



HAL
open science

Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol

Sophie Guimont

► **To cite this version:**

Sophie Guimont. Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL087N . tel-01752513

HAL Id: tel-01752513

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752513>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire Sols et Environnement ENSAIA-INPL/INRA UMR 1120

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'INPL

Spécialités : Sciences Agronomiques

**Devenir des pesticides dans les sols en fonction de
l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau
dans le sol**

par

Sophie GUIMONT

Soutenue publiquement le 28 Octobre 2005 devant le jury composé de :

Olivier BANTON , Professeur, Université d'Avignon	Rapporteur
Enrique BARRIUSO , Directeur de recherche INRA, Grignon	Rapporteur
Michel COUDERCHET , Professeur, Université de Reims	Examineur
Benoît REAL , Responsable Environnement, Arvalis-Institut du végétal	Examineur
Véronique GOUY , Ingénieur de recherche CEMAGREF, Lyon	Examineur
Corinne PERRIN-GANIER , Maître de Conférences, ENSAIA	Co-directeur de thèse
Michel SCHIAVON , Professeur, ENSAIA	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

La thèse est à la fois une expérience personnelle, voire intime, et un travail collectif qui fait intervenir de nombreux "soutiens". Aujourd'hui arrivée à la fin de cette aventure, je m'en vais remercier - en tâchant de n'oublier personne - les différents maillons qui ont contribué à la réussite et au bon déroulement de ces travaux.

Pour commencer, mes travaux de thèse ont été financièrement soutenus par l'INRA et par Arvalis-Institut du Végétal. Au delà de ces instituts, je tiens à en remercier les représentants qui ont participé à ce travail soit en leur qualité de conseillers (**Pierre Benoît** et **Liliana Di Pietro** de l'INRA), d'examineur (**Benoît Réal** d'Arvalis-Institut du Végétal) ou de rapporteur (**Enrique Barriuso** de l'INRA). J'en profite pour également vivement remercier **Christian Guyot** (Bayer Cropscience) et **Anne-Véronique Auzet** (IMFS de Strasbourg) qui ont bien voulu me faire profiter de leurs scientifiques critiques dans le cadre des comités de pilotage.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'engagement, les conseils avisés et le soutien de mon directeur de thèse **Michel Schiavon** - "mon chef" comme je me plais à l'appeler. Certes il nous aura fallu un peu de temps avant d'arriver à nous comprendre mais aujourd'hui, Michel, je vous remercie pour votre enseignement qui a largement dépassé le domaine scientifique. Merci de m'avoir fait découvrir et partager l'univers des pesticides (votre univers!), merci pour votre rigueur au travail et grand merci pour votre disponibilité et votre écoute, ô combien précieuses dans le cadre de cet exercice. Je remercie également ma co-directrice de thèse, **Corinne Perrin-Ganier**, d'avoir encadré ces travaux.

Après m'avoir connue stagiaire puis étudiante, j'adresse mes remerciements au Professeur **Jean-Louis Morel** pour m'avoir accueillie à nouveau au LSE en tant que doctorante pour mener à bien ces travaux.

Je remercie **Pierre Kerveillant** de la station expérimentale de Kerlavic (Finistère) pour son association à ce projet de thèse, et **Aurélie Rio** qui l'a succédé. Mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel technique de la station et plus particulièrement à son coordinateur **Yves Briand**, qui a géré pendant deux ans les expérimentations en cases lysimétriques avec une rigueur et une bonne humeur à toute épreuve. Malgré la distance géographique, résultats et échantillons ont toujours été transmis en temps et en heure, encore un grand merci pour cette collaboration.

Je n'oublie pas les membres du LSE qui, sur place, sont intervenus pour m'apporter une aide technique (**Louis Florentin**, **Bernard** et **Stéphane Colin**, **Jean-Claude Bégin**), scientifique (**François Bartoli**) ou encore informatique (**Alain Rakoto**, **Olivier Tognella** assimilé LSE !).

Mes remerciements vont aussi à **Olivier Banton** pour m'avoir rendu "accessible" l'utilisation du modèle Agriflux et pour avoir lu avec attention le manuscrit et accepté d'être rapporteur de ce travail. Je remercie également vivement les autres membres du jury pour leur participation et leur jugement.

Je tiens à saluer la contribution d'**Emilie Louis** à mes travaux, à l'occasion du stage qu'elle a effectué au LSE.

Un "shukran" spécial adressé à mon amie **Samira** pour son soutien de chaque instant et pour son indéfectible amitié.

Une aventure humaine ! Ces quelques années de "dur labeur" ont été l'occasion de belles rencontres avec lesquelles j'ai partagé des moments de liesse et de doute. Richard, Geoffroy, Alain, Abdul, Fred, Sophie, Sandrine, Stéphane, Valérie, Arnaud, Vincent, Fred, Nico, Séb, ... Merci à tous !

Une pensée pour les ami(e)s qui m'ont soutenu depuis l'extérieur, pour ma "bande africaine" et pour mon dečki qui a toujours cru en moi et qui a su me faire positiver dans les moments de panique...

Toujours présentes pour m'encourager malgré la distance, je tiens particulièrement à remercier mes sœurs **Armelle** et **Aude**. Je pense également à mes grand-mères, mes oncles, tantes, cousin(e)s qui m'ont chacun soutenu à leur manière. Enfin, la liste ne serait pas complète si j'omettais ceux qui sont un peu à l'origine de tout ça, **mes parents!** Merci pour vos conseils, votre présence à mes côtés et bien plus encore.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
1 RETENTION ET TRANSFORMATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LE SOL.....	6
1.1 Processus de rétention.....	6
1.1.1 Définition des phénomènes d'adsorption/désorption.....	6
1.1.2 Principaux mécanismes de l'adsorption.....	8
1.1.3 Facteurs influant l'adsorption.....	9
1.1.4 Formalisme mathématique.....	12
1.2 Processus de transformation.....	13
1.2.1 Définition des processus de transformation.....	13
1.2.2 Dégradation chimique.....	13
1.2.3 Biodégradation.....	14
1.3 Formation de résidus liés.....	18
1.3.1 Définition et nature des résidus liés.....	18
1.3.2 Facteurs influant la formation de résidus liés.....	19
1.3.3 Devenir des résidus liés.....	20
1.4 Persistance et demi-vie des pesticides.....	21
1.4.1 Persistance.....	21
1.4.2 Demi-vie.....	21
2 TRANSPORT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LE SOL.....	22
2.1 Structure du sol et circulation d'eau.....	22
2.1.1 Structure (la phase solide).....	22
2.1.2 Structure (l'espace poral).....	23
2.1.3 Propriétés du sol liées à leur structure.....	24
2.2 Circulation de solutés/pesticides dans un sol.....	25
2.2.1 Transport des solutés dans le sol.....	25
2.2.2 Influence de la structure du sol sur le déplacement de solutés : situation de "non-équilibre physique".....	28
2.2.3 Transport de pesticides par l'eau mobile.....	30
2.2.4 Transport de pesticides dans l'eau immobile.....	32
3 SIMULATION DU TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LES SOLS.....	34
3.1 Les modèles de simulation du transfert de pesticides.....	35
3.2 Modèle Agriflux 2.0.....	36

3.2.1	Présentation et structure du modèle.....	36
3.2.2	Approche stochastique	38
3.2.3	Utilisations préalables d'Agriflux	38
4	SYNTHESE DU COMPORTEMENT DE TRANSFERT DES HERBICIDES ETUDIES	39
4.1	Isoproturon	39
4.1.1	Caractéristiques de l'isoproturon	39
4.1.2	Comportement dans l'environnement.....	40
4.1.3	Etat des lieux en France et écotoxicité de l'isoproturon	43
4.2	Bentazone	43
4.2.1	Caractéristiques de la bentazone	43
4.2.2	Comportement dans l'environnement.....	44
4.2.3	Etat des lieux en France et écotoxicité de la bentazone	46
4.3	Diflufenicanil	47
4.3.1	Caractéristiques du diflufenicanil (DFF)	47
4.3.2	Comportement dans l'environnement.....	48
5	CONCLUSION.....	49
CHAPITRE 2 : ETUDE DU TRANSFERT VERTICAL DE PESTICIDES DANS LE SOL EN CASES		
LYSIMETRIQUES		
		50
1	INTRODUCTION	50
2	MATERIELS ET METHODES	51
2.1	Description du nouveau dispositif de cases lysimétriques de Kerlavic	52
2.1.1	Mise en place des cases lysimétriques	52
2.1.2	Présentation des sols	54
2.2	Occupation des sols.....	57
2.3	Les traitements	57
2.3.1	Traitement avec les herbicides	58
2.3.2	Application de bromure.....	58
2.4	Dispositif de suivi des mouvements d'eau	59
2.5	Prélèvement et analyse des échantillons des eaux de percolation.....	60
2.5.1	Prélèvement, stockage et transport des échantillons d'eau	60
2.5.2	Analyse de la teneur en herbicides des eaux de percolation	61
2.5.3	Analyse de la teneur en bromure des percolats.....	62
2.6	Suivi de l'état de surface des sols des cases.....	62
2.7	Ancien dispositif de cases lysimétriques de Kerlavic	63

2.7.1	Description et utilisation du dispositif.....	63
2.7.2	Suivi des mouvements d'eau.....	63
3	RESULTATS ET DISCUSSION	64
3.1	Conditions climatiques	64
3.2	Caractérisation hydrodynamique des sols	66
3.2.1	Ecoulement de l'eau	66
3.2.2	Suivi du transfert de bromure	80
3.3	Transfert des pesticides	85
3.3.1	Exportations totales d'isoproturon	85
3.3.2	Dynamique de sortie de l'isoproturon	87
3.3.3	Transfert de diflufénicanil.....	96
4	CONCLUSION.....	96
CHAPITRE 3 : SIMULATION DU TRANSFERT VERTICAL DE PESTICIDE AVEC LE MODELE		
AGRIFLUX2.0		
		99
1	INTRODUCTION	99
2	MATERIELS ET METHODES	100
2.1	Présentation du modèle Agriflux	100
2.1.1	Description du mouvement de l'eau : module Hydriflux	100
2.1.2	Description du comportement des pesticides : module Pestiflux	102
2.2	Application d'Agriflux	105
2.2.1	Paramétrage du modèle	105
2.2.2	Méthode d'utilisation du modèle Agriflux	107
3	RESULTATS ET DISCUSSION	109
3.1	Simulation de l'eau percolée et du bromure exporté.....	109
3.1.1	Flux d'eau	109
3.1.2	Flux de bromure.....	113
3.2	Simulation du transfert d'isoproturon.....	115
3.2.1	Simulation avec des processus d'adsorption/désorption rapides ou lents.....	115
3.2.2	Analyse de sensibilité du ratio sorption/désorption lentes.....	118
3.2.3	Analyse de sensibilité du K_{oc}	120
3.2.4	Simulation des concentrations en isoproturon (deux périodes de suivi)	121
4	CONCLUSION.....	123

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA DISSIPATION DE PESTICIDES DANS LES SOLS, EN CONDITIONS CONTROLEES.....	125
1 INTRODUCTION	125
2 MATERIELS ET METHODES	127
2.1 Constitution de micro-colonnes de terre	127
2.1.1 Les terres	127
2.1.2 Le modèle expérimental : la micro-colonne de terre	128
2.2 Caractéristiques des produits	128
2.3 Influence des conditions initiales de traitement sur la contamination de l'eau du sol 129	
2.3.1 Humidité initiale du sol.....	129
2.3.2 Traitement des micro-colonnes	129
2.3.3 Méthode expérimentale	130
2.4 Etude du mouvement de solutés dans l'eau immobile du sol	132
2.4.1 Humidité initiale du sol.....	132
2.4.2 Traitement des micro-colonnes	132
2.4.3 Méthode expérimentale	132
2.5 Effet du "vieillissement" du système sol-eau-pesticide sur les processus de dissipation	134
2.5.1 Humidité initiale du sol.....	134
2.5.2 Traitement des colonnes	134
2.5.3 Méthode expérimentale	134
2.6 Traitement statistique des données	135
3 RESULTATS ET DISCUSSION	136
3.1 Influence des conditions initiales de traitement sur la contamination de l'eau du sol 136	
3.1.1 Caractérisation des fractions d'eau au sein des micro-colonnes d'agrégats	136
3.1.2 Transfert de masse de la bentazone	138
3.1.3 Redistribution de la bentazone dans les fractions d'eau immobile.....	142
3.1.4 Synthèse	144
3.2 Etude du mouvement de solutés dans l'eau immobile du sol	145
3.2.1 Evolution des fractions d'eau au cours du temps.....	146
3.2.2 Processus de transport intra-agrégat	146
3.2.3 Synthèse	159
3.3 Effet du "vieillissement" du système sol-eau-pesticide sur les processus de	

dissipation	160
3.3.1 Suivi de la minéralisation du carbone organique du sol et des pesticides	161
3.3.2 Entraînement des résidus de ¹⁴ C-isoproturon et de ¹⁴ C-bentazone par les eaux de percolation	165
3.3.3 Diffusion des résidus de ¹⁴ C-isoproturon et de ¹⁴ C-bentazone vers l'eau immobile	167
3.3.4 Evolution de la disponibilité des résidus de ¹⁴ C-isoproturon et de ¹⁴ C-bentazone à l'extraction	171
3.3.5 Formation de résidus non extractibles à l'eau dans le sol.....	174
3.3.6 Synthèse	175
4 CONCLUSION.....	177
CONCLUSION GENERALE	179
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	185
ANNEXES	196
LISTE DES TABLEAUX	209
LISTE DES FIGURES	211

Pollution ! Ce terme est devenu d'usage tellement courant qu'il n'est pas un seul bulletin d'information de radio, de télévision ou un seul quotidien qui n'y fasse référence. Signifiant étymologiquement profaner, souiller, salir, dégrader, la pollution a été définie plus exhaustivement en 1965 par le Comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement comme "une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, les niveaux de radiation, la constitution physico-chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces vivantes". De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie, des activités industrielles et de l'agriculture.

Les pratiques agricoles ont pour objectif initial de permettre une production quantitativement et qualitativement optimale. Les plantes nécessitent des soins pour croître et produire et cela implique l'utilisation de produits adéquats tels que les engrais et les **produits phytosanitaires**, plus communément appelés pesticides. L'intensification de l'agriculture survenue après la seconde guerre mondiale a, en effet, initié puis systématisé l'utilisation de tels intrants dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération de parasites (mauvaises herbes, insectes, champignons,...). Les derniers chiffres classent ainsi la France au 3^e rang mondial d'utilisation de pesticides derrière les Etats-Unis et le Japon, avec une consommation de 80.000 tonnes (toutes catégories de pesticides confondues) (données UIPP, 2002).

Depuis leur apparition, il est avéré que l'application de pesticides peut entraîner la **contamination des eaux** de surface et des aquifères. Dès les années 1970, des analyses d'eau souterraine (Muir et Baker, 1976), de surface (White *et al.*, 1967) et de drainage (Schiavon et Jacquin, 1973) révélaient la présence de s-triazines et d'autres produits phytosanitaires agricoles. Le phénomène s'est depuis généralisé (Dutertre *et al.*, 1999; Réal *et al.*, 2001; Réal *et al.*, 2004) et étendu à tout le territoire français. Le dernier rapport de l'Institut Français de l'Environnement (2004) fait état dans 80% des eaux de surface et 57% des eaux souterraines analysées de la présence de molécules phytosanitaires dans des proportions telles que les seuils admissibles pour la production d'eau potable sont dépassés et que les milieux aquatiques peuvent être perturbés. Par ailleurs, du fait d'une demande en constante augmentation et de ressources qui s'amenuisent, un problème de fourniture d'eau à la population mondiale est à déplorer. "Préserver la qualité de l'eau" apparaît par conséquent une priorité. Pour ce faire, la recherche de solutions a nécessité l'implication du

plus grand nombre. D'une part, celles **des instances politiques** qui ont décidé de légiférer au niveau européen pour une politique commune de protection de la qualité des eaux en rédigeant la "Directive Cadre Européenne sur l'Eau" (2000). Celle-ci a permis dans un premier temps de faire un constat des incidences potentielles de l'utilisation des pesticides sur la qualité environnementale et écologique des milieux. Puis, dans le cadre du développement durable, cette directive a fixé comme objectif aux différents Etats Membres d'atteindre un "bon état écologique" des eaux dans tous les districts hydrographiques d'ici 2015. D'autre part, **le monde agricole**, premier usager des pesticides, a réagi sous la contrainte de ces directives en s'orientant progressivement vers une agriculture plus "intelligente" raisonnant l'usage des produits phytosanitaires en fonction du contexte d'application. Ainsi, on a pu voir les doses d'application de certains pesticides ainsi que le nombre de traitements diminuer, certains pesticides jugés nocifs (atrazine) ont été retirés du marché, enfin certains agriculteurs vont jusqu'à utiliser des solutions alternatives de traitement (biopesticides, désherbinage). Enfin, **la recherche scientifique** de son côté étudie, depuis leur apparition, le comportement des molécules pesticides de synthèse commercialisées – au total 800 substances actives sont utilisées actuellement en agriculture dans le monde – dans différents contextes (sol, climat). Ces travaux visent à comprendre les conditions d'application et les facteurs du système qui facilitent ou limitent la contamination des eaux par les pesticides. A terme, l'ensemble de ces études peut aboutir à des propositions pour une utilisation plus raisonnée des produits phytosanitaires.

Pour pouvoir maîtriser la contamination par les produits phytosanitaires, il paraît nécessaire de s'intéresser aux facteurs qui vont l'influencer, c'est-à-dire qui vont accentuer ou réduire la dispersion des produits dans le milieu. La dégradation de la qualité de l'eau par les pesticides peut provenir de pollutions d'origine ponctuelle et/ou diffuse. Ainsi, les premières peuvent être répertoriées et rapidement maîtrisées sous réserve de moyens techniques, financiers et de comportement citoyen. Inversement, les **pollutions diffuses** liées à l'utilisation des produits phytosanitaires, parce qu'elles sont réparties sur l'ensemble du territoire et dépendent d'interactions entre des facteurs anthropiques et des paramètres liés au milieu naturel sont plus difficiles à dominer. On a ainsi pu constater que des pesticides appliqués en protection des cultures à la surface de sols agricoles pouvaient se retrouver dans les eaux de surface et souterraine, plus ou moins rapidement après la date de traitement, et à des concentrations variables. L'usage répété de produits phytosanitaires peut avoir des conséquences à long terme comme en témoignent les travaux de Schiavon *et al.* (1992a) qui rapportent des détections de l'herbicide atrazine et de certains de ses métabolites à l'état de traces dans des eaux de drainage 10 ans après l'arrêt de son

utilisation.

En règle générale, un pesticide appliqué à la surface d'un sol est pris en charge, transporté et dispersé par l'eau dans le sol. Plusieurs facteurs conditionnent son transfert en profondeur dont les propriétés du sol, de la molécule, ainsi que les conditions climatiques. Le sol, que l'on peut définir comme un milieu complexe doté de propriétés à la fois physiques, chimiques et biologiques en interaction avec le climat (pluviométrie), se révèle être un véritable régulateur de la **disponibilité** des pesticides à leur mobilité dans les sols. Plusieurs processus issus de la rencontre entre les pesticides et le sol ont lieu parmi lesquels les plus influents sur la disponibilité sont les phénomènes de rétention et de dégradation. Par ailleurs, la **structure physique** du sol issue de l'arrangement, dans un certain volume, des constituants minéraux et organiques du sol et de vides de taille variable conditionne également fortement le mouvement des pesticides (Brusseau et Rao, 1990). Ainsi, en présence d'eau (amenée par la pluie), l'ensemble de la porosité se remplit (à la manière d'une éponge) distinguant (1) des régions de porosité grossière (vides inter-agrégat) où l'eau est mobile et circule librement et (2) des régions de porosité fine constituées par les vides intra-agrégat et intra-matière organique où l'eau tend à s'immobiliser. Un pesticide appliqué à la surface d'un sol ainsi humide est majoritairement transporté par le flux d'eau mobile. D'autre part, au cours du temps, il peut migrer lentement par diffusion au sein des régions d'eau immobile entraînant ainsi une dispersion du produit, et par conséquent limitant sa disponibilité au transfert.

L'**objectif global** de notre recherche a été de comprendre quels étaient les paramètres qui influent sur le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux. La démarche que nous nous proposons pour y répondre est basée sur le couplage d'expérimentations à trois niveaux d'investigation : observations de terrain, utilisation d'un modèle de simulation du transfert et dispositif de laboratoire. Les différentes approches permettent d'évaluer au cours du temps les potentialités de transfert de diverses matières actives dans le sol, puis d'identifier et de caractériser les mécanismes qui déterminent la mobilité du pesticide en relation avec l'état de l'eau dans le sol :

- un dispositif en cases lysimétriques nous a permis de suivre le transfert sous conditions naturelles au sein de quatre types de sol, aux propriétés texturales et structurales contrastées,
- la simulation par un modèle mathématique des flux de pesticides observés dans les eaux des cases lysimétriques visait à mieux cerner le rôle des facteurs du milieu,
- au laboratoire, différentes expérimentations réalisées avec des micro-colonnes de

terre avaient pour objectifs d'étudier la dissipation de pesticides dans le sol en conditions contrôlées et d'évaluer plus finement leur mouvement intra-matriciel. Différents facteurs (conditions initiales de traitement, temps de résidence) ont été testés.

