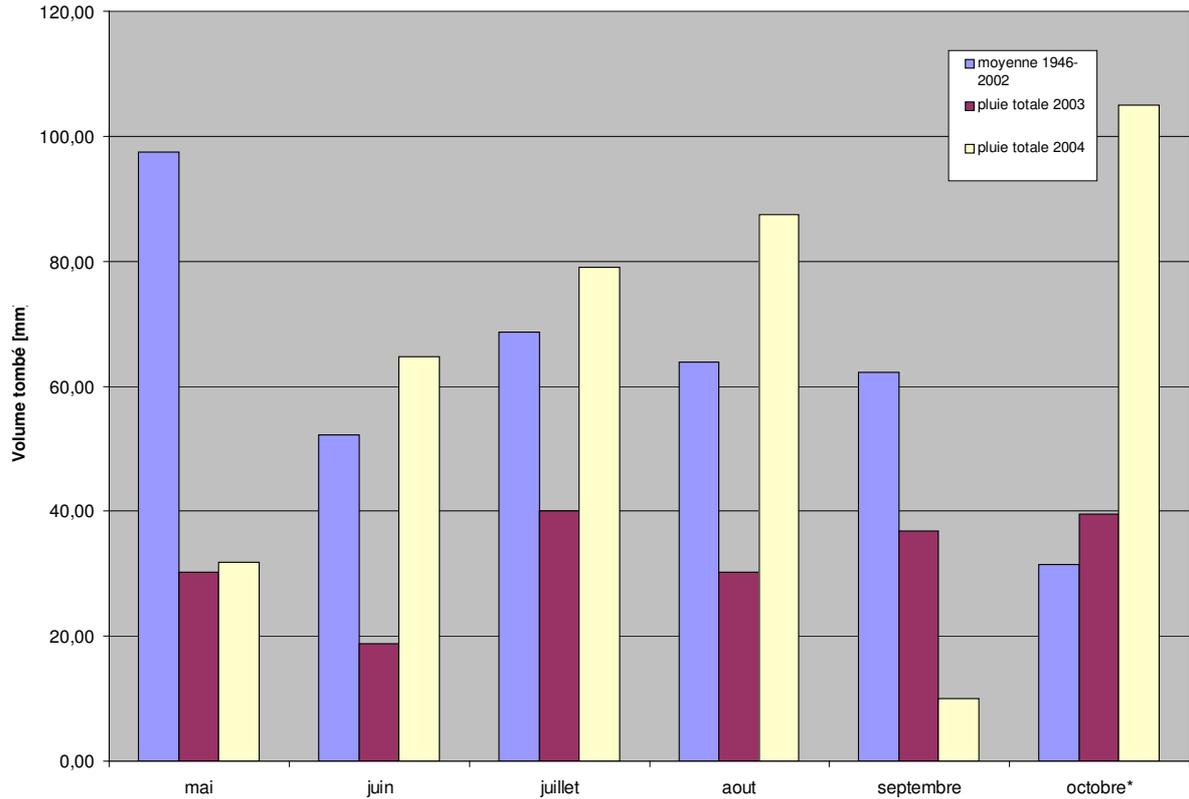


Figure 3-1 : Quantité de pluie tombée mensuellement en 2003, en 2004 et sur la période 1946-2002 à la station de Rouffach-Hohrain

En 2003, cinq événements importants avec un volume supérieur à 10 mm (mais avec des intensités faibles) ont eu lieu et 6 avec des intensités maximales supérieures à 2 mm en 6 minutes. Les événements majeurs se situent majoritairement en mai/début juin, début juillet, début septembre et début octobre (figure 3-2). Le volume maximal d'un événement est de 17,2 mm, l'intensité maximale de 4,5 mm en 6 minutes (les temps de retour des événements seront étudiés dans la partie 3.1).

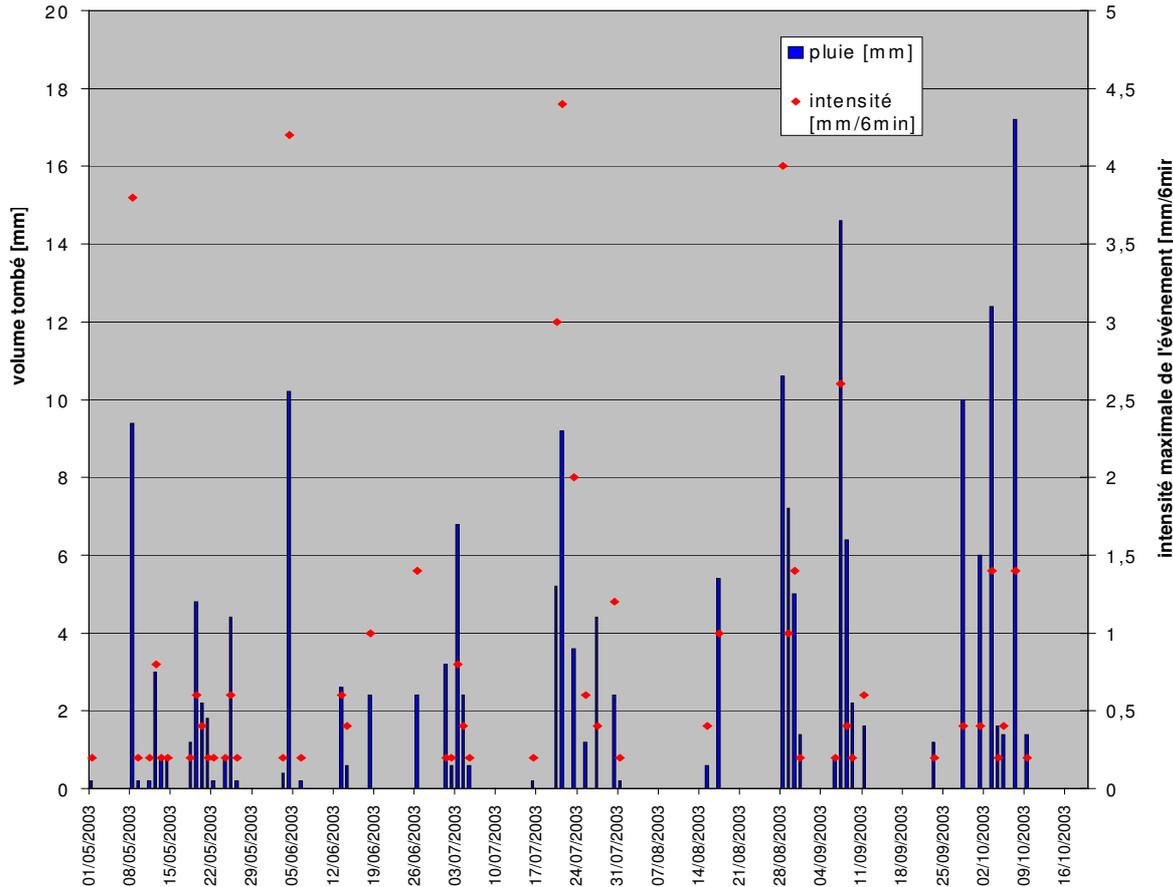


Figure 3-2 : Caractéristiques et répartition des événements pluvieux de l'année 2003 (01/05/03 au 19/10/03) – station de Rouffach-Hohrain (68, France)

La pluviométrie totale de l'année 2004 se situe dans la moyenne de celle des 50 dernières années. Il est tombé 465 mm durant la période de mesure, soit + 2 % en volume tombé par rapport à la moyenne des 50 dernières années. Cependant la répartition n'est pas conforme aux autres années. Ainsi, les mois d'avril, mai et septembre sont très secs (de -67 à -84 % par rapport à la moyenne mensuelle), au contraire les mois d'été (juin, juillet et août) mais surtout le mois d'octobre (3 fois la moyenne) sont humides (figure 3-1).

Il existe pratiquement deux fois plus d'événements intenses qu'en 2003 : 10 événements ont un volume supérieur à 10 mm et 11 des intensités maximales supérieures à 2 mm en 6 minutes (figure 3-3). Ces événements sont localisés plutôt fin mai/début juin, juillet, mi août à fin août et octobre. Le volume maximal d'un événement est de 25,6 mm, l'intensité maximale de 5,6 mm en 6 minutes (les temps de retour des événements seront étudiés dans la partie 3.1). Nous constatons également que les intensités de pluie diminuent constamment à partir d'un premier épisode majeur du 11/06/04.

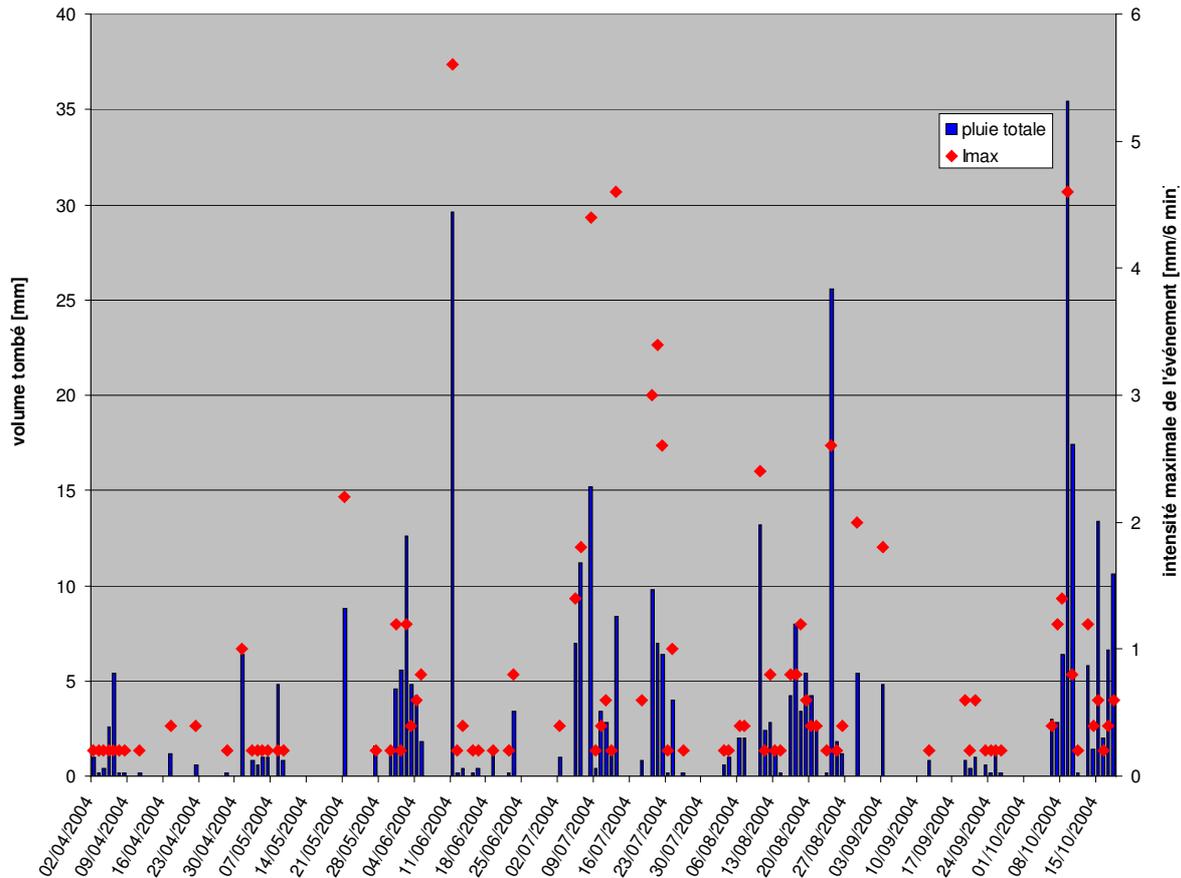


Figure 3-3 : Caractéristiques et répartition des événements pluvieux de l'année 2004 (du 01/04/04 au 01/11/04) - station de Rouffach-Hohrain

Sur la même période (mai à mi octobre), l'année 2004 est près de deux fois plus pluvieuse que l'année 2003 (figure 3-1). Seule, la pluviosité du mois de septembre est supérieure en 2003 (+ 70 %). Il existe plus d'événements importants en intensité et en volume en 2004.

2 Echelle placette

2.1 Fonctionnement hydrologique

Nous définissons préalablement un événement ruisselant comme un événement détecté à l'exutoire. Les événements ruisselants sont arbitrairement dissociés par des périodes continues de débit nul d'au moins 1 heure.

2.1.1 Placette désherbée

Comme nous l'avons expliqué dans la partie 3.1.2, l'appareillage a été changé entre 2003 et 2004 pour la placette désherbée (installation d'un canal venturi plus sensible et allongement des placettes) et complété avec des bacs récupérateurs et répartiteurs pour les deux placettes.

Toutes les données concernant le ruissellement de la placette désherbée sont décrits dans l'annexe 7 (2004 exclusivement puisque que seuls 2 épisodes ont été détectés en 2003).

2003

Un volume total de 0,042 m³ (42 L) est passé à l'exutoire de la parcelle désherbée. Seuls les événements ruisselant du 04/06/03 et 21/07/03 ont été enregistrés. Nous constatons

que la chaîne d'acquisition du débit apparaît trop peu sensible, ne détectant que les épisodes majeurs. Il est donc impossible de calculer un coefficient de ruissellement à l'échelle de l'année dans ce cas.

Les débits maxima mesurés sont respectivement de 0,1 et de 0,14 m³/h, les volumes ruisselés de 0,0026 et 0,0393 m³ soit 2,6 et 39,3 L. Les événements pluvieux concernés représentent 8 mm et 8,8 mm soit des volumes tombés de 0,82 et 0,902 m³ (surface de la placette 102,5 m²). Les coefficients de ruissellement sont alors de 0,8 et 4,4 %. Ces coefficients de ruissellement apparaissent comme cohérents par rapport à l'étude précédente (TOURNEBIZE, 2001) mais ne constituent pas des valeurs exceptionnelles (des coefficients de ruissellement jusqu'à 20 % par événement ont été mesurés en été sur une placette désherbée).

2004

Un volume total de 0,50 m³ serait passé à l'exutoire de la parcelle désherbée selon la mesure par canal Venturi mais ce volume serait de 0,17 m³ avec les bacs récupérateurs et répartiteurs.

La différence est issue de la mesure d'un événement 11/06/04 (2) pour lequel des problèmes de batillage pour la mesure avec venturi engendrent un long temps de récession (cf. figure 3-5). La valeur zéro pour le débit est atteinte près de 2 heures après la fin de la pluie. De plus, il est constaté logiquement que les débitmètres ne détectent pas tous les épisodes décelés par les bacs (cas des épisodes en dessous de la sensibilité des appareils), ils minorent donc le nombre réel d'événements ruisselants. Nous nous baserons donc prioritairement sur les données issues des bacs récupérateurs et répartiteurs.

Au niveau des bacs, 15 événements ruisselants ont été collectés (5 pour les débitmètres). Les volumes ruisselés s'étendent jusqu'à 0,03 m³ par événement, soit des coefficients de ruissellement jusqu'à 2,1 % (épisode du 11/06/04). Nous pouvons faire la même remarque que précédemment en constatant que cette valeur maximale mesurée par les bacs ne constitue en aucun cas une valeur exceptionnelle (TOURNEBIZE, 2001). Notre stratégie de passage bihebdomadaire sur le terrain fait que nous mesurons les volumes ruisselés sur des périodes fixes et non pas après chaque événement pluvieux et donc que nous sous-estimons les coefficients de ruissellement puisque nous intégrons dans nos calculs, dans certain cas, des pluies qui n'ont pas ruisselées.

Pour la période de mesure, les coefficients de ruissellement de la placette sont alors de 0,48 % si le calcul est global (volume ruisselé sur volume des pluies) ou 0,71 % si nous considérons la moyenne des coefficients de ruissellement par événements. Dans le Haut-Rhin, les coefficients de ruissellement à l'échelle de l'année sont plutôt évalués entre 15 et 20% (WALCH et al., 1986). L'année 2004 paraissant être dans la moyenne pluviométrique, nous devons sous-estimer les coefficients de ruissellement, à cause de stratégie de prélèvement des données. Cependant, les valeurs calculées sont très éloignées des valeurs utilisées en ingénierie qui seraient alors surestimées.

Au niveau des débits, les seules mesures disponibles sont les données issues des canaux Venturi. Les valeurs de débits maximaux mesurés s'étendent de 0,07 à 0,32 m³/h et il n'existe pas de décalage temporel entre les pics de pluie et les pics de débit.

2.1.2 *Placette enherbée un inter-rang sur deux*

Toutes les données concernant le ruissellement de la placette enherbée un inter-rang sur deux sont décrits dans l'annexe 7.

2003

Un volume total mesuré de 1,712 m³ (1712 L) est passé à l'exutoire de la placette enherbée un rang sur deux. Cependant, il y a probablement une erreur importante car nous notons la présence de batillage sur pratiquement tous les événements. Il apparaît ainsi difficile de se baser sur cette appareillage pour calculer des volumes ruisselés à l'exutoire des placettes. Il ne sera donc pas calculé de coefficient de ruissellement à l'échelle de l'année dans ce cas.

Six événements ruisselants ont été enregistrés (08/05/03, 12/05/03, 04/06/03, 21/07/03, 03/10/03 et 04/10/03). Les épisodes du 08/05/03, 12/05/03, 03/10/03 et 04/10/03 ont des débits trop faibles (maximum 0,1 m³/h) pour pouvoir les distinguer du batillage. Concernant les événements du 04/06/03 et du 21/07/03, les débits maxima sont respectivement de 0,9 et 0,64 m³/h, les volumes ruisselés sont respectivement de 0,094 m³ (soit 94 L) et de 0,0265 m³ (soit 26,5 L). Les coefficients de ruissellement sont respectivement de 3,1 % et de 1,1 %. Ces valeurs paraissent cohérentes avec l'étude précédente de TOURNEBIZE puisqu'il mesure des coefficients de ruissellement toujours inférieurs à 5 % en été sur placette enherbée un inter-rang sur deux (TOURNEBIZE, 2001).

2004

Comme pour la placette désherbée, nous utilisons en priorité les données issues des bacs récupérateurs et répartiteurs.

Sur la période de mesure, un volume ruisselé de 0,49 m³ est passé à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (0,32 m³ pour les canaux Venturi).

Au niveau des bacs, 15 événements ruisselants ont été enregistrés (12 pour les débitmètres). Les valeurs des volumes ruisselés peuvent atteindre 0,13 m³ par événement (en moyenne 0,03 m³) correspondant à des coefficients de ruissellement de 5,3 %. Nous pouvons faire la même remarque que précédemment. Ces valeurs paraissent cohérentes avec l'étude précédente de TOURNEBIZE (2001) puisqu'il mesure des coefficients de ruissellement toujours inférieurs à 5 % en été sur placette enherbée un inter-rang sur deux.

Pour la période de mesure, les coefficients de ruissellement de la placette sont alors de 0,57 % si le calcul est global ou 0,78 % si nous considérons la moyenne des événements. Ces coefficient restent faibles par rapport aux valeurs d'ingénierie qui donnent près de 20% de coefficient de ruissellement (WALCH et al., 1986).

Au niveau des débits, les seules mesures disponibles sont les données issues des canaux Venturi. Les valeurs de débits maximaux mesurés s'étendent de 0,03 à de 1,26 m³/h (en moyenne 0,33 m³/h) et en général, il n'existe pas de décalage temporel entre les pics de pluie et les pics de débit.

2.1.3 *Comparaison 2003/2004*

La comparaison entre les deux années est difficile puisque les méthodes (intégratives pour les bacs et ponctuelles pour les canaux venturi/bulle à bulle) ne sont pas équivalentes et que les erreurs de mesure avec les débitmètres bulle à bulle et canaux Venturi semblent importantes.

Il semble simplement que les événements ruisselants soient plus importants en 2004. Ainsi, pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, nous avons détecté 12 événements ruisselants en 2004 avec les débitmètres contre 5 en 2003 (pour la placette désherbée respectivement 5 en 2004 contre 2 en 2003).

2.1.4 Comparaison des deux placettes

Pour l'année 2003, comme nous l'avons vu, la comparaison est difficile à cause des erreurs trop importantes. Cependant, il est possible de comparer certains événements mesurés sur les deux placettes avec des erreurs qui paraissent limitées.

Ainsi, au niveau de l'événement du 21/07/03, les coefficients de ruissellement sont, respectivement pour la placette désherbée et enherbée un inter-rang sur deux, de 4,4 % et 1,1 % mais les valeurs de débits maximales sont de 0,14 et 0,64 m³/h, correspondant à des débits spécifiques de 0,0014 et 0,0025 m³/h/m² (figure 3-4).

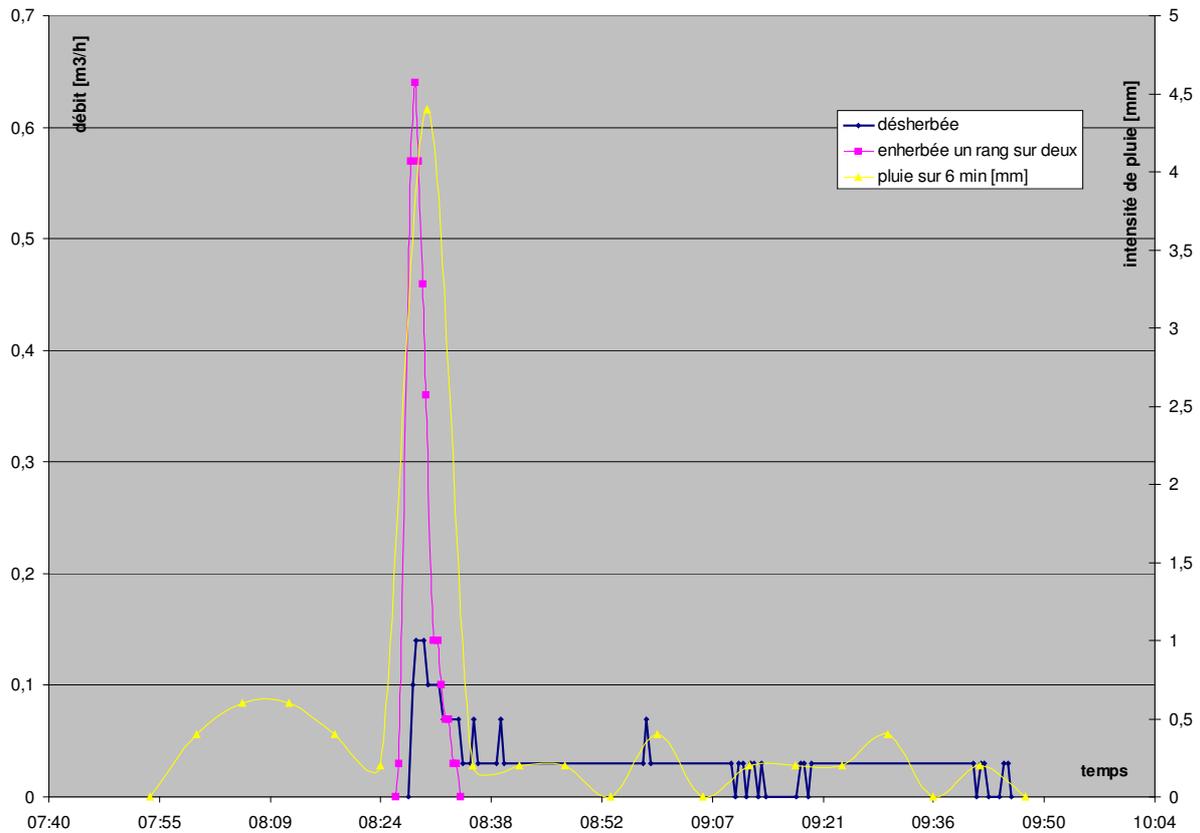


Figure 3-4 : Hyéto-gramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 21/07/03 (68, France)

La comparaison est plutôt cohérente pour les coefficients de ruissellement. En effet, il existe un facteur 4 entre les coefficients de ruissellement des placettes au profit de la placette désherbée. En été, le couvert herbacé offre une rugosité suffisante pour stopper l'énergie des précipitations et favoriser son infiltration.

Cependant les valeurs de débits maximales sont inversées par rapport aux coefficient de ruissellement. Il existe un facteur 4,5 mais au profit de la placette enherbée un inter-rang sur deux (2 si on se ramène à la même surface).

De plus, la placette enherbée un inter-rang sur deux répond légèrement plus rapidement que la placette désherbée mais la réponse est beaucoup plus proche de la pluie pour la placette désherbée.

Nous pouvons supposer qu'au début du ruissellement, sur la placette désherbée, le sol est fissuré à cause d'une longue période sèche (plus de 20 jours), puis il se referme au fur et à mesure du ruissellement. La placette désherbée ruisselle alors plus longtemps que la placette enherbée un inter-rang sur deux. Celle-ci a répondu rapidement aux fortes intensités de pluie mais à intensité plus faible l'infiltration est favorisée ce qui engendre une disparition du ruissellement.

Il est également possible que pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, l'herbe se couche lors des intensités de pluie importantes provoquant un ruissellement rapide et intense. Aux intensités plus faible, l'infiltration est favorisée ce qui engendre une disparition du ruissellement.

En 2004, nous pouvons comparer certains événements mesurés sur les deux placettes.

Au niveau de l'événement du 11/06/04, les coefficients de ruissellement sont, respectivement pour la placette désherbée et enherbée un inter-rang sur deux, de 22,9 % (batillage) et 1,11% mais les valeurs de débits maximales sont de 0,32 et 0,35 m³/h , soit en normalisant par la surface de 0,0024 et 0,00108 m³/h/m² (figure 3-5).

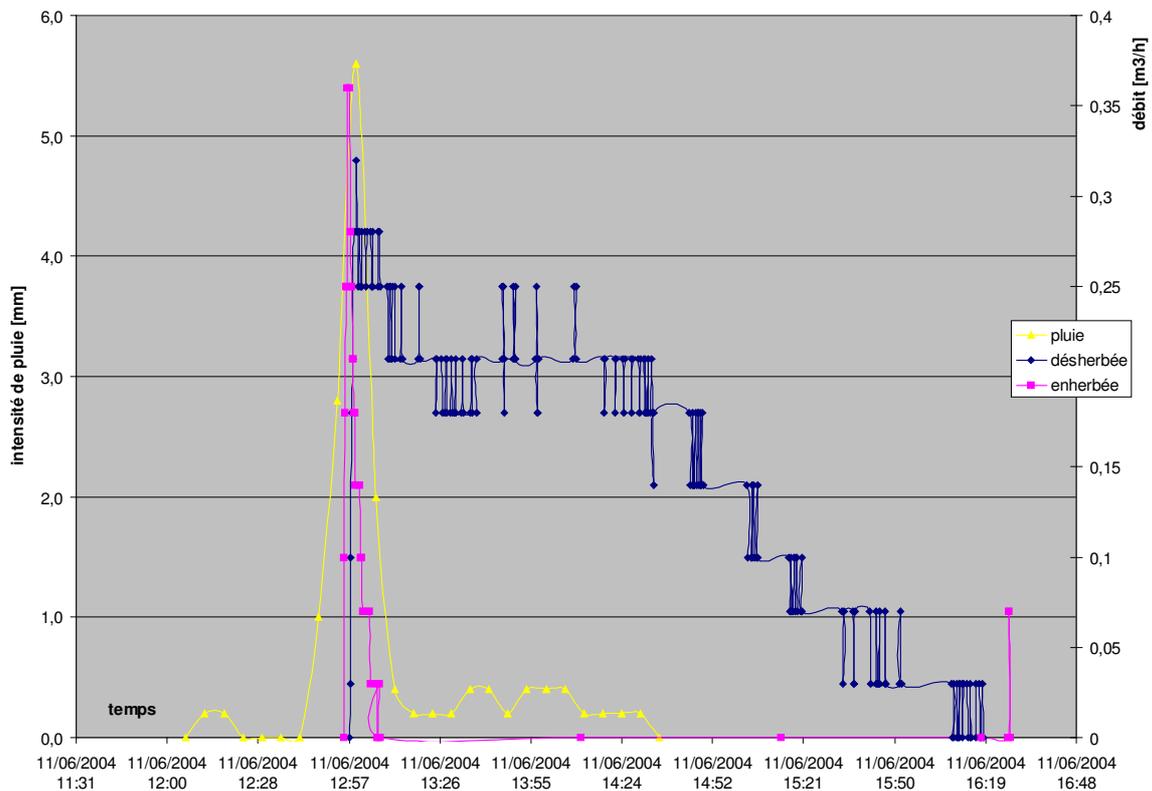


Figure 3-5 : Hyétogramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 11/06/04 (68, France)

Au niveau de l'événement du 09/10/04, les coefficients de ruissellement sont, respectivement pour la placette désherbée et enherbée un inter-rang sur deux de 0,23 et 2,17% et les valeurs de débits maximales sont de 0,14 et 0,5 m³/h, soit en normalisant par la surface de 0,00104 et 0,0015 m³/h/m² (figure 3-6).

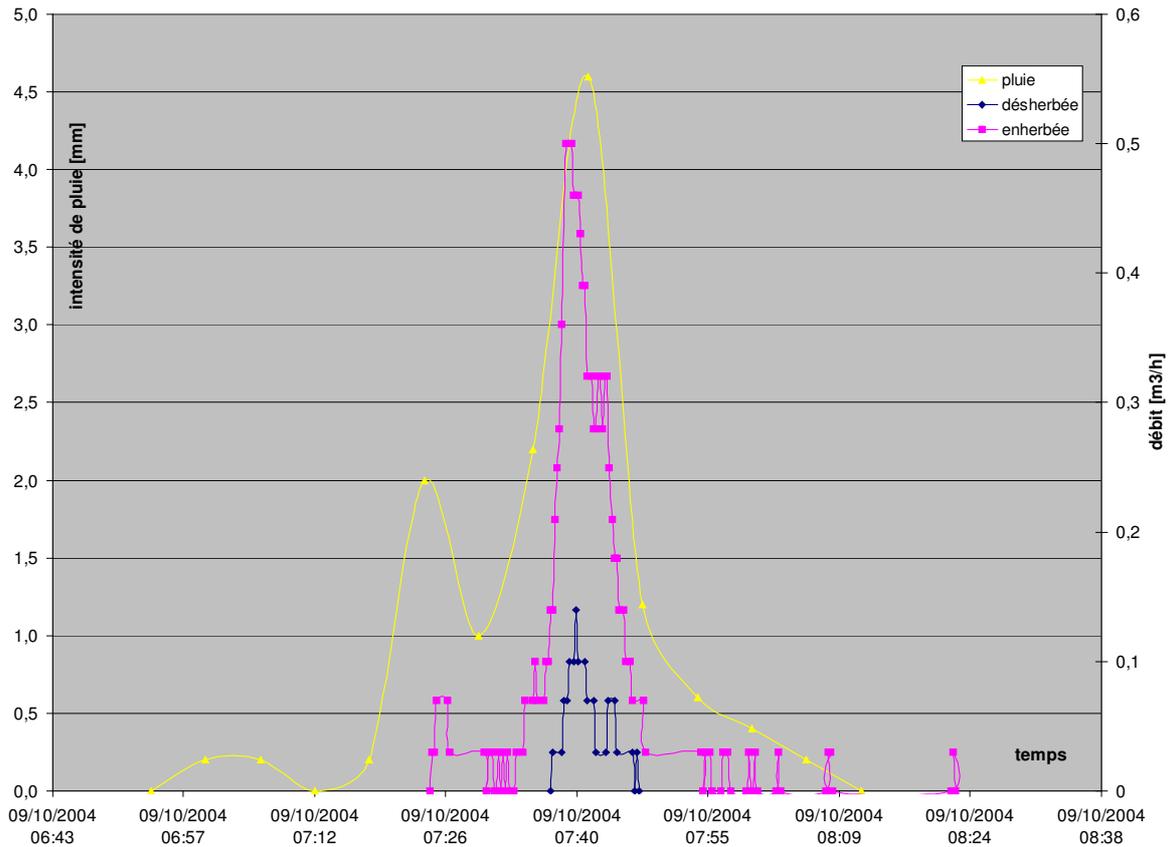


Figure 3-6 : Hyéto-gramme et hydrogrammes aux exutoires des placettes du bassin versant de Rouffach lors de l'événement du 09/10/04 (68, France)

Pour ces deux événements précédents, la comparaison entre les coefficients de ruissellement des deux placettes est inversée (au profit de la placette désherbée pour le 11/06/04 et l'inverse pour le 09/10/04). Cela confirme comme en 2003, qu'en été, il est possible que le couvert herbacé offre une rugosité suffisante pour stopper l'énergie des précipitations et favoriser son infiltration mais dans certaines conditions, il pourrait également plus ruisseler que dans le cas d'un sol nu.

Toujours comme en 2003, les valeurs de débits maximales sont supérieures pour la placette enherbée un inter-rang sur deux. De plus, la placette enherbée un inter-rang sur deux répond toujours légèrement plus rapidement que la placette désherbée.

Les événements confirment un fonctionnement parcellaire assez équivalent à celui observé en 2003. L'explication pourrait être donc similaire.

Pour l'année 2004, il est possible de comparer les coefficients de ruissellement pour tous les événements en utilisant les mesures des bacs récupérateurs et répartiteurs.

En général avant la fin août, les coefficients de ruissellement sont plus forts pour la placette désherbée (figure 3-7). Nous avons décrit que les intensités de pluie diminuent constamment depuis le 11/06/04, les épisodes majeurs de fin d'année sont donc les épisodes présentant des volumes de pluie importants. Dans ce cas là, l'herbe pourrait favoriser encore plus l'écoulement que dans le cas des événements avec intensité forte (11/06/04). Nous pouvons imaginer que l'herbe se couche également au bout d'un certain temps en raison du

volume important tombé. La partie enherbée de la placette pourrait être aussi en cause (sol travaillé pouvant se colmater plus vite que le sol non travaillé ?)

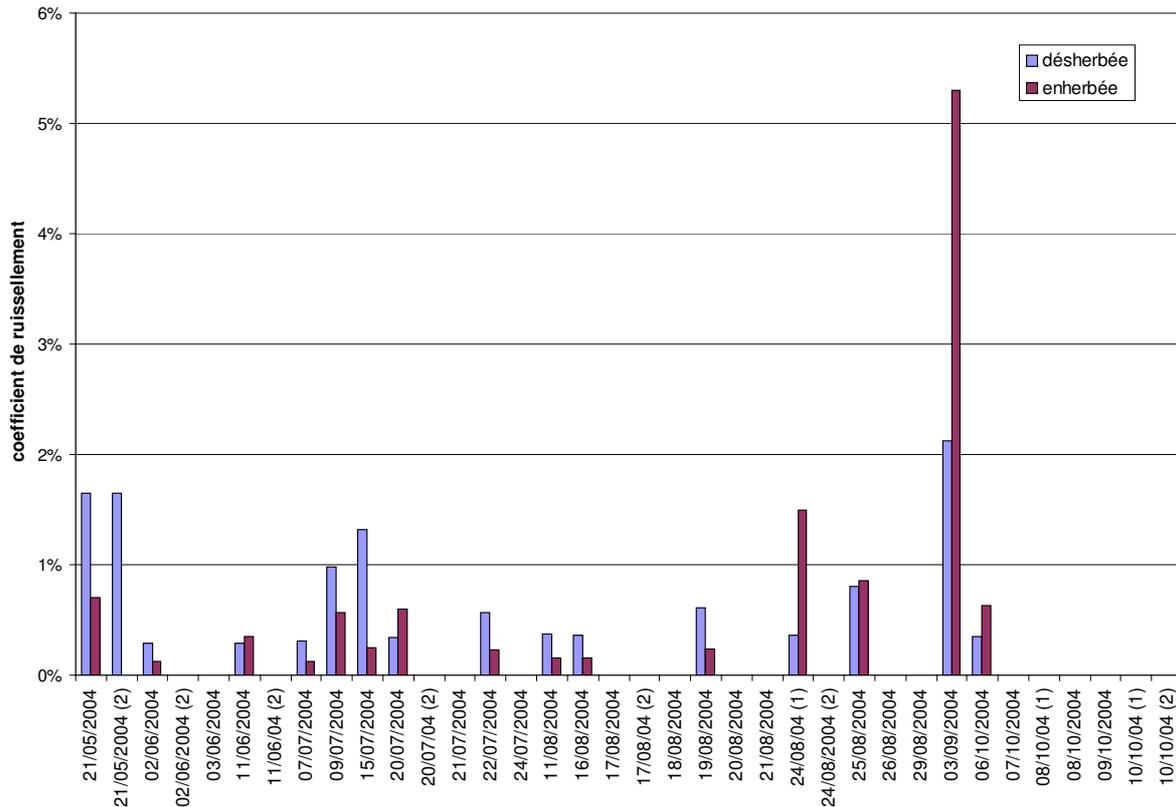


Figure 3-7 : Coefficients de ruissellement par événement pluvieux des placettes du bassin versant de Rouffach (données issues des bacs totalisateurs)– année 2004 (68, France)

Dans tous les cas, les hypothèses avancées quant au fonctionnement hydrologique des placettes devraient être confirmées par un suivi à plus long terme.

2.1.5 Conclusions

Le fonctionnement hydrologique des placettes n'a pas été clairement analysé. En effet, il est indéniable que la chaîne d'acquisition avec débitmètre bulle à bulle et canal venturi n'est pas adaptée aux faibles débits (problèmes de battillage). Après deux années de mesure, il est donc illusoire de vouloir faire un bilan des volumes ruisselés à l'échelle de la saison avec ce type de matériel. Il présente cependant l'intérêt de capter avec précision les pics de débit des événements majeurs.

Le changement opéré entre 2003 et 2004 avec l'utilisation de bacs complète ainsi les données mais ne permet toujours pas d'avoir une double mesure sur les événements majeurs, ce qui ne permet pas de décomposer l'hydrogramme. En plus de prolonger le suivi sur d'autres années, il apparaît donc encore nécessaire d'opérer certaines modifications telles que l'allongement des placettes, un relevé après chaque épisode pluvieux...

Malgré ces problèmes, nous pouvons donner cependant certaines informations quant au fonctionnement hydrologique des placettes.

Le ruissellement des placettes n'est détecté que sur 12 événements en 2004 (probablement 5 en 2003), les valeurs de coefficient de ruissellement des deux placettes ne

dépassent généralement pas 2 % par événement (ponctuellement 5 %) et 1 % à l'échelle de l'année. Les processus de ruissellement apparaissent finalement comme assez réduits.

En général les coefficients de ruissellement sont plus forts pour la placette désherbée. Cependant, lors d'évènements majeurs (en intensité ou en volume), l'herbe pourrait favoriser le ruissellement dans certain cas et la placette désherbée pourrait quant à elle présenter un sol fissuré lors de périodes sèches, c'est pourquoi la placette enherbée un inter-rang sur deux possède les coefficients de ruissellement les plus importants sur les épisodes pluvieux majeurs (environ un facteur 2 entre les coefficients de ruissellement au profit de la placette enherbée un inter-rang sur deux).

2.2 Prélèvements

Infiltration

En infiltration, nous ne disposons d'échantillons qu'en 2003. Ceux-ci sont constitués de 15 prélèvements pour la placette désherbée et le même nombre pour la placette enherbée un inter-rang sur deux. Par simplification et au vue des conclusions sur l'incertitude et erreurs associées à ces données (Cf. partie 5.9.1), nous n'analyserons ici que les échantillons issus des bougies poreuses situées sous le rang à 120 cm de profondeur (10 pour la placette désherbée et 7 pour la placette enherbée un inter-rang sur deux).

Ruissellement

2003

Au niveau du ruissellement à l'exutoire de la placette désherbée, nous disposons de 2 échantillons sur l'événement du 21/07/03 et d'un échantillon relatif à l'événement du 08/09/03 malgré l'absence de ruissellement détecté (prélèvement effectué directement dans le bac d'entrée du canal Venturi).

A l'exutoire de la placette enherbée un rang sur deux, 1 échantillon a été prélevé sur l'événement du 08/09/03 de la même manière que pour la placette désherbée.

2004

A l'exutoire de la placette désherbée, nous disposons de 20 échantillons dans les bacs sur 14 dates et d'un seul prélèvement par préleveur le 11/10/04.

A l'exutoire de celle enherbée un inter-rang sur deux, nous disposons de 29 échantillons dans les bacs sur 15 dates et de 16 prélèvements par préleveur sur 3 dates. Dans le cas des bacs, nous disposons d'échantillons selon le volume ruisselé dans les bacs amont et aval des canaux Venturi (figures 2-22 et 2-23) et dans les bacs répartiteurs eux-mêmes.

2.3 Concentrations en pesticide en phase dissoute

2.3.1 Infiltration

Rappelons que nous ne disposons que de données sur l'année 2003.

Nous ne développons pas, de façon extrêmement précise, l'analyse des concentrations en infiltration à la vue des conclusions du chapitre 2 §5.9.1 sur l'incertitude et erreurs associées à ces données.

Placette désherbée

Sur la placette désherbée, les applications d'herbicides ont été réalisées le 24/04/03 (tableau 2-7).

Le glyphosate atteint la profondeur 120 cm au bout de 6 jours (+/- 7 jours à cause des prélèvements hebdomadaires) avec un pic de concentration à 90 µg/L. Puis son évolution peut être modélisée par une exponentielle décroissante type cinétique de disponibilité au

ruissellement (figures 3-8 et 3-9). Les concentrations peuvent apparaître comme très importantes dans un système naturel et à cette profondeur. Elles ne descendent sous les 10µg/L qu'à partir de début juin.

Le pic de concentration de l'oryzalin à 120 cm a lieu au bout de 20 jours (concentration maximale 39 µg/L). L'évolution est décroissante selon une exponentielle du type de la cinétique de disponibilité au ruissellement (figures 3-8 et 3-10). A l'exception des trois premiers échantillons, les concentrations sont du même ordre de grandeur que pour le glyphosate.

Pour l'AMPA, nous constatons une croissance puis une décroissance mais les concentrations restent faibles (inférieures à 1,4 µg/L). Cet aspect pourrait être expliqué par une dégradation limitée du glyphosate ou une adsorption importante de l'AMPA dans les horizons superficiels du sol.

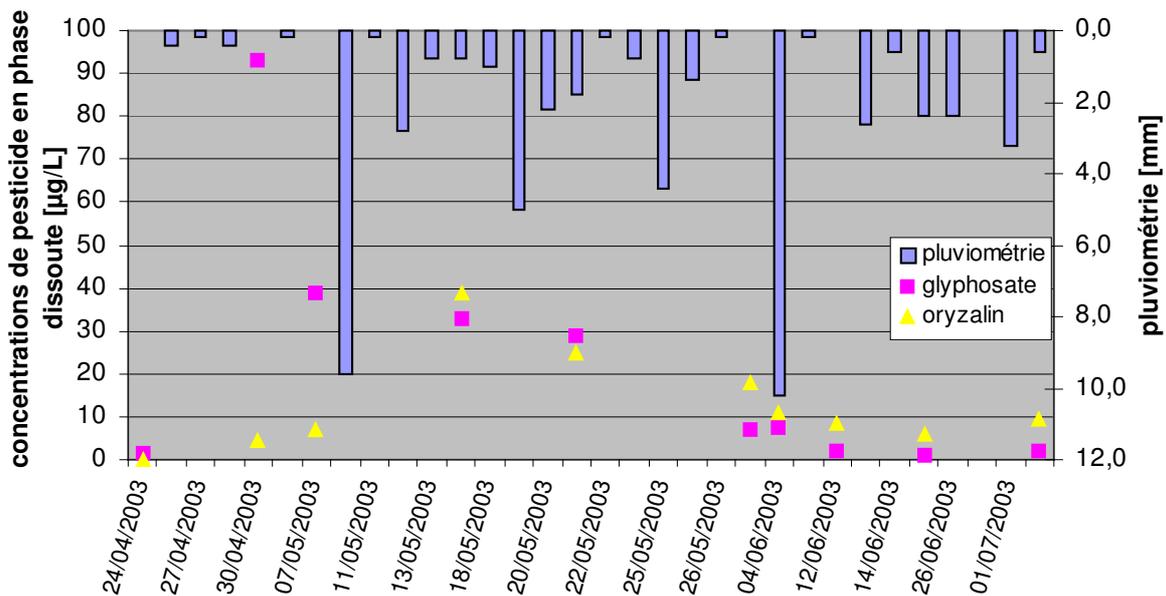


Figure 3-8 : Evolution des concentrations en oryzalin et en glyphosate au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang – année 2003 (Rouffach, 68, France)

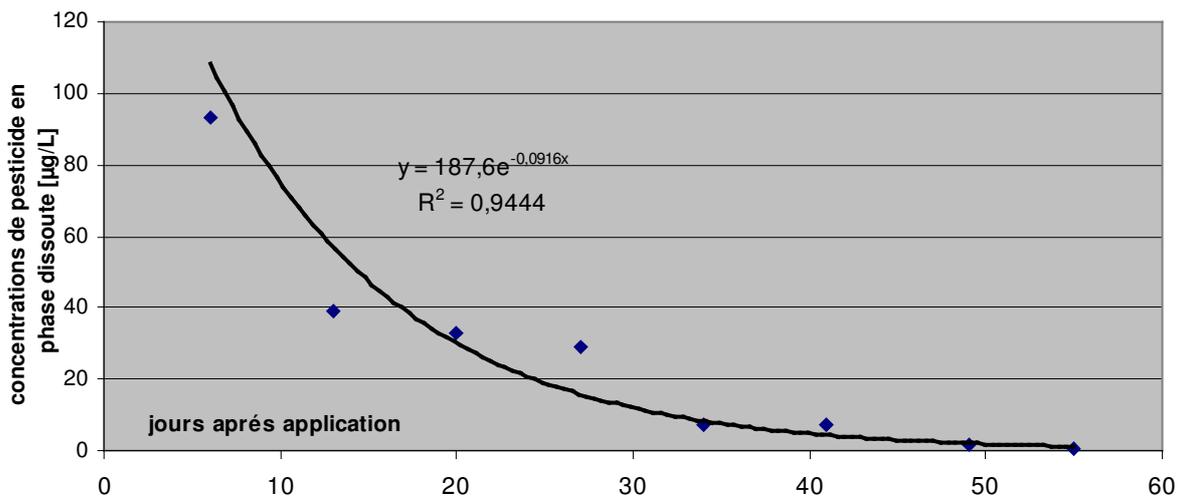


Figure 3-9 : Evolution des concentrations en glyphosate au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang en fonction du temps après application et ajustement d'une fonction exponentielle décroissante – année 2003 (Rouffach, 68, France)

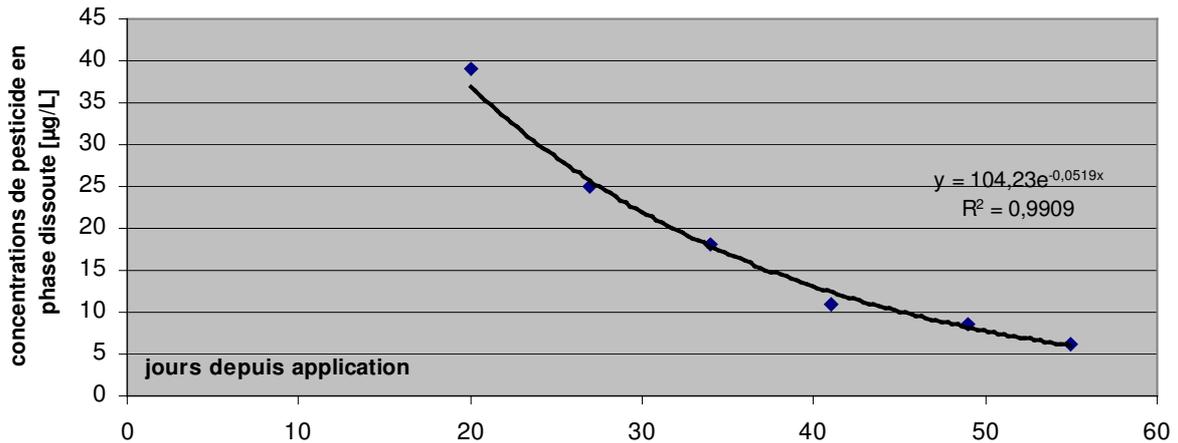


Figure 3-10 : Evolution des concentrations en oryzalin au niveau de la placette désherbée à 120 cm sous le rang en fonction du temps après application et ajustement d'une fonction exponentielle décroissante – année 2003 (Rouffach, 68, France)

Le transfert à cette profondeur pourrait apparaître comme très rapide (particulièrement pour le glyphosate) comme confirmé par la bibliographie.

Ainsi, une étude montre que certains pesticides atteignent la profondeur de 55 cm en 19 jours mais elle considère que ce sont des flux par by-pass et qu'il n'existe aucune interaction avec les constituants du sol (BROWN et al., 1997). D'autres auteurs détectent certains pesticides pour la première fois dans les drains à 75 cm, 4 jours après application, l'arrivée massive se faisant au bout de 21 jours (KLADIVKO et al., 1991). Les modèles classiques de transferts convectifs dispersifs ne prenant pas en compte les transferts par macropore, prévoient une arrivée beaucoup plus tardive.

De façon logique, ces transferts rapides de pesticide pourraient être donc dus aux écoulements préférentiels naturels dans les macropores existants (cela pourrait être le cas d'un sol sec fissuré), mais aussi artificiels plus ponctuellement le long des corps des bougies poreuses. Dans tous les cas, des écoulements rapides vers la profondeur peuvent être possibles.

Dans ce cas, la capacité d'adsorption (à travers le K_{oc} ou K_d) n'est pas le seul paramètre à prendre en compte (BASSMANN et al., 2004). La caractéristique qui pourrait avoir le plus d'influence sur la capacité d'un produit à être transporté dans des écoulements préférentiels en infiltration est la solubilité du produit.

Effectivement, les concentrations en glyphosate sont plus fortes que dans le cas de l'oryzalin sur les premiers épisodes (le pic de glyphosate arrive beaucoup plus vite que celui de l'oryzalin) malgré une quantité appliquée près de 3 fois plus importantes pour l'oryzalin (respectivement 14 et 40 g appliqué) et les mêmes formulations des produits appliqués. Ce constat pourrait être expliqué par les différences de solubilité des deux molécules. Le glyphosate possède une solubilité beaucoup plus forte que l'oryzalin (plus de 10000 mg/L contre 2,8 mg/L). Le glyphosate atteindrait plus rapidement les horizons de subsurface (VEIGA et al., 2001). Il se peut aussi que la cinétique d'adsorption soit plus rapide pour l'oryzalin.

Le fait que les dernières concentrations soient supérieures dans le cas de l'oryzalin (la cinétique décroît plus vite pour le glyphosate) pourrait être expliqué par la différence de demi-vie (de 8 à 30 jours pour le glyphosate contre de 20 à 128 jours pour l'oryzalin) et/ou la plus

grande quantité appliquée. Considérant les évolutions des concentrations avec le temps constatées (du type cinétique de dégradation du premier ordre), les molécules ayant atteint la profondeur pourrait subir effectivement une dégradation.

Cependant, la zone à 120 cm de profondeur est une zone où la vie microbienne est limitée et donc la dégradation est plus lente (VEIGA et al., 2001). Il est ainsi peu détecté d'AMPA qui aurait pu être significatif d'une dégradation du glyphosate.

Il est alors finalement possible que la différence entre l'oryzalin et le glyphosate puisse être plutôt expliquée par la différence de disponibilité de la molécule à la surface ou dans les horizons supérieures à 120 cm.

Comparaison placette désherbée et enherbée un inter-rang sur deux

Les apports d'herbicide sur la placette enherbée un inter-rang sur deux ont été effectués le 14/04/03 alors que les apports sur la placette désherbée ont été réalisés dix jours après.

En considérant toujours les mêmes valeurs à 120 cm sous le rang, au niveau des concentrations en glyphosate, il existe une différenciation importante entre les placettes (figure 3-11). Les concentrations sous placette désherbée sont près de 100 fois plus importantes que celles sous placette enherbée un inter-rang sur deux.

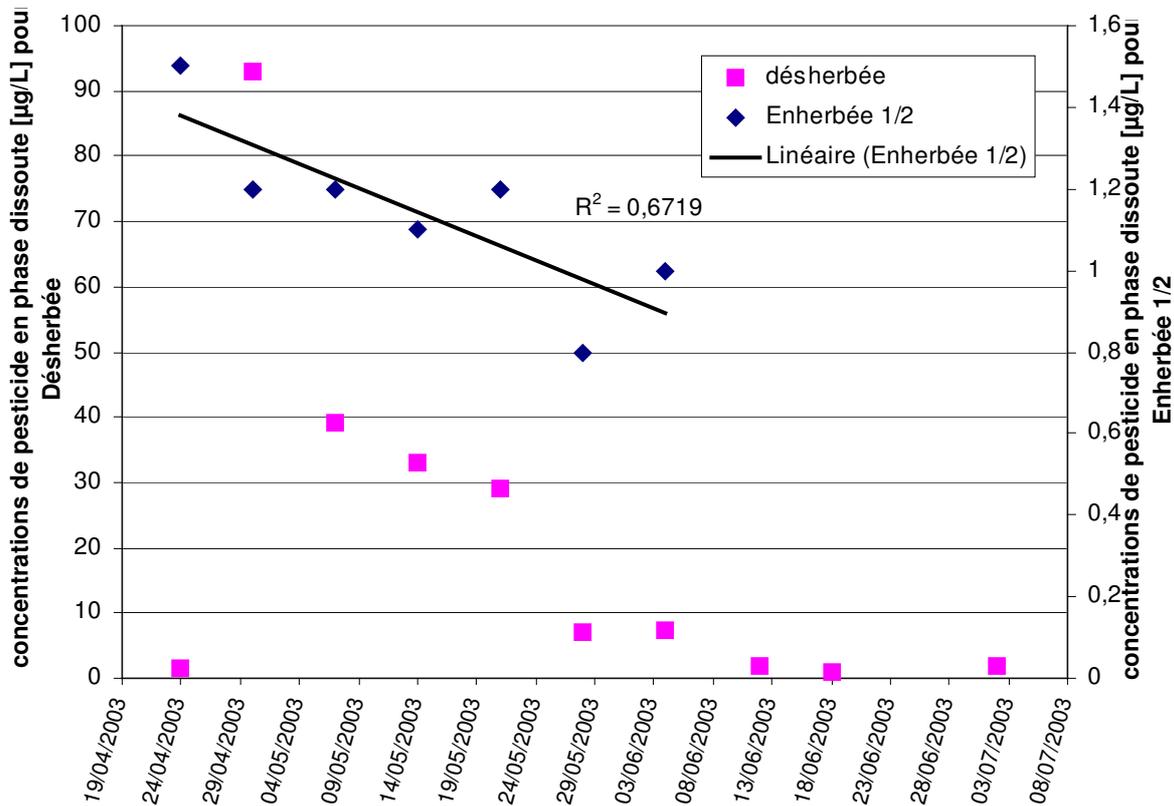


Figure 3-11 : Evolution des concentrations en glyphosate au niveau des placettes à 120 cm sous le rang – année 2003 (Rouffach, 68, France)

Les écoulements dans les macropores envisagés pour la placette désherbée pourraient être absents dans le cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux (avec labour + enherbement). Pourtant LEE et al (2000) détectent à 30 cm une concentration de 4,3 µg/L pour des pesticides appliqués sur une parcelle enherbée 1 journée après application. Des travaux confirment également une augmentation de l'infiltration sous les bandes enherbées (chapitre 1 §6 et BENOIT et al., 2004).

Cependant, nous étudions ici les bougies sous le rang, l'enherbement joue sûrement un rôle mais à la marge, il se pourrait alors que les racines de vigne et le mode d'installation des bougies puissent plutôt influencer les transferts.

La dégradation dans le sol de la placette enherbée un inter-rang sur deux pourrait être plus importante (BENOIT et al., 2004) mais les concentrations en AMPA seraient sûrement alors plus élevées (elles ne dépassent pas 2,2 µg/L).

Il est aussi possible que les données de concentrations issues d'une seule bougie poreuse soient biaisées à cause de la présence **locale** d'écoulements préférentiels artificiels ou naturels favorisant les transferts rapides de la surface vers la matrice poreuse de prélèvement. Toute l'incertitude d'une mesure ponctuelle par bougie poreuse dans un système complexe a été largement étudiée par de nombreux chercheurs (voir les références citées dans le chapitre 2 § 5.9.1). Il apparaît fondamental d'utiliser un nombre plus important de bougies à la même profondeur pour moyenniser les variabilités et pour pouvoir conclure à un comportement du pesticide généralisable.

De plus, nous pouvons nous demander si la comparaison des transferts verticaux sous les deux placettes est possible.

En effet, les apports sont décalés dans le temps (11 mm de pluie entre les deux apports) et les quantités apportées diffèrent (par exemple pour le glyphosate l'apport sur la placette enherbée un inter-rang sur deux est de 23 g contre 13 g pour la placette désherbée). Malgré ces facteurs qui laisseraient présager une concentration plus forte pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, les concentrations sont beaucoup plus importantes pour la placette désherbée.

Il serait également possible que le premier pic de concentration ait été manqué pour la placette enherbée un inter-rang sur deux mais cela apparaît peu probable puisque les concentrations sont déjà faibles 11 jours après application.

La cymoxanil et le krésoxym-méthyl ne sont jamais détectés. Ceci est conforme avec le fait que les quantités appliquées sont faibles (respectivement pour la cymoxanil et le krésoxym-méthyl, 10 et 25 grammes sur la placette enherbée un inter-rang sur deux ; non appliqué et 6 g sur la placette désherbée) mais surtout que les caractéristiques de persistance sont basses (demi-vies relevées inférieures à 35 jours). De plus, ces deux matières actives fongicides sont appliquées sur feuille sous une forme qui ne favorise pas leur transfert direct vers la surface du sol. Elles peuvent subir un certain nombre de transformations (photodégradation) avant d'être lessivées vers la surface et d'être potentiellement disponibles pour un transfert vertical. En outre, il faut rajouter que le biais induit par le passage à travers la matrice poreuse en céramique pour le krésoxym-méthyl pourrait être très important (Cf. chapitre 2 §5.7.1), ce qui pourrait faire passer la concentration sous le seuil de détection.

Pour la cymoxanil, le GUS (combinant persistance et capacité d'adsorption et indiquant une potentialité de transfert vertical) indiquerait malgré tout une possibilité de lessivage.

Conclusion sur l'infiltration

A l'échelle parcellaire, la méthodologie de suivi par bougies poreuses est critiquable et a été critiquée précédemment. Les valeurs de concentrations sont à prendre avec précaution mais toujours est-il que l'on retrouve le produit même s'il est sous-estimé.

Il a été également mis en évidence pour la placette désherbée des transferts rapides en profondeur avec des concentrations très fortes (90 µg/L de glyphosate à 120 cm, 6 jours après application). Ces transferts rapides de pesticide sous la placette désherbée pourraient être dus

aux écoulements préférentiels naturels dans les macropores existants (cela pourrait être le cas d'un sol sec fissuré), mais aussi artificiels plus ponctuellement le long des corps des bougies poreuses.

2.3.2 *Ruissellement*

Dans le cas de l'étude de l'évolution annuelle des concentrations, nous considérons comme « concentration par événement », la concentration moyennée sur tous les bacs pour lesquels il existe un échantillon (selon le volume ruisselé, les bacs amont et aval des canaux Venturi et les bacs répartiteurs eux-mêmes).

Dans le cas de l'étude de l'évolution des concentrations intra-événement, nous utiliserons les concentrations des échantillons des préleveurs.

2.3.2.1. Evolution annuelle

2003

Il est difficile de commenter le peu de données de 2003 concernant le transfert par ruissellement des pesticides (figure 3-12).

Les concentrations pour toutes les molécules restent très fortes plus de 88 jours après application (plus de 20 µg/L pour le glyphosate) et même 130 j après (plus de 30 µg/L pour le glyphosate le 08/09/03). Mais il n'est pas possible de situer ces prélèvements pendant les épisodes, ces concentrations sont ainsi peut être des valeurs maximales durant l'événement. Ainsi, pour le même événement du 21/07/03, les deux valeurs de concentration du kresoxyméthyl varient d'un facteur 9 (de 1,1 à 9,9 µg/L).

Sur la placette désherbée, les concentrations en glyphosate présentent les mêmes ordres de grandeur pour le 21/07/03 et le 08/09/03 mais le protocole de la prise de prélèvement n'est pas équivalent (prélèvements dans préleveurs pour le 21/07/03 et dans les bacs amont des venturi le 08/09/03).

Il semblerait que la disponibilité des molécules (et notamment herbicides) pour les transferts par ruissellement soient encore importante 130 jours après application lors des épisodes importants, ce qui confirme l'intérêt de suivre les transferts assez tardivement dans la saison et notamment au niveau des événements pluvieux importants de début d'automne.

Le 08/09/03, pour le glyphosate, il existe une différenciation importante entre les deux placettes (prés de 60 µg/L pour la placette enherbée un inter-rang sur deux contre prés de 30 µg/L pour la placette désherbée), ce qui pourrait laisser supposer un comportement des deux placettes significativement différents.

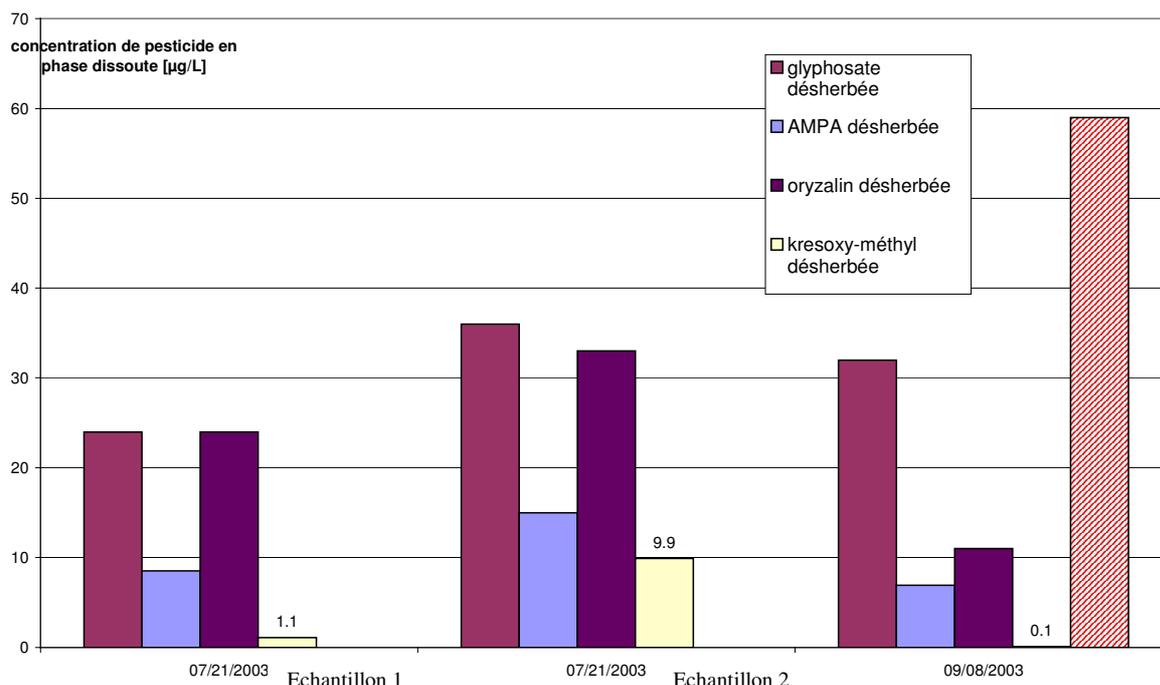


Figure 3-12 : Concentrations dans le ruissellement à l'exutoire des placettes pour le glyphosate, l'AMPA, l'oryzalin et le krésoxym-méthyl – année 2003 (Rouffach, 68, France)

2004

En 2004, nous utilisons les prélèvements effectués dans les bacs car ils s'étendent sur toute l'année de suivi. L'analyse se fera molécule par molécule.

Glyphosate et métabolite

Les cinétiques de disponibilité au ruissellement suivent des formes classiques de quasi exponentielle décroissante (figure 3-13).

Au niveau de la placette enherbée, sur laquelle a eu lieu une double application (20/04/04 et 28/07/04), il est cohérent de retrouver un double pic de concentration pour le glyphosate avec, à chaque fois, après chaque pic, une décroissance quasi exponentielle. La concentration est légèrement plus faible lors de la deuxième application (510 contre 390 µg/L) pourtant, les quantités appliquées sont équivalentes (25 et 24 g) et le temps entre l'application et l'événement est plus élevé pour le premier pic (35 contre 14 j). L'ordre de grandeur des concentrations est cependant équivalent.

Au niveau de la placette désherbée, la forme assez classique (quasi exponentielle décroissante) modélise correctement l'évolution des concentrations ($R^2=0,69$) mais on améliore la caractérisation en dissociant la chronique avec deux décroissances quasi exponentielles. Cette constatation pourrait montrer qu'une dérive atmosphérique est possible lors de l'application sur la placette adjacente enherbée. Cette dérive serait équivalente à une deuxième application créant un deuxième pic de concentration avec une deuxième concentration maximale de 91 µg/L.