Globalement, pour cette étude, un soluté traceur de l'eau (le bromure) et trois molécules herbicides couramment employées en agriculture et présentant des propriétés physico-chimiques distinctes (bentazone, isoproturon, et diflufenicanil) ont été sélectionnés. Leur transfert est étudié au sein de sols différents de par leur texture, leur structure et leur contenu en matière organique.

Ce document se compose en 4 chapitres principaux. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique et les 3 suivants présentent, pour chaque niveau d'investigation le protocole expérimental et les résultats correspondants.

La première étape de ce travail permet de rassembler les connaissances disponibles sur le comportement des produits phytosanitaires dans le sol, au cours de leur transfert. L'accent est mis sur le rôle de la physique des sols. Un second volet est consacré à la simulation du transfert de pesticides dans les sols au moyen de la modélisation mathématique. La dernière partie synthétise le comportement dans l'environnement des différentes molécules utilisées au cours de ce travail.

Le deuxième chapitre traite des expérimentations réalisées dans des cases lysimétriques en conditions naturelles. Après avoir décrit le dispositif mis en place pour mesurer les propriétés hydrodynamiques et les concentrations de pesticides lessivés, nous présenterons et discuterons les résultats.

Le troisième chapitre s'intéresse à la simulation du transfert de pesticides au sein des cases lysimétriques à l'aide du modèle déterministe, stochastique Agriflux 2.0 (Banton *et al.*, 1997). Après une rapide description des différents compartiments du modèle, nous présenterons le résultat des simulations effectuées sur la base des conditions expérimentales du dispositif en cases, avant de le comparer aux résultats observés en conditions naturelles.

Dans le quatrième chapitre, sont présentés d'une part les résultats obtenus au laboratoire lors de l'étude du mouvement intra-matriciel de pesticides et d'un traceur au sein d'un sol. Puis, nous présenterons les résultats relatifs à l'étude conjointe des différents processus

affectant la disponibilité de pesticides au transfert. Nous mettrons en évidence le rôle de différents facteurs (relatifs aux composés et aux conditions de traitement) sur la dynamique d'évolution de ces différents mécanismes.

Enfin, une synthèse des travaux sera réalisée et des perspectives seront évoquées en terme de compléments d'expérimentation et d'utilisation future des données acquises pour (1) donner des éléments de réponse à la profession agricole quant aux conditions de réalisation des traitements phytosanitaires, (2) participer à une meilleure compréhension du transfert des pesticides dans le sol et (3) en compléter la modélisation.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1 Rétention et transformation des produits phytosanitaires dans le sol

Les phénomènes de rétention (i.e. sorption) et de transformation (i.e. dégradation) des pesticides dans les sols sont des réactions qui affectent fortement leur mouvement à travers la zone insaturée du sol vers les eaux souterraines et de surface. Ils sont considérés comme des processus clé dans la compréhension du mouvement des pesticides.

1.1 Processus de rétention

Dès son application puis pendant son mouvement à travers la zone non saturée du sol, le pesticide se retrouve en contact avec la phase solide du milieu poreux avec laquelle il interagit. Le terme de "rétention" englobe l'ensemble des phénomènes qui font passer les molécules pesticides dans la phase solide ; l'adsorption, plus précisément, étant le processus qui régit la rétention (Barriuso *et al.*, 2000).

1.1.1 Définition des phénomènes d'adsorption/désorption

1.1.1.1 L'adsorption

Le phénomène d'adsorption est caractérisé par l'accumulation à la surface d'un solide (sol) de molécules (pesticides), ionisées ou non. Il y a donc lieu à la surface de séparation (interface) de deux phases :

- (1) une phase solide constituée par des particules d'argiles et de Matière Organique (MO) dans le cas du sol,
- (2) et une phase liquide (la solution du sol) dans laquelle se trouvent des molécules pesticides soit en solution soit en suspension (Jamet, 1979).

L'**interface** solide/fluide peut avoir lieu aussi bien à la surface externe de la particule de sol faisant face au fluide circulant que à la surface interne des pores en contact avec la solution du sol (Pignatello, 2000) (fig.1.1.1).

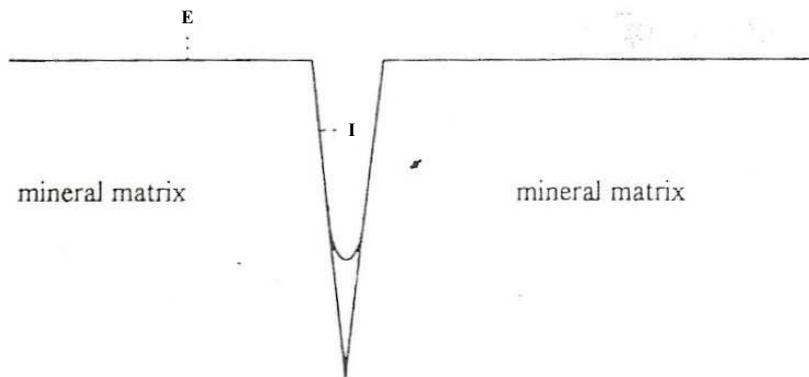


Figure 1.1.1 : Les différents sites d'adsorption d'une molécule organique : sur la surface externe de la particule de sol (E) et/ou sur la surface interne des pores (I) (d'après Pignatello (2000))

L'adsorption *sensu stricto* est définie comme un phénomène interfacial **rapide et réversible** (Barriuso *et al.*, 2000). Cependant, plusieurs auteurs (Pignatello, 1989; Gaillardon, 1996; Pignatello et Xing, 1996) ont mis en évidence l'occurrence de cinétiques d'adsorption lente (ou sorption nonequilibrium). Elles seraient régulées par la diffusion moléculaire du pesticide dans la matrice de sol et entraîneraient une incomplète réversibilité. Tandis que l'adsorption détermine les quantités de pesticides retenues et l'énergie des interactions impliquées dans la rétention, la diffusion influencerait la cinétique de sorption (Barriuso *et al.*, 2000). Dans la littérature, les deux phénomènes "adsorption" et "diffusion" sont confondus sous le terme de **sorption**.

1.1.1.1 Désorption et hystérèse

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé la **désorption**. Il décrit la libération dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) du sol, de molécules préalablement adsorbées (Jamet, 1979). La caractérisation du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus de liaisons.

Fréquemment, on observe une incomplète réversibilité de l'adsorption, mise en évidence par un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption (Hamaker et Thompson, 1992). On attribue cet écart au phénomène d'**hystérésis** (Koskinen *et al.*, 1979). Plusieurs explications seraient à l'origine de ce phénomène dont la précipitation du produit, l'occurrence de réactions chimiques, le piégeage physique dans les agrégats (après diffusion moléculaire intra-agrégat et intra-particulaire) qui tendent à déséquilibrer le système (Barriuso *et al.*, 2000). Le phénomène d'hystérésis peut aboutir à la formation de résidus non extractibles (Schiavon, 1980; Khan, 1982).

1.1.2 Principaux mécanismes de l'adsorption

Différents types d'interactions interviennent dans l'adsorption d'un composé organique avec un sol, elles sont globalement de nature chimique (chemi-sorption) ou physique (physi-sorption). Adsorption et désorption sont des termes généraux : ils se rapportent simplement au phénomène de transfert de masse par lequel des molécules quittent la phase fluide pour s'associer avec une phase immobile et vice-versa. En aucun cas, ils ne font référence à la nature de l'interaction ou au transport des molécules adsorbées une fois dans les confins de la phase immobile (Pignatello, 2000).

Les liaisons relatives à l'**adsorption physique**, sont de nature électrostatique du type forces de Van der Waals, leur énergie est faible. La surface adsorbante peut être recouverte de plusieurs couches moléculaires (additivité), les couches les plus éloignées étant adsorbées moins solidement que les couches proches de la surface adsorbante (Jamet, 1979). Les forces de Van der Waals sont fréquentes dans l'adsorption des pesticides non-ioniques et non-polaires sur les acides humiques (Senesi, 1992).

L'**adsorption chimique**, inversement, met en jeu des énergies de liaison importantes. Les mécanismes chimiques d'adsorption les plus courants sont la protonation, l'échange de ligands et l'échange d'ions (via liaison ionique ou échange de cations). Selon les cas, ces mécanismes dépendent des propriétés des feuillettes d'argile (dissociation de l'eau, capacité d'échange) et/ou des matières organiques. Quand plusieurs couches de molécules sont retenues sur une surface adsorbante, seule la première est liée chimiquement, les autres sont retenues par adsorption physique.

La **liaison hydrogène (ou liaison H)** est un mécanisme à la fois physique (électrostatique) et chimique (transfert de charge), il s'agit d'une liaison de faible énergie. La présence de nombreux groupements contenant un oxygène ($-O$) ou un hydroxyl ($-OH$) sur les substances humiques rend fortement probable la formation de liaisons H avec les pesticides possédant les groupements complémentaires. Cependant, une forte compétition des pesticides avec les molécules d'eau est à craindre pour de tels sites (Senesi, 1992). Les pesticides anioniques et acides (phénoxyacides et esters) peuvent être adsorbés par liaison H sur les substances humiques pour des valeurs de pH inférieures à leur pKa, dans leur forme non-ionisée grâce à leurs groupements $-COOH$ et $-COOR$ (Khan, 1973; Carringer *et al.*, 1975). De même, la liaison H est supposée jouer un rôle important dans l'adsorption sur les substances humiques de plusieurs pesticides non-ioniques tels que les urées substituées (type isoproturon).

Les différents mécanismes d'adsorption ne s'opèrent pas tous simultanément (deux au maximum) cependant leur compétition détermine le devenir du pesticide dans les sols et dans les systèmes aquatiques (Senesi, 1992; Gevaio *et al.*, 2000; Ertli *et al.*, 2004).

1.1.3 Facteurs influant l'adsorption

Les différentes interactions sol/pesticide sont contrôlées par les **propriétés** à la fois de la molécule et du milieu poreux (composition de la Matière Organique et chimie de la solution) (Ertli *et al.*, 2004) ainsi que par les conditions ambiantes (température et humidité) (Yaron, 1989).

1.1.3.1 Caractéristiques physico-chimiques du sol

Les constituants du sol qui contrôlent l'adsorption sont majoritairement la matière organique (**MO**) naturelle du sol et les **minéraux argileux**. On attribue la réactivité de la fraction organique du sol majoritairement aux substances humiques, les groupements fonctionnels impliqués étant généralement des groupements carboxyliques, aminés et hydroxylés. Dans le cas de la fraction minérale, constituée de minéraux argileux cristallins, d'oxydes et hydroxydes (de fer et d'aluminium principalement) cristallins et amorphes, les surfaces réactives sont attribuées à leurs groupements oxygénés et/ou hydroxylés, plus ou moins chargés (Bailey et White, 1970).

1.1.3.1.1 La Matière Organique du sol

Plusieurs études suggèrent que les polluants organiques présentent une plus grande affinité pour les **surfaces organiques** que pour les **surfaces minérales** (Senesi, 1993). Le contenu et la nature de la MO du sol jouent par conséquent un rôle majeur dans le devenir des pesticides dans le sol. Pour les sols à haute teneur en MO (> 5%), l'adsorption des pesticides est mise en relation avec le contenu en MO totale, la nature de la MO ayant dans ce cas peu d'influence (Bailey et White, 1970). La MO totale d'un sol inclue une fraction insoluble majoritaire (fraction solide) et une fraction soluble minoritaire. La présence de matières organiques solubles influencerait l'adsorption des pesticides hydrophobes (Madhun *et al.*, 1986a). Pour les sols de faible contenu en MO, l'adsorption des pesticides est mise en relation avec la fraction minérale, prédominée par la fraction argileuse, et la nature de la MO. Une augmentation du contenu en argile a pour effet d'abaisser la mobilité du pesticide ; la nature de l'argile et l'identité des cations majeurs de la solution du sol deviennent alors des facteurs importants (Spark et Swift, 2002).

1.1.3.1.2 Les minéraux argileux du sol

Les minéraux argileux selon leur nature, leur charge électrique totale, la présence et la nature des cations échangeables à leur surface revêtent une certaine importance dans le cas d'interactions, notamment avec des pesticides cationiques.

1.1.3.1.3 Effet du pH du sol

Le **pH** de la solution du sol peut influencer directement ou indirectement les mécanismes de sorption. Un changement de pH peut ainsi altérer la charge nette des pesticides ionisables et/ou des composants du sol, modifiant directement les interactions de sorption. Frissel et Bolt (1962) ont montré que l'adsorption sur des argiles, d'herbicides de structures moléculaires très différentes, augmentait quand le pH baissait. Des variations de pH peuvent également modifier l'adsorption en jouant sur le degré d'agrégation du sol. Ainsi, un pH élevé associé à la présence de cations monovalents (Na^+ , K^+) et une conductivité ionique faible entraînent une dispersion des argiles et des substances humiques (augmentation de MO dissoute) les rendant plus accessibles aux interactions avec les pesticides (de Jonge et de Jonge, 1999).

1.1.3.2 Caractère physico-chimique de la molécule

Les propriétés moléculaires de l'adsorbat revêtent une grande importance dans les réactions d'adsorption, au même titre que les propriétés de l'adsorbant. D'après Bailey et White (1970), les propriétés qui déterminent majoritairement le rôle de l'adsorbat dans les processus d'adsorption et de désorption des molécules organiques par les colloïdes de sol sont :

(1) la **structure moléculaire** du pesticide. Elle est déterminée par la nature des groupements fonctionnels et des groupes de substitution de la molécule, leurs positions respectives les uns par rapport aux autres dans la molécule, ainsi que la présence de double-liaisons. La structure du pesticide détermine indirectement son potentiel d'ionisation.

(2) le **pKa** de la molécule. Il exprime le caractère acide ou basique du pesticide c'est-à-dire qu'il détermine son état d'ionisation à un pH donné. Le pKa donne également une indication de l'importance de l'adsorption de la molécule ainsi que sa facilité à être désorbée à partir des systèmes colloïdaux.

(3) la **solubilité** du composé dans l'eau. C'est une caractéristique dominante dans les interactions des sols avec certaines familles de composés. Ainsi, les s-triazines et les urées substituées présentent une relation directe entre solubilité dans l'eau et adsorbabilité sur les argiles. En général, les pesticides très solubles non-ioniques ont de faibles coefficients d'adsorption pour les sols, alors que le contraire est observé dans le cas des composants non-ioniques de faible solubilité (Yaron, 1989).

(4) la **taille moléculaire** de l'adsorbat. Elle a un effet sur l'amplitude de l'adsorption et sur le pouvoir des composés organiques à être adsorbés notamment sur les surfaces internes des minéraux argileux fortement chargés (type vermiculite). Ainsi, un ion "large" couvrant plus d'un site d'échange électrostatique entraînerait une baisse de la capacité d'adsorption du minéral.

1.1.3.3 Facteurs de l'environnement

L'environnement d'un sol est déterminé par des facteurs externes dont les plus influents sur le phénomène de sorption sont la teneur en eau et la température.

La **teneur en eau** du sol affecte le processus d'adsorption en modifiant l'accessibilité des sites d'adsorption et les propriétés de surface de l'adsorbant. Ainsi, les molécules d'eau attirées par les surfaces argileuses (via les cations échangeables) fournissent des sites de sorption aux molécules pesticides. On assiste simultanément à une acidification des surfaces argileuses (Yaron *et al.*, 1996). L'hydratation de la MO du sol en relation avec l'adsorption de pesticide, bien qu'ayant été moins étudiée, influencerait également l'accessibilité des pesticides aux sites de sorption en modifiant la forme moléculaire des substances humiques. De ce fait certains pesticides pourraient pénétrer dans les substances humiques gorgées d'eau et se retrouver piégés aboutissant à une rétention forte voire irréversible. Enfin, on constate des phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption entre les pesticides non-ioniques et les molécules d'eau (Yaron, 1989).

Les processus d'adsorption sont exothermiques (dégagement de chaleur). Par conséquent, des changements dans la **température** du sol peuvent avoir un effet direct sur la distribution de phase des pesticides. En général, une augmentation de température conduit à une décroissance de l'adsorption. Cependant, des exceptions ont montré que les températures élevées pouvaient affecter la solubilité du produit et par suite entraîner des phénomènes d'adsorption (Bailey et White, 1970). La relation adsorption/température reflète donc non seulement une contribution en énergie au processus d'adsorption mais aussi un changement de solubilité de l'adsorbat (Mills et Biggar, 1969; Yaron et Saltzman, 1978).

1.1.3.4 Effet du temps : processus de vieillissement

Un nombre croissant d'études conduites au champ et au laboratoire ont montré ou supposé une relation entre le temps de résidence des composés organiques dans les sols et leur liaison aux composants du sol (Pignatello et Xing, 1996; Koskinen *et al.*, 2002). Le terme de **vieillissement** est utilisé pour définir "l'augmentation du temps de contact pesticide/sol qui permet à la molécule de s'associer plus fortement aux composants du sol" jusqu'à n'être plus disponible pour le transport et/ou la dégradation.

Le vieillissement peut résulter de la formation, avec le temps, de liaisons énergétiquement plus fortes du composé parent ou de ses métabolites avec les constituants du sol, ou de leur piégeage physique (séquestration) dans la fraction organique et/ou minérale du sol. Certains processus passifs (intra-sol) tels que (1) la sorption sur les particules de sol, (2) la diffusion vers des espaces confinés (micro-pores) et (3) le piégeage à l'intérieur de la MO du sol peuvent également participer au vieillissement des pesticides dans le sol (Ball et Roberts, 1991; Burgos *et al.*, 1996; Gevaio *et al.*, 2000).

1.1.4 Formalisme mathématique

La rétention des pesticides par les sols se caractérise classiquement au laboratoire par l'établissement d'isothermes d'adsorption (et de désorption). Une isotherme d'adsorption est une représentation graphique des données à l'équilibre de la quantité de pesticide adsorbé sur le sol en fonction de la concentration à l'équilibre, à une température donnée.

Les isothermes d'adsorption sont décrites par des fonctions mathématiques, parmi lesquelles l'équation (ou modèle) de Freundlich est la plus largement utilisée :

$$x/m = K_f \cdot C_e^n \quad (1)$$

où x/m est la quantité de pesticide adsorbée sur le sol ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; C_e est la concentration du pesticide dans la solution, en équilibre avec la phase adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) ; K_f et n sont des paramètres empiriques : K_f représente la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^n \cdot \text{kg}^{-1}$), n est un indice d'affinité du pesticide pour le sol.

Dans de nombreux cas, les valeurs de l'indice d'affinité n sont voisines de l'unité ou légèrement inférieures, les isothermes sont alors proches de la linéarité et l'adsorption est décrite par le modèle linéaire de Freundlich :

$$K_d = (x/m) / C_e \quad (2)$$

où K_d est le coefficient de partage ou de distribution des molécules entre les phases solide et liquide.

Couramment, et du fait que la composante organique des sols est un facteur dominant de l'adsorption des pesticides sur les sols, le coefficient de partage (K_d) est rapporté à la teneur en carbone organique du sol (C.O %) :

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

où K_{oc} est le coefficient de partition organique.

1.2 Processus de transformation

Une fois qu'un pesticide a atteint le sol, il est sujet à des phénomènes de transformation d'origine principalement biologique et/ou chimique dont l'intensité est contrôlée par ses propriétés physico-chimiques, les caractéristiques du sol et les conditions ambiantes.

1.2.1 Définition des processus de transformation

Les processus majeurs de transformation des pesticides sont la dégradation biochimique (ou biologique) et la dégradation chimique (ou abiotique) qui peuvent agir simultanément. Au niveau de la zone racinaire, la dégradation se produit majoritairement par processus microbiologiques. Inversement, sous la zone racinaire, la biodégradation est ralentie du fait d'une moindre activité biologique.

La transformation se traduit par l'apparition d'autres molécules - des **métabolites** - de propriétés (polarité, solubilité dans l'eau), de réactivité, de comportement global et d'effet (toxicité par exemple) propres, différant de celles des molécules dites parents (Yaron, 1989). Le stade ultime de la dégradation d'un pesticide est la **minéralisation**, que l'on définit comme la conversion complète d'une molécule organique stable en formes inorganiques stables (C, H, N, P, ...) (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

1.2.2 Dégradation chimique

1.2.2.1 Définition

Les pesticides, qu'ils soient en solution ou adsorbés sur la phase solide du sol, peuvent subir une dégradation chimique : par processus hydrolytique majoritairement (dans la solution du sol ou induite par l'eau d'hydratation des surfaces), par oxydation ou par réactions non-hydrolytiques. Parmi les processus de transformation chimique, seuls les phénomènes hydrolytiques peuvent avoir lieu en absence de micro-organismes. Ainsi, ils sont soit induits par le rayonnement solaire, soit catalysés par certains constituants du sol (Jamet, 1979). La dégradation abiotique est souvent partielle et conduit en général à la

formation de produits de transformation qui peuvent être ultérieurement dégradés de façon biologique (Parochetti, 1978).

1.2.2.2 La photodécomposition

L'irradiation solaire (rayons ultraviolets) peut jouer un rôle considérable en initiant de nombreuses réactions chimiques (hydrolyse, oxydation, réduction...). La photodécomposition d'une molécule peut être accélérée lorsqu'elle est en suspension ou en solution dans l'eau. La sensibilité de certaines molécules aux rayons UV est telle qu'elles doivent être enfouies dans le sol immédiatement après épandage.