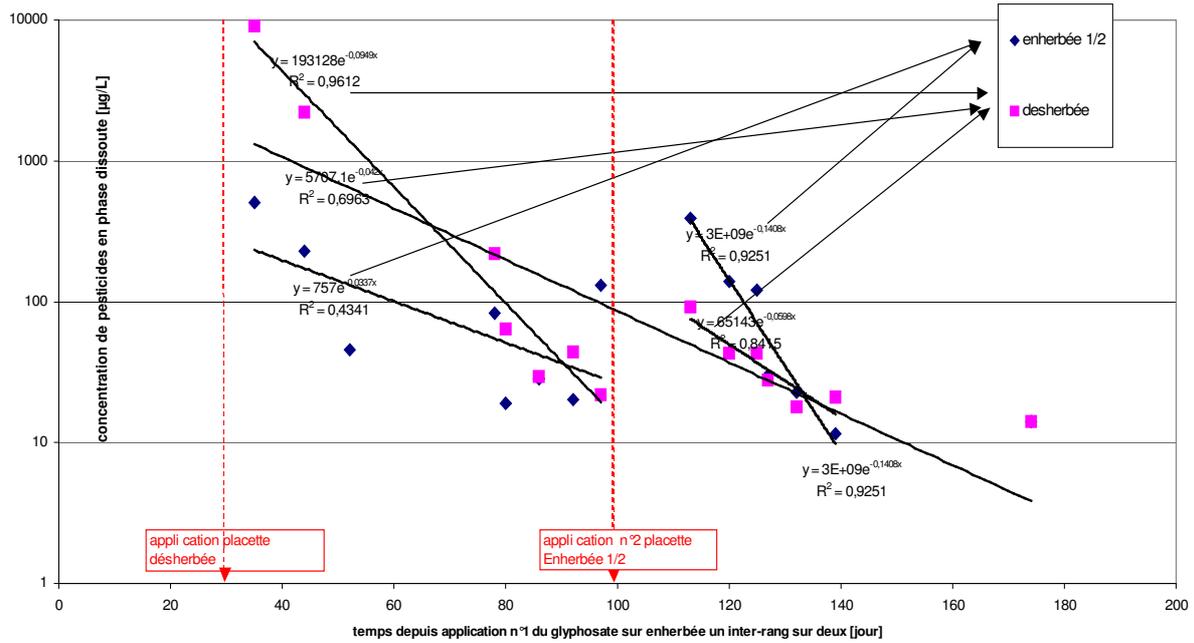


Figure 3-13 : Evolution des concentration en glyphosate dans le ruissellement à l'exutoire des placettes du bassin versant de Rouffach – année 2004 (Rouffach, 68, France)

Il n'existe que peu de variation pour l'AMPA durant l'année, ce qui démontrerait une certaine indépendance des concentrations par rapport au temps depuis application. Cependant les concentrations restent très fortes (encore 27 µg/L pour la placette enherbée 75 jours après la première application du glyphosate). Il n'existe pas de bibliographie sur lequel se référer.

Au niveau du rapport AMPA/glyphosate, il existe une augmentation après les deux apports (figure 3-14), il semblerait qu'il y ait plus de molécules dégradées par rapport à la molécule mère malgré le fait que, pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, les applications re-injectent du glyphosate et donc font chuter le rapport. Nous pensons qu'une part du glyphosate qui n'est pas transférée vers d'autres compartiments et qui subit une adsorption importante puis une dégradation en AMPA, est plus disponible que le glyphosate (la désorption est plus aisée pour l'AMPA d'après HUANG et al., 2004b).

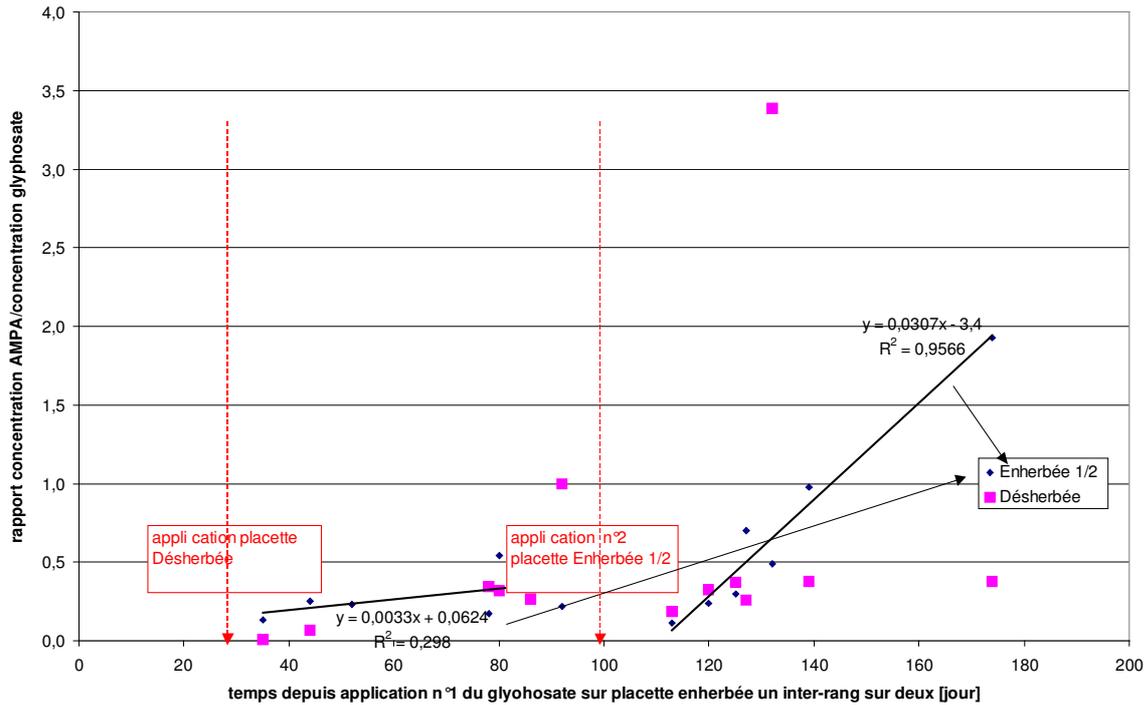


Figure 3-14 : Evolution du rapport AMPA/glyphosate en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes – Année 2004

Diuron

La cinétique de disponibilité pour le ruissellement (évolution des concentrations) suit une forme classique (exponentielle décroissante) pour toutes les placettes (figure 3-15).

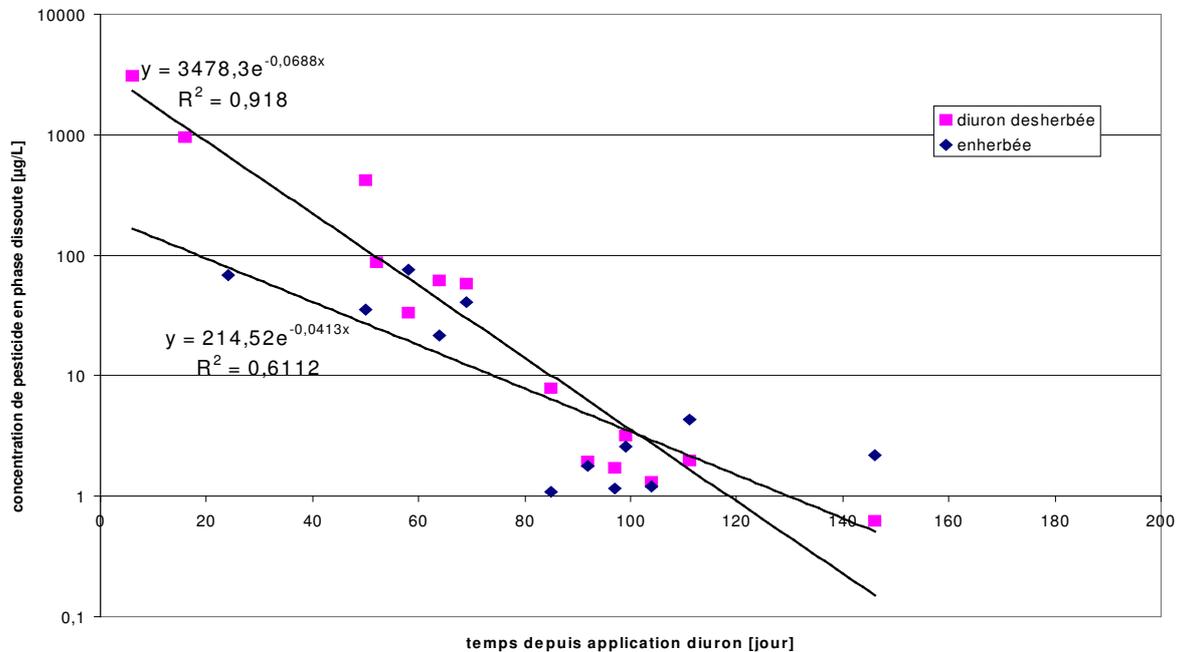


Figure 3-15 : Evolution de la concentration en diuron en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes (échelle logarithmique en y)- année 2004 (Rouffach, 68, France)

Rapport diuron/glyphosate

L'étude du rapport « concentration en diuron/concentration en glyphosate » nous permet de comparer les cinétiques de disponibilité pour le ruissellement de ces deux herbicides.

La concentration est plus forte pour le glyphosate mais pour les 2 parcelles, avant la deuxième application de glyphosate, la disponibilité pour le ruissellement décroît plus rapidement pour le glyphosate que pour le diuron (figure 3-16). Après le deuxième apport sur la placette enherbée un inter-rang sur deux, le rapport diuron/glyphosate est au profit exclusivement du glyphosate pour les 2 placettes.

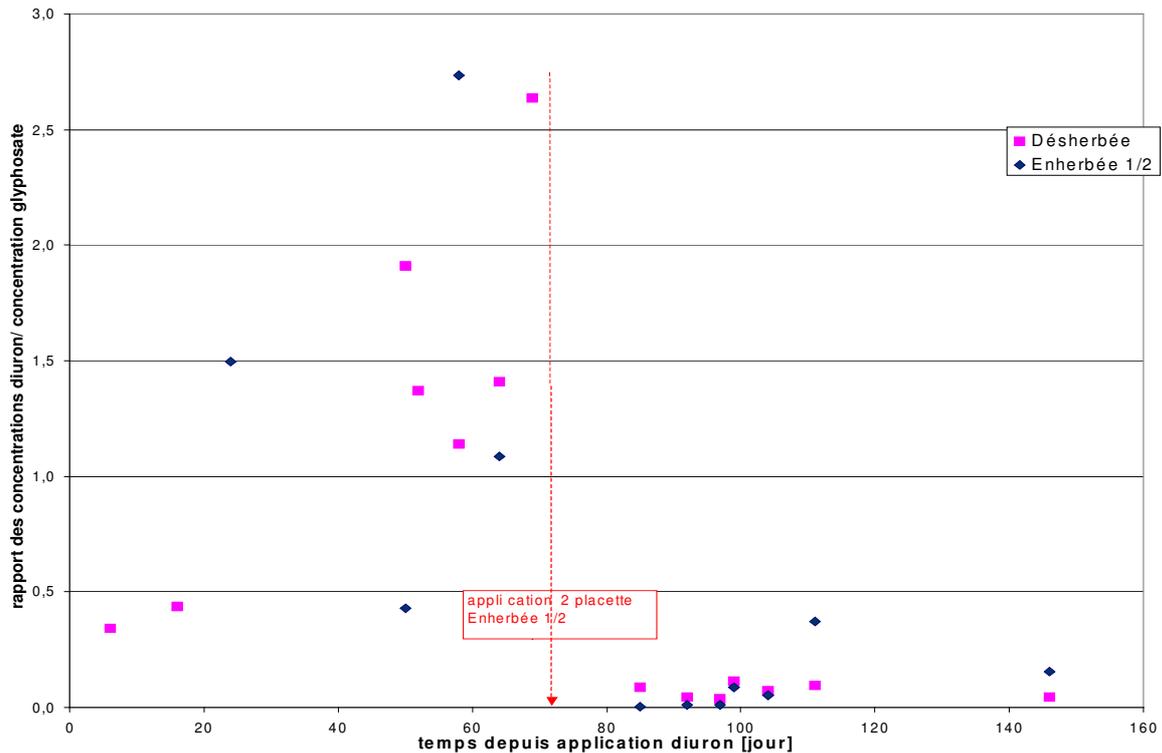


Figure 3-16 : Evolution du rapport diuron/glyphosate en fonction du temps dans le ruissellement à l'exutoire des placettes – Année 2004 (Rouffach, 68, France)

Nous pouvons avancer un certain nombre d'hypothèses qui puissent expliquer ce constat:

le transfert vers d'autres compartiments et notamment vers le sous-sol pourrait être plus facile pour le glyphosate que pour le diuron cependant les capacités d'adsorption du glyphosate sont supérieures à celles du diuron (donc hypothèse valide ?),

l'adsorption pourrait augmenter plus vite pour le glyphosate que pour le diuron (jusqu'à la formation de résidus liés), ce qui amènerait une diminution de la disponibilité du glyphosate (cinétiques d'adsorption et de désorption différentes ?),

la dégradation serait plus rapide pour le glyphosate que pour le diuron.

Les deux dernières hypothèses paraissent cohérentes avec l'évolution du rapport AMPA/glyphosate (figure 3-14). Au cours du temps, une plus grande quantité de glyphosate tendrait à être adsorbée et/ou dégradée en AMPA, qui, lui, est plus disponible pour le ruissellement.

La détection est généralisée toute l'année pour le glyphosate, l'AMPA et le diuron. Pour ces molécules, la remontée des concentrations avec l'intensité de pluie (LOUCHART, 1999) n'est jamais constatée.

Fongicides (cymoxanil et kresoxym-méthyl)

Le kresoxym-méthyl est appliqué en deux fois (07/06/04 et 22/06/04). Il est détecté 3 fois sur la placette désherbée (sur 15 événements ruisselants) avec une concentration maximale de 3,9 µg/L. Il est retrouvé beaucoup plus fréquemment sur la placette enherbée un inter-rang sur deux avec une concentration maximale de 15 µg/L mais de façon cohérente après les événements majeurs après chaque application :

- 4 jours après l'application n°1 avec une concentration de 12,6 µg/L,
- 15 jours après l'application n°2 avec une concentration de 15 µg/L.

Après ces pics, les concentrations sont toutes inférieures à 0,3 µg/L et il y a détection si les événements ruisselants sont importants.

La cymoxanil est également appliquée en deux fois (15/07/04 et 29/07/04). Elle est détectée ponctuellement 3 fois pour placette enherbée un inter-rang sur deux (la première avant application) avec une concentration maximale de 0,13 µg/L, une fois pour la placette désherbée avec une concentration maximale de 0,13 µg/L. Il y a généralement détection si les événements ruisselants sont importants.

Pour ces 2 fongicides, l'application se fait sur le feuillage sous une forme qui ne favorise pas leur transfert direct vers la surface du sol. Elles peuvent subir un certain nombre de transformation (photodégradation) avant d'être lessivées vers la surface et d'être potentiellement disponibles pour un transfert par ruissellement. De plus, au niveau de la placette désherbée, l'application fongicide est réalisée depuis l'extérieur de la placette (la parcelle n'a pas une largeur d'inter-rang suffisante pour un passage mécanique à l'intérieur de la placette), ce qui réduit notablement la quantité apportée sur cette placette.

2.3.2.2. Comparaison des pratiques culturales en terme de concentrations retrouvées

Les concentrations sont plus fortes pour les premiers événements en faveur de la placette désherbée (avec un facteur 18 pour le glyphosate et au moins un facteur 10 pour le diuron).

Nous pourrions expliquer cette situation par les quantités apportées avec respectivement pour la placette désherbée et enherbée un inter-rang sur deux, 33 et 25 g pour le glyphosate et 20 et 18 g pour le diuron) mais cette explication n'apparaît pas adéquate car les différences sont minimes.

Il apparaît réaliste de dire que la couverture du sol associée à la pratique de labour sur la placette enherbée un inter-rang sur deux a un effet sur les transferts de pesticide par ruissellement en favorisant l'infiltration (très plausible pour les inter-rangs enherbés, probablement plus variables pour les inter-rangs labourés), l'adsorption des molécules et la dilution (le traitement sous le rang est dilué par l'eau provenant des inter-rangs non traités).

Pour le diuron, la disponibilité décroît plus rapidement pour la placette désherbée que pour la placette enherbée un inter-rang sur deux (figure 3-15). Nous retrouvons la même comparaison pour le glyphosate avant la deuxième application mais après la deuxième application, la tendance est inversée ; cependant la quantité du stock augmentant sur la placette enherbée un inter-rang sur deux, il est donc difficile de comparer.

Même avec des caractéristiques différentes, la comparaison des décroissances entre les placettes est semblable pour les deux molécules, ce qui pourrait nous faire dire qu'il existe

une influence des pratiques sur la cinétique de disponibilité des molécules. La placette enherbée un inter-rang sur deux ferait moins décroître la disponibilité pour le ruissellement de ces molécules. Il serait possible que l'enherbement en favorisant l'adsorption des molécules dans la zone proche de la surface (Cf. chapitre 1 §6.2.3.1), augmente leur durée de disponibilité pour le ruissellement.

2.3.2.3. Comportement intra-événement

Un seul événement (09/10/04) est utilisable avec des mesures des hydrogrammes et des échantillons et seulement pour la placette enherbée un inter-rang sur deux. Mais celui-ci présente deux phases (figures 3-17 à 3-20). Cet épisode est tardif dans la saison mais l'évolution de 3 molécules est analysable (glyphosate, AMPA et diuron).

Nous pouvons remarquer que les variations des concentrations à l'intérieur de l'événement sont extrêmement fortes : jusqu'à un facteur 40 pour l'AMPA (figure 3-17).

Pour la première partie de l'épisode (09/10/04 (1)) et pour le diuron et l'AMPA (figure 3-17 et 3-19), l'événement est de type 3 selon la classification de LOUCHART (LOUCHART, 1999), c'est-à-dire que les débits et les concentrations sont anticorrelés (plus basses concentrations pour le débit le plus fort). Pour le glyphosate, les formes de l'hydrogramme et du chemogramme sont proches mais il existe un léger pic de concentration peu de temps après le pic de débit (figure 3-17).

Pour la deuxième phase de l'événement (09/10/04 (2)), il existe un pic de concentration pour toutes les molécules (figure 3-18 et 3-20) mais pas au même moment pour le glyphosate/AMPA et le diuron. Nous sommes dans le cadre d'un type 1 selon la classification de LOUCHART (LOUCHART, 1999) avec une mobilisation croissante des pesticides avec intensités de pluie et de ruissellement.

Nous avons vu que les concentrations d'AMPA pouvaient être de plus en plus importantes au cours de l'année car son stock augmenterait au cours du temps (à cause de la dégradation du glyphosate) et que celui-ci serait plus disponible que le glyphosate.

Pour le glyphosate et l'AMPA, en n'oubliant pas que l'événement est tardif dans la saison, l'évolution pourrait donc se décrire en 3 phases :

- 1- au début de l'événement, l'AMPA est plus disponible que le glyphosate,
- 2- en raison d'intensité pluvieuse plus importante, la désorption, le détachement de particules de sol par « effet splash » (LOUCHART, 1999) et la zone de disponibilité dans le sol augmente, les résidus, présents mais difficilement disponibles pour le ruissellement, sont alors mobilisés dans le ruissellement et évitent la dilution par l'augmentation de la quantité d'eau en jeu, les concentrations de glyphosate augmentent. Au contraire, l'AMPA n'est pas plus mobilisé et la concentration en AMPA diminue à cause de la dilution,
- 3- avec l'intensité qui diminue, il y a moins de molécules disponibles de glyphosate qui passent dans le ruissellement ; l'AMPA, toujours disponible, est moins dilué et les concentrations en AMPA réaugmentent (il est probable que les concentrations en AMPA augmentent encore au fur et à mesure de la pluie).

Nous avons vu que le diuron devient plus disponible que le glyphosate au cours du temps, son comportement au sein de l'événement pourrait donc être expliqué de la même façon que l'AMPA.

Pour l'événement suivant, nous pourrions être directement dans la phase 2 de l'événement précédent. En effet à cause de celui-ci, les pesticides seraient directement mobilisables par le ruissellement.

Nous constatons cependant un écart de 1 minute entre la mobilisation du glyphosate/AMPA et celle du diuron plus tardive (figure 3-18 et 3-20). Cette différence pourrait être due aux caractéristiques distinctes des deux molécules.

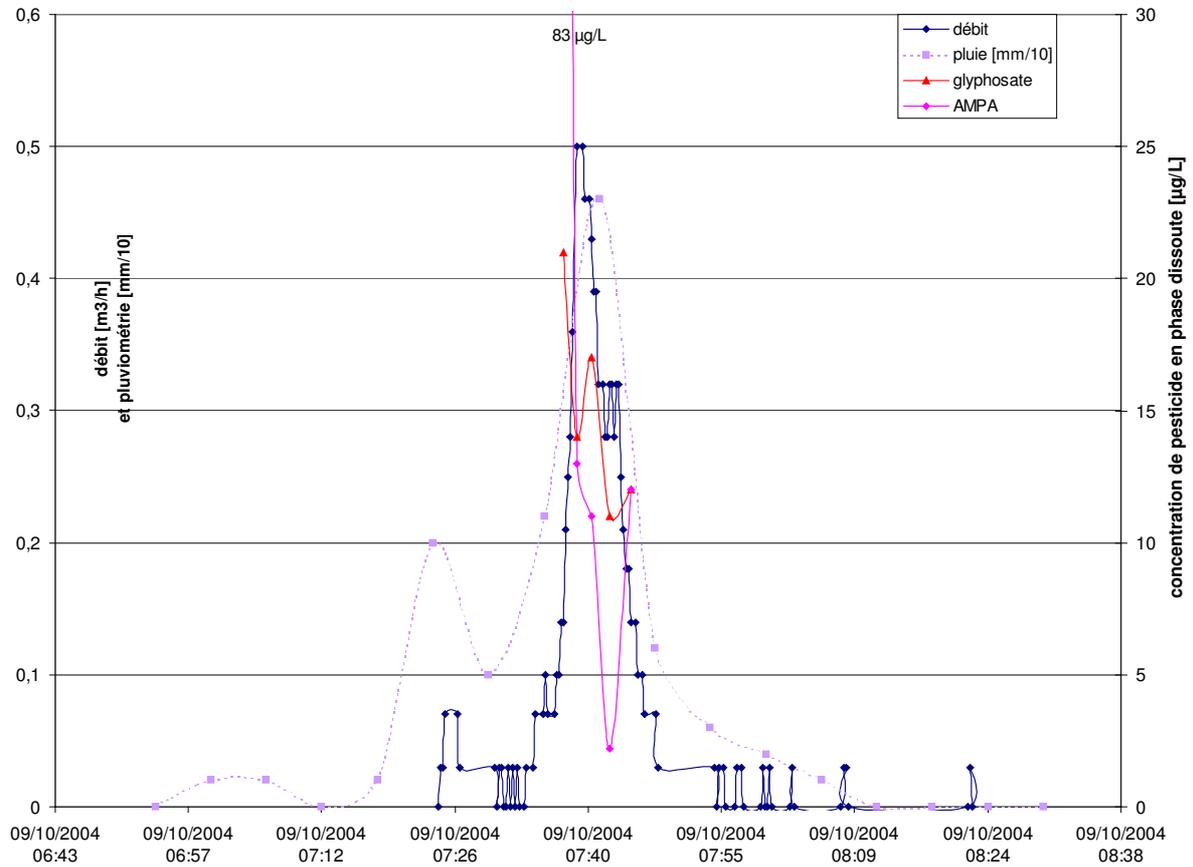


Figure 3-17 : Evolution de la concentration en glyphosate et AMPA durant l'épisode du 09/10/04 (1) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)

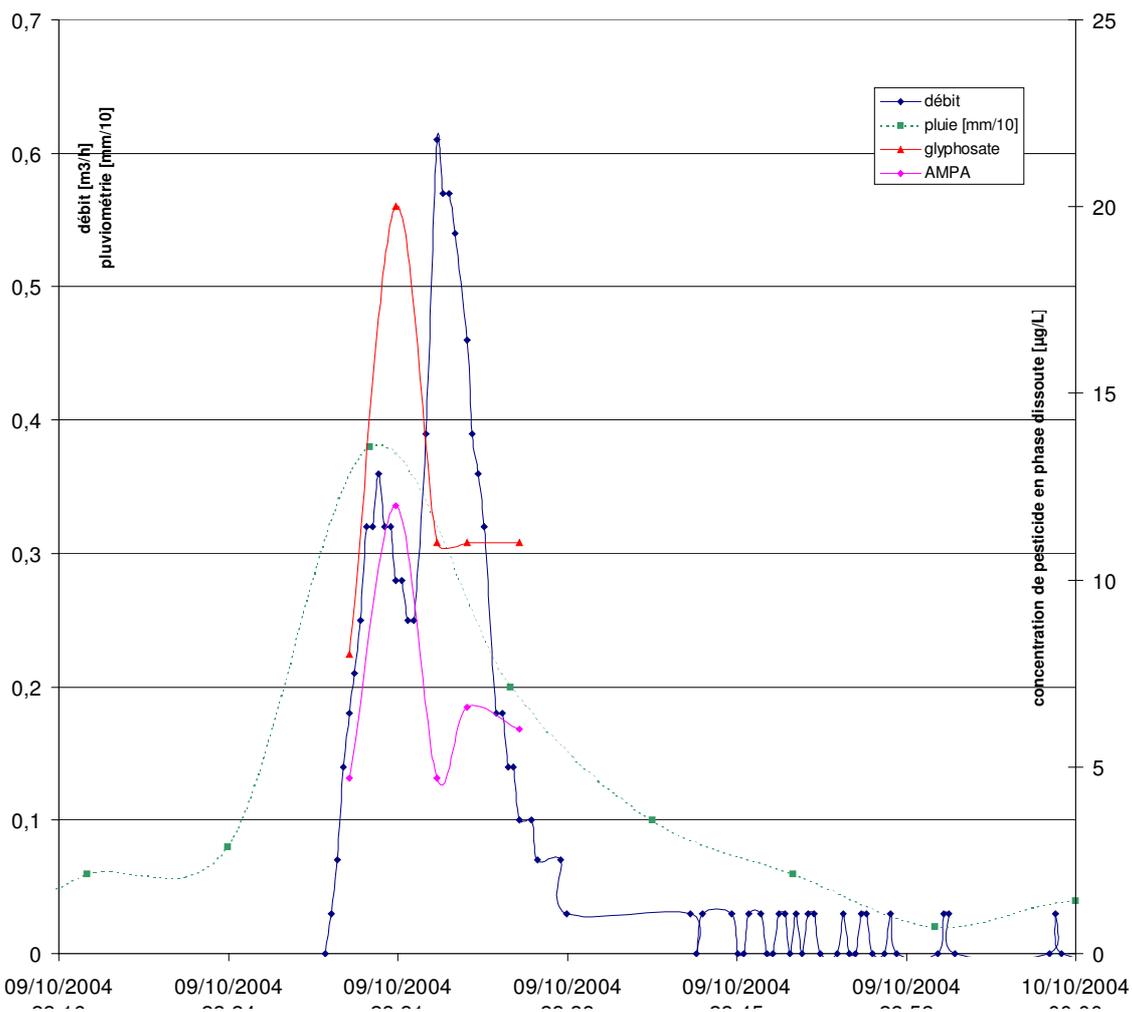


Figure 3-18 : Evolution de la concentration en glyphosate et AMPA durant l'épisode du 09/10/04 (2) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)

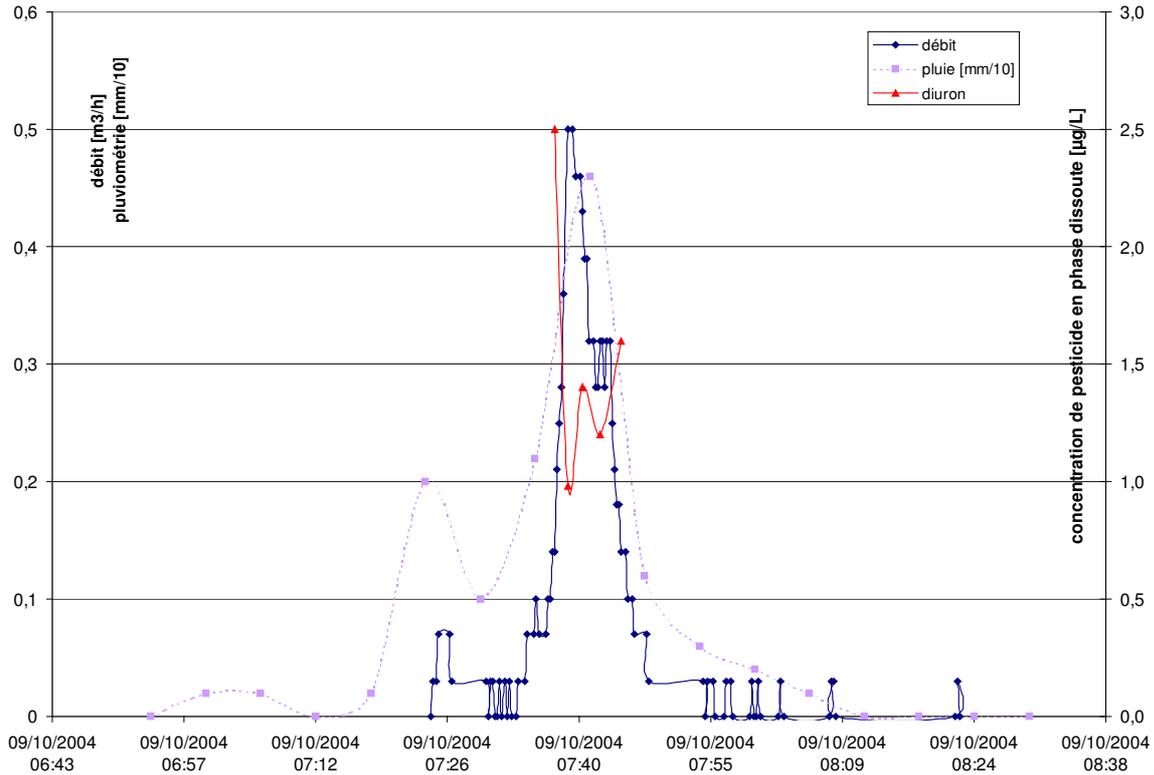


Figure 3-19 : Evolution de la concentration en diuron durant l'épisode du 09/10/04 (1) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)

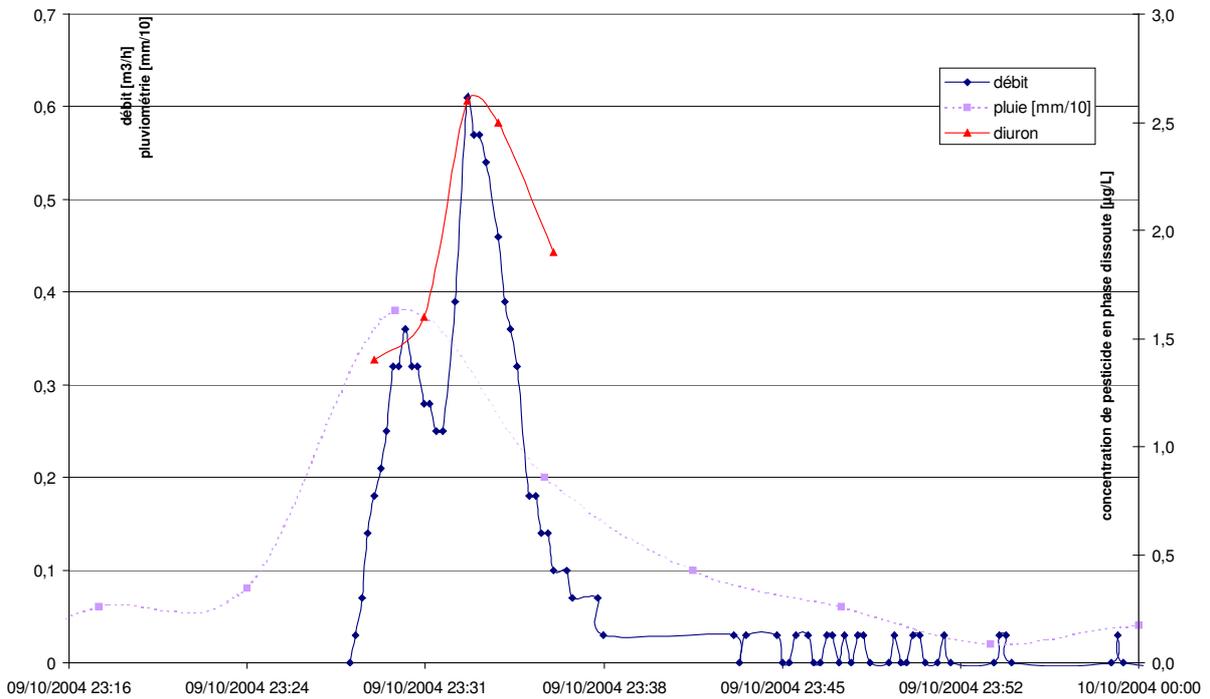


Figure 3-20 : Evolution de la concentration en diuron durant l'épisode du 09/10/04 (2) à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (Rouffach, 68, France)

L'analyse d'autres événements serait fondamentale et notamment plus tôt dans la saison pour vérifier les hypothèses émises et pour pouvoir mieux expliquer les comportements entrevus sur ces deux épisodes successifs (par exemple le décalage des pics de concentration).

2.3.2.4. Conclusions

Les concentrations dans le ruissellement suivent classiquement une quasi-exponentielle décroissante à partir de la date d'application avec des valeurs extrêmes pour les premiers prélèvements (plusieurs milliers de $\mu\text{g/L}$ pour le glyphosate et le diuron).

Au niveau de la placette désherbée, l'hypothèse d'une dérive atmosphérique possible lors de l'application sur la placette adjacente enherbée a été émise. Cette dérive serait équivalente à une deuxième application créant un deuxième pic de concentration avec une deuxième concentration maximale de $91 \mu\text{g/L}$.

Au niveau des comportements de molécules suivis, le glyphosate s'adsorberait de façon importante et se dégraderait en AMPA qui est plus disponible pour le ruissellement. Son adsorption et sa dégradation serait également plus rapide que celles du diuron, ce qui amènerait une diminution de la disponibilité du glyphosate par rapport au diuron au cours de l'année. Malgré cela, ces deux herbicides semblent mobilisables par le ruissellement toute au long de l'année (leurs concentrations peuvent dépasser le $\mu\text{g/L}$ plus de 140 jours après application).

Les concentrations sont plus fortes pour les premiers événements en faveur de la placette désherbée. La couverture du sol associée à la pratique de labour sur la placette enherbée un inter-rang sur deux aurait un effet sur les transferts de pesticide par ruissellement en favorisant l'infiltration, l'adsorption des molécules et la dilution (le traitement sous le rang est dilué par l'eau provenant des inter-rangs non traités). De plus, l'enherbement, en favorisant l'adsorption des molécules dans la zone proche de la surface, pourrait augmenter la durée de disponibilité des pesticides pour le ruissellement.

Enfin, les variations des concentrations à l'intérieur de l'événement sont extrêmement fortes (jusqu'à un facteur 40). La présence de décalage entre les pics de concentration des molécules est expliquée par les différences de disponibilité des molécules. L'analyse d'autres événements est fondamentale pour vérifier les hypothèses émises quant au fonctionnement au sein des événements.

2.4 Flux exportés par ruissellement (en phase dissoute)

Les flux exportés par le ruissellement en phase dissoute (tableau 3-1) ont été calculés par multiplication des concentrations par événement (moyenne sur tous les bacs) et des volumes collectés par les bacs. Les valeurs de concentrations avec non détection de la molécule ont été prises égales à 0. Il n'existe donc que des valeurs pour 2004.

2.4.1 Bilan annuel

Les flux exportés ne dépassent pas $0,1 \text{ g}$ (soit $0,28\%$ des quantités apportées) et paraissent très faibles par rapport à la bibliographie qui cite moins de 5% des quantités apportées comme pertes annuelles (cf. chapitre §3.3.2.1). Il pourrait nous être reproché de sous estimer fortement les flux en n'analysant les concentrations qu'en phase dissoute. Cependant, en général, le transport des pesticides dans l'eau de ruissellement correspondrait à 90% de la totalité dans la phase soluble (WAUCHOPE, 1978 ; BAKER et al., 1978 ; LEONARD et al., 1979 ; WU et al., 1983 ; MUNOZ, 1992 ; GOUY, 1993).

Le glyphosate reste la molécule la plus exportée pour chaque placette (avec au minimum un facteur 1,57 avec les pertes des autres molécules sans prendre en compte l'AMPA). Les pertes de l'autre herbicide (diuron) restent toujours dans le même ordre de grandeur mais inférieures d'un facteur 2 par rapport au pourcentage de pertes en glyphosate.

Au contraire il existe une différence importante avec les pertes des deux fongicides qui ne dépassent pas 0,01% de la quantité appliquée. Malgré des Koc favorisant leur mobilité, ceux-ci présentent des demi-vies très faibles (inférieures à 14 jours) et une application vers le feuillage qui diminue leur capacité à être exportés par le ruissellement.

	Exportation annuelle par ruissellement	glyphosate	glyphosate +AMPA	diuron	cymoxanil	Krésoxym- méthyl
Enherbée un inter-rang sur deux	Quantité [mg]	21,3	31,4	5,1	0,006	0,55
	% des quantités appliquées	0,0440	0,0648	0,028	0,0001	0,008
Désherbée	Quantité [mg]	91,4	94,6	29,8	0,0009	0,04
	% des quantités appliquées	0,275	0,284	0,148	0,00004	0,0017

Tableau 3-1 : Flux exportés par le ruissellement (en mg et % des quantités appliquées) en 2004 à l'exutoire des placettes (Rouffach, 68, France)

2.4.2 *Evolution annuelle des flux exportés par le ruissellement*

Pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, la répartition pour le glyphosate et l'AMPA est homogène sur toute l'année, même si les flux en AMPA tendent à augmenter en fin d'année (figure 3-21).

Pour les autres molécules, l'événement important du 11/06/04 représente à lui seul plus de 40 % des pertes annuelles. En rajoutant l'événement suivant du 21/07, nous obtenons plus de 59 % des pertes annuelles.

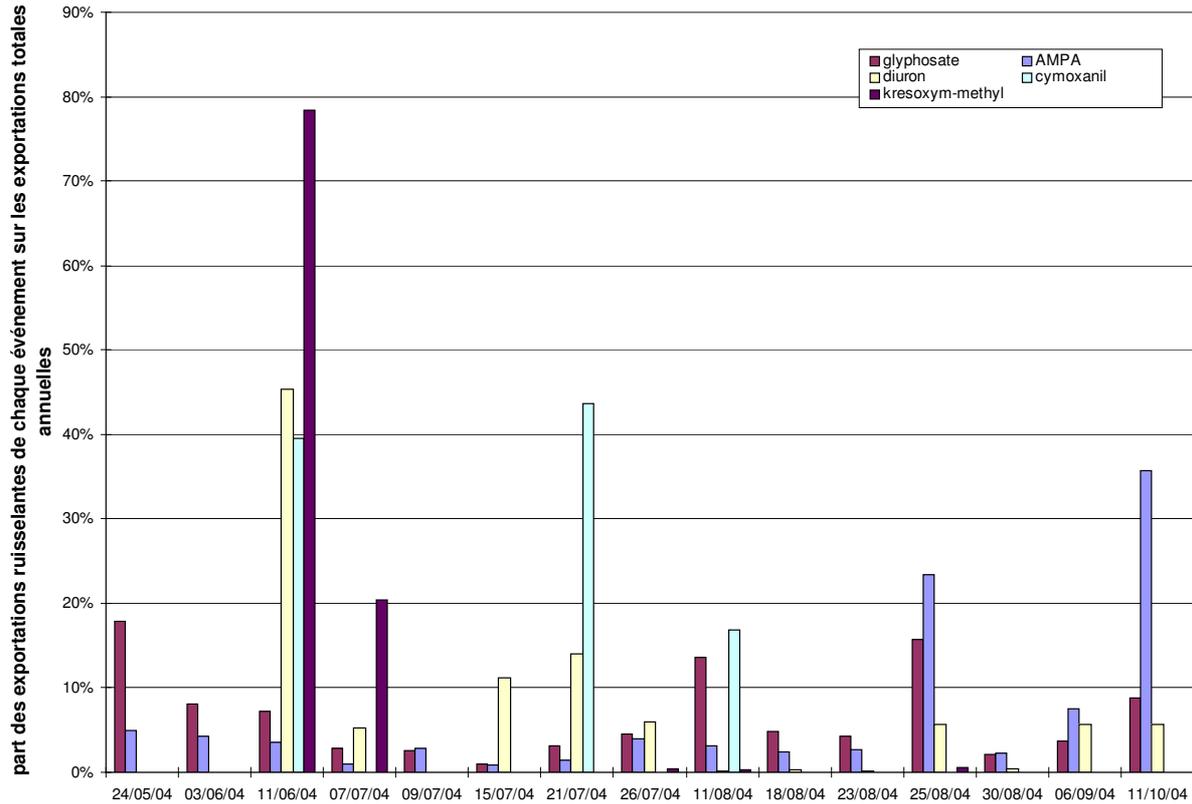


Figure 3-21 : Part des exportations ruisselantes de chaque événement sur les exportations totales annuelles - cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux – Année 2004 (Rouffach, 68, France)

Pour la placette désherbée, il n'existe pas de données de concentration pour l'événement majeur du 11/06/04.

Pour le glyphosate, le diuron et le kresoxym-méthyl, les 4 premiers événements représentent plus de 80 % des pertes annuelles (figure 3-22). En effet, nous avons vu que les concentrations sont très importantes pour ces événements (plusieurs milliers de $\mu\text{g/L}$), ce qui implique des flux exportés pour ces événements très élevés quelque soit le volume ruisselé.

Au contraire, la répartition des flux annuels est homogène pour l'AMPA (les concentrations en AMPA sont en effet homogènes sur l'année).

La cymoxanil n'est détectée que durant un épisode, le flux exporté est donc limité à celui-ci.

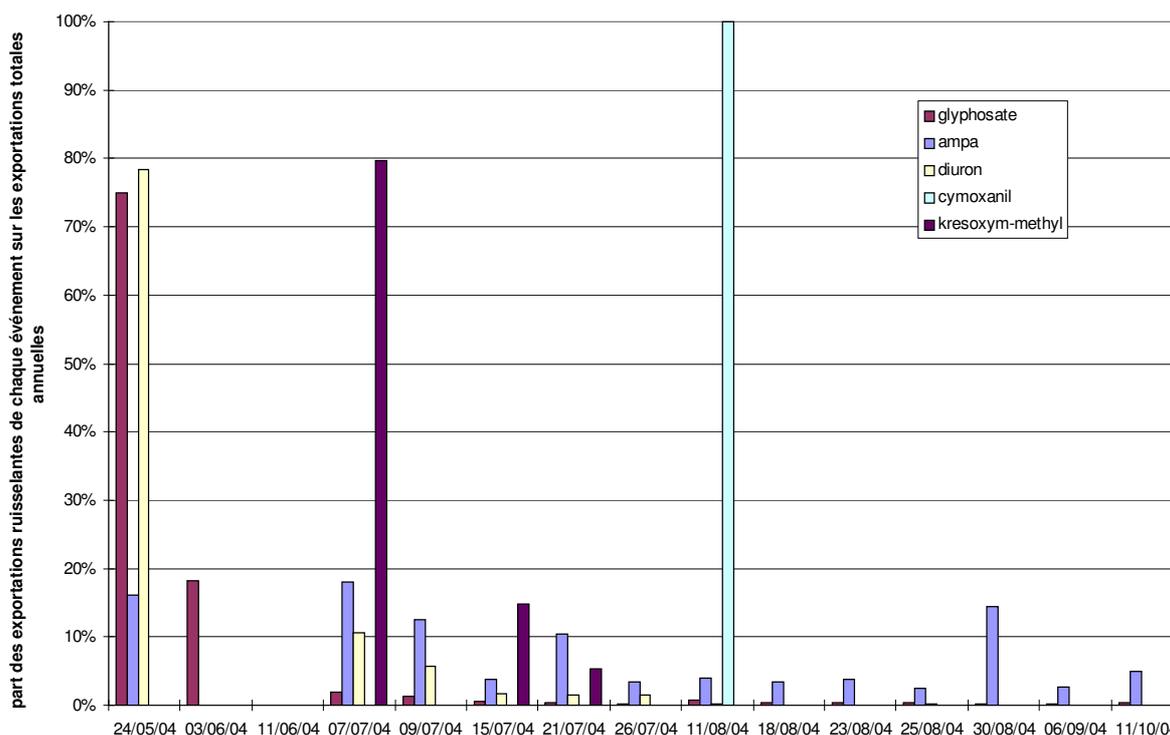


Figure 3-22 : Part des exportations ruisselantes de chaque événement sur les exportations totales annuelles - cas de la placette désherbée – année 2004 (Rouffach, 68, France)

Il apparaît finalement que la prise en compte des concentrations de l'AMPA en fin de saison est primordiale pour le calcul des flux exportés. Pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, les épisodes à partir du 25/08/04 inclus représentent plus de 69 % des pertes totales annuelles d'AMPA. Pour la placette désherbée, ce pourcentage est moins significatif mais atteint cependant 24 %. Ces valeurs confirment la persistance et la disponibilité de l'AMPA vis à vis des transferts par ruissellement tout au long de l'année et la nécessité de prendre en compte cet aspect dans le cas d'une analyse des transferts par ruissellement du glyphosate.

2.4.3 *Comparaison des pratiques culturales*

Malgré le fait qu'il n'existe pas de données de concentration pour l'événement majeur du 11/06/04 pour la placette désherbée, les flux d'herbicide exportés par ruissellement à l'exutoire de la placette désherbée représentent près de 4 fois ceux à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux (figure 3-23). Cette différence peut être d'abord expliquée par les quantités appliquées (à dose égale, division des surfaces d'application par 3 en passant d'une placette désherbée à enherbée un inter-rang sur deux) mais les facteurs prédominants qui entrent en jeu sont :

- les volumes ruisselés. En effet, les coefficients de ruissellement sont plus forts pour la placette désherbée en début de saison quand les concentrations sont les plus fortes (voir figure 3-7),
- les concentrations sont beaucoup plus fortes pour la placette désherbée au début de la saison au moins d'un facteur 10 (voir figures 3-13 et 3-15).

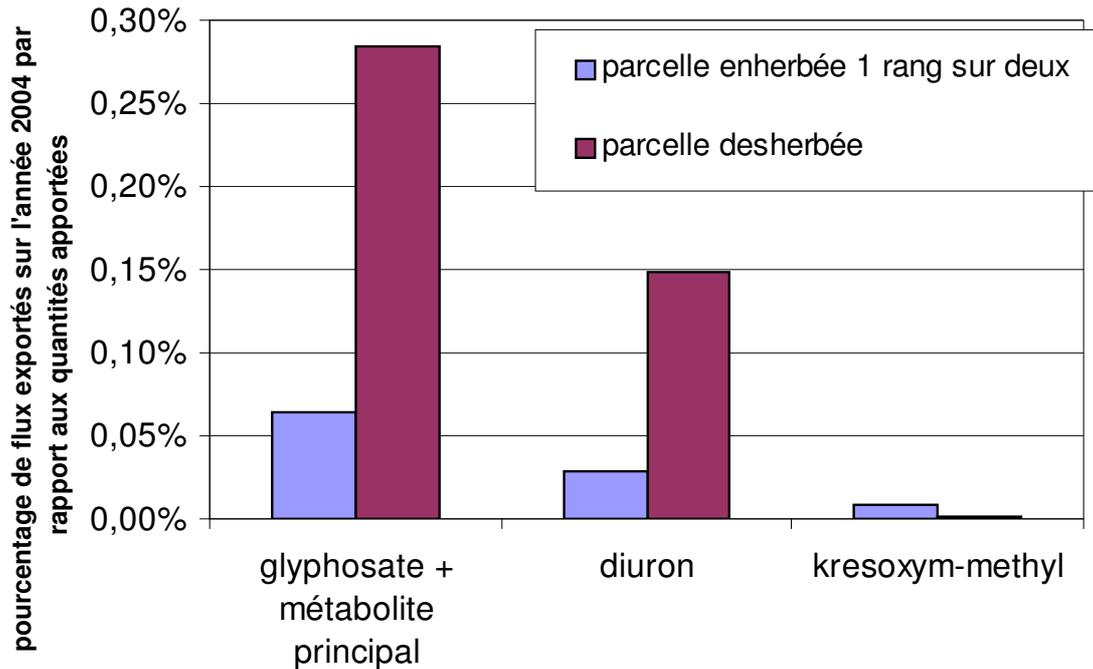


Figure 3-23 : Flux de pesticide exportés par le ruissellement à l'exutoire des placettes en pourcentage des quantités appliquées – année 2004 (Rouffach, 68, France)

Les concentrations sont plus fortes pour la placette désherbée au départ. En revanche, la disponibilité pour le ruissellement diminue plus rapidement que dans le cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux. Les épisodes pluvieux majeurs plus tardifs dans la saison exportent donc plus de pesticide dans le cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux (figure 3-21) et particulièrement si ces matières actives sont de plus en plus disponibles au cours de la saison comme l'AMPA. Et effectivement, pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, la part des pertes d'AMPA représente 32% des pertes totales glyphosate +AMPA. Pour la placette désherbée, le pourcentage n'est que de 3,4 %.

2.4.4 Conclusions au niveau des flux exportés

A l'échelle de l'année, les flux ruisselants calculés aux exutoires des placettes sont inférieurs à 0,28 % des quantités appliquées pour toutes les molécules, ce qui apparaît comme faible par rapport à la bibliographie. Le glyphosate reste la molécule la plus exportée pour chaque placette. Les pertes en diuron restent inférieures d'un facteur 2 par rapport au pourcentage de pertes en glyphosate. Au contraire, il existe une différence importante avec les pertes des deux fongicides qui ne dépassent pas 0,01% de la quantité appliquée.

Pour la placette enherbée un inter-rang sur deux, la répartition des flux est homogène pour le glyphosate et l'AMPA sur toute l'année, même si les flux en AMPA tendent à augmenter en fin d'année. Pour les autres molécules, les événements majeurs du 11/06/04 et du 21/07/04 représentent plus de 59 % des pertes annuelles.

Pour la placette désherbée, les 4 premiers événements représentent plus de 80 % des pertes annuelles de glyphosate, de diuron et de kresoxym-méthyl. Au contraire, la répartition des flux annuels d'AMPA est homogène sur l'année, ce qui confirme la persistance et la disponibilité de l'AMPA vis à vis des transferts par ruissellement tout au long de l'année et la nécessité de prendre en compte cet aspect dans le cas d'une analyse des transferts par ruissellement du glyphosate.

Les flux d'herbicide exportés par ruissellement à l'exutoire de la placette désherbée représentent près de 4 fois ceux à l'exutoire de la placette enherbée un inter-rang sur deux. Cette différence peut être expliquée par les quantités appliquées mais aussi par d'autres facteurs prédominants tels que les volumes ruisselés en début de saison et les premières concentrations (plus fortes pour la placette désherbée au début de la saison au moins d'un facteur 10). Par contre, pour la placette désherbée, la disponibilité pour le ruissellement diminue plus rapidement que dans le cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux. Les épisodes pluvieux majeurs plus tardifs dans la saison exportent donc plus de pesticide dans le cas de la placette enherbée un inter-rang sur deux et particulièrement si ces matières actives restent disponibles tout au long de la saison.

2.5 Transferts de pesticide à l'échelle de la placette et conséquence pour l'échelle bassin versant

A partir des résultats précédents, nous pouvons dire que les phénomènes ruisselants sont finalement assez limités en nombre (maximum une dizaine par an) et en intensité (coefficient de ruissellement maximum de 5 %).

Les transferts vers le sous-sol pourraient être importants à cause de la présence d'écoulements préférentiels mais les incertitudes et biais de la méthodologie de suivi sont trop importants pour pouvoir quantifier ces phénomènes.

Les comportements des pesticides dans le ruissellement (et notamment du glyphosate et du diuron) à l'échelle des placettes sont conformes à la bibliographie (évolution quasi-exponentielle décroissante des concentrations à partir de la date d'application avec des valeurs extrêmes pour les premiers prélèvements).

Cependant, les herbicides glyphosate et diuron restent mobilisables par le ruissellement toute l'année et particulièrement au niveau de la placette enherbée un inter-rang sur deux où la disponibilité pour le ruissellement diminue moins qu'au niveau d'une placette désherbée. Les concentrations et les flux peuvent être alors encore importants même pour les événements tardifs dans la saison (par exemple pour le glyphosate, la concentration le 11/10/04 est de 14 µg/L et le flux exporté par cet événement représente 9 % des pertes annuelles). Les parcelles enherbées un inter-rang sur deux constituant plus de 70 % de la surface du bassin versant, il est alors possible que ces conclusions soient aussi valables pour le bassin versant.

Spécifiquement au niveau du glyphosate, il a été montré que sa capacité à être mobilisé par le ruissellement diminuait plus rapidement que le diuron du fait d'une forte adsorption et une dégradation favorisée. Cela implique surtout que le suivi de son métabolite principal (l'AMPA) plus mobilisable est alors fondamental pour étudier ses capacités de transfert.

Finalement, les flux exportés par le ruissellement en phase dissoute à l'exutoire des placettes ne dépassent pas 0,28 % des quantités appliquées pour toutes les molécules suivies, ce qui est faible par rapport aux situations décrites dans la bibliographie. Les facteurs prépondérants sont le volume ruisselé et la disponibilité des molécules.

3 Echelle bassin versant

3.1 Fonctionnement hydrologique

Avant de comprendre le fonctionnement hydrochimique du bassin versant (les transferts de pesticide par le ruissellement), il nous est nécessaire d'examiner le fonctionnement hydrologique du bassin versant.

Le point de départ de notre étude est un inventaire et une analyse sur les deux années des événements créant un écoulement à l'exutoire, ce qui permet leur classification (par la suite, ces événements seront qualifiés d'« événements parcellaires »). Nous avançons alors

des hypothèses de fonctionnement que nous essayons de valider à partir d'un modèle hydrologique simplifié.

3.1.1 2003

Durant la période de mesure de l'année 2003, à l'exutoire du bassin versant, 41 événements ruisselants ont été détectés. Parmi ces 41 épisodes, 10 événements ne succèdent pas à des pluies. Une explication n'est pas encore avancée mais il est possible que ces événements soient notamment dus à des déversements ponctuels de fonds de cuve. Dans la suite, nous écarterons ces événements non liés à des pluies (10 événements de débit maximum de 0,9 à 22,6 m³/h représentant un volume d'environ 7 m³ soit moins de 1 % du volume sorti du bassin).

Trente et un événements ruisselants consécutifs à des épisodes pluvieux sont donc considérés par la suite pour l'étude hydrologique. Les caractéristiques relatives à ces 31 événements sont décrites dans la figure 3-24 et l'annexe 8.

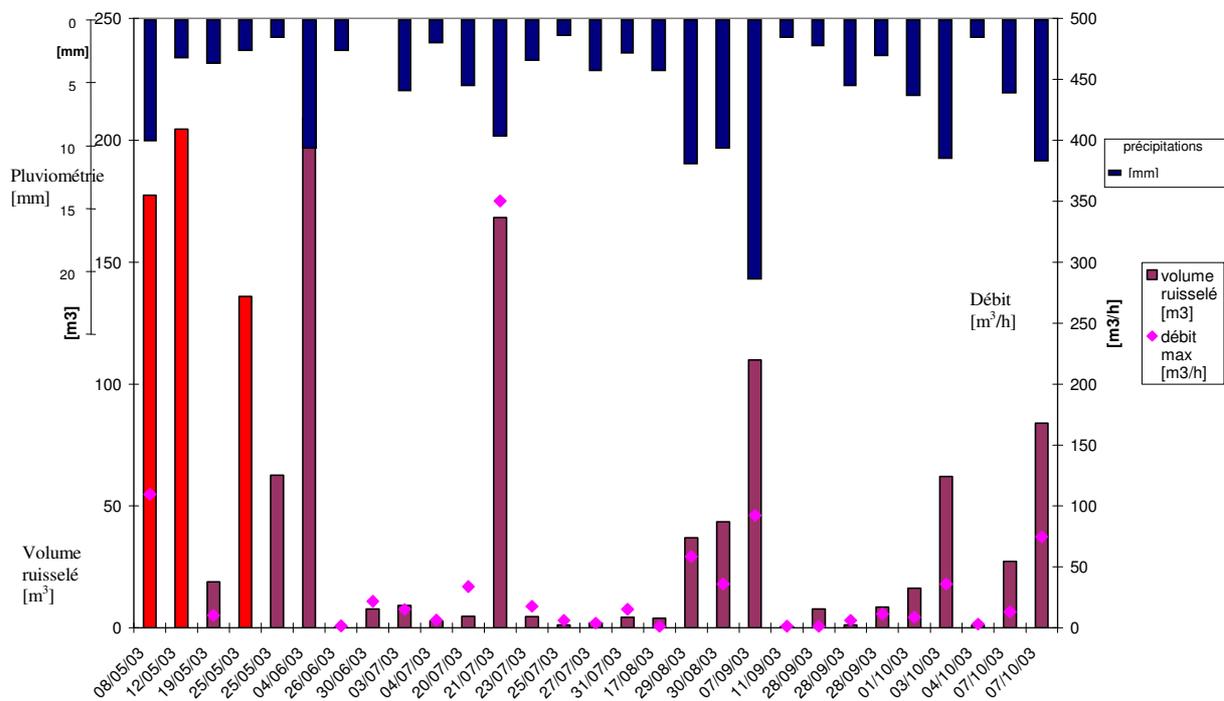


Figure 3-24 : Événements pluvieux et événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – période de mesure de l'année 2003

L'annexe 8 contient pour chaque événement, les intensités maximales de pluie durant 6 minutes (Pm), les volumes totaux tombés (Vt), les débits maximaux relevés (Qm), les temps de concentration (Tc = durée entre pic de pluie et de débit), les volumes ruisselés (Vr) et les coefficients de ruissellement (Cr = rapport du volume ruisselé sur le volume tombé). Il est à noter que 3 événements n'ont pas de données sur la pluie associée (problèmes de mesure de la pluie par Météo-France), ils seront écartés de l'analyse.

Les caractéristiques des événements de l'année 2003 sont résumées dans le tableau 3-2.

	Evénements pluvieux provoquant un ruissellement			Evénements ruisselants		
	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m3]	précipitations [mm]	débit max [m3/h]	volume ruisselé [m3]	coefficient ruissellement
moyenne	1,4	1050,9	5,7	49,9	46	5,4%
somme		29425	158,2		1427	Global 4,8 %
max	4,4	3831,6	20,6	456,9	209,3	36,7%
min	0,2	223,2	1,2	0,9	0,15	0,03%

Tableau 3-2 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Année 2003 période de mesure 30/04/03 – 19/10/03

3.1.1.1. Caractéristiques des pluies ruisselantes 2003

Les pluies ayant causé ces événements détectés (tableau 3-2) représentent environ 158 mm soit 81 % de la quantité totale tombée sur cette période (tous les événements ont été pris en compte sauf ceux avec des données sur les pluies associées manquantes). Les volumes tombés par événement sont compris entre 1,2 et 20,6 mm (en moyenne 5,7 mm). Les intensités maximales sur 6 minutes s'échelonnent de 0,2 mm à 4,4 mm (en moyenne 1,4 mm). Ceci confirme bien le fait que même les faibles volumes ou des faibles intensités de pluie entraînent la détection d'un ruissellement.

Certains épisodes pluvieux ressortent, de par leurs caractéristiques, de l'analyse. Ainsi, les épisodes majeurs sont ceux du 07/09/03 pour son volume (20,6 mm malgré une intensité maximale sur 6 minutes de 2,6 mm), du 08/05/03, du 04/06/03, du 21/07/03 et du 29/08/03 pour leur intensité maximale sur 6 minutes (respectivement 3,8 ; 4,2 ; 4,4 et 4 mm pour des volumes tombés de 9,6 ; 10,2 ; 9,2 et 11,4 mm). Si nous considérons le tableau 2-5 du chapitre relatif aux quantiles de pluie maximales sur 6 minutes pour un temps de retour donné, ces événements présentent des temps de retour entre de 2 et 5 ans pour le 08/05/03, le 29/08/03 et le 07/09/03 et d'environ 2 ans pour le 04/06/03 et le 21/07/03.

Les événements du 30/08/03, 03/10/03 et 07/10/03 sont également intéressants pour leur durée (plus de 4 h 30) et leur volume (respectivement 10,2 ; 11 et 11,2 mm) malgré leur intensité maximale sur 6 minutes faible (respectivement 1,4 ; 1,4 et 0,4 mm pour des temps de retour inférieurs à 2 ans).

3.1.1.2. Critique des mesures de débits

Nous émettons certaines réserves quant aux mesures de débits de plusieurs événements. En effet, les mesures de débits relatives aux événements entre le 08/05/03 et le 25/05/03 (inclus) paraissent incohérentes.

Les épisodes du 08/05/03, du 12/05/03 et du 25/05/03 présentent des artefacts de mesure de débit (voir l'exemple du 12/05/03 sur la figure 3-25). Le débit passe ainsi de 50 m³/h à 400 m³/h en moins d'une minute et revient à 50 m³/h également en moins d'une minute pour le 25/05/03 par exemple.

De plus, l'hydrogramme met beaucoup trop de temps pour revenir à la valeur 0 par rapport aux constats réalisés sur le terrain par temps de pluie (voir l'exemple du 12/05/03 sur la figure 3-25). Les volumes ruisselés sont donc fortement surestimés. Ceci est confirmé par les valeurs de coefficient de ruissellement exceptionnellement fortes pour de tels types d'épisodes. Ainsi par exemple, pour la même intensité maximale, le volume de l'épisode du 03/07/03 est deux fois plus important que celui du 12/05/03 (annexe 8) mais le coefficient de

ruissellement est 40 fois moins fort ! Ces erreurs pour des événements situés au début de la période de mesure seraient dues à des erreurs de calibrage des débitmètres.

Par conséquent, les données relatives aux événements entre le 08/05/03 et le 25/05/03 (inclus) sont supprimées de l'analyse des événements ruisselants (en italique dans l'annexe 8).

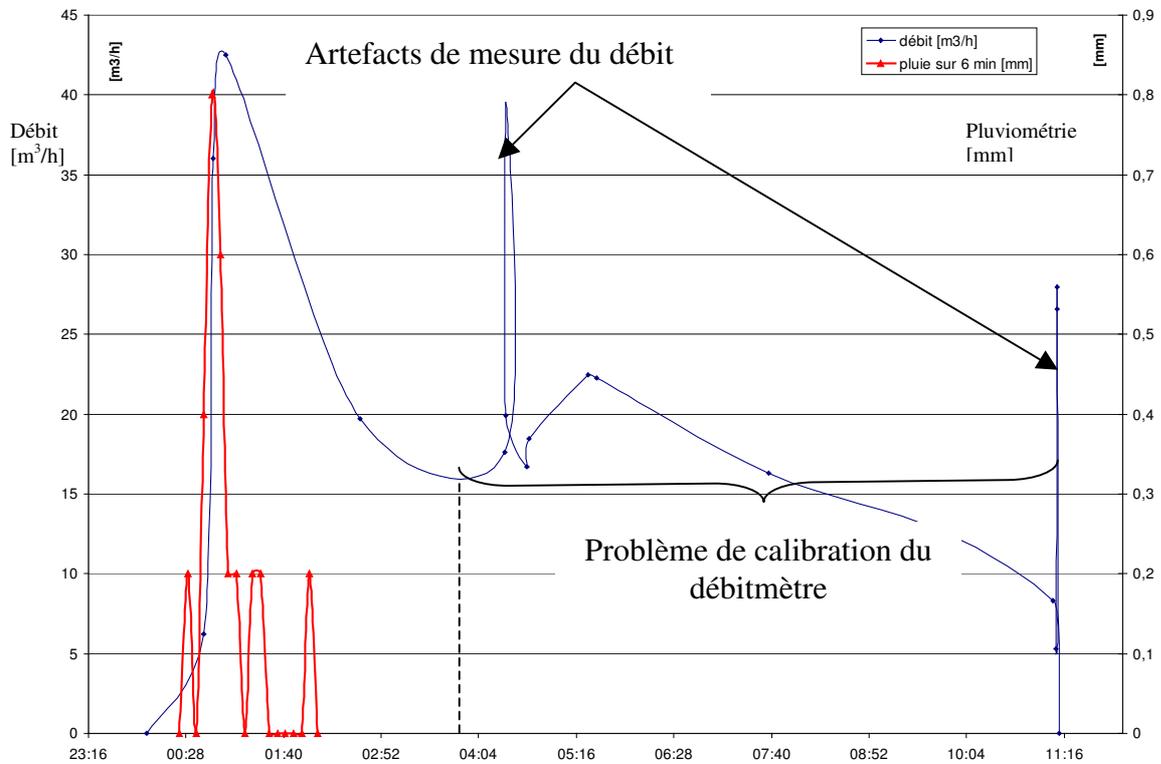


Figure 3-25 : Hyétogramme et hydrogramme enregistré à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – événement du 12/05/03

Lors des deux événements du 04/06/03 et du 21/07/03 (importants du point de vue des caractéristiques des pluies associées), un bac plastique, placé dans la cuvette bétonnée en amont du canal d'amenée (annexe 3) pour faciliter le nettoyage, s'est retrouvé bloqué dans le canal Venturi, ce qui a indéniablement faussé les mesures de débit (les mesures sont très probablement surestimées). La cuvette a été supprimée après le 21/07/03. Ces deux événements sont cependant conservés dans l'analyse car il semble faire partie des événements majeurs de 2003 ; cependant, les mesures acquises seront critiquées en se basant sur les mesures plus fiables de 2004 et le modèle hydrologique associé (partie 3.1.5).

Les données de débits inférieurs à $18,9 \text{ m}^3/\text{h}$ possèdent des erreurs significatives (limite basse de la gamme de mesure du canal Venturi) mais elles sont conservées dans l'analyse globale car elles sont représentatives de l'existence d'un ruissellement. Les hydrogrammes obtenus ne seront cependant pas utilisés par la suite.

Pour la période du 04/06/03 au 19/10/03, nous ne considérons plus que 24 événements ruisselants dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3-3 (plus cohérentes que les données précédentes résumées dans le tableau 3-2).

	Evénements pluvieux provoquant un ruissellement			Evénements ruisselant associés		
	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m ³]	précipitations [mm]	débit max [m ³ /h]	volume ruisselé [m ³]	coefficient ruissellement
moyenne	1,4	1119	6	53	34	2,1%
somme		25742	138,4		817,1	Global 3,2 %
max	4,4	3831,6	20,6	456,9	209,3	11%
min	0,2	223,2	1,2	1,2	0,15	0,03%

Tableau 3-3 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) –Année 2003 période de mesure modifiée 04/06/03-19/10/03

3.1.1.3. Caractéristiques du ruissellement 2003 (annexe 8)

Au niveau du ruissellement, entre le 04/06/03 et le 19/10/03, un volume d'environ 820 m³ est sorti du bassin versant, soit en global 3,2 % du volume tombé durant cette période (25742 m³). La gamme des valeurs des volumes ruisselés par événement s'étend de 0,15 à 209 m³ (en moyenne 34 m³). Les débits maxima par événement s'échelonnent de 1,2 à 457 m³/h (en moyenne 53 m³/h). Les coefficients de ruissellement par événement s'étendent de 0,03 à 11 % (en moyenne 2,1 % par événement).

Les épisodes les plus importants au niveau des volumes ruisselés sont les événements considérés comme majeurs au niveau des pluies (intensité ou volume). Les événements du 04/06/03, du 21/07/03 et du 07/09/03 ont des volumes ruisselés de respectivement 209, 168 et 110 m³. Les autres événements majeurs quant aux volumes ruisselés sont les derniers événements cités pour leurs caractéristiques pluvieuses (29/08/03, 30/08/03, 03/10/03 et 07/10/03 (2) avec respectivement 35, 42, 60 et 80 m³). Tous les autres événements ruisselants possèdent des volumes inférieurs à 27 m³. Les 7 événements cités dans ce paragraphe représentent 87 % du volume total ruisselé pendant la période de mesure restreinte.

Au niveau des débits, nous retrouvons les événements pluvieux majeurs mais la distinction est moins marquée. Les événements du 04/06/03 et 21/07/03 possèdent les débits maxima les plus forts (respectivement 457 et 350 m³/h), soit au minimum trois fois plus que les autres, ce qui va dans le sens d'une surestimation des débits dans leur cas. Les autres débits maxima significatifs sont ceux des événements du 29/08/03, 07/09/03 et 07/10/03 (2) (respectivement avec 59, 92 et 74 m³/h). Tous les autres événements ruisselants possèdent des débits maxima inférieurs à 36 m³/h.

Au niveau des coefficients de ruissellement, les valeurs des événements biaisés du 04/06/03 et 21/07/03 sont maximales avec 11 % et 9,8 %. Les valeurs suivantes pour les épisodes du 07/09/03, du 03/10/03 et du 07/10/03 (2) sont inférieures à 4 % avec, respectivement 2,9 %; 3 % et 4 %.

3.1.2 2004

Durant la période de mesure de l'année 2004 (du 01/04/04 au 01/11/04), à l'exutoire du bassin versant, 58 événements ruisselants ont été détectés, tous consécutifs à des pluies. Les caractéristiques relatives à ces 58 événements sont décrits dans la figure 3-26 et l'annexe 8.

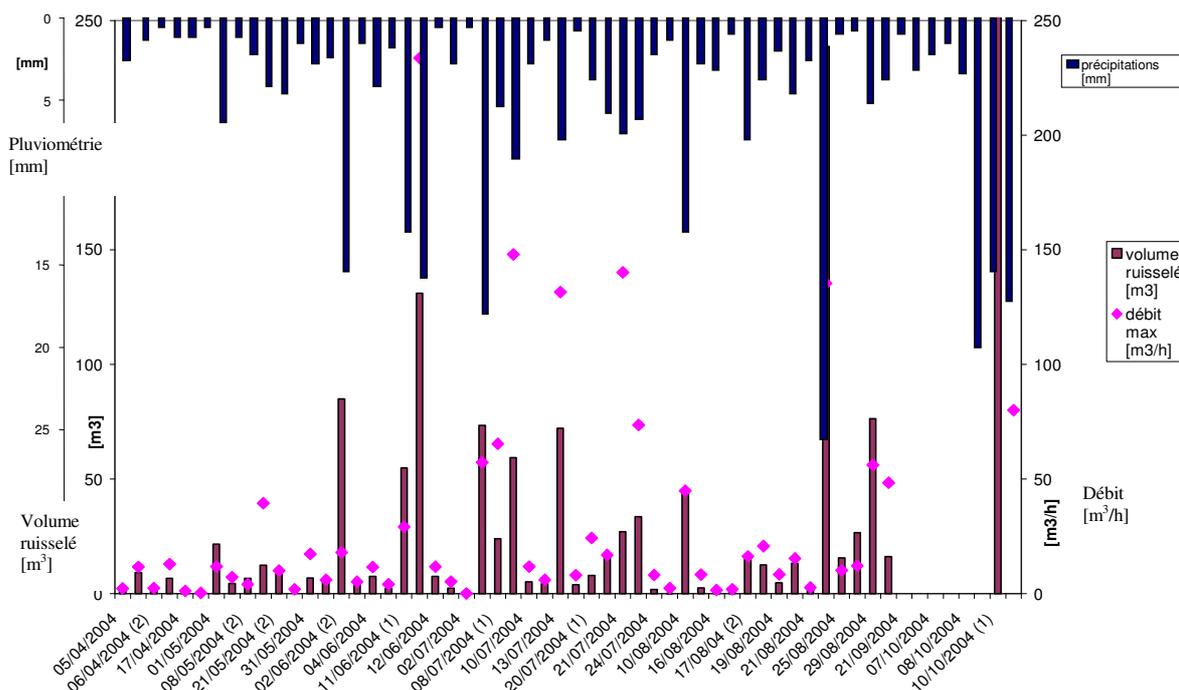


Figure 3-26 : Evénements pluvieux et événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – période de mesure de l'année 2004

L'annexe 8 contient pour chaque événement, les intensités maximales de pluie durant 6 minutes (Pm), les volumes totaux tombés (Vt), les débits maximaux relevés (Qm), les temps de concentration (T_c = durée entre pic de pluie et de débit), les volumes ruisselés (Vr) et les coefficients de ruissellement (Cr = rapport du volume ruisselé sur le volume tombé).

Il est à noter qu'une panne du débitmètre a eu lieu du 21/09/04 au 09/10/04, ce qui provoque l'absence de données sur le ruissellement pour cette période.

Sur la période du 01/04/04 au 03/09/04 (+ le 10/10/04), nous obtenons un résumé des caractéristiques des événements de l'année 2004 (tableau 3-4).

	Evénements pluvieux provoquant un ruissellement			Evénements ruisselant associés		
	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m ³]	précipitations [mm]	débit max [m ³ /h]	volume ruisselé [m ³]	coefficient ruissellement
moyenne	1,3	981	5,3	30,5	50,8	2,2%
somme		50034	269		2592	Global 5,2 %
max	5,6	6064	32,6	233,7	1409	23%
min	0,2	112	0,6	0,2	0,04	0,01%

Tableau 3-4 : Caractéristiques des événements pluvieux provoquant un ruissellement et des événements ruisselants associés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) –Année 2004- période du 01/04/04 au 03/09/04 (+ le 10/10/04)

3.1.2.1. Caractéristiques des pluies ruisselantes 2004

Les pluies ayant causées les événements détectés (du 01/04/04 au 03/09/04 + le 10/10/04) représentent environ 269 mm soit environ 59 % de la quantité totale tombée sur

cette période (hors mois de septembre). Les volumes tombés par événement sont compris entre 112 et 6064 m³ (en moyenne 981 m³) soit des pluies de 0,6 à 32,6 mm (en moyenne 5,3 mm). Les intensités maximales sur 6 minutes s'échelonnent de 0,2 mm à 5,6 mm (en moyenne 1,3 mm). Ceci confirme bien le fait que même les faibles volumes ou des faibles intensités de pluie entraînent la détection d'un ruissellement.

Les épisodes majeurs, ressortant de l'analyse de par leurs caractéristiques, sont ceux du 10/10/04 pour son volume de pluie exceptionnel (32,6 mm et une intensité maximale sur 6 minutes de 4,6 mm), du 02/06/04, du 11/06/04 (1 et 2), du 05/07/04, du 10/08/04, du 24/08/04 et du 09/10/04 pour leur intensité maximale sur 6 minutes supérieure à 1,2 mm et des volumes tombés de plus de 13 mm. Si nous considérons le tableau 2-5 du chapitre relatif aux quantiles de pluie maximales sur 6 minutes pour un temps de retour donné, ces événements présentent des temps de retour de plus de 20 ans pour le 09/10/04 et le 10/10/04, entre de 5 et 10 ans pour le 11/06/04 (2) et de moins de 2 ans pour les épisodes du 02/06/04, 11/06/04, 05/07/04, 10/08/04 et 24/08/04.

Même si leur volume est inférieure à 8,6 mm, les événements du 08/07/04, 13/07/04, 20/07/04 (1), 21/07/04, 22/07/04 possèdent également des intensités maximales sur 6 minutes élevées supérieures à 2,6 mm. Les temps de retour de ces événements ne dépassent pas 2 ans (tableau 2-5).

3.1.2.2. Caractéristiques du ruissellement 2004 (annexe 8)

Au niveau du ruissellement, entre le 01/04/04 au 03/09/04 (+ le 10/10/04), un volume d'environ 2592 m³ est sorti du bassin versant, soit en global 5,2 % du volume tombé durant cette période (50034 m³). La gamme des valeurs des volumes ruisselés par événement s'étend de 0,04 à 1409 m³ (en moyenne 51 m³). Les débits maxima par événements s'échelonnent de 0,2 à 233,7 m³/h (en moyenne 30,5 m³/h). Les coefficients de ruissellement par événements s'étendent de 0,01 à 23 % (en moyenne 2,2 % par événement).

L'événement du 10/10/04 constitue à lui seul 54 % du volume ruisselé à l'exutoire du bassin versant sur la période de mesure, avec les deux autres événements majeurs au niveau des volumes ruisselés (11/06/04 et 24/08/04), le pourcentage passe à 69 %. Les autres événements possèdent des volumes ruisselés inférieurs à 85 m³ mais leur caractéristiques sont bien dispersées.

Au niveau des débits, nous retrouvons les événements pluvieux majeurs mais la distinction est moins marquée. 4 événements (11/06/04, 13/07/04, 21/07/04, 24/08/04) possèdent des valeurs de débits maximales supérieures à 100 m³/h (nous ne connaissons pas la valeur du débit maximal du 10/10/04). Tous les autres événements ruisselants sont caractérisés par des débits maxima inférieurs à 74 m³/h.

Au niveau des coefficients de ruissellement, la valeur du 10/10/04 est exceptionnellement forte avec plus de 23 %. Pour deux autres événements majeurs au niveau des volumes ruisselés (11/06/04 et 24/08/04), les valeurs sont respectivement de 4,5 et 5 %. Les valeurs suivantes ne dépassent pas 3,7 % (hors cas de 2 événements du 13/07/04 et du 29/08/04 où le nettoyage a été défectueux et donc les coefficients de ruissellement fortement surestimés).

3.1.3 *Bilan et comparaison entre les années 2003/2004*

Dans un but de comparaison, le tableau 3-5 donne les valeurs de certains paramètres caractéristiques des deux années de mesure.

L'année 2003 a été une année particulièrement sèche par rapport à 2004. De plus, de nombreux problèmes de mesures ont été constatés et notamment au niveau des épisodes importants.

L'année 2004 présente effectivement plus d'événements pluvieux (dont 3 possèdent des temps de retour supérieurs à 5 ans) et ruisselants majeurs (dont les limites ont été prises arbitrairement). Globalement, le ruissellement a été plus fort (facteur 1,6) même si la moyenne des coefficients de ruissellement reste approximativement constante (autour de 2,15 %).

L'année 2004 donne des mesures plus fiables et plus complètes, c'est pourquoi pour une première approche, la modélisation hydrologique du bassin versant sera menée sur celle-ci.

Sur période de mesure validée	2003	2004
Nombre d'événements pluvieux avec des intensités maximales supérieures à 2 mm/6 min. ou des volumes tombés supérieurs à 10 mm	10	15
Débit max [m³/h]	457 (!)	234
Volume ruisselé [m³]	820	2592
Coefficient de ruissellement moyen par événement [%]	2,1	2,2
Coefficient de ruissellement global [%]	3,2	5,2
Coefficient ruissellement max [%]	11 (!)	23
Nombre d'événements avec des débits maximaux supérieurs à 50 m³/h. ou des coefficients de ruissellement supérieurs à 2 %	9	15

Tableau 3-5 : Synthèse des caractéristiques hydrologiques des années 2003-2004 sur le bassin versant de Rouffach (68, France). (!)= erreur de mesure probable

Ce premier inventaire et analyse hydrologique nous amène cependant à nous poser un certain nombre de questions :

- d'abord, quels épisodes ruisselants qualifier de majeurs et comment les caractériser ?
- de plus, il a été montré que l'intensité à 6 minutes minimale provoquant un déclenchement du ruissellement est de 0,2 mm (le minimum détectable) ; en effet, la présence des zones quasi-imperméables (routes, chemins...) entraîne un déclenchement du ruissellement au niveau du bassin versant dès ces intensités. Or, il nous apparaît alors fondamental de repérer les événements qui ruissellent aussi ailleurs que sur ces zones, c'est-à-dire sur les parcelles, points d'entrée des produits phytosanitaires dans le système bassin versant.

Le paragraphe suivant essaye de répondre à ces deux questions.

3.1.4 *Typologie d'événements*

3.1.4.1. Principes

En 2004, nous avons installé des bacs répartiteurs de débit à l'exutoire des placettes. Nous connaissons ainsi pratiquement tous les événements qui ont généré un ruissellement à l'échelle de la placette et même dans le cas où les débits sont inférieurs au seuil de détection des canaux Venturi et débitmètres.

Nous supposons que les ruissellements détectés sur au moins une des deux placettes sont généralisables à l'ensemble des parcelles du bassin versant (nous supposons qu'un ruissellement est probable sans préjuger de son intensité) et qu'ils sont susceptibles de contribuer à l'écoulement à l'exutoire du bassin versant quelque soit la localisation de la parcelle.

Nous classons alors les événements ruisselants à l'exutoire du bassin versant en trois catégories :

- « parcellaire » dans le cas d'une détection du ruissellement par les bacs et les débitmètres à l'exutoire d'une des deux placettes (épisodes les plus intenses),
- « mixte » dans le cas d'une détection seulement avec les bacs à l'exutoire des placettes,
- « imperméable » dans le cas d'une non détection par les bacs et les débitmètres à l'exutoire des placettes (mais détection à l'exutoire du bassin versant).

Nous affectons une valeur de 2 pour les épisodes « parcellaires », 1 pour les « mixtes » et 0 pour les « imperméables » et effectuons alors une Analyse Factorielle Discriminante (AFD) avec comme seul paramètre l'intensité de pluie et le volume tombé pour nous permettre de trouver une fonction de classement de ces événements. Cette AFD est réalisée sur les événements du 05/04/04 au 03/09/04 (50 événements dont 8 classés en type parcellaire et 7 classés en mixte). Les résultats visuels de cette AFD sont contenus dans la figure 3-27

Nous confirmons alors le fait que les épisodes de type parcellaire ou mixte (affectés des valeurs 1 ou 2) sont facilement dissociables des autres (valeurs supérieures à 1,5 sur l'axe F1 de la figure 3-27) et expliqués soit par une intensité forte (individus avec une valeur de F2 positive sur la figure 3-27), soit par des volumes forts de précipitation (individus avec une valeur de F2 négative sur la figure 3-27). Le choix de ces deux seuls paramètres paraît alors totalement justifié.

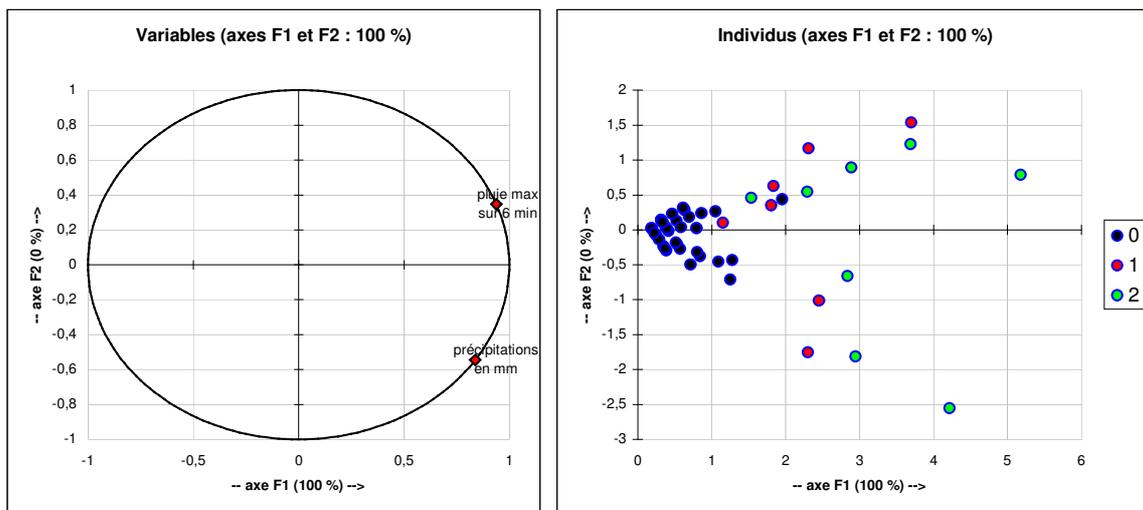


Figure 3-27 : Résultat de l'AFD sur le classement des épisodes ruisselants à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France), en fonction des paramètres intensités de pluie maximales sur 6 minutes et volumes des précipitations - année 2004

Nous obtenons trois fonctions de classement du type :

$$\alpha_x \times I + \beta_x \times P + \gamma_x$$

avec I intensité maximale sur 6 min (en mm), P précipitations totales de l'événement (en mm) et α_x , β_x et γ_x dépendant du type d'événement (tableau 3-6).

L'événement appartient à la classe pour laquelle la valeur de la fonction est la plus importante.

Coefficient	Événement imperméable (type 0)	Événement mixte (type 1)	Événement parcellaire (type 2)
α	0,996	4,014	5,373
β	0,179	0,546	0,895
γ	-0,504	-6,647	-13,744

Tableau 3-6 : Coefficients des fonctions de classement des épisodes ruisselants de l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) (issus de l'AFD sur l'année 2004)

Le taux d'erreur apparent (ou taux de reclassement sur les données initiales) est de seulement 12 %, c'est-à-dire que nous reclassons avec nos fonctions de classement issues de l'AFD seulement 6 événements sur 50 par rapport à notre classement à partir des données parcellaires.

3.1.4.2. Bilan de la classification pour l'année 2004

Nous pouvons ainsi obtenir une répartition annuelle des événements par type (figure 3-28) pour l'année 2004. Leurs caractéristiques précises sont contenues dans l'annexe 8 (avec en rouge les épisodes parcellaires et en grisé les épisodes mixtes).

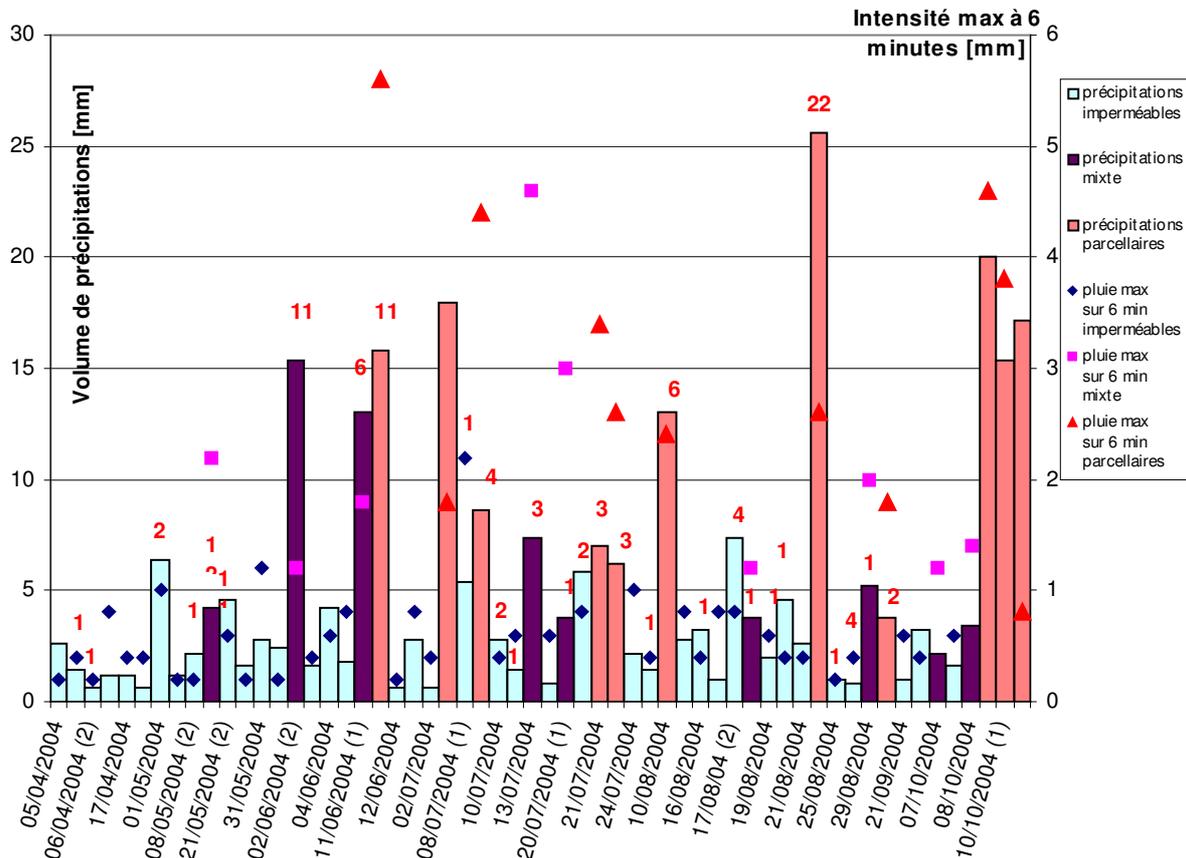


Figure 3-28 : Répartition selon le type des événements ruisselants de 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) selon la classification issue de l'AFD – les chiffres au dessus des événements (en rouge) représentent le nombre de prélèvements par événement.

Les premiers événements parcellaires sont situés début juin et ils se répartissent régulièrement de juin à la fin de la période de mesure (octobre).

Les événements classés comme parcellaires ne sont provoqués que par 50 % du volume total de pluie mais ils représentent près de 80% du volume ruisselé à l'exutoire du bassin versant (figure 3-29).

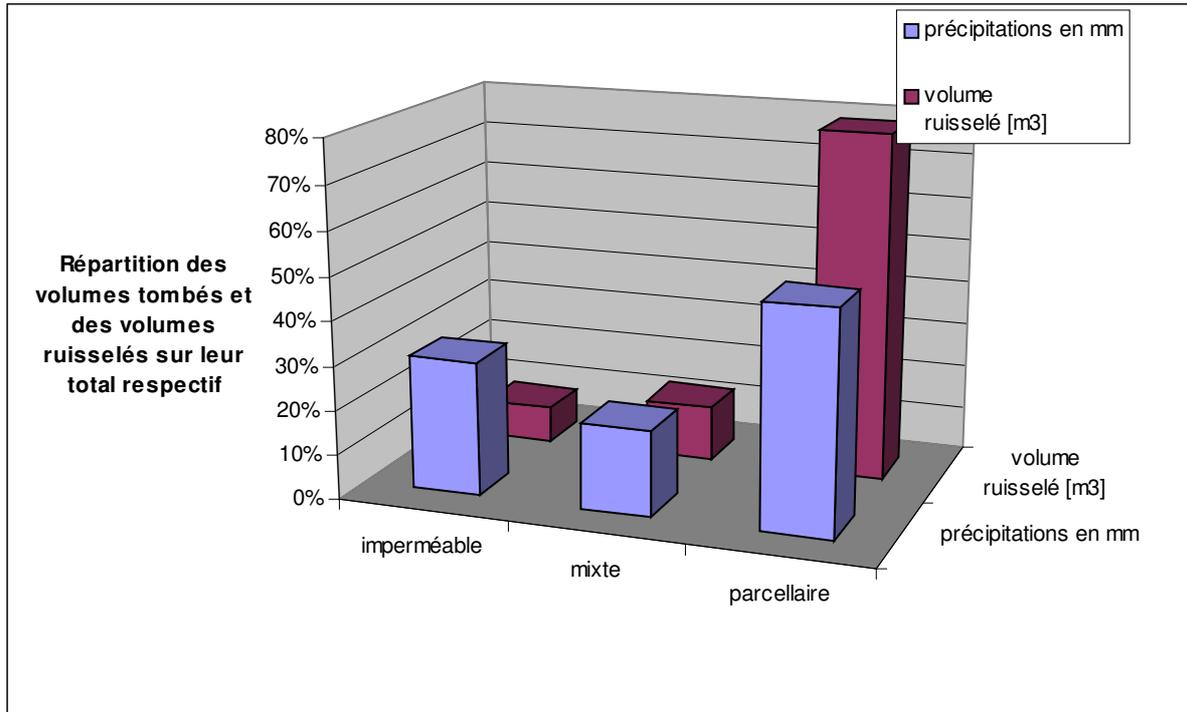


Figure 3-29 : Répartition des volumes tombés et des volumes ruisselés sur leur total respectif selon le type d'événements - année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Les moyennes des caractéristiques intensité maximale à 6 minutes, volume des précipitations et coefficient de ruissellement sont significativement croissantes quand on passe du type imperméable au type mixte puis au type parcellaire (figure 3-30). Il existe environ un facteur 6 entre la moyenne des intensités maximales à 6 minutes et des volumes des précipitations pour le type imperméable et respectivement les mêmes moyennes pour le type parcellaire. Le facteur est de 3 pour la moyenne des coefficients de ruissellement (de 1 à 3%).

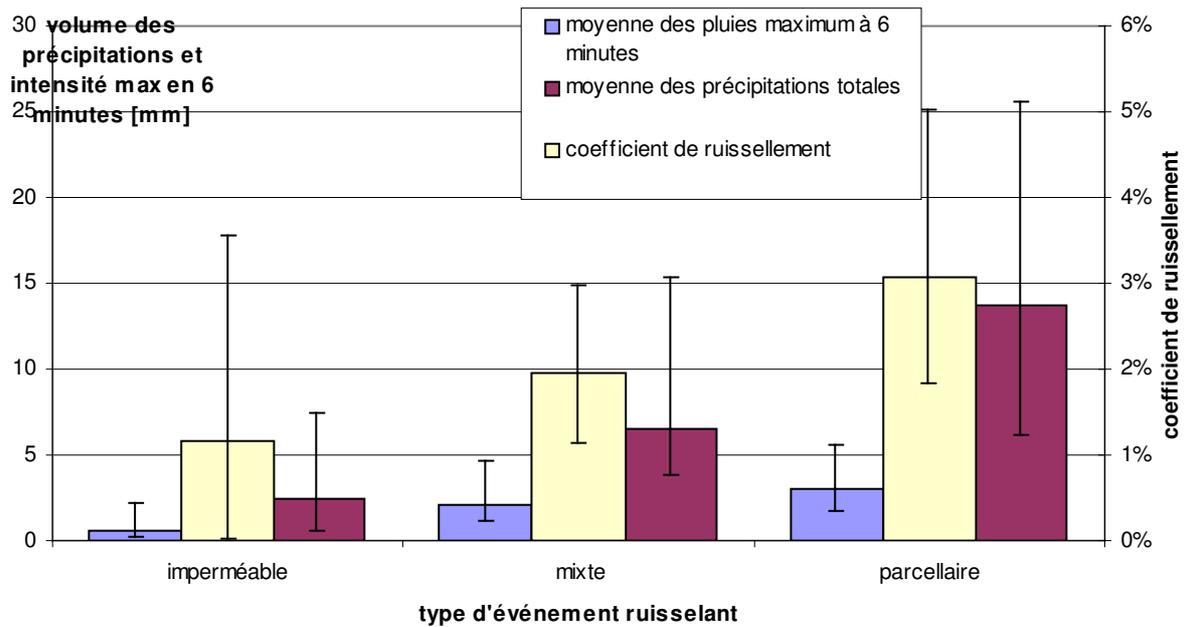


Figure 3-30 : Valeur des moyennes des pluies maximales à 6 minutes, des volumes de précipitation et de coefficients de ruissellement selon le type d'événements - année 2004 - bassin versant de Rouffach (68, France)

3.1.4.3. Bilan du classement pour l'année 2003

Il est maintenant possible de classer les événements de 2003 (nous ne disposons pas des bacs en 2003 à l'exutoire des placettes pour différencier les événements). Du 04/06/03 au 19/10/03, sur 24 événements, 4 sont classés comme des épisodes parcellaires, 5 sont classés comme mixte et 15 comme imperméables (figure 3-31). Leurs caractéristiques précises sont contenues dans l'annexe 8 (avec en rouge les épisodes parcellaires et en grisé les épisodes mixtes). Les quatre épisodes parcellaires sont situés début juin, mi juillet et fin août - début septembre.

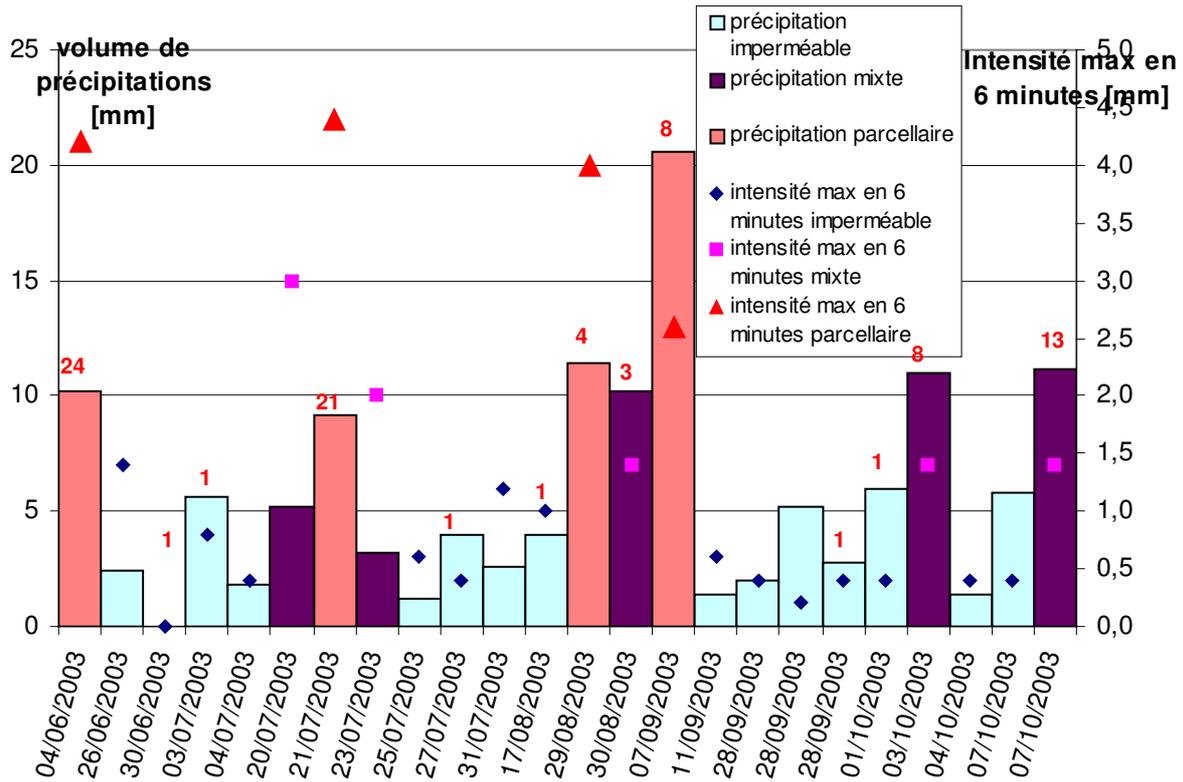


Figure 3-31 : Répartition selon le type des événements ruisselants de 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) selon la classification issue de l'AFD – les chiffres au dessus des événements (en rouge) représentent le nombre de prélèvements par événement.

Les événements classés comme parcellaires ne sont provoqués que par 39 % du volume total mais ils ne représentent que 50 % du volume ruisselé à l'exutoire du bassin versant (figure 3-32), alors que ce pourcentage était de 80 % pour 2004.

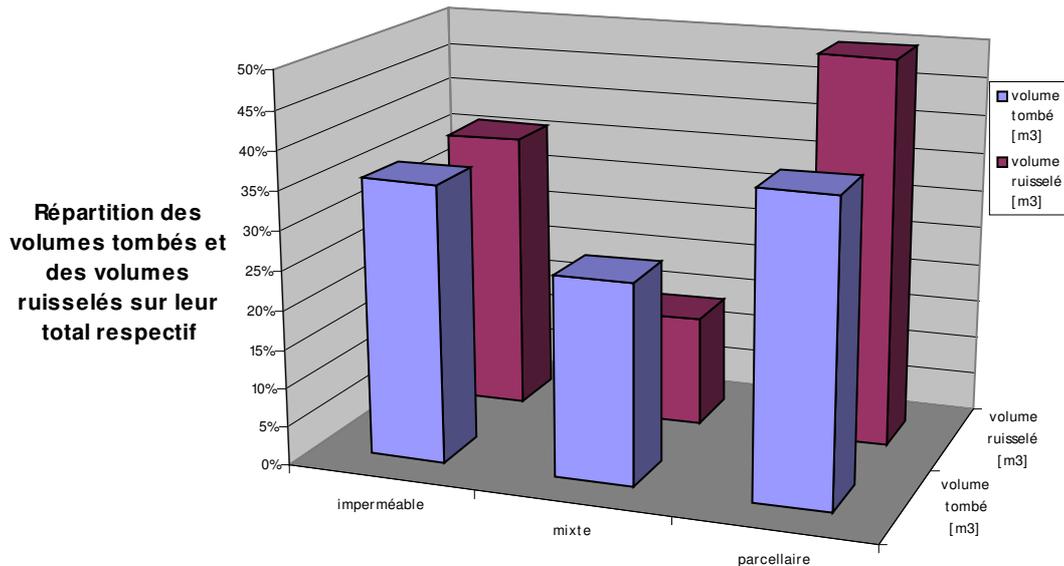


Figure 3-32 : Répartition des volumes tombés et des volumes ruisselés sur leur total respectif selon le type d'événements- année 2003- exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

De la même façon qu'en 2004, les moyennes des caractéristiques intensité maximale à 6 minutes, des volumes des précipitations et des coefficients de ruissellement sont significativement croissantes quand on passe du type imperméable au type mixte puis au type parcellaire (figure 3-33). Il existe environ un facteur 6 entre la moyenne des intensités maximales à 6 minutes pour le type imperméable et la même moyenne pour le type parcellaire. Le facteur est de 7 pour la moyenne des coefficients de ruissellement (de 1 à 7%) et de 3 pour les volumes des précipitations (de 3 à 12 mm).

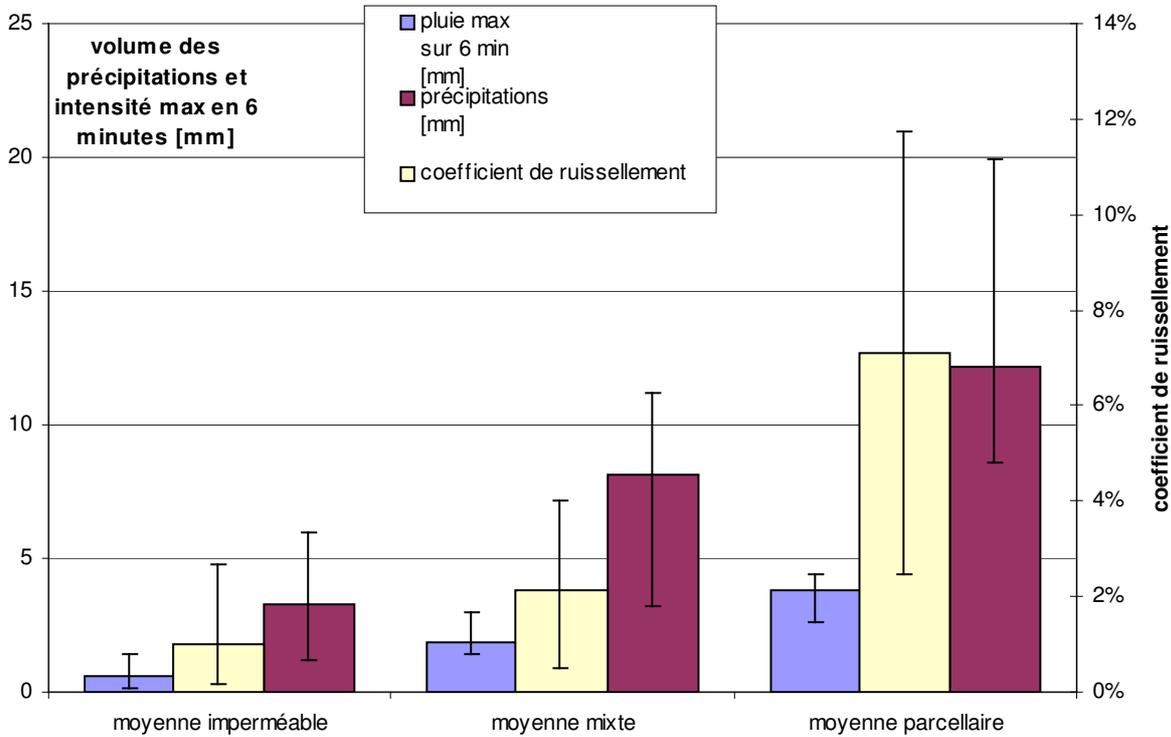


Figure 3-33 : Valeur des moyennes des pluies maximales à 6 minutes, des volumes de précipitation et des coefficients de ruissellement selon le type d'événements - année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)

3.1.4.4. Conclusions

Les surfaces contributives au ruissellement à l'exutoire du bassin versant sont dépendantes des caractéristiques de la pluie (intensité et volume). A partir des détections de ruissellement au niveau des parcelles, nous distinguons, à l'exutoire du bassin versant, les écoulements issus majoritairement des surfaces quasi-imperméables (sans ruissellement de toutes les parcelles du bassin versant), des écoulements issus du ruissellement des surfaces quasi-imperméables et parcellaires. Une loi statistique empirique déterminant les capacités de ruissellement d'un événement à partir de ces caractéristiques (intensité maximale à 6 minutes et volume total) a pu être également calée. Selon cette classification, la répartition annuelle de chaque type d'événements est donnée dans le tableau 3-7. Il apparaît qu'elle est équivalente pour les deux années malgré la sécheresse associée à l'année 2003.

Les valeurs moyennes de chaque type d'événements (tableau 3-7) présentent les mêmes ordres de grandeur en 2003 et 2004 sauf pour les volumes tombés par événement plus faibles en 2003 en raison de la sécheresse et les débits max et les coefficients de ruissellement parcellaires plus élevés en 2003 en raison des surestimation des mesure de débits pour 2 épisodes sur 4. Il apparaît logique que les épisodes ruisselants issus des zones quasi-imperméables avec une surface fixe affichent des caractéristiques assez constantes sur toutes

les années. Les ruissellements issus des parcelles sont probablement plus complexes et doivent être reliés à des surfaces contributives évolutives en fonction d'un certain nombre de paramètres (états de surface, pratique culturale mais aussi durée de la pluie...). Ces hypothèses pourraient être vérifiées en utilisant différents traceurs sur des parcelles spécifiques du bassin.

Sur période restreinte de mesure	type	2003	2004
Nombre d'événements		24	50
% d'événement	parcellaire	16,5	20
	mixte	21	18
	imperméable	62,5	62
Moyenne des intensités max sur 6 minutes [mm]	parcellaire	3,8	3,1
	mixte	1,8	2,1
	imperméable	0,6	0,6
Moyenne des volumes tombés par événement [mm]	parcellaire	12,2	31,5
	mixte	8,2	13,7
	imperméable	3,3	6,5
Débits max [m ³ /h]	parcellaire	213,5	106,8
	mixte	39,6	45,7
	imperméable	7	9,1
Coefficients de ruissellement [%]	parcellaire	7,1	3,1
	mixte	2,1	2
	imperméable	1	1,2

Tableau 3-7 : Bilan des caractéristiques des différents types d'événement à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) sur les deux années de mesure 2003 et 2004.

Il est maintenant possible de distinguer les épisodes issus d'un ruissellement des parcelles. 4 écoulements en 2003 sont majoritairement issus d'un ruissellement parcellaire contre 9 en 2004. La compréhension du fonctionnement de ces épisodes est fondamentale pour pouvoir étudier les transferts de pesticide de la parcelle jusqu'à l'exutoire du bassin versant. Nous utilisons un modèle hydrologique simplifié pour valider le fonctionnement hydrologique supposé du bassin versant.

3.1.5 *Modélisation hydrologique simplifiée du bassin versant*

3.1.5.1. Hypothèses et constitution du modèle

⇒ Hypothèses

Avant de pouvoir étudier le fonctionnement hydrochimique du bassin versant, il est nécessaire de valider des hypothèses sur son fonctionnement hydrologique. Nous avons ainsi créé un modèle hydrologique afin de tester les hypothèses émises.

A partir de l'analyse précédente et de la connaissance du terrain, nous avançons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. le ruissellement de surface contribue majoritairement à l'écoulement à l'exutoire,
2. il existe des événements pour lesquels l'écoulement est issu majoritairement de ruissellement des surfaces quasi-imperméables et d'autres pour lesquels l'écoulement est issu de ruissellement des surfaces quasi-imperméables et des parcelles,
3. sur les parcelles, le ruissellement est majoritairement hortonien,
4. le bassin versant réellement ruisselant peut être structuré en trois sous bassins versants de surfaces différentes, au temps de concentration et temps de transfert différent

(figure 3-34) et donc contribuant à l'hydrogramme à des temps différents (cette hypothèse est suggérée par l'analyse hydro-topographique du bassin versant).

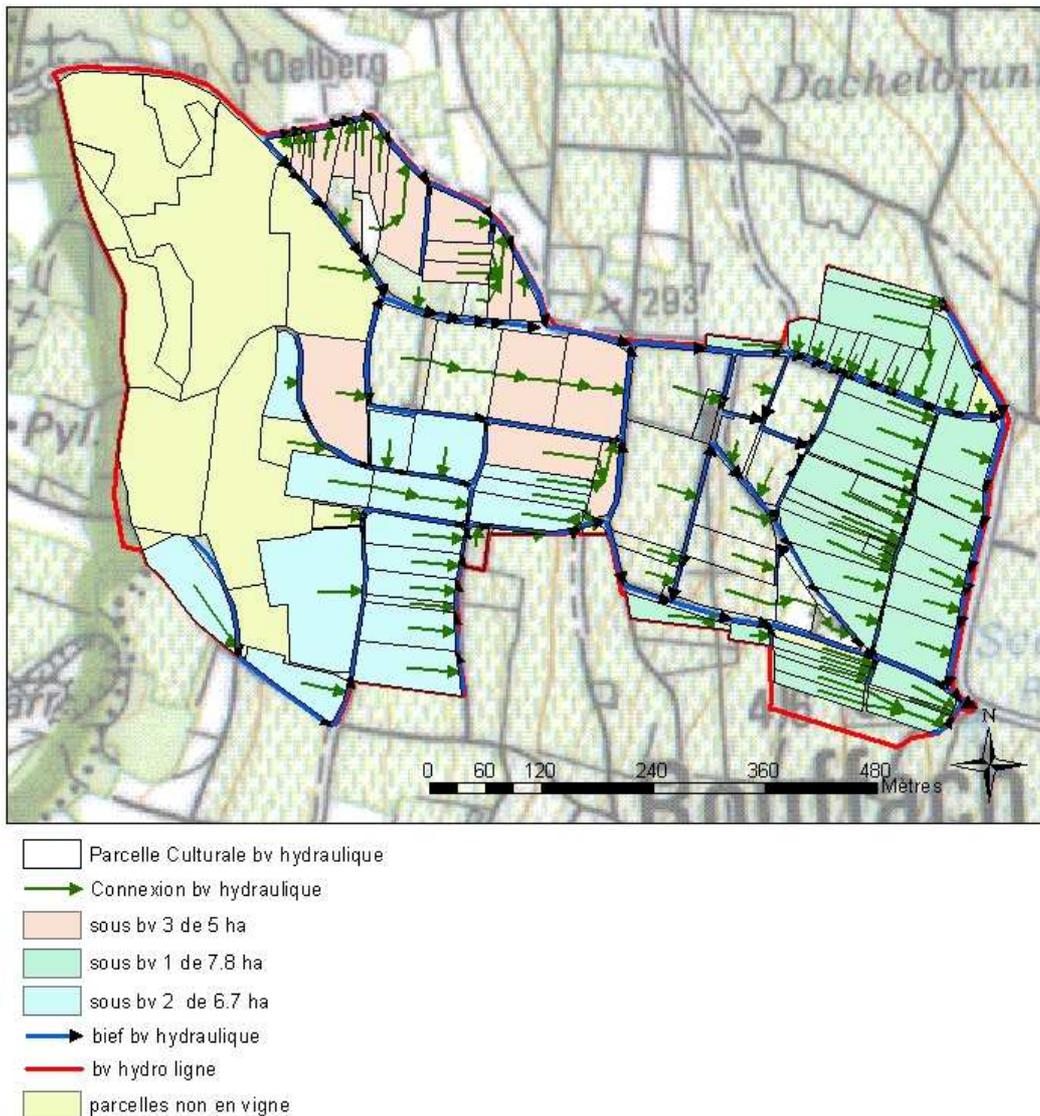


Figure 3-34 : Délimitation des sous bassins versants au sein du bassin versant de Rouffach (68, France) dans un objectif de modélisation simplifiée (les parcelles non colorées sont non contributives aux écoulements à l'exutoire du bassin versant général)

La dernière hypothèse (4) est particulièrement importante d'un point de vue des transferts de pesticide car elle montrerait l'importance de la localisation spatiale des apports dans le fonctionnement hydrochimique du bassin versant. L'objectif est donc de voir si cette conception simplifiée du fonctionnement hydrologique du bassin versant avec des sous bassins versants en parallèle (figure 3-35) pourrait suffire à expliquer les écoulements ruisselants à son exutoire. Ce modèle n'a pas la prétention de vouloir prédire pour l'instant les volumes ruisselés mais plutôt les formes des hydrogrammes et l'occurrence temporelle des pics de débit, afin de confirmer des contributions spatiales différenciées.

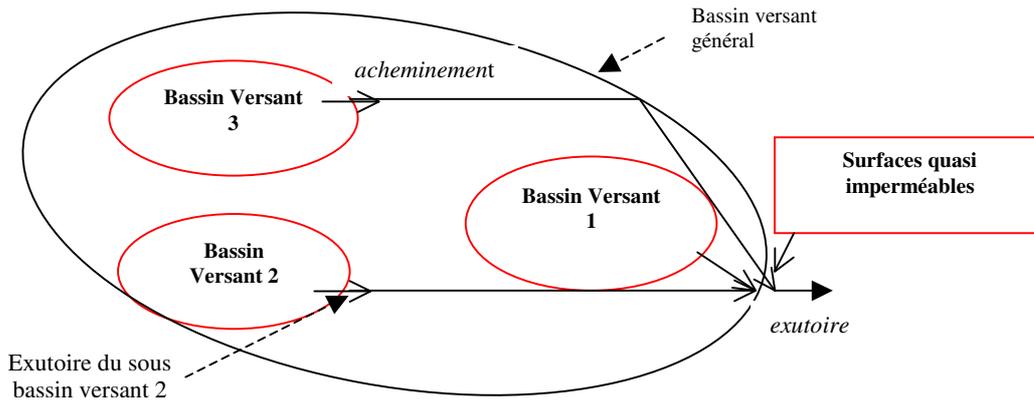


Figure 3-35 : Structure schématique du bassin versant de Rouffach (68, France)

⇒ Modèle de production du ruissellement

Pour chaque sous bassin versant et la surface quasi imperméable, le ruissellement à son exutoire est alors modélisé selon le principe de la figure 3-36.

Par simplification, nous supposons donc que :

- les temps de pluie et de ruissellement sont égaux,
- pour tout t , les débits ruisselés à son exutoire suivent une loi type rationnelle (équation 3-1) :

$$Q(t + t_r) = C \cdot I(t) \quad \text{Équation 3-1}$$

avec $Q(t)$ débit au temps t , $I(t)$ intensité de pluie à 6 minutes au temps t , C « coefficient de production » et t_r temps de réponse du sous bassin versant

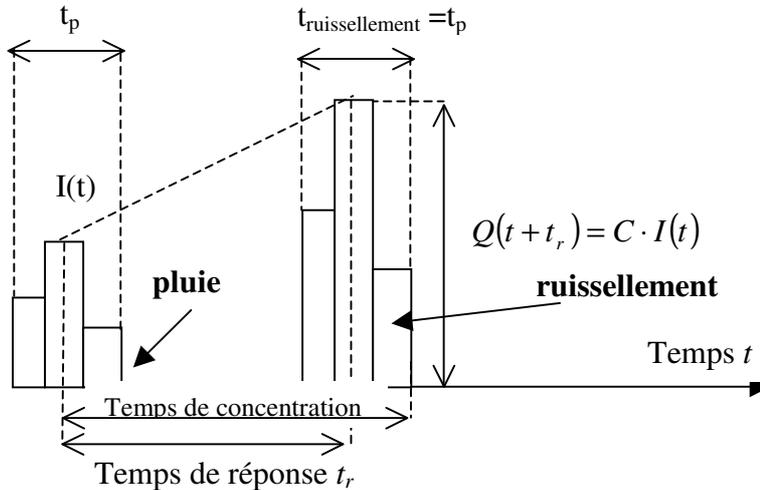


Figure 3-36 : Principe de modélisation du ruissellement à l'exutoire d'un sous bassin versant à partir de données de pluie

⇒ Modèle de transfert

Les voies d'écoulement réalisant les transferts du ruissellement de l'exutoire des sous bassins versants vers l'exutoire du bassin versant sont majoritairement imperméables (en rouge et jaune sur la figure 3-37), nous considérerons qu'il n'y a aucune perte d'eau et atténuation le long du réseau.

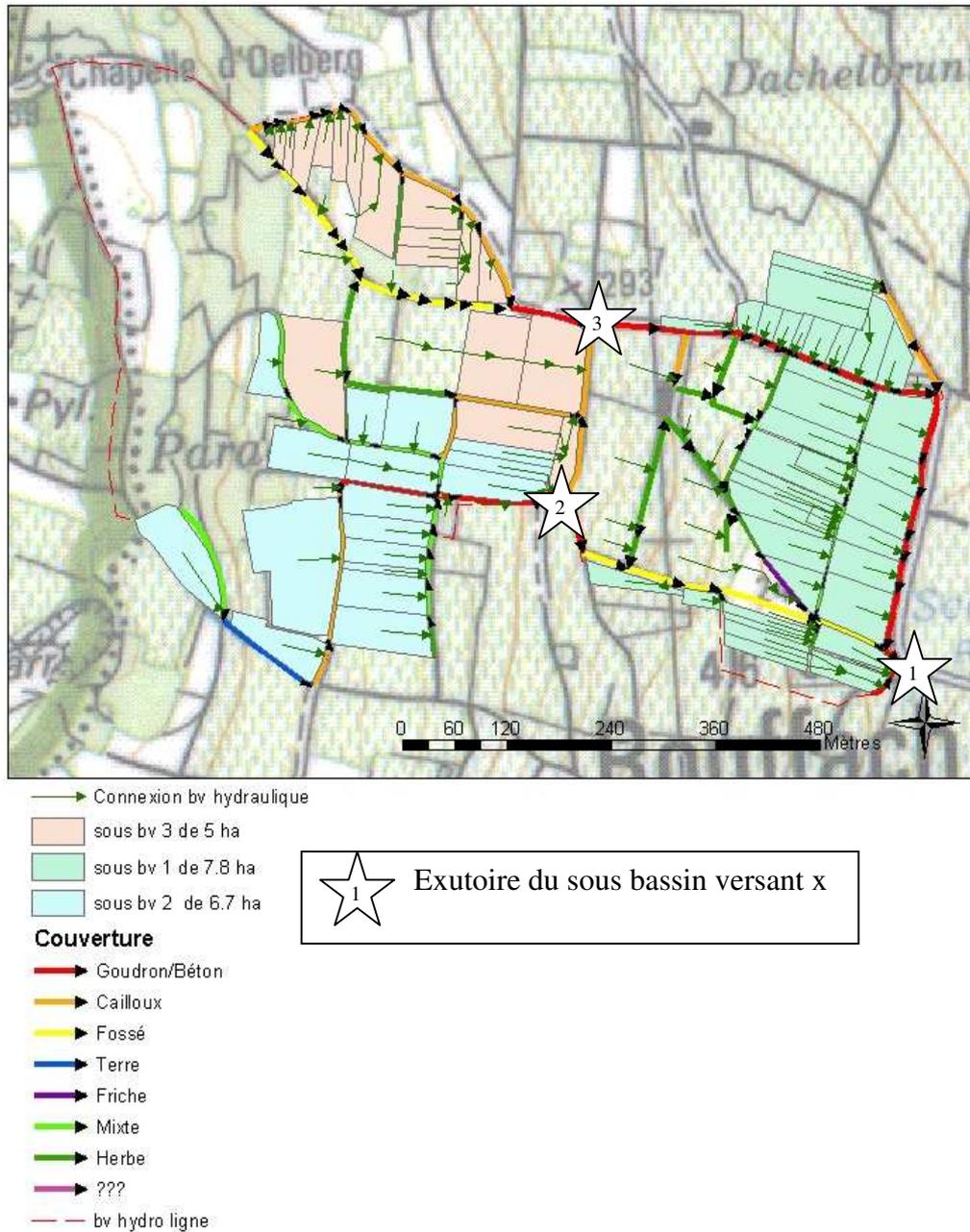


Figure 3-37 : Exutoire des sous bassins versants et type de voies d'écoulement surfaciques sur le bassin de Rouffach (68, France)

⇒ Structure finale du modèle hydrologique

A partir de la figure 3-35, nous avons alors pour le débit à l'exutoire du bassin versant $Q(t)$ (Equation 3-2):

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) + Q_3(t) + Q_{imper}(t) \quad \text{Équation 3-2}$$

avec 1,2,3 numéro des sous bassins versants tels que définis dans la figure 3-34

en considérant l'équation 3-1, il vient (Equation 3-3):

$$Q(t) = C_1 \cdot I(t - t_{r1}) + C_2 \cdot I(t - (t_{r2} + t_2)) + C_3 \cdot I(t - (t_{r3} + t_3)) + C_{imper} \cdot I(t - t_{r.imper})$$

Équation 3-3

avec t_{ix} temps de transfert de l'exutoire du sous bassin versant x vers l'exutoire du bassin versant (t_{i1} et $t_{i.imper}$ sont égaux à 0)

Nous supposons également que les « coefficients de production » C sont fixes pour tous les événements parcelaires, ce qui n'est pas forcément juste même au sein des épisodes parcelaires puisqu'ils dépendent au moins des caractéristiques de la pluie et qu'ils évoluent dans le temps. Les 8 paramètres du modèle sont alors les temps de réponse + temps de transfert (associés dans un seul paramètre T) et les coefficients C de tous les sous bassins versants, l'entrée du modèle se résume au hyétogramme.

Nous utilisons ModelMaker®, environnement de modélisation qui permet de créer, gérer et optimiser ses propres modèles. La structure du modèle créé dans le logiciel (correspondante à l'équation 3-3), est décrite dans la figure 3-38 .

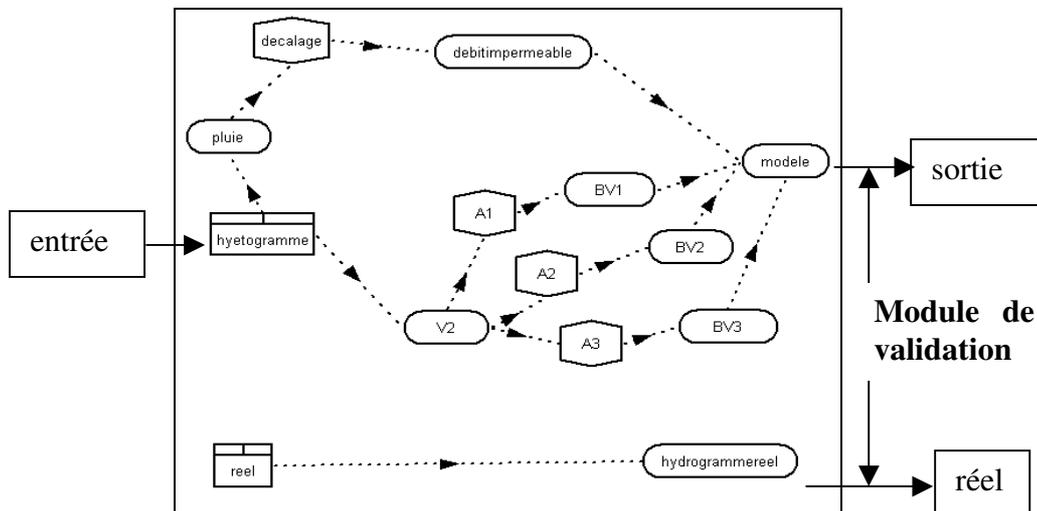


Figure 3-38 : Structure du modèle hydrologique du bassin versant de Rouffach (68, France) dans ModelMaker® ; décalage, A1, A2 et A3 sont les fonctions de transfert avec respectivement, comme paramètres T_{imper} , T_1 , T_2 , T_3 ; « débitimpermeable », BV1, BV2, BV3 sont les fonctions de production du ruissellement avec, respectivement comme paramètres C_{imper} , C_1 , C_2 , C_3 .

3.1.5.2. Simplification du nombre de paramètres et valeurs de validation

A partir des délimitations des sous bassins versants (tableau 3-8), il est possible de connaître un certain nombre de facteurs géographiques qui, en intervenant directement ou indirectement au niveau des paramètres du modèle, nous permettent de limiter le nombre de paramètres à caler et de connaître des ordres de grandeur réalistes.

Ainsi, la formule de production de ruissellement (équation 3-1) a la même forme que la formule rationnelle $Q = C_r \times I \times A$ avec C_r coefficient de ruissellement et A surface. Si nous assimilons notre coefficient de production C à $C_r \times A$ (au changement d'unité près) et que nous considérons que le coefficient de ruissellement C_r est équivalent pour nos trois sous bassins versants, alors les coefficients de production C sont proportionnels à la surface des sous bassins versants. Nous pouvons alors corréler les trois paramètres C_x à un seul paramètre

α ($C_1 = \alpha; C_2 = \alpha \times \frac{A_2}{A_1}; C_3 = \alpha \times \frac{A_3}{A_1}$) qui reste à caler. La valeur de α pourra être validée en calculant C_r et en la comparant avec les valeurs du tableau 3-8.

Notons que le coefficient de ruissellement C_r du compartiment quasi-imperméable est inconnu, le paramètre C_{imper} sera donc à caler. Nous pouvons dire cependant que celui-ci ne dépassera pas 100 %, ce qui implique que C_{imper} ne doit pas dépasser la surface imperméable (environ 14000 m²) $\times C_r$ avec unité équivalente, soit 140. De plus, si l'on calcule la moyenne des rapports débit maximal sur intensité maximale pour les événements imperméables exclusivement, nous obtenons environ 14 pour les deux années. Le coefficient de ruissellement C_r du compartiment quasi-imperméable pourrait être donc du même ordre de grandeur.

La longueur du plus grand thalweg d'un bassin versant joue sur son temps de concentration. A partir d'une formule donnant le temps de concentration en fonction de la longueur du plus grand Thalweg, il est possible d'avoir un ordre de grandeur des temps de concentrations (PASQUET, 2003). Nous avons choisi la formule, couramment utilisée en ingénierie de Turazza (PASQUET, 2003) :

$$t_c = 0,1 \times \frac{(A \times L)^{1/3}}{P^{1/2}}$$

avec t_c temps de concentration du bassin versant [h], A surface [km²], L longueur du plus grand Thalweg [km], P pente [m/m]

Ces valeurs sont, par définition du temps de concentration d'un bassin versant, supérieures aux valeurs des temps de réponse considérés dans le modèle (figure 3-36). Elles donnent cependant des limites hautes à ne pas dépasser.

Finalement, les temps de transfert sont évalués en supposant une vitesse de transfert de l'eau sur les surfaces imperméables de 0,8 m/s (PASQUET, 2003).

Les temps de concentration étant équivalents (tableau 3-8), nous supposons que les temps de réponse le sont aussi. La différence entre les temps de transfert se retrouverait donc dans la différence temporelle des pics des hydrogrammes des différents sous bassins versants.

<u>Sous bassin versant</u>	BV1	BV2	BV3	Surfaces quasi-imperméables (chemin, routes, fossés)
Surface A [ha]	7,8	6,7	5	1,4 (calculé à partir d'une longueur de 5600 m et une largeur type de 2,5 m)
A/A1	1	0,86	0,64	
Longueur du plus long thalweg L [m]	567	499	513	1240
Temps de concentration à partir de la formule de Turazza t_c [min]	5,7	5,2	4,7	-
Longueur voie transfert vers exutoire BV [m]	0	476	727	0
Temps de transfert avec vitesse 0,8 m/s t_t [min]	0	9,9	15,1	
Valeur limites supérieures de $T = t_r + t_t$ [min]	5,7	15	20	?

Tableau 3-8 : Caractéristiques des 4 compartiments du modèle hydrologique du bassin versant de Rouffach (68, France) et conséquence sur les paramètres du modèle.

Pour résumer, 6 paramètres sont donc à caler (α , C_{imper} , T_{imper} , T_1 , T_2 et T_3). Nous venons de calculer des ordres de grandeur des ces paramètres (tableau 3-8).

3.1.5.3. Utilisation du modèle

Nous testons le modèle sur les épisodes parcellaires de 2004. En effet, ce sont les seuls où il existe une contribution des parcelles à l'exutoire. Le calage est effectué sur le premier épisode parcellaire du 11/06/04 (figure 3-39). Sans modification des valeurs calées des paramètres, le modèle est testé pour validation sur les autres épisodes parcellaires de 2004.

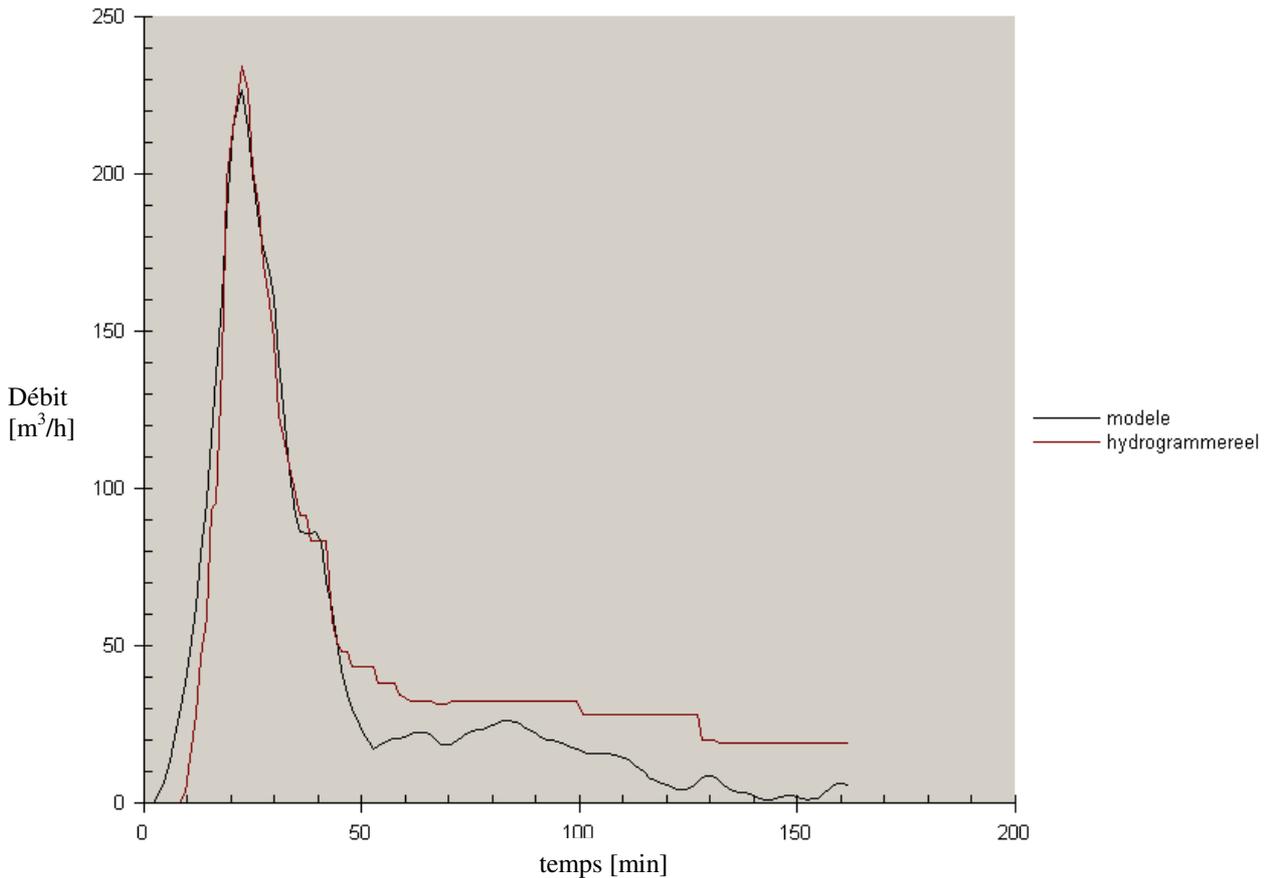


Figure 3-39 : Modélisation de l'épisode ruisselant du 11/06/04 (date de calage) à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

⇒ Paramètres calés et validation

La valeur de α a été calée à 20. Si on considère l'équivalence avec la méthode rationnelle, nous trouvons une valeur de C_r de 2,6 % ($\frac{\alpha}{A_1 \times 10^2} = \frac{20}{7,8 * 100} = 0,026 = 2,6\%$).

Cette valeur est cohérente avec les valeurs moyennes de coefficient de ruissellement des événements parcellaires calculés précédemment (figure 3-7).

La valeur de C_{imper} a été calée à 17. Si on considère l'équivalence avec la méthode rationnelle, nous trouvons une valeur de C_r de 12 % ($\frac{C_{imper}}{A_{imper} \times 10^2} = \frac{17}{1,4 * 100} = 0,12 = 12\%$).