1.2.2.3 Dégradation au contact des argiles et des Matières Organiques

Plusieurs catégories de pesticides (alkyl halogénés, carbamates, organophosphorés,...) subissent le phénomène d'hydrolyse (Harris, 1982) entraînant des temps de demi-vie de quelques minutes à plusieurs centaines d'années. La présence de surfaces catalytiques dans le sol serait impliquée. Ainsi, l'hydrolyse de certains pesticides est réalisée au contact des **matières organiques** dont les nombreuses fonctions acides jouent un rôle déterminant. L'adsorption de l'atrazine par liaison H avec les groupements acides faibles de la MO du sol peut par exemple catalyser l'hydrolyse de la molécule (Armstrong *et al.*, 1987).

Les **argiles** catalysent également des réactions d'hydrolyse par un effet combiné d'acidité et d'adsorption (Yaron, 1989). Ainsi, la dissociation des molécules d'eau d'hydratation des cations, à l'origine de la présence de protons à la surface des feuillets d'argile (acidification), entraîne la protonation de certains pesticides puis leur hydrolyse. Parmi les facteurs qui influencent le processus d'hydrolyse de pesticide après adsorption sur la fraction minérale, figurent la nature de l'argile, celle du cation saturant et l'état d'hydratation de l'argile. Dans le cas du parathion, quand il est adsorbé sur des argiles, il est hydrolysé directement ou après réarrangement intermédiaire. Sa dégradation par hydrolyse est prédominante quand il est retenu sur des argiles type kaolinite plutôt que sur type bentonite (Mingelgrin et Saltzman, 1979).

1.2.3 Biodégradation

La grande diversité de micro-organismes contenus dans un sol (bactéries, champignons, actinomycètes, algues) ainsi que leur abondance (10^6 - 10^9 bactéries par gramme de sol sec selon Gobat *et al.* (1998)) font que l'écosystème "sol" possède un pouvoir détoxifiant parmi les plus élevés des milieux naturels.

1.2.3.1 Définition

La biodégradation a été définie comme une transformation structurelle d'un composé "parent" induite biologiquement et qui modifie son intégrité moléculaire. Cette transformation nécessite que le composé (pesticide) soit bio-dégradable c'est-à-dire que les micro-organismes du sol possèdent l'appareil enzymatique nécessaire pour l'attaquer (Barriuso *et al.*, 2000). Si la molécule peut être utilisée directement par la microflore dégradante comme source de carbone et d'énergie, on parle de **métabolisme**. Au contraire, quand l'énergie nécessaire aux micro-organismes est fournie par la dégradation d'un autre substrat – nommé co-substrat – on parle de **co-métabolisme**. Les principales réactions impliquées dans la biodégradation des pesticides par la microflore du sol sont des réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de réduction et de conjugaison qui font apparaître des métabolites parfois plus polaires, plus solubles dans l'eau voire plus toxiques que le composé parent (Yaron, 1989).

1.2.3.2 Voie métabolique

La dégradation par voie métabolique concerne les micro-organismes qui disposent d'une panoplie suffisante d'enzymes pour utiliser la molécule comme seule source nutritive (carbone, azote, énergie) et pour la transformer jusqu'à sa minéralisation. Cette voie de dégradation a été mise en évidence pour les herbicides à activité hormonale grâce aux travaux d'Audus (1949). A terme, la voie métabolique peut se révéler néfaste d'un point de vue agronomique. En effet, du fait de la spécificité "molécule/flore dégradante", on assiste à une sélection progressive de la microflore du sol au profit des populations dégradantes. Ce phénomène d'adaptation de la microflore est désigné sous le terme de biodégradation accélérée (BDA). Elle se traduit par une accélération progressive de la dégradation de la molécule au cours des applications successives, qui se manifeste à terme par la diminution de la durée de demi-vie de la molécule phytosanitaire au champ. Même si ce processus de biodégradation accélérée peut sembler positif pour limiter les problèmes de persistance et ultérieurement de transfert des pesticides en profondeur, il peut également entraîner une perte d'efficacité de ces produits au champ. Ce phénomène a été mis en évidence pour des pesticides aussi nombreux que variés : le 2,4-D (Audus, 1964), l'atrazine (Barriuso et Houot, 1996), l'isoproturon (Cox *et al.*, 1996; Sorensen et Aamand, 2003b) et certains organo-phosphorés (Chung et Ou, 1996).

1.2.3.3 Co-métabolisme

Le co-métabolisme est l'autre voie, majoritairement utilisée, par les micro-organismes du sol pour effectuer la transformation des pesticides. Par définition, le co-métabolisme désigne toute oxydation de substances par des micro-organismes sans utilisation de l'énergie dérivée de cette oxydation pour soutenir le développement microbien et sans indication de présence d'un substrat de développement pendant l'oxydation (Horvath, 1972). Elle concerne les micro-organismes qui ne peuvent dégrader que partiellement la molécule. Plusieurs hypothèses sont avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène :

- (1) les micro-organismes ne possèdent pas l'ensemble des enzymes intervenants aux différentes étapes métaboliques,
- (2) les enzymes présentes ne sont pas assez efficaces,
- (3) certains métabolites se révèlent toxiques pour la microflore.

Le co-métabolisme désigne donc un processus coopératif au cours duquel apparaît une accumulation plus ou moins temporaire de produits de transformation, chacun étant par la suite susceptible d'être à son tour transformé par une nouvelle souche microbienne. Le maintien de cette activité suppose que les espèces dégradantes trouvent dans le milieu un substrat nutritif, appelé co-substrat, dont la nature chimique peut être variée. Dans les sols, la MO pourvoit naturellement à ces besoins nutritifs, de même que les amendements organiques exogènes à base de résidus végétaux (Barriuso *et al.*, 2000).

1.2.3.4 Facteurs affectant la biodégradation

La biodégradation est affectée par la structure chimique du produit phytosanitaire, le type de sol, le pH, l'humidité et la température du sol.

(1) La relation "**structure chimique** du pesticide/biodégradabilité" est utile pour déterminer la nature et la position des groupements chimiques qui fragilisent ou au contraire stabilisent un squelette carboné.

(2) L'effet de la composition du sol sur la persistance d'un pesticide peut s'avérer contradictoire. D'une part, la **teneur en MO**, si elle est élevée dans un sol, tend à favoriser le maintien d'une microflore abondante et active en terme de dégradation des pesticides. En même temps, elle privilégie l'adsorption des pesticides, empêchant alors le processus de dégradation. La **texture** du sol influence également indirectement la biodégradation des pesticides, en influençant la structure et donc la taille de la porosité. Selon la taille des pores,

les micro-organismes auront un accès plus ou moins facilité au produit de même que le sol sera plus ou moins "aéré" (Yaduraju, 1994).

(3) Le **pH** du sol peut avoir des effets sur la biodisponibilité des pesticides à la dégradation en agissant à la fois sur la flore et sur la molécule. D'une part, il peut influencer la diversité et la quantité des populations microbiennes en présence. Le nombre de bactéries est souvent plus faible en conditions de sol acide que alcalin, et inversement pour les colonies de champignons. D'autre part, il influence le temps de demi-vie. Chez les herbicides de la famille des sulfonilurées (acides faibles), par exemple, le temps de demi-vie peut être ainsi raccourci de centaines de fois en conditions acides, par comparaison à des conditions de pH neutre ou basique. La biodégradation par hydrolyse du pont sulfonilurée se ferait plus favorablement quand la molécule est sous forme neutre (pH acide) plutôt que sous forme anionique (pH > ou = 7) (Hultgren *et al.*, 2002).

(4) Les **facteurs pédo-climatiques** tels que humidité et la température ne contrôlent pas spécifiquement la biodégradation mais plutôt l'activité métabolique microbienne. D'une part, la plupart des processus microbiens dans les sols sont dominés par des organismes mésophiles dont la température optimale de croissance est comprise entre 25 et 40°C. D'autre part, l'eau du sol est un élément essentiel d'échange des micro-organismes avec le milieu extérieur en même temps qu'elle influence le niveau d'oxygène dans le sol en concourant pour l'espace poreux (Yaron, 1989). Température et humidité ont des actions interdépendantes. Il suffit par conséquent que l'un de ces facteurs soit limitant pour que la dégradation s'arrête. C'est la raison pour laquelle sous nos latitudes, la dégradation se produit essentiellement au printemps et à l'automne.

1.2.3.5 Formalisme mathématique de la dégradation biologique

1.2.3.5.1 *Modèle cinétique de 1^{er} ordre*

Un grand nombre d'études ont établi que la biodégradation des pesticides dans un sol était décrite selon une cinétique de 1^{er} ordre dont la forme intégrée est :

$$C_t = C_o \cdot \exp(-kt) \quad (4)$$

où C_t est la concentration en pesticide au temps t (mg.kg⁻¹ de sol) ; C_o la concentration initiale (mg.kg⁻¹ de sol) ; k , la constante de dégradation (jours⁻¹) et t , le temps (jours).

Ce modèle décrit la disparition du pesticide au cours du temps. Après linéarisation de l'équation 4, on obtient l'équation suivante :

$$\ln C_t = \ln C_o - kt \quad (5)$$

Le temps nécessaire pour faire disparaître la moitié de la dose apportée ($C_t = C_o/2$) est appelé **temps de demi-vie** ($t_{1/2}$ ou DT50). Il est déterminé par substitution dans l'équation 5 :

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

Le temps de demi-vie est l'une des constantes qui caractérisent un pesticide.

1.2.3.5.2 Modèle de Gompertz

Le modèle de Gompertz est un modèle mathématique simple, initialement utilisé en écologie animale pour décrire des cinétiques de croissance. Il est, par ailleurs, utilisé pour décrire des cinétiques de minéralisation de pesticides dans le sol (Soulas, 1993; Rousseaux *et al.*, 2003; El-Sebaï, 2004). Ces auteurs modifient le modèle en y ajoutant un terme linéaire qui correspond au renouvellement de la biomasse et/ou à la minéralisation de la matière organique. Le pourcentage cumulé de minéralisation (ΣCO_2) est décrit selon la forme intégrée du modèle :

$$\Sigma CO_2 (\%) = p \cdot \exp [- \exp (-k(t - t_i))] + ct \quad (7)$$

où p représente le pourcentage maximal de minéralisation du pesticide, t_i l'abscisse au point d'inflexion (jours), k la constante de vitesse de minéralisation (% de CO_2 -jour⁻¹), c le taux de renouvellement de la biomasse et/ou de minéralisation de la matière organique.

1.3 Formation de résidus liés

Les interactions entre les pesticides et les constituants des sols responsables de la rétention évoluent dans le temps. Cette évolution se traduit par une stabilisation des pesticides ainsi que de leurs produits de dégradation qui évoluent vers des résidus de moins en moins disponibles (Schiavon, 1980) appelés résidus liés ou résidus non-extractibles.

1.3.1 Définition et nature des résidus liés

Certaines molécules organiques de synthèse (pesticides) lorsqu'elles sont appliquées en traitement sur le sol, peuvent former avec les constituants du sol des liaisons irréversibles et conduire à la formation de ce qu'on appelle des "résidus non extractibles" (Bertin et Schiavon, 1989). En 1975, l'US Environmental Agency caractérisait ces résidus de la façon suivante : "espèces chimiques provenant des pesticides -utilisés selon les bonnes pratiques agricoles- non extractibles par les solvants organiques, non identifiables chimiquement et qui restent après extraction exhaustive au sein des fractions acides fulviques, acides humiques

et humine". L'expression "résidus non extractibles" englobent aussi bien les résidus de pesticides liés aux constituants du sol par des liaisons de forte énergie (type liaison covalente) que ceux simplement retenus par d'autres mécanismes. Ils s'opposent aux résidus dits libres (ou extractibles) extraits aisément du sol, par les techniques classiques d'extraction (par des solvants organiques). La notion d'**extractibilité** d'un composé est ainsi relative à la nature de l'extractant utilisé et aux conditions expérimentales dans lesquelles l'extraction est menée.

Concernant la formation des résidus liés (ou non-extractibles), de nombreux résultats montrent une relation directe entre l'activité microbienne des sols et le taux de formation des résidus liés. Barriuso *et al.* (2004) rapportent également le rôle majeur de la matière organique des sols dans la formation des résidus liés. Certains auteurs ont ainsi emprunté des techniques utilisées pour l'étude de la matière organique (solubilisation en milieu alcalin), en vue de caractériser et de quantifier l'importance relative des mécanismes de liaisons chimiques et de piégeage physique impliqués dans la formation des résidus liés (Loiseau *et al.*, 2000). La connaissance de la nature exacte des résidus non extractibles serait, par ailleurs, difficile à déterminer du fait de la difficulté représentée par leur libération. Différentes techniques (spectrométrie RMN, pyrolyse) contournant le problème, tendent cependant à se développer. Enfin, bien que la disponibilité de ces résidus soit diminuée par rapport au "pesticide non lié", Barriuso *et al.* (2004) suggèrent que cette stabilisation ne conduirait pas nécessairement à un blocage définitif des "résidus liés".

1.3.2 Facteurs influant la formation de résidus liés

1.3.2.1 Concentration du produit

Plusieurs études ont établi une relation inverse entre la formation de résidus liés et le taux d'application initiale. Ainsi, Racke et Lichtenstein (1987) ont montré que lors d'applications de ¹⁴C-parathion à des faibles concentrations (1 et 5 ppm), les résidus liés s'élevaient à 31 et 24% de la quantité initiale. En revanche, à des taux plus élevés d'application (45 et 86 ppm), les résidus liés ne représentaient plus que 16 et 17% du composé appliqué. Ce phénomène serait dû au fait que les fortes concentrations auraient un effet inhibiteur sur les micro-organismes dégradants, médiateurs de la formation des résidus liés.

1.3.2.2 Applications répétées

L'application répétée de pesticides est une pratique commune en agriculture. Il apparaît que la plupart des études relatives à cet usage rapportent un effet positif sur la

formation de résidus liés (Khan et Hamilton, 1980a). Ainsi, Racke et Lichtenstein (1987) ont trouvé que, après une période de 3 semaines, le parathion était plus lié au sol après une application de 15 ppm administrés en 3 fois plutôt qu'en une. Un tel processus est attribué au fait que la microflore dégradante étant adaptée, on assiste au phénomène de BDA (§1.2.3.2). Les métabolites issus de la dégradation sont alors susceptibles de se lier rapidement et plus fortement aux composants du sol que le composé parent.

1.3.2.3 Effet du vieillissement

Les mécanismes identifiés comme responsables de la formation de RNE dans le sol sont dépendants du **temps**. Un temps de résidence accru, autrement dit un vieillissement de la molécule, entraîne une formation croissante de résidus liés dans le sol, jusqu'à un certain niveau. Au cours du temps, on assisterait ainsi à (1) une redistribution du produit vers des sites d'adsorption de force croissante, (2) une séquestration chimique ou physique lente par diffusion au sein de la matrice organique et au sein de pores intra-agrégats ou (3) à la formation de liaisons covalentes entre le composé et la MO du sol (Hatzinger et Alexander, 1995).

La séquestration chimique agirait en consolidant les liaisons formées pendant les phénomènes d'adsorption (rapide et lente) (Pignatello et Xing, 1996). Les interactions covalentes entre composés et substances humiques conduisent à la formation de liaisons très stables et à une récalcitrance accrue. On note que ce type d'interactions a été observé principalement avec les produits de dégradation de certains pesticides tels que les métabolites chloroaniline des urées ou les produits phénoliques des herbicides de la famille des phénoxy-herbicides.

1.3.3 Devenir des résidus liés

L'existence de pesticides sous forme de résidus non extractibles pose le problème de leur devenir. En effet, si dans un premier temps, ces résidus peuvent être considérés comme une forme "stabilisée" de la molécule, la possibilité de leur libération constitue une préoccupation essentielle tant du point de vue agronomique qu'écologique. Des travaux ont montré que ces résidus pouvaient être remobilisés notamment via la modification physico-chimique des composantes du sol ou encore via l'action des micro-organismes (Khan, 1982). La remise en circulation des résidus non extractibles serait un phénomène lent qui aboutirait soit (1) à leur minéralisation et/ou à leur réincorporation dans l'humus ou (2) à leur relargage dans la solution du sol évoquant un possible transfert en profondeur. La stabilisation des pesticides (ou de leurs métabolites) peut par conséquent permettre leur neutralisation vis-à-

vis d'un éventuel transfert vers les eaux de surface ou profondes. Cependant, elle ne garantit pas leur innocuité, leur élimination définitive n'étant possible qu'après minéralisation.

1.4 Persistance et demi-vie des pesticides

1.4.1 Persistance

Le terme de persistance d'un pesticide dans un sol est fréquemment utilisé dans la littérature. Cependant, selon les points de vue, on ne lui attribue pas strictement la même signification. Deux notions sont ainsi couramment rattachées au terme de persistance des pesticides dans les sols :

- (1) pour l'**agronome et le biologiste**, il définit le temps pendant lequel l'action toxique se manifeste sur l'organisme cible (dans notre cas, les plantes adventices),
- (2) et pour le **chimiste**, il désigne le temps qui s'écoule entre le moment du traitement et celui où la molécule ne peut plus être dosée dans le sol.

Définir la **persistance** d'un pesticide revient à évaluer la résultante d'action d'un ensemble de mécanismes et de facteurs qui contribuent à le faire disparaître. L'absence de détection du produit peut avoir plusieurs origines. La molécule peut avoir été dégradée en composés de structures chimiques différentes dont le comportement diffère de celui de la molécule mère (Schiavon, 1988). La molécule peut également s'être fixée sur les constituants du sol de façon plus ou moins réversible, ou être sous forme de résidus stabilisés (Schiavon, 1980). Enfin, la molécule peut avoir disparue par transfert en solution ou par volatilisation.

1.4.2 Demi-vie

Dans un souci de précision, il nous apparaît utile de définir différents temps de demi-vie en fonction de la nature des résidus et de leur accessibilité par les techniques classiques d'extraction. On distingue ainsi :

- (1) une **demi-vie de dissipation**, qui dans un système ouvert comme la parcelle correspond au temps au bout duquel on observe la disparition de 50 % de la matière active apportée au sol, sans considérer les processus impliqués dans cette dissipation,
- (2) une **demi-vie de minéralisation**, qui correspond, dans un système contrôlé fermé, à la minéralisation de 50% de la molécule mère apportée au sol,
- (3) une demi-vie des résidus extractibles, évaluée par la diminution de 50% des quantités de résidus extractibles du sol,
- (4) une demi-vie des résidus totaux, estimée par la diminution de 50% des quantités de résidus présents dans le sol (extractibles et non-extractibles),

(5) une demi-vie de la matière active (molécule-mère) calculée par la disparition de 50% de la matière active.

2 Transport des produits phytosanitaires dans le sol

L'eau et son transport sont deux déterminants du mouvement de solutés dans le sol. Par conséquent, nous aborderons dans un premier temps les modalités du transport de l'eau dans le sol afin d'enchaîner sur le mouvement des solutés et plus précisément sur le transport de pesticides.

2.1 Structure du sol et circulation d'eau

Un sol revêt une certaine **structure** que l'on définit comme l'arrangement, dans un volume de sol, de constituants minéraux et organiques (phase solide), et de vides de taille variable (espace poral) (Baize et Jabiol, 1995). Il s'agit d'un paramètre qui conditionne à la fois la température et l'aération du sol, les conditions d'implantation et de fonctionnement du système racinaire des végétaux, et les propriétés hydrauliques du sol.

2.1.1 Structure (la phase solide)

L'unité fonctionnelle élémentaire de la structure d'un sol est l'**agrégat** (ou microagrégat) que l'on définit comme un agglomérat de particules fines (ou colloïdes) et/ou grossières. Deux types de colloïdes sont impliqués dans la formation des agrégats :

- (1) les colloïdes **organiques** ou humiques (élaborés par les micro-organismes du sol aux dépens des divers débris végétaux, à la suite d'une décomposition par minéralisation et humification) ;
- (2) les colloïdes **minéraux** (issus de l'altération lente des minéraux primitifs), ils constituent la fraction fine du sol (particules de diamètre $< 2 \mu\text{m}$) autrement appelée "argiles".

Dans le sol, les agrégats sont assemblés pour former des macroagrégats (agrégats structuraux), qui sont eux-même assemblés en mottes dont l'assemblage constitue la **structure** du sol. On précise que la structure est un état du sol qui varie à court terme (selon les saisons par exemple). Elle dépend directement de la texture, de l'état des colloïdes, du taux d'humidité, du taux de MO et de l'activité de la faune (Gobat *et al.*, 1998).

2.1.2 Structure (l'espace poral)

2.1.2.1 Définition

La porosité totale d'un sol est représentée par l'ensemble des **vides** présents entre et à l'intérieur de ses agrégats. Exprimée en % du volume total de sol, la porosité revêt une certaine configuration appréciée principalement à travers la taille des pores, leur forme, leur orientation, leur degré de connexion et leur tortuosité (Gobat *et al.*, 1998). Selon le degré d'humectation, les vides sont occupés soit par de l'eau, soit par de l'air.

2.1.2.2 Les différentes porosités

Selon les auteurs, comme le rapporte Calvet (2003a), l'espace poral est divisé en plusieurs parties soit en fonction de critères dimensionnels définis sur la base des propriétés de rétention et de transfert de l'eau que nous détaillons ci-après, soit en fonction de l'origine des pores.