Cette valeur peut apparaître comme faible. Cependant, la surface quasi-imperméable est difficilement appréciable mais elle doit être inférieure à la surface calculée (1,4 ha) qui prend en compte toutes les voies d'écoulement du bassin versant et une largeur moyenne (2,5 m). Le coefficient de ruissellement équivalent peut donc être très supérieur. Par contre, cette valeur calée est du même ordre de grandeur que la moyenne des rapports débit maximal sur intensité maximale pour les événements imperméables (14).

Les paramètres T_{imper} , T_1 , T_2 , T_3 ont été calés respectivement à 2,5 ; 5 ; 11,5 et 22,5 minutes. Ces valeurs restent dans les ordres de grandeur des limites fixées précédemment (tableau 3-8), elles paraissent donc cohérentes.

⇒ Validation du modèle

Dans tous les cas et c'est le point fondamental par rapport à nos objectifs, il semble que notre modèle prévoit bien, pour tous les événements, l'occurrence temporelle des pics de débit (voir par exemple figures 3-39, 3-40 et 3-41).

Il est habituel d'utiliser en modélisation un critère d'adéquation entre le modèle et les mesures réelles. Particulièrement, notre objectif était de retrouver les formes des hydrogrammes réels et de prévoir l'occurrence temporelle des pics de débit, c'est pourquoi un indice d'analogie de forme aurait été adéquat.

Constatant l'absence d'un tel indice, nous utilisons le critère classique de Nash (NASH et SUTCLIFFE, 1970) comme critère de qualité qui permet de comparer l'écart quadratique moyen des débits par rapport à la variance (équation 3-4). Le modèle est d'autant meilleur que le Nash est proche de 100.

$$\text{NASH} = 100 \times \left[\frac{\sum (Q_o - Q_c)^2}{\sum (Q_o - Q_m)^2} \right] \quad \text{Équation 3-4}$$

où Q_m est la moyenne des débits observés Q_o
 Q_c les débits calculés

Les valeurs des critères de Nash pour les épisodes parcelaires de 2004 sont données dans le tableau 3-9.

Episodes parcelaires 2004	11/06/04	05/07/04	08/07/04	21/07/04	22/07/04	10/08/04	24/08/04
Intensité maximale [mm/6min]	5,6	1,8	4,4	3,4	2,6	2,4	2,6
pluie totale [mm]	15,8	18	8,6	7	6,2	13	25,6
Critère de Nash	91	49	72	67	60	50	84

Tableau 3-9 : Critères de Nash des événements parcelaires de 2004 modélisés par le modèle hydrologique simplifié – Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Les meilleurs critères de NASH (91 et 84) sont associés aux deux épisodes (11/06/04 et 24/08/04) avec des quantités de pluie importantes (ce sont également ceux qui possèdent les probabilités d'appartenance les plus fortes à la classe parcelaire dans l'analyse factorielle discriminante de la partie 3.1.5.1).

Les critères pour les autres épisodes parcelaires varient de 49 à 72. Il semble que malgré leur appartenance à la classe parcelaire, les épisodes caractérisés par des intensités maximales et des volumes tombés plus faibles sont moins bien modélisés. Même s'il existe un ruissellement parcelaire, les valeurs des temps de réponse, des coefficients de ruissellement et des surfaces contributives pour ces épisodes doivent être inférieures à celles calées sur les événements plus importants. Ils apparaissent donc possible d'améliorer le modèle en intégrant l'influence des caractéristiques de l'événement pluvieux sur les paramètres C et T .

Ainsi, pour l'épisode du 10/08/04, si nous divisons les quatre paramètres C par 2 (valeur ajustée visuellement) par rapport aux valeurs calées tout en gardant les paramètres T calés constants, le critère de Nash passe de 50 à 82 (voir figure 3-40).

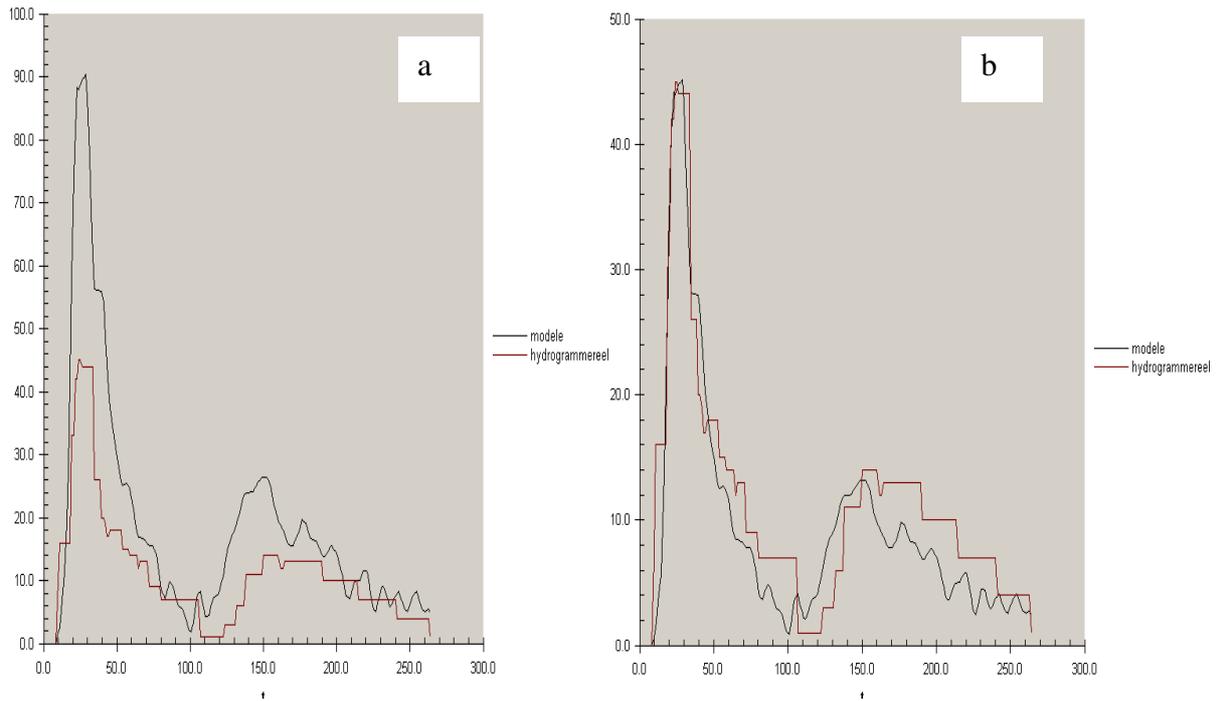


Figure 3-40 : Événement ruisselant du 10/08/04 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach modélisé avec les paramètres calés sur le 11/06/04 (a) et avec les paramètres de production du modèle C calés sur le 11/06/04 divisés par deux (b) - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Dans le cas des pluies complexes et peu intenses (cas par exemple du 05/07/04), le modèle ne donne pas des résultats très satisfaisants (critère de Nash de 49 pour le 05/07/04) même si les niveaux temporels des pics de débit sont correctement modélisés et l'intensité du deuxième pic de débit est correctement prévu (figure 3-41).

Dans ce cas, il apparaît que l'influence des caractéristiques de l'événement pluvieux sur les paramètres du modèle est plus complexe que pour le 10/08/04. En effet, une diminution des coefficients de production C_r permettrait d'ajuster le premier pic de débit mais le second serait alors sous estimé.

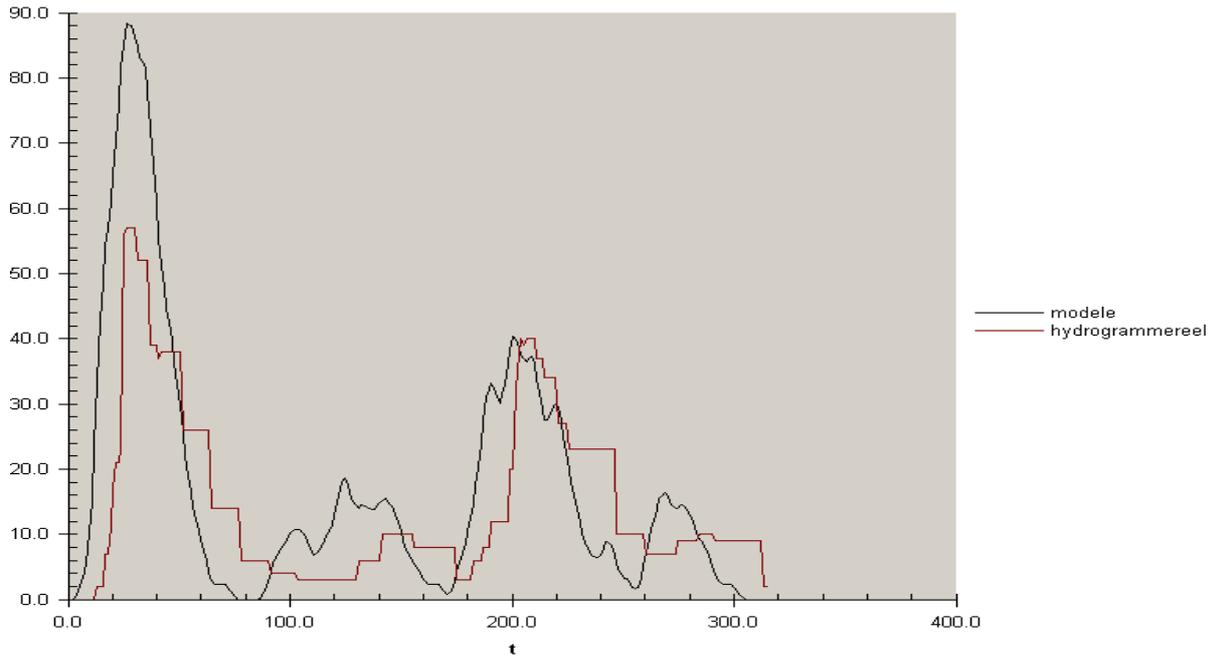


Figure 3-41 : Modélisation de l'événement du 05/07/04 avec le modèle hydrologique simplifié - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

La validation du modèle sur l'année 2003 n'est pas aisée. En effet, il n'existe que 5 événements parcelaires cette année là. Leur valeur de quantité de pluie tombée est faible (tableau 3-10), notamment par rapport à 2004 (tableau 3-9).

Episodes parcelaires 2003	08/05/03	04/06/03	21/07/03	29/08/03	07/09/03
Intensité maximale [mm/6min]	3,8	4,2	4,4	4	2,6
pluie totale [mm]	9,6	8,4	9,2	5,6	20,6
Critère de Nash	-3	-407 !	-697 !	35	87

Tableau 3-10 : Critères de Nash et principales caractéristiques des événements parcelaires de 2003 modélisés par le modèle hydrologique simplifié calé sur le 11/06/04 - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Les problèmes de mesure décrits dans le chapitre 2 §5 rendent les deux épisodes du 04/06/03 et du 21/07/03 difficilement exploitables. Et effectivement le critère de Nash de ces événements est très fortement négatif, ce qui confirme indéniablement une surestimation des mesures du débits.

A l'aide du modèle, il est d'ailleurs possible d'évaluer le facteur de surestimation pour les épisodes du 04/06/03 et 21/07/03. Ainsi en divisant les valeurs de l'hydrogramme mesuré par 3 (biais évalué de l'encombrement du canal Venturi) et en gardant les valeurs des paramètres calées sur le 11/06/04, le critère de Nash est alors de 78 (figure 3-42). Le même facteur de surestimation de trois est retrouvé pour l'épisode du 21/07/03.

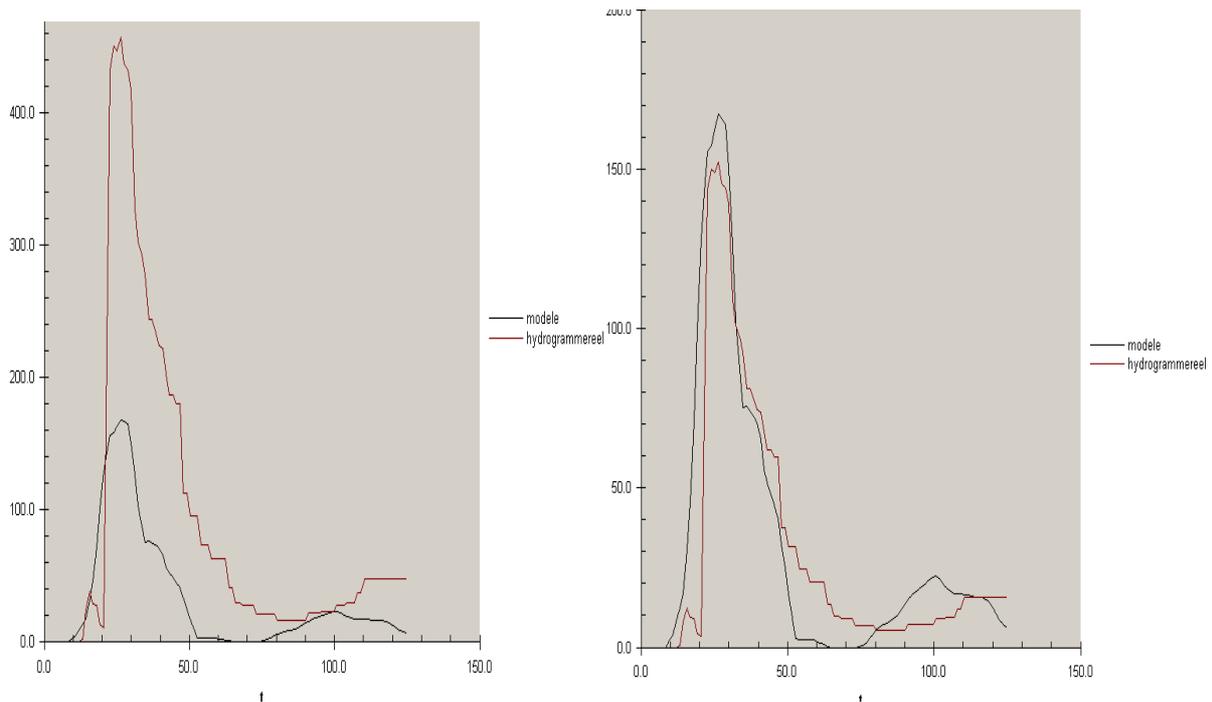


Figure 3-42 : Hydrogramme mesuré et modélisé pour l'événement du 04/06/03 (figure de gauche) et valeurs de l'hydrogramme mesuré divisé par 3 et hydrogramme modélisé pour le même événement - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Pour deux autres événements (08/05/03 et 29/08/03), nous nous retrouvons dans le cas exposé précédemment où les épisodes caractérisés par des intensités maximales et des volumes tombés plus faibles sont moins bien modélisés. Le modèle surestime car il n'intègre pas l'influence des caractéristiques de l'événement pluvieux sur les paramètres C et T . Ainsi, si on effectue la même transformation sur l'épisode du 29/08/03 que pour l'épisode du 10/08/04 (division par deux des paramètres C_r) pour prendre en compte les caractéristiques de pluie plus faibles, le critère de Nash passe de 35 à 75.

L'événement du 08/05/03 est doublement caractérisé par des faibles caractéristiques pluvieuses et des erreurs de mesure avec une récession d'hydrogramme beaucoup trop importante amenant un coefficient de ruissellement de 10 % trop fort pour ce type d'événements.

Par contre, pour le 07/09/03, la modélisation est correcte (critère de Nash de 87). Même si l'intensité des pics de débit n'est pas exactement retrouvée et est surestimée, l'occurrence temporelle de tous les pics est parfaitement reproduite (figure 3-43).

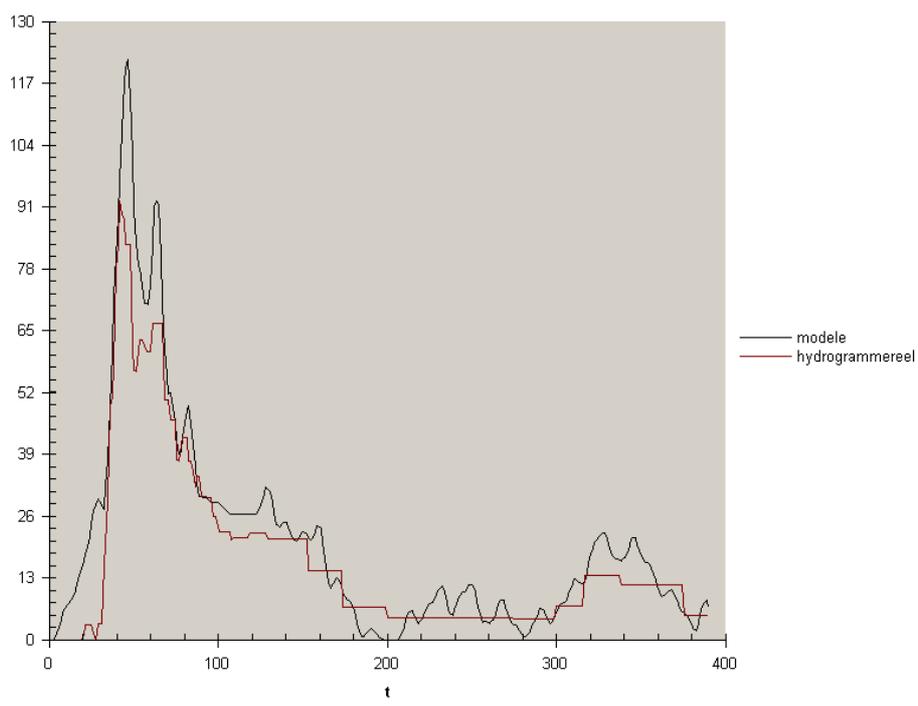


Figure 3-43 : Modélisation de l'événement du 07/09/03 avec le modèle hydrologique simplifié - Exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

3.1.5.4. Conclusion

De façon cohérente par rapport à nos objectifs, il semble que le modèle prévoit parfaitement dans tous les cas l'occurrence temporelle des pics de débit et donc en conséquence l'arrivée du pic de débit de chaque sous bassin versant et les flux de composés associés. Les hypothèses simplificatrices posées paraissent donc cohérentes.

Quant aux volumes modélisés, le modèle donne des résultats très satisfaisants (critère de Nash supérieurs à 70) dans le cas des événements parcellaires avec des intensités et des quantités tombées importantes, qui induisent une contribution de toute la surface du bassin versant. Dans le cas des événements provoquant du ruissellement sur les parcelles, mais dont les facteurs sont trop faibles pour que toute la surface du bassin versant soit contributive, il apparaît nécessaire de rendre les paramètres du modèle dépendant des facteurs caractérisant la pluie (intensité, volume tombé).

D'autres améliorations sont possibles, notamment au niveau de l'étalement des hydrogrammes (les récessions sont mal représentées), de la prise en compte des variations de surface contributives au sein des événements parcellaires... Enfin, il apparaît fondamental de travailler sur d'autres événements d'autres années hydrologiques avec des caractéristiques variées (intensités et volumes) pour pouvoir continuer la validation du modèle.

3.2 Prélèvements

Nous rappelons que l'échantillonnage se fait à volume passé constant, augmentant le nombre d'échantillons lors des pics de débit et donc lors des épisodes types « parcellaires ». L'inconvénient est bien sûr que tous les épisodes ne sont pas échantillonnés mais il est possible que les événements type « imperméables » soient cependant échantillonnés dans le cas d'épisodes successifs.

En 2003, l'échantillonnage a débuté à partir du 19/05/03, les épisodes détectés du 30/04/03 au 19/05/03 inclus n'ont donc pas été échantillonnés (soit 5 événements). Quatre

vingt huit échantillons ont été prélevés sur 14 événements avec de 1 à 24 échantillons par événement (voir figure 3-31 et annexe 8). Un prélèvement (26/05/03) n'est pas situé clairement au sein d'un événement (problème de pompage). Nous constatons que les échantillons les plus nombreux (tableau 3-11) se situent majoritairement sur les épisodes types « parcellaires » tels que définis précédemment (57 échantillons soit 65 % du nombre total d'échantillons) et au niveau des épisodes types « mixtes » (24 échantillons soit 28 % du nombre total d'échantillons). Il existe au moins 8 échantillons pour 5 événements dont 3 sont classés comme parcellaires (04/06/03, 21/07/03 et 07/09/03) et 2 comme mixtes (03/10/03 et 07/10/03). Au sein de ceux-ci, les échantillons sont bien répartis avant, pendant et particulièrement après le (ou les) pics de débit (Cf. annexe 8).

En 2004, l'échantillonnage a débuté dès le début de la période de mesure (01/05/04). 100 échantillons ont été prélevés sur 30 événements avec de 1 à 22 échantillons par événement (voir figure 3-28 et annexe 8). Les échantillons les plus nombreux (tableau 3-11) se situent majoritairement sur les épisodes parcellaires tels que définis précédemment (51 % du nombre total d'échantillons) mais la répartition est plus homogène au niveau des épisodes mixtes (24%) et imperméables (25%). Il existe au moins 6 échantillons pour 5 événements dont 3 sont classés comme parcellaires (11/06/04 (2), 10/08/04 et 24/08/04) et 2 comme mixtes (02/06/04(2) et 11/06/04(1)). Au sein de ceux-ci, les échantillons sont bien répartis avant, pendant et particulièrement après le (ou les) pics de débit (Cf. annexe 8).

Prélèvements par type d'événements [%]	2003	2004
parcellaire	65	51
mixte	27	24
imperméable	8	25

Tableau 3-11 : Répartition des prélèvements à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'épisode ruisselant

L'échantillonnage fin nous permet de nous approcher des valeurs maximales de concentrations lors d'un événement ruisselant (quand le nombre d'échantillons est suffisant) mais nous permet également de disposer de prélèvements sur tous les types d'événement (même imperméable avec de faibles volumes d'eau ruisselé). Cet échantillonnage devrait nous permettre de démontrer s'il existe un lien entre, d'une part, les valeurs de concentrations et de flux et d'autre part, la typologie des événements ruisselants.

3.3 Concentrations en matières actives phytosanitaires en phase dissoute

Toutes les valeurs de concentrations citées dans cette partie n'ont pas été corrigées pour tenir compte du biais (à cause de l'incertitude trop importante sur la quantification de celui-ci).

Dans toute cette partie, nous qualifions par abus de langage de «concentration parcellaire», «concentration mixte» et «concentration imperméable», les concentrations de prélèvements issus d'événement respectivement classé comme parcellaire, mixte et imperméable.

3.3.1 Détection des matières actives

Toutes les molécules sont détectées au moins une fois sur les deux années de suivi (tableau 3-12).

Nombre d'événements avec détection de la matière active par rapport au nombre d'événements ruisselants	2003	2004
Azoxystrobine	64%	62%
Carbendazime	27%	27%
cymoxanil	36%	40%
dimétomorphe	82%	80%
Diuron	91%	100%
Isoxaben	9%	0%
Kresoxim-methyl	9%	20%
Norflurazon	36%	63%
Oryzalin	27%	13%
Penconazole	9%	0%
Pyriméthanil	82%	90%
Simazine	91%	87%
Terbutylazine	100%	100%
Tétraconazole	27%	3%
Thiodicarbe	0%	7%
glyphosate	100%	100%
AMPA	100%	100%
glufosinate	0%	23%

Tableau 3-12 : Nombre d'événements avec détection de la matière active par rapport au nombre d'événements ruisselants – année 2003 et 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Les molécules détectées sur au moins 80 % des événements ruisselants sont le dimétomorphe, le pyriméthanil pour les fongicides ; le diuron, la simazine, la terbuthylazine, le glyphosate et son métabolite principal (l'AMPA).

Les molécules non détectées sont, respectivement, en 2003, le thiodicarbe et le glufosinate-ammonium ; en 2004, l'isoxaben et la penconazole.

Toute la difficulté vient du fait (et c'est valable aussi pour les concentrations) que la non détection ou la détection de ces matières actives peut être expliquée par de nombreux facteurs pouvant se combiner de façon complexe (chapitre §3.3):

- Les quantités ou doses utilisées,
- le type d'apport,
- les caractéristiques des molécule (demi-vie, solubilité, Koc...),
- la localisation temporelle des apports par rapport à l'événement ruisselant,
- la localisation spatiale des apports par rapport à l'exutoire du bassin versant.

Ainsi, par exemple, au niveau des molécules non détectées, moins de 50 g d'isoxaben et de penconazole sont apportés en 2003, le glufosinate-ammonium et le thiodicarbe possèdent des demi-vies au champ faibles (<23 jours); l'isoxaben a une solubilité faible (0,8 mg/L à 25°C) et la penconazole un Koc élevé (log Koc =3).

En 2003, la penconazole, le krésoxym-méthyl et l'isoxaben n'ont été détectés que pendant des épisodes parcellaires. En 2004, l'oryzalin et le thiodicarbe n'ont été décelés que pendant les événements parcellaire et mixte, au contraire la tétraconazole n'a été détectée que pendant un épisode imperméable. Pour toutes les autres molécules, la détection s'est faite sur tous les types d'événements lors des deux années.

La détection des molécules hors épisodes mixtes ou parcellaires n'était pas attendue. Il est possible qu'elle soit due à des résidus relargués d'anciens événements ou à des applications volontaires ou pas sur les aménagements anthropiques quasi imperméables (non fermeture des buses lors de changement de rang, vidange de fond de cuve, fuite, traitement des chemins...).

3.3.2 *Moyennes annuelles*

Nous qualifions, par la suite, la moyenne annuelle des concentrations par événement de « concentration moyennée par événement » (notée \hat{C}). En parallèle, nous utiliserons les concentrations maximales par événement que nous noterons \hat{C} . Les valeurs caractéristiques (moyenne, maximum et minimum) relative à \hat{C} , \hat{C} et au rapport \hat{C}/\hat{C} pour les différentes molécules sont données dans le tableau 3-13 pour 2003 et tableau 3-14 pour 2004.

La moyenne des « concentrations moyennées par événement » pour les différentes molécules atteint la valeur de 9,14 $\mu\text{g/L}$ pour 2003 et 17,6 $\mu\text{g/L}$ pour 2004 mais seuls le glyphosate et l'AMPA possèdent des valeurs supérieures à 1 $\mu\text{g/L}$ pour les deux années. Le dimétomorphe, le diuron, le norflurazon (en 2004), le pyrimethanil, la simazine et la terbuthylazine (en 2003) présentent des moyennes de \hat{C} supérieures à 0,1 $\mu\text{g/L}$. Les valeurs correspondantes pour les molécules restantes ne dépassent pas ce pallier réglementaire. Cependant, pour toutes les molécules (sauf l'isoxaben, la penconazole et la tetraconazole), il existe un événement pour lequel la « concentration moyennée par événement » dépasse 0,1 $\mu\text{g/L}$ sur au moins une des deux années de suivi (elle atteint 64 $\mu\text{g/L}$ dans le cas du glyphosate en 2004).

La moyenne des concentrations maximales par événement pour les différentes molécules atteint 14 $\mu\text{g/L}$ en 2003 et 20,8 $\mu\text{g/L}$ en 2004, mais seuls le diuron, le glyphosate et l'AMPA possèdent des valeurs supérieures à 1 $\mu\text{g/L}$ pour les deux années. L'azoxystrobine (en 2003), le dimétomorphe, le krésoxym-méthyl (en 2004), le norflurazon, l'oryzalin, le pyrimethanil, la terbuthylazine (en 2003) et le thiodicarbe (en 2004) présentent des moyennes de \hat{C} supérieures à 0,1 $\mu\text{g/L}$. Les valeurs correspondantes pour les molécules restantes ne dépassent pas ce pallier réglementaire. Pour toutes les molécules sans exception, il existe au moins un événement sur les deux années avec une concentration maximale dépassant 0,1 $\mu\text{g/L}$ (les valeurs maximales relevées dépassent souvent les quelques $\mu\text{g/L}$ mais atteignent la valeur de 86 $\mu\text{g/L}$ pour le glyphosate en 2003).

Même s'il n'existe pas de chiffre tout à fait comparables dans la bibliographie (il n'existe souvent qu'une seule valeur par événement), les valeurs pour certaines molécules peuvent paraître importantes dans le cas d'un bassin versant. En effet, les concentrations moyennes par événement juste après application peuvent atteindre quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ (ROHDE et al., 1980 ; JAYNES et al., 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MULLER et al., 2002 ; LEU et al., 2004a et 2004b) mais ces valeurs de quelques dizaines de $\mu\text{g/L}$ ne sont vraiment pas fréquentes (WU et al, 1983). Or, dans notre cas, le glyphosate possède une moyenne des concentrations moyennées par événement qui est de cet ordre de grandeur (9 $\mu\text{g/L}$ en 2003 et 18 $\mu\text{g/L}$ en 2004). Le glyphosate présente les concentrations moyennées les plus fortes malgré des caractéristiques hydrochimiques favorables à sa dégradation (forte adsorption et dégradation facilitée). Mais il est apporté en quantité massive (plus de 20 kg par an) sur tout le bassin versant (voir figure 2-17).

Les valeurs des rapports \hat{C}/\hat{C} peuvent être très élevées (jusqu'à 29), ce qui prouverait l'existence de variations fortes au sein des événements, et justifierait de nouveau l'utilisation d'un échantillonnage fin des événements tel que nous l'avons mené.

Il ne semble pas exister de différence claire entre 2003 et 2004 (tableaux 3-13 et 3-14).

	Azoxystrobine			Carbendazim			cymoxanil			Dimétomorphe			Diuron			Isoxaben			Kresoxim methyl		
	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ
moyenne	0,07	0,36	4,79	0,01	0,02	9,35	0,01	0,04	2,60	0,59	0,92	1,31	0,93	1,37	1,27	0,01	0,02	3,36	0,00	0,01	21,00
max	0,67	3,40	9,06	0,13	0,19	21,00	0,08	0,27	3,84	2,82	4,40	1,86	6,88	11,00	1,87	0,08	0,28	3,36	0,01	0,17	21,00
min	0,00	0,00	1,52	0,00	0,00	1,46	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	3,36	0,00	0,00	21,00

	Norflurazon			Oryzalin			Penconazole			Pyriméthanyl			Simazine			Terbutylazine			Tétraconazole			Thiodicarbe		
	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ
moyenne	0,08	0,2	2,66	0,07	0,21	2,65	0,00	0,02	10,35	0,36	0,61	3,08	0,21	0,31	1,28	0,49	0,67	1,25	0,01	0,02	1,52	0,00	0,00	-
max	0,76	1,6	3,64	0,82	2,60	3,76	0,02	0,22	10,35	2,91	5,80	10,00	1,61	2,70	1,87	3,90	5,60	1,89	0,09	0,14	2,00	0,00	0,00	-
min	0,00	0,0	1,71	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	10,35	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,02	0,02	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	-

	glyphosate			AMPA			glufosinate			rapport ampa/gly	
	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	sur Ĉ	Sur Ċ
moyenne	9,14	13,97	1,38	4,30	6,15	1,40	0,00	0,00	-	0,82	0,85
max	38,00	86,00	2,33	11,18	23,00	2,29	0,00	0,00	-	2,00	2,05
min	0,30	0,30	1,00	0,30	0,30	1,00	0,00	0,00	-	0,27	0,27

Tableau 3-13 : Moyenne et valeurs limites pour tous les événements de 2003 des concentrations moyennées (Ĉ), concentrations maximales (Ċ) et du rapport des concentrations (Ċ/Ĉ) des molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

	Azoxystrobine			Carbendazim			cymoxanil			Dimétomorphe			Diuron			Isoxaben			Kresoxim methyl		
	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ
moyenne	0,04	0,06	1,40	0,01	0,02	2,89	0,03	0,04	3,79	0,39	0,59	1,90	0,79	1,25	1,35	0,00	0,00	-	0,05	0,10	1,56
max	0,24	0,36	2,94	0,10	0,18	7,07	0,24	0,34	12,57	2,33	5,70	11,0	7,03	14,0	3,60	0,00	0,00	-	0,85	2,20	2,59
min	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,06	0,06	1,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	1,00

	Norflurazon			Oryzalin			Penconazole			Pyriméthanyl			Simazine			terbutylazine			Tétraconazole			Thiodicarbe		
	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ	Ĉ	Ċ	Ċ/Ĉ
moyenne	0,2	0,26	3,56	0,05	0,18	2,76	0,00	0,00	-	0,28	0,39	1,60	0,28	0,58	1,53	0,08	0,10	1,23	0,00	0,00	1,00	0,01	0,11	1,00
max	4,0	4,00	28,67	1,01	4,40	4,36	0,00	0,00	-	1,10	1,50	6,00	2,48	10,20	6,00	0,17	0,27	2,00	0,08	0,08	1,00	0,28	3,00	1,00
min	0,0	0,00	1,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,03	0,03	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00

	glyphosate			AMPA			glufosinate			rapport ampa/gly	
	\hat{C}	\check{C}	\check{C}/\hat{C}	\hat{C}	\check{C}	\check{C}/\hat{C}	\hat{C}	\check{C}	\check{C}/\hat{C}	sur \hat{C}	Sur \check{C}
moyenne	17,59	20,76	1,22	4,42	6,15	1,29	0,10	0,13	1,95	0,45	0,47
max	64,00	70,00	1,97	19,00	44,00	2,57	0,80	1,30	6,00	2,75	2,75
min	0,400	0,40	1,00	1,00	1,10	1,00	0,00	0,00	1,00	0,07	0,07

Tableau 3-14 : Moyenne et valeurs limites pour tous les événements de 2004 des concentrations moyennées (\hat{C}), concentrations maximales (\check{C}) et du rapport des concentrations (\check{C}/\hat{C}) des molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

3.3.3 *Evolution annuelle*

Pour étudier l'évolution des concentrations à l'échelle de l'année, nous utilisons les concentrations moyennées. Le même travail aurait pu être effectué avec les concentrations maximales par événement, mais les conclusions seraient sensiblement équivalentes, c'est pourquoi nous nous limiterons aux concentrations moyennées par événement.

Nous dissocions l'étude de l'évolution annuelle en fonction des « familles » de pesticide et en fonction des concentrations rencontrées :

- glyphosate, AMPA et glufosinate-ammonium,
- autres herbicides,
- les trois fongicides principaux (azoxystrobine, diméthomorphe, pyriméthanil),
- autres fongicides.

Nous rappelons également que s'il existe 2 événements par jour, nous noterons jour/mois/année (numéro de l'événement), par exemple : 11/06/04 (2) pour le deuxième événement du 11/06/04.

3.3.3.1. **Glyphosate, AMPA et glufosinate-ammonium**

Les concentrations moyennées de glyphosate par événement atteignent fréquemment quelques $\mu\text{g/L}$ et peuvent dépasser $30 \mu\text{g/L}$ (valeur maximale $63 \mu\text{g/L}$).

Pour les deux années (mais surtout pour 2004), il existe 2 pics de concentrations moyennées de plus de $35 \mu\text{g/L}$ qui peuvent s'expliquer par deux périodes d'application de mai-juin et juillet (figures 3-44 et 3-45). Le deuxième pic est beaucoup plus important que le premier (facteur 6,5 en 2003 et 3,2 en 2004) malgré une quantité apportée inférieure lors de la deuxième application (60 % de la première). Nous pouvons penser que la deuxième application s'ajoute au stock disponible. De plus, des événements pluvieux parcellaires et mixtes ont lieu plus près de la deuxième application ce qui amène des concentrations plus élevées dans ce cas (en 2003, les épisodes du 21/07/03 ; en 2004, 20, 21 et 22/07/04).

Dans tous les cas, les concentrations moyennées par événement paraissent élevées par rapport aux valeurs relevées dans la bibliographie à l'exutoire de bassin versant pour d'autres pesticides (ROHDE et al., 1980 ; JAYNES et al., 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MULLER et al., 2002 ; LEU et al., 2004a et b). Il apparaît que, malgré des caractéristiques défavorables au transfert par ruissellement (persistance assez faible et adsorption très forte), l'application généralisée de glyphosate dans le temps et l'espace sur le bassin versant pondère ce facteur et amène à des concentrations très élevées. Il est aussi possible que cette différence entre les concentrations de la bibliographie et les valeurs relevées sur Rouffach soit liée aux méthodes d'échantillonnage distinctes.

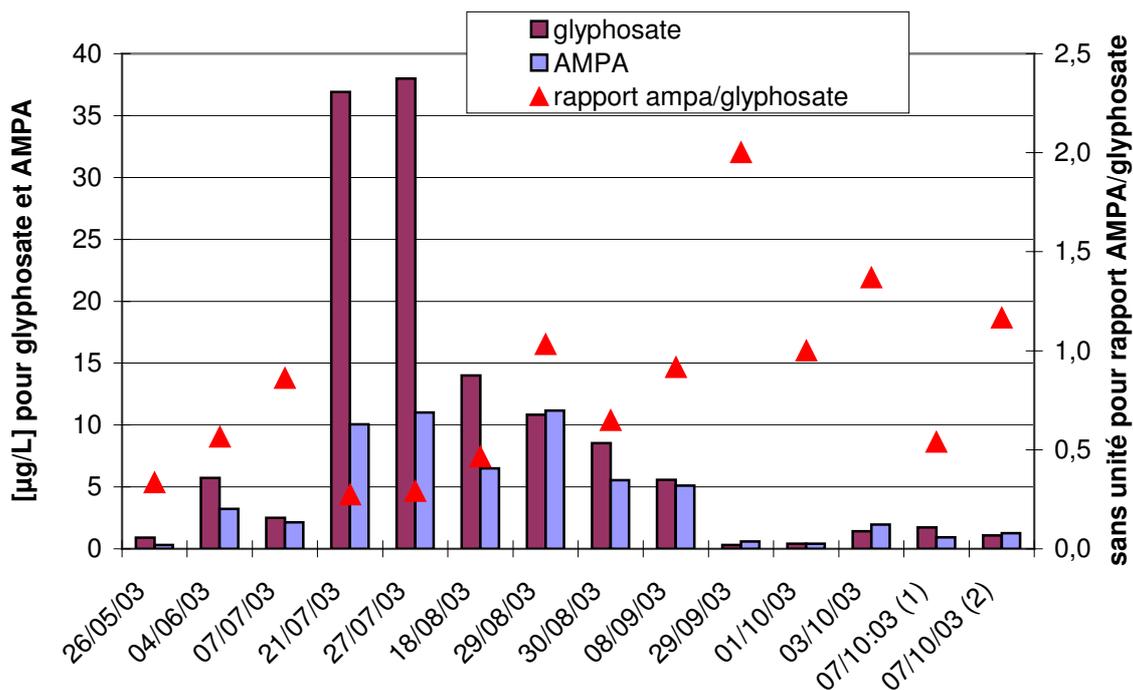


Figure 3-44 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et de l'AMPA en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

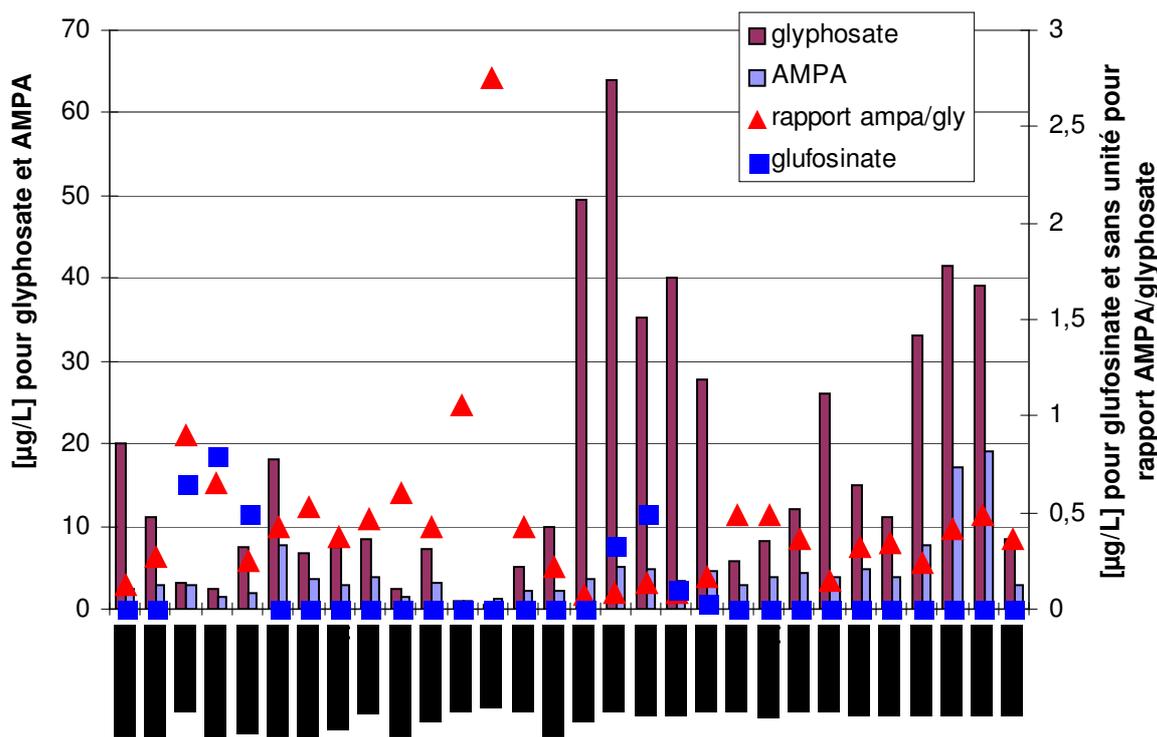


Figure 3-45 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate – ammonium en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Nous remarquons généralement que les concentrations de glyphosate après les pics suivent une décroissance quasi exponentielle en fonction du temps et quelque soit le type d'événements (figure 3-46 et 3-47).

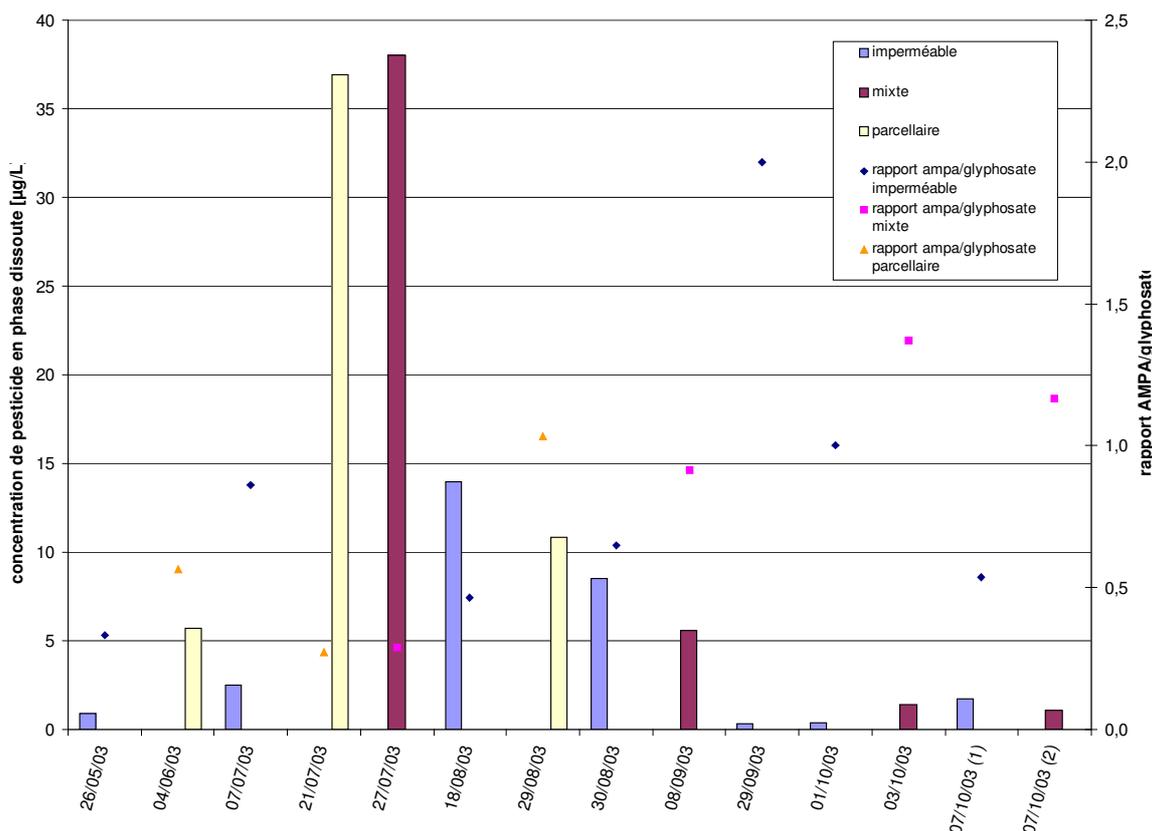


Figure 3-46 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et du rapport AMPA/glyphosate par type d'événement en 2003 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Il semble que d'autres facteurs que le temps puissent jouer et notamment les caractéristiques des événements pluvieux (NG et CLEGG, 1997 ; JAYNES et al., 1999 ; LOUCHARTE, 1999). En effet, les concentrations peuvent remonter fortement plus tardivement dans la saison (figure 3-47). Cependant, il ne semble pas que ces augmentations de concentrations soient forcément associées à des événements parcellaires (cas du 19/08/04 et 26/08/04 sur la figure 3-47). Nous constatons cependant que certaines valeurs élevées de concentration lors d'épisodes imperméables ont lieu successivement à un épisode parcellaire ou mixte (Cf. les accolades sur la figure 3-47 représentant des événements séparés par au maximum 24 h).

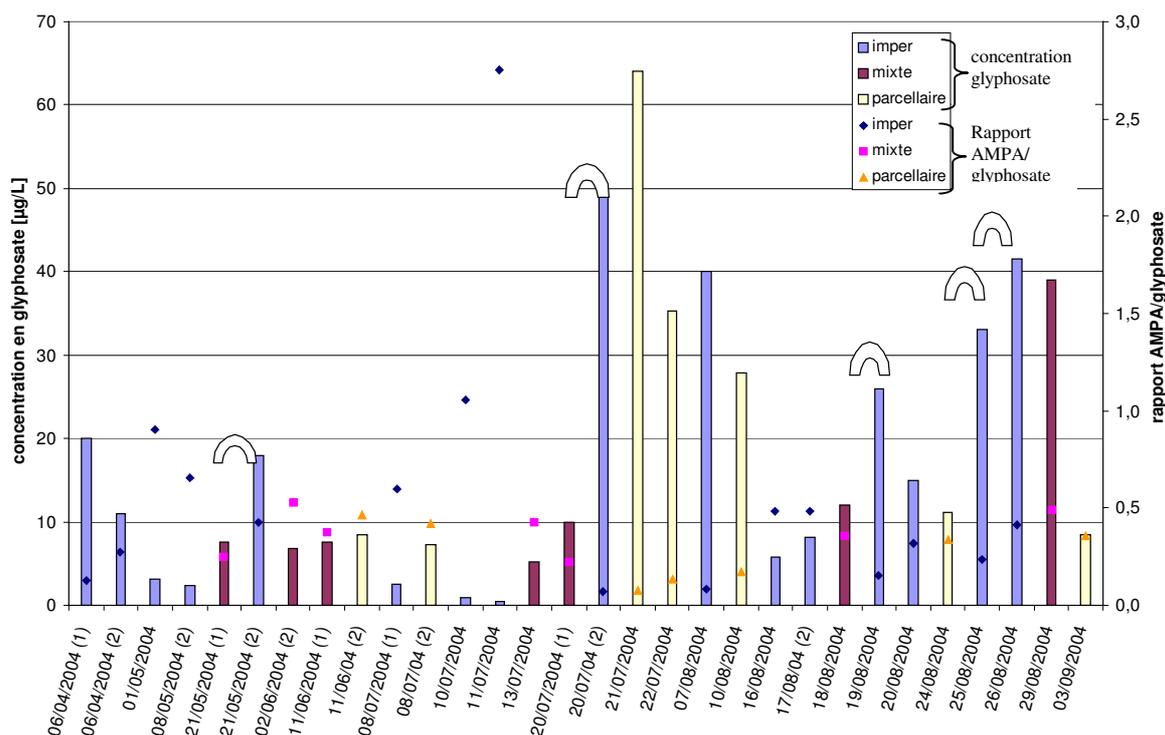


Figure 3-47 : Evolution de la concentration moyennée du glyphosate et du rapport AMPA/glyphosate par type d'événement en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France. (les accolades marquent deux événements successifs)

Cette présence dans le cas des épisodes ruisselants majoritairement sur les zones quasi-imperméables pourrait être issue de résidus provenant de dérive de traitement et/ou de pollution ponctuelle et/ou d'événements précédents. En effet, il n'existerait que peu d'adsorption sur les routes et ce processus serait positivement corrélé avec le K_{oc} et corrélé négativement avec la solubilité (RAMWELL et al., 2002). Les possibilités de sorption seraient cependant augmentées par la présence de sédiments fins et de débris organiques, mais diminueraient avec l'intensité de pluie (RAMWELL et al., 2002). En revanche, la persistance des molécules serait plutôt faible (RAMWELL et al., 2002). Donc, il est possible que les résidus de pesticide présents sur ces zones imperméables soient « remobilisables », pendant un certain temps en fonction de leur persistance, par désorption lors des événements successifs (si leur K_{oc} est assez faible), puis transférés jusqu'à l'exutoire.

Le glyphosate est un cas particulier, la solubilité élevée ferait « contreponds » à la valeur importante du K_{oc} (RAMWELL et al., 2002) et ses capacités d'adsorption sur route seraient alors limitées. Il est alors tout à fait possible que nous détections, lors des épisodes types « imperméables », des résidus de glyphosate issus des ruissellements parcellaires ou mixtes précédents, non dégradés à court terme, le rapport AMPA/glyphosate est en effet faible (attention à long terme HUANG et al., 2004a et b montrent que dès le troisième événement il y a plus d'AMPA que de glyphosate). Cette idée contribuerait à expliquer son occurrence fréquente liée à sa longue disponibilité pour le ruissellement parcellaire combinée à sa persistance sur les zones quasi-imperméables.

Les rapports, métabolite principal sur molécule mère, peuvent être également de bons traceurs de l'origine de l'eau (LEU et al., 2004a et b). Il est ainsi possible de relier des rapports faibles avec des milieux où la dégradation a été limitée (zone imperméable par

exemple) et les rapports élevés avec une eau ayant transité par le sol ou issues d'une zone où la dégradation a pu être conséquente.

L'AMPA montre une présence généralisée durant la période de mesure et des concentrations moyennées fortes (jusqu'à 11 µg/L en 2003 et 19 µg/l en 2004). Les ratios AMPA/glyphosate semblent augmenter dans le temps après les pics de concentrations de glyphosate (figure 3-44 et après le premier pic de 2004 cf. figure 3-45). Comme nous l'avons déjà dits, l'AMPA est plus persistant et moins adsorbé que le glyphosate (tableau 2-10 et HUANG et al., 2004b), sa disponibilité tendrait donc à augmenter par rapport au glyphosate.

Cependant après le deuxième pic de concentration de glyphosate de 2004, le rapport tend plutôt à stagner quel que soit le type d'événements (figure 3-47). La part de glyphosate dégradé ne tendrait pas à augmenter, ce qui pourrait confirmer son origine (zones imperméables) et sa persistance sur celles-ci comme nous l'avons décrit auparavant.

Pour le glufosinate-ammonium en 2004, nous constatons également 2 pics de concentrations comme s'il existait 2 périodes d'applications. Cependant le pic est décalé par rapport à celui des concentrations de glyphosate. Les caractéristiques du glufosinate-ammonium montrent une demi-vie et surtout une capacité d'adsorption beaucoup plus faibles que le glyphosate (tableau 2-10). Les caractéristiques expliquent donc mal les décalages constatés. Il est possible que cet écart soit expliqué par une localisation temporelle et spatiale des apports différente mais il est difficile d'apprécier l'influence de ces facteurs sans connaître tous les apports du glufosinate-ammonium sur le bassin versant.

Les concentrations de glyphosate sont généralement plus fortes en 2004 par rapport à 2003. Cette constatation peut s'expliquer par la quantité appliquée 30 % supérieure en 2004 (sur la surface enquêtée) mais aussi par le fait que le nombre d'événements ruisselants et leurs caractéristiques plus intenses (tableau 3-5) ont permis un ruissellement plus important en 2004. Les concentrations dans le ruissellement sont supérieures en 2004, malgré le volume ruisselé de 2003, 3 fois moins importants qu'en 2004, qui aurait pu induire une dilution inférieure et donc des concentrations plus fortes. En 2004, les parcelles contribuent également plus au ruissellement ce qui induit alors moins de dilution.

Nous constatons également que le rapport AMPA/glyphosate dépasse la valeur 1 en fin d'année 2003 au contraire de 2004. Il semble que le glyphosate soit moins disponible en fin d'année 2003 par rapport à l'AMPA (dégradation accrue durant l'année, adsorption favorisée ?) ou que les événements de la fin de la période de mesure ne présentent plus des caractéristiques suffisantes à son transfert par rapport à l'AMPA.

3.3.3.2. Autres herbicides (diuron, isoxaben, simazine, oryzalin, norflurazon)

Les herbicides du type diuron, isoxaben, simazine, oryzalin, norflurazon ont été appliqués sur le bassin versant de fin avril jusqu'à mi-mai. Les concentrations les plus fortes sont retrouvées juste après les applications (figures 3-48 et 3-49).

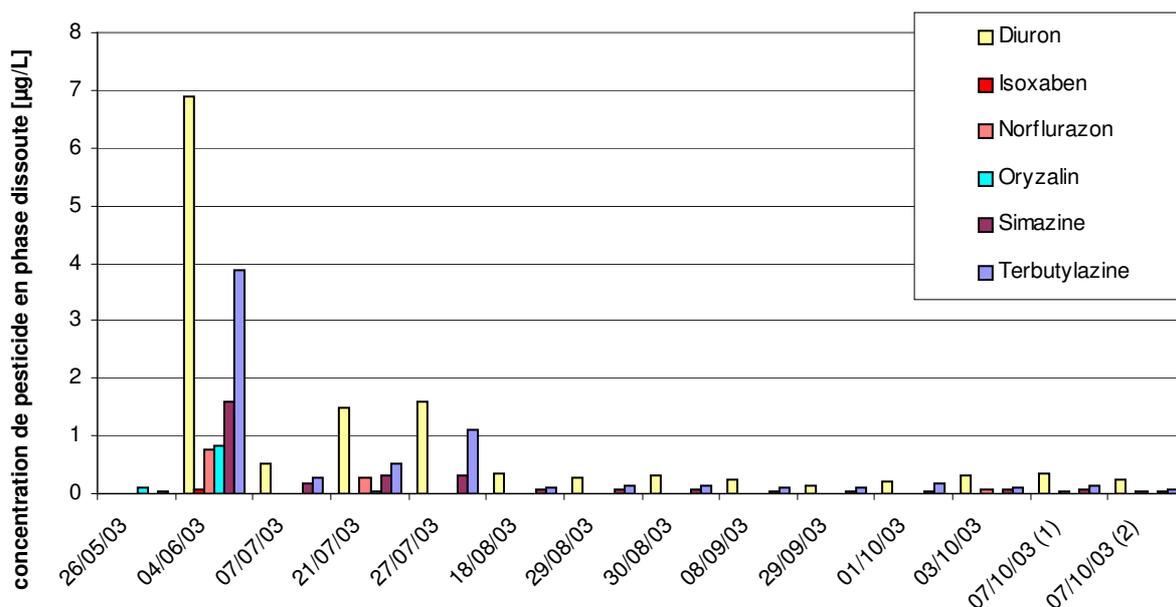


Figure 3-48 : Evolution de la concentration moyennée des herbicides (hors glyphosate et AMPA) en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, Haut-Rhin)

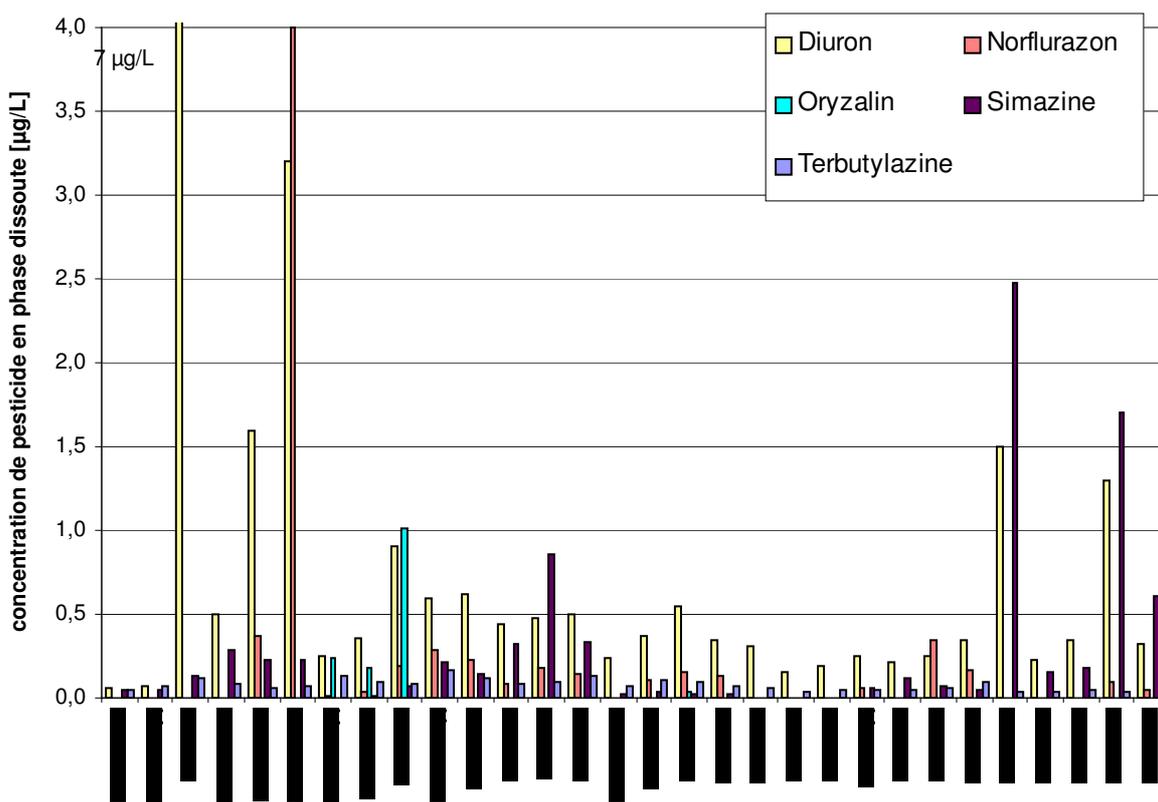


Figure 3-49 : Evolution de la concentration moyennée des herbicides (hors glyphosate et AMPA) en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Il est constaté une présence généralisée du diuron, du norflurazon, de la simazine et de la terbuthylazine sur toute la période de mesure et même avant le premier pic en 2004 (figure 3-48 et 3-49). Ce constat peut être expliqué par la demi-vie de ces produits qui peut être importante, qui, additionnée à des capacités d'adsorption élevées pourrait également favoriser

la formation de résidus disponibles sur le long terme, et même les années suivantes (LOUCHART, 1999). Ainsi, la simazine est toujours retrouvée 7 mois après application (WILLIAMS et al., 1991). WAUCHOPE (1978) donne des valeurs de DT90 de 10 mois pour le diuron, 12 mois pour la simazine et 6 mois pour la terbuthylazine. La trifluraline a été détectée par ROHDE et al. (1980) dans les couches superficielles du sol avant les applications de l'année suivante.

Il faut noter que leur présence est généralisée dans le temps, alors que les quantités appliquées de ces produits sont probablement faibles (en 2003, respectivement sur la surface enquêtée, 69 et 245 g pour la simazine et le diuron ; en 2004, respectivement 142 et 342 g pour la simazine et le diuron ; aucune application de terbuthylazine n'est déclarée en 2003 et 2004).

La détection de l'isoxaben et de l'oryzalin est plus ponctuelle dans le temps après leur application. Elle est généralement reliée à des événements importants. Pour l'isoxaben, cette observation pourrait être due à la faible quantité apportée (36 g en 2003 et non déclaré en 2004) sachant que les caractéristiques paraissent équivalentes aux autres herbicides. La détection de l'oryzalin est plus tardive que pour les autres herbicides alors que son application est mi avril. Il est possible que plus que la quantité appliquée (respectivement 1410 et 2533 g en 2003 et 2004), l'adsorption qui peut être forte (valeur maximale relevée dans la bibliographie du log K_{oc} égale à 3,4) pourrait jouer un rôle dans ce décalage et cette détection limitée.

Les concentration moyennées sont généralement inférieures à 1 $\mu\text{g/L}$ pour le diuron et 0,5 $\mu\text{g/L}$ pour les autres molécules, mais peuvent atteindre des valeurs de plusieurs $\mu\text{g/L}$ lors des premiers événements après application (jusqu'à 7 $\mu\text{g/L}$ pour les deux années dans le cas du diuron). Ces valeurs sont cohérentes avec la bibliographie. Elles pourraient cependant paraître comme élevées au vue des quantités utilisées, mais il n'est pas nouveau que les herbicides de prélevée du type diuron, simazine et terbuthylazine soient facilement transférables par le ruissellement (WAUCHOPE, 1978).

Les concentrations en fonction du temps décroissent de façon quasi-exponentielle en 2003, mais en 2004 l'évolution est plus complexe avec une phase de décroissance quasi-exponentielle, puis des augmentations des concentrations pour le diuron et la simazine jusqu'à plus de 1 $\mu\text{g/L}$ lors d'événements pluvieux tardifs (figure 3-49). Dans le cas de la simazine, la concentration est plus forte qu'après application (jusqu'à 2,5 $\mu\text{g/L}$). Sur la figure 3-50, nous pouvons constater que cette augmentation des concentrations peut être associée avec des événements parcellaires ou mixtes (24/08/04 et 29/08/04). Cette observation serait donc liée à la disponibilité des molécules et leur mobilisation lors d'événements majeurs (LOUCHART, 1999). Ainsi, la simazine qui présente une demi-vie plus faible que le diuron, possède des capacités d'adsorption plus faible, ce qui pourrait faciliter sa mobilité à long terme et particulièrement lors des épisodes intenses.

Nous ne constatons pas, comme pour le glyphosate, d'augmentation des concentrations lors des épisodes imperméables mais les molécules sont présentes. Cependant, RAMWELL et al. (2002) ont confirmé que le diuron était peu adsorbé sur les surfaces imperméables. Il est donc possible que, comme pour le glyphosate, des résidus d'événements précédents soient disponibles sur les zones quasi-imperméables et soient transférés jusqu'à l'exutoire pendant les événements tardifs. Les concentrations seront beaucoup plus faibles vu que les quantités disponibles aux parcelles et les concentrations des ruissellements parcellaires sont beaucoup plus faibles pour ces même événements (application fin avril jusqu'à mai).

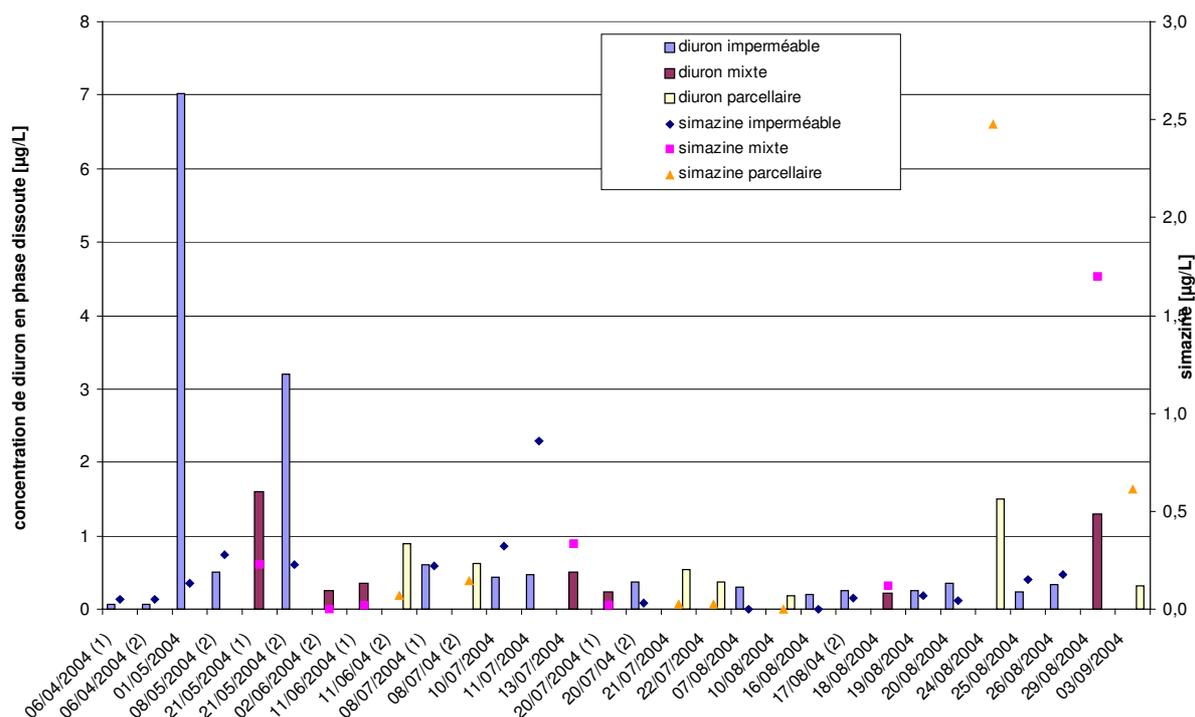


Figure 3-50 : concentrations en diuron et simazine en fonction du type d'événements ruisselants à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Année 2004

3.3.3.3. Principaux fongicides (azoxystrobine, diméthomorphe, pyriméthanyl)

La présence des 3 principaux fongicides (Azoxystrobine, Diméthomorphe et Pyriméthanyl) est assez généralisée (figures 3-51 et 3-52). Les pics de concentration (juillet) sont cohérents avec la localisation temporelle des apports sur le bassin versant (azoxystrobine fin juin, diméthomorphe mi juin et pyriméthanyl de mi à fin juin) sauf pour le diméthomorphe en 2003 présent à des concentrations significatives le 04/06/03 (figures 3-51 et 3-52).

En 2004, le pyriméthanyl est détecté avant application et sa concentration montre une valeur assez forte lors du dernier événement mesuré de 2004 classé comme épisode mixte (0,55 µg/L). Il est donc possible que cette molécule produise des résidus plus disponibles que les deux autres (ce qui est possible vu la demi-vie un peu plus longue entre 27 et 82 jours).

Le diméthomorphe présente également une disponibilité importante. Il est en effet détecté tout au long de la période de mesure, sauf avant application. Au contraire l'azoxystrobine est moins fréquemment détectée et les concentrations sont plus faibles. La différence entre ces trois molécules pourraient s'expliquer simplement par les quantités apportées (respectivement pour l'azoxystrobine, le diméthomorphe et le pyriméthanyl, en 2003 : 313, 650 et 2699 g ; en 2004, 256, 218 et 2380 g) et la persistance de l'azoxystrobine plus faible que les deux autres molécules (respectivement, 3 à 39 ; 14 à 50 ; 27 à 82).

Il n'existe pas de décroissance quasi-exponentielle avec le temps après les pics de concentration (les applications sont aussi plus réparties). Les concentrations sont fortes pendant le mois de juillet et sont inférieures à 0,5µg/L sur les autres épisodes. La période de disponibilité de ces molécules serait limitée. Lors de cette période, les événements majeurs pourraient mobiliser les molécules et induire des concentrations plus élevées.

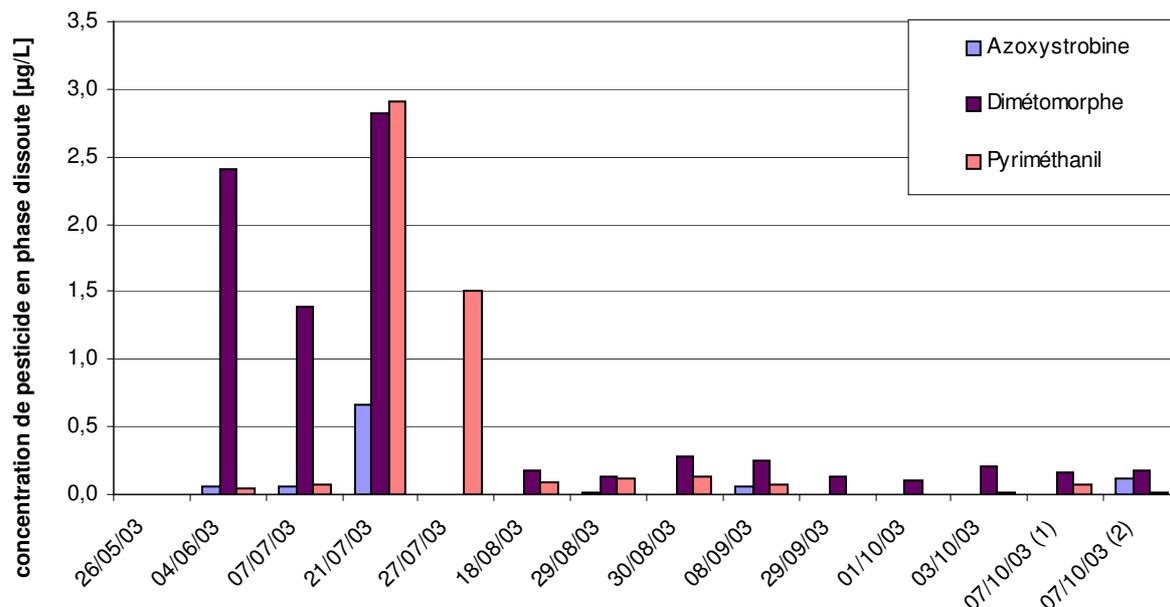


Figure 3-51 : Evolution de la concentration moyennée des 3 fongicides principaux (Azoxystrobine, Diméthomorphe et Pyriméthanil) en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, Rouffach)

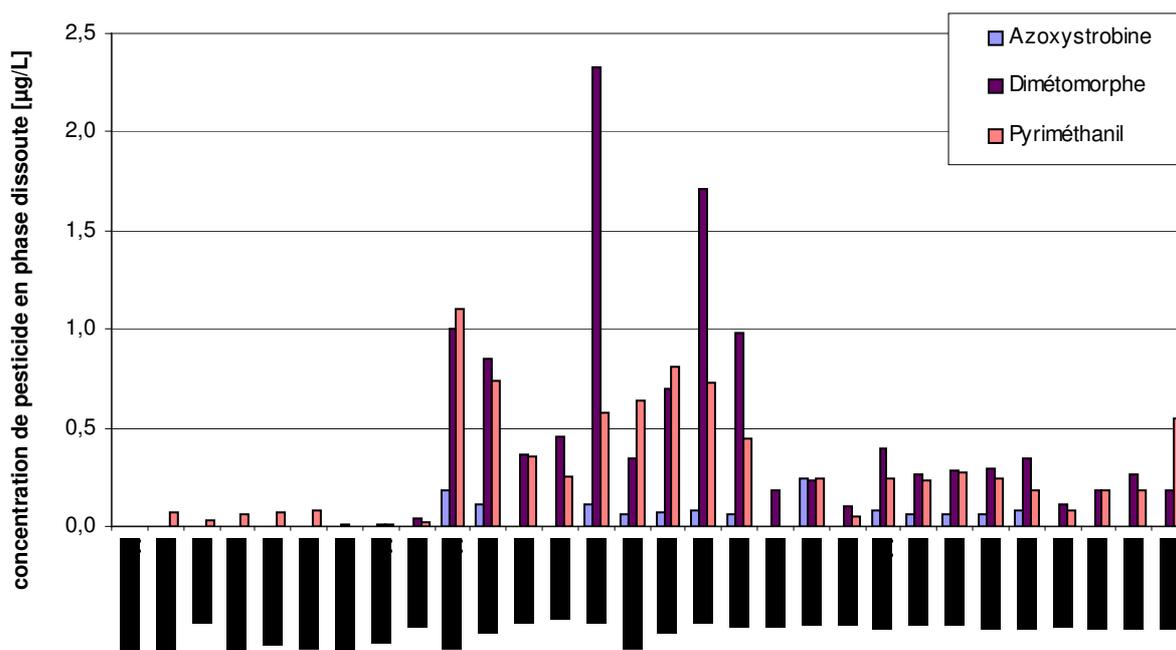


Figure 3-52 : Evolution de la concentration moyennée des 3 fongicides principaux (Azoxystrobine, Diméthomorphe et Pyriméthanil) en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Ces trois fongicides présentent des concentrations significatives sur de longues périodes (concentrations moyennées par événement jusqu'à 2,8 µg/L). A un ordre de grandeur près, nous pourrions presque dire que leur comportement environnemental se rapproche de celui des herbicides précédents. Il nous manque des références bibliographiques pour pouvoir cependant comparer et critiquer ce constat.

3.3.3.4. Autres fongicides (carbendazim, cymoxanil, krésoxym-méthyl, penconazole, tétraconazole et thiodicarbe)

La détection des autres fongicides est beaucoup plus sporadique (figures 3-53 et 3-54). L'application du krésoxym-méthyl se situe en juin, celle de la penconazole début juillet en 2003, et celle de la tétraconazole entre mi juin et début juillet. Les applications de la cymoxanil et du thiodicarbe s'étendent de juin à août. Nous ne connaissons pas les dates d'apport de la carbendazim.

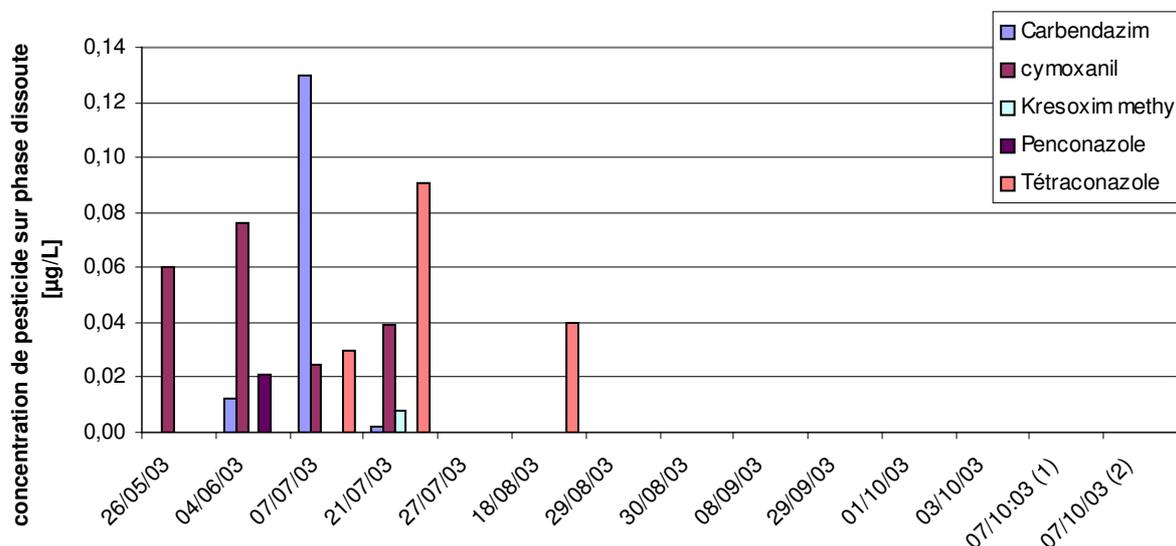


Figure 3-53 : Evolution de la concentration moyennée des autres fongicides en 2003 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

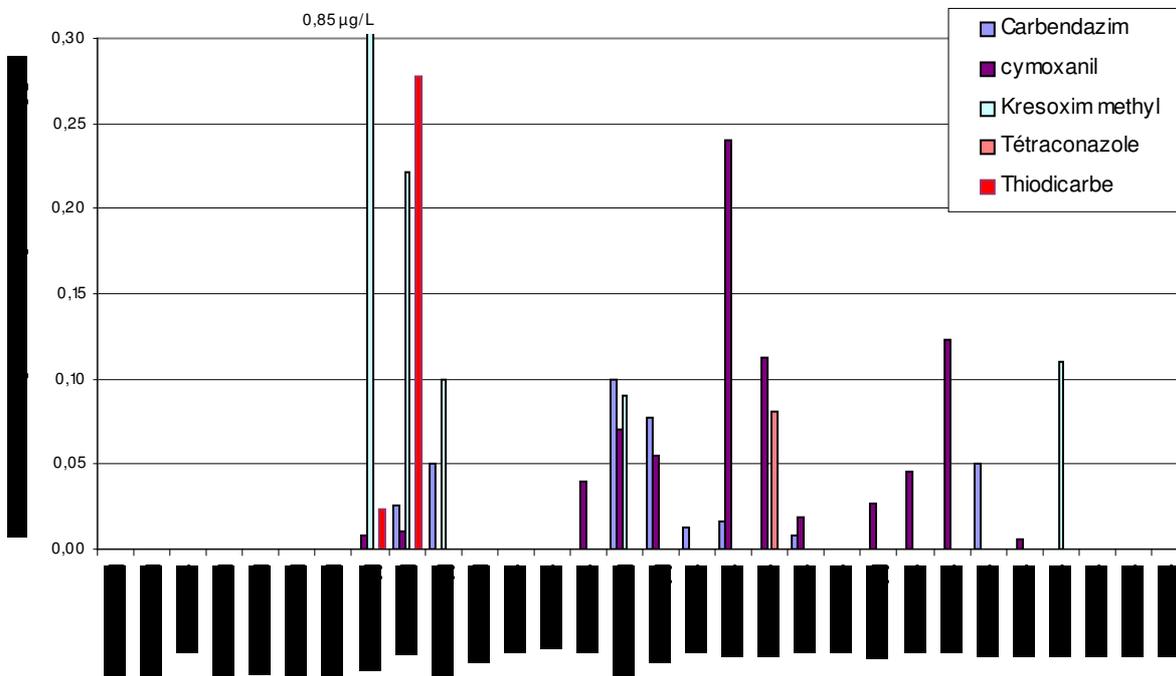


Figure 3-54 : Evolution de la concentration moyennée des autres fongicides et thiodicarbe en 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Les détections peuvent être reliées aux dates d'application quand elles sont bien identifiées. Elles ne sont pas forcément seulement associées à des événements ruisselants

parcellaires ou mixtes, mais en général les concentrations les plus fortes sont reliées à ce type d'événements ou à des épisodes imperméables qui succèdent, sur moins de 24 h, à des événements parcellaires ou mixtes (exemple en 2004 avec la cymoxanil sur la figure 3-55).

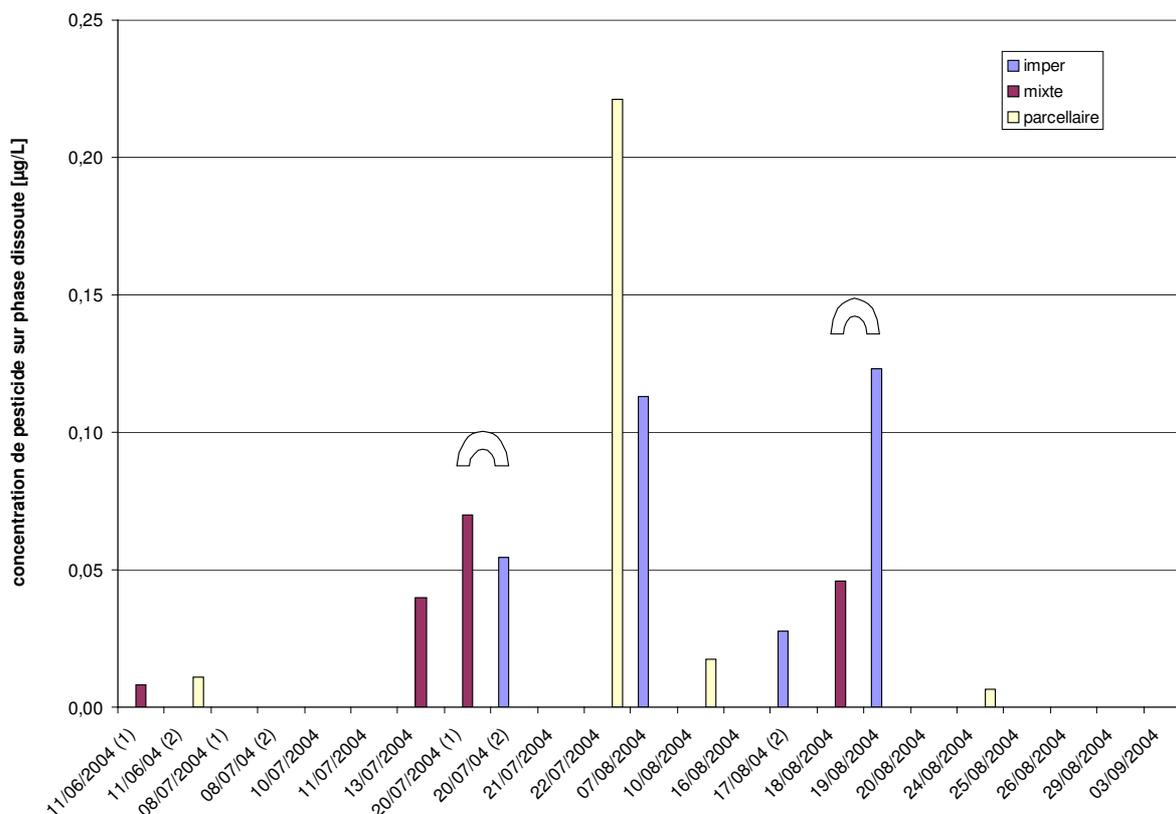


Figure 3-55 : Evolution de la concentration moyennée de la cymoxanil par type d'événement en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France (les accolades marquent deux événements successifs)

Les concentrations moyennées sont généralement inférieures à 0,25 µg/L (sauf pour le krésoxym-méthyl en 2004 avec 0,85 µg/L). D'un point de vue général, nous pouvons dire que ces valeurs nous paraissent cohérentes pour des fongicides par rapport aux herbicides mais les références sont très limitées pour pouvoir évaluer la situation du bassin versant de Rouffach par rapport à d'autres bassins versants.

Les applications de la cymoxanil sont étendues dans le temps et l'espace mais les doses sont très faibles. Sa détection reste assez généralisée dans le temps (de mai à août), les concentrations restent assez faibles probablement à cause d'une persistance faible (moins de 14 jours) et ce malgré une capacité d'adsorption faible.

Les applications du krésoxym-méthyl sont assez étendues dans l'espace mais bien localisées dans le temps. Les caractéristiques de DT50 et Koc sont plus fortes que la cymoxanil. Cependant, il semble que ça ne suffit pas pour rendre la molécule plus disponible sur une longue période. Il est cependant constaté une détection tardive (25/08/04) liée à un événement imperméable non expliqué.

Pour la tetraconazole et la penconazole, les applications sont très limitées dans le temps (mi juin et début juillet) et l'espace (respectivement 8 et 2 parcelles en 2003 ; 3 parcelles et non déclaré en 2004), les quantités totales appliquées sont d'ailleurs très faibles (respectivement application sur le bassin versant de 47 et 49 g en 2003 ; 58 g et non déclaré en 2004). Ce facteur lié aux quantités appliquées a probablement plus de poids que les

caractéristiques favorables à une disponibilité sur une longue durée (persistance et adsorption forte).

Le thiodicarbe n'est détecté qu'en 2004. Sa très faible persistance et faible adsorption font que cette molécule n'est détectée que ponctuellement, lors des événements parcellaires ou mixtes proches de son application.

3.3.3.5. Comparaison inter-matière actives

Il apparaît difficile de comparer les valeurs de concentrations, car les applications de chaque molécule diffèrent dans le temps et l'espace. Il peut exister en outre de multiples applications (permettant de renouveler le stock), c'est pourquoi il est intéressant de comparer les pourcentages de flux exportés du bassin versant par rapport aux quantités appliquées.

Nous étudions les rapports des concentrations de deux molécules (cymoxanil et glyphosate) apportées sur tout le bassin versant pour comparer leur comportement. Cette comparaison sera assez limitée car les molécules ne sont pas forcément appliquées en même temps.

L'évolution du rapport est décrit dans les figures 3-56 pour 2003 et 3-57 pour 2004.

En 2003, nous constatons une décroissance quasi exponentielle du rapport, ce qui pourrait indiquer une décroissance de la disponibilité du glyphosate plus faible que celle de la cymoxanil ou une décroissance exponentielle de celle de la cymoxanil par rapport à une disponibilité constante du glyphosate. Néanmoins, il n'existe que 4 valeurs à analyser.

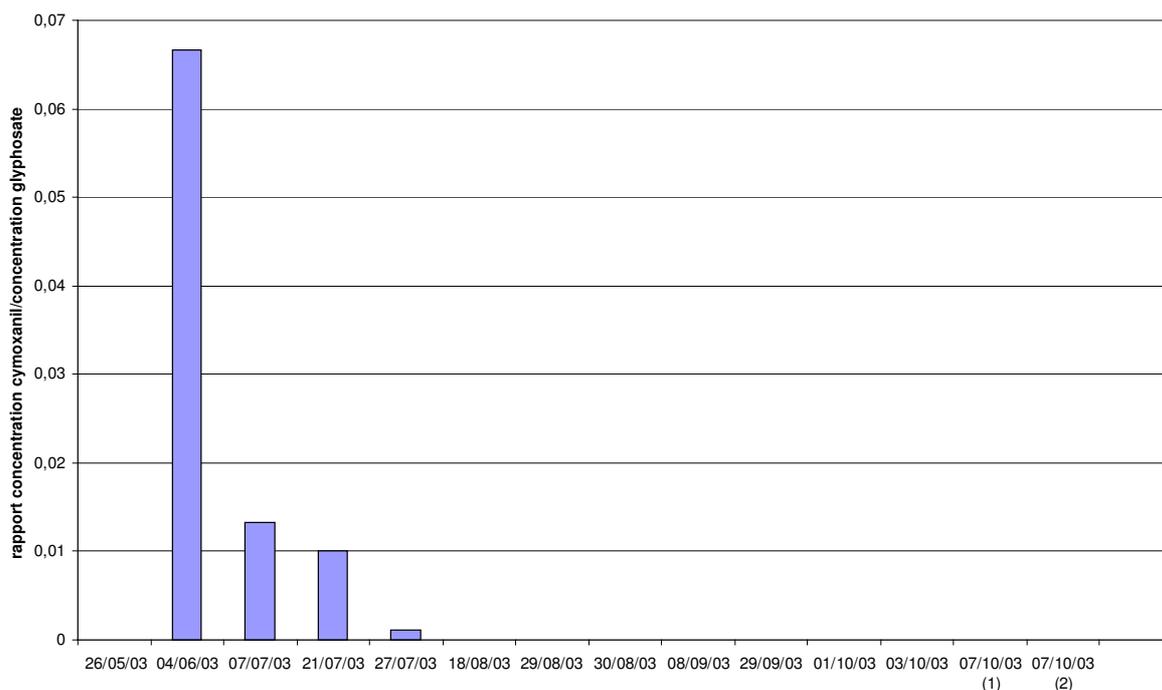


Figure 3-56 : Rapport concentration en cymoxanil/concentration en glyphosate en 2003 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

En 2004, il existe une double décroissance quasi exponentielle du rapport, précédée de rapports très faibles dus au décalage des apports (glyphosate avril et cymoxanil à partir de fin mai) et suivie d'une remontée du rapport (figure 3-57).

Le type d'évolution est semblable à 2003. A la vue des caractéristiques des deux molécules, il apparaît que la cymoxanil pourrait être plus mobile et moins persistante que le glyphosate ; sa disponibilité pour le ruissellement pourrait donc décroître beaucoup plus

rapidement que pour le glyphosate et une évolution du rapport du type décroissance exponentielle pourrait être alors cohérente.

L'augmentation du rapport du 17 au 19/08/04 peut être reliée à des événements imperméables. Les facteurs en jeu sont donc différents.

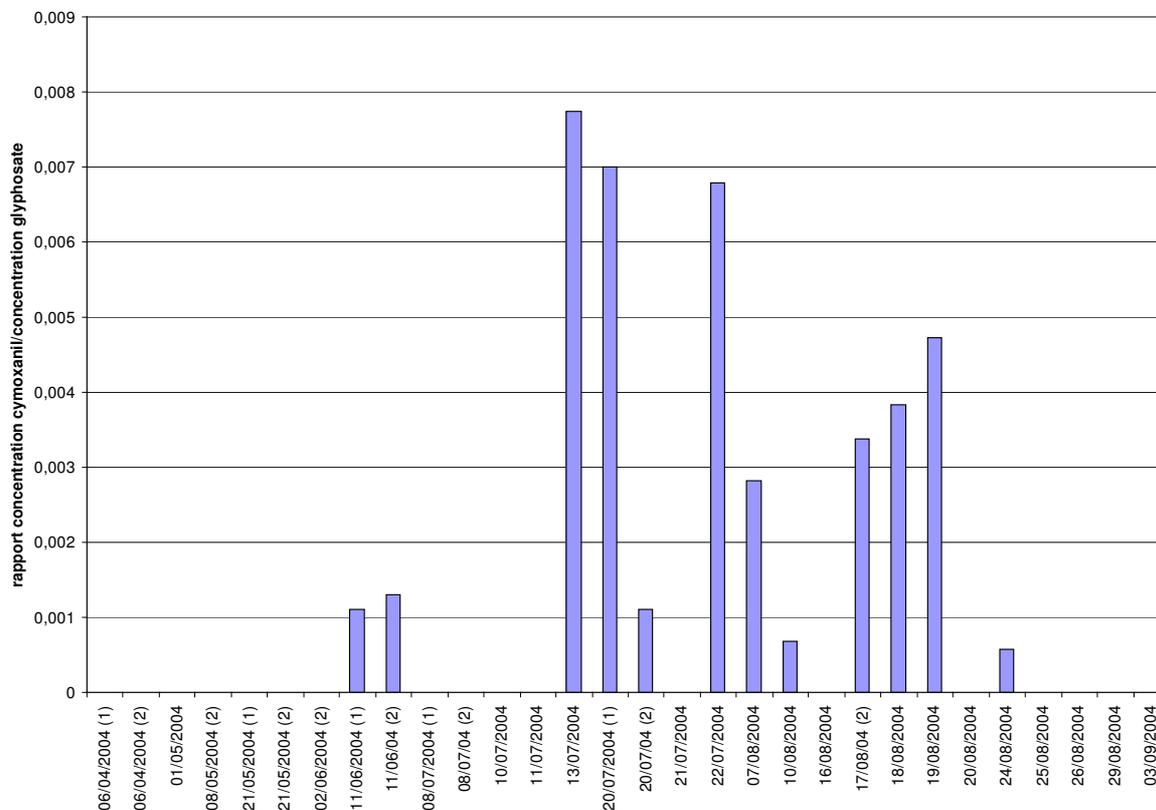


Figure 3-57 : Rapport concentration en cymoxanil/concentration en glyphosate en 2004 – exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

3.3.4 *Influence de la typologie de l'événement ruisselant*

Par extension, nous qualifions de concentrations « parcelles » (respectivement concentrations « mixtes » et concentrations « imperméables »), les concentrations moyennées sur les événements parcelles (respectivement mixte et imperméable).

Les figures 3-58 à 3-61 représentent les moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement.

Généralement les concentrations moyennes « parcelles » sont plus élevées que les moyennes « imperméables » avec des facteurs jusqu'à 66 en 2003 (en moyenne 14) et jusqu'à 2,9 en 2004 (en moyenne 1,5).

Cependant quelques exceptions existent :

- en 2003, pour la carbendazime mais les concentrations sont extrêmement faibles
- en 2004, pour la carbendazime, le diuron, le norfluron, la terbuthylazine et l'AMPA

Généralement les concentrations moyennes « parcelles » sont plus élevées que dans le cas « mixte » (facteur jusqu'à 13 en 2003 et jusqu'à 12 en 2004 mais généralement inférieur à 1,5) sauf dans le cas de la carbendazime, du diuron, de la terbuthylazine et de l'AMPA en 2004.

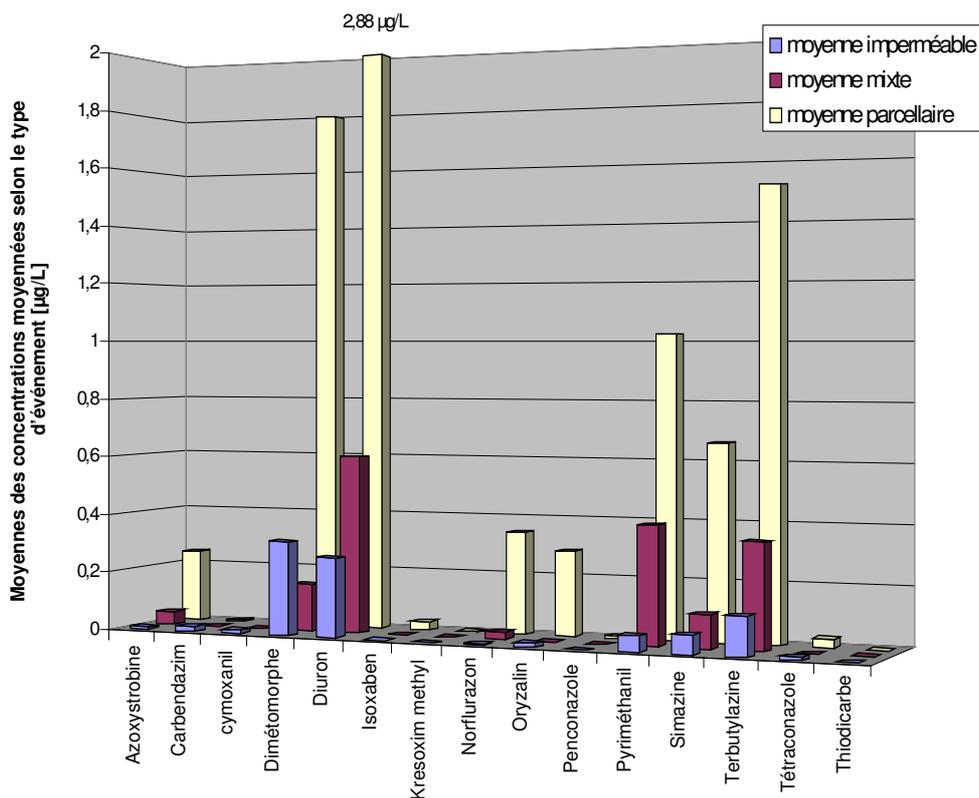


Figure 3-58 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour toutes les molécules suivies hors glyphosate et AMPA - Année 2003 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

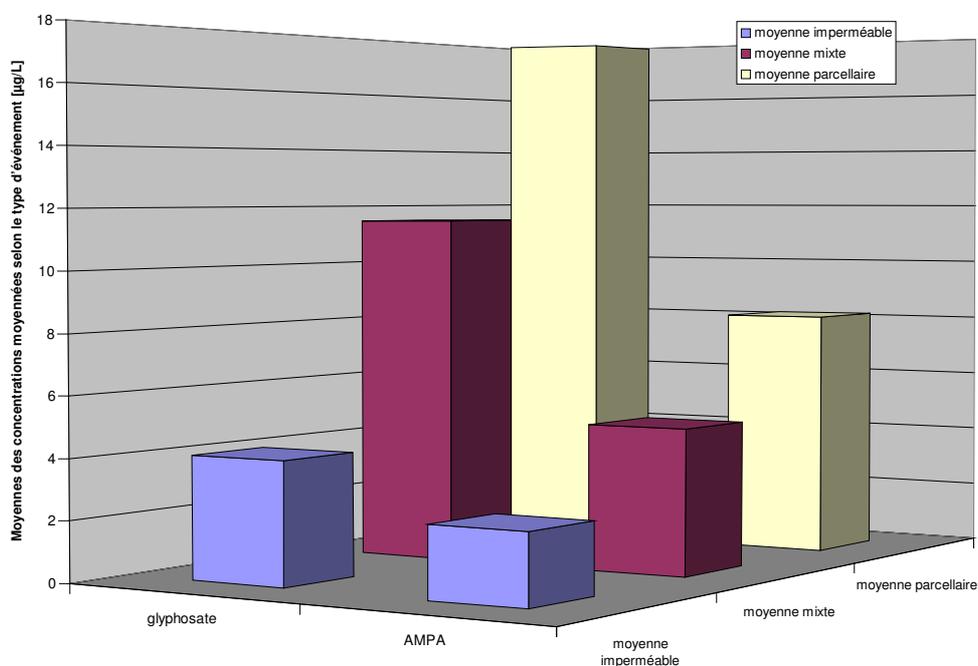


Figure 3-59 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour le glyphosate et l'AMPA - Année 2003 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

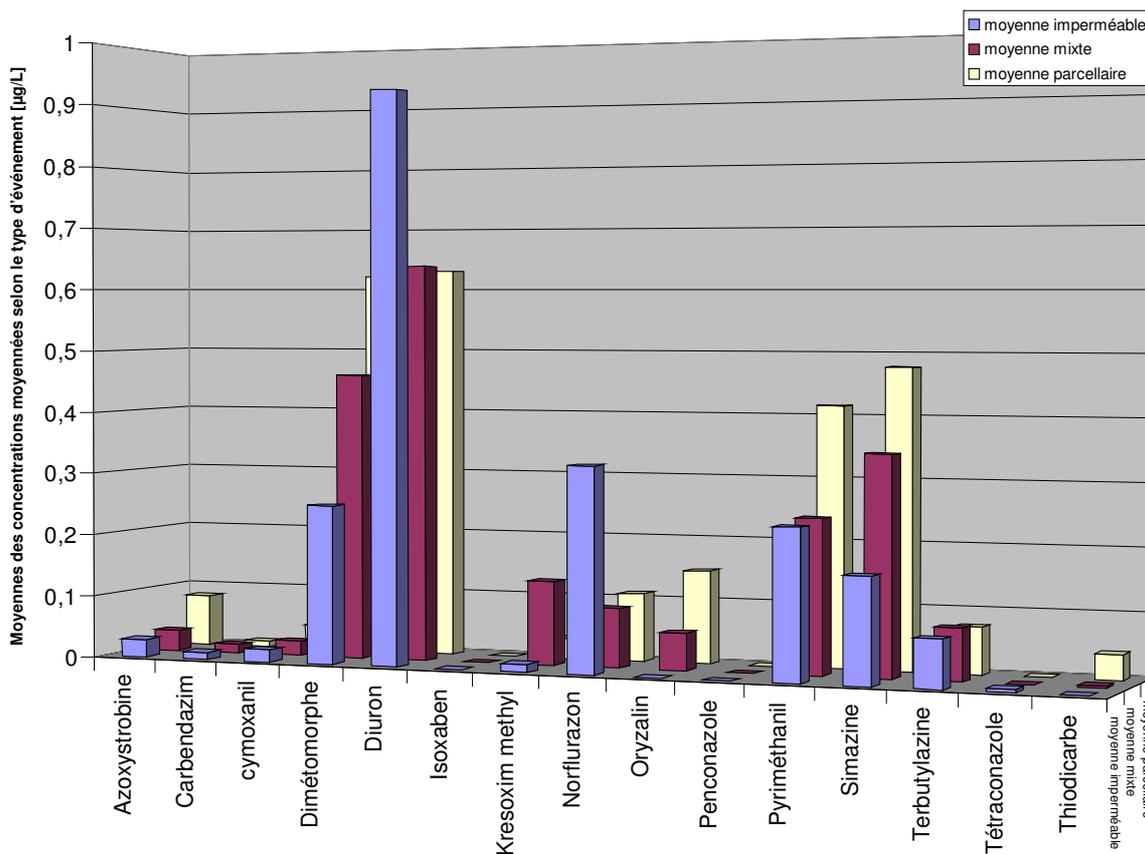


Figure 3-60 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour toutes les molécules suivies hors glyphosate, AMPA et glufosinate - Année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

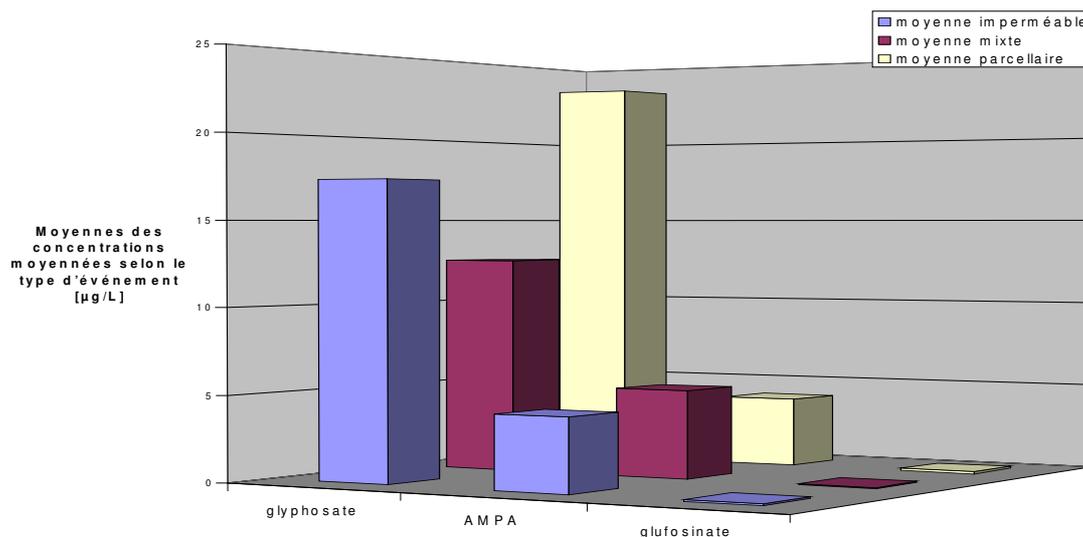


Figure 3-61 : Moyennes des concentrations moyennées selon le type d'événement pour le glyphosate, l'AMPA et le glufosinate-ammonium - Année 2004 - exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

Ces constatations confirment que les concentrations « parcellaires » sont généralement les plus élevées (ce qui apparaît comme logique) mais pas de façon significatives.

De plus, pour certaines molécules et certaines années pluvieuses, cette comparaison peut être inversée. Ceci pourrait être le fait de pollutions ponctuelles volontaires ou non sur les zones imperméables.

3.3.5 *Comportement au sein de l'événement*

Il existe de fortes variations des concentrations au sein des événements (rapport \hat{C}/\hat{C} jusqu'à 29. cf. tableaux 3-13 et 3-14). De plus, dans le cas des épisodes « parcellaires » ou « mixtes » avec un nombre d'échantillons suffisants, nous constatons qu'il existe un écart entre le ou les pics de débit et les pics de concentrations et que cet écart diffère selon les molécules.

PHILLIPS et BODE, 2004 constatent également 2 pics de concentration sur un bassin versant urbain. Ils expliquent que le premier pic proviendrait des surfaces imperméables (application par inadvertance), les deuxième et troisième pics seraient originaires des zones plus perméables ou plus éloignées du site d'échantillonnage.

Lors d'un épisode donné, le décalage entre les pics de concentration de différentes matières actives peut donc être expliqué par les différences de répartition spatiale des apports et/ou par les différences de caractéristiques couplées aux différences de laps de temps entre l'épisode et la ou les applications.

Or certaines études démontrent qu'à cause des écoulements rapides, les temps de contact sont trop limités pour que les caractéristiques aient une influence sur les temps de transfert, il n'existe alors pas de différence au niveau des temps de concentration des molécules (LEU et al, 2004a et b).

D'après le modèle hydrologique, le bassin versant peut être décomposé en sous bassins versants qui présentent des temps de concentration différents. Nous pensons que le décalage constaté entre les pics de concentration au sein des événements pourrait être expliqué par l'arrivée des différentes contributions.

Pour vérifier cette hypothèse, nous n'utilisons que les événements parcellaires pour lesquels nous avons le plus d'assurance que toutes les zones du bassin versant contribuent au ruissellement à l'exutoire. Nous nous sommes basés sur le premier épisode parcellaire possédant un nombre d'échantillons suffisants. L'événement du 04/06/03 étant biaisé (Cf. pages 223 et 224), nous nous analysons l'épisode du 11/06/04 (2). Celui-ci présente des caractéristiques pluvieuses adéquates (annexe 8) avec un seul pic de pluie intense de 5,6 mm/6 minutes, une durée de 2 h 30 et un volume de 15,8 mm.

Le tableau 3-15 liste pour toutes les molécules les temps de décalage entre le pic de débit et le ou les pics de concentration de cette molécule constatés, sur les figures 3-62 et 3-63.

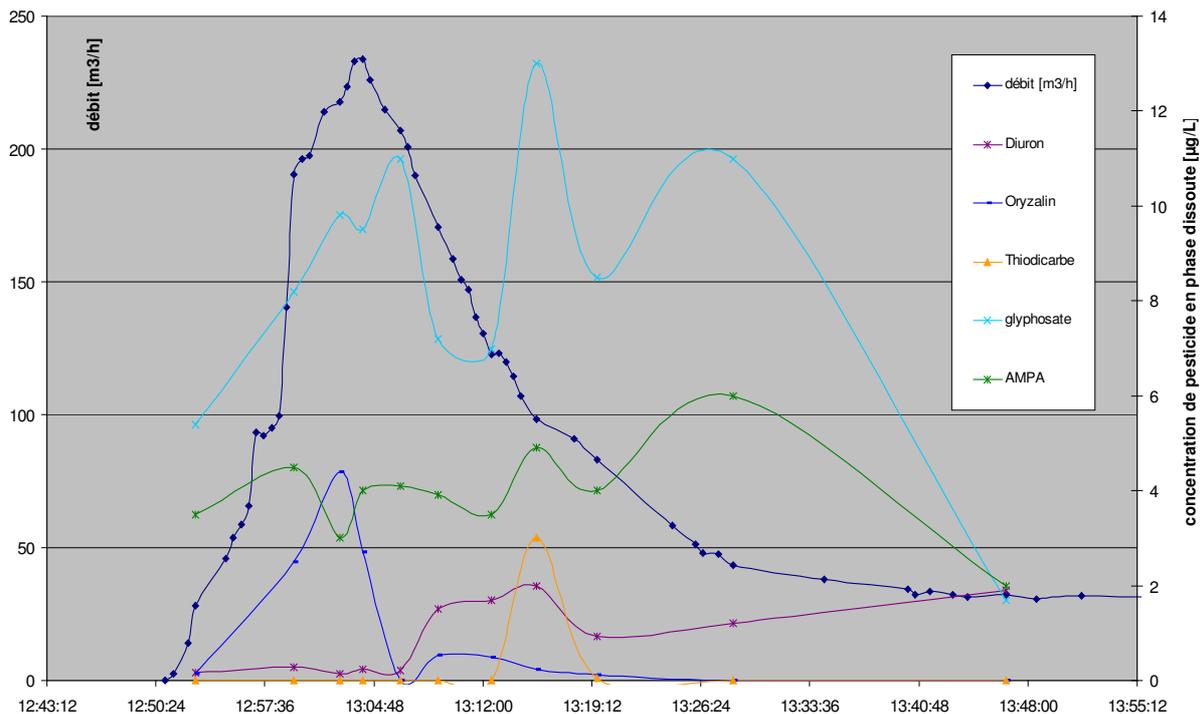


Figure 3-62 : Débit et concentrations du diuron, de l'oryzalin, du thiodicarbe, du glyphosate et de l'AMPA à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode du 11/06/04 (2)

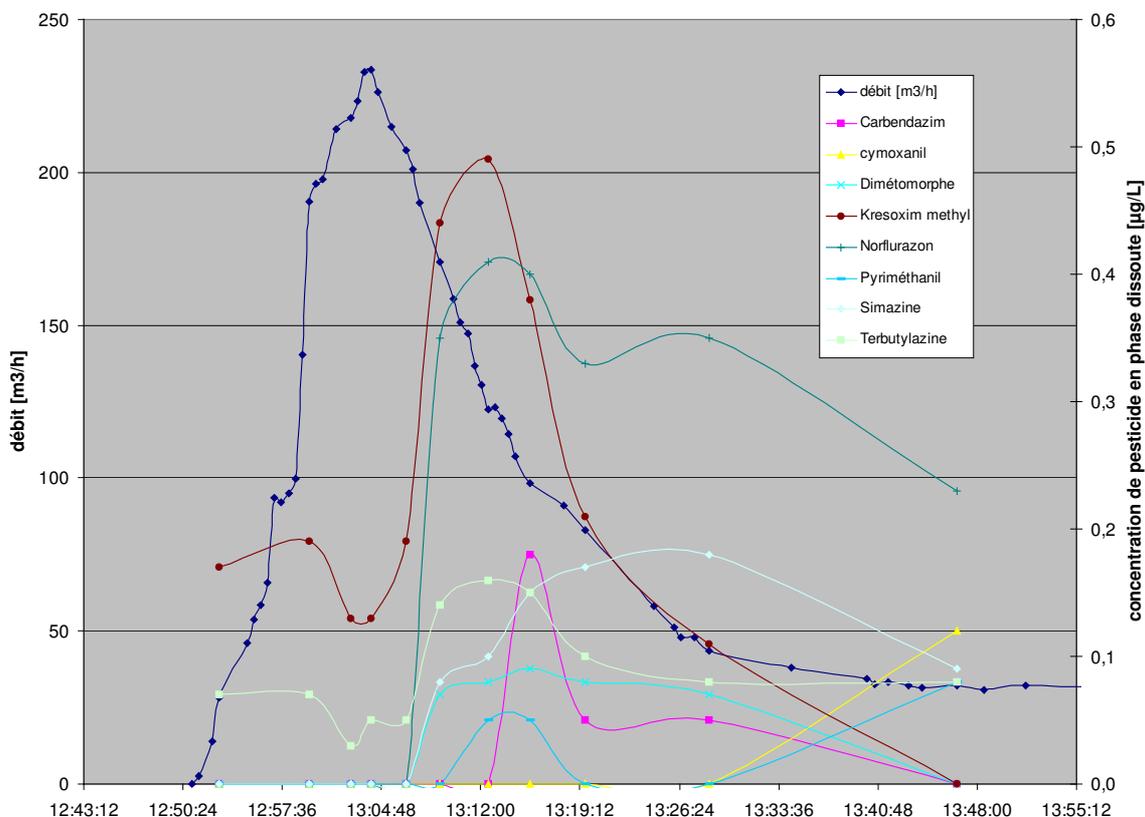


Figure 3-63 : Débit et concentrations de la carbendazime, du cymoxanil, du diméthomorphe, du krésoxym-méthyl, du norflurazon, du pyrimethanil, de la simazine et de la terbuthylazine à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode du 11/06/04 (2)

Pour pouvoir comparer les décalages de deux pluies qui ne sont pas équivalentes (même si elles sont parcellaires), nous travaillerons en classe d'occurrence de pic de concentration (A à F) plutôt qu'en temps exact.

	11/06/04		Eléments de l'enquête 2004
	Décalage du pic de concentrations par rapport au pic de débit [Min:ss]	classe	BV = Bassin Versant
carbendazime	+11 :00	D	<i>Non déclaré</i>
cymoxanil	+42 :00	F	appliqué sur surface importante surtout sur BV 2
dimethomorphe	+11 :00	D	<i>Non déclaré avant événement</i>
diuron	+11 :00	D	BV 1 + BV 2 + placettes
	+42 :00	F	
krésoxym-méthyl	+08 :00	C	parcelles du LEGTA (BV 1 principalement)
norflurazon	+08 :00	C	<i>Non déclaré</i>
	+24 :00	E	
oryzalin	-02 :00	A	BV 2 et 3
pyrimethanil	+08 :00	C	<i>Non déclaré avant événement</i>
	+24 :00	E	
simazine	+24 :00	E	1 seul exploitant déclare sur BV 1
terbuthylazine	+08 :00	C	1 parcelle du BV2
thiodicarbe	+11 :00	D	<i>Non déclaré avant événement</i>
glyphosate	+02 :00	B	Appliqué partout voir figure 2-17
	+11 :00	D	
	+24 :00	E	
AMPA	-02 :00	A	Spécial (métabolite du glyphosate)
	+02 :00	B	
	+11 :00	D	
	+24 :00	E	

Tableau 3-15 : Décalage temporel entre le pic de débit et le ou les pics de concentration pour les molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode ruisselant parcellaire du 11/06/04 (2)

Les valeurs des décalages s'étendent de 0 à 44 minutes. Il est possible de classer les décalages en 5 classes (il n'existe que 5 valeurs pour 13 molécules et 11 prélèvements !) :

- A : -2 minutes
- B : +2 minutes,
- C : +8 minutes,
- D : +11 minutes,
- E : +24 minutes,
- F : +42 minutes

Nous voulons savoir s'il est possible d'associer chaque décalage à la contribution d'un sous bassin versant. Le modèle hydrologique simplifié nous permet de connaître l'arrivée de la contribution de chaque sous bassin versant. Ainsi, pour le 11/06/04 (2) (figure 3-64), il est

ainsi possible de trouver que l'écart temporel entre le pic de débit et l'arrivée de la contribution:

- de la zone quasi-imperméable est de -2 minutes,
- du sous bassin versant 1 est de 0 minute,
- du sous bassin versant 2 est de + 8 minutes,
- du sous bassin versant 3 est de 18 minutes.

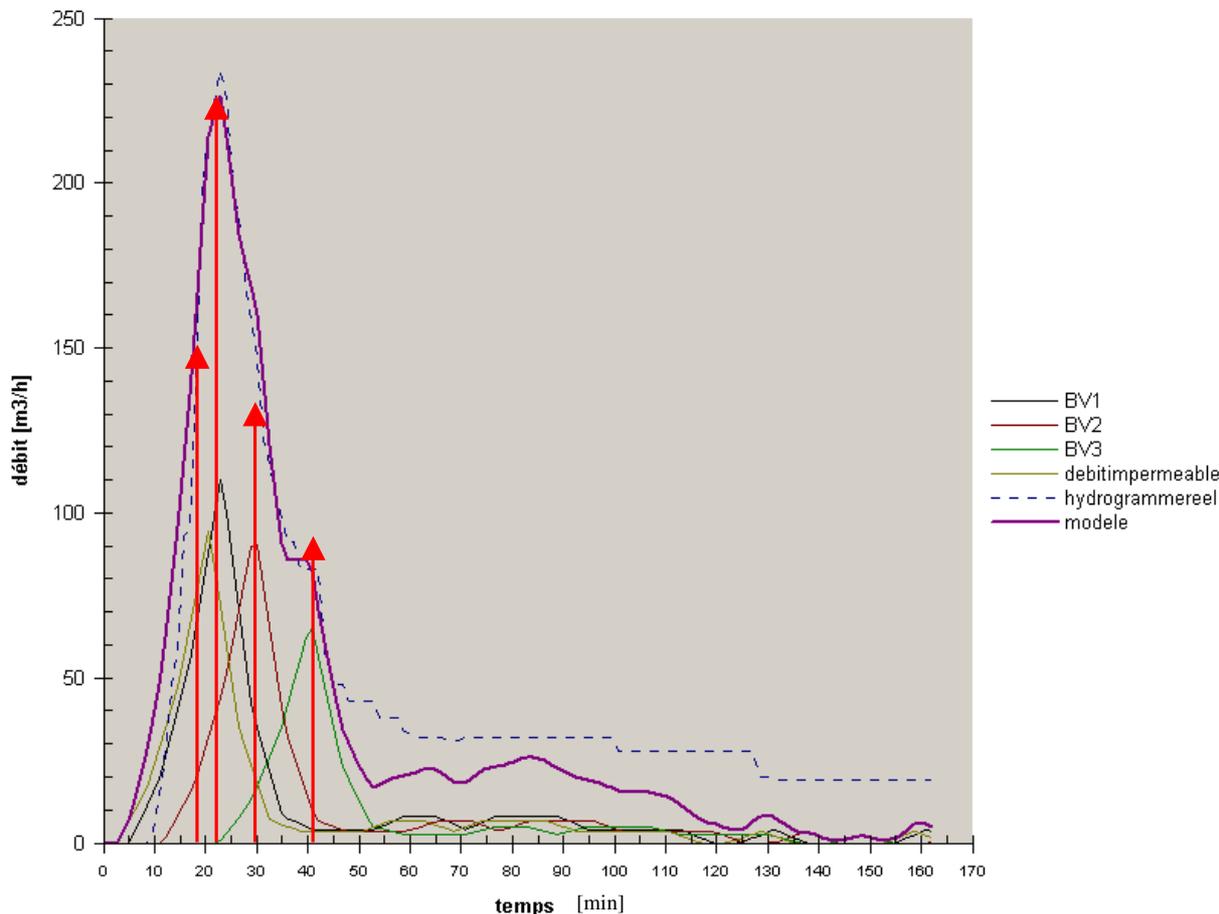


Figure 3-64 : Hydrogramme modélisé, hydrogramme réel et contributions des sous bassins versants pour l'épisode parcelaire du 11/06/04 (2) à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) (les flèches rouges indiquent les pics de chaque contribution)

Nous serions tentés alors de relier :

- la classe A avec la surface quasi-imperméable,
- la classe B avec le bassin versant 1,
- les classes C / D avec le bassin versant 2,
- la classe E avec le bassin versant 3.

Il est difficile de confirmer ce lien en étudiant les localisations spatiales et temporelles des apports des molécules à partir de l'enquête réalisée, celle-ci étant incomplète. De plus, les localisations ponctuelles des apports de certaines molécules devraient rajouter pour celles-ci un temps de transfert spécifique de la parcelle d'apport vers l'exutoire de leur sous bassin versant.

Le glyphosate pourrait cependant jouer le rôle d'un traceur, étant appliqué sur toute la surface du bassin versant; il est donc significatif des 3 sous bassins versants. Effectivement, les pics de concentration de glyphosate appartiennent aux 3 classes (B, D et E) reliées aux 3

sous bassins versants (BV1, BV2 et BV3). Le pic de concentration du glyphosate est cependant décalé de 3 minutes par rapport à la contribution du BV2. Il pourrait donc y avoir une influence de ses caractéristiques et notamment de ses capacités d'adsorption qui pourrait ralentir son transfert.

Nous constatons également que l'AMPA appartient aux mêmes classes que le glyphosate, mais il existerait également une contribution des zones quasi-imperméables dans ce cas là (probablement issue de résidus du premier épisode du 11/06/04).

Pour les autres molécules, comme nous l'avons déjà dit, il est difficile de conclure. Il est possible qu'il existe :

- une influence du temps entre l'application et l'événement,
- une influence des caractéristiques,
- une influence de la localisation spatiale des apports au sein des sous bassins versants.

Ces facteurs pourraient alors décaler les classes associées au sous bassin versant sur lequel l'apport a été effectué.

Ainsi, le kresoxym-méthyl apporté sur le bassin versant 1 est en classe C au lieu de B. La cymoxanil, caractéristique du bassin versant 2 est décalée en classe F au lieu de C.

Le diuron a des apports localisés ponctuellement (BV 1 et BV 2). Il est alors envisageable que les 2 classes auxquelles il appartient soient en fait les 2 classes B et C décalées du temps de transfert vers les exutoires des sous bassins versants. Le temps de transfert pourrait être si important pour certaines molécules au sein du sous bassin versant qu'elles n'auraient pas le temps d'atteindre l'exutoire du bassin versant pendant l'événement (c'est peut être le cas de l'oryzalin).

Toutes ces hypothèses demanderaient à être confirmées par une étude à l'échelle du bassin versant en utilisant des traceurs (du type sels) apportés sur des zones contrôlées et en observant leur comportement au sein de l'événement.

Pour savoir si les décalages évoluent au cours du temps, nous avons étudié les concentrations au sein de l'événement parcellaire plus tardif du 24/08/04. Il présente des caractéristiques pluvieuses notamment une durée de pluie de 3 h 48 laissant supposer une contribution de toutes les zones du bassin versant (intensité maximale sur 6 minutes de 2,6 mm et volume total de 25,6 mm). La même analyse des temps de décalage entre pics de débit et pics de concentration a été menée (tableau 3-16).

	24/08/04 (1)		Eléments de l'enquête 2003-2004
	Décalage du pic de concentrations par rapport pic de débit [Min:ss]	classe	BV = bassin Versant
Azoxystrobine	+54 :00	F	BV 2 surtout. Fin d'application fin juin
diméthomorphe	+12 :00	C	BV 2 Fin d'application juin
diuron	+06 :00	B	BV 1 + BV2 + placettes
<i>norflurazon</i>	+06 :00	B	<i>Non déclaré</i>
	+71 :00	G	
oryzalin	ND		BV 2 et 3. Fin application fin avril
pyrimethanil	+06 :00	B	BV 2. Fin application fin juin
	+24 :00	D	
	+54 :00	F	
simazine	+06 :00	B	1 seul exploitant déclare sur BV 1. fin d'application mi mai
terbuthylazine	+36 :00	E	1 seule parcelle
glyphosate	+06 :00	B	Appliqué partout voir figure 2-17
	+54 :00	F	
AMPA	+24 :00	D	Spécial (métabolite du glyphosate)

Tableau 3-16 : Décalage temporel entre le pic de débit et le ou les pics de concentration pour les molécules suivies à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) – Episode ruisselant parcellaire du 24/08/04

Les valeurs des décalages s'étendent de 6 à 71 minutes, mais il est possible de classer tous les décalages en 5 classes (il n'existe que 5 valeurs pour 10 molécules et 22 prélèvements!) :

- A : non observé
- B : +6 minutes,
- C : + 12 minutes,
- D : +24 minutes,
- E : +36 minutes,
- F : +54 minutes
- G : +71 minutes

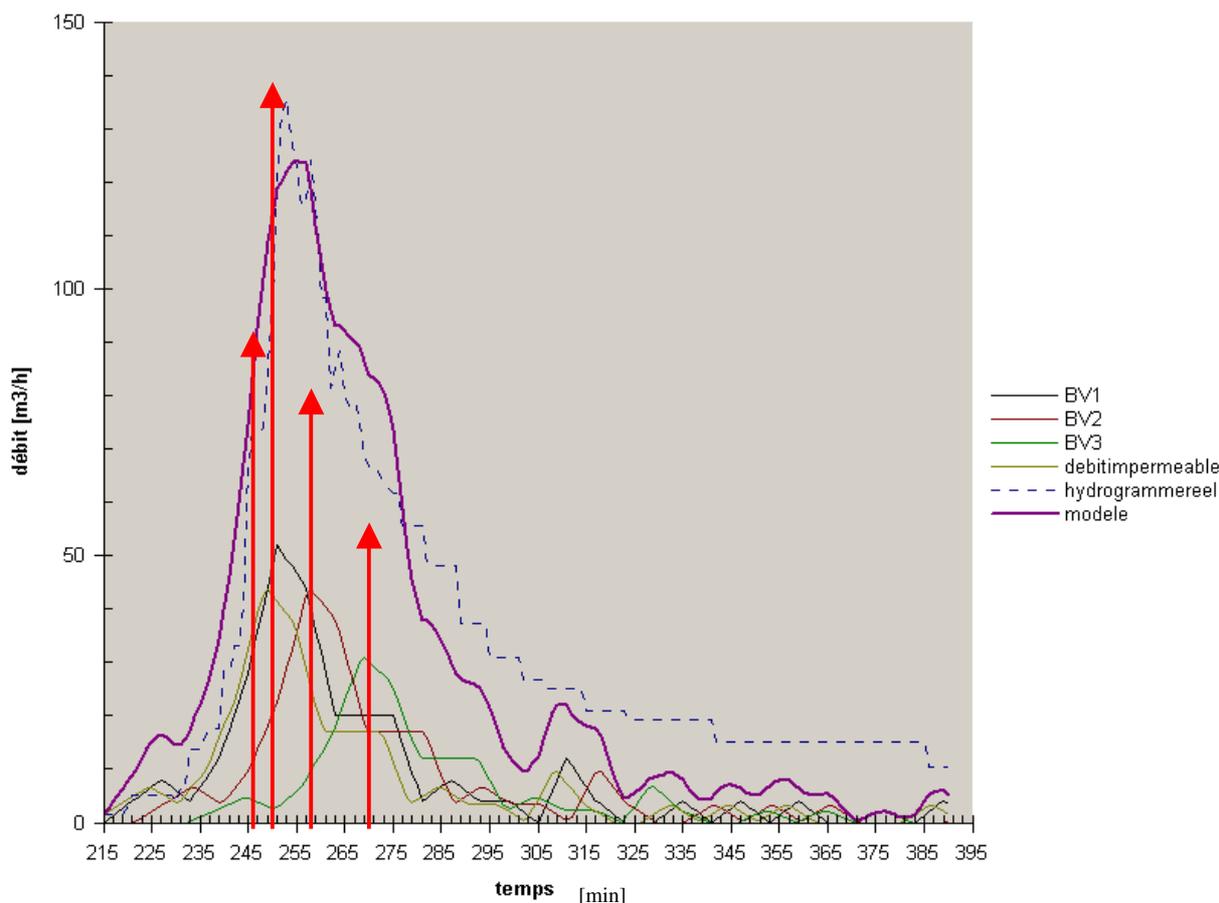


Figure 3-65 : Hydrogramme modélisé, hydrogramme réel et contributions des sous bassins versants pour l'épisode parcelaire du 24/08/04 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach, 68, France (les flèches rouges indiquent les pics de chaque contribution)

A partir de la modélisation de l'événement (figure 3-65), nous trouvons que l'écart temporel entre le pic de débit et l'arrivée de la contribution:

- de la zone quasi-imperméable est de -4 minutes,
- du sous bassin versant 1 est de -1 minute,
- du sous bassin versant 2 est de + 5 minutes,
- du sous bassin versant 3 est de 16 minutes.

Nous constatons que les valeurs des classes rencontrées le 24/08/04 sont supérieures aux occurrences temporelles des contributions issues du modèle hydrologique. Ainsi, en se servant du glyphosate comme d'un traceur comme précédemment, nous pourrions relier la classe B (+ 6 minutes) au BV1 et la classe F (+ 54 minutes) aux autres sous bassin versants, soit des écarts de 7 à 49 minutes par rapport aux prévisions du modèle.

Certaines molécules appliquées fin juin ne sont plus détectées (carbendazime, cymoxanil, krésoxym-méthyl, oryzalin), par contre d'autres le sont toujours (diuron, simazine, terbuthylazine).

Au temps de transfert des molécules de l'exutoire de la parcelle à celui du bassin versant, il s'ajoute le temps de réponse de la molécule à la parcelle. Ce temps qui apparaît comme très limité pour l'événement du 11/06/04 pourrait être beaucoup plus important pour le 24/08/04. Il se pourrait alors que ce temps ait une tendance à augmenter au cours de l'année.

En effet, la disponibilité des molécules pour être transférer par ruissellement tend à diminuer au cours de l'année (LOUCHART, 1999 ; HUANG et al., 2004b et voir chapitre 1 §3.3.2) ce qui ferait augmenter leur temps de réponse au ruissellement à la parcelle. Cependant cette diminution de la disponibilité est une fonction de leurs caractéristiques (adsorption, persistance, capacité à se transférer vers d'autres compartiments), du temps entre l'événement et leurs apports et des quantités apportées.

Cette hypothèse demanderait à être confirmée par une étude à l'échelle parcellaire de l'évolution temporelle du décalage entre les pics de débit et les pics de concentration pour des produits avec des caractéristiques différenciées.

3.3.6 Comparaison inter annuelle

Les concentrations sont généralement plus fortes en 2003 qu'en 2004 qu'elles soient moyennées ou maximales pour toutes les molécules à l'exception de la cymoxanil, du krésoxym-méthyl, du norflurazon, de la simazine et surtout du glyphosate (figures 3-66 et 3-67).

Le fait que les quantité de pluie soient beaucoup plus faibles pour 2003 doit jouer en limitant la dégradation et la dilution, mais ce facteur n'est pas intervenu pour les molécules citées précédemment. Il se pourrait que les surfaces d'application (très importantes pour la cymoxanil, le krésoxym-méthyl et surtout le glyphosate) font que la dilution n'a plus d'effet sur les concentrations de ces molécules.

Il apparaît difficile de ne se baser que sur ces deux années de suivi pour pouvoir avancer d'autres hypothèses de fonctionnement, d'autres années de suivi sont nécessaires.

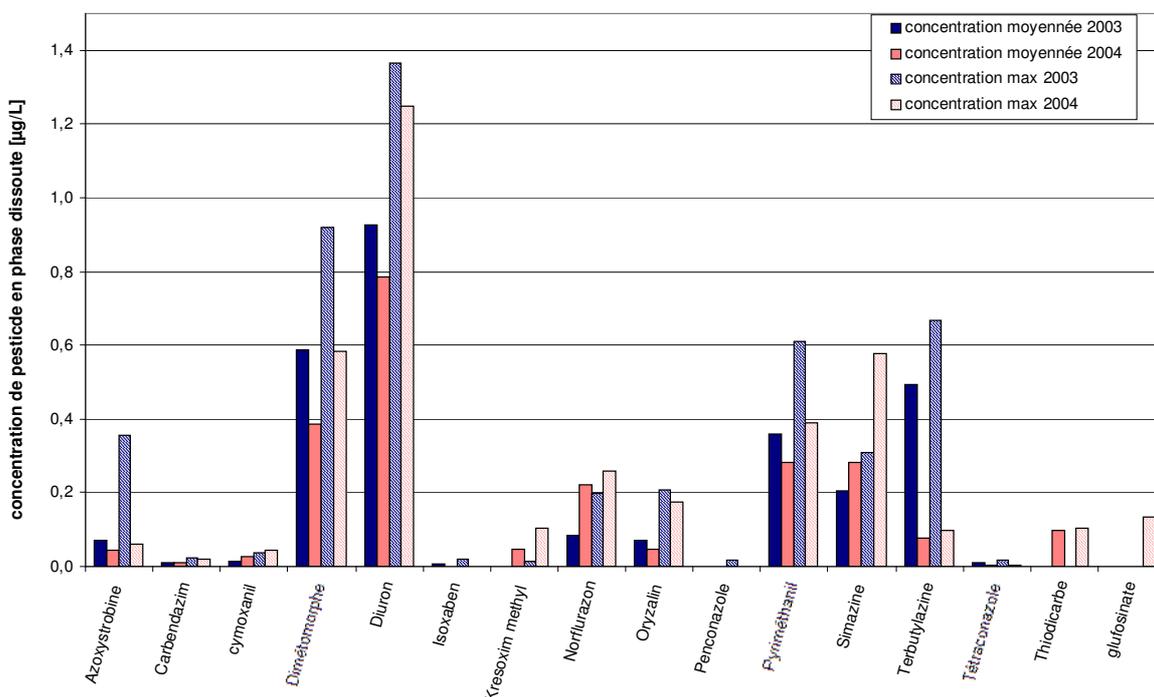


Figure 3-66 : Comparaison des moyennes annuelles des concentrations moyennées par événement - toutes molécules sauf glyphosate et AMPA année 2003 et 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

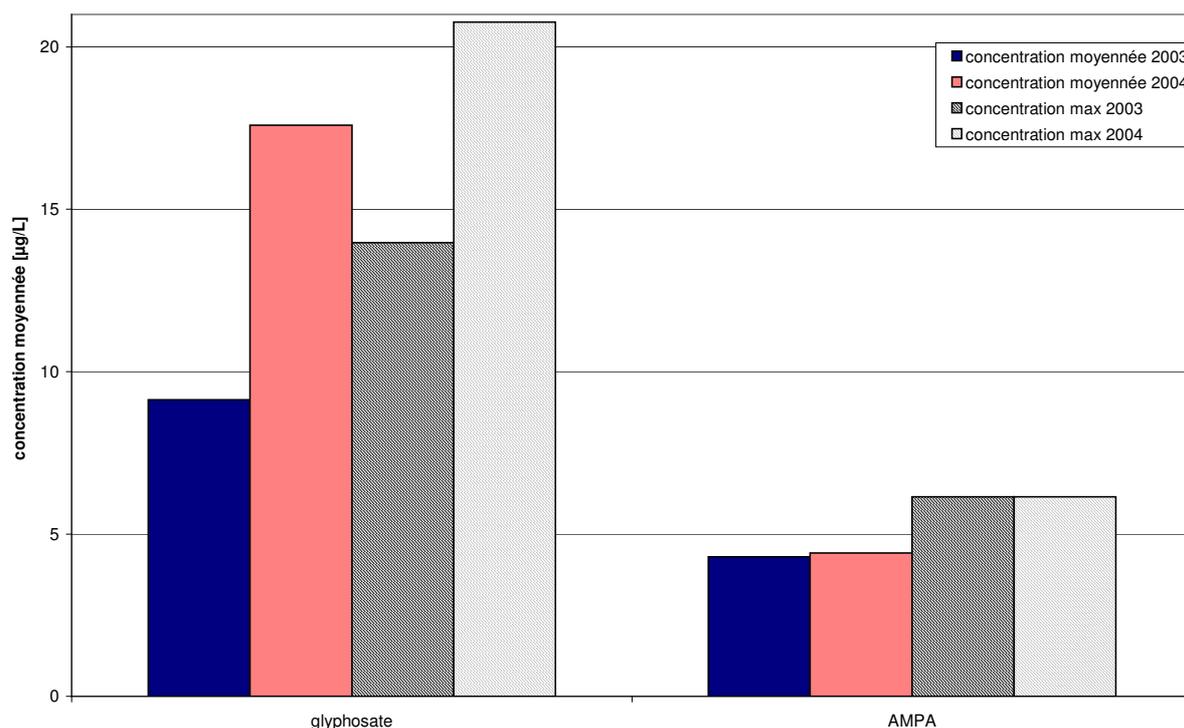


Figure 3-67 : Comparaison des moyennes annuelles des concentrations moyennées par événement - Glyphosate et AMPA année 2003 et 2004 à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France)

3.3.7 *Conclusions sur l'analyse des concentrations en pesticide à l'échelle du bassin versant*

A l'échelle du bassin versant, toutes les molécules ont été détectées au moins une fois en 2003 ou en 2004. Sept molécules (le diuron, la terbuthylazine, la simazine, le glyphosate l'azoxystrobine, le pyrimethanil et le dimethomorphe) + le métabolite (l'AMPA) montrent une présence généralisée depuis leur date d'application jusqu'à octobre. Les autres molécules sont détectées plus ponctuellement après leur(s) application(s) et/ou lors des événements ruisselants importants.