Ainsi, on utilise souvent les appellations de micropores, mésopores et macropores pour désigner des pores différant par leurs tailles sans qu'il existe de consensus sur les limites à utiliser. L'approche proposée par Corey (1977) distingue trois catégories de pores :

- (1) les **pores submicroscopiques** où l'espace disponible ne permet pas la formation d'eau liquide. Les molécules d'eau s'y déplacent par diffusion moléculaire et sont retenues par des forces d'adsorption. On peut considérer que le diamètre maximum de ces pores est de l'ordre du nanomètre, d'où leur appellation de nanopores.
- (2) les **pores capillaires** où l'eau existe sous forme liquide et où la forme de l'interface entre l'air et l'eau est déterminée par la géométrie des pores et les forces aux interfaces. On admet que l'écoulement de l'eau dans ces pores est laminaire et qu'il constitue l'essentiel des transferts d'eau dans le sol (transfert matriciel). Deux sous-catégories sont distinguées : les pores de transmission de diamètre compris entre 50 et 500 μm (mésopores), et les pores de stockage dont le diamètre est compris entre 0,5 et 50 μm (micropores).
- (3) les **pores non capillaires**, appelés macropores, dont la limite maximum de rayon peut être de 15 mm. Dans ces pores, l'écoulement de l'eau se produit sous forme de films

d'eau adhérents sur les parois en milieux non saturés en eau et sous forme d'écoulements turbulents en milieux saturés en eau.

2.1.3 Propriétés du sol liées à leur structure

2.1.3.1 Stockage d'eau

Le rôle de réserve en eau d'un sol est assuré exclusivement par les pores capillaires de la méso- et de la micro- porosité qui retiennent à la fois l'eau utile et l'eau inutilisable par les plantes. On apprécie la capacité totale de réserve d'un sol au terrain par sa **capacité au champ** qui se mesure quand le sol, une fois saturé en eau, se "ressuie" et tend vers un palier d'humidité. Au laboratoire, on mesure une valeur équivalente, la **capacité de rétention**, qui correspond à la quantité maximale d'eau capillaire retenue par le sol, exprimée en % de sol sec (Duchauffour, 1970). L'état de réserve en eau du sol (ou état de saturation en eau de la porosité) à un instant donné est estimé par la teneur en eau volumétrique qui correspond au rapport entre le volume d'eau contenu et le volume total de sol.

2.1.3.2 Circulation d'eau ou perméabilité du sol

Lorsqu'un sol est saturé en eau c'est-à-dire que la totalité de sa porosité est remplie d'eau, différentes forces interviennent entraînant des mouvements d'eau. L'eau qui remplit la porosité grossière (macroporosité) circule sous l'effet de la pesanteur : on assiste à des écoulements d'eau plus ou moins rapides par gravité vers le bas. En revanche, au sein de la porosité capillaire, les mouvements d'eau sont régis par :

- (1) des phénomènes de succion¹,
- (2) et des gradients hydrauliques².

La description mathématique du transport de l'eau fut, à l'origine, énoncé par Darcy (1856) pour les sols saturés en eau avant d'être étendu aux situations de sols non saturés par Buckingham (1907) et Richards (1931). Les différentes équations décrivant le transport de l'eau contiennent une grandeur fondamentale pour la description du transport de l'eau, la **conductivité hydraulique**. Il s'agit d'une grandeur qui caractérise l'aptitude du sol et plus

¹ **Succion** : pression négative par rapport à la pression atmosphérique, à laquelle est soumise l'eau retenue dans un milieu poreux non saturé sous l'effet des forces capillaires.

² **Gradient hydraulique** : Quotient de la différence de charge hydraulique entre deux points d'un milieu poreux saturé, sur une même ligne de courant, par la distance les séparant sur cette ligne de courant.

généralement celle d'un milieu poreux à permettre le déplacement d'une phase liquide continue dans des pores non fermés, on parle aussi de perméabilité.

La conductivité hydraulique est une donnée composite qui traduit à la fois les flux de la porosité capillaire et de la macroporosité et qui dépend de l'état initial de saturation du sol. Dans un sol saturé en eau, le déplacement de l'eau a lieu dans tous les pores interconnectés. Dans un sol non saturé en eau, l'eau ne s'écoule que dans les pores remplis d'eau et interconnectés (Calvet, 2003a).

La conductivité hydraulique est une donnée qui permet de prévoir la circulation de l'eau dans un sol. Elle est cependant insuffisante pour prévoir la circulation de solutés (Calvet et Graffin, 1974).

2.2 Circulation de solutés/pesticides dans un sol

L'étude du déplacement des fluides dans le sol en agriculture s'avère particulièrement importante (1) pour prédire le mouvement d'intrants tels que les pesticides (2) pour fournir des informations sur leur comportement dans le sol.

2.2.1 Transport des solutés dans le sol

Le transport des solutés dans le sol est un phénomène général, se déroulant partout dans le sol et à tout moment. S'agissant de substances dissoutes, le transport de l'eau est un déterminant du transport de solutés. Les phénomènes élémentaires mis en jeu dans ce transport sont la convection, la dispersion hydrodynamique et la diffusion moléculaire. Ils ne se manifestent pas nécessairement aux mêmes endroits et aux mêmes moments dans le sol (figure 2.2.1).

Ainsi, la convection associée aux mouvements de la phase liquide a lieu dans l'espace macroporal. En revanche, la diffusion moléculaire aurait lieu dans les pores de très petites dimensions où la vitesse d'écoulement de l'eau liquide est très petite voire nulle.

Dans le sol, les phénomènes de transport des solutés sont toujours couplés à d'autres phénomènes qui modifient la composition chimique de la phase liquide. Ces phénomènes sont appelés des "phénomènes puits" quand ils diminuent les concentrations ou "phénomènes source" dans le cas contraire. Il s'agit des phénomènes d'immobilisation et de mobilisation (précipitation/dissolution, adsorption/désorption) et des phénomènes de transformations chimiques, biologiques et abiotiques, présentés au chapitre 1.

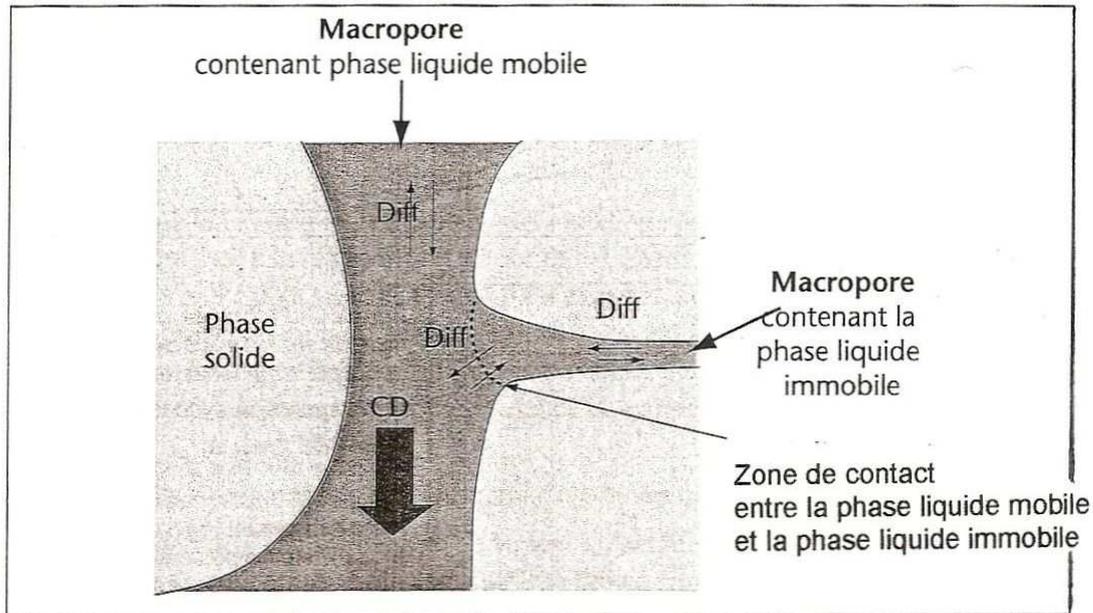


Figure 2.2.1 : Localisation des phénomènes de transport dans l'espace porel
(Calvet, 2003b) Diff : diffusion et CD : convection/dispersion

2.2.1.1 Déplacement par convection

Le processus de **convection** se réfère au transport de masse d'une espèce chimique dissoute, au moyen du seul mouvement de la phase aqueuse hôte (Biggar et Nielsen, 1962). Le flux de convection (J_c) s'exprime par l'équation :

$$J_c = v \cdot C \quad (7)$$

où v est la vitesse moyenne de la solution dans les pores ($m \cdot s^{-1}$) : $v = v_0 / \varepsilon$ avec ε la porosité totale et v_0 la vitesse linéaire de la solution. C représente la concentration moyenne du soluté dans la phase liquide ($mol \cdot l^{-1}$).

2.2.1.2 Déplacement par diffusion moléculaire

L'agitation thermique est à l'origine des déplacements aléatoires des solutés. La vitesse de ces déplacements dépend des champs de force qui s'exercent sur le soluté. Dans le sol, parmi les forces qui conduisent à l'existence d'un transport de masse, on distingue les gradients de concentrations qui peuvent s'établir dans l'espace porel (Calvet, 2003b). La **diffusion moléculaire** désigne le procédé par lequel un soluté se déplace d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration en résultat d'un mélange moléculaire aléatoire (Nye, 1979). Pour un gradient de concentration unidirectionnel, la densité de flux par diffusion moléculaire (J_{diff}) est donnée par la **loi de Fick** :

$$J_{diff} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8)$$

où **D** est le coefficient effectif de diffusion moléculaire du soluté dans le milieu poreux ($m^2.s^{-1}$) : il dépend du coefficient de diffusion dans l'eau (D_o), de la tortuosité (τ) et de la porosité (ϵ) du milieu ; **x** exprime la distance (m).

La combinaison de la loi de Fick à la loi de conservation de la masse donne l'équation de diffusion ou seconde loi de Fick qui s'écrit :

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (9)$$

où **t** est le temps (s).

Le phénomène de diffusion dans un **sol** est plus faible et plus complexe que dans une solution libre, particulièrement en présence de particules argileuses adsorbantes. Quigley (1989) énonce plusieurs raisons à cette tendance :

- (1) une surface de passage du flux réduite par la présence de matières solides,
- (2) des passages de flux tortueux entre les particules,
- (3) l'influence de champs électriques occasionnés par les constituants du sol (argiles...),
- (4) le retard de certaines espèces moléculaires par des processus d'adsorption (échanges d'ions, adsorption sur argiles et MO, précipitation...),
- (5) la biodégradation des molécules organiques diffusantes,
- (6) le déséquilibre électrique dû à l'exclusion anionique.

2.2.1.3 Déplacement par dispersion mécanique

La **dispersion mécanique** traduit l'hétérogénéité de la répartition des substances dissoutes sous l'effet des variations de vitesse de l'eau à l'intérieur des pores et dans l'ensemble du milieu poreux (fig. 2.2.2).

Le flux de dispersion mécanique s'écrit :

$$J_{\text{dispersion mécanique}} = - D_m (\partial C / \partial x) \quad (10)$$

où **D_m** est le coefficient de dispersion mécanique ($m^2.s^{-1}$).

La **dispersion hydrodynamique** décrit le mélange qui a lieu entre des solutions lors d'un déplacement miscible, entraîné à la fois par les processus de diffusion moléculaire et de dispersion mécanique.

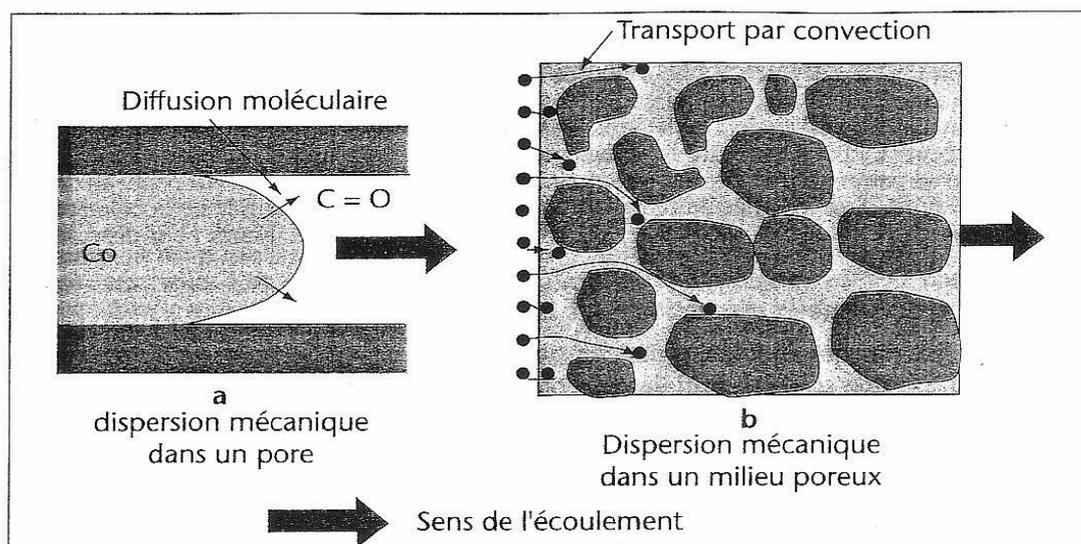


Figure 2.2.2 : Mécanismes de la dispersion hydrodynamique (Calvet, 2003b)

a : Dans un pore, la dispersion est due à la vitesse d'écoulement variable, il en résulte des gradients de concentration entre les deux phases liquides.

b : Dans un milieu poreux, la dispersion est due à des vitesses moyennes d'écoulement différentes selon la taille et la tortuosité des pores. Les • symbolisent des espèces chimiques dissoutes.

2.2.1.4 Formalisme mathématique du déplacement de solutés

Pour décrire le transport de soluté dans son ensemble, en milieu homogène et saturé en eau, dans un modèle unidirectionnel, Lapidus et Amundson (1952) ont proposé une équation différentielle appelée équation de convection-dispersion (**CDE**). Cette équation considère l'ensemble des processus de transport (diffusion moléculaire, convection et dispersion mécanique), de même que l'occurrence de phénomènes puits et/ou source susceptibles de diminuer ou d'augmenter la concentration du soluté dans la phase liquide.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - v \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \pm F_p^s \quad (11)$$

où D_h le coefficient de dispersion hydrodynamique ($m^2 \cdot s^{-1}$), v la vitesse porale moyenne ($m \cdot s^{-1}$), x la distance (m), et t le temps (s). F_p^s est une fonction représentant les phénomènes source ou puits.

2.2.2 Influence de la structure du sol sur le déplacement de solutés : situation de "non-équilibre physique"

La structure du sol a été identifiée depuis plus de 100 ans (Schumacher, 1864; Lawes *et al.*, 1882) comme un important facteur d'influence du transport de solutés dans les sols. Ainsi, la grande diversité rencontrée dans la taille des pores du sol aurait pour effet de générer un certain déséquilibre sur la circulation des solutés.

2.2.2.1 Généralités

Les sols sont des milieux poreux structurés complexes qui se caractérisent par une grande diversité de taille de pores (allant du nm au dm). Cette diversité se traduit par une hétérogénéité dans la vitesse porale, qui influence directement le déplacement miscible des solutés. D'une part, il en ressort que le transport de contaminants solubles, tels que les pesticides, à travers le sol peut s'avérer plus rapide que ne le prédit le modèle mathématique de convection/dispersion (Rao *et al.*, 1974). L'explication serait que des pores grossiers du sol entraînent un transport convectif rapide des solutés par un phénomène dit de flux préférentiel. D'autre part, les solutés seraient transportés vers l'intérieur des agrégats par diffusion moléculaire (Brusseau et Rao, 1990), jouant par suite un rôle de puits/source.

Une approche théorique, connue sous l'appellation de "non-équilibre physique", a été proposée pour modéliser cette situation de déséquilibre en se basant sur la prise en compte de deux domaines de porosité. Cette approche repose sur le partage de la phase liquide en deux parties : l'une est mobile et peut s'écouler sous l'effet d'un gradient potentiel hydrostatique, l'autre est immobile.

2.2.2.2 Modèle eau mobile/eau immobile

Dans le but de modéliser le transfert de masse de solutés dans les milieux poreux en tenant compte de l'influence de la structure du milieu poreux, van Genuchten et Wierenga (1976) ont représenté le sol comme un milieu poreux, adsorbant et non saturé en eau, divisé en 5 différentes régions :

- (1) une région remplie d'**air**.
- (2) une région d'**eau mobile**, localisée à l'intérieur des pores larges, inter-agrégat (macropores). Le transport de soluté dans le milieu poreux est supposé se produire uniquement dans cette région, par convection et diffusion longitudinale.
- (3) une région d'**eau immobile**, localisée à l'intérieur des agrégats et/ou des particules (micropores). Elle n'est accessible aux solutés que par diffusion.
- (4) une **région dynamique**, localisée suffisamment proche de la région mobile pour permettre un équilibre entre le soluté en solution dans la phase mobile et le soluté adsorbé par la région dynamique.
- (5) une **région stagnante** où l'adsorption se fait exclusivement par le biais de la diffusion c'est-à-dire par phénomène d'adsorption lente. Cette partie du sol est localisée principalement à l'intérieur des micropores. La sorption se produit ici uniquement après que le soluté ait diffusé à travers la phase immobile liquide.

Dans cette approche, la macroporosité se remplit d'**eau mobile** qui assure la majorité du transport du soluté alors que l'eau contenue dans les micropores est relativement **immobile**. Le transfert entre ces deux régions se produit par **diffusion**. Dans ces conditions, les agrégats constituent une source ou un puits pour la solution qui se déplace dans les macropores.

2.2.3 Transport de pesticides par l'eau mobile

A l'échelle du profil de sol, le transport de masse des pesticides est provoqué par la percolation de l'eau mobile au travers des pores du sol les plus grossiers (flux macroporal). Ce lessivage peut être modifié par l'existence de voies d'écoulement rapide dans le sol (flux préférentiel) et par d'autres facteurs du milieu.

2.2.3.1 Le transport par flux préférentiel

Le **flux préférentiel** (par opposition au flux uniforme) décrit un transfert de masse rapide d'eau et de solutés à travers des voies de circulation privilégiée du sol. Il peut être induit par des vides structuraux (macropores) de forte perméabilité quand ils sont remplis d'eau, ou se développer à l'interface entre deux couches de sol de perméabilités différentes. La présence d'argile dans le sol en induisant une sensibilité au dessèchement peut également occasionner des ruptures dans la structure du sol (fentes de retrait) (Beven et Germann, 1982; Bouma, 1991). Enfin, l'activité de la faune du sol a tendance à créer des vides biologiques (passages de lombrics, de rongeurs, de racines) qui privilégient un écoulement rapide de l'eau et des solutés (Edwards *et al.*, 1989). Récemment, Pätzold et Brümmer (2004) ont constaté un transfert de diuron plus rapide dans un sol sablo-limoneux que dans un sol loessique du fait de la présence de galeries de lombrics dans le premier sol. Le flux préférentiel du fait qu'il entraîne un détournement d'une portion de la matrice de sol par l'eau tend à raccourcir les temps de trajet des solutés de la surface vers les eaux profondes. Plusieurs auteurs ont démontré ce détournement de flux : en examinant la distribution en profondeur d'un traceur chimique (Jury *et al.*, 1986), en mesurant l'arrivée de solutés divers dans un réseau de drainage (Steenhuis et Muck, 1988; Kladvko *et al.*, 1991), dans un collecteur de subsurface (Luxmoore *et al.*, 1990) ou encore dans des galeries de lombrics (Edwards *et al.*, 1989; Edwards *et al.*, 1993).

Le devenir des produits phytosanitaires dans le sol en cas de flux préférentiel est préoccupant. Ce passage rapide ne permet pas l'établissement d'un équilibre entre la solution du sol et le sol et réduit ainsi l'intervention des procédés de dégradation et/ou de rétention. Le sol n'assurant plus son rôle de filtre, les risques de contamination des nappes d'eau souterraines apparaissent alors élevés (Aderhold et Nordmeyer, 1995).

2.2.3.2 Facteurs affectant le lessivage de pesticides

Plusieurs facteurs peuvent affecter le transfert vertical des pesticides dans le sol. Ils relèvent à la fois du sol (préparation de surface, structure, teneur en eau), de la molécule (solubilité dans l'eau, formulation), et de facteurs externes (irrigation, temps d'application et événements pluvieux). Parmi ces facteurs, Flury (1996) en a dégagé trois dont l'influence serait déterminante : le travail superficiel du sol, la teneur en eau initiale et le moment de l'application du pesticide.

2.2.3.2.1 Travail du sol et Structure

La **préparation de surface** des sols, en modifiant la structure, peut influencer le transport de pesticides. Une étude en cases lysimétriques (Brown *et al.*, 2001) montre ainsi des pics de concentrations et des pertes par lessivage d'isoproturon inférieures de 35% quand les agrégats de surface d'un sol argileux sont "calibrés" finement par rapport à une structure de surface plus grossière. Novak *et al.* (2001) concluent également à l'influence positive de la préparation d'un sol argileux en agrégats fins sur le lessivage de pesticides modérément à fortement adsorbés. Le labour aurait par ailleurs pour effet d'homogénéiser la structure du sol en détruisant les macropores continus (type galeries de lombrics) et à abaisser ainsi le passage préférentiel de pesticides en profondeur (Malone *et al.*, 2003).