Les concentrations moyennes calculées par événement représentent des valeurs importantes pour un bassin versant : pour 14 molécules sur 17, la concentration moyenne par événement dépasse ainsi au moins une fois la valeur seuil de 0,1 µg/L. La valeur maximale atteint 64 µg/L pour le glyphosate.

Les concentrations moyennes de la plupart des molécules sont fortes après les premiers épisodes après application. Mais les facteurs pluviométriques (intensité et volume) peuvent faire « remonter » fortement les concentrations même plusieurs mois après application si les molécules sont encore mobilisables par le ruissellement (cas du diuron et de la simazine notamment).

Cependant, il ne semble pas que ces augmentations de concentration soient forcément associées à des événements parcellaires. Les concentrations moyennes dans le cas des événements « parcellaires » sont d'ailleurs plus fortes par rapport aux concentrations pendant les autres types d'événement mais pas forcément de façon significative (dilution des quantités transférées).

Nous constatons cependant que certaines valeurs élevées de concentration lors d'épisodes « imperméables » ont lieu successivement à un épisode « parcellaire » ou

« mixte ». Cette présence dans le cas des épisodes ruisselants majoritairement sur les zones quasi-imperméables pourrait être issue de résidus provenant de dérive de traitement et/ou de pollution ponctuelle et/ou d'événements précédents.

Il apparaît que, malgré des caractéristiques apparemment défavorables au transfert par ruissellement (persistance assez faible et adsorption très forte), l'application généralisée de glyphosate dans le temps et l'espace sur le bassin versant pondère ce facteur et amène à des concentrations très élevées. Pour les herbicides du type diuron, simazine et terbuthylazine, le facteur amenant ces concentrations fortes toute l'année est leur disponibilité durable dans la zone d'interface sol-ruissellement (persistance longue et capacité d'adsorption importante). Les trois fongicides (azoxystrobine, diméthomorphe et pyrimethanil) présentent des concentrations significatives sur de longues périodes. Ils se pourraient que leurs caractéristiques favorisent également leur mobilisation par le ruissellement toute l'année.

Il existe de fortes variations des concentrations au sein des événements pour une même molécule (coefficient de variation jusqu'à 130 %). De plus, dans le cas des épisodes parcellaires ou mixtes avec un nombre d'échantillons suffisants, nous constatons qu'il existe un écart temporel entre le (ou les) pic(s) de débit et les pics de concentrations et que cet écart diffère selon les molécules.

D'après le modèle hydrologique, le bassin versant peut être décomposé en sous bassins versants qui présentent des temps de réponse et de transferts différents. Notre modèle hydrologique simplifié nous permet de connaître l'arrivée de la contribution de chaque sous bassin versant.

Or au sein des premiers événements, il est possible d'associer les décalages entre le pic de débit et le (ou les) pic(s) de concentration à l'arrivée d'une contribution. Pour les événements plus tardifs dans l'année, les décalages augmentent. Nous avançons donc l'hypothèse que le temps de concentration du chémogramme d'une molécule peut être influencé par :

- la répartition spatiale de l'apport de la molécule de façon prédominante après le premier événement majeur,
- la répartition spatiale et l'état de la molécule (désorption/dégradation) évoluant dans le temps en fonction de ses caractéristiques pour les événements suivants.

Le ruissellement de n'importe quelle parcelles du bassin versant (réellement ruisselant) et le flux de pesticides associés apparaissent ainsi pouvoir atteindre l'exutoire. Une mauvaise pratique phytosanitaire sur une seule parcelle du bassin pourrait donc être détectée.

3.4 Flux exportés par ruissellement (en phase dissoute)

Nous rappelons qu'il existe une incertitude et une erreur importante sur le calcul des flux (voir chapitre 2 §5.9.2). De plus, il est à noter que les calculs des pourcentages de pertes par rapport aux quantités sont surestimés à cause de la méconnaissance de tous les apports. Les valeurs de flux donnés sont donc à prendre avec réserve.

3.4.1 Flux exportés à l'échelle de l'année

Les quantités exportées à l'exutoire du bassin versant en phase dissoute ne dépassent pas 1,2 g pour l'ensembles des molécules, à l'exception du glyphosate avec plus de 8 g si nous considérons les quantités du glyphosate seul ou plus de 12 g si nous ajoutons les quantités d'AMPA (figure 3-68).

Il est plus logique de comparer les flux exportés rapportés aux quantités apportées. Les pourcentages de perte ne dépassent pas 0,62 % dans tous les cas (figure 3-68). Si nous

dissociations les cas de la simazine en 2004 et du diuron en 2003 avec respectivement 0,62 et 0,5 % de pertes, les pourcentages sont généralement inférieurs à 0,3%. Le glyphosate présente de loin les quantités exportées les plus fortes (facteur 10 par rapport aux autres molécules) mais, quand ces pertes sont rapportées aux quantités appliquées, ces valeurs restent inférieures à 0,1 %.

Ces valeurs sont cohérentes avec la bibliographie, tout en étant cependant un peu plus faibles. En effet, pour la plupart des études réalisées (généralement des herbicides tels qu'atrazine, simazine, metolachlor), les pertes annuelles à l'échelle des bassins versants extrêmement variables mais restent souvent inférieures à 4 % (LEONARD et al. 1979 ; WU et al., 1983 ; LEONARD, 1990 ; SQUILLACE et THURMAN, 1992 ; KREUGER, 1995 ; NG et al., 1995 ; GARMOUMA et al., 1997 ; NG et CLEGG, 1997 ; JAYNES et al., 1999 ; CLARK et GOOLSBY, 2000 ; MÜLLER et al., 2002 ; LEU et al., 2004a). Cependant, les pertes sont inférieures à 0,5% pour le diuron et la simazine au niveau d'un bassin versant où le ruissellement est intense et sa contribution à l'exutoire prépondérante (LOUCHART, 1999).

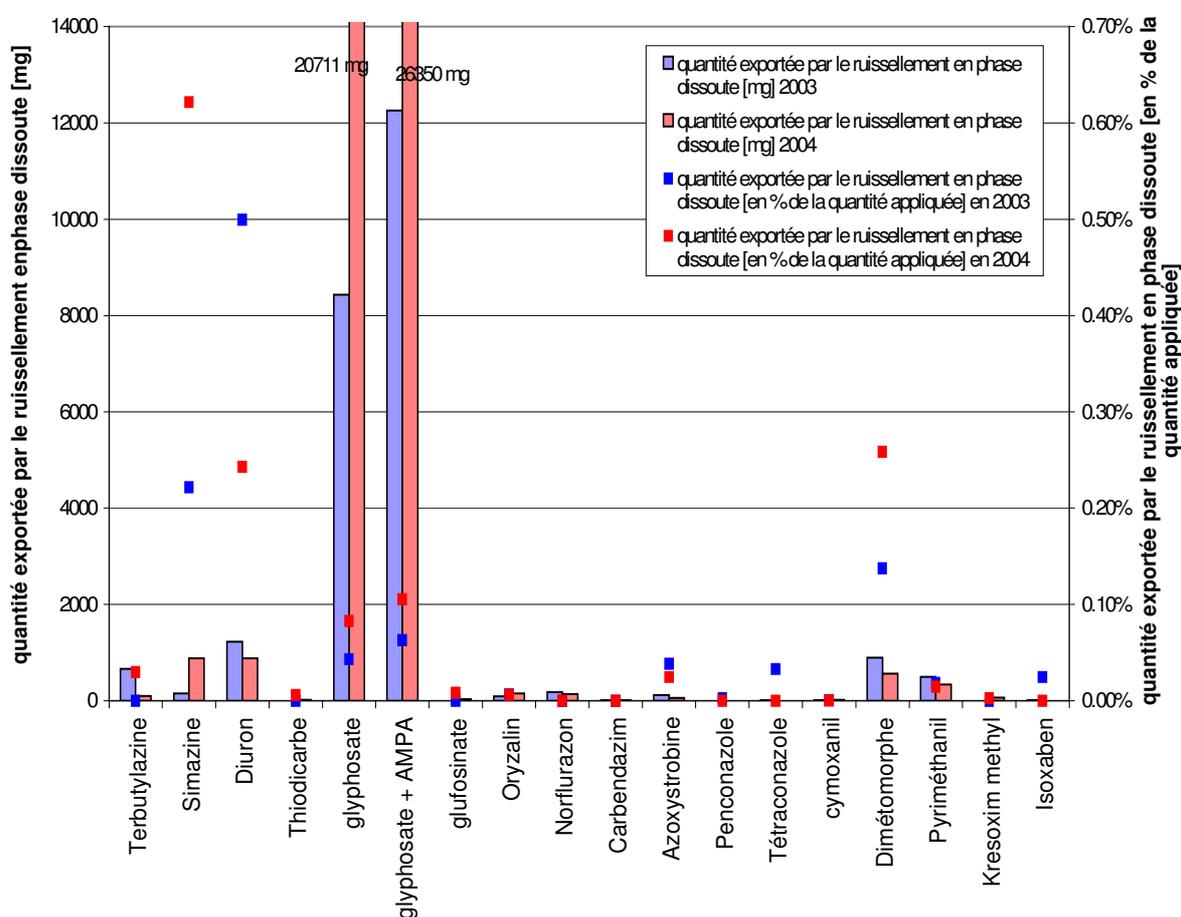


Figure 3-68 : Quantité exportée à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) et part des quantités exportées par rapport à la quantité appliquée (issue de l'enquête) – années 2003 et 2004

Il n'est pas aisé de trouver des relations entre le pourcentage de perte par rapport à la quantité appliquée d'une molécule et certains facteurs (notamment ses caractéristiques). Selon KREUGER et TORNQVIST (1998), le pourcentage de perte par rapport à la quantité appliquée d'une molécule pourrait s'expliquer majoritairement par son $\log(K_{ow})$.

Si nous nous affranchissons de l'influence de la climatologie, pour le bassin versant, le facteur influent est la disponibilité de la molécule vis-à-vis du transfert par ruissellement (croisement entre sa persistance et ses capacités d'adsorption). La probabilité d'occurrence d'un événement hydrologique majeur avec des exportations importantes de pesticide augmente en effet si la période de disponibilité de la molécule augmente. La période de disponibilité est d'autant plus longue que les caractéristiques de la molécule le permettent et s'il existe un enherbement comme nous avons vu dans le chapitre 3.2 et 3.4.2.

Un exemple de cette situation a lieu en 2004 avec deux molécules disponibles vis-à-vis des transferts par ruissellement sur des longues périodes : le diuron et la simazine. En effet, pour ces deux molécules, l'événement majeur parcellaire du 24/08/04 (tardif dans la saison mais présentant un volume ruisselé très important) représente pour ces molécules respectivement 44 et 74 % des pertes annuelles par ruissellement à l'exutoire du bassin versant alors que ce pourcentage est inférieur à 20 % pour les autres molécules.

3.4.2 *Importance des événements parcellaires*

Généralement, les pertes en pesticide diminuent d'un événement à l'autre (MATHIESSEN et al., 1992) et peuvent être localisées dans les mois suivant les applications (CLARK et GOOLSBY, 2000 ; LEU et al., 2004a). Dans ce travail, nous associons la majorité des pertes aux épisodes hydrologiques majeurs (classés en événements parcellaires et mixtes).

En effet, les pertes associées aux événements parcellaires représentent :

- en 2003 (figure 3-69) pour toutes les molécules (sauf la carbendazime) plus de 75 % des pertes annuelles (si nous ajoutons les épisodes mixtes, nous obtenons plus de 90 % des pertes annuelles),
- en 2004 (figure 3-70) pour toutes les molécules (sauf le krésoxym-méthyl et la tetraconazole) plus de 40 % des pertes annuelles (si nous ajoutons les épisodes mixtes, nous obtenons plus de 70 % des pertes annuelles),

En 2003 pour la carbendazime et en 2004 pour la tetraconazole, les pertes liées aux événements parcellaires représentent plus de 80 % des pertes annuelles. Ces exceptions pourraient être expliquées par une pollution ponctuelle sur une zone quasi-imperméable du bassin versant.

En 2004, la part des exportations liées aux événement imperméables représente en moyenne 17 % des exportations annuelles contre 3 % en 2003. Cette différence est probablement associée à la pluviosité beaucoup plus importante de 2004 et particulièrement au nombre important d'événements imperméables succédant à un épisode mixte ou parcellaire (ce qui a favorisé le transfert des résidus de l'épisode précédent lors de l'événement imperméable).

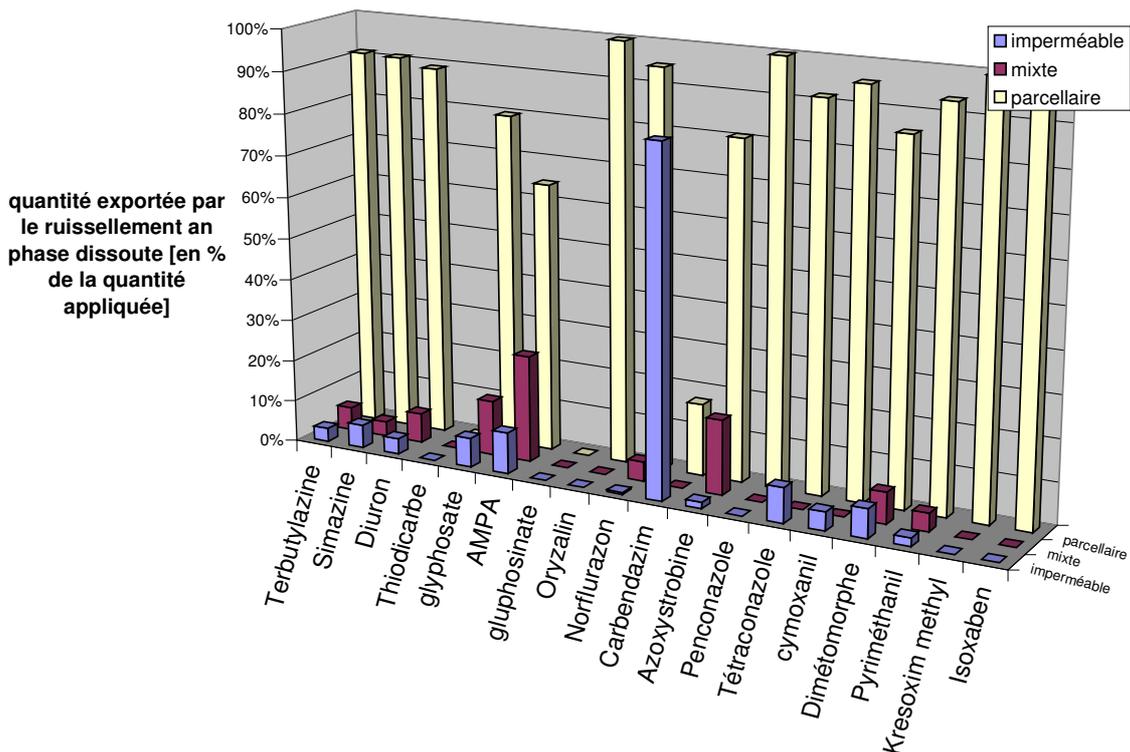


Figure 3-69 : Répartition des flux exportés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'événements –année 2003

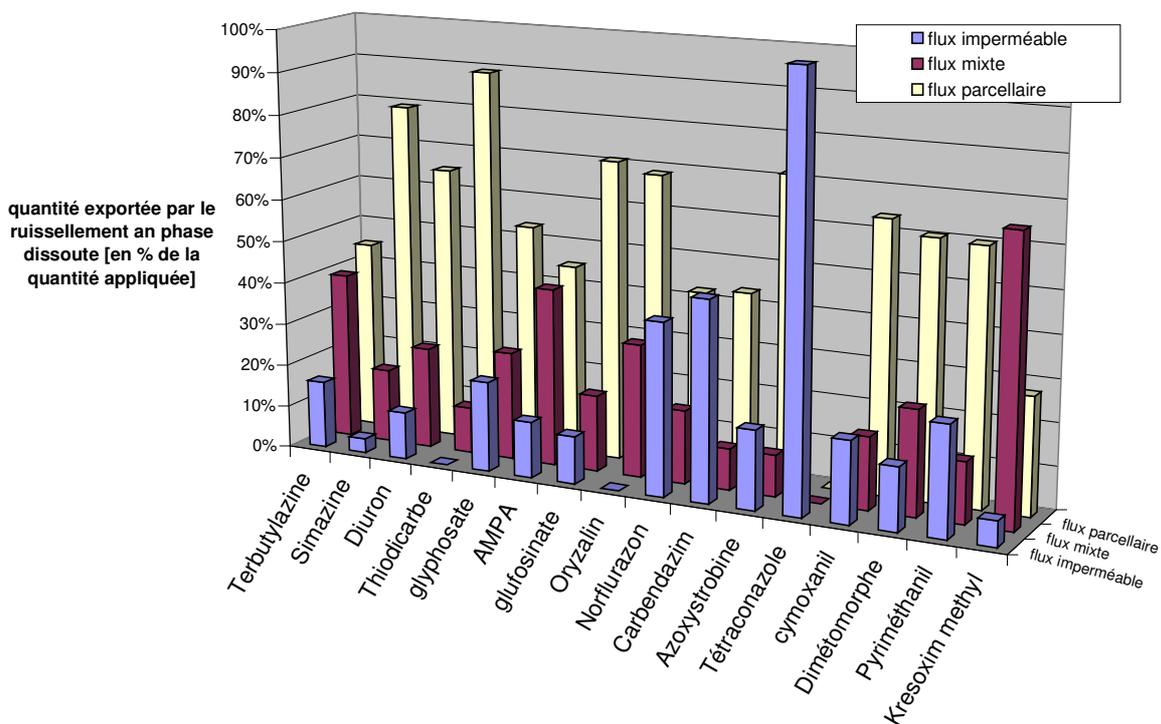


Figure 3-70 : Répartition des flux exportés à l'exutoire du bassin versant de Rouffach (68, France) par type d'événements –année 2004

3.4.3 *Comparaison des concentrations dans le ruissellement avec la toxicité*

Afin d'interpréter les données de pertes dans un contexte écotoxicologique, nous utilisons l'approche du groupe de travail FOCUS (RAMWELL et al., 2002 et 2004). Nous évaluons ainsi pour le bassin d'orage en aval de l'exutoire du bassin versant, pour certaines molécules et pour quelques événements significatifs, le ratio d'exposition à la toxicité (ou TER d'après l'équation 3-5) qui compare les concentrations d'effet pour des espèces aquatiques et les concentration environnementales prédites (ou PEC) :

$$TER = \frac{\text{Concentration de toxicité de l'espèce la plus sensible}}{PEC} \quad (\text{sans unité})$$

(Équation 3-5)

Avec :

- $PEC = \frac{\text{quantité exportée}}{\text{Volume dilution}}$
- la concentration de toxicité (ou dose létale) est une valeur de référence de toxicité telle que la concentration létale de 50 % d'un type de population en 48 h (CL50 48h).

Si le TER est inférieur à 10, il peut exister un risque écotoxicologique et une évaluation plus poussée est nécessaire. Nous pouvons donc dire qu'il n'y a pas d'impact (au sens du groupe FOCUS) si :

$$PEC < \frac{\text{Concentration de toxicité de l'espèce la plus sensible}}{10} \quad \text{ou que}$$

$$\text{Volume dilution} > 10 \times \frac{\text{Quantité exportée}}{\text{Concentration de toxicité de l'espèce la plus sensible}}$$

Nous allons prendre deux exemples avec le glyphosate et le diuron et calculer les volumes de dilution nécessaires pour qu'il n'existe pas d'effets écotoxicologiques lors de l'événement majeur du 24/08/04.

Pour le glyphosate, la concentration létale à 7 jours pour *algae* est égale à 640 µg/L. La quantité exportée le 24/08/04 est de 3700 mg. Le volume de dilution du bassin doit donc être d'au moins 57812 L soit 58 m³ pour qu'il n'y ait pas d'impact.

Pour le diuron, la concentration létale à 7 jours pour *Lemna* est égale à 15 µg/L. La quantité exportée le 24/08/04 est de 387 mg. Le volume de dilution du bassin doit donc être d'au moins 258 000 L soit 258 m³ pour qu'il n'y ait pas d'impact.

Le volume du bassin d'orage situé en aval du bassin versant expérimental, pourrait donc être suffisant pour qu'il n'y ait pas d'impact écotoxicologique au sens du groupe FOCUS. Cependant, cette approche est beaucoup trop simpliste pour pouvoir conclure formellement. Par exemple, la succession des exportations à l'exutoire liés aux événement amène une succession d'entrées de pesticide dans le bassin d'orage qui n'est pas pris en compte par cette approche. L'impact des bassins d'orage sur les transferts de pesticide est actuellement en cours d'étude au CEVH.

3.4.4 *Conclusions*

Les flux exportés ont été calculés par intégration des flux instantanés. Les flux totaux s'échelonnent de 0 à 26 grammes selon les molécules soient de 0 à 0,62 % des quantité appliquées (simazine). Les coefficients de transferts sont faibles par rapport aux situations rencontrées (de 1 à 4 % selon la bibliographie).

Les flux les plus importants, exportés par le ruissellement à l'exutoire du bassin versant, se situent généralement temporellement juste après les apports. Cependant, un écoulement majoritairement issu d'un ruissellement parcellaire peut engendrer, du fait d'un volume important (et de concentrations restant significatives) des flux élevés.

Les écoulements parcellaires, quelque soit leur situation temporelle, constituent ainsi en moyenne selon les années de 58 % à 75 % des flux de pesticide exportés annuellement. Il apparaît alors fondamental de travailler pour limiter les flux de ce type d'épisode mais sans délaisser les épisodes plus faibles qui peuvent représenter certaine année (2004) en moyenne 17 % des pertes annuelles par ruissellement à l'exutoire du bassin versant. Limiter les pertes liées à ces transferts imperméables paraît d'ailleurs plus accessible à court terme.

3.5 Concentrations et flux sur phase solide

En ce qui concerne les données en phase solide, nous ne disposons que de 3 mesures en 2003. Nous n'espérons pas analyser le transfert de pesticide en phase solide mais simplement avoir un ordre de grandeur de la part de pesticide transporté sous cette forme.

Sur ces 3 analyses, seuls, le glyphosate et l'AMPA ont été détectés. Leur concentration en phase solide ne dépasse pas 7 mg/kg (tableau 3-17). A partir des données sur les concentrations en phase dissoute, il a pu également être calculé une valeur de K_d apparent (tableau 3-17).

		04/06/2003	07/07/2003	21/07/2003
glyphosate	Concentration phase solide[mg/kg]	2,5	1,1	7
	K_d [mL/g]	294	5500	467
	Log(K_{oc}) théorique avec OC = 1%	2,47	3,74	2,67
AMPA	Concentration phase solide[mg/kg]	4,4	1,4	2,2
	K_d [mL/g]	917	2333	349
	Log(K_{oc}) théorique avec OC = 1%	2,96	3,37	2,54

Tableau 3-17 : Valeurs de concentration en phase solide et des K_d apparents associés pour le glyphosate et l'AMPA – année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)

Nous ne disposons pas de valeurs de K_d pour valider ces mesures de K_d apparent. Si nous supposons que le pourcentage de matière organique des MES est de 1 %, les valeurs de K_{oc} théorique calculées (tableau 3-17) sont cohérentes avec les caractéristiques de la bibliographie (tableau 2-10).

Quand l'isotherme d'adsorption est linéaire et l'équilibre est rapidement atteint, nous pouvons évaluer la fraction de pesticide transporté sous forme dissoute par l'équation 3-6 :

$$\text{fraction} \cdot \text{transportée} \cdot \text{sous} \cdot \text{forme} \cdot \text{dissoute} = \frac{1}{(1 + C_{MES} \times K_d)} \quad \text{Équation 3-6}$$

avec C_{MES} concentration en Matière En Suspension en (kg/L) et K_d en mL/g (HUANG et al., 2004b)

Même si l'instrumentation n'est pas adaptée au suivi des MES (chapitre 2 § 5.9.2), il a été évalué, à partir de fin 2003, les concentrations en MES dans les différents échantillons prélevés au niveau du bassin versant. Sur 24 analyses, vingt ne dépassent pas la valeur de 3,4 g/L de MES (soit plus de 80 %) mais les concentrations en MES peuvent atteindre ponctuellement 32 g/L.

A partir de l'équation 3-6, nous avons donc évalué une fraction théorique de pesticide transportée sous forme dissoute pour chaque K_d constaté en utilisant la valeur de 3,4 g/L qui représente 80 % des cas de concentration en MES (tableau 3-18).

	04/06/2003	07/07/2003	21/07/2003
glyphosate	50 %	5 %	39 %
AMPA	24 %	11 %	46 %

Tableau 3-18 : Valeur théorique de la fraction de pesticide transportée sous forme dissoute pour le glyphosate et l'AMPA – année 2003 - bassin versant de Rouffach (68, France)

Il serait ainsi possible dans le cas du glyphosate et de l'AMPA que la majorité de la fraction de pesticide soit transportée sur phase solide. Pour ces deux molécules, les flux exportés par le ruissellement à l'exutoire du bassin versant pourraient donc être au moins deux fois plus importants que ceux calculés dans la partie précédente.

Dans les prochaines années de suivi, pour les molécules dont les capacités d'adsorption sont importantes, il pourrait être nécessaire d'entreprendre un suivi de la forme adsorbée.

Conclusion générale

La démarche expérimentale de cette étude est centrée sur le suivi au pas de temps fin des transferts de produits phytosanitaires aux échelles emboîtées de la parcelle et du bassin versant viticoles. Notre démarche a consisté à mettre en place un site de mesure avec la majorité des facteurs externes connus ou contrôlés (données pédologiques, climatiques, informations sur les pratiques phytosanitaires...). L'instrumentation de mesure du site devait être validée en identifiant les sources d'erreurs possibles (incertitude et biais), les solutionnant si possible ou les mettant en exergue sinon.

A partir de mesures acquises pendant deux années (2003-2004), il s'agissait alors de faire ressortir les principaux processus impliqués dans les transferts de pesticide dans ce type de milieu.

La compréhension du fonctionnement hydrochimique devrait alors nous permettre de pouvoir proposer un certain nombre de solutions applicables sur d'autres sites équivalents (bassin versant prioritaire de Guebwiller).

Les données acquises devaient également servir de base à un modèle de transfert qui puisse valider les hypothèses de fonctionnement avancées, sur le site et sur d'autres, permettant ainsi une extrapolation des résultats.

Réflexion métrologique

Rappelons que les produits phytosanitaires sont des composés susceptibles d'être adsorbés et/ou dégradés à des degrés très divers sur/dans dans les différents compartiments du milieu naturel. L'utilisation d'appareils de mesure peut introduire un biais dans l'évaluation de la concentration en pesticide dans les échantillons prélevés. La prévision et donc logiquement la quantification de ce biais est actuellement impossible.

Une partie de ce travail a été consacrée à décomposer chronologiquement le processus d'acquisition en différentes étapes décrivant l'état de la donnée, étapes entre lesquelles un biais altérant la qualité de la donnée est susceptible d'exister. A chaque étape, nous avons mené une évaluation de la perte d'information inhérente à l'utilisation de différents types de matériel par l'intermédiaire d'expériences de laboratoire et de terrain. Certaines étapes (« prélevement par tube en PTFE », « transport dans une glacière » « stockage dans un échantillonneur isotherme durant 5 jours » et « passage à travers un filtre en fibre de verre ») n'introduisent aucun biais. En revanche, d'autres étapes (« passage à travers la céramique poreuse », « stockage dans les bougies poreuses », « prélevement par tube en PVC » et « Stockage dans un congélateur pendant 3 mois ») peuvent être particulièrement problématiques pour certaines molécules spécifiques, sensibles selon leur caractéristique (K_{ow} , demi-vie dans l'eau...) aux processus en jeu (adsorption, transformations chimiques...).

Globalement, il est donc nécessaire de revoir la chaîne d'acquisition « concentration dans la solution du sol ». Le biais est en effet important (en moyenne, 37% de la concentration initiale est finalement détectée). L'étape critique est le prélevement par les céramiques poreuses. L'utilisation d'autres dispositifs pourrait être alors envisagée (bougie poreuse en Téflon-quartz, lysimètre...) sans toutefois des preuves fiables de qualité.

Pour la chaîne d'acquisition de la concentration dans le ruissellement, des modifications sont proposées (changement de matériel pour les tubes de prélevement (Téflon) et limitation du temps de stockage au congélateur).

Malgré les limites décrites, cette étude qualitative pose plusieurs recommandations. Certains dispositifs sont à éviter avec certaines molécules (par exemple dans notre cas, terbuthylazine et krésoxym-méthyl avec les céramiques poreuses). Des stratégies peuvent être

proposées (ex: temps de stockage limité en congélateur pour cymoxanil et krésoxym-méthyl). Du matériel de mesure peut être confirmé (par ex., le prélèvement par tube en Téflon) ou validé (par ex., le passage à travers un filtre en fibre de verre dans le cas des pesticides étudiés). Si le biais paraît impossible à diminuer, alors la correction des données pourrait s'envisager (avec toutes les précautions possibles). Le biais, inévitable, pourrait finalement être accepté et intégré aux modèles pour améliorer leur précision et leur pertinence (utilisation d'approche probabiliste).

Pour pouvoir mieux comprendre les processus en jeu liés à l'utilisation des céramiques poreuses, nous avons mis en place une expérience évaluant les possibilités de biais lors de l'échantillonnage de pesticides par céramique poreuse. Celle-ci est basée sur un échantillonnage en laboratoire d'un volume de solution de molécules avec 4 "types" de bougies (neuve; usagée sans nettoyage préalable ; usagée avec nettoyage préalable et Téflon-quartz). Le taux de passage des bougies neuves est généralement moins élevé que celui observé dans le cas des bougies usagées et il reste dans tous les cas inférieur à 1. Les processus d'adsorption notamment sur la matrice en céramique neuve seraient en cause. Mais des processus physiques (« screening », obturation, création de chemins préférentiels, ...) se développant lors du vieillissement, pourraient également freiner ou améliorer le passage des molécules selon leur taille notamment. Certaines caractéristiques moléculaires facilement accessibles intervenant dans l'intensité et la part de ces processus (solubilité, Kow, poids moléculaire) pourraient être alors à la base d'un modèle prévisionnel de comportement ou de correction des données recueillies in situ. Il est alors possible de proposer des recommandations. Ainsi, les céramiques poreuses semblent être à éviter pour certaines molécules telles que la terbuthylazine ou la carbendazime (taux de passage inférieurs à 20 %), quelque soit leur âge. Dans le cas d'un suivi à long terme, il paraît intéressant de laisser les cellules de prélèvement en place, sans nettoyage. Si l'installation de nouvelles bougies céramiques est envisagée, les premiers échantillons doivent être rejetés.

Les mesures portent sur deux années d'observation (2003-2004).

La pluviosité de ces deux années de suivi est opposée, ce qui provoque des conditions de transferts variées :

2003 a été une année particulièrement sèche (-39 % en volume tombé par rapport à la moyenne des 50 dernières années) avec peu d'événements intenses (5 événements avec un volume supérieur à 10 mm et 6 avec des intensités maximales supérieures à 2 mm en 6 minutes). Au contraire 2004 a été assez pluvieuse (+ 17 % en volume tombé par rapport à la moyenne des 50 dernières années) avec des événements intenses (10 événements avec un volume supérieur à 10 mm et 11 avec des intensités maximales supérieures à 2 mm en 6 minutes).

Analyse des transferts de pesticide à l'échelle des placettes

Le fonctionnement hydrologique des placettes n'a pu être clairement analysé en raison de problèmes métrologiques. Nous pouvons donner cependant certaines informations.

Le ruissellement des placettes n'est détecté que sur 12 événements en 2004 (probablement 5 en 2003), les valeurs de coefficient de ruissellement des deux placettes ne dépassent généralement pas 2 % par événement (ponctuellement 5 %) et 1 % à l'échelle de l'année. Les processus de ruissellement apparaissent finalement comme assez limités. En général les coefficients de ruissellement sont plus forts pour la placette désherbée. Cependant, l'herbe pourrait favoriser le ruissellement dans le cas d'épisodes pluvieux majeurs et la placette désherbée pourrait présenter un sol fissuré lors de périodes sèches. C'est pourquoi la

placette enherbée un inter-rang sur deux présente les coefficients de ruissellement les plus importants sur les épisodes pluvieux majeurs.

Au niveau des possibilités de lixiviation de matières actives phytosanitaires, il a été mis en évidence la possibilité de transferts préférentiels en profondeur (concentrations fortes et arrivées rapides en profondeur) pour la placette désherbée, mais la méthodologie classique de suivi est critiquable et critiquée. La caractéristique à prendre en compte serait la solubilité.

Au niveau du ruissellement, les concentrations suivent classiquement une exponentielle décroissante à partir de la date d'application avec des valeurs extrêmes pour les premiers prélèvements (plusieurs milliers de $\mu\text{g/L}$ pour le diuron et le glyphosate). En fin de période de mesure, les concentrations détectées pour ces herbicides lors d'événements intensifs sont non négligeables (supérieures au microgramme par litre ; par exemple plus de $10 \mu\text{g/L}$ pour le glyphosate), ce qui permettrait de conclure à une persistance de ces produits dans la couche interface eau-ruissellement du sol et à une mobilisation possible de ceux-ci lors d'événements intenses.

A l'échelle de l'année, les flux ruisselants calculés aux exutoires des placettes sont inférieurs à 0,3 % des quantités appliquées pour toutes les molécules, ce qui apparaît faible par rapport aux données bibliographiques.

La placette désherbée intégralement présente des valeurs maximales par rapport à la placette enherbée un inter-rang sur deux au niveau des concentrations et des flux (au moins avec un rapport de 4 pour les flux d'herbicides). En revanche, l'enherbement, en favorisant l'adsorption des molécules dans la zone proche de la surface, pourrait augmenter la durée de disponibilité des pesticides pour le ruissellement et donc causer des flux plus importants sur les événements plus tardifs dans l'année.

Analyse des transferts de pesticide à l'échelle du bassin versant

Le ruissellement, seul, contribue à l'écoulement à l'exutoire (bassin versant sec). De plus, la présence de zones imperméables (routes, chemins...) entraîne, pour n'importe quelle intensité de pluie, un déclenchement du ruissellement au niveau du bassin versant.

A partir des données au niveau des placettes, il a pu être distingué, à l'exutoire du bassin versant les écoulements issus de ruissellements parcellaires (appelés « événements parcellaires ») et des écoulements issus majoritairement du ruissellement des surfaces imperméables. Une loi statistique empirique déterminant les capacités de ruissellement d'un événement à partir de ces caractéristiques (intensité maximale à 6 minutes et volume total) a pu être également calée. Selon ce classement, 4 écoulements en 2003 sont majoritairement issus d'un « ruissellement parcellaire » contre 9 en 2004.

Les événements classés comme majoritairement issus d'un « ruissellement parcellaire » sont finalement modélisés, de façon simple, en supposant le ruissellement essentiellement de type hortonien et en décomposant le bassin versant en 4 sous zones (une imperméable et 3 sous bassins versants) qui possèdent des temps de concentration différents. Ce modèle est calé sur le premier événement parcellaire de 2004 et validé pour les autres événements parcellaires des années 2003 et 2004.

A l'exutoire du bassin versant, une centaine d'échantillons a été prélevée chaque année sur plusieurs événements (14 en 2003, 30 en 2004), avec de 1 à 24 échantillons par événement. Au sein des événements critiques et importants, les échantillons sont efficacement répartis avant, pendant et particulièrement après le (ou les) pics de débit.

Toutes les molécules sont détectées au moins une fois en 2003 ou en 2004. Sept molécules (le diuron, la terbuthylazine, la simazine, le glyphosate, l'azoxystrobine, le

pyrimethanil et le diméthomorphe) + le métabolite (l'AMPA) montrent une présence généralisée depuis leur date d'application jusqu'à octobre. Les autres molécules sont détectées plus ponctuellement après leur(s) application(s) et/ou lors des événements ruisselants importants.

Les concentrations moyennes calculées par événement représentent des valeurs fortes pour un bassin versant : pour 14 molécules sur 17, la concentration moyenne par événement dépasse ainsi au moins une fois la valeur seuil de 0,1 µg/L. La valeur maximale atteint 64 µg/L pour le glyphosate.

En cohérence, les concentrations moyennes de la plupart des molécules sont fortes après les premiers épisodes suivant application. Mais les facteurs pluviométriques (intensité et volume) peuvent faire « remonter » fortement les concentrations même plusieurs mois après l'application si les molécules sont encore mobilisables par le ruissellement (cas du glyphosate, du diuron et de la simazine notamment). Cependant, il se peut que ces augmentations des concentrations soient aussi associées à des événements « imperméables ». Ces valeurs élevées de concentration lors d'épisodes imperméables ont souvent lieu successivement à un épisode parcellaire ou mixte et sont probablement issues de résidus de l'épisode précédent.

La plupart des molécules est cependant aussi détectée pendant des événements ruisselants « imperméables » non successifs à des événements parcellaires (ce qui pourrait être du à des résidus de ruissellement précédent, des dérives de traitement, des pollutions ponctuelles sur les zones imperméables...).

Les facteurs défavorables expliquant en grande partie les fortes concentrations mesurées pour certaines molécules seraient une application généralisée dans le temps et l'espace (cas du glyphosate) et/ou des propriétés favorisant une disponibilité durable dans la zone d'interface sol-ruissellement (cas de la simazine et du diuron par exemple).

Des variations importantes de concentrations existent au sein des événements (coefficient de variation jusqu'à 130 %), mettant en valeur l'importance de l'échantillonnage pour ce type d'étude.

Au sein de ces événements majeurs parcellaires, les hyétogrammes, hydrogrammes et chémogrammes présentent les mêmes formes, néanmoins il existe un décalage temporel entre les concentrations maximales et les débits maximaux. Ces écarts varient cependant entre les molécules et s'échelonnent entre 0 et 72 minutes selon les événements. Ils ont tendance à augmenter au cours du temps.

Au sein des premiers événements, il est possible d'associer les décalages entre le pic de débit et le (ou les) pic(s) de concentration à l'arrivée des contributions de chaque sous bassin versant défini (donnée par le modèle hydrologique simplifié). Nous avançons donc l'hypothèse que le temps de réponse du chémogramme d'une molécule peut être influencé par :

- la répartition spatiale de l'apport de la molécule de façon prédominante après le premier événement majeur,
- la répartition spatiale et l'état de la molécule (désorption/dégradation) évoluant dans le temps en fonction de ses caractéristiques pour les événements suivants.

Pour les molécules suivies aux deux échelles, les concentrations et les flux de pesticide peuvent être du même ordre de grandeur entre les deux échelles d'espace, contrairement à d'autres études aux échelles emboîtées, ce qui laisserait supposer, pour ces molécules peu de dilution ou des pertes parcellaires généralisées.

Les flux totaux exportés à l'exutoire du bassin versant s'échelonnent de 0 à 26 grammes selon les molécules soit de 0 à 0,62 % des quantités appliquées (simazine). Les

coefficients de transfert sont faibles par rapport aux situations rencontrées (de 1 à 4 % selon la bibliographie). Les flux les plus importants, exportés par le ruissellement à l'exutoire du bassin versant, se situent généralement temporellement juste après les apports. Cependant, un écoulement majoritairement issu d'un ruissellement « parcellaire » peut engendrer, du fait d'un volume important (et de concentrations restant significatives) des flux élevés.

Les écoulements parcellaires, quelque soit leur situation temporelle, constituent ainsi en moyenne selon les années de 58 % à 75 % des flux de pesticides exportés annuellement. Il apparaît alors fondamental de limiter les flux de ce type d'épisode mais sans délaisser les épisodes plus faibles qui représentaient en 2004 en moyenne 17 % des pertes annuelles par ruissellement à l'exutoire du bassin versant.

Pour résumer, les concentrations en produits phytosanitaires observées durant les deux années de suivi sont importantes pour un exutoire de bassin versant, mais les flux exportés restent faibles. Les épisodes critiques de par leurs caractéristiques hydrologiques (intensité, durée) et leur situation vis-à-vis des apports constituent l'essentiel des quantités exportées. Il apparaît alors utile de comprendre et de modéliser ce type d'événement. Cependant, malgré un fonctionnement hydrologique simple, distinguer l'influence des facteurs spatio-temporels des caractéristiques moléculaires n'apparaît pas aisé.

Propositions de solutions

Les travaux menés et les résultats obtenus s'inscrivent dans une démarche de progression de la connaissance de l'influence des pratiques agricoles intraparcellaires et des aménagements anthropiques interparcellaires sur le fonctionnement hydrologique et les transferts de polluants au sein d'un petit bassin versant majoritairement viticole. Les résultats de cette étude nous permettent de proposer des pistes pour limiter les transferts de pesticide à cette échelle.

Nous insistons plus particulièrement sur la lutte contre la pollution diffuse via le ruissellement.

Le ruissellement de n'importe quelles parcelles du bassin versant (réellement ruisselant) et le flux de pesticides associés peuvent atteindre l'exutoire. Une mauvaise pratique phytosanitaire sur une seule parcelle du bassin peut donc se traduire à l'exutoire du bassin versant et peut être détectée. En effet, les parcelles sont souvent proches de chemin ou de route pour faciliter l'accès à celles-ci. Si nous considérons le bassin versant homogène d'un point de vue des pentes et du type de sol, nous pourrions donc presque considérer que toutes les parcelles sont « à risque » vis-à-vis d'un transfert par ruissellement jusqu'à l'exutoire du bassin versant.

Au niveau parcellaire, il s'agit de limiter les exportations de molécules à l'exutoire de la parcelle. Nous avons vu que les molécules avec des caractéristiques favorisant la disponibilité à long terme dans la couche interface sol-ruissellement sont à proscrire. Cependant, le cas du glyphosate nous montre qu'il est indispensable de ne pas se baser exclusivement sur les caractéristiques physico-chimiques d'une molécule pour prévoir un comportement in situ et que les études au champ sont encore nécessaires pour pouvoir fournir des références. Finalement, dans le choix d'une substance active, il n'est jamais aisé de concilier intérêts agronomiques et intérêt environnemental.

Une réflexion quant aux dosages, aux fréquences de traitement et dates d'application peut être également menée. Toutefois les pratiques phytosanitaires des viticulteurs du bassin versant qui ont répondu à une enquête préalable en 2002 semblent suivre les préconisations de bonnes pratiques. Il est également possible de jouer sur les dates d'application et les fréquences (dissociation d'apport), ces mesures sont cependant difficiles à gérer en raison de la variabilité des facteurs météorologiques (elles pourraient être conduites à partir des probabilités d'occurrence d'événements pluvieux importants).

Les parcelles enherbées au moins un inter-rang sur deux représentent déjà près de 90% de la surface du bassin. Les pratiques culturales générales sont donc plus favorables que le désherbage total (flux d'herbicide divisés par 4).

Ce travail a mis en évidence certains facteurs clefs dans les transferts. Les mesures de lutte contre les transferts de pesticide consistent à agir sur ces facteurs.

Pour limiter le transfert de la parcelle au réseau hydraulique, les connexions des parcelles pourraient être aménagées par des bandes enherbées plus longues (mais cela demande une réduction des longueurs de rangs), l'introduction de fossés couverts de grilles dont l'encombrement sera géré pour faciliter l'adsorption et la dégradation des pesticides.

Des aménagements opérant comme zones de rupture des transferts (banquettes, collecteur, fosse...) au niveau du versant peuvent en effet compléter efficacement la mise en place de pratiques culturales visant à retarder le déclenchement du ruissellement et le transfert de produits phytosanitaires à l'échelle des parcelles agricoles.

Au niveau extra-parcellaire, nous avons montré qu'il était important de limiter les pertes par ruissellement liées aux transferts imperméables qui peuvent représenter en moyenne 17 % des pertes annuelles. Cet aspect peut être réalisé tout d'abord en limitant les apports directs de pesticide (volontaires ou non) sur les surfaces quasi imperméables (chemin, routes, fossés) par des actions de prévention et de sensibilisation des applicateurs.

Il est également possible de diminuer les coefficients de ruissellement de ces surfaces (utilisation de pavés auto bloquants au lieu de bitume ou de béton) ou de les réaménager (déconnexion des fossés du réseau, reprofilage des pentes, intégration de bassins tampons...) en sachant qu'il est toujours difficile de concilier les différentes finalités : faciliter l'accès avec une structure stabilisée sur le long terme (rôle anthropique), faciliter l'évacuation d'eau (rôle hydraulique) tout en limitant les transferts de pesticides.

D'autres mesures telles que le réaménagement parcellaire (avec mise en place de terrasses) ou un travail du sol perpendiculairement à la pente ne sont pas applicables à court terme.

Le piémont viticole tel qu'il est aménagé est un milieu défavorable vis à vis des transferts des pesticides : une fois le pesticide sorti de la parcelle, il est très probable que celui-ci atteigne l'exutoire du bassin versant. Il est difficile d'imaginer pouvoir changer le fonctionnement hydrochimique du système à court terme. Les solutions les plus efficaces ne sont envisageables que si elles sont le fruit d'une initiative collective globale à l'échelle du bassin versant.

Apports et insertions des travaux dans le paysage technique et scientifique

Cette étude présente plusieurs intérêts pratiques : références pour les aménageurs sur les débits et les volumes sortant de tels bassins versants (dimensionnement), prévision des flux de matières actives et érodées en sortie de parcelles en fonction des pratiques culturales et des caractéristiques parcellaires, prévision des flux de ces mêmes matières en sortie de bassin

versant, amélioration des aménagements extra-parcellaires (bandes enherbées, chemins, fossés...), conseils au niveau des pratiques phytosanitaires, quantification de l'effet de certaines mesures agri-environnementales vis-à-vis des transferts de pesticide, démonstration et acquisition d'expériences pour les professionnels (et les futurs professionnels à travers le lycée viticole), les services de l'état, les chercheurs.

Perspectives

Au niveau de la réflexion métrologique, il serait nécessaire de compléter les essais avec les bougies poreuses. En effet, l'effet de certains paramètres tels que le volume échantillonné, les concentrations initiales, le pH, la dépression utilisée restent à évaluer. Il serait également intéressant de se rapprocher des conditions d'utilisation in situ en faisant succéder des pompes à dépression décroissante avec des phases d'attente.

Pour les autres étapes problématiques de l'acquisition de la mesure (lors du stockage et lors du prélèvement par les tubes en PVC), il apparaît fondamental de mieux comprendre les processus en jeu (dégradation ou adsorption ou volatilisation ?) et l'influence des caractéristiques des molécules sur l'intensité du biais. En effet, l'objectif serait, au moins, de pouvoir prévoir les étapes problématiques d'une acquisition de donnée en fonction des caractéristiques des molécules et, au mieux, de quantifier le biais existant pour pouvoir en tenir compte ou le corriger.

Il serait également important de quantifier le biais avec plus de précisions pour pouvoir le prendre en compte et corriger les données acquises. Il sera alors possible de chiffrer les erreurs commises sur les calculs de flux par sa non prise en compte.

Il est difficile de ne se baser que sur ces deux années de suivi pour pouvoir avancer d'autres hypothèses de fonctionnement, il est donc bien sûr envisagé de prolonger cette étude pour s'affranchir de la variabilité climatique.

Au niveau parcellaire, le suivi global d'un pesticide et le calcul du bilan associé (partition entre les différents compartiments atmosphère, plante, sol, eau) est prévu.

Les mesures effectuées au niveau de l'infiltration demandent à être validées. Il est par exemple envisageable de prélever des échantillons de sol durant la période de mesure et d'analyser les concentrations en phase dissoute et solide (pesticides adsorbés).

Une possibilité est également d'utiliser un modèle du type MACRO prenant en compte les écoulements préférentiels qui est capable de modéliser les concentrations mesurées et les occurrences temporelles. Il peut être également envisagé d'intégrer l'influence hydrodynamique d'une bougie poreuse à ce type de modèle et de faire les mêmes comparaisons.

L'influence de l'enherbement sur l'évolution de la disponibilité des molécules pour le ruissellement doit être également confirmée (les études sur les bandes enherbées peuvent aussi compléter les connaissances).

A toutes les échelles, au niveau du ruissellement, il est indéniable qu'il faut prendre en compte, lors des prochaines années de suivi, la phase solide. Une adaptation de l'instrumentation dans cette optique est alors nécessaire. Il sera également fondamental de suivre l'évolution des états de surface sur le bassin versant.

Plus spécifiquement à l'échelle du bassin versant, les hypothèses de fonctionnement hydrochimique au sein des événements demandent à être confirmées en utilisant des traceurs chimiques (du type sels) apportés sur des zones contrôlées et en observant leur comportement au sein de l'événement. De plus, l'idée d'une augmentation au cours du temps des décalages

entre les pics de débit et les pics de concentration demande à être démontrée, à l'échelle parcellaire, par une étude de l'évolution temporelle sur une année complète du décalage pour des produits avec des caractéristiques différenciées.

La comparaison des 2 échelles, au niveau des valeurs de concentration et de flux devra être prolongée.

L'étude réalisée sur ce type de bassin versant expérimental a un coût important difficilement gérable chaque année. C'est pourquoi il peut être intéressant d'étudier des stratégies « économiques » d'échantillonnage en essayant d'optimiser le compromis entre le nombre d'échantillons, le nombre d'analyses et l'erreur sur le flux réel.

Dans la perspective de modélisation, deux aspects conjoints et complémentaires sont à envisager : le comportement hydrologique du bassin versant et la dynamique des transferts de pesticides. Les données acquises permettront de mettre en œuvre, par exemple, le modèle STREAM (INRA) dont les résultats seront alors confrontés à ceux de la modélisation conceptuelle semi spatialisée actuellement en cours d'élaboration au CEVH. En effet, les résultats acquis ont mis en lumière les principaux processus et facteurs en jeu à prendre en compte dans la formation des chémodigrammes à l'exutoire du bassin versant.

Les solutions décrites précédemment demandent à être validées. En plus de l'étude au laboratoire de dispositif spécifique (comme par exemple pour les fossés MARGOUM, 2003) et des processus influents sur les transferts de pesticide, il est envisageable d'ici quelques années de mettre en place in situ ce type d'aménagements au sein du bassin versant et d'étudier l'évolution du fonctionnement hydrochimique du bassin versant dans son ensemble.

Une étude des systèmes en série parcelles, bassin versant viticole, réseau unitaire urbain, station de traitement et milieu naturel (nappe) est également prévue à court terme.

Références bibliographiques

- ALBERTS E.E., BURWELL R.E., SCHUMAN G.E. (1977). Soil nitrate -nitrogen determined by coring and solution extraction techniques. *Soil Science Society american journal* 41: 90-92.
- AMBROISE, B. (1999). La dynamique du cycle de l'eau dans un bassin versant. Processus, facteurs, modèles. H.G.A./Ed., Bucarest. 200 p.
- ANGOIJARD G., LE GODEC N., BLANCHET P., LEFEVRE L. (2001). *transfert de glyphosate et diuron en milieu urbain*. AFPP- dix huitième conférence du COLUMA- Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes- 5, 6, 7 decembre 2001, Toulouse.
- ARAA, association pour la relance agricole en alsace, chambre d'agriculture haut rhin, chambre d'agriculture bas rhin (1997). Vigne en herbe. Guide pratique de l'enherbement du vignoble alsacien 01/02/1997, 32 pp.
- BAER, U. (1996). Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse de doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 155 p.
- BAILEY G.W., SWANK R.R., NICHOLSON H.P. (1974). Predicting pesticide runoff from agricultural land : a conceptual model. *Journal of environmental quality* 3(2): 95-102.
- BAKER J.L., LAFLEN J.M., JOHNSON H.P. (1978). Effect of tillage systems on runoff losses of pesticides, a rainfall simulation study. *transactions of ASAE* 21(5): 886-892.
- BALLIF J.L. et MULLER J.C. (1990). Les bougies poreuses et les lysimètres. *Perspectives agricoles* 144-145: 24-33.
- BARBEE G.C. et BROWN K.W. (1986). Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Science* 141(2): 149-153.
- BARCELONA M.J. et HELFRICH J.A. (1986). Well construction and purging effects on ground-water samples. *Environmental science and technology* 20(11): 1179-1184.
- BARCELONA M.J., HELFRICH J.A., GARSKE E.E. (1985). Sampling tubing effects on groundwater samples. *analytical chemistry* 57: 460-464.
- BARRIUSO E. et CALVET R. (1992) Soil type and herbicide adsorption. *International journal of environmental analytical chemistry*. 46, 117-128.
- BARRIUSO E., CALVET R.S., CHIAVON M., SOULAS G. (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols - transformation et dissipation. *étude et gestion des sols* 3-4: 279-296.
- BARRIUSO E. et HOUOT S. (1996). Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem.* 28:1341-1348.
- BASSMANN F., KASTEEL R., VANDERBORGHT J. (2004). *Visualisation of the flow pathways of benazolin and benzo[a]pyrene in soil monoliths*. EUROSOIL, Freiburg, Germany.
- BEIER C. et HANSEN K. (1992). Evaluation of porous cup soil-water samplers under controlled field conditions : comparison of ceramic and PTFE cups. *Journal of Soil science* 43: 261-271.
- BEIGEL C., BARRIUSO E., DI PIETRO L. (1997). Time dependency of triticonazole fungicide sorption and consequences for diffusion in soil. *J. Environ. Qual.* 26:1503-1510.
- BELAMIE R., CALVET R., CHASSIN P. (1997). les transferts sol-eaux des produits phytosanitaires. *L'eau dans l'espace rural*. I. Editions: 231-248.
- BELTRAN J., HERNANDEZ F., LOPEZ F.J., MORELL I. (1995). Study of sorption processes of selected pesticides on soils and ceramic porous cups used for soil solution sampling. *international journal of environmental analytical chemistry* 58: 287-303.

- BENOIT P., POT V., MADRIGAL J.-G., LACAS J.-G., GRIL J.-J., REAL B. (2004). Dissipation des pesticides dans les dispositifs tampon enherbés et boisés : principaux processus impliqués. XXXIVème Congrès du Groupe Français des Pesticides, 27 mai 2004, Dijon.
- BERNHARD C. et SCHENCK C. (1986). Utilisation de bougies poreuses pour extraire la solution du sol dans le Ried central de l'Ill en Alsace. Note technique. *bulletin du G.F.H.N.*(20): 73-85.
- BOCKSTALLER C. (2004). Elaboration et utilisation des indicateurs. Exemple de I-phy. In BARRIUSO E. *et al.*, 2004. Estimations des risques environnementaux des pesticides. INRA, le point sur ... INRA éditions. pp 75-86.
- BOTTCHER A.B., MILLER L.W., CAMPBELL K.L. (1984). Phosphorus adsorption in various soil-water extraction cup materials : effect of acid wash. *Soil Science* **137**(4): 239-244.
- BOIS G. (2000). Organisation et spatialisation des données pédologiques des sols du vignoble alsacien, Mémoire de fin d'études, ENGEES.
- BOLLAG J.-M., LIU S.-Y. (1990). Biological transformation processes of pesticides in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 6 :169-211.
- BOYAS C. (2001). Qualité des eaux et produits phytosanitaires - Etude diagnostic sur le bassin versant expérimental de Guebwiller et environs - Phase 1. *SRPV Alsace/FREDECA*. STRASBOURG, ENSAR: 83.
- BRANDI-DOHRN F.M., DICK R.P., HESS M., SELKER J.S. (1996a). Field evaluation of passive capillary samplers. *Soil Science Society american journal* **60**: 1705-1713.
- BRANDI-DOHRN F.M., DICK R.P., HESS M., SELKER J.S. (1996b). Suction cup sampler bias in leaching characterisation of an undisturbed field soil. *water resources research* **32**(5): 1173-1182.
- BROWN C.D., HODGKINSON R.A., ROSE D.A., SYERS J.K., WILCOCKSON S.J. (1995). movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pesticide Science* **43**: 131-140.
- BROWN C.D., BELLAMY P.H., DUBUS I.G., FRYER C.J., SMITH H.L. (2000). Further developement of the POPPIE database : validation of the surface water model, R&D technical report E124, Environmental Agency, Bristol, UK, 58 pp.
- BRUSSEAU M.L., JESSUP E., SURESH P. et RAO C. (1991). Nonequilibrium sorption of organic chemicals elucidation of rate-limiting processes. *Envir. Sci.Technol.* , **25**,134-142.
- CALVET R. (1999). Transferts en zone racinaire. *la houille blanche*(6): 54-58.
- CALVET R., TERCE M., ARVIEU J.C. (1980). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.* **31** 33-385
- CALVET R. et BARRIUSO E. (1994). Rétenion and bioavailability of pesticides in soil. In : Environmental Behaviour of pesticides and regulatory aspects, COPIN A., HOUINS G. PUSSEMIER L., SALEMBIER J.F. Ed COST, European study service, Rixensart, Belgique, 63-71
- CALVET R. et CHARNAY M-P. (2002). Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques. In pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement Ed ACTA, PARIS pp.805-833.
- CAPEL P.D. et LARSON S.J. (1995). a chemodynamic approach for estimating losses of target organic chemicals from water during sample holding time. *Chemosphere* **30**(6): 1097-1107.
- CAPEL P.D. et LARSON S.J. (2001). effect of scale on the behavior of atrazine in surface waters. *Environmental science and technology* **35**(4): 648-657.

- CARLUER N. (1998). Vers une modélisation hydrologique adaptée à l'évaluation des pollutions diffuses : prise en compte du réseau anthropique. Application au bassin versant de Naizin (Morbihan). Université Pierre et Marie Curie, 386 pp.
- CARLUER N., GOUY V., GRIL J.J. (1996). Contamination des eaux de surface par les produits phytosanitaires et modélisation. *ingénieries EAT*(6): 19-30.
- CARSEL R.F. et SMITH C. N. (1987). Impact of pesticides on ground water contamination. In G.J. Marco et al (ed.) *Silent spring revisited*. Am.Chem Soc., Washington, DC. pp 71-83
- CARTER A.D. et FOGG P. (1995). A critical evaluation of field monitoring techniques used to describe the leaching and runoff behaviour of pesticides. Brighton Crop Protection Conference, Brighton, Pesticide movement to water.
- CESSNA A.J., ELLIOTT J.A., BEST K.B., NICHOLAICHUK W., GROVER R. (1994). Transport of nutrients and postemergence-applied herbicides during corrugation irrigation of wheat. *Journal of environmental quality* **23**: 1038-1045.
- CHARNAY M.-P. (1993). La dégradation accélérée du carbofuran dans les sols : aspects microbiologiques et possibilité de contrôle du phénomène, Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard, Lyon I
- CHEVERRY C. (1983). L'extraction de la " solution du sol " par le biais de bougies poreuses -Une synthèse bibliographique des problèmes méthodologiques posés par ces dispositifs. *bulletin du G.F.H.N.*(14): 47-71.
- CLARK G.M. et GOOLSBY D.A. (2000). occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi river. *the science of the total environment* **248**: 101-113.
- CLAUSEN L. (2000). Retention of pesticides in filter Membranes. *Journal of environmental quality* **29**: 654-657.
- COOK F.C. et HARTZ K.E. (1983). Adsorption of chlorinated methanes from aqueous solution on selected plastic adsorbents. *Journal of American Water Works Association August 1983*: 423-426.
- CORNU L. (2000). Ruissellement et infiltration de produits phytosanitaires sur la parcelle viticole du Piémont vosgien. Conséquences sur la qualité des eaux de la nappe phréatique d'Alsace. *LTE/ENGEEES*. Strasbourg: 96 pp.
- CORPEN (1997). Produits phytosanitaires et dispositifs enherbés. Etat des connaissances et propositions de mise en oeuvre, CORPEN, Groupe dispositifs enherbés. 78 p.
- CREASEY C.L. et DREISS S.J. (1988). Porous cup samplers : cleaning procedures and potential sample bias from trace element contamination. *Soil Science* **145**(2): 93-101.
- DEBYLE N.V., HENNES R.W., HART G.E. (1988). Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. *Soil Science* **146**: 30-36.
- DEMON M. (1994). Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. Thèse INPL Nancy, 111 p.
- DICTOR M.C., SOULAS G., LEWIS K.J., LEWIS F.J., TAKAGI K., ANDERSON J.P.E, (1992). Subsoil microbiology : microbial activity and potential for pesticide degradation in the unsaturated zone of soil. In : proceedings of the international symposium on environmental aspects of pesticide microbiology, ANDERSON J.P.E, ARNOLD D.J., LEWIS F.J., TORSTENSSON L. Ed. Swedish University of agricultural sciences, Uppsala, 284-290
- DOMANGE N. (2001). Diagnostic et possibilités d'aménagement d'un petit bassin versant viticole pour la lutte contre la contamination par les produits phytosanitaires. Mémoire de fin d'études ENGEEES et de DEA « Systèmes Spatiaux et Environnement » Strasbourg, 75 p + annexes.
- DOMANGE N., GREGOIRE C., GOUY V., TREMOLIERES M. (2004). Effet du

- vieillessement des céramiques poreuses sur leur capacité à évaluer la concentration de pesticide en solution. *compte Rendu géosciences* **336**: 49-58.
- DOWDY S. et WEARDEN S. (1985). *statistics for research*, Wiley.
- DUBUS I.G., BEULKE S., BROWN C.D. (2002). Calibration of pesticide leaching models: critical review and guidance for reporting. *Pest Management Science* **58**: 745-758.
- DUBUS I.G., BROWN C.D., BEULKE S. (2003). Sources of uncertainty in pesticide fate modeling. *the science of the total environment* **317**(1-3): 53-72.
- DUR J.C., GOUY V., CALVET R., BELAMIE R., CHAPLAIN V. (1998). influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *Compte Rendu de l'Académie des sciences* **327**(405-411).
- ENGLAND C.B. (1974). Comments on " a technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone " by Warren W. WOOD. *water resources research* **10**(5): 1049.
- FRERE M.H. (1971). Requisite sampling frequency for measuring nutrient and pesticide movement with runoff waters. *journal of agricultural and food chemistry* **19**(5): 837-839.
- FOURNIER J.-C. (1989) aspects du comportement de la microflore dégradant les produits phytosanitaires dans le sol. Thèse Univ Perpignan, 501 p
- GAILDRAUD C. (1996). Etude de l'impact du ruissellement dans le vignoble sur la qualité de la nappe phréatique d'Alsace, ARAA/DIREN: 65 p + annexes.
- GAN J., BECKER R.L., KOSKINEN W.C., BUHLER D.D. (1996). Degradation of atrazine in two soils as a function of concentration. *J. Environ. Qual.* **25**: 1064-1072.
- GARMOUMA M., BLANCHARD M., CHESTERIKOFF AANSART P., CHEVREUIL M. (1997). Seasonal transport of herbicides (triazines and phénylureas) in a small stream draining an agricultural basin : MELARCHEZ (France). *water research* **31**(6): 1489-1503.
- GARMOUMA M., TEIL M.J., BLANCHARD M., CHEVREUIL M. (1998). Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France). *the science of the total environment* **224**: 93-107.
- GOUY V. (1993). Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles – Thèse de troisième cycle : Université Louis Pasteur de Strasbourg, ENITRTS. 350 p.
- GOUY V., GRIL J.J., LAILLET B., GARON-BOUCHER C., DUBERNET J.F., CANN C. (1998). Suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et exemple de modélisation globale. *ingénieries EAT*(13): 3-14.
- GOUY V., MASSE J., REAL B., DUBERNET J.F. (2000). Transfert des produits phytosanitaires : expérimentations en milieu naturel. *Hydrogéologie* **1**: 57-65.
- GREBIL G., NOVAK S., PERRIN-GANIER C., SCHIAVON M. (2001). La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol. *ingénieries EAT spécial 2001*: 31-44.
- GREEN R.E. et KARICKHOFF S.W. (1990). sorption estimates for modeling. *pesticides in the soil environment :processes, impacts, and modeling*. CHENG H.H.: 79-101.
- GREGOIRE C. (1998). Etude hydrologique – Site de Rouffach, CEVH, Strasbourg, 1998, 16 p.
- GREGOIRE C., TOURNEBIZE J.,WEISSENBERGER A. (2001). Suivi du transfert de molécules herbicides dans les eaux de ruissellement - Premiers résultats expérimentaux en vigne COLUMA, Toulouse (France) (5-7 décembre 2001)
- GRIL J.J., GOUY V., CARLUER N. (1999). Processus de transfert superficiel des produits phytosanitaires de la parcelle au bassin versant. *la houille blanche* **5**.
- GROSSMANN J. et UDLUFT P. (1991). The extraction of soil water by the suction-cup

- method : a review. *Journal of Soil science* **42**: 83-93.
- GROVER B.L. et LAMBORN R.E (1970). Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil Science society american proceedings* **34**: 706-708.
- HALL J.K. (1974). Erosional losses of s-triazine herbicides. *Journal of environmental quality* **3**(2): 174-180.
- HANSEN E.A. et HARRIS A.R (1975). Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Science society american proceedings* **39**: 528-536.
- HILL B. D. et SCHAALJE G. B. (1985). A two-compartment model for the dissipation of deltamethrin on soil *Journal of agricultural and food chemistry*.**33** .pp 1001 - 1006
- HIMEL C.M., LOATS H., BAILEY G.W. (1990). Pesticide sources to the soil and principles of sprays physics in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 2 :7-50.
- HOUSE W.A. et OU Z. (1992). Determination of pesticides on suspended solids and sediments : Investigations on the handling and separation. *Chemosphere* **24**(7): 819-832.
- HUANG, W., YOUNG T.M., SCHLAUTMAN M.A. , YU H., WEBER Jr W.J. (1997). A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 9. General Isotherm Nonlinearity and Applicability of the Dual Reactive Domain Model, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp.1703-1710.
- HUANG X., PEDERSEN T., FISCHER M., WHITE R., YOUNG T.M. (2004a). herbicide along highways. 1. Field observations. *Environmental science and technology* **38**: 3263-3271.
- HUANG X., PEDERSEN T., FISCHER M., WHITE R., YOUNG T.M. (2004b). herbicide runoff along highways. 2. Sorption control. *Environmental science and technology* **38**: 3272-3278.
- HUBER A., BACH M., FREDE H.G. (1998). Modelling pesticide losses with surface runoff in Germany. *the science of the total environment* **223**: 177-191.
- HUGHES S. et REYNOLDS B (1990). Evaluation of porous ceramic cups for monitoring soil-water aluminium in acid soils : comment on a paper by Raulund-Rasmussen (1989). *Journal of Soil science* **41**: 325-328.
- HYER K.E., HORNBERGER G.M., HERMAN J.S. (2001). Processes controlling the episodic streamwater transport of atrazine and other agrichemicals in an agricultural watershed. *journal of hydrology* **254**: 47-66.
- IFEN (2003). Les pesticides dans les eaux. Bilan annuel 2002, IFEN: 24.
- INRA (2004). AGRITOX database, Département de phytopharmacie et d'écotoxicologie: Versailles, France. Available from: <http://www.inra.fr/agritox/>.
- ISO (1993). International vocabulary of basic and general terms in metrology. Geneva: 60 pp.
- ISO (1995). Guide to the expression of uncertainty in measure. Geneva: 112 pp.
- ISO (2000). Statistical methods for quality control. Volume 1. Part 2. Terminology and symbols: Probability and general statistical terms ISO 3534-1:1993. Geneva: 710 pp.
- JAYNES D.B., HATFIELD J.L., MEEK D.W. (1999). water quality in Walnut creek watershed: herbicides and nitrate in surface waters. *Journal of environmental quality* **28**: 45-59.
- KHAN, S.U. (1982). Bound pesticide residues in soil and plants. *Residues Rev.* **84**, 1-25.
- KLADIVKO E.J., VAN SCOYOC G.E., MONKE E.J., OATES K.M., PASK W. (1991). Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. *Journal of environmental quality* **20**(264-270).
- KNISEL W. (1980). CREAMS: a field-scale model for Chemicals, Runoff, and erosion from Agricultural Management Systems. U.S. Department of Agriculture.