2.2.3.2.2 Teneur en eau initiale

Plusieurs auteurs rendent compte de l'effet de l'**humidité initiale** sur le transport en profondeur de pesticides (White *et al.*, 1986; Edwards *et al.*, 1993; Brown *et al.*, 1995; Flury *et al.*, 1995; Guimont *et al.*, 2005). En règle générale, les pertes par lessivage seraient plus importantes et rapides lorsque le produit est appliqué sur sol sec comparé à une application sur sol humide. La circulation par flux préférentiel serait privilégiée dans un sol sec plutôt que dans un sol humide dans les sols argileux structurés (Brown *et al.*, 1995). D'autres auteurs (White *et al.*, 1986) ont montré qu'une application de pesticides de propriétés contrastées sur sol humide favorisait leur rétention dans l'horizon de surface, par rapport à une application sur sol sec. Guimont *et al.* (2005) ont récemment montré que la différence de lessivage entre une application sur sol sec et sur sol humide aurait pour origine une redistribution du pesticide à l'intérieur de la matrice de sol en conditions de sol humide, comme d'autres auteurs (Rao *et al.*, 1974; Shipitalo *et al.*, 1990; Renaud, 2004) en avaient fait l'hypothèse. Enfin, on note que les effets de l'humidité initiale sont à nuancer en fonction de la texture du sol concerné. En conditions de sol sec, les sols sableux ont tendance à montrer moins de lessivage. A l'inverse, les sols argileux et limoneux présentent plus de lessivage quand ils

sont secs et exposés rapidement après application du pesticide à une forte pluie (Flury, 1996).

2.2.3.2.3 Temps de résidence

Avec le **temps**, la disponibilité des pesticides au lessivage baisse par phénomène de vieillissement. Plusieurs raisons sont invoquées telles que la formation de résidus liés (Khan, 1982), le phénomène d'adsorption lente (Brusseau et Rao, 1989) ou encore la transformation des molécules qui tendent à baisser la concentration de produit en solution. La masse de pesticides lessivée serait ainsi inversement proportionnelle au temps écoulé entre l'application du pesticide et le premier évènement pluvieux "filtrant". Il en résulte des départs par lessivage plus conséquents quand une pluie drainante intervient rapidement après application du produit. Ce phénomène a été mis en évidence pour de nombreux couples sol/molécules lors d'expérimentations au champ (Southwick *et al.*, 1990; Boesten et van der Pas, 2000; Renaud, 2004).

2.2.4 Transport de pesticides dans l'eau immobile

L'influence de la région d'eau immobile du sol sur le transport microporal de solutés a été largement mise en évidence initialement lors d'expérimentations au laboratoire en colonnes (travaux de Biggar et Nielsen (1962) et Koch et Flüher (1993)). Plusieurs auteurs font l'hypothèse de la même influence sur le transport des pesticides.

2.2.4.1 Le transport de pesticides intra-agrégat par diffusion

Le transport rapide dans le domaine mobile s'accompagne d'un transfert de masse de soluté par **diffusion** moléculaire entre les domaines mobile et immobile du sol. Le soluté, dans le système, est ainsi considéré comme dans un état de déséquilibre du fait que son accès aux espaces intra-agrégats est contraint à ce transfert de masse diffusif (Brusseau et Rao, 1990).

Dans leurs travaux sur le lessivage de l'herbicide **picloram** dans un sol structuré, Rao *et al.* (1974) ont noté un retard ne pouvant être expliqué par le seul phénomène d'adsorption rapide. L'hypothèse d'une rétention temporaire du pesticide dans la microporosité du sol a été formulée. Selon ces auteurs, le picloram serait entré rapidement dans les micropores sous l'effet d'un fort gradient de concentration créée au moment de l'application de l'herbicide. La lenteur et le contrôle par diffusion du processus de relargage de l'herbicide vers l'extérieur des micropores auraient ensuite entraîné un retard de lessivage. De même, dans une étude au laboratoire Beulke *et al.* (2004) ont constaté que la concentration de diverses

urées substituées (chlortoluron, **isoproturon** et triasulfuron) dans les percolats déclinaient au cours du temps plus rapidement que ne le laissait supposer la dégradation. Ils ont attribué ce phénomène pour partie au processus de diffusion lente des pesticides à l'intérieur des agrégats, les rendant moins accessibles au lessivage.

La région immobile du sol, principalement confinée aux pores intra-agrégats, aurait ainsi un rôle de puits ou de source de solutés (van Genuchten et Wierenga, 1976) vis à vis de leur transfert dans l'eau mobile.

2.2.4.2 Facteurs affectant la diffusion intra-agrégat

Les facteurs qui affectent l'occurrence de la diffusion intra-agrégat de solutés relèvent à la fois du milieu poreux et du soluté.

La **teneur en eau du sol** apparaît comme le principal paramètre d'influence. Plusieurs auteurs l'ont mis en évidence sur le transport de pesticides lors d'expérimentations à différentes échelles. Dans une étude en monolithes de sol non perturbé, Shipitalo *et al.* (1990) ont ainsi observé des pertes d'atrazine par lessivage deux fois plus faibles lorsqu'une pluie fine de 5 mm était appliquée avant l'arrivée d'une pluie drainante de 30 mm. L'humidification du sol par la pluie fine aurait eu pour effet de faire migrer le pesticide à l'intérieur de la matrice de sol et de faciliter sa réaction avec le sol, le rendant moins accessible au lessivage. Johnson *et al.* (1999) ont, quant à eux, étudié le relargage d'isoproturon au laboratoire après différents temps d'équilibre sol/pesticide, à partir d'agrégats d'un sol argileux, plus ou moins humidifiés préalablement à l'application du pesticide. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une réduction des quantités de produit disponibles au transport probablement du fait de sa diffusion progressive au coeur des agrégats humides. Selon eux, le transport d'un pesticide qui serait appliqué à un sol structuré partiellement séché en surface serait plus fort que si l'application était réalisée sur un sol proche de la capacité au champ, l'humidité favorisant la diffusion à l'intérieur des agrégats.

2.2.4.3 Conséquences de la diffusion intra-agrégat

La diffusion de solutés dans l'espace poral intra-agrégat est l'un des processus de transfert de masse diffusif impliqués dans le phénomène d'**adsorption lente** (ou sorption nonequilibrium) rencontré par les composés organiques dans les sols (Brusseau *et al.*, 1991; Pignatello et Xing, 1996). En effet, en vue d'atteindre tous les sites de sorption, les molécules diffusantes doivent traverser la solution du sol et le film liquide entourant les particules pour pénétrer au sein des pores intra-agrégats et des phases solides pénétrables (Pignatello et Xing, 1996). La diffusion intra-agrégat peut par conséquent s'avérer importante

sur le transport de solutés réactifs si une fraction significative des sites de sorption réactifs se trouve localisée dans la région immobile (Fesch *et al.*, 1998). Il peut en résulter un **retard** de désorption des solutés. Ce retard serait d'autant plus significatif que l'humidité initiale du sol et la vitesse porale sont élevées comme indiqué dans l'étude des procédés nonequilibrium influents sur le transport d'atrazine de Gaber *et al.* (1995). Le pool de pesticides lentement désorbés peut, en fonction des conditions climatiques rencontrées au cours du temps, s'avérer par suite une source de contamination.

Par ailleurs, la diffusion intra-agrégat de solutés peut conduire à un **piégeage physique** des molécules dans des pores de petite taille (micro- et nano- pores), tortueux et inaccessibles aux micro-organismes dégradants. Ainsi, Steinberg *et al.* (1987) ont constaté que le 1,2-dibromoéthane - pesticide mobile et présentant peu d'affinité pour les sols - était retrouvé dans l'horizon de surface de différents sols, 19 ans après sa dernière application. En étudiant ce phénomène de persistance, les auteurs ont suggéré que le pesticide était piégé dans des micropores intra-agrégats de très petite taille ne permettant pas la transformation de la molécule. Ils invoquent pour expliquer le phénomène une restriction stérique ou une forte tortuosité des pores.

Enfin, la diffusion intra-agrégat de solutés pourrait conduire à une **stabilisation** des pesticides et/ou de leurs résidus, comme Amellal (2004) en fait l'hypothèse dans ces travaux sur le phénanthrène. En permettant le mouvement des résidus vers des espaces peu accessibles, la diffusion favoriserait leur interaction avec les constituants du sol et par suite leur stabilisation.

3 Simulation du transfert des pesticides dans les sols

La modélisation du comportement des pesticides dans les sols est apparue aux alentours des années 1970 quand les outils et les techniques informatiques sont devenus disponibles pour permettre la simulation dynamique du comportement dans le système sol/plante. Le rôle de la modélisation du devenir des pesticides a depuis augmenté progressivement pour jouer aujourd'hui un rôle majeur dans l'estimation des aspects environnementaux du comportement des pesticides, notamment pour la validation de molécules au niveau européen (Boesten, 2000).

Le devenir des pesticides dans le sol dépend d'une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques. La modélisation apparaît un outil utile pour mieux comprendre les interactions entre ces différents mécanismes, de même que pour connaître les facteurs dominants le transport et enfin prévoir les pertes de pesticides vers les eaux souterraines.

Ainsi à travers l'identification de la plupart des propriétés des sols et des pesticides mesurées au laboratoire, la modélisation permet ensuite de généraliser les connaissances du comportement des pesticides au champ. Par ailleurs, la modélisation permet de soulever les manques existants pour faire le lien entre le laboratoire et la parcelle.

3.1 Les modèles de simulation du transfert de pesticides

Selon la classification d'Addiscott et Wagenet (1985), la première distinction que l'on peut faire au niveau des modèles de lessivage se fait entre les modèles déterministes et les modèles stochastiques.

(1) Le modèle **déterministe** considère que le système ou les processus conduisent toujours à un résultat unique et déterminé à partir de situations initiales prédéfinies. Les variables d'entrée et de sortie sont représentées par des lois discrètes.

(2) Le modèle **stochastique** repose sur l'hypothèse que les résultats sont incertains. Ce concept n'est pas intégré explicitement dans la formulation des processus mais apparaît au niveau des variables qui sont représentées par une fonction de distribution de probabilité, grâce à l'approche Monte-Carlo¹ et non par une valeur unique. Ce type de modèle permet par exemple de prendre en compte la **variabilité spatiale du sol**, qui engendre des variations au niveau du lessivage de pesticides.

L'utilisation de modèles **stochastiques** semble plus appropriée pour simuler le transport d'eau et de solutés au sein de sols structurés en comparaison à l'utilisation de modèles déterministes étant donné la variabilité des paramètres physiques (structure) qui règne à l'échelle de la parcelle. Les modèles déterministes peuvent cependant être utilisés selon une approche stochastique (ou probabiliste) en incorporant le modèle dans un programme pouvant faire des simulations Monte-Carlo (cas du modèle PRZM (Mullins et al., 1992)).

Une seconde distinction peut être faite entre les modèles mécanistes, empiriques et conceptuels.

(1) **Le modèle mécaniste** décrit les mécanismes internes du système (flux d'eau, transport de pesticide, transformation) en se basant sur les lois de la physique, de la

¹ La **méthode Monte-Carlo** est une méthode utilisée pour étudier les systèmes en équilibre statistique. Elle est utilisée en modélisation pour générer aléatoirement des paramètres.

chimie et de la biologie traduites au moyen d'équations mathématiques. Les équations peuvent être résolues par suite analytiquement ou numériquement.

(2) Le **modèle empirique** (ou fonctionnel) utilise des traitements plus simplifiés, moins mécanistes pour décrire les procédés significatifs. Il décrit des relations arithmétiques directes entre les variables d'entrée et de sortie. Il ne fait aucune référence à la physique des processus internes du système. Ce type de modèle peut donner des résultats satisfaisants mais ne permet pas d'extrapoler des situations inconnues.

(3) Le **modèle conceptuel** considère le système sous une forme simplifiée par analogie à un système connu. Les modèles "à réservoir" utilisés fréquemment pour décrire le transport d'eau dans le sol représentent ainsi les différents cheminements de l'eau par une succession de réservoirs qui se remplissent et se déversent les uns dans les autres par des lois de vidange empiriques.

Les modèles **mécanistes** sont les plus répandus dans le domaine de la recherche sur le transport des pesticides dans le sol. Parmi l'ensemble des modèles de lessivage de pesticides existants, seuls quelques-uns intègrent les procédés **nonequilibrium** (transport et sorption) caractéristiques des sols macroporeux et des sols argileux structurés. Ainsi, on peut citer des modèles tels que VARLEACH (Walker, 1987), RZWQM (Ahuja et Hebron, 1992), MACRO (Jarvis, 1994), TRANSMIT (Hutson et Wagenet, 1995) et **Agriflux 2.0**. (Banton *et al.*, 1997). Récemment, dans un inventaire, Simunek *et al.* (2003) ont recensé et comparé les différentes approches utilisées pour modéliser le transport d'eau et de solutés en intégrant les phénomènes de transport nonequilibrium (flux préférentiel et diffusion) dans l'horizon labouré des sols.

3.2 Modèle Agriflux 2.0

Parmi les modèles existants, nous avons sélectionné le modèle Agriflux en vue de simuler le transfert de pesticides, à l'échelle de cases lysimétriques.

3.2.1 Présentation et structure du modèle

Agriflux est un modèle unidimensionnel modulaire simulant, à pas de temps journalier, les flux d'eau, ainsi que les transferts d'azote et de produits phytosanitaires dans la zone non saturée du sol. De type **mécaniste** et **stochastique**, il est basé sur une

représentation physique des processus tout en incorporant la variabilité spatiale des paramètres. Agriflux requiert des paramètres disponibles ou facilement mesurables et permet d'attribuer une distribution statistique à chacun des paramètres via la méthode Monte Carlo.

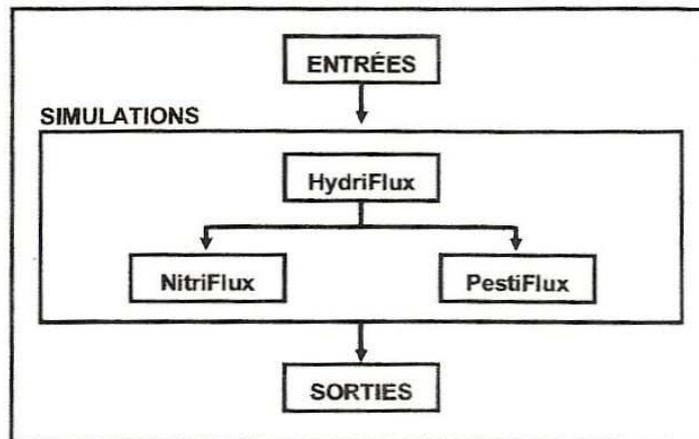


Figure 3.2.1 : Le modèle Agriflux 2.0 (Banton *et al.*, 1997)

Il s'agit d'un modèle applicable à l'échelle de la **parcelle cultivée homogène** (pédologiquement) c'est-à-dire où la distribution statistique des paramètres se répartit selon une loi unimodale. Dans une zone homogène, le profil de sol est considéré comme composé de strates homogènes généralement définies selon la structuration naturelle des sols en horizon. Agriflux se compose de trois modules principaux, détaillés au chapitre 3 (fig. 3.2.1) :

- (1) **Hydriflux**, qui simule le cycle de l'eau (précipitations, ruissellement, infiltration, prélèvement d'eau par la culture, évaporation, percolation et drainage) ;
- (2) **Nitriflux**, module qui intègre le cycle et le transport de l'azote (amendements, ruissellement, minéralisation, immobilisation, nitrification, dénitrification, prélèvement d'azote par la culture, drainage et lessivage) ;
- (3) **Pestiflux**, qui concerne le devenir des produits phytosanitaires et de leurs sous-produits (application, volatilisation, ruissellement, adsorption/désorption rapide et lente, biodégradation, drainage et lessivage).

On note que le module Hydriflux est essentiel à toute simulation.

3.2.2 Approche stochastique

Considérant la variabilité spatiale et l'incertitude des paramètres et facteurs conditionnant les processus hydrologiques, de transformation des pesticides voire du cycle de l'azote, une approche stochastique est utilisée dans Agriflux2.0. L'impact d'une erreur d'estimation sur les résultats est ainsi minimisé. Les paramètres peuvent être définis au moyen de leur distribution statistique mesurée ou estimée : distribution discrète, uniforme, normale, log-normale ou asymétrique.

Parmi les différentes approches stochastiques de modélisation, la **technique de Monte Carlo** a été retenue. Elle consiste à réaliser un ensemble de simulations du même scénario en sélectionnant dans les distributions statistiques déclarées une nouvelle combinaison de paramètres indépendants à chaque simulation (tirage aléatoire). Cet ensemble est représentatif de l'ensemble des conditions locales statistiquement susceptibles d'être rencontrées dans l'espace étudié. Les résultats calculés par le modèle sont représentés par leur moyenne et leur écart-type.

3.2.3 Utilisations préalables d'Agriflux

Depuis sa création, les premiers travaux ayant confronté les simulations données par le modèle Agriflux aux résultats expérimentaux d'études de terrain ont principalement porté sur le **transfert de nitrates** (Banton *et al.*, 1995; Larocque et Banton, 1995; Larocque et Banton, 1996; Dupuy *et al.*, 1997a; Dupuy *et al.*, 1997b). Ces applications ont souligné la pertinence de l'approche stochastique ainsi que l'utilité du modèle pour simuler les flux d'eau et de nitrates en milieu agricole.

Puis, une étude réalisée par Larocque *et al.* (1998) s'est intéressée à la simulation du **devenir d'un produit phytosanitaire** (atrazine). L'évolution des concentrations en atrazine mesurées sur des eaux prélevées par des bougies poreuses dans un sol limono-sableux a été bien reproduite par le modèle, de manière générale ($r^2 = 0,76$). Certains pics de concentrations observés sur le terrain n'ont cependant pas été représentés ou se sont avérés décalés dans le temps. Ces résultats ont été interprétés comme une sous-estimation de la variabilité spatiale des paramètres. Une analyse de sensibilité du modèle aux variations de différents paramètres a montré que le facteur le plus important dans les conditions testées était la constante de biodégradation.

Enfin, deux études récentes (Novak *et al.*, 2003) et (Boivin, 2003) ont porté sur la caractérisation des processus impliqués dans le transport de pesticides mobiles - métolachlore d'une part, bentazone et isoproturon d'autre part – au sein de deux parcelles agricoles drainées (pélosol et sol brun lessivé de la Bouzule, également étudiés dans le cadre de notre étude). Les données mesurées des pertes en pesticides ont été comparées

aux données simulées par le modèle Agriflux. Les volumes d'eau drainés simulés, dans les deux études, ont été généralement similaires aux volumes mesurés à condition de prendre en compte la variabilité spatiale des propriétés hydriques des sols (conductivité hydraulique à saturation, porosité totale, capacité au champ). Deux versions d'adsorption ont été testées. Il est apparu que lorsque l'on considérait uniquement le phénomène d'adsorption instantanée et réversible en utilisant le coefficient de partition Koc, les pertes de pesticides étaient selon les molécules et le temps écoulé depuis le traitement sous- ou sur- estimées. Inversement, en considérant des cinétiques d'adsorption/désorption lente, les auteurs ont constaté des exportations simulées similaires à celles mesurées pour les deux études. Les résultats simulés se sont révélés très sensibles aux valeurs des cinétiques d'adsorption/désorption lente (ratio adsorption/désorption), notamment concernant le sol brun lessivé. Enfin, la macroporosité a été identifiée comme un facteur très significatif sur les exportations de solutés du pélosol (très argileux) et peu significatif dans le cas du sol brun lessivé.

4 Synthèse du comportement de transfert des herbicides étudiés

4.1 Isoproturon

4.1.1 Caractéristiques de l'isoproturon

4.1.1.1 Identité de la molécule : famille chimique, activité biologique

L'isoproturon (nom IUPAC : 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée) est un herbicide sélectif systémique de la famille des urées substituées. Cette molécule apparue dès la fin des années 1970 est, depuis, largement utilisée en pré- et post- levée pour le contrôle des graminées annuelles (folle-avoine, vulpin, ray-grass,...) des céréales (blé et orge de printemps et d'hiver, seigle d'hiver). Il possède également une certaine activité sur les dicotylédones. L'isoproturon agit par inhibition de la photosynthèse. Cet herbicide appliqué habituellement à la dose de 1500 à 1800 g ha⁻¹ (1200 g.ha⁻¹ depuis le 1^{er} janvier 2004), sur cultures céréalières est absorbé majoritairement au niveau des racines, plus rarement par les feuilles, se retrouvant ainsi en grande partie au niveau du sol après traitement.

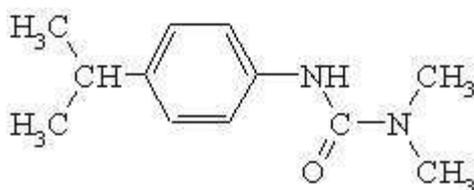


Figure 4.1.1 : Structure moléculaire de l'isoproturon ($C_{12}H_{18}N_2O$, PM : 206,3 g.mol⁻¹)

4.1.1.2 Propriétés physiques et chimiques

L'isoproturon se présente sous forme d'un solide cristallisé. Classé dans la catégorie des pesticides non-ioniques, hydrophiles, il se distingue par sa faible volatilité (tension de vapeur : 3,3 μ Pa à 20°C) et sa solubilité moyenne dans l'eau (70 mg.l⁻¹ à 20°C).

4.1.2 Comportement dans l'environnement

4.1.2.1 Adsorption et désorption de l'isoproturon

Les valeurs de coefficient de partage (K_d) de l'isoproturon rapportées dans la littérature varient selon le type de sols. L'étude récente de Cooke *et al.* (2004) rapporte des K_d allant de 1,96 à 5,75 l.kg⁻¹ pour des sols de texture limoneuse à limono-sableuse et de teneur en Carbone Organique variée. Le même ordre de grandeur est observée dans les travaux de différents auteurs (Perrin-Ganier, 1995; Coquet, 2002; Boivin, 2003).