- KOSKINEN W.C. et HARPER S.S (1990). The retention process: mechanisms. in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 9 :51-77.
- KOSKINEN W.C., CECCHI A.M., DOWDY R.H., NORBERG K.A. (1999). Adsorption of selected pesticides on a rigid PVC lysimeter. *Journal of environmental quality* **28**: 732-734.
- KREUGER J. (1995). monitoring of pesticides in subsurface and surface water within an agricultural catchment in southern sweden. *BCPC monograph* **62**: 81-86.
- KREUGER J. (1998). Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. *the science of the total environment* **216**: 227-251.
- KREUGER et TORNQVIST (1998) Multiple regression analysis of pesticide occurrence in streamflow related to pesticide properties and quantities applied. *Chemosphere*, **Volume 37, Issue 2**: 189-207.
- LANDREAU A., MOUVET C., NORMAND B. (1999). quelques aspects hydrologiques des transferts de solutés par infiltration vers les nappes : nitrates et phytosanitaires. *la houille blanche* (5): 81-86.
- LARSON S.J., CAPEL P.D., GOOLSBY D.A., ZAUGG S.D., SANDSTROM M.W. (1995). Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi river basin. *Chemosphere* **31**(5): 3305-3321.
- LASKOWSKI D.A., MCGIBBON A.S., HAVENS P.L., CRYER S.A. (1995). experimentation and modeling. *BCPC monograph* **62**: 137-139.
- LEBOEUF E.J. et WEBER W.J. (1997). a distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic Domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental science and technology* **31**: 1697-1702.
- LECOMTE V. (1999). Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Processus, déterminisme et modélisation spatiale. *INRA*. Orléans, ENGREF: 213 +annexes.
- LECOMTE V., LE BISSONNAIS Y., RENAUX B., COUTURIER A., LIGNEAU (1997). Erosion hydrique et transfert de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement. *Cahiers "Agricultures"* **6**(3): 175-183.
- LEE S., GAN J., KABASHIMA J. (2002). Recovery of synthetic pyrethroids in water samples during storage and extraction. *journal of agricultural and food chemistry* **50**: 7194-7198.
- LEE Y.D., KIM H.J., CHUNG J.B., JEONG B.R. (2000). Loss of pendimethalin in runoff and leaching from turfgrass land under simulated rainfall. *journal of agricultural and food chemistry* **48** (5376-5382).
- LENNARTZ B. (1999). variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *geoderma* **91**: 327-345.
- LENNARTZ B., LOUCHART X., VOLTZ M., ANDRIEUX P. (1997). diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *Journal of environmental quality* **26**: 1493-1502.
- LEONARD R.A. (1990). Pesticide movement into surface waters in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 9 :303-349
- LEONARD R.A., LANGDALE G.W., FLEMING W.G. (1979). herbicide runoff from upland piedmont watersheds-data and implications for modeling pesticide transport. *Journal of environmental quality* **8**(2): 223-229.
- LEONARD R.A. and WAUCHOPE R.D. (1980). The pesticide submodel. P 88-112. In W.G KNISEL (ed.) Model documentation. Vol. 1. CREAMS : A field scale model for

- chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems. USDA Conserv. Res. Rep. 26. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- LEU C., SINGER H., STAMM C., MULLER S.R., SCWARZENBACH R.P. (2004a). simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental science and technology* **38**(14): 3827-3834.
- LEU C., SINGER H., STAMM C., MULLER S.R., SCWARZENBACH R.P. (2004b). variability of herbicide losses from 13 fields to surface water within a small catchment after a controlled herbicide application. *Environmental science and technology* **38**(14): 3835-3841.
- LEWIS D.L., SIMONS A.P., MOORE W.B., GATTIE D.K. (1992). Treating soil solution samplers to prevent microbial removal of analytes. *Applied and environmental microbiology* **58**(1): 1-5.
- LFU-APRONA (2000). Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur, Région Alsace, Ministère de l'environnement, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Agence de l'eau Rhin-Meuse, Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- LITAOR M.I. (1988). Review of soil solution samplers. *water resources research* **24**(5): 727-733.
- LOUCHART X. (1999). Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole. *INRA/ENSAM Laboratoire de science du sol*. Montpellier, Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier: 263.
- LOUCHART X., VOLTZ M., ANDRIEUX P. (2000). Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement. *Compte Rendu de l'Académie des sciences* **331**: 475-481.
- LOUCHART X., VOLTZ M., ANDRIEUX P., MOUSSA R. (2001). Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area. *Journal of environmental quality* **30**(3): 982-991.
- MADIER S. (2004). Mesure de flux de produits phytosanitaires – Etude du protocole réseau national transfert. Mémoire de DEA PAE3S et Travail de Fin d'Etude ENGEES, ENGEES-CEVH-ULP, Strasbourg. 73 p +annexes
- MARGOUM, C. (2003). Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Environnement et santé. Grenoble, Université Joseph Fourier. Grenoble I. 243 pp.
- MARGOUM C., GOUY V., WILLIAMS R., SMITH J. (2001). Rôle des fossés agricoles dans la dissipation des produits phytosanitaires. *ingénieries EAT spécial 2001*(spécial 2001): 55-65.
- MATTHIESSEN P., ALLCHIN C., WILLIAMS R.J., BIRD S.C., BROOKE D., GLENDINING P.J. (1992). the translocation of some herbicides between soil and water in a small catchment. *journal of the Institution of Water and Environmental Management* **6**(496-504).
- MCGUIRE P.E. et LOWERY B. (1994). Monitoring drainage solution concentrations and solute flux in unsaturated soil with a porous cup sampler and soil moisture sensors. *Ground Water* **32**(3): 356-363.
- MOORE M.T., BENNETT E.R., COOPER C.M., SMITH Jr. S., SHIELDS Jr. F.D., MILAM C.D., FARRIS J.L. (2001). Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agriculture, ecosystems and environment* **87**: 309-314.
- MORIN C., (2002) Marché et distribution des produits phytosanitaires. In pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement Ed ACTA, PARIS

pp.413-149.

- MORRICA P., TRABUE S., ANDERSON J.J., LAWLER S., SECCIA S., FIDENTE P., SCOTT SWAIN R., LYNNE MATTSON S. (2004). Kinetics and mechanism of cymoxanil degradation in buffer solutions. *journal of agricultural and food chemistry* **52**: 99-104.
- MOUVET C. et JUCKER C. (1997). Influence of various filters on the concentration of pesticides dissolved in water. *Environmental science and technology* **31**(8): 2434-2437.
- MULLER K., BACH M., HARTMANN H., SPITELLER M., FREDE H.G. (2002). Point-and nonpoint source pesticide contamination in the zwester ohm catchment, Germany. *Journal of environmental quality* **31**: 309-318.
- MUNOZ, J.-F. (1992). Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires : étude d'un bassin versant viticole : l'Ardières (Beaujolais). Mis au point de méthodes analytiques de pesticides. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon. 175 p.
- MUSY A. 2004. Hydrologie générale. EPFL Lausanne. Disponible à l'adresse : <http://hydram.epfl.ch/e-drologie/>
- NAGPAL N.K. (1982). Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Canadian Journal of soil science* **62**: 685-694.
- NASH J.E., SUTCLIFFE J.V. (1970). River flow forecasting through conceptual models. *Journal of hydrology* **10**, 282-290.
- NERIN C., TORNES A.R., DOMENO C., CACHO J. (1996). Absorption of pesticides on plastic films used as agricultural soil covers. *journal of agricultural and food chemistry* **44**: 4009-4014.
- NG H.Y.F., GAYNOR J.D., TAN C.S., DRURY C.F. (1995). dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water: a case study. *water research* **29**(10): 2309-2317.
- NG H.Y.F et CLEGG S.B. (1997). Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watershed: the importance of runoff components. *the science of the total environment* **193**(215-228).
- NIELSEN D.M. (1988). Much ado about nothing : the monitoring well construction materials controversy. *Ground Water Monitoring Review* **winter 1988**.
- PANTONE D.J., YOUNG R.A., BUHLER D.D., EBERLEIN C.V., KOSKINEN W.C., FORCELLA F. (1992). water quality impacts associated with pre- and postemergence applications of atrazine on maize. *Journal of environmental quality* **21**: 567-573.
- PANTONE D.J., POTTER K.N., TORBERT H.A., MORRISON J.E. (1996). atrazine loss in runoff from no-tillage and chisel-tillage systems on a houston black clay soil. *Journal of environmental quality* **25**: 572-577.
- PAPIERNIK T.D., WIDMER S.K., SPALDING R.F. (1996). Effect of various materials in multilevel samplers on monitoring commonly occurring agrichemicals in ground water. *Ground Water Monitoring Review* **16**: 80-84.
- PARIZEK R.R. et LANE B.E. (1970). Soil water sampling using pan and deep pressure-vacuum lysimeters. *journal of hydrology* **11**: 1-21.
- PARKER L.V., HEWITT A.D., JENKINS T.F. (1990). Influence of casing materials on trace-level chemicals in well water. *Ground Water Monitoring Review* **10**: 146-156.
- PARTY J.P. (1990). Les unités de paysage et les sols du vignoble alsacien, Programme de recherche développement sur la qualité des vins d'alsace et leurs terroirs, CIVA, ARAA, Région Alsace, 150 p.
- PASQUET F. (2003). Vers une modélisation pluie-débit sur petit bassin versant: Application au piémont viticole alsacien (Rouffach, Haut-Rhin, France) + etude du regime pluviométrique de Rouffach. Strasbourg, CEVH: 102 pp.

- PATTERSON B.M., FRANZMANN P., DRAYNER J.L., DAVIS G.B. (2000). Combining coring and suction cup data to improve the monitoring of pesticides in sandy vadose zones : a field-release experiment. *journal of contaminant hydrology* **46**: 187-204.
- PATTY L. (1997). Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité de bandes enherbées. - Thèse Cemagref - Université de Grenoble I. 217 p.
- PATTY L., GRIL J.J., REAL B., MASSON E., DABENE E. (1994). Dispositifs enherbés. Des possibilités pour préserver la qualité des eaux superficielles. *Perspectives agricoles*, **196**, 90-95.
- PERRIN-GANIER C., SCHIAVON M., PORTAL J.-M., BABUT M., BREUZIN C. (1993). Porous cups for pesticides monitoring in soil solution- Laboratory tests. *Chemosphere* **26**(12): 2231-2239.
- PERRIN-GANIER C., SCHIAVON M., PORTAL J.-M., BABUT M., BREUZIN C. (1994). Alteration of pesticide in the soil solution collected by a porous cup. *chemosphere* **29**(1): 63-70.
- PERRIN-GANIER C. et SCHIAVON M. (1998). Matière organique et immobilisation de pesticides dans le sol. *Symposium n°7*: 7 p.
- PHILLIPS P.J. et BODE R.W. (2004). Pesticides in surface water runoff in south-eastern New York State, USA: seasonal and stormflow effects on concentrations. *Pest Management Science* **60**: 531-543.
- PIGNATELLO J.J. et XING B. (1996). mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental science and technology* **30**(1): 1-11.
- PUCHALSKI M., HORVATH G., LOUGHRAN M., ELSNER G., KOSKINEN W. (1999). Pesticide-contaminated soil sample stability during frozen storage. *Journal of environmental quality* **28**: 726-729.
- RAMSEY M.H. (1998). sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *journal of analytical atomic spectrometry* **13**: 97-104.
- RAMWELL C.T., HEATHER A.I.J., SHEPHERD A.J. (2002). herbicide loss following application to a roadside. *Pest Management Science* **58**: 695-701.
- RAMWELL C.T., HEATHER A.I.J., SHEPHERD A.J. (2004). herbicide loss following application to a railway. *Pest Management Science* **60**: 556-564.
- RAULUND-RASMUSSEN K. (1989). Aluminium contamination and other changes of acid soil solution isolated by means of porcelain suction-cups. *Journal of Soil science* **40**: 95-101.
- RAVANEL P. et TISSUT M. (2002). Comportement dans l'environnement des herbicides de prélevée, pollution des eaux profondes. In pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement Ed ACTA, PARIS pp.805-833.
- REAL B., PATTY L., MASSON E. (1997). Bandes enherbées ; un frein au ruissellement des produits phytos. *Perspectives agricoles* **221**, 40-44.
- REYNOLDS G.W., HOFF J.T., GILLHAM R.W. (1990). Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. *Environmental science and technology* **24**: 135-142.
- RIESS F., LEPSCHY J., HOFMANN R., SCHEWES R., MAIDL F.X. (1995). Study of atrazine and terbuthylazine movement in soil water by the means of the suction cup method. Brighton Crop Protection Conference, Brighton, Pesticide movement to water.
- ROETHLISBERGER T. (2004). Mise en place d'un SIG en vue d'une caractérisation des écoulements superficiels : Application aux bassins versants viticoles de ceinture de Rouffach. Mémoire de fin d'étude INSA Strasbourg. 92 p.

- ROHDE W.A., ASMUSSEN L.A., HAUSER E.W., WAUCHOPE R.D., ALLISON H.D. (1979). Concentrations of ethotrop in the soil and runoff water of a small agricultural watershed. USDA-SEA Agric. Res. Results ARR-S-2. U.S. Gov. Print. Office, Washinton, DC.
- ROHDE W.A., ASMUSSEN L.E., HAUSER E.W., WAUCHOPE R.D., ALLISON H.D. (1980). Trifluralin movement in runoff from a small agricultural watershed. *Journal of environmental quality* **9**(1): 37-42.
- RUDEL H. (1997). volatilisation of pesticides from soils and plant surfaces. *Chemosphere* **35**(1/2): 143-152.
- SCHIAVON M., BARRIUSO E., PORTAL J-M., ANDREUX F., BASTIDE J., COSTE C., 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 de trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au carbone 14, rapport SRETIE/MERE.
- SEVERIN F. (2002). Risque écotoxicologiques des pesticides – dynamique des produits dans les systèmes. In pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement Ed ACTA, PARIS pp.731-754.
- SEVERSON R.C. et GRIGAL D.F. (1976). Soil solution concentrations : effect of extraction time using porous ceramic cups under constant tension. *water resources bulletin* **12**(6): 1161-1170.
- SHAROM M.S et SOLOMON K.R. (1981). Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. *Canadian journal of fishery aquatic science* **38**: 199-204.
- SHARPLEY A.N., AHUJA L.R., YAMAMOTO M. and MENZEL R.G. (1981). The kinetics of phosphorus desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**:493-496.
- SLIWKA-KASZYNSKA M., KOT-WASIK A., NAMIESNIK J. (2003). Preservation and storage of water samples. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **33**(1): 31-44.
- SMITH C.N., LEONARD R.A., LANGDALE G.W., BAILEY G.W. (1978). Transport of agricultural chemicals from small upland piedmont watersheds. USEPA EPA-600 :3-78-056. US ; Gov ; Print. Office, Washington, DC.
- SOUILLER C., COQUET Y., POT V., BENOIT P., REAL B., MARGOUM C., LAILLET B., LABAT C., VACHIER P., DUTERTRE A. (2002). Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Première partie : Dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé : mise en évidence des processus mis en jeu par simulation de ruissellement et infiltrométrie. *Etude et Gestion des Sols*, **9** (4), 269-285
- SOUTHWICK L.M., GRIGG B.C., FOUSS J.L., KORNECKI T.S. (2003). Atrazine and metolachlor in surface runoff under typical rainfall conditions in Southern Louisiana. *journal of agricultural and food chemistry* **51**: 5355-5361.
- SQUILLACE P.J et THURMAN E.M. (1992). herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environmental science and technology* **26**(3): 538-545.
- SYKES A.L., McALLISTER R., AHOMOLYA J.B. (1986). Sorption of organics by monitoring well construction materials. *Ground Water Monitoring Review* **6**(4): 44-47.
- TAYLOR A.W. et SPENCER W.F. (1990). volatilization and vapor transport processes. *pesticides in the soil environment :procese, impacts and modeling*. CHENG H.H.: 213-269.
- TESO R.R., GALLAVAN R.E., SHEEKS III D.L., NEAL R.H., MISCHKE T., PETERSON M.R. (1990). Tension lysimeters : monitoring of pesticides in soil water, Environmental Hazards assessment program - California Department of Pesticide

Regulation: 96 p.

- THOMPSON M. et RAMSEY M.H. (1995). Quality concepts and practices applied to sampling - An exploratory study. *Analyst* **120**: 261-270.
- TISSUT M., SEVERIN F. (1984) - Plantes, herbicides et désherbage. A.C.T.A., Paris, 251 p.
- TOMLIN C.D. (2003) The pesticide manual. Thirteenth edition, 2003 1344 pp
- TOURNEBIZE J. (2001). Impact de l'enherbement du vignoble alsacien sur le transfert des nitrates, Mémoire de thèse de doctorat : Université Louis Pasteur Strasbourg, IMFS, ENGEES-CEREG, 251p + annexes
- TOPP E. et SMITH W. (1992). Sorption of the herbicides atrazine and metolachlor to selected plastics and silicone rubber. *Journal of environmental quality* **21**: 316-317.
- USDA et ARS (2004) Alternate Crops & Systems Lab. The ARS Pesticide Properties Database. Available from: <http://www.arsusda.gov/acsl/ppdb3.html/>.
- U.S. National Library of Medicine (2004). TOXNET: cluster of databases on toxicology, hazardous chemicals and related areas.
- UEOKA M., ALLINSON G., KELSALL Y., GRAYMORE M., STAGNITTI F. (1997). Environmental fate of pesticides used in australian viticulture : behaviour of dithianon and vinclozolin in the soils of the south australian riverland. *Chemosphere* **35**(12): 2915-2924.
- Van WESENBEECK I.J., PEACOCK A.L., HAVENS P.L. (2001). Measurement and modeling of diclosulam runoff under the influence of simulated severe rainfall. *Journal of environmental quality* **30**: 553-560.
- VEIGA F., ZAPATA J., M.FERNANDEZ MARCOS M.L., ALVAREZ E. (2001). Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest in Galicia, north-west Spain. *the science of the total environment* **271**: 135-144.
- VILLENEUVE J.P., LAFRANCE P., BANTON O., FRECHETTE P., ROBERT C., (1988) sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modeling of pesticide transport in soils, *J. Contam. Hydrol.* **3** 77-96.
- VOGT H., LEVY G., METTAUER H. (1986). Ablation hydrique en vignoble d'érosivité chronique et exceptionnelle : mécanismes et coûts comparés – Exemple du vignoble de Sigolsheim et Kientzheim, Haut-Rhin, France. *Cahier de l'ORSTOM, série Pédologie, vol XXII, n°2*: 133-137.
- VOLTZ M., LENNARTZ B., ANDRIEUX P., LOUCHART X., ROGER L., LUTTRINGER M. (1996). Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen : analyse expérimentale et implications pour la modélisation. Séminaire National Hydrosystemes, Nancy, Cemagref Editions.
- VOLTZ M. et LOUCHART X. (2001). les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *ingénieries EAT spécial 2001*: 45-54.
- VUIK J., VAN DER POLL J.M., VINK R., DE VOS R.H. (1990). Adsorption experiments of etridiazole and oxamyl on polyethylene sheets and poly(vinyl chloride) tubing used in horticulture. *journal of agricultural and food chemistry* **38**: 328-330.
- WALCH L., CERTAIN F., LAMBERT P. (1986). Maîtrise du ruissellement et de l'érosion en vignoble de coteau - Guide à l'usage des aménageurs. Lyon, Cemagref Lyon: 145 p + annexes.
- WALKER A. (1987). Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed research*, **27** :143-152.
- WALLACH R. (1991). A linear cascade model for predicting transport of dissolved agrochemicals by surface runoff. *Journal of hydrology*, **126** : 207-224.
- WARRICK A.W. et AMOOZEGAR-FARD A. (1977). Soil water regimes near porous cup water samplers. *water resources research* **13**(1): 203-207.
- WAUCHOPE R.D. (1978). the pesticide content of surface water draining from agricultural

- fields- A review. *Journal of environmental quality* **7**(4): 459-472.
- WAUCHOPE R.D. et LEONARD R.A. (1980). Pesticide concentration in agricultural runoff : Available data and an approximation formula. P 546-559. In W.G KNISEL (ed.) Model documentation. Vol. 1. CREAMS : A fiels scale moedl for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems. USDA Conserv. Res. Rep. 26. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- WEED D.A.J., KANWAR R.S., STOLTENBERG.D.E., PFEIFFER R.L. (1995). Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *J. Environ. Qual.* **24** : 68-79.
- WILLIAMS R.J., BIRD S.C., CLARE R.W. (1991). simazine concentrations in a stream draining an agricultural catchment. *journal of the Institution of Water and Environmental Management* **5**: 80-84.
- WOLFE N.L., MINGELGRIN U., MILLER G.C. (1990). Abiotic transformations in water, sediments, and soil. in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 5 :103-168.
- WOOD W.W. (1973). A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone. *water resources research* **9**(2): 486-488.
- WOOD W.W. (1974). Reply of " Comments on " a technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone " by Warren W. WOOD ". *water resources research* **10**(5): 1050.
- WU T.L., CORRELL D.L., REMENAPP H.E.H. (1983). Herbicide runoff from experimental watersheds. *Journal of environmental quality* **12**(3): 330-336.
- WYSS A. (2004). Contrôle technique des installations de mesures de débits, étalonnage et jaugeage. groupement romand des exploitants de stations d'épuration disponible à l'adresse <http://www.grese.ch/>
- XING B. (2000). Processing Environmental Samples Containing Organic Chemicals using polymeric microfilters. *Journal of environmental quality* **29**: 221-224.
- XING B. et JIN Z. (1999). Sorption of organic chemicals by microfilters. *Journal of environmental quality* **28**: 350-353.
- ZHANG X.C., NORTON L.D., HICKMAN M. (1997). Rain pattern and soil moisture content effects on atrazine and metolachlor losses in runoff. *Journal of environmental quality* **26**: 1539-1547.
- ZIMMERMANN C., FPRICE M.T., MONTGOMERY J.R. (1978). A comparison of ceramic and Teflon in situ samplers for nutrient pore water determinations. *Estuarine and coastal marine science* **7**: 93-97.

Annexes

Annexe 1 : le marché phytosanitaire et les modes d'action des matières actives

Marché phytosanitaire

En 1999, le marché mondial représentait 25,6 milliards d'euros. Les herbicides sont les produits les plus utilisés sur l'ensemble des cultures du monde (47% du marché), suivis par les insecticides (30%) et les fongicides (18%). Au niveau de la répartition des traitements sur culture, la production de fruits et légumes (en incluant la vigne) représente un quart de la consommation des traitements réalisés (MORIN, 2002).

La France est le premier marché européen pour les produits à usage agricole (30% du marché phytosanitaires). Le chiffre d'affaires du marché phytosanitaire pour l'année 2000 se monte à 1,9 milliards d'euros (herbicides 36% ; fongicides 40% ; insecticides 11%), ce qui représente un tonnage de 95000 tonnes dont 33% d'herbicides, 55% de fongicides et 4 % d'insecticides (500 000 tonnes au USA selon CLARK et GOOLSBY, 2000).

Il est également intéressant de noter qu'aux Etats Unis, pour l'année 1985, 30 % des pesticides vendus servirait à des buts non agricoles (LEONARD, 1990).

Environ 800 matières actives sont utilisées en agriculture, qui entrent dans la composition de près de 8000 produits.

Les principaux marchés sont les fongicides céréales (24%), les fongicides vignes (16%), les herbicides céréales (14%) et maïs (7,5%) ; les herbicides vignes représentent 3% du marché. 80% des traitements sont réalisés sur les quatre principales cultures : les céréales (40%), la vigne (20%), le maïs (10%) et le colza (9%) (MORIN, 2002).

Modes d'actions

Au sein des herbicides, les phytohormones de synthèse (2,4-D, 2,4,5-T...) perturbent le métabolisme et entraînent une croissance anarchique des différents organes. Les urées substituées (diuron, isoproturon...), les triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine...) et les dypyridiniums (diquat, paraquat...) agissent au niveau de la photosynthèse. D'autres herbicides sont des découplants de la respiration oxydative, stoppent la multiplication cellulaire ou sont des inhibiteurs de certains acides aminés essentiels.

Les fongicides ont des modes d'action diversifiés. Pour simplifier, nous pouvons cependant distinguer 3 groupes :

- ◆ les fongicides de contact, utilisés de manière préventive affectent la production d'énergie (respiration),
- ◆ les fongicides systémiques ont à la fois une action curative et préventive et perturbent la biosynthèse des protéines ou d'acides nucléiques,
- ◆ les fongicides modifiant la perméabilité membranaire.

Les insecticides agissent généralement sur les systèmes nerveux (organochlorés, pyrèthriinoïdes, carbamates...) mais ils peuvent être également actifs sur la biosynthèse de la chitine.

Annexe 2 : Synthèse des différentes approches mathématiques de transfert de pesticides de la solution du sol, vers l'eau de ruissellement (LOUCHART, 1999)

		C_s uniforme ($= f(t)$)		C_s non-uniforme ($= f(z, t)$)
		ε fixe	ε variable	
ÉQUILIBRE	INSTANTANÉ	<p>1 seul réacteur uniforme de mélange $C_w(t) = \alpha C_s(t)$</p>		<p>1 réacteur uniforme et 1 non-uniforme $C_w(t) = C_s(0, t)$</p>
		<p>1) ratio d'extraction $C_w = \frac{BC_{s0}}{1+BK_d}$</p> <p>2) mélange complet ou incomplet $C_w(t) = \alpha C_{s0} \exp\left(\frac{[-(\alpha-\lambda)u-\lambda r]}{\varepsilon \theta_s} t\right)$</p>	<p>degré de mélange variable $\beta = \exp(-bz)$</p>	<p>diffusion turbulente accélérée, film diffusif = h $C_w(t) = C_s(0, t)$ $[-\theta D \frac{\partial C_s}{\partial z} + r C_s + \frac{\partial C_s}{\partial t} h = 0]_{z=0, t>0}$ $R \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\theta D \frac{\partial^2 C_s(z,t)}{\partial z^2} + q \frac{\partial C_s(z,t)}{\partial z}$</p>
TRANSFERT	NON INSTANTANÉ	<p>2 réacteurs de mélange uniformes $J(t) = -k[C_s(t) - C_w(t)]$</p>		<p>1 réacteur uniforme et 1 non-uniforme $J(0, t) = -k[C_s(0, t) - C_w(t)]$</p>
		<p>épaisseur de diffusion = ε $\frac{\partial(C_w h)}{\partial t} + \frac{\partial(C_w u h)}{\partial x} = k(C_s - C_w) - f C_w$ $\frac{\partial(\eta \varepsilon C_s)}{\partial t} = -k(C_s - C_w) - f(C_s - C_w)$</p>	<p>épaisseur de diffusion = H (EDT) $\frac{\partial(C_w h)}{\partial t} + \frac{\partial(C_w u h)}{\partial x} = k(C_s - C_w) - f C_w$ $\frac{\partial(\eta H C_s)}{\partial t} = -k(C_s - C_w) - f(C_s - C_w)$ $H(t) = -\frac{a}{h} + b \left(\frac{D_s t}{R}\right)^{1/2}$</p>	<p>film diffusif = h $C_w(t) \ll C_s(0, t)$ $[-D \frac{\partial C_s}{\partial z} + (v + k) C_s = 0]_{z=0, t>0}$ $R \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\theta D \frac{\partial^2 C_s(z,t)}{\partial z^2} + q \frac{\partial C_s(z,t)}{\partial z}$</p>

Annexe 3 : Photos du site de mesure du bassin versant de Rouffach



Photo 1 : Exutoire du bassin versant lors d'un épisode ruisselant



Photo 2 : Caniveau collecteur du ruissellement des placettes et isolation hydraulique



Photo 3 : Appareil de mesure à l'exutoire des placettes (canaux Venturi, débitmètres et préleveurs)



Photo 4 : Station météorologique de Rouffach-Hohrain



Photo 5 : Appareil de mesure à l'exutoire du bassin versant (canal Venturi et prise de prélèvement)



Photo 6 : Mesure de la hauteur d'eau à l'exutoire du bassin versant par capteur de pression bulle à bulle



Photo 7 : Préleveur réfrigéré à l'exutoire du bassin versant

**annexe 4 : Ajustement statistiques des pluies maximales horaires et pluri-
horaires – Station de Rouffach-Hohrain (Haut-Rhin, France) d'après
PASQUET, 2003**

Avril

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	3.3	4.5	5.2	7.2	8.5	9.5
g	2.6	2.7	3.6	4.3	5.3	6.9
T = 2 ans	4.2	5.5	6.5	8.7	10.4	12.0
T = 5 ans	7.1	8.5	10.5	13.6	16.4	19.8
T = 10 ans	9.0	10.6	13.2	16.8	20.4	24.9
T = 20 ans	10.8	12.5	15.7	19.9	24.2	29.9

Mai

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	7.2	9.0	9.8	11.2	16.0	19.1
g	6.0	7.3	7.7	8.5	9.5	11.1
T = 2 ans	9.4	11.7	12.7	14.3	19.5	23.2
T = 5 ans	16.2	19.9	21.4	23.9	30.2	35.8
T = 10 ans	20.7	25.4	27.2	30.3	37.3	44.1
T = 20 ans	25	30.6	32.8	36.4	44.1	52.2

Juin

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	7.3	8.7	9.7	11.1	13.1	15.1
g	2.6	2.4	2.5	3.8	5.9	6.2
T = 2 ans	8.3	9.5	10.6	12.4	15.2	17.4
T = 5 ans	11.2	12.2	13.5	16.7	21.9	24.3
T = 10 ans	13.2	14.0	15.3	19.5	26.4	28.9
T = 20 ans	15.0	15.7	17.1	22.3	30.6	33.4

Juillet

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	10.7	10.9	12.1	15.1	17.5	22.4
g	9.7	15.5	14.7	14.7	14.2	14.1
T = 2 ans	14.3	16.6	17.5	20.5	22.7	27.5
T = 5 ans	25.3	34.1	34.1	37.2	38.8	43.5
T = 10 ans	32.5	45.8	45.2	48.2	49.5	54.1
T = 20 ans	39.5	59.9	55.7	58.8	59.8	64.2

Août

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	12.1	11.6	13.0	14.6	15.5	19.0
g	6.5	7.1	6.7	7.1	7.1	6.4
T = 2 ans	14.5	14.2	15.4	17.2	18.1	21.4
T = 5 ans	21.8	22.2	23.0	25.3	26.1	28.6
T = 10 ans	26.7	27.5	28.1	30.6	31.4	33.4
T = 20 ans	31.3	32.5	32.9	35.7	36.5	38.0

Septembre

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	4.4	7.3	8.5	11.5	14.8	17.3
g	2.9	2.7	2.6	3.4	4.9	5.4
T = 2 ans	5.5	8.3	9.4	12.8	16.6	19.2
T = 5 ans	8.8	11.4	12.4	16.6	22.1	25.3
T = 10 ans	10.9	13.4	14.4	19.1	25.8	29.3
T = 20 ans	13.0	15.3	16.3	21.5	29.3	33.2

Octobre

Durée	1 h	2 h	3 h	6 h	12 h	24 h
X_0	4.5	6.5	7.8	10.7	14.2	15.8
g	4.5	4.0	3.7	4.6	5.0	7.8
T = 2 ans	6.2	8.0	9.3	12.4	17.2	18.7
T = 5 ans	11.2	12.5	13.6	17.7	21.6	27.5
T = 10 ans	14.6	15.5	16.4	21.1	25.4	33.4

**Paramètres des lois de Montana à la station de Rouffach-Hohrain (Haut-Rhin, France)
pour toutes les durées de pluie**

Avril

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	4.92	-0.53	7.1	4.9	2.7	1.9	1.3
T = 5 ans	7.70	-0.48	10.7	7.7	4.5	3.3	2.3
T = 10 ans	9.59	-0.46	13.2	9.6	5.8	4.2	3.1
T = 20 ans	11.31	-0.44	15.3	11.3	7.0	5.1	3.8

Mai

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	8.81	-0.66	13.9	8.8	4.3	2.7	1.7
T = 5 ans	15.76	-0.63	24.4	15.8	7.9	5.1	3.3
T = 10 ans	20.46	-0.62	31.5	20.5	10.4	6.7	4.4
T = 20 ans	24.96	-0.61	38.1	25.0	12.8	8.4	5.5

Juin

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	8.11	-0.74	13.5	8.1	3.6	2.2	1.3
T = 5 ans	9.94	-0.72	16.4	9.9	4.5	2.7	1.7
T = 10 ans	11.04	-0.71	18.1	11.0	5.1	3.1	1.9
T = 20 ans	12.20	-0.7	19.8	12.2	5.7	3.5	2.1

Juillet

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	13.87	-0.68	22.2	13.9	6.6	4.1	2.6
T = 5 ans	30.14	-0.65	47.3	30.1	14.8	9.4	6.0
T = 10 ans	41.28	-0.64	64.3	41.3	20.4	13.1	8.4
T = 20 ans	51.94	-0.64	80.9	51.9	25.7	16.5	10.6

Août

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	12.99	-0.7	21.1	13.0	6.0	3.7	2.3
T = 5 ans	20.78	-0.68	33.3	20.8	9.8	6.1	3.8
T = 10 ans	26.06	-0.68	41.7	26.1	12.3	7.7	4.8
T = 20 ans	31.05	-0.68	49.8	31.1	14.7	9.2	5.7

Septembre

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	6.67	-0.61	10.2	6.7	3.4	2.2	1.5
T = 5 ans	8.72	-0.59	13.1	8.7	4.6	3.0	2.0
T = 10 ans	10.09	-0.57	15.0	10.1	5.4	3.6	2.4
T = 20 ans	11.37	-0.56	16.8	11.4	6.1	4.2	2.8

Octobre

	<i>Param. a</i>	<i>Param. b</i>	$\Delta t = 30'$	$\Delta t = 1 \text{ h}$	$\Delta t = 3 \text{ h}$	$\Delta t = 6 \text{ h}$	$\Delta t = 12 \text{ h}$
T = 2 ans	6.57	-0.64	10.2	6.6	3.3	2.1	1.3
T = 5 ans	9.53	-0.64	14.9	9.5	4.7	3.0	1.9
T = 10 ans	11.38	-0.64	17.7	11.4	5.6	3.6	2.3
T = 20 ans	13.23	-0.63	20.5	13.2	6.6	4.3	2.8

Annexe 5 : Etude pédologique complète des parcelles d'étude (adaptée de TOURNEBIZE, 2001)

Des sondages préliminaires à la tarière avaient été effectués avant la mise en place de l'instrumentation. Mais l'information la plus complète est fournie par l'étude de fosses pédologiques, que ont été creusées en mai 1999 en suivant les prescriptions de Ruellan et Dosso, (1993). Précisons qu'une fosse a été creusée dans un rang enherbé de la parcelle enherbée et deux dans un rang désherbé chimiquement de la parcelle désherbée (figure 1). Ces fosses ont permis d'obtenir, outre un profil pédologique, des profils racinaires, des profils de matière organique et d'azote et le prélèvement d'échantillon de sol. Il a été prélevé sur l'ensemble des trois fosses, 47 échantillons de la surface jusqu'à 3 mètres de profondeur. Ces échantillons ont été analysés pour l'étude granulométrique complète, et une caractérisation hydrodynamique du sol (milieu poreux).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire du CEREG (responsable Mme. Trautman), entre les mois de mai et octobre 1999. Ces paramètres ont été complétés par des analyses ponctuelles effectuées par la société d'analyse de sol « SADEF », et par une recherche bibliographique.

La toposéquence choisie est une formation sur limons d'apport éoliens, dont le mode de mise en place (par placage) explique que l'on puisse la retrouver dans l'ensemble du vignoble.

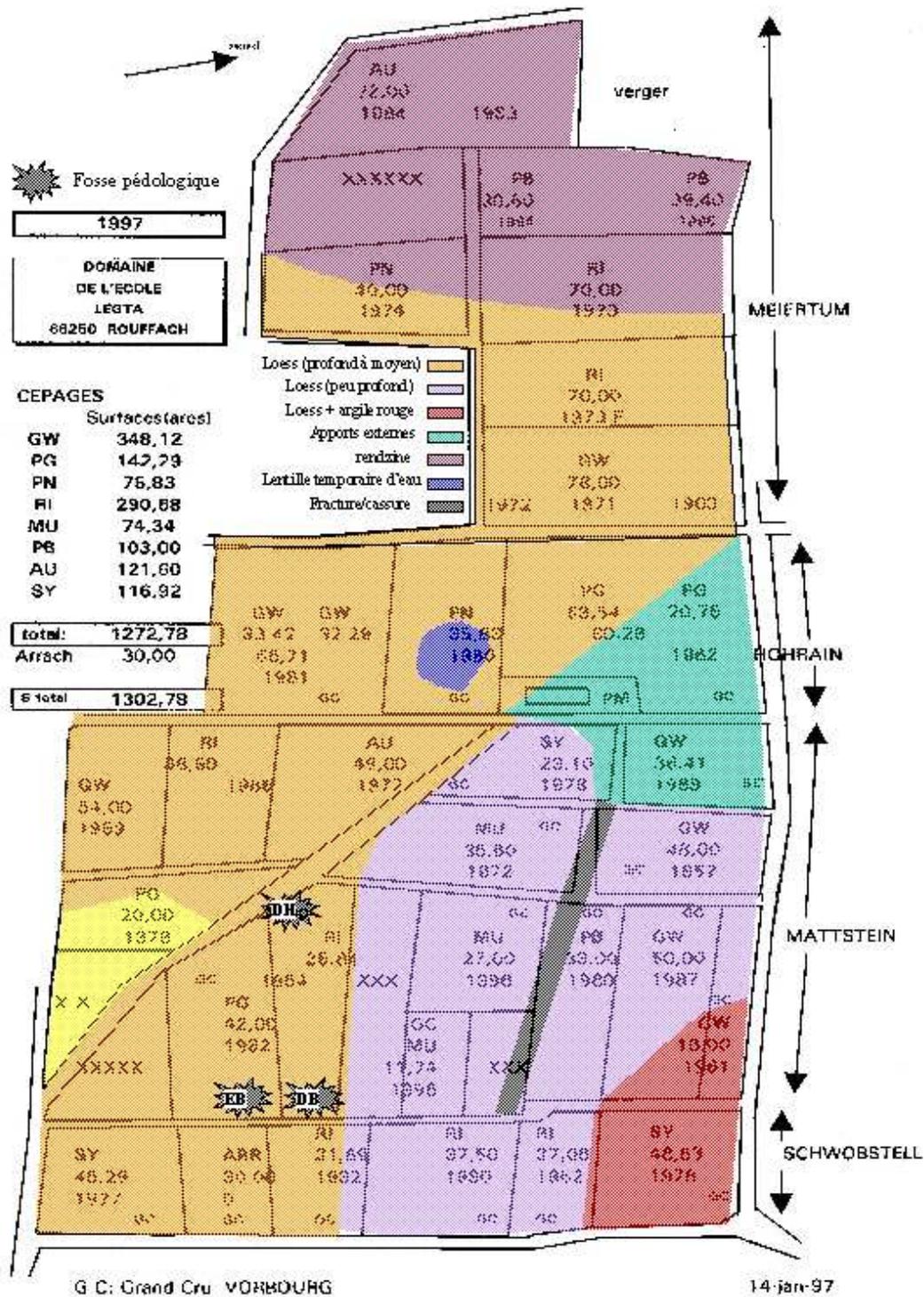


Figure 71: Pédologie générale du domaine de l'école, site de Rouffach (68, France), DH, DB, EB correspondent aux fosses Dés herbée Haute, Dés herbée Basse et En herbée Basse.

Les fosses pédologiques

Trois fosses pédologiques ont été creusées en mai 1999, en suivant les prescriptions de Ruellan et Dosso, (1993). Nous nommons DH la fosse en parcelle dés herbée située en haut de parcelle, DB, la fosse en bas de parcelle dés herbée et EB la fosse en bas de parcelle en herbée. Deux des trois fosses (Dés herbée Haut et En herbée Bas) présentent des profils homogènes. Par contre la fosse Dés herbée Bas a mis en évidence à une profondeur de 1.2 m une discontinuité due à un ancien chenal d'écoulement.

Les parcelles sont situées sur des limons calcaires éoliens (loess) sans doute remaniés par du colluvionnement de bas de versant carbonaté du Vorbourg. Le sol est un sol brun calcaire peu évolué (Calcosol, classification FAO-UNESCO, (1981)) et profond sur loess. Ce sol s'inscrit dans une série marquée par une évolution pédogénétique croissante allant d'un terme Calcosol typique jusqu'à un Luvisol, le stade jeune étant très largement répandu dans le vignoble. Le profil est de type ABC, ou L Scak C M (figure 2). Il est parcouru par de nombreuses galeries verticales de lombrics (ver anésique). Il se caractérise par une granulométrie limoneuse (devenant limono-argileuse), présente une porosité globale importante (50%), calcaire dès la surface, de couleur beige jaune, pulvérulent avec de nombreuses concrétions et pseudomycélium calcaires. Il repose sur un loess blanc beige, entre 1.5 et 3 m de profondeur (Duchaufour, 1988, Party, 1990, Schwartz, com. orale 2000). Il ne présente pas de contrainte particulière à la pénétration des racines.

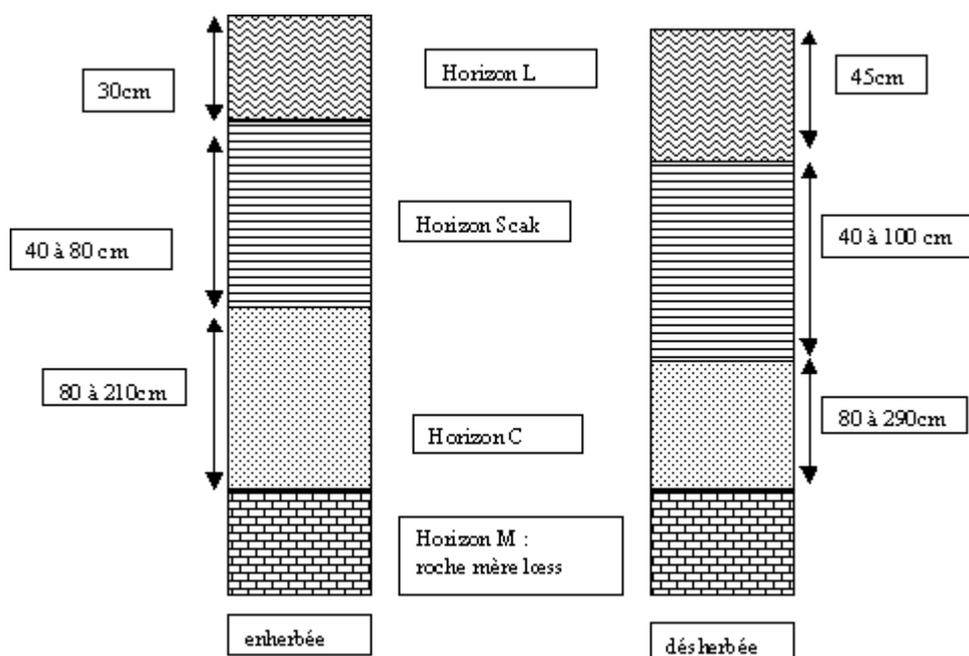


Figure 72 : Schéma des profils pédologiques du site de Rouffach (68, France) en date du 5 mai 1999, Horizon A (humus), Horizon labouré L, Horizon B ou Scak, Horizon C altération, Horizon M roche mère loess.

La granulométrie

Les analyses des trois fosses donnent la même classe texturale : LA (Limon Argileux, figure 3). Le sol est composé à 70% de limon (fin et grossier), de 15 à 32% d'argile, et de moins de 2% de sable.

Nous constatons plus d'argile dans les parties basses des deux parcelles, et moins de sable et limon en parcelle en herbée qu'en parcelle dés herbée. La différence n'est pas suffisamment marquée pour introduire une notion d'impact d'un itinéraire technique sur l'autre.

Ce type de sol est relativement battant et présente une tendance à la fissuration qui se traduit en surface par la formation de fentes de retrait lors des périodes sèches.

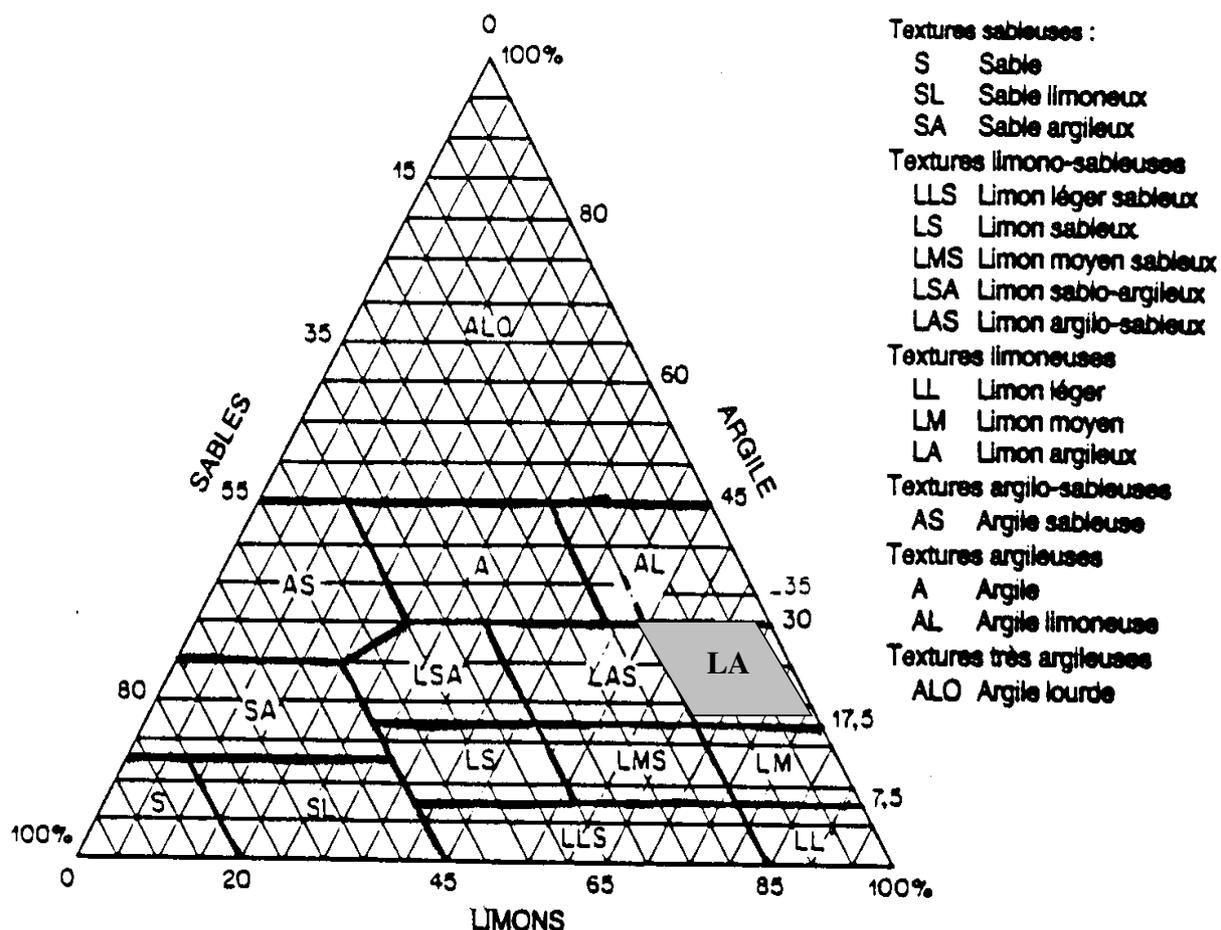


Figure 73: Texture du sol de Rouffach (68, France), à l'aide du diagramme de classification détaillée des textures de Jamagne, (1967) modifié.

Nous concluons à une granulométrie homogène sur tout un profil et sur les deux parcelles enherbée et désherbée.

La matière organique

Les mesures des matières organiques ont été obtenues à partir du carbone total et d'un facteur de conversion (1.73). Le carbone total est calculé par perte au feu.

Les valeurs varient d'un minimum de 3.6% à 5.2% respectivement pour la parcelle enherbée et la parcelle désherbée à moins de 2% (tableau 1). A titre de comparaison, les analyses représentatives d'une couche de surface de 30 cm des deux parcelles, réalisées en 1999 et en 2000 (résultats entre parenthèse) à la « SADEF » donnent 1,3% (1,2%) et 1,5% (1,6%) respectivement pour la parcelle désherbée et la parcelle enherbée. La méthode de la SADEF est aussi basée sur une perte au feu convertie en matières organiques.

M.O.	Désherbée B	Enherbée B	Désherbée H
Moyenne	3,58%	3,12%	3,22%
Ecart type	0,34%	1,06%	0,89%
Minimum	2,85%	1,97%	2,03%
Maximum	4,34%	5,24%	4,82%

Tableau 19: Teneur moyenne en matière organique sur les profils des parcelles enherbée (EB) et désherbées (DB et DH), mai 1999, Rouffach (68, France).

La densité apparente du sol

Les densités apparentes ont été calculées à partir des masses des échantillons recueillis (trois répétitions par profondeur) sur le volume connu des cylindres d'échantillonnage. Nous avons divisé chacun des profils de sol en trois couches de densité apparente distincte.

En parcelle enherbée, (figure 4), la densité apparente moyenne varie de 1.41 g/cm³ pour la couche profonde à 1.22 g/cm³ pour la couche 50-110 cm de profondeur. La variabilité des mesures pour chaque couche est faible, le coefficient de variation vaut entre 3 et 8%.

En parcelle désherbée (figure 5), la densité apparente moyenne prend des valeurs entre 1.34 et 1.41 g/cm³. La couche à densité apparente la plus faible se situe dans l'horizon 70-110 cm. Les coefficients de variation sont considérés comme faibles (entre 1 et 8%).

Le nombre de mesures est trop limité pour énoncer avec certitude des éléments de comparaison. Cependant il se dégage deux points essentiels de distinction entre parcelles enherbée et désherbée :

- deux zones compactées, en surface (due principalement aux passages d'engin motorisé) et en profondeur (nature de la roche),
- une zone moins compactée plus épaisse en parcelle enherbée dans l'horizon Scak (50-110 cm) qu'en parcelle désherbée (70-110 cm).

En ne considérant, qu'un nombre limité d'échantillon, il semble apparaître que l'enherbement induise une meilleure aération du sol dans l'horizon Scak (50-110 cm).

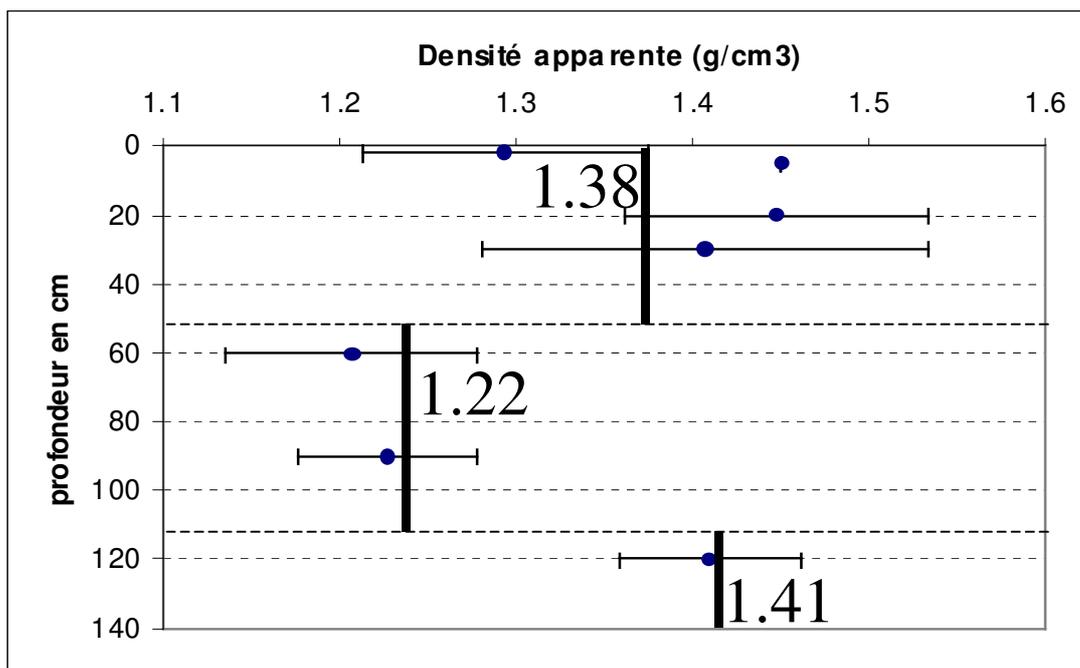


Figure 74: Profil de densité apparente de la parcelle enherbée, Rouffach (68, France). Les barres horizontales correspondent à l'écart type sur les mesures. Les lignes verticales représentent les valeurs moyennes retenues pour la suite.

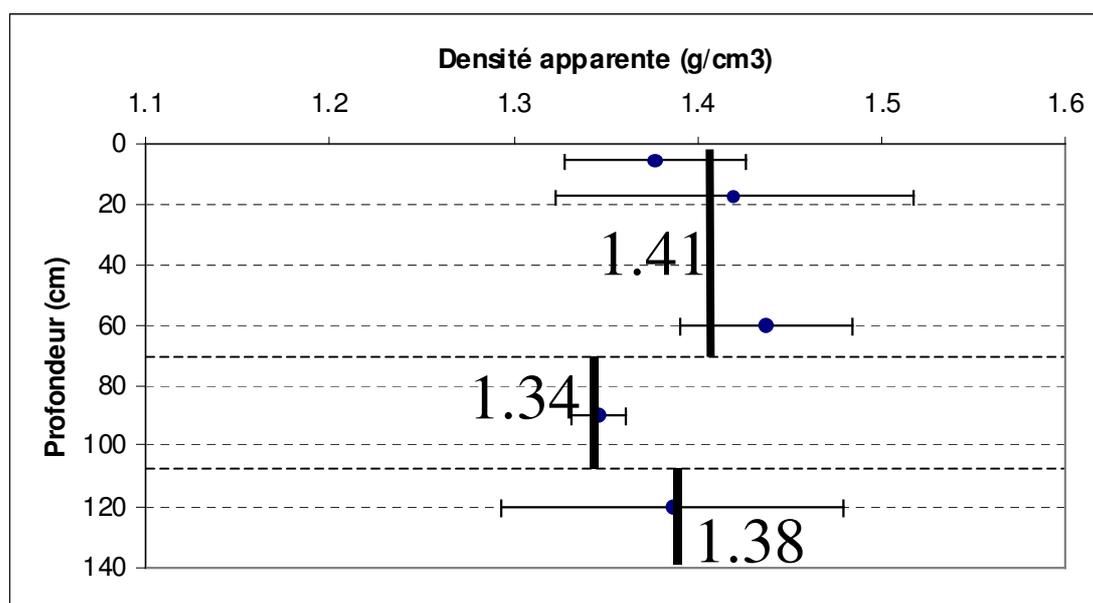


Figure 75: Profil de densité apparente de la parcelle désherbée, Rouffach, (68, France). Les barres horizontales correspondent à l'écart type sur les mesures. Les lignes verticales représentent les valeurs moyennes retenues pour la suite.

Les caractérisations hydrodynamiques

Au laboratoire du CREG-ENGEEES, à partir des échantillons de sol non remanié, la teneur en eau massique des échantillons a été mesurée en fonction de la succion imposée.

Courbe de rétention

La méthode utilisée est celle du bac à sable et à kaolin (Viville et Ambroise, 1982). Les succions imposées s'échelonnent entre la saturation ($h=+2.5$ cm) et -500 cm ($pF = 2.7$). La critique du dispositif expérimental de mesure en laboratoire que nous pouvons faire est centrée sur la gamme de mesure. Les succions sont plutôt faibles et ne représentent pas l'ensemble des valeurs prises sur le terrain ($0 \leq h \leq 999$ cm). Pour palier ce problème, nous avons fixé une valeur de teneur en eau résiduelle valable pour les fortes succions, fixée dans la bibliographie du logiciel RETC de Van Genuchten *et al.*, 1991, 1994). Pour un limon argileux $\theta_r = 0,067$.

L'établissement des courbes de rétention a été obtenu par le logiciel RETC de Van Genuchten *et al.*, (1991). Les valeurs mesurées ont permis de caler la courbe de rétention selon la formulation classique de Van Genuchten.

Pour tous les paramètres (α , n , θ_{sat} , θ_{res}), les valeurs moyennes trouvées ont un écart type important, il est alors difficile de prendre une valeur représentative pour chaque horizon.

Enherbée	θ_s (% vol)	α (1/cm)	n
Profondeur (cm)	Moyenne (Ecart type)	Moyenne (Ecart type)	Moyenne (Ecart type)
0-30	0.45 (0.04)	0.068 (0.024)	1.143 (0.035)
30-60	0.44 (0.03)	0.034 (0.015)	1.207 (0.041)
60-90	0.48 (0.03)	0.051 (0.001)	1.259 (0.033)
90-120	0.48 (0.02)	0.040 (0.010)	1.228 (0.017)
120 et +	0.43 (0.02)	0.024 (0.010)	1.158 (0.036)

Tableau 20: Paramètres de caractérisation hydrodynamique en parcelle enherbée, issus du calage par RETC, site de Rouffach (68, France).

Dés herbée	θ_s	α (1/cm)	n
Profondeur (cm)	Moyenne (Ecart type)	Moyenne (Ecart type)	Moyenne (Ecart type)
0-30	0.45 (0.03)	0.169 (0.119)	1.155 (0.035)
30-60	0.49 (0.02)	0.194 (0.015)	1.189 (0.010)
60-90	0.45 (0.02)	0.295 (0.181)	1.140 (0.024)
90-120	0.49 (0.02)	0.234 (0.025)	1.186 (0.014)
120 et +	0.44 (0.02)	0.251 (0.271)	1.170 (0.033)

Tableau 21: Paramètres de caractérisation hydrodynamique en parcelle dés herbée issus du calage par RETC, site de Rouffach (68, France).

Nous discernons pourtant plusieurs points (tableaux 2 et 3).

Les valeurs de θ_{sat} trouvées par calage des mesures ont un coefficient de variation inférieur à 10%. Elles sont comparables entre les deux parcelles enherbée et dés herbée, se situant entre 0.43 et 0.49. Cependant les valeurs élevées (48-49%) témoignant d'une bonne capacité de rétention ne caractérisent pas les mêmes couches de sol que nous soyons en parcelles enherbée (couche 60-90-120 cm) ou dés herbée (30-60 et 90-120).

Le paramètre α diffère d'un facteur 10 entre les parcelles enherbée ([0.024 ; 0.068]) et dés herbée ([0.169 ; 0.295]). Ce paramètre de forme correspond à un paramètre de dilatation de la courbe, et par conséquent de la capacité de rétention du sol.

Le paramètre « n » est lui aussi comparable entre les deux parcelles, et l'écart type est réduit (coefficients de variation compris entre 1 et 5%).

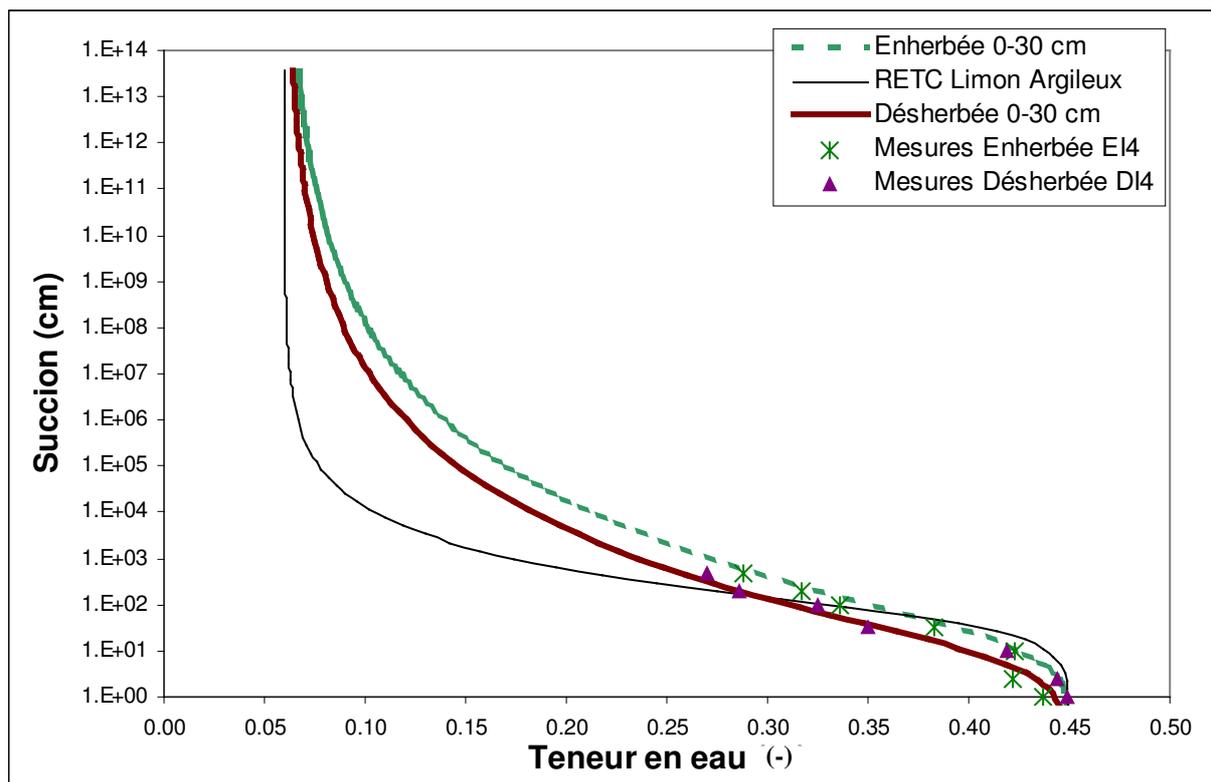


Figure 76: Courbe de rétention en échelle logarithmique pour la couche de sol 0-30 cm de profondeur, des parcelles enherbée, désherbée et de celle d'un sol Limoneux Argileux (source Van Genuchten *et al.*, (1991)), Sol de Rouffach (68, France).

Remarquons plusieurs points à partir de la figure 6, les courbes de rétention des parcelles enherbée et désherbée diffèrent pour les fortes succions de la courbe référence pour un type de sol Limono Argileux de la bibliothèque RETC. Pour les succions inférieures à 1000 cm les comportements des trois courbes sont semblables. Soulignons que malgré un jeu de paramètres différents, les courbes de rétention représentant les parcelles enherbée et désherbée sont similaires. Les coefficients de corrélation entre la série mesurée et la série simulée par les relations de Van Genuchten valent 0.98 et 0.99 respectivement pour les séries enherbée et désherbée, ce qui démontre une excellente adéquation pour la gamme mesurée.

Conductivité hydraulique

La formulation du modèle de Mualem, (1976), qui a été adoptée pour l'établissement de la courbe de la perméabilité en fonction de la succion, nécessite la connaissance de K_s .

La conductivité hydraulique à saturation des échantillons de sol non remanié a été déterminée en laboratoire par la méthode du perméamètre à charge constante, décrite dans Viville, (1985), il s'agit d'une application simple de la loi de Darcy. La conductivité de chaque échantillon a été mesurée 5 fois. Dans le tableau 4, nous présentons la moyenne et les extrema associés.

Ksat 10 ⁻⁵ [m/s]	Nombre de répétitions par Nombre d'échantillons	Enherbée			Désherbée		
		Min	Moyenne (Ecart type)	Max	Min	Moyenne (Ecart type)	Max
0-30 cm	5×6	0.05	1.62 (1.39)	4.20	0.11	0.55 (0.54)	1.47
30-60 cm	5×6	0.56	1.81 (1.09)	2.60	0.25	0.63 (0.50)	1.20
60-90 cm	5×3	0.94	2.05 (0.9)	2.87	0.12	0.52 (0.36)	1.13
90-120 cm	5×3	1.40	2.44 (1.79)	4.51	0.74	0.86 (0.13)	1.00
120 cm et +	5×3	0.29	0.39 (0.08)	0.45	0.20	0.60 (0.52)	1.70

Tableau 22 : Conductivités hydrauliques à saturation obtenues en laboratoire pour les parcelles enherbée et désherbée à partir des échantillons du site de Rouffach (68, France).

La valeur trouvée pour un Limon Argileux dans la bibliothèque intégrée à RETC, donne une conductivité hydraulique de : $1,26 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Nous avons aussi effectué des essais (trois par parcelle, à 12 cm de profondeur en parcelle enherbée, et à 8 cm de profondeur en parcelle désherbée) avec le système TRIMS ou infiltromètre multidisque à succion contrôlée (Haverkamp *et al.*, 1994, Angulo-Jaramillo *et al.*, 1996; Damiron, 1996).

Les résultats donnent :

- en parcelle enherbée à 12 cm de profondeur, $h=-30$ mm ; $K_s \in [3,6;8,3] \cdot 10^{-6}$ m/s .
- en parcelle désherbée à 8 cm de profondeur , $h=-30$ mm ; $K_s \in [1,5;3,5] \cdot 10^{-6}$ m/s .

Ces ordres de grandeurs confirment les mesures de laboratoire sur échantillon de sol non remanié et ainsi valident les résultats.

Annexe 6 : Pratiques phytosanitaires sur les placettes expérimentales du bassin versant de Rouffach

Notations :

- E1/2 = placette enherbée un inter-rang sur deux,
- D = placette désherbée.

Année 2003

type	date	Produit commercial	dose	Matière active	Surface d'application	Quantité Appliquée [g]
E1/2	15/05/2003	Kumulus DF	8 à 10 kg/ha	soufre		185
	15/05/2003	tairel F	2,5 L/ha	benalaxyl		4
	15/05/2003	tairel F	2,5 L/ha	folpel		25
	04/06/2003	sillage	4 kg/ha	fosetyl-Al		48
	04/06/2003	sillage	4 kg/ha	metirame-zinc		34
	04/06/2003	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl		3
	25/06/2003	sillage	4 kg/ha	fosetyl-Al		48
	25/06/2003	sillage	4 kg/ha	metirame-zinc		34
	25/06/2003	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl		3
	17/07/2003	Kumulus DF	6 kg/ha	soufre		123
	17/07/2003	aviso cup DF	2,5 kg/ha	cymoxanil		3
	17/07/2003	aviso cup DF	2,5 kg/ha	metirame-zinc		12
	17/07/2003	aviso cup DF	2,5 kg/ha	cuivre		15
	14/04/2003	Bypass	10 L/ha	glyphosate	25%	23
	01/08/2003	Bypass	10 L/ha	glyphosate	10%	9
	D	24/04/2003	amok	12,5 L/ha	diuron	
24/04/2003		amok	12,5 L/ha	glyphosate		14
24/04/2003		amok	12,5 L/ha	huile de pétrole		39
24/04/2003		surflan	8 L/ha	oryzalin		40
05/06/2003		sillage	4 kg/ha	fosetyl-Al		20
05/06/2003		sillage	4 kg/ha	metirame-zinc		14
05/06/2003		stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl		1

Année 2004

type	date	Produit commercial	dose	Matière active	Surface d'application	Quantité Appliquée [g]
E1/2	27/04/2004	confusion sexuelle Rak 2	500 diffuseurs/ha	acetate de E7 dodecanyl		
	07/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl		3
	07/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	folpel		33
	07/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	phosetyl-aluminium		67
	22/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl		3
	22/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	folpel		33
	22/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	phosetyl-aluminium		67
	15/07/2004	anvil	0,3 l/ha	hexaconazole		0,5
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	cuivre de l'oxychlorure de cuivre		20
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	cymoxanil		4
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	metirame-zinc		15
	29/07/2004	Kumulus DF	6 kg/ha	soufre		160
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	cuivre de l'oxychlorure de cuivre		20
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	cymoxanil		4
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	metirame-zinc		15

	19/05/2004	donjon	3,3 L/ha	diuron	33	18,132
	19/05/2004	donjon	3,3 L/ha	flumioxazine	33	4,823
	11/08/2004	legend	0,2l/ha	quinoxifen		2
	11/08/2004	champ dp	3,7kg/ha	hydroxyde de cuivre		46
	15-20/04/04	roundup max	5 L/ha	glyphosate	33	25
	26-28/07/04	touchdown S4	6 L/ha	glyphosate	33	24
	27/04/2004	Confusion Sexuelle Rak 2	500 diffuseurs/ha	acetate de E7 dodecanyl		
	07/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	80	1
	07/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	folpel	80	11
	07/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	phosetyl-aluminium	80	22
	22/06/2004	stroby DF	0,2 kg/ha	krésoxym-méthyl	80	1
	22/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	folpel	80	11
	22/06/2004	mikal flash	4kg/ ha	phosetyl-aluminium	80	22
	15/07/2004	anvil	0,3 l/ha	hexaconazole	80	0,2
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	cuivre de l'oxychlorure de cuivre	80	6
D	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	cymoxanil	80	1
	15/07/2004	aviso cup	2,50kg/ha	metirame-zinc	80	5
	29/07/2004	Kumulus DF	6 kg/ha	soufre	80	52
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	cuivre de l'oxychlorure de cuivre	80	6
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	cymoxanil	80	1
	29/07/2004	aviso cup	2,5kg/ha	metirame-zinc	80	5
	11/08/2004	legend	0,2l/ha	quinoxifen	80	1
	11/08/2004	champ dp	3,7kg/ha	hydroxyde de cuivre	80	15
	19/05/2004	donjon	3 L/ha	diuron		20,160
	19/05/2004	donjon	3 L/ha	flumioxazine		5,363
	19/05/2004	roundup max	5,5 L/ha	glyphosate		33,264

Annexe 7 : Caractéristiques des événements ruisselants de 2004 à l'échelle des placettes

placette désherbée

date ruissellement	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m3]	précipitations cumulées [mm]	débit max [m3/h]	temps de concentration [hh:mm:ss]	volume ruisselé débitmètre [m3]	volume ruisselé bac [m3]	coef ruissellement débitmètre	coef ruissellement bac
21/05/2004	2,2	0,16128	1,2	?	?	-	<0,0075374	-	<1,65 %
21/05/2004 (2)	0,6	0,29568	2,2	?	?	-		-	
02/06/2004	0,2	0,32256	2,4	?	?	-	<0,0075374	-	<0,29%
02/06/2004 (2)	1,2	2,06976	15,4	?	?	-		-	
03/06/2004	0,4	0,21504	1,6	?	?	-		-	
11/06/2004	1,8	1,7472	13	?	?	-	0,011	-	0,29%
11/06/04 (2)	5,6	2,12352	15,8	0,32	00:59:00	0,486		22,89%	
05/07/2004	1,8	2,4192	18	?	?	-	<0,0075374	-	<0,31%
08/07/04 (1)	2,2	0,72576	5,4				0,0195		1,03%
08/07/2004 (2)	4,4	1,15584	8,6	?	?	-		-	
13/07/2004	4,6	1,18272	8,8	?	?	-	0,016	-	1,32%
20/07/2004	3	0,51072	3,8	?	?	-	<0,0075374	-	<0,34%

Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

20/07/04 (2)	0,8	0,7795 2	5,8	?	?	-		-	
21/07/2004	3,4	0,9408	7	0,07	00:59:00	0,003		0,36%	
22/07/2004	2,6	0,7795 2	5,8	?	?	-	<0,007537 4	-	<0,57%
24/07/2004	2,6	0,5376	4	?	?	-		-	
10/08/2004	2,4	2,016	15	?	?	-	<0,007537 4	-	<0,37%
16/08/2004	0,4	0,4300 8	3,2	?	?	-	<0,007537 4	-	<0,36%
17/08/2004	0,8	0,1344	1	?	?	-		-	
17/08/04 (2)	0,8	0,9945 6	7,4	?	?	-		-	
18/08/2004	1,2	0,5107 2	3,8	?	?	-		-	
19/08/2004	0,6	0,2688	2	?	?	-	<0,007537 4	-	<0,61%
20/08/2004	0,4	0,6182 4	4,6	?	?	-		-	
21/08/2004	0,4	0,3494 4	2,6	?	?	-		-	
24/08/04 (1)	2,6	1,6934 4	12,6				0,011		0,36%
24/08/2004 (2)	1,8	1,3171 2	9,8	0,07	01:07:00	0,001		0,09%	
25/08/2004	0,2	0,1344	1	?	?	-	<0,007374	-	<0,8%
26/08/2004	0,4	0,1075 2	0,8	?	?	-		-	
29/08/2004	2	0,6988 8	5,2	?	?	-		-	

Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

03/09/2004	1,8	0,5107 2	3,8	?	?	-	0,011	-	2,12%
06/10/2004	0,4	0,4300 8	3,2	?	?	-	0,0293	-	0,35%
07/10/2004	1,2	0,2956 8	2,2	?	?	-		-	
08/10/04 (1)	0,6	0,2150 4	1,6	?	?	-		-	
08/10/2004	1,4	0,4569 6	3,4	?	?	-		-	
09/10/2004	4,6	2,688	20	0,14	00:58:00	0,0061		0,23%	
10/10/04 (1)	3,8	2,0697 6	15,4	0,1	01:04:00	0,0043		0,21%	
10/10/04 (2)	0,8	2,3116 8	17,2	?	?	-	-		
moyenne	1,8	0,9248		0,14		0,100		5%	0,71%
somme		34,22				0,50	0,17	1,46%	0,48%
max	5,6	2,688		0,32		0,486		22,89%	
min	0,2	0,1075 2		0,07		0,0012		0,09%	

placette enherbée un inter-rang sur deux

date ruissellement	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m3]	précipitations cumulées [mm]	débit max [m3/h]	temps de concentration [hh:mm:ss]	volume ruisselé débitmètre [m3]	volume ruisselé bac [m3]	coef ruissellement débitmètre	coef ruissellement bac
21/05/2004	2,2	0,39936	1,2	?	?	-	<0,007436		<0,7%
21/05/2004 (2)	0,6	0,73216	2,2	?	?	-			
02/06/2004	0,2	0,79872	2,4	?	?	-	<0,007436		<0,12%
02/06/2004 (2)	1,2	5,12512	15,4	?	?	-			
03/06/2004	0,4	0,53248	1,6	?	?	-			
11/06/2004	1,8	4,3264	13	?	?	-	0,034		0,35%
11/06/04 (2)	5,6	5,25824	15,8	0,36	00:57:00	0,024		0,45%	
05/07/2004	1,8	5,9904	18	0,03	?	0,005	<0,007436	0,08%	<0,12%
08/07/04 (1)	2,2	1,79712	5,4				0,0280		0,60%
08/07/2004 (2)	4,4	2,86208	8,6	0,03	01:02:00	0,001			
13/07/2004	4,6	2,92864	8,8	?	?	-	<0,007436		<0,25%
20/07/2004	3	1,26464	3,8	?	?	-	0,033		0,60%
20/07/04 (2)	0,8	1,93024	5,8	?	?	-			
21/07/2004	3,4	2,3296	7	0,21	01:00:00	0,016			
22/07/2004	2,6	1,93024	5,8	0,07	01:09:00	0,006	<0,007436	0,33%	<0,23%
24/07/2004	1	1,3312	4	?	?	-			

Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

10/08/2004	2,4	4,992	15	0,03	?	0,002	<0,00743 6	0,05%	<0,15%
16/08/2004	0,4	1,06496	3,2	?	?	-	<0,00743 6		<0,15%
17/08/2004	0,8	0,3328	1	?	?	-			
17/08/04 (2)	0,8	2,46272	7,4	?	?	-			
18/08/2004	1,2	1,26464	3,8	?	?	-			
19/08/2004	0,6	0,6656	2	?	?	-	<0,00743 6		<0,24%
20/08/2004	0,4	1,53088	4,6	?	?	-			
21/08/2004	0,4	0,86528	2,6	?	?	-			
24/08/2004 (1)	2,6	4,19328	12,6	0,46	01:02:00	0,036	0,112	0,86%	1,50%
24/08/04 (2)	1,8	3,26144	9,8	0,39	01:00:00	0,034		1,05%	
25/08/2004	0,2	0,3328	1	?	?	-	0,020		0,86%
26/08/2004	0,4	0,26624	0,8	?	?	-			
29/08/2004	2	1,73056	5,2	?	?	-			
03/09/2004	1,8	1,26464	3,8	1,26	00:58:00	0,051		0,067	
06/10/2004	0,4	1,06496	3,2	?	?	-	0,1330		0,63%
07/10/2004	1,2	0,73216	2,2	?	?	-			
08/10/04 (1)	0,6	0,53248	1,6	?	?	-			
08/10/2004	1,4	1,13152	3,4	?	?	-			
09/10/2004	4,6	6,656	20	0,5	00:58:00	0,0583		0,88%	
10/10/04 (1)	3,8	5,12512	15,4	0,61	01:02:00	0,063		1,23%	
10/10/04 (2)	0,8	5,72416	17,2	0,03	?	0,028		0,49%	
moyenne	1,7	2,29002		0,33		0,0269		0,84%	0,78
somme		84,73				0,32	0,49	0,38%	0,57%
max	5,6	6,656		1,26		0,063		4%	
min	0,2	0,26624		0,03		0,001		0%	

**Annexe 8 : Caractéristiques des événements ruisselants à l'exutoire du
bassin versant (années 2003-2004)
Hyétogrammes et hydrogrammes des événements principaux**

Remarque pour les courbes fournies :

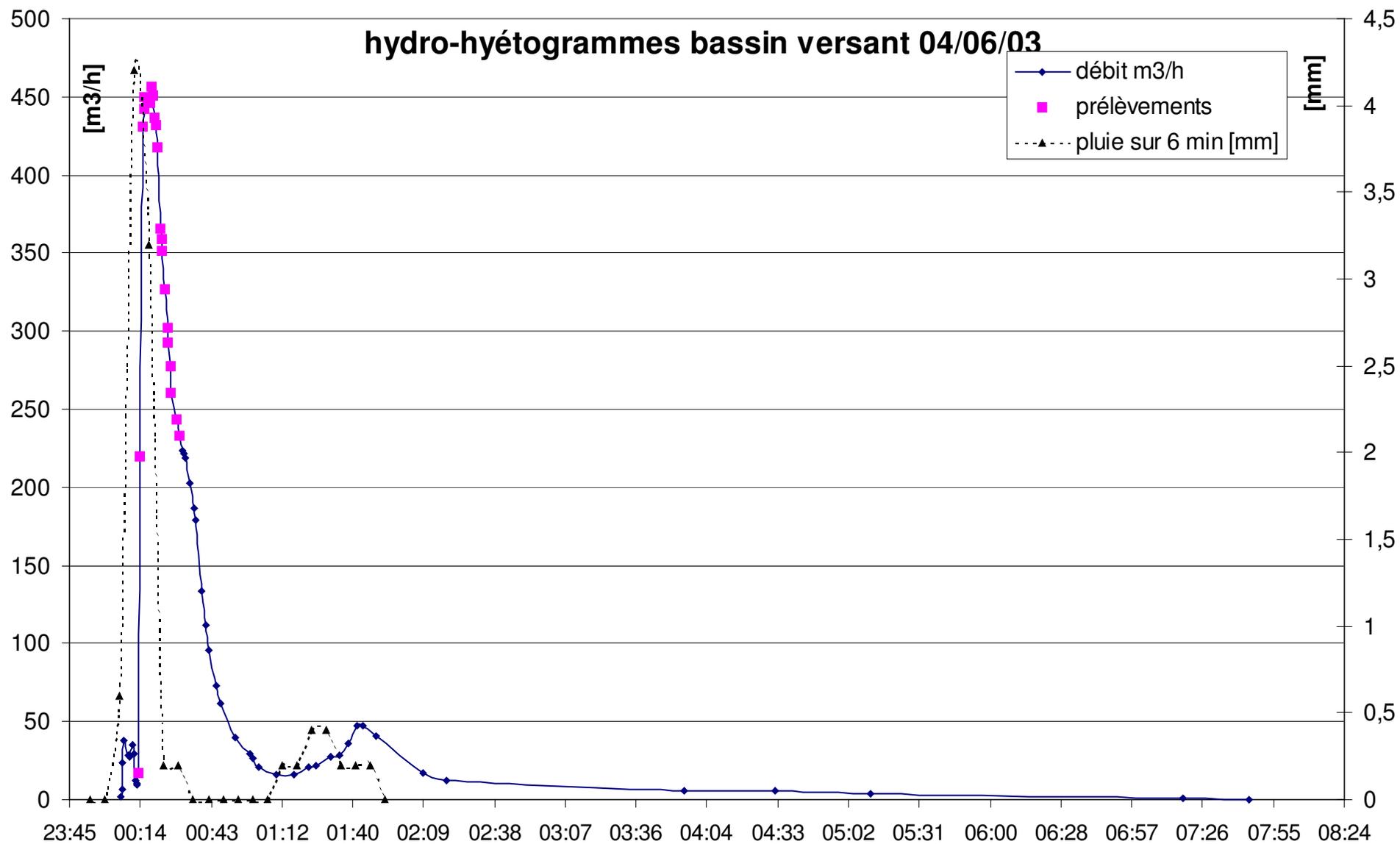
- le débit (en m³/h) est représenté sur l'axe vertical de gauche ,
- les intensités de pluie (en mm/6min) sont représentées sur l'axe vertical de droite
- les prélèvements effectués sont représentés par des symboles carrés sur les hydrogrammes.

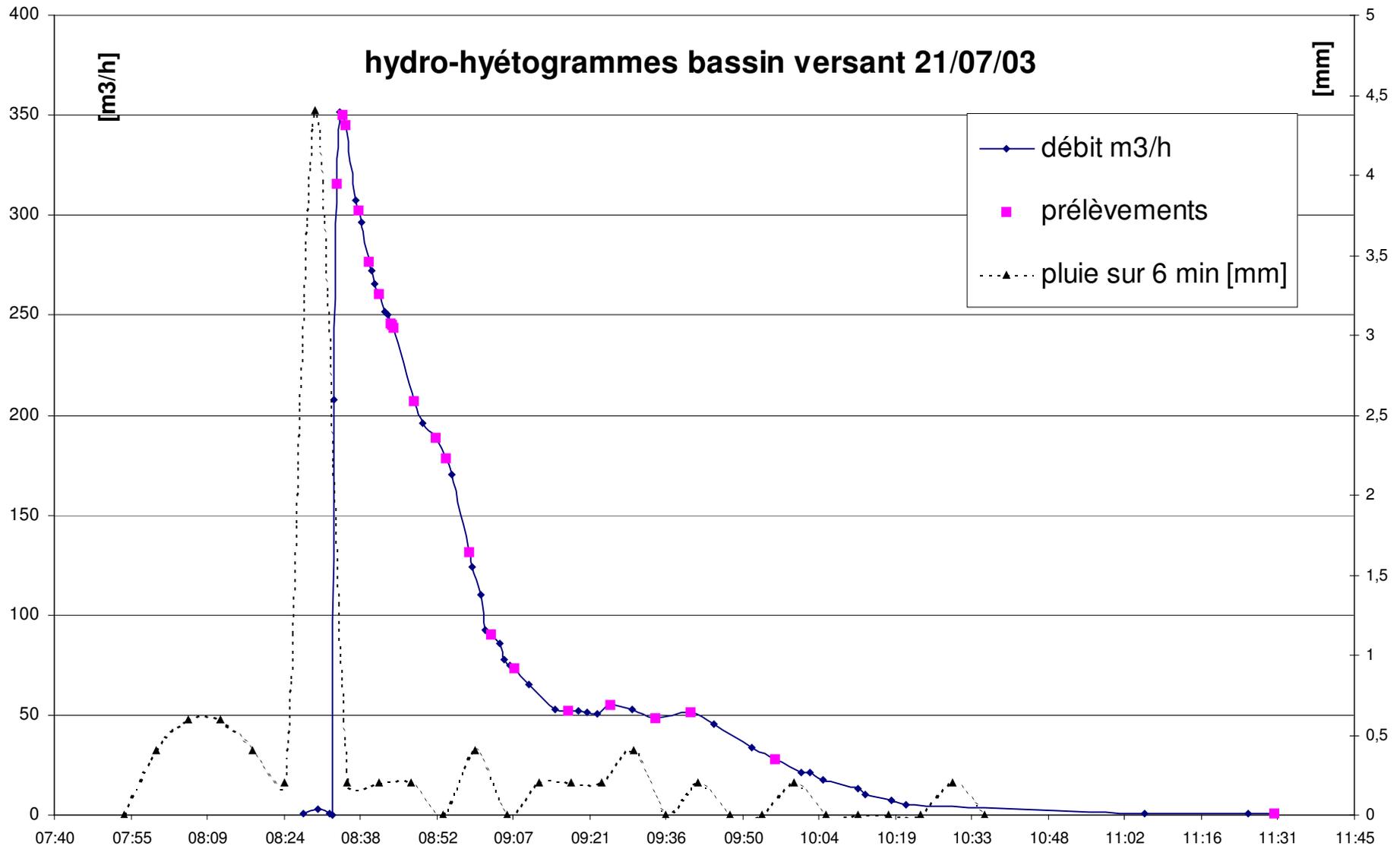
Année 2003

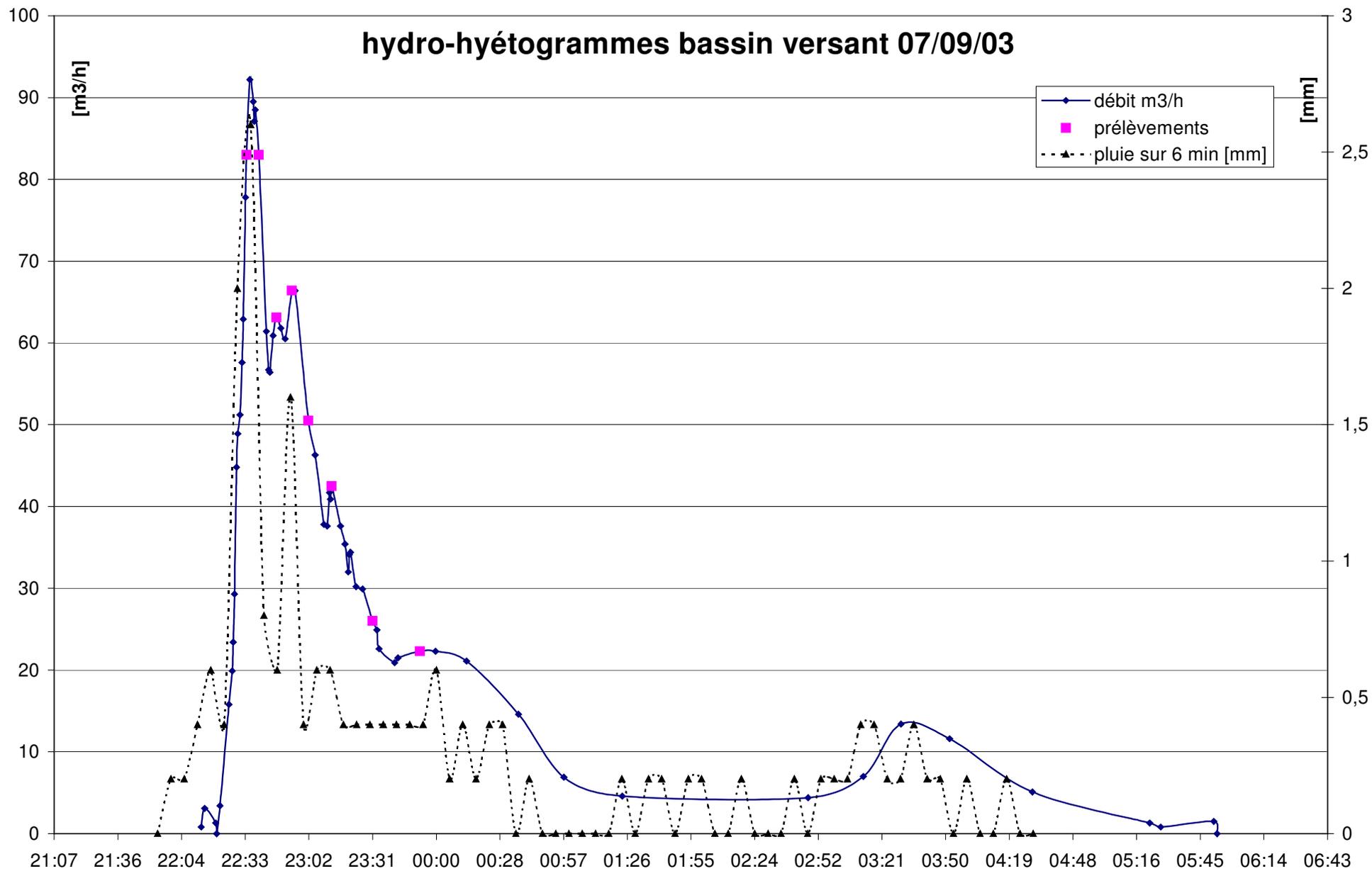
	prélèvements	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m3]	précipitations [mm]	débit max [m3/h]	temps de concentration [h:min:s]	volume ruisselé [m3]	coef ruissellement	remarque
30/04/2003		?	?	?	3,8	?	8,662	?	lacune pluie
30/04/2003		?	?	?	0,9	?	1,905	?	lacune pluie
08/05/2003		3,8	1785,6	9,6	109,5	07:00	177,550	9,94%	1 artefact de débit
12/05/2003		0,8	558	3		10:00	204,520	36,65%	2 artefacts de débit
19/05/2003	1	0,6	632,4	3,4	10,3		18,858	2,98%	
25/05/2003		0,6	446,4	2,4		12:00	135,870	30,44%	2 artefacts
25/05/2003		0,2	260,4	1,4			62,590	24,04%	
04/06/2003	24	4,2	1897,2	10,2	456,9	0:07:18	209,311	11%	
26/06/2003		1,4	446,4	2,4	1,6	24:00	0,153	0,03%	
30/06/2003	1	?	?	?	21,8	?	7,743	?	lacune pluie
03/07/2003	1	0,8	1041,6	5,6	15,1	23:00	9,225	0,89%	
04/07/2003		0,4	334,8	1,8	6,3	17:00	2,748	0,82%	
20/07/2003		3	967,2	5,2	33,8	?	4,708	0,49%	
21/07/2003	21	4,4	1711,2	9,2	350,2	05:00	168,334	9,84%	
23/07/2003		2	595,2	3,2	17,7	07:00	4,587	0,77%	
25/07/2003		0,6	223,2	1,2	6,1	?	1,156	0,52%	
27/07/2003	1	0,4	744	4	3,9	?	2,036	0,27%	
31/07/2003		1,2	483,6	2,6	15,2	06:00	4,340	0,90%	
17/08/2003	1	1	744	4	1,2	07:00	3,889	0,52%	
29/08/2003	4	4	2120,4	11,4	58,6	05:00	36,969	1,74%	
30/08/2003	3	1,4	1897,2	10,2	36	15:41	43,546	2,30%	
07/09/2003	8	2,6	3831,6	20,6	92,2	00:00	109,840	2,87%	
11/09/2003		0,6	260,4	1,4	1,3	01:00	0,458	0,18%	
28/09/2003		0,4	372	2	1,2	?	7,677	2,06%	
28/09/2003		0,2	967,2	5,2	6,1	?	1,158	0,12%	

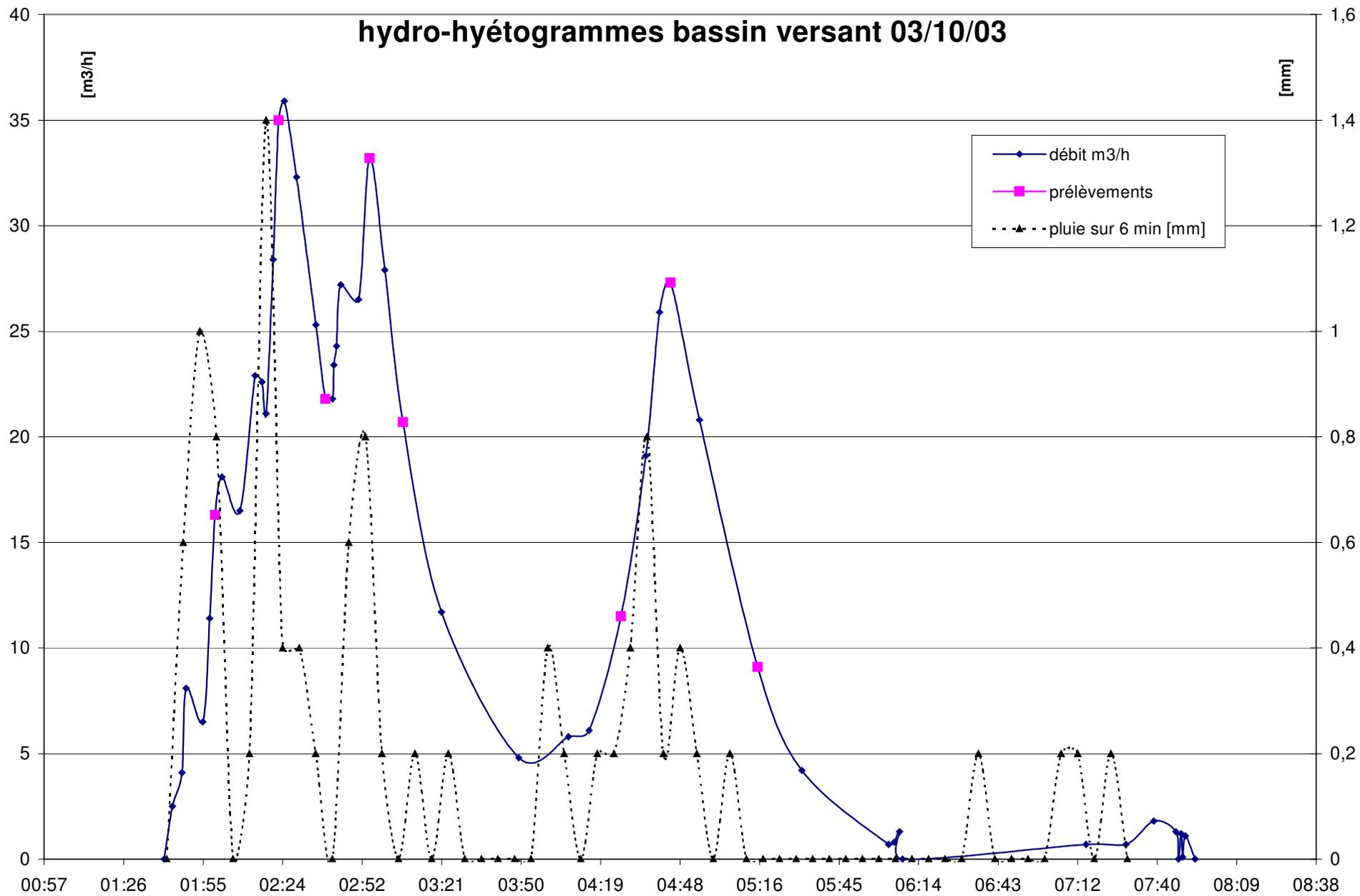
Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

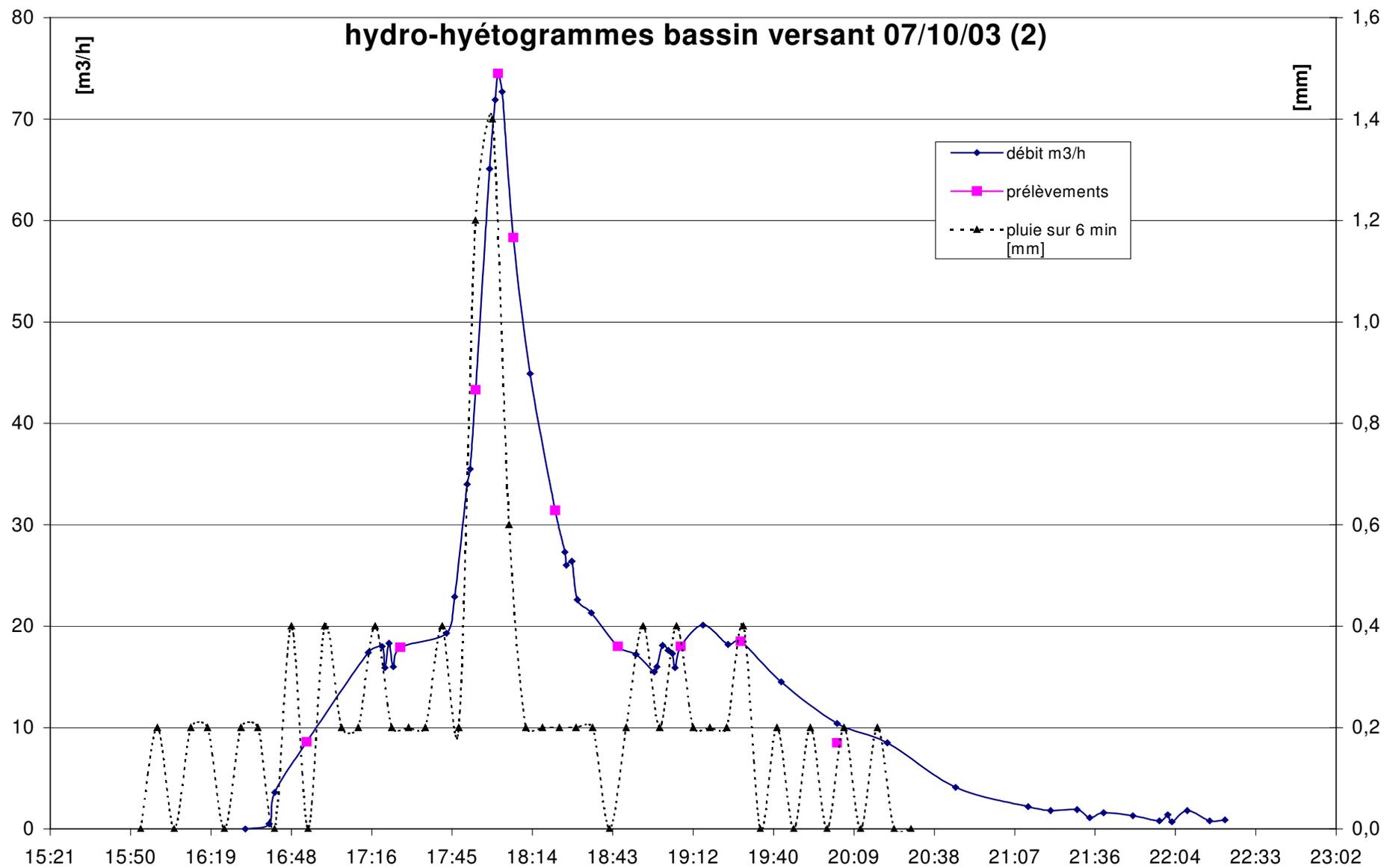
28/09/2003	1	0,4	520,8	2,8	11,2	?	8,579	1,65%	
01/10/2003	1	0,4	1116	6	8,6	?	16,280	1,46%	
03/10/2003	8	1,4	2046	11	35,9	14:00	62,119	3,04%	
04/10/2003		0,4	260,4	1,4	3,1	?	1,082	0,42%	
07/10/2003		0,4	1078,8	5,8	13,2	?	27,281	2,53%	
07/10/2003	13	1,4	2083,2	11,2	74,5	02:03	83,929	4,03%	
moyenne		1,4	1050,9	5,7	49,9		46,036	5,45%	
somme	88		29 425,2	158,20			1 427,10		
max	24	4,4	3831,6	20,6	456,9		209,3106104	36,65%	
min	1	0,2	223,2	1,2	0,9		0,153389943	0,03%	











Année 2004

	prélèvements	pluie max sur 6 min [mm]	volume tombé [m3]	précipitations [mm]	débit max [m3/h]	temps de concentration [h:min:s]	volume ruisselé [m3]	coef ruissellement	remarque
05/04/2004		0,2	483,6	2,6	2,3	?	1,45	0,30%	
06/04/2004 (1)	1	0,4	260,4	1,4	11,7	01:15:00	9,26	3,56%	
06/04/2004 (2)	1	0,2	111,6	0,6	2,4		1,25	1,12%	
06/04/04 (3)		0,8	223,2	1,2	13	00:17:00	6,70	3,00%	
17/04/2004		0,4	223,2	1,2	1,3	00:05:00	0,16	0,07%	
22/04/2004		0,4	111,6	0,6	0,3	?	0,60	0,54%	
01/05/2004	2	1	1190,4	6,4	11,9	?	21,60	1,81%	
08/05/04 (1)		0,2	223,2	1,2	7,2	?	4,48	2,01%	
08/05/2004 (2)	1	0,2	409,2	2,2	4,1	?	6,72	1,64%	
21/05/2004 (1)	1	2,2	781,2	4,2	39,5	00:02:00	12,40	1,59%	
21/05/2004 (2)	1	0,6	855,6	4,6	10,1	00:06:00	9,47	1,11%	
27/05/2004		0,2	297,6	1,6	1,9	?	0,04	0,01%	
31/05/2004		1,2	520,8	2,8	17,3	00:11:00	6,90	1,32%	
02/06/2004 (1)		0,2	446,4	2,4	6,1		5,92	1,33%	
02/06/2004 (2)	11	1,2	2864,4	15,4	18	00:14:00	84,96	2,97%	
03/06/2004		0,4	297,6	1,6	5,2	00:20:00	4,46	1,50%	
04/06/2004		0,6	781,2	4,2	11,6	00:11:00	7,56	0,97%	
05/06/2004		0,8	334,8	1,8	4,1	00:11:00	2,27	0,68%	
11/06/2004 (1)	6	1,8	2418	13	29,2	00:14:00	54,90	2,27%	
11/06/04 (2)	11	5,6	2938,8	15,8	233,7	00:04:00	131,14	4,46%	
12/06/2004		0,2	111,6	0,6	11,8		7,60		
23/06/2004		0,8	520,8	2,8	5,3	00:00:00	2,44	0,47%	
02/07/2004		0,4	111,6	0,6	0,2	00:21:00	0,20	0,18%	
05/07/2004		1,8	3348	18	57,3	00:02:00	73,40	2,19%	
08/07/2004 (1)	1	2,2	1004,4	5,4	65,4	00:06:00	23,94	2,38%	
08/07/04 (2)	4	4,4	1599,6	8,6	148	00:06:00	59,36	3,71%	
10/07/2004	2	0,4	520,8	2,8	11,9		5,15	0,99%	

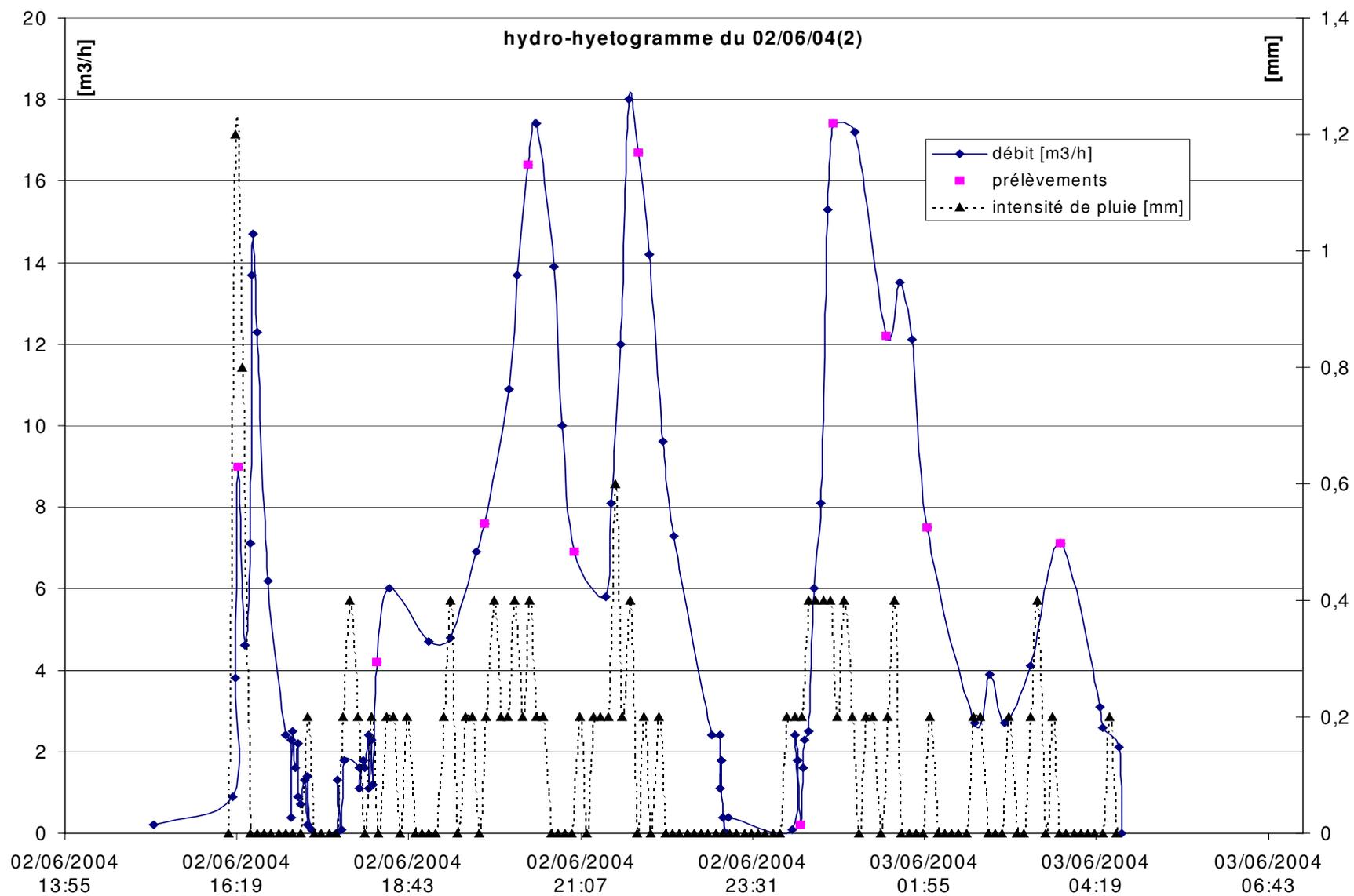
Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

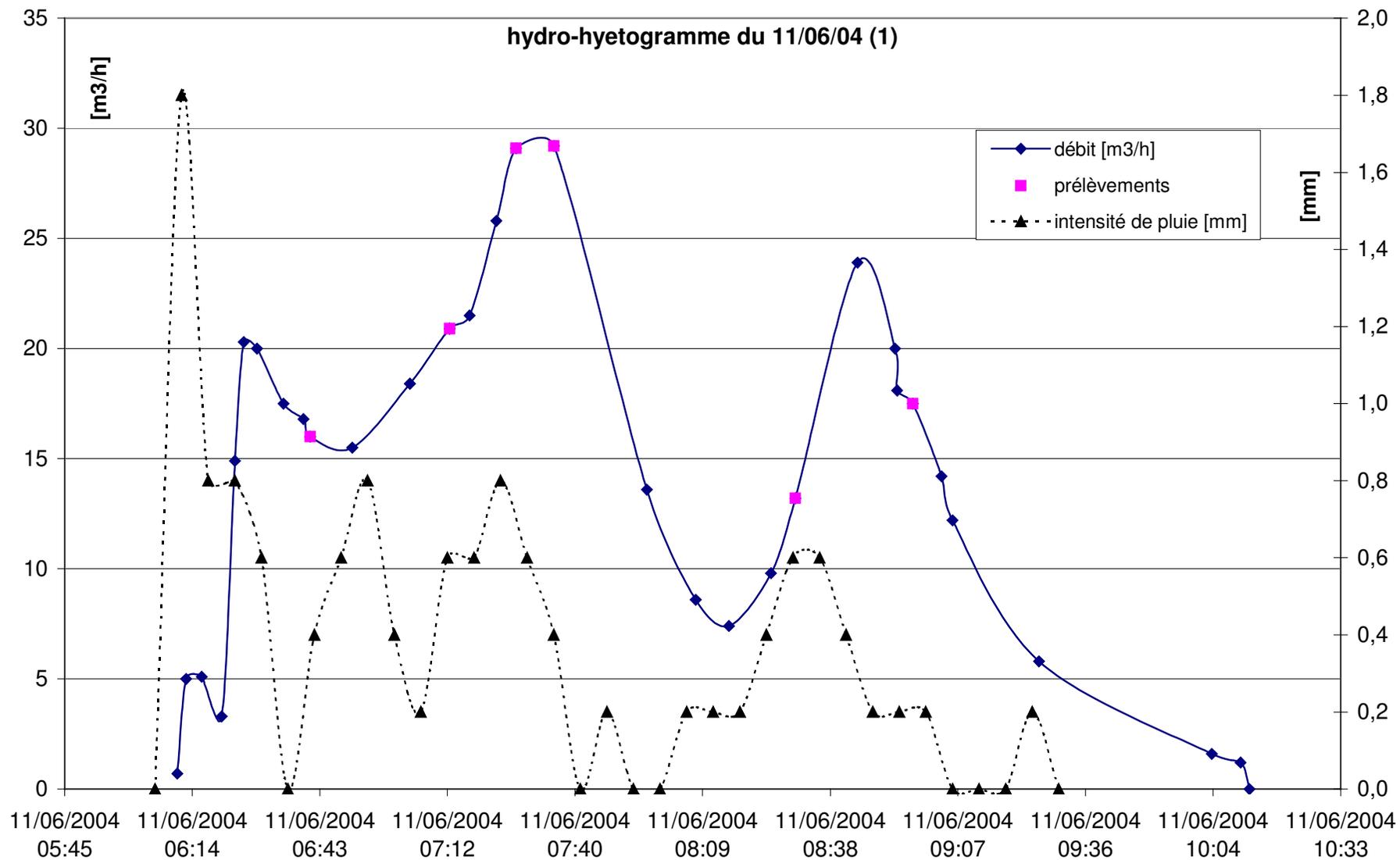
11/07/2004	1	0,6	260,4	1,4	6,1	00:41:00	4,28	1,64%	
<u>13/07/2004</u>	<u>3</u>	<u>4,6</u>	<u>1376,4</u>	<u>7,4</u>	<u>131,6</u>	<u>00:06:00</u>	<u>72,23</u>	<u>5,25%</u>	<i>nettoyage défectueux</i>
18/07/2004		0,6	148,8	0,8	8,1	00:04:00	3,88	2,61%	
20/07/2004 (1)	1	3	706,8	3,8	24,3	00:13:00	7,98	1,13%	
20/07/04 (2)	2	0,8	1078,8	5,8	16,9	00:13:00	15,82	1,47%	
21/07/2004	3	3,4	1302	7	140,2	00:03:00	27,04	2,08%	
22/07/2004	3	2,6	1153,2	6,2	73,6	00:11:00	33,66	2,92%	
24/07/2004		1	409,2	2,2	8,2	00:02:00	1,84	0,45%	
07/08/2004	1	0,4	260,4	1,4	2,4	00:00:00	0,20	0,08%	
10/08/2004	6	2,4	2418	13	44,9	00:10:00	44,50	1,84%	
12/08/2004		0,8	520,8	2,8	8,3	00:01:00	2,52	0,48%	
16/08/2004	1	0,4	595,2	3,2	1,6		1,02	0,17%	
17/08/2004		0,8	186	1	1,9	00:06:00	0,74	0,40%	
17/08/04 (2)	4	0,8	1376,4	7,4	16,3	00:21:00	16,39	1,19%	
18/08/2004	1	1,2	706,8	3,8	20,8	00:13:00	12,59	1,78%	
19/08/2004	1	0,6	372	2	8,4	00:17:00	4,80	1,29%	
20/08/2004	1	0,4	855,6	4,6	15,4		13,29	1,55%	
21/08/2004		0,4	483,6	2,6	2,7		1,99	0,41%	
24/08/2004	22	2,6	4761,6	25,6	135,4	00:07:00	238,80	5,02%	
25/08/2004	1	0,2	186	1	10,2		15,60		
26/08/2004	4	0,4	148,8	0,8	12,2		26,70		
<u>29/08/2004</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>967,2</u>	<u>5,2</u>	<u>56,2</u>	<u>00:03:00</u>	<u>76,30</u>	<u>7,89%</u>	<i>nettoyage défectueux</i>
03/09/2004	2	1,8	706,8	3,8	48,4	00:03:00	16,20	2,29%	
21/09/2004		0,6	186	1		?	?		
06/10/2004		0,4	595,2	3,2		?	?		
07/10/2004		1,2	409,2	2,2		?	?		
08/10/04 (1)		0,6	297,6	1,6		?	?		
08/10/2004		1,4	632,4	3,4		?	?		
09/10/2004		4,6	3720	20		?	?		
10/10/2004 (1)		3,8	2864,4	15,4		?	1409,40	23,24%	
10/10/04 (2)		0,8	3199,2	17,2	80,1	00:07:00			

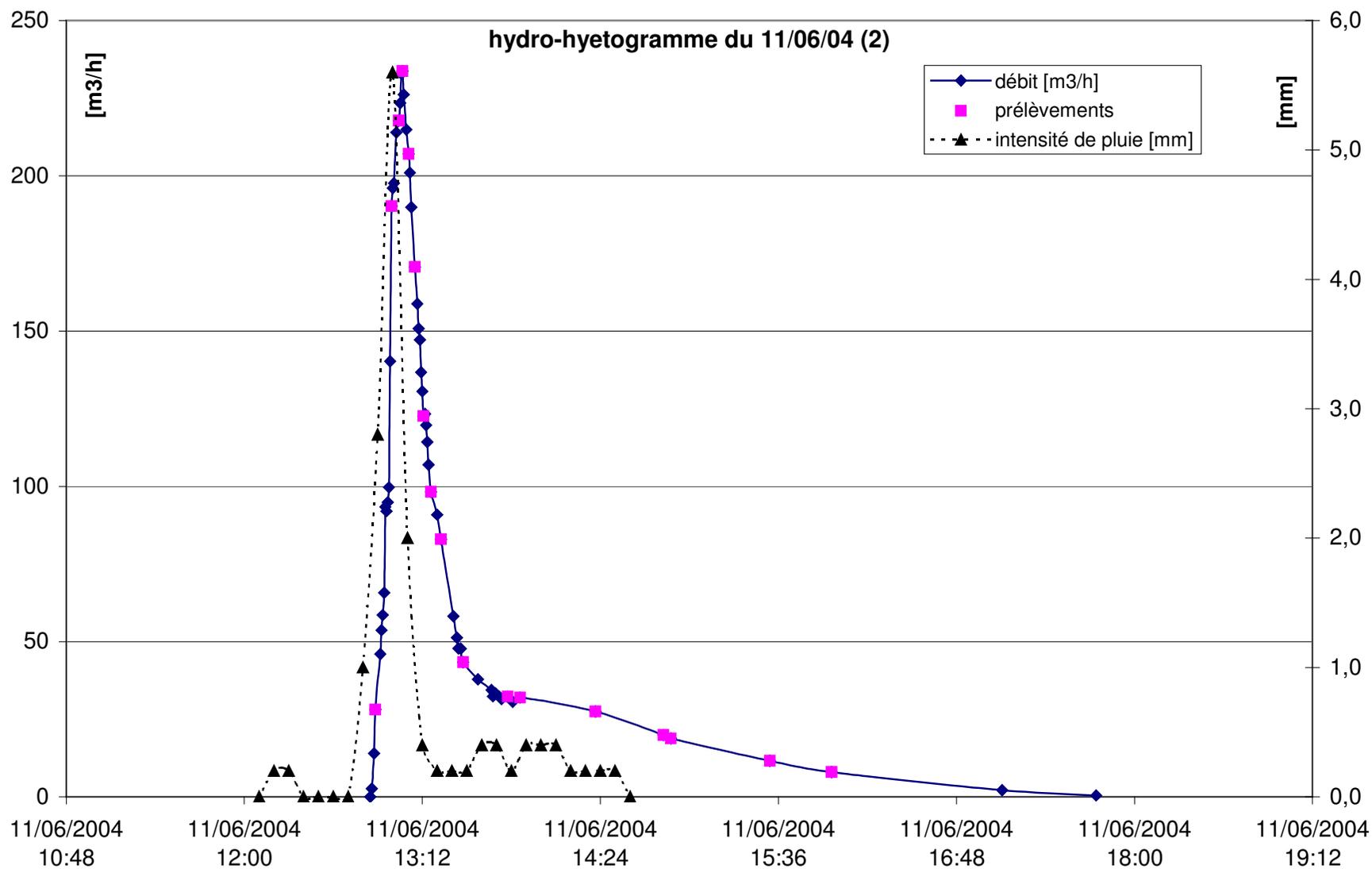
Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant

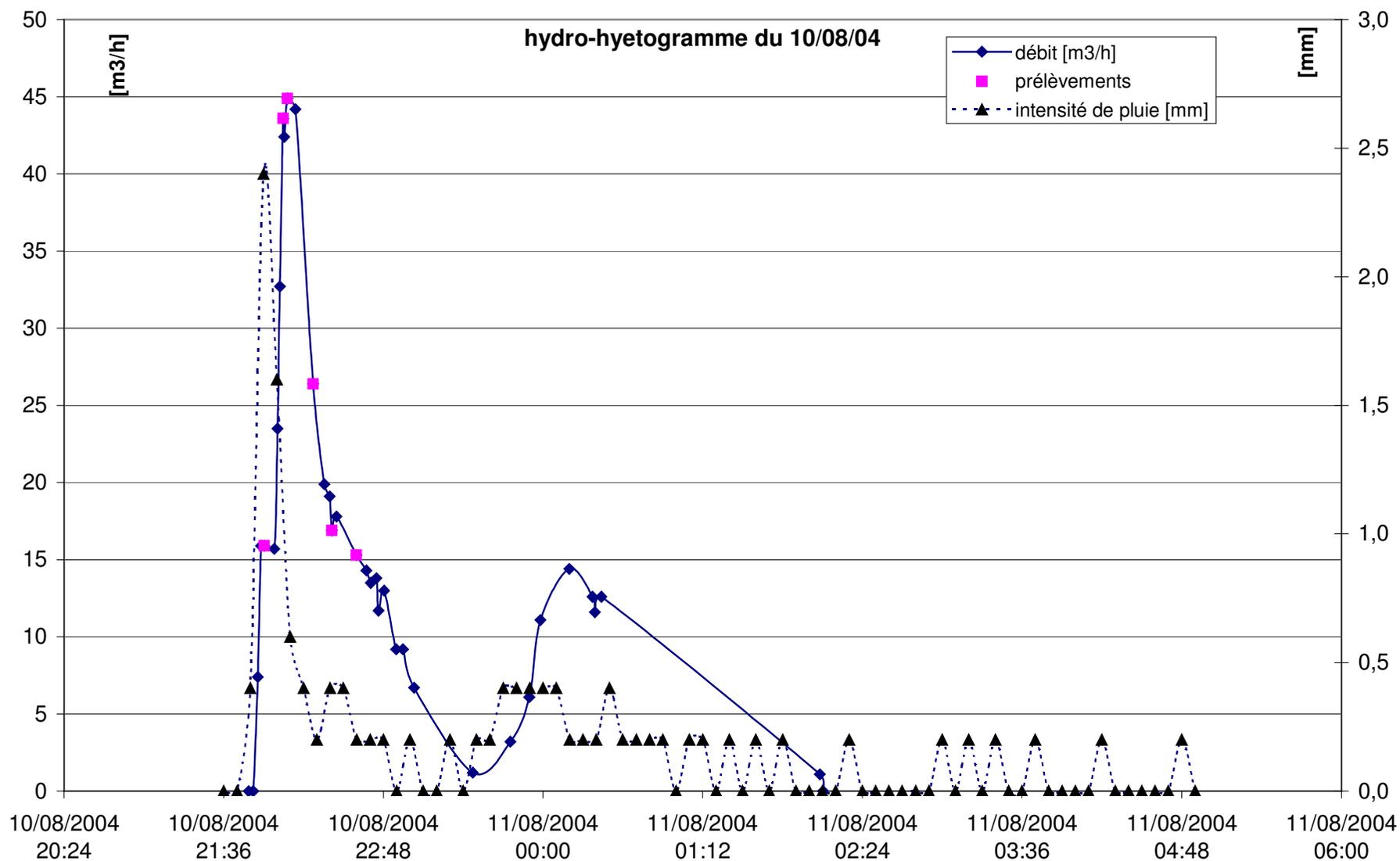
moyenne		1,3	963,4	5,2	31,5		50,83	2,24%	
somme	100		55 874,40	300,40			1182,70		
max	22	5,6	4761,6	25,6	233,7		238,80	7,89%	
min	1	0,2	111,6	0,6	0,2		0,04	0,01%	

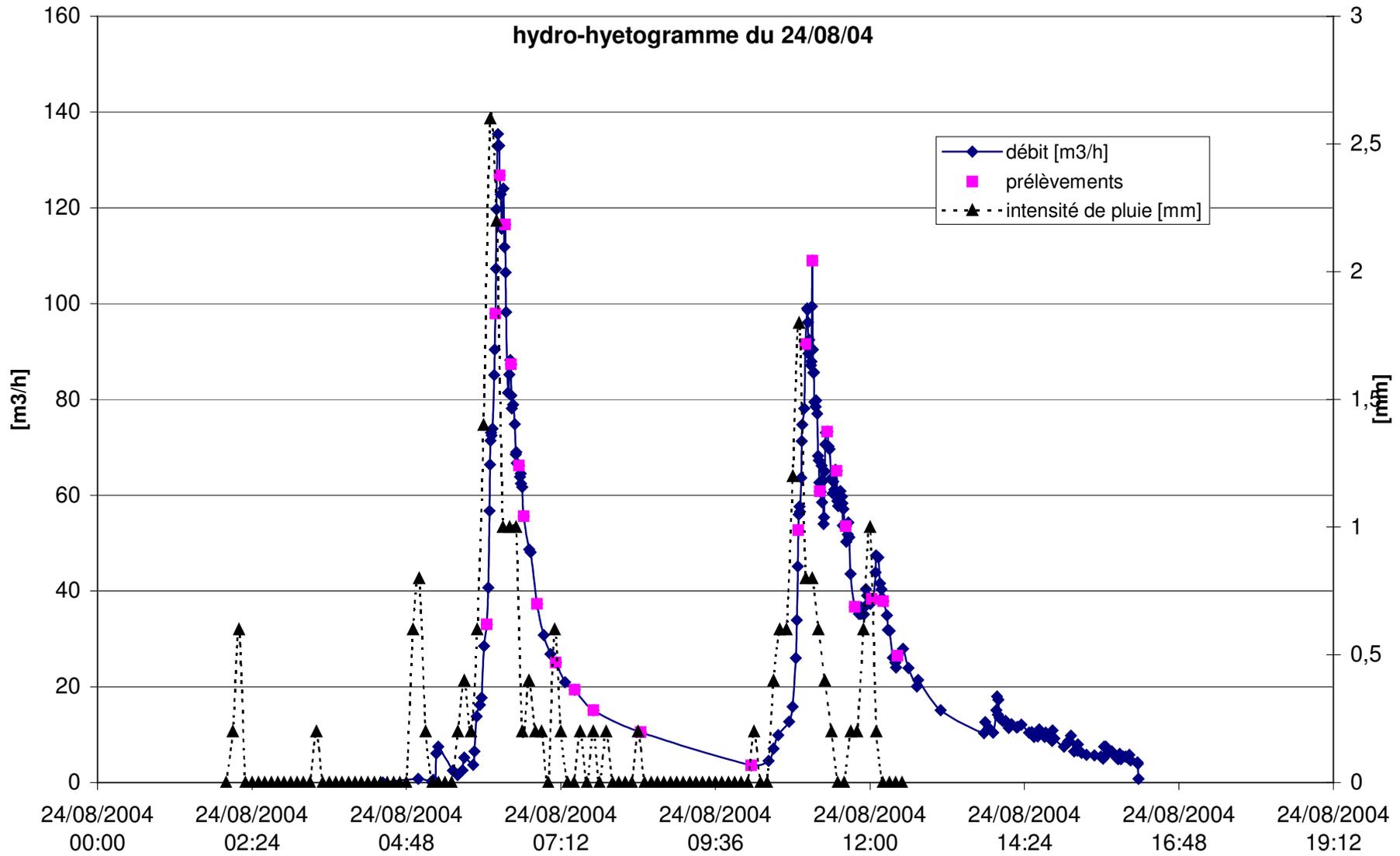
Année 2004











Résumé

Afin de mieux comprendre les transferts surfaciques de produits phytosanitaires, les exutoires du bassin versant de Rouffach (Haut-Rhin, France) et de deux parcelles de celui-ci sont instrumentés afin de quantifier les flux de 17 matières actives en « continu » pendant environ 6 mois par an. Il est également comparé, à l'échelle parcellaire, deux pratiques culturales au niveau de la répartition des flux d'eau et de pesticides associés, en infiltration et en ruissellement (désherbée chimiquement en plein et enherbée un inter-rang sur deux avec désherbage sur le rang). L'instrumentation de mesure du site est validée en identifiant les sources d'erreurs possibles (incertitude et biais) lors de l'évaluation de la concentration en pesticide. A partir d'une méthode de décomposition de l'acquisition de la mesure et d'expériences, nous évaluons les biais associés aux mesures. Certaines étapes peuvent être particulièrement problématiques pour des molécules spécifiques, sensibles selon leur caractéristique aux processus en jeu. Les résultats acquis sur les deux années de suivi 2003-2004 avec des pluviosités opposées nous permettent de faire ressortir les principaux processus, communs aux deux années, impliqués dans les transferts de pesticide dans ce type de milieu. Toutes les molécules sont détectées au moins une fois en 2003 ou en 2004. Les concentrations moyennes de la plupart des molécules sont fortes après les premiers épisodes suivant application. Mais les facteurs pluviométriques (intensité et volume) peuvent faire augmenter fortement les concentrations même plusieurs mois après l'application si les molécules sont encore mobilisables par le ruissellement. La plupart des molécules sont cependant aussi détectées pendant des événements ruisselants sur les zones imperméables, non successifs à des ruissellements parcellaires. Les facteurs défavorables expliquant en grande partie les fortes concentrations mesurées pour certaines molécules seraient une application généralisée dans le temps et l'espace et/ou des propriétés favorisant une disponibilité durable dans la zone d'interface sol-ruissellement. Nous avons validé finalement, en utilisant un modèle hydrologique simplifié, l'hypothèse que le temps de réponse du chémogramme d'une molécule peut être influencé, après le premier événement majeur, par la répartition spatiale de l'apport de la molécule et, pour les événements suivants, par la répartition spatiale plus l'état de la molécule (désorption/dégradation) évoluant dans le temps en fonction de ses caractéristiques. Les flux totaux exportés à l'exutoire du bassin versant s'échelonnent de 0 à 0,62 % des quantités appliquées. Les épisodes critiques de par leurs caractéristiques hydrologiques (intensité, durée) et leur situation vis-à-vis des apports constituent l'essentiel des quantités exportées. La compréhension des transferts des pesticides nous permet alors de pouvoir proposer un certain nombre de solutions pour limiter les transferts de pesticide à l'échelle du bassin versant.

Mots clés : Pesticides, transferts, bassin versant, ruissellement, vigne

Abstract

To understand surface transfers of pesticides, the catchment of Rouffach (Haut-Rhin, France) and two plots inside are equipped to quantify the fluxes of 17 active matters in continuously during approximately 6 months per year. The study also compares, at plot scale, two practical farming for the distribution of fluxes of water and associated pesticides, in infiltration and runoff (weeded chemically in a full and grassed inter-row on two with weeding on the row). The measurement instrumentation of the site is validated by identifying the possible sources of errors (uncertainty and bias) during the evaluation of the pesticide concentration. From a method of decomposition of the measurement acquisition and experiments, we evaluate bias associated with data. Certain steps can be particularly problematic for specific compounds, sensitive according to their characteristic to the processes concerned. The results achieved over the two years of monitoring (2003-2004) with opposite rainfalls enable us to emphasize the principal processes, common to the two years, implied in pesticide transfers on this type of medium. All the compounds are detected at least once in 2003 or 2004. The average concentrations of the majority of the pesticides are strong after the first episodes according to application. But the pluviometric factors (intensity and volume) can make increase strongly the concentrations even several months after the application if the molecules are still mobilizable by runoff. The majority of the compounds are also detected during events with runoff on the impermeable zones, without plot runoff. The unfavourable factors mainly explaining the strong concentrations measured for some pesticides would be an input generalized in time and space and/or properties supporting a durable availability in the zone of interface soil-runoff. We finally validated, by using a simplified hydrological model, the assumption that the response time of the pesticide can be influenced, after the first major event, by the space distribution of the compound input(s) in a prevalent way and, for the following events, by the space distribution plus the pesticide state (desorption/degradation) moving in time according to its characteristics. The total fluxes exported with runoff at catchment outlet spread from 0 to 0,62 % of the applied quantity. The critical events from their hydrological characteristics (intensity, duration) and their situation with respect to the inputs constitute the main part of the exported quantities. The comprehension of pesticides behaviour enables us to propose solutions to limit pesticides transfers at catchment scale.

Key words: Pesticides, transfers, catchment, runoff, vineyard