L'adsorption de l'isoproturon serait liée directement à la **teneur en carbone organique** de l'adsorbant (Madhun *et al.*, 1986b; Barthelemy, 1987; Fouqué-Brouard, 1996; Coquet, 2002). La qualité de la matière organique influencerait également la rétention d'isoproturon sur le sol. Benoît *et al.* (1999) ont ainsi montré que l'adsorption d'isoproturon était accrue dans l'horizon de surface d'un sol localisé sous une bande enherbée par rapport à un sol cultivé, du fait de sa richesse en fractions organiques non humifiées. L'isoproturon possède des éléments structuraux (O, N et H, -C=O) capables de s'engager dans des liaisons de faible énergie (liaison H, de Van der Waals, et échanges de ligand) avec les acides humiques. De telles interactions sont influencées par le **pH** du sol (Gaillardon *et al.*, 1980; Pantani, 1997; Spark et Swift, 2002; Ertli *et al.*, 2004). Le groupement carbonyle (-C=O) de l'isoproturon interviendrait cependant également dans son interaction avec des minéraux argileux homo-ioniques saturés par des cations inorganiques (Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+) (Pantani, 1997).

Bien que l'adsorption de l'isoproturon sur le sol soit un phénomène se produisant rapidement après la mise en contact "adsorbat/adsorbant" (Gaillardon, 1995; Boivin, 2003), Gaillardon (1996) a montré que la baisse significative de concentration en herbicide n'était enregistrée dans la solution du sol que 2 semaines après le traitement. L'adsorption de

l'isoproturon sur les sols se ferait ainsi en deux temps : un phénomène d'adsorption rapide suivie d'une phase d'adsorption lente. L'équilibre réel serait achevé en un mois approximativement. La phase d'adsorption lente correspondrait à la diffusion de l'herbicide dans les pores de petite taille et/ou dans la matrice de la MO du sol comme l'ont discuté Brusseau *et al.* (1991) dans le cas de produits organiques hydrophobes. L'humidité initiale de l'adsorbant influencerait l'étape d'adsorption lente de l'isoproturon en facilitant sa diffusion rapidement dans les pores fins du sol (<3µm) (Gaillardon, 1995).

Enfin, selon l'étude de Cooke *et al.* (2004) menée avec différents sols agricoles, la rétention de l'isoproturon serait réversible. Ces auteurs rapportent un pourcentage de désorption allant de 69,7 à 101,8% en fonction du sol, suggérant un fort potentiel de lessivage.

4.1.2.2 Dégradation de l'isoproturon

4.1.2.2.1 *Dégradation abiotique de l'isoproturon*

En premier lieu, sous l'action des **rayonnements UV**, la décomposition photochimique de l'isoproturon dans l'eau ou dans le sol aboutit à la formation rapide d'un produit de dégradation monodéméthylé (ou MDIPU) qui par suite génère, plus lentement, le didéméthylisoproturon (ou DIDIPU) (Kulshrestha et Mukerjee, 1986). Des solutions aqueuses d'isoproturon ainsi irradiées ont présenté une disparition de la moitié de la molécule en 1,5 h de même que l'exposition d'un sol traité a donné lieu à une dégradation photochimique. L'importance de ce phénomène se limite cependant au moment du traitement, quand le produit est proche de la surface. Par ailleurs, en milieu aqueux, l'isoproturon subirait également le phénomène d'hydrolyse abiotique. Kulshrestha (1982) rapporte une disparition d'isoproturon de 54 à 70% par hydrolyse en 10 semaines quand le pH augmente de 7 à 9.

4.1.2.2.2 *Biodégradation*

L'isoproturon dans le sol subit la dégradation biotique (Fournier *et al.*, 1975) impliquant plus précisément des bactéries (Cox *et al.*, 1996). Mudd *et al.* (1983) ont proposé un schéma du métabolisme de l'isoproturon dans le sol, récemment complété par Sorensen (2003a). On y distingue une voie "majeure" et une voie "mineure". Différentes études ont confirmé partiellement ces voies de dégradation (Fournier *et al.*, 1975; Gaillardon et Sabar, 1994; Perrin-Ganier, 1995; Pieuchot *et al.*, 1996), le métabolite majoritairement retrouvé dans les sols étant le monodéméthyl-isoproturon (MDIPU).

Concernant les cinétiques de dégradation de l'isoproturon, des études d'incubation en conditions contrôlées utilisant le produit marqué au ¹⁴C ont fait apparaître des pourcentages

de minéralisation variables, compris entre 10 et 34% après 4 mois d'incubation en cas de marquage sur le cycle benzénique (Pieuchot *et al.*, 1996). Quand le marquage est effectué sur le groupement carbonyle de la chaîne, la minéralisation peut varier de 20% en 42 jours (Gaillardon et Sabar, 1994) à 60% en 132 jours (Fournier *et al.*, 1975).

Le métabolisme de l'isoproturon dans le sol diffère d'un milieu à l'autre dépendant du contenu en **matière organique**, en **argile** et du **pH**. Ces propriétés physico-chimiques influencent la composition et l'activité des micro-organismes du sol. La matière organique du sol intervient sur deux aspects. D'une part, elle favorise l'adsorption de l'isoproturon le soustrayant ainsi à la dégradation, d'autre part elle stimule l'activité microbienne. Fournier *et al.* (1975) ont ainsi observé une dégradation moins rapide dans un sol humifère comparé à des sols calcaires, sableux et argilo-limoneux. De même les argiles, en favorisant la rétention de l'isoproturon, en restreindraient la biodégradation. Enfin, le pH influence la composition de la masse microbienne et par conséquent modifie la nature et les cinétiques de dégradation du pesticide. Pieuchot *et al.* (1996) ont ainsi observé un temps de demi-vie supérieur dans le cas d'un sol de pH 7,3 par rapport à un sol acide (pH 5,6). Enfin, plusieurs auteurs (Cox *et al.*, 1996; Sorensen et Aamand, 2003b; El-Sebaï, 2004) ont mis en évidence une adaptation de certains sols à dégrader l'isoproturon après application répétée, suggérant une adaptation microbienne. Ainsi, Cox *et al.* (1996) rapportent, dans une expérience au laboratoire, l'occurrence du phénomène de biodégradation accélérée (défini au § 1.2.3.2) après 3 traitements à l'isoproturon de sols présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes.

4.1.2.3 Transfert de l'isoproturon

A l'échelle de parcelles drainées, Schiavon *et al.* (1992b) ont enregistré suite à un traitement de printemps suivi d'une faible pluviométrie pendant plusieurs mois, des exportations annuelles faibles qui ne dépassaient pas 0,04% de la dose appliquée sur des sols argileux et argilo-limoneux avec des concentrations maximales enregistrées de 3,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. En revanche, après une application automnale sur des sols limoneux et limono-argileux, Traub-Eberhard *et al.* (1994) ont mesuré des concentrations atteignant 20 à 62 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans deux parcelles, attribuées au transfert par flux préférentiel.

Dans une étude en parcelles drainées à deux niveaux de profondeur (30 et 50 cm), Brown *et al.* (1995) ont mis en évidence des concentrations d'isoproturon jusqu'à 10 fois supérieures dans l'eau des drains les plus en surface par rapport aux plus profonds. Ils ont émis l'hypothèse d'une réduction du lessivage par interaction du produit avec la matrice solide.

Enfin, une étude récente menée en micro-lysimètres de sol sous conditions climatiques naturelles (Walker *et al.*, 2004) a montré des quantités d'isoproturon exportées fluctuant entre 0,48 et 1,43% de la dose appliquée pour un sol argileux, après 70 jours de suivi. La fluctuation des pertes par lessivage a été mise en relation avec la pluviométrie survenue dans les jours suivant l'application. Par ailleurs, dans la même étude, une incubation à 5°C du même sol argileux en conditions de laboratoire a montré un effet du vieillissement des résidus d'isoproturon sur sa disponibilité au transfert (pertes allant de 70% de la dose appliquée à 7 jours d'incubation, à 45% à 45 jours). Les auteurs ont suggéré que le vieillissement des résidus conduisait à un phénomène de rétention accrue, réduisant la disponibilité au lessivage.

4.1.3 Etat des lieux en France et écotoxicité de l'isoproturon

L'isoproturon figure dans la liste des substances prioritaires au sens de la directive-cadre sur l'eau (IFEN, 2004). Le dernier rapport de l'IFEN fait ainsi état d'une détection d'isoproturon dans 21% des eaux superficielles et 3% des eaux souterraines françaises.

Cette substance active est considérée par la World Health Organization (2004) comme faiblement toxique chez les **mammifères**. L'isoproturon ne possède pas d'activité génotoxique significative mais peut entraîner un développement anormal du foie. Lors d'une étude sur des rats mâles et femelles, l'isoproturon a provoqué des tumeurs hépatiques. L'isoproturon apparaît dangereux pour les **écosystèmes aquatiques**. Sans atteindre des niveaux de toxicité aiguë, la présence d'isoproturon conduit à certains changements des paramètres (biomasse, espèces, capacité de photosynthèse,...) des communautés de microalgues présentes au niveau des écosystèmes côtiers et des estuaires exposés à divers déversements d'origine agricole (Pérès *et al.*, 1996; Schmitt-Jansen et Altenburger, 2005).

4.2 Bentazone

4.2.1 Caractéristiques de la bentazone

4.2.1.1 Identité de la molécule : famille chimique, activité biologique

La bentazone (nom IUPAC : 3-isopropyl-(1H)-2,1,3-benzothiadiazin-4-(3H)-one-2,2-dioxyde) est un herbicide sélectif de post-émergence utilisé depuis les années 1970 pour lutter contre les adventices dicotylédones et les Cypéracées de différentes cultures dont maïs, céréales, pois, riz, soja. Absorbé essentiellement par les parties aériennes des plantes, cet herbicide agit sur la photosynthèse par inhibition de la fixation de CO₂. Appliqué en post-levée, cet herbicide permet de compléter le désherbage des adventices résistantes

aux triazines (type chénopode, morelle, renouée, amarante,...). La dose utilisée varie selon la culture considérée, elle est généralement comprise entre 1000 et 1500 g.ha⁻¹.



Figure 4.2.1 : Structure moléculaire de la bentazone (C₁₀H₁₂N₂O₃S, PM : 240,3 g.mol⁻¹)

4.2.1.2 Propriétés physiques et chimiques

La bentazone se présente sous forme d'un solide cristallisé. Elle se distingue par une forte solubilité dans l'eau (570 mg.l⁻¹) ainsi que dans les solvants organiques. Cet acide faible (pKa : 3,28 à 24°C) (Agritox, 2004), en fonction du pH, passe à l'état anionique en solution aqueuse.

4.2.2 Comportement dans l'environnement

4.2.2.1 Adsorption et désorption de la bentazone

Plusieurs études de rétention de la bentazone sur des sols variés révèlent sa très faible capacité à s'adsorber (Abernathy et Wax, 1973; Gaston *et al.*, 1996; Romero *et al.*, 1996; Boivin *et al.*, 2004). Thorstensen *et al.* (2001) rapportent par exemple des valeurs de K_f de 0,07 et 0,09 mg^{1-nf}. l^{nf}.kg⁻¹ pour deux sols respectivement sablo-limoneux et limoneux. Ces résultats ont été interprétés comme un effet de répulsion se produisant entre la bentazone sous forme ionisée (anionique) et les colloïdes du sol, en conditions de faible pH (Hamaker et Thompson, 1992).

Certains facteurs du sol tendent cependant à favoriser la rétention de la bentazone sur le sol dont majoritairement la teneur en **matière organique** du sol et le **pH**. Li *et al.* (2003) proposent ainsi un modèle de prédiction de la sorption de la bentazone sur la base de ces deux paramètres.

$$K_{om} = \alpha (K_d^n - K_d^{ion}) / f_{om} + K_d^{ion} / f_{om}$$

où K_{om} est le coefficient de partition organique de la bentazone ; α, la proportion de la forme neutre du pesticide (α = 1/(1 + 10^(pH-pKa))) ; K_dⁿ, le coefficient de partage de la forme neutre du pesticide ; K_d^{ion}, le coefficient de partage des formes ioniques du pesticide ; f_{om}, le contenu en matière organique du sol.

4.2.2.2 Dégradation de la bentazone

Concernant la persistance de la bentazone, les travaux de Huber et Otto (1994) rapportent des temps de demi-vie au champ variant de 3 à 21 jours, dans différents types de sol. Les mêmes auteurs observent une valeur moyenne de 46 jours, lors d'expériences menées au laboratoire en conditions contrôlées de température (20-23°C). Aucune corrélation significative n'est apparue entre la dégradation de la molécule et le pH ou l'humidité des sols. La persistance de la bentazone serait variable selon les pratiques culturales et le passé de traitement du sol (Wagner et al., 1996). Ainsi, la demi-vie dans les sols n'ayant pas reçu de bentazone serait 3 à 11 fois plus importante que dans des sols préalablement traités (jusqu'à 8 applications).

4.2.2.2.1 Dégradation abiotique

Le spectre UV de la bentazone montre qu'elle absorbe à 290 nm, signifiant une possible photodégradation directe en conditions naturelles d'ensoleillement. Des expérimentations pendant lesquelles des solutions de bentazone étaient exposées à des sources de lumière similaires au soleil, pendant plusieurs jours, ont révélé une dégradation rapide de la matière active et une demi-vie de quelques jours. On a assisté également à l'apparition de métabolites intermédiaires et de CO₂, composé final de la minéralisation. Ceci tend à indiquer que la bentazone appliquée, en post-émergence comme mesure de protection des plantes, peut être dégradée par **photolyse** à la surface des sols (Huber et Otto, 1994).

4.2.2.2.2 Biodégradation de la bentazone

Plusieurs voies de **métabolisme** de la bentazone dans le sol ont été proposées (Huber et Otto, 1994; Wagner *et al.*, 1996). La première étape consiste en une hydroxylation par des espèces fongiques de la molécule en position 6 ou 8 du cycle phényl. Les métabolites obtenus (6-OH-bentazone, 8-OH-bentazone) sont difficilement détectés dans le sol du fait de leur rapide dégradation par les micro-organismes. La bentazone peut également être transformé en 2-amino-N-isopropyl benzoïque benzamide (AIBA). Ces trois métabolites intermédiaires (6-OH-bentazone, 8-OH-bentazone et AIBA) s'ils ne sont pas métabolisés, ont tendance à être rapidement intégrés dans la matrice organique du sol, formant par suite des résidus non extractibles. La minéralisation de la bentazone ne peut, dans ce cas, s'achever que lentement par humification et minéralisation de la MO du sol. Plusieurs études rapportent ainsi une certaine lenteur du processus de minéralisation de la bentazone (Romero *et al.*, 1996; Leistra *et al.*, 2001). Respectivement 14 et 11% de ¹⁴C-

bentazone ont été minéralisés dans un sol argileux structuré et un sol brun limoneux après 160 jours d'incubation (Boivin, 2003).

La formation de **résidus liés** de bentazone dans les sols serait influencée d'une part par les caractéristiques du sol (taux de minéralisation, teneur en MO, acidité) et d'autre part par la dose de produit appliquée initialement. Lee *et al.* (1988) rapportent ainsi une formation de résidus non extractibles de bentazone 3 fois supérieurs pour un sol traité à une dose de 5,5 mg/kg de bentazone par comparaison à un sol traité à une dose de 25,5 mg/kg.

4.2.2.3 Transfert de la bentazone

La forte solubilité de la bentazone dans l'eau et sa faible adsorption sur la MO du sol, tendent à indiquer une prédisposition au lessivage. Dans une étude en **conditions contrôlées**, Huber et Otto (1994) rapportent jusqu'à 100 % de bentazone percolée après une irrigation intense (200 mm en 2 jours). Cependant, après un vieillissement de 30 jours, et en fonction de la dose appliquée, une baisse significative (d'un facteur 0,5 à 0,2) des résidus lessivés est observée. Des essais en **lysimètres** ont également mis en évidence la forte mobilité de la bentazone : Abernathy et Wax (1973) rapportent ainsi des pertes en bentazone par lessivage allant de 74 à 99%. D'après cette étude, la mobilité de la molécule serait fortement influencée par la teneur en **matière organique** du sol.

Par ailleurs, le **vieillissement** de la bentazone dans le sol apparaît comme un facteur important dans sa disponibilité au lessivage. Ainsi, Bergström et Jarvis (1993) rapportent des pertes de bentazone par lessivage faibles (0,07%) après 9 mois de suivi. D'autres expérimentations en lysimètres indiquent un lessivage total de 0,03% de la dose appliquée, 2 ans après traitement (Kördel *et al.*, 1991) avec détection d'un unique métabolite, le 6-OH-bentazone. Ces auteurs suggèrent que la bentazone serait intensément dégradée en CO₂ ou stabilisée rapidement dans les humines dans la zone racinaire des lysimètres, de sorte qu'elle ne pourrait pas ou peu atteindre les zones de sol plus profondes. Cependant, malgré une tendance à la baisse de mobilité au cours du temps, l'étude au champ de Boesten et van der Pas (2000) indique la présence de bentazone au-delà d'un mètre de profondeur 474 jours après son application.

4.2.3 Etat des lieux en France et écotoxicité de la bentazone

D'après le dernier rapport de l'IFEN (2004), la bentazone faisait partie des 15 principales molécules quantifiées en 2002 en France : dans les eaux superficielles à hauteur de 12% et dans les eaux souterraines à hauteur de 3%.

Des études de longue durée menées sur des rats et des souris ont indiqué que la bentazone n'avait pas de potentiel carcinogène ou génotoxique mais un effet anticoagulant

et diurétique. Elle est apparue plus toxique que ses deux métabolites (6- et 8-OH-bentazone). La bentazone ne semble pas s'accumuler dans l'environnement, il est donc peu probable qu'elle intègre la chaîne alimentaire (World Health Organization, 2004).

4.3 Diflufenicanil

4.3.1 Caractéristiques du diflufenicanil (DFF)

4.3.1.1 Identité de la molécule : famille chimique, activité biologique

Le DFF (nom IUPAC : N-(2,4-difluorophenyl)-2-[3-(trifluorométhyl)phénoxy]-nicotinamide) est un herbicide de la famille des phénoxy nicotinamides. Il est utilisé en pré- ou post-émergence (Cramp *et al.*, 1987) pour le contrôle des adventices des céréales d'hiver, particulièrement les dicotylédones résistantes (gaillet gratteron, pensée sauvage, véronique, matricaire...) : il agit dès leur germination par pénétration dans les feuilles et inhibition d'une enzyme de la biosynthèse des caroténoïdes. Le DFF est généralement utilisé en mélange avec d'autres matières actives telles que la trifluraline, l'isoproturon, le chlortoluron, ... afin de fournir un spectre plus large de contrôle. Il est appliqué à des doses allant de 50 à 250 g.ha⁻¹ (Conte *et al.*, 1998).

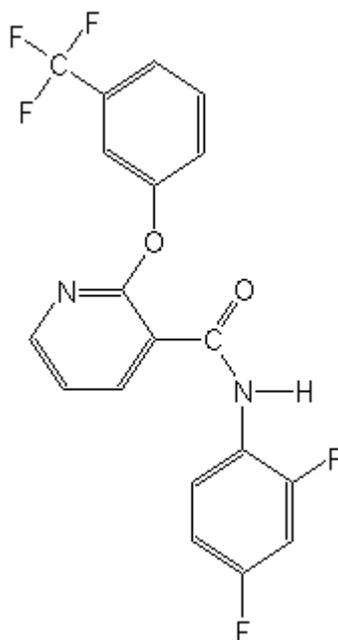


Figure 4.3.1 : Structure moléculaire du DFF (C₁₉ H₁₁ F₅ N₂ O₂, PM : 394,3 g.mol⁻¹)

4.3.1.2 Propriétés physiques et chimiques

Le DFF se présente sous forme d'un solide cristallisé. C'est un pesticide non-ionique qui se caractérise par une très faible solubilité dans l'eau (<0.05 mg/l à 25 °C) et une forte lipophilicité, le rendant peu mobile (Rouchaud *et al.*, 1991).

4.3.2 Comportement dans l'environnement

4.3.2.1 Adsorption et désorption du DFF

Différentes études de laboratoire et de champ ont montré que le DFF est adsorbé facilement par le sol impliquant sa très faible mobilité. Main *et al.* (1995) rapportent des valeurs de Kd variables (de 37,8 à 345,6) dans les 20 premiers cm d'un sol limono-sableux .

4.3.2.2 Dégradation du DFF

D'après une étude de Rouchaud *et al.* (1991) en conditions de plein champ, la transformation du DFF est d'origine microbienne et enzymatique et aboutit à la formation de trois métabolites :

- (1) l'acide 2-[3-(trifluorométhyl) phenoxy]-3-pyridine carboxylique par hydrolyse du pont amide,
- (2) le N-(2,4-difluorophenyl)-2-hydroxy-3-pyridinecarboxamide,
- (3) et le 2-hydroxy-3-carboxypyridine.

Ces produits ont été détectés exclusivement dans l'horizon de surface (0-10 cm). Les auteurs ont noté une influence des **conditions climatiques** sur le taux de biodégradation du DFF. Ainsi, le temps de demi-vie du DFF s'est avéré plus court quand le produit était appliqué au printemps ou en été (de 86 à 108 jours) plutôt qu'en hiver (de 141 à 176 jours) certainement du fait de l'élévation de température qui dynamise l'activité de la microflore du sol. La persistance du DFF dans le sol serait également influencée par l'apport d'amendement organique (Rouchaud *et al.*, 1994).

4.3.2.3 Transfert du DFF

Le DFF apparaît immobile (Carabias Martinez *et al.*, 2000; Accinelli *et al.*, 2003) du fait de ses caractéristiques physico-chimiques. Sa progression dans le sol dépasse rarement une profondeur de 10 cm à moins d'une forte pluviométrie. Ainsi, lors d'un essai en colonnes de sol, le DFF a ainsi atteint jusqu'à 20 cm dans un sol limono-sableux après une pluie simulée de 90 mm (Milanova et Maneva, 1995). Il est apparu que la pénétration de l'herbicide baissait quand le contenu en argile et en humus augmentait.

5 Conclusion

La contamination par les pesticides des eaux de surface et souterraines destinées à la consommation humaine, à l'échelle mondiale, suscite un intérêt croissant quant à la connaissance et à la prédiction de leur comportement dans l'environnement. En effet, pour pouvoir maîtriser la contamination par les produits phytosanitaires, il paraît nécessaire de s'intéresser aux facteurs qui vont l'influencer, c'est-à-dire qui vont accentuer ou réduire leur dispersion dans l'environnement.

La dissipation des pesticides dans les sols résulte de l'intervention d'un ensemble de processus physiques, chimiques et biochimiques (rétention, transformation, stabilisation) dont chacun a fait l'objet de nombreuses études. Par ailleurs, les propriétés physiques du sol (qui en font un milieu poreux) jouent un rôle majeur sur le devenir des pesticides dans les sols. Ainsi, la grande diversité de pores qui caractérise un sol, influence le mouvement de l'eau et des solutés à l'échelle locale de l'agrégat de sol, aussi bien qu'à l'échelle du profil de sol. De plus, la disponibilité d'un pesticide au transfert dans le sol est influencée par différents facteurs relatifs aux conditions d'application de la molécule et à son temps de résidence dans le sol.

Les objectifs de ce travail de thèse ont donc été de mieux comprendre l'influence des propriétés du sol (physiques et chimiques) sur le mouvement de pesticides et sur leur disponibilité au transfert, à l'échelle du profil de sol grâce à un dispositif de terrain et à une approche modélisatrice. Par ailleurs, nous avons pour objectif de mettre en évidence les échanges de pesticides par diffusion moléculaire entre l'eau mobile et l'eau immobile, impliqués dans la baisse de disponibilité des pesticides au transfert. Enfin, un dernier objectif était d'étudier l'influence de l'humidité initiale sur la dissipation de pesticides au cours du temps.

Chapitre 2 : Etude du transfert vertical de pesticides dans le sol en cases lysimétriques

1 Introduction

Différentes approches permettent d'évaluer les possibilités de transfert des pesticides vers les eaux (superficielles ou souterraines) parmi lesquelles on trouve les essais en laboratoire, les essais au champ, les études de simulation extérieure ou encore les modèles numériques. Les essais au champ présentent l'avantage de considérer l'ensemble des processus (physiques, chimiques, biologiques) liés au transfert de pesticides tout en prenant en compte les variables environnementales ainsi que les variations spatiales et temporelles. Toutefois il faut garder à l'esprit que les résultats des études de terrain concernent une période et un lieu géographique donnés. Il s'agit d'une situation unique.

La lysimétrie figure parmi les techniques majeures permettant de collecter des échantillons d'eau dans la zone non saturée du sol. Selon Hagerman et al. (1989), elle permettrait d'éviter les problèmes rencontrés avec les autres méthodes de suivi du transfert (extraction d'échantillons solides de sol, bougies poreuses, système de drainage) pour démontrer les effets de la structure du sol sur le transfert. D'autre part, la case lysimétrique est considérée comme un modèle réduit de la réalité. Elle constitue un maillon intermédiaire entre le laboratoire et le champ, utile pour aborder le problème de changement d'échelle (Aderhold et Nordmeyer, 1995).

L'utilisation de cases lysimétriques a pour objectif initial de réaliser des bilans "entrées-sorties" de composés (minéraux ou organiques) sur une colonne verticale de sol. Seuls sont pris en considération les transferts verticaux de la solution évacuée et dont le champ d'action se limite à la zone racinaire se développant généralement dans les deux premiers mètres du sol (Muller, 1996). Ainsi, il est possible d'étudier la dynamique de l'eau (bilan hydrique, vitesse d'infiltration) ainsi que la dynamique et la composition de la solution du sol (Muller, 1996). Par ailleurs, l'utilisation de cases lysimétriques peut également servir de base de données à la modélisation de l'hydrochimie de la solution du sol. Dans la littérature, l'utilisation de cases lysimétriques apparaît relativement répandue pour évaluer le potentiel des pesticides à contaminer le sol et les eaux souterraines. Ainsi, on peut citer les travaux de Beck *et al.* (1995), Beulke *et al.* (2002), Brown *et al.* (2000; 2001), Fomsgaard *et al.* (2003) spécifiques au transfert d'isoproturon. En revanche, en France, les nombreux dispositifs lysimétriques installés depuis les années 1960 (54 dont 36 encore opérationnels (Muller, 1996)) sont majoritairement utilisés pour estimer les pertes par lessivage d'éléments

minéraux relatives aux apports d'engrais. Peu sont employés pour l'étude des transferts de pesticides. On peut cependant citer les travaux de Snegaroff et Jamet (1976) sur le transfert de divers pesticides (lindane, carbofuran, aldicarb) dans les cases lysimétriques de Châlons-sur-Marne.

Parmi les études en conditions réelles sur le lessivage des produits phytosanitaires, nombreuses mettent en avant la forte influence du **comportement hydrodynamique** du type de sol lequel dépend de ses propriétés texturales et de ses propriétés structurales (Aderhold et Nordmeyer, 1995; Lennartz, 1999; Novak *et al.*, 2001; Gooddy *et al.*, 2002; Renaud, 2004). Dans le but d'étudier cette influence et de comprendre les mécanismes et facteurs impliqués, nous avons suivi le transfert de pesticides au sein de quatre types de sols aux propriétés structurales contrastées, disposés dans des cases lysimétriques et soumis aux mêmes conditions climatiques. La prise en compte de contextes climatiques variables se révélant nécessaire pour pouvoir dégager les processus majeurs gouvernant le transfert de pesticides dans le sol et vers les eaux, l'étude a été menée sur le même lieu, et sur deux campagnes de suivi. Dans le but de mettre en évidence les principaux paramètres intervenant dans le processus de transfert vertical, deux molécules herbicides aux propriétés différentes et un soluté traceur d'eau ont été appliqués. L'un des sols représentés dans le dispositif lysimétrique ayant fait l'objet de nombreuses études sur le comportement de transfert d'herbicides (Schiavon, 1980; Novak, 1999; Grébil, 2000; Boivin, 2003) dans un contexte pédoclimatique différent, servira de sol de référence.

2 Matériels et méthodes

En 2001, un dispositif de cases lysimétriques a été installé à la station expérimentale EDE/Arvalis de Kerlavic située à Quimper (Finistère). Au total, quatre types de sol issus de quatre différents sites expérimentaux ont été reconstitués dans les lysimètres. Après une année de stabilisation des cases, deux cultures de blé d'hiver ont été mises en place, respectivement en Octobre 2002 et Novembre 2003. Un traitement automnal à base de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil) et une préparation de bromure de potassium ont été pulvérisés à la surface des sols. Durant les périodes de lame drainante hivernale (de décembre à mars) des saisons 2002-03 et 2003-04, un suivi du fonctionnement hydrodynamique des sols a été réalisé et les eaux drainées à la base des lysimètres ont été échantillonnées puis analysées par HPLC afin de détecter et de quantifier chacun des solutés.

2.1 Description du nouveau dispositif de cases lysimétriques de Kerlavic

2.1.1 Mise en place des cases lysimétriques

2.1.1.1 Mise en place du dispositif

Le dispositif se compose de 12 cuves en inox de 2 m² de surface (1,415 m x 1,415 m) et 1 m de profondeur. Au fond de chacune des cuves, une grille a été disposée afin de permettre l'évacuation des eaux de percolation *via* un tuyau vers un bac collecteur, tous deux en inox. Préalablement au remplissage des cuves avec les sols, une série de tests a été menée dans le but d'estimer d'éventuelles pertes en eau et en pesticide (isoproturon) le long des tuyaux (Cherrier *et al.*, 2002). A l'issue de ces tests, un plan d'expérience en 3 blocs correspondant aux 3 répétitions a été adopté de manière à ne pas rapprocher les cases d'un même sol (planche 2.1.1).

2.1.1.2 Remplissage des cases avec le sol

Les cuves ont été remplies de manière à reconstituer des profils de sol d'une profondeur d'un mètre. Au total, sont représentés dans les cases, quatre types de sols issus de quatre sites expérimentaux :

- (1) la station expérimentale INRA de Champ-Noël (Ile-et-Vilaine),
- (2) la station expérimentale EDE de Kerguéhennec (Morbihan),
- (3) la station expérimentale EDE de Kerlavic (Finistère),
- (4) et la ferme expérimentale de l'ENSAIA-INPL (la Bouzule, Meurthe-et-Moselle, Lorraine).

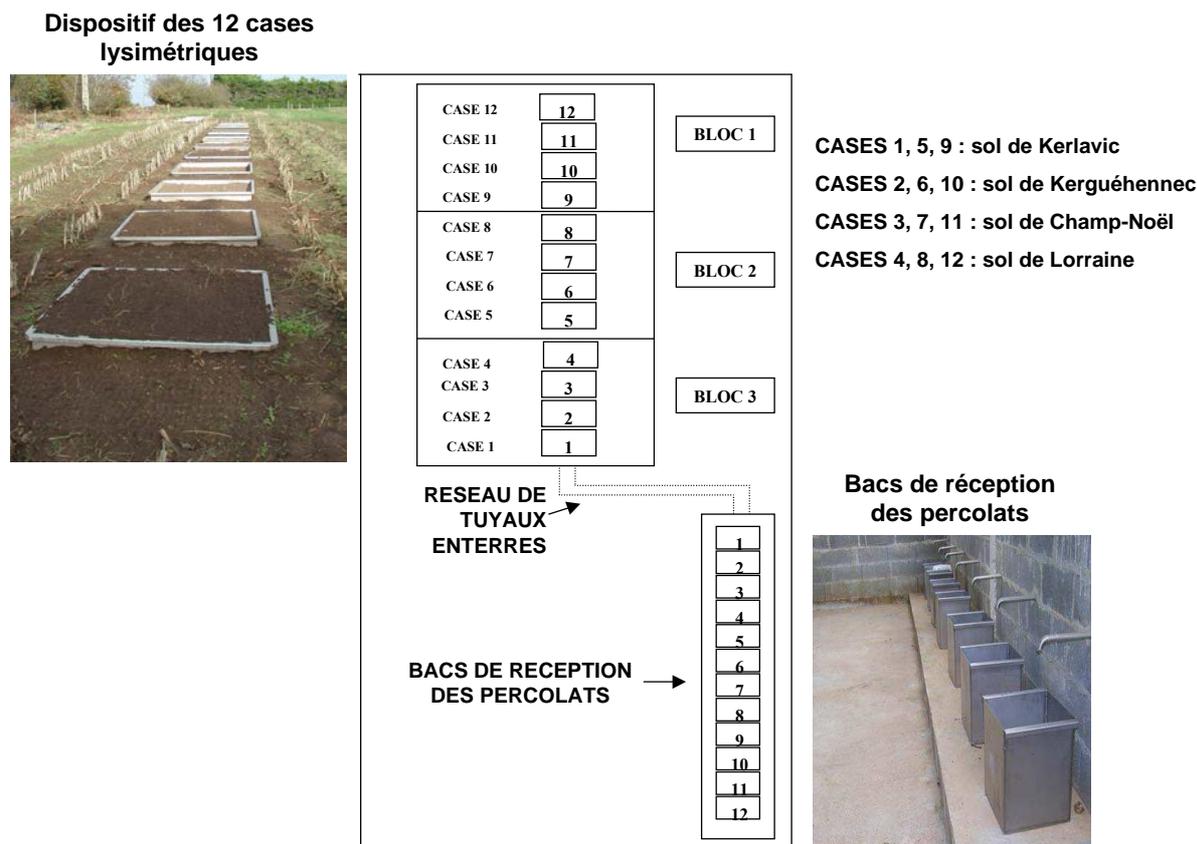


Planche 2.1.1 : Plan du dispositif de cases lysimétriques

Des horizons de sol d'une épaisseur différente suivant le profil pédologique (tableau 2.1.1) ont été prélevés à chaque site et transportés jusqu'à la station de Kerlavic. A la réception, les terres ont été étalées pour séchage et décompactées. La reconstitution des profils de sol a ensuite été réalisée respectant un délai de quelques jours entre la pose de chaque horizon afin de laisser à la terre le temps de s'adapter aux dimensions des cases. Le calcul du poids de terre à apporter par horizon a été fait en se basant sur une densité moyenne de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les horizons de 20 à 100 cm. L'horizon superficiel (0-20 cm) a été reconstitué avec de la terre de surface en fonction de la place laissée vacante.

Tableau 2.1.1 : Epaisseur des horizons prélevés et reconstitués par sol

	Kerlavic	Kerguéhennec	Champ-Noël	Lorraine
	0-20	0-20	0-25	0-20
Epaisseur des horizons (en cm)	20-40	20-40	25-45	20-35
	40-60	40-60	45-70	35-60
	60-80	60-80	70-100	60-100
	80-100	80-100		

Dans le but d'examiner l'homogénéité des 3 cases-répétitions d'un même sol en terme de fonctionnement hydrique, un bilan hydrique a été réalisé par case de sol après reconstitution des profils (Cherrier *et al.*, 2002). Les bilans se sont montrés cohérents pour les cases-répétitions d'un même sol.

L'un des objectifs de notre étude étant d'analyser le transfert de pesticides en relation avec le comportement hydrodynamique, nous n'avons pas voulu perturber la structure et les écoulements d'eau au sein des profils de sol reconstitués (en faisant des trous). Par conséquent, aucun aménagement supplémentaire de type tensiomètre ou sonde à neutrons n'a été effectué pour instrumenter les cases. Ces appareils de mesure nous auraient permis de suivre avec précision l'évolution dans le temps de l'état de saturation des sols au sein des cases. Seule l'installation de bougies poreuses avait été décidée au moment de la mise en place pour compléter le suivi de la solution du sol. Cependant, aucun usage n'en a été fait dans le cadre de cette étude.

2.1.2 Présentation des sols

2.1.2.1 Caractérisation physico-chimique

Les quatre sols sélectionnés présentent un gradient de limons et un gradient organique. Les caractéristiques physico-chimiques des sols (horizon de surface) des quatre sites sont regroupées dans le tableau 2.1.2. Respectivement les sols de Kerlavic et de Kerguéhennec présentent une texture sablo-limoneuse, le sol de Champ-Noël une texture limon-sableux et le sol lorrain une texture limono-argileuse (diagramme de texture USDA). Des descriptifs pédologiques des 4 sites ont été élaborés par L. Florentin et sont synthétisés sous forme de fiches (annexe 1).

Tableau 2.1.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'horizon de surface (0-25 cm) des sols

	Type de sol	Granulométrie (%)					C _{orga} %	N _{orga} %	pH _{eau}	CR %
		argile	limons fins	limons grossiers	sables fins	sables grossiers				
Kerlavic	Dystric Cambisol	17,3	22,3	20,7	8,6	31,1	3,5	0,35	5,4	35,4
Kerguéhennec	Eutric Cambisol	18,8	25,6	20,7	18,9	16,0	2,2	0,21	5,4	38,0
Champ-Noël	Stagnic Luvisol	11,7	23,6	44,8	12,5	7,4	1,2	0,13	6,7	34,2
Lorraine	Stagnic Luvisol	25,3	32,2	23,8	4,5	14,2	1,1	0,12	6,1	32,1

C_{orga} : carbone organique et N_{orga} : azote organique

CR : capacité de rétention (déterminée à pF3) en % de poids de sol sec

2.1.2.2 Caractérisation organique

Etant donné l'importance majeure représentée par la nature de la Matière Organique (MO) du sol (1) sur les processus de rétention des pesticides par adsorption et (2) sur la structuration des sols, une caractérisation de la MO (répartition entre humines, acides fulviques et humiques) a été entreprise pour les trois sols bretons au moment de la mise en place du dispositif en cases. Le protocole expérimental de caractérisation organique se trouve dans les travaux de Cherrier et Perrin-Ganier (2000) et les résultats sont présentés sur la figure 2.1.1. La caractérisation organique du sol lorrain n'a pas été entreprise.

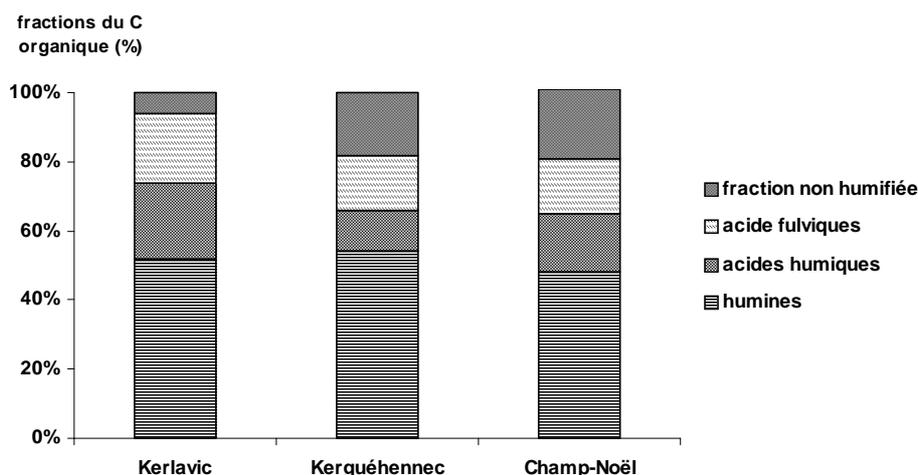


Figure 2.1.1 : Répartition du carbone dans les différentes fractions de la matière organique des sols (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)

De l'analyse de la caractérisation physico-chimique et organique des sols, il ressort que le sol de **Kerlavic** bien que n'ayant pas reçu d'amendements organiques depuis 20 ans, totalise une forte teneur en carbone organique total (tableau 2.1.2). Ce phénomène apparaît lié à son passé de lande et à un pH acide ralentissant la biodégradation de la matière organique qui se serait alors progressivement accumulée. Les composés organiques de ce sol apparaissent de nature stable (51% d'humines et 22% d'acides humiques).

Les sols de Kerguéhennec et de Champ-Noël, qui ont reçu des apports organiques conventionnels réguliers, comportent des fractions organiques non humifiées plus conséquentes que pour le sol de Kerlavic. Le sol de **Champ-Noël** présente une MO en quantité inférieure aux deux autres sols (tableau 2.1.2). Le sol de **Kerguéhennec** représente un intermédiaire entre les deux autres sols au niveau de la quantité et de la qualité de la MO.

2.1.2.3 Caractérisation physique/structurale

Afin d'évaluer la porosité et l'état structural des sols, une mesure de leur densité apparente et de leur stabilité structurale a été menée pour les sols bretons par Cherrier et Perrin-Ganier (2000) et pour le sol lorrain de référence par Waleed (1983). Les résultats de densité et de stabilité structurale sont présentés respectivement dans le tableau 2.1.3 et la figure 2.1.2.

Tableau 2.1.3 : Densité apparente moyenne des sols bretons en fonction de la profondeur (Waleed, 1983; Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)

	Profondeur (cm)	Densité apparente moyenne (g.cm ⁻³)
Kerlavic	0-25	1,24±0,11 (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)
	25-50	1,17±0,04 (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)
Kerguéhennec*	0-25	1,34±0,11 (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)
Champ-Noël	0-30	1,51±0,03 (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)
	30-60	1,62±0,02 (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000)
Lorraine	0-25	1,28 (Waleed, 1983)
	25-40	1,37 (Waleed, 1983)
	40-60	1,55 (Waleed, 1983)

* La densité apparente sèche des couches de sol de Kerguéhennec inférieures à 25 cm n'a pu être mesurée en raison d'une forte proportion de cailloux.

Les quatre sols ont montré des densités apparentes différentes (tableau 2.1.3). Or, plus la densité est faible, plus le sol est poreux au moment du prélèvement. L'évolution de la porosité dépend ensuite de la stabilité structurale du sol (figure 2.1.2).

Le sol de **Kerlavic** a montré une structure poreuse à tendance stable jusqu'à 50 cm. Ainsi, le fort taux de matière organique des horizons supérieurs de ce sol devrait permettre le maintien d'une bonne stabilité structurale au sein des cases. Le sol de **Champ-Noël** est apparu le moins poreux et le sol de **Kerguéhennec** a révélé une porosité intermédiaire. Ces deux sols ont été classés "médiocrement stables" structurellement en surface. De même, une tendance à une forte instabilité a été détectée à la profondeur de 25-50 cm, pouvant modifier le transfert vertical et l'hydrodynamique des cases constituées par ces sols. Enfin, comme le sol de Kerlavic, le sol **lorrain** est apparu plus poreux en surface que les autres sols et l'ensemble de ses horizons a été classé stable.

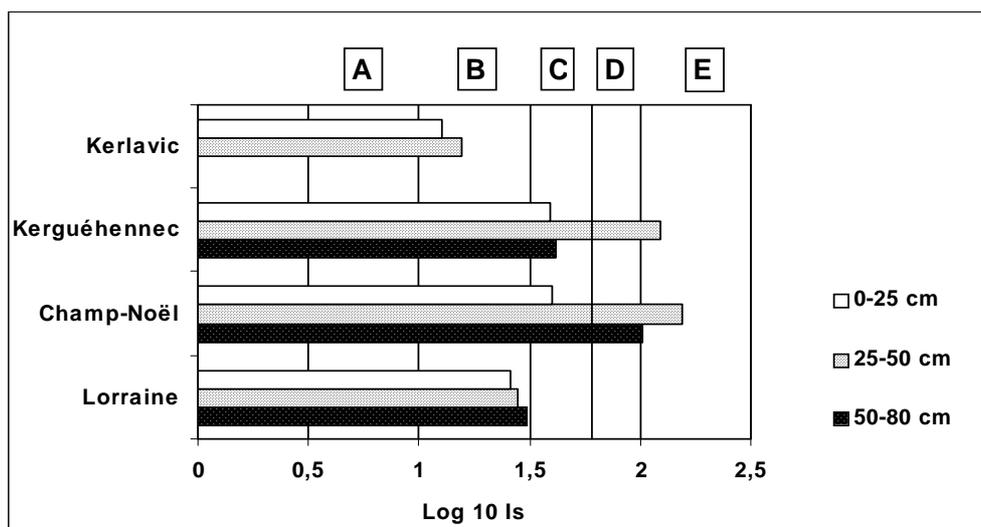


Figure 2.1.2 : Stabilité structurale des horizons des 4 sols (Waleed, 1983; Cherrier et Perrin-Ganier, 2000) déterminée par la méthode de Hénin *et al.* (1958) (la faible proportion de terre fine dans l'horizon 50-80 cm de Kerlavic n'a pas permis de réaliser la mesure de stabilité)

Is : Indice d'instabilité structurale ; A : très stable ; B : stable ; C : médiocre ; D : instable ; E : très instable

2.2 Occupation des sols

Pendant l'année qui a suivi la constitution des cases (2001-02), une culture de ray-grass d'Italie (8 mois) et de maïs (4 mois) se sont succédées visant à stabiliser et à structurer les sols en place. L'occupation des sols des cases pour la période d'étude (2002-04) est résumée dans le tableau 2.2.1.

Tableau 2.2.1 : Occupation des sols des cases pendant la période 2002-04

	2002-2003	2003-2004
Culture	Blé	Blé
Date de semis	29 Octobre 2002	5 Novembre 2003
Date de récolte	1 ^{er} Août 2003	26 Juillet 2004

2.3 Les traitements

Préalablement aux apports de produits phytosanitaires et de bromure à la surface des cases, un prélèvement des eaux de percolation a été effectué par case et analysé dans le but de connaître le niveau initial de solutés existant dans la solution des sols en place.

2.3.1 Traitement avec les herbicides

Pour chacune des deux campagnes de suivi du transfert, la culture de blé a été traitée au stade 3 feuilles avec deux herbicides aux propriétés physico-chimiques distinctes (isoproturon et diflufenicanil) dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2.3.1. Ces matières actives sont associées dans une même préparation commerciale, le Quartz GT, couramment utilisée en France pour le désherbage des céréales d'hiver.

Tableau 2.3.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des herbicides appliqués

	Isoproturon	Diflufenicanil
Famille chimique	Urée substituée	Phénoxy nicotinanilide
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	C ₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂
Solubilité dans l'eau^a (mg.l⁻¹) à 20°C	70	<0,05
Koc^a (cm³.g⁻¹)	80-230	1622-2369
Dose d'utilisation (g.ha⁻¹)	1200 ^b -1500	125-250
Quantité appliquée (g.ha⁻¹)	1250	156,25
Quantité appliquée par case (mg)	250,25	31,28

^a base de données de l'INRA (Agritox, 2004)

^b données réglementaires depuis 2004

Le traitement a été réalisé classiquement au pulvérisateur adapté sur un tracteur. Le pulvérisateur a été préalablement étalonné afin de réaliser un épandage homogène sur les cases. L'humidité de surface (0-5 cm) des sols au moment du traitement variait de 20 à 25 % selon le type de sol, soit environ 60 à 70% de l'humidité à la capacité de rétention (tableau 2.1.2).

2.3.2 Application de bromure

Du bromure a également été appliqué sur les cases. Ce soluté, n'interagissant pas avec le sol a été utilisé comme traceur de l'eau. Lors des deux campagnes, une solution de bromure de potassium (KBr) a ainsi été appliquée successivement au traitement désherbant sur les cases respectivement à des doses équivalentes en bromure à 61,5 kg.ha⁻¹ pour la première année de suivi, et à 59,6 kg.ha⁻¹ pour la seconde. L'application du bromure de potassium a été réalisée séparément de l'application de pesticides au moyen d'un pulvérisateur à dos équipé d'un manomètre.

2.4 Dispositif de suivi des mouvements d'eau

Les bacs collecteurs placés en sortie des cases ont permis un suivi **quotidien** des volumes d'eau percolés par case, assuré par l'équipe de techniciens en place à la station de Kerlavic. Les données météorologiques de la station (précipitations, températures, ETP) nous ont été fournies par l'institut technique Arvalis *via* une station météorologique installée sur le site expérimental de Kerlavic. En vue de caractériser plus précisément le **fonctionnement hydrodynamique** des différents sols, certains bacs de récupération des percolats ont été équipés d'une balance H305 de marque Avery Berkel (portée de 60 kg) reliée à une interface d'enregistrement électronique W1130 de marque Salter (photo 2.4.1) et à une imprimante. Un tel dispositif permet un suivi **horaire** des volumes percolés (débits) pendant l'intégralité de la durée de suivi des transferts.



Photo 2.4.1 : Bac de récupération des percolats équipé d'une balance reliée à une interface d'enregistrement

Le tableau 2.4.1 présente l'organisation du suivi horaire des débits des quatre types de sol, au cours des deux campagnes de suivi. En 2002-03, les débits d'une case par type de sol ont été suivis. En 2003-04, les balances ont été placées sous les bacs de récupération des sols de Kerlavic et de Lorraine. Ces deux sols avaient montré des comportements hydrodynamiques et de transfert de pesticide opposés en 2002-03.

Tableau 2.4.1 : Organisation du suivi des débits des différents sols

	Kerlavic	Kerguéhennec	Champ-Noël	Sol brun lessivé
Campagne 2002-03	case 5	case 6	case 7	case 8
Campagne 2003-04	cases 1, 5, 9			cases 4, 8, 12

Dans la suite de cette étude, les dates de prélèvements seront notées en référence à la date d'application selon le nombre de jours écoulés "JAA", pour "Jours Après Application".

2.5 Prélèvement et analyse des échantillons des eaux de percolation

2.5.1 Prélèvement, stockage et transport des échantillons d'eau

2.5.1.1 Prélèvement et stockage

Les prélèvements des échantillons d'eau ont été réalisés manuellement, quotidiennement en fonction des hauteurs d'eau écoulée. Au bout de 4 à 5 jours de percolation continue, un échantillon moyen de 450 ml était constitué par case de sol au *pro rata* des volumes quotidiens écoulés, puis stocké au congélateur (-4°C). Un doublon était constitué dans les mêmes conditions et stocké jusqu'à la fin de la campagne de suivi, en cas de problème.

Afin de minimiser les pertes de pesticides par adsorption sur les parois des flacons d'échantillonnage ou par photodécomposition, nous avons sélectionné des flacons en PET (polyéthylène téréphtalate), de couleur brune pour stocker les échantillons. Les propriétés du PET, bien qu'appartenant aux matières plastiques, tendent à se rapprocher du verre borosilicaté inerte. Des essais menés en laboratoire par Patty (1997) ont montré que pour une solution aqueuse d'isoproturon ($K_{oc} : 120 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et de trifluraline ($K_{oc} : 8000 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) conservée pendant 48h dans un flacon en PET, l'adsorption de ces molécules s'élevait respectivement à 0,2% et 30% respectivement pour l'isoproturon et la trifluraline. On peut ainsi craindre une adsorption du diflufenicanil qui possède comme la trifluraline un pouvoir adsorbant élevé (tableau 2.3.1). Les flacons en PET présentent cependant l'autre avantage de permettre la congélation des échantillons d'eau en vue de leur conservation et de limiter la casse lors de leur transport.

2.5.1.2 Conditionnement et transport jusqu'au lieu d'analyse

Les flacons destinés à l'analyse étaient conservés au congélateur jusqu'à leur envoi groupé bimensuel au laboratoire Sols et Environnement (L.S.E) où les analyses ont été effectuées. Ils étaient ainsi acheminés en une journée par transporteur de la station de Kerlavic (Bretagne) vers le L.S.E (Lorraine) dans une glacière. Dès leur réception, ils étaient replacés au congélateur en attendant d'être analysés dans les jours qui suivent.

2.5.2 Analyse de la teneur en herbicides des eaux de percolation

2.5.2.1 Extraction des résidus d'herbicides

Etant donné la diversité des propriétés d'adsorption des deux molécules recherchées dans cette étude (tableau 2.3.1), et ne connaissant pas la charge des eaux de percolation en Matière En Suspension, nous avons adopté une technique d'**extraction liquide-liquide** basée sur la méthode de Patty (1997).

Les extractions liquide-liquide ont été réalisées à partir de 450 ml d'eau percolée placés dans une ampoule à décanter auxquels 100 ml de dichlorométhane étaient ajoutés avant que l'ensemble soit agité durant 10 minutes. Deux extractions successives ont ainsi été menées à l'issue desquelles la phase organique (dichlorométhane) était récupérée et concentrée par évaporation sous vide. L'extrait sec était ensuite dissout à nouveau dans 1 ml d'acétonitrile qualité HPLC et transféré dans un flacon destiné à l'analyse. Le rendement d'extraction de la méthode utilisée a été déterminé pour une solution aqueuse de concentration connue en isoproturon, en DFF et une solution aqueuse rassemblant les deux molécules (tableau 2.5.1).

Tableau 2.5.1 : Rendement moyen d'extraction des herbicides par la méthode liquide-liquide

	Rendement d'extraction (%)
Isoproturon	92±4,8
Diflufenicanil	93±11,6
Isoproturon et Diflufenicanil	98,9±2,2 et 99,5±4,5

2.5.2.2 Analyse des échantillons issus des extractions des eaux de percolation

Les teneurs en herbicide des échantillons ont été déterminées par HPLC (Varian) équipée d'un détecteur UV à barrettes de diodes (ProStar 330, Varian), avec une colonne Kromasil C18 (porosité : 5 μm ; dimensions : 3,9 x 250 mm : boucle d'injection : 20 μm). Le débit de l'éluant a été fixé à 0,8 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La méthode d'analyse en gradient de concentration que nous avons utilisé pour déterminer les quantités de produits présents dans les échantillons est détaillée dans le tableau 2.5.2. Les limites de détection sont de 0,037 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pour l'isoproturon et de 0,031 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pour le DFF.

Tableau 2.5.2 : Conditions analytiques fixées pour l'analyse des échantillons à l'HPLC

Molécule	Longueur d'onde (nm)	Temps (min)	Phase éluante		Temps de rétention (min)
			% acétonitrile*	% eau*	
Isoproturon	239	0 - 7,5	60	40	5,8
Diflufenicanil	288	7,5 – 16,5	90	10	15,2

* en volume

2.5.3 Analyse de la teneur en bromure des percolats

Une aliquote de 5 ml de percolat était réservée pour l'analyse des ions bromures. Après filtration à 0,2 µm (filtre Sartorius en nitrate de cellulose), les échantillons ont été dosés par chromatographie ionique (IC25, Dionex), équipé d'un conductimètre avec une colonne Ionpac AS11-HC Dionex (dimensions : 4 x 250 mm ; boucle d'injection 25 µl) et une pré-colonne AG11 Dionex (dimensions : 2 x 250 mm). La phase éluante était constituée par de l'hydroxyde de potassium (KOH) à une concentration de 25 mM. Son débit a été fixé à 1 ml.min⁻¹. La limite de détection dans ces conditions est de 0,5 mg.l⁻¹ et le temps de rétention du bromure de 7,8 min.

2.6 Suivi de l'état de surface des sols des cases

Afin d'affiner la compréhension des phénomènes de transfert des pesticides en profondeur constatés au cours de la campagne de suivi 2002-03, nous avons entrepris de suivre l'état de surface des sols des cases au cours de l'hiver 2003-04. Il s'agit d'un suivi basé sur l'observation. Avec la collaboration de Mme Auzet (IMFS, Strasbourg), nous avons adapté un formulaire de description des états de surface (annexe 2).

Le suivi consistait pour chaque case, après un "groupe de pluies" (1) d'observer l'état de surface à l'échelle d'une portion de la case (rectangle de 40x60 cm) et (2) de remplir un formulaire. Après une observation de l'état de surface initial des cases 10 jours avant application, des observations ont été menées à trois dates correspondant à différents stades végétatifs du blé (tableau 2.6.1). Les résultats d'observation par case sont donnés en annexe 3.

Tableau 2.6.1 : Organisation du suivi de l'état de surface des sols (campagne 2003-04)

Dates d'observation	Intensité des dernières précipitations (mm)	Stade de développement du blé
10 jours avant application	1,2	2 feuilles
8 jours après application	11,6	3 feuilles
27 jours après application	17,4	4 feuilles
50 jours après application	19,8	6 feuilles

2.7 Ancien dispositif de cases lysimétriques de Kerlavic

Dans le cadre de cette étude, nous avons voulu comparer le comportement hydrique et hydrodynamique des cases de sol récemment mises en place (nouveau dispositif) à celui des cases dont le sol est considéré comme stabilisé après reconstitution (ancien dispositif).

2.7.1 Description et utilisation du dispositif

A la station expérimentale de Kerlavic, un précédent dispositif de cases lysimétriques a été installé en 1996. Ce dispositif se compose de 8 cases lysimétriques fermées de dimensions 2 m² de surface et 1,10 m de profondeur. Toutes sont remplies avec le sol dit de Kerlavic (caractéristiques tableau 2.1.2), chacune est reliée à un bac collecteur. L'objectif initial de ces cases était d'étudier l'impact d'une rotation culturale "blé/maïs" sur la qualité des eaux (nitrates).

Pendant la seconde campagne de suivi, quatre des huit cases de ce dispositif ont été mises en culture en blé et traitées (herbicides et bromure de potassium) de la même façon que décrit précédemment pour les cases du dispositif récent (cf § 2.2 et 2.3).

2.7.2 Suivi des mouvements d'eau

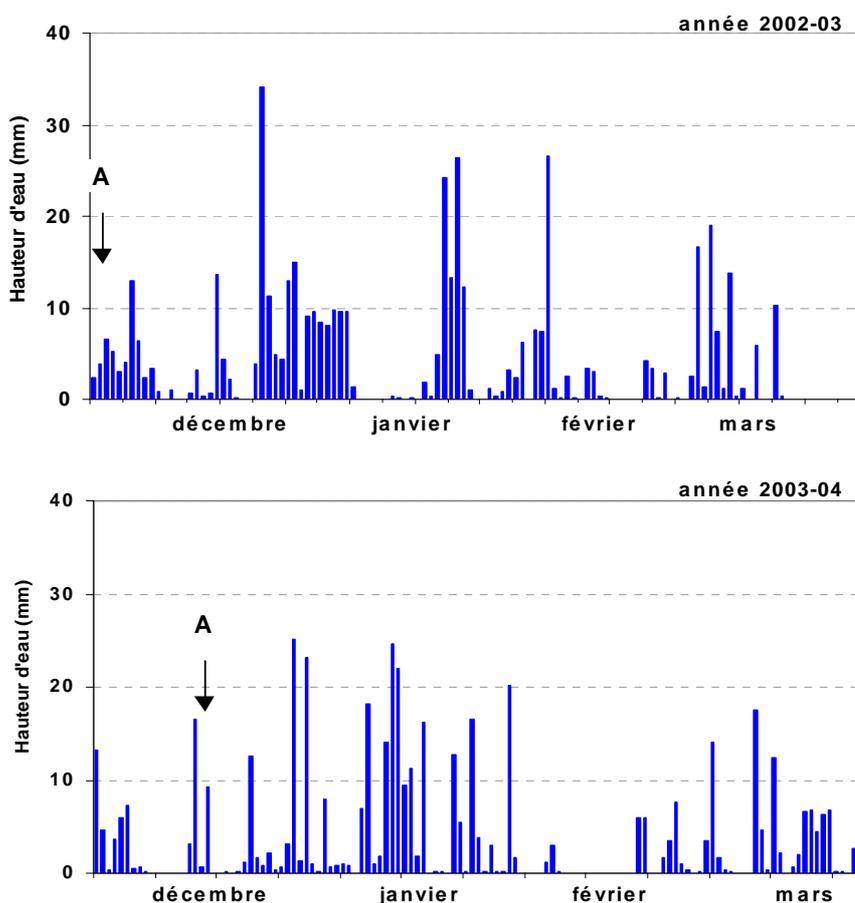
De même que dans le dispositif des cases récentes, un suivi quotidien des volumes d'eau percolés a été mené. Les eaux ont été échantillonnées au même rythme et selon le même protocole que les cases récentes et seul leur contenu en bromure a été analysé tout au long de la campagne de suivi. Les pesticides n'ont pas été dosés étant donné que notre objectif était de comparer l'hydrodynamique de cases de sol stabilisées à celle des cases de sol mises en place plus récemment.

3 Résultats et discussion

Le transfert des produits phytosanitaires au sein des cases lysimétriques a été étudié au cours de deux campagnes expérimentales : la première s'est déroulée du 26 novembre 2002 au 23 mars 2003 et la seconde du 12 décembre 2003 au 28 mars 2004.

3.1 Conditions climatiques

La station expérimentale de Kerlavic se situe dans une zone climatique **océanique-humide** dont la pluviométrie annuelle atteint 1218,9 mm en moyenne (années 1981 à 2003). Le niveau des précipitations des 2 campagnes de décembre à mars, s'est situé dans la normale. Il en a été de même pour les températures (non représentées) dont les moyennes se sont élevées respectivement à 7,5 °C en 2002-03 et à 7°C en 2003-04. Les figures 3.1.1 représentent l'évolution des précipitations au cours des deux campagnes de suivi.



Figures 3.1.1 : Représentation des précipitations journalières au cours des deux campagnes de suivi (A : application des pesticides et de bromure)

La dynamique des précipitations journalières des deux campagnes de suivi représentées sur les figures 3.1.1 fait apparaître un maximum de fréquence et d'intensité des pluies pendant les mois de décembre et janvier, facilitant par conséquent le transfert de solutés au sein des sols. Une période de sécheresse est survenue pendant la campagne 2003-04, un mois et demi après le début du suivi (du 9 au 20 février), ayant pour conséquence un arrêt des percolations.

Sur l'ensemble des deux périodes de suivi, plusieurs épisodes pluvieux se sont succédés (figures 3.1.1). Les pluies qui composent un épisode pluvieux et auxquelles sont soumises les cases lysimétriques peuvent être distinguées en deux catégories : celles qui donnent lieu à percolation, qualifiées d'efficaces, et celles qui modifient l'humidité du sol mais qui sont insuffisantes pour provoquer un écoulement d'eau. Dans le tableau 3.1.1, nous avons synthétisé les caractéristiques des pluies ayant eu lieu dans la semaine suivant le traitement pour les deux périodes de suivi.

Tableau 3.1.1 : Caractérisation des évènements pluvieux de la semaine succédant l'application (JAA : jours après application)

JAA	Année 2002-03			Année 2003-04		
	Hauteur H (mm)	Durée D (h)	Intensité I (mm.h ⁻¹)	Hauteur H (mm)	Durée D (h)	Intensité I (mm.h ⁻¹)
Application	3,6	3h	1,2	0	0h	0
1	6,4	3h	2,1*	6,8	6h	1,1**
2	2,4	1h	2,4	0	0h	0
3	4	5h	0,8*	0	0h	0
4	0	0h	0	0,2	1h	0,2
5	11,8	6h	2,0**	0	0h	0
6	6,8	7h	1,0**	0,2	1h	0,2
7	2	4h	0,5	0	0h	0
8	2,4	4h	0,6	11,6	8h	1,5**

JAA : jours après application

* : pluie provoquant une percolation des cases-répétitions des sols de Champ-Noël et de Lorraine

** : pluie provoquant une percolation des cases-répétitions des quatre sols.

Le tableau 3.1.1 fait apparaître une différence de pluviométrie entre les deux campagnes de suivi, au niveau de la première semaine successive au traitement. Ainsi, en 2002-03, une pluie fine (intensité moyenne : 1,2 mm.h⁻¹) est intervenue quelques heures après le traitement des cases. Plusieurs pluies se sont ensuite succédées. Les deux pluies efficaces survenues respectivement à 1 et 3 JAA ont provoqué une percolation des cases-répétitions des sols de Champ-Noël et de Lorraine, exclusivement. En revanche, un écoulement d'eau de l'ensemble des cases des quatre sols a été enregistré suite aux pluies

survenues 5 et 6 JAA. Ces résultats tendent à indiquer une inégalité de l'état initial de saturation en eau des différents sols représentés dans le dispositif et/ou la présence d'une macroporosité plus importante induisant une circulation préférentielle. On explique l'absence de percolation des 12 cases de sol après la pluie enregistrée au temps 2 JAA par sa courte durée (1h).

Par comparaison, la première semaine de la campagne 2003-04 s'est avérée plus "sèche". En revanche, les deux pluies efficaces intervenues respectivement 1 et 8 jours après application ont provoqué un écoulement de l'ensemble des cases de sol, signifiant un état de saturation en eau initial des sols plus homogène que lors de la précédente campagne.

3.2 Caractérisation hydrodynamique des sols

Dans cette partie, les résultats de percolation (volumes, débit) des différents sols étudiés sont analysés en vue d'identifier leur **comportement hydrodynamique**. Ces hypothèses sont ensuite affinées par des données de transfert de bromure.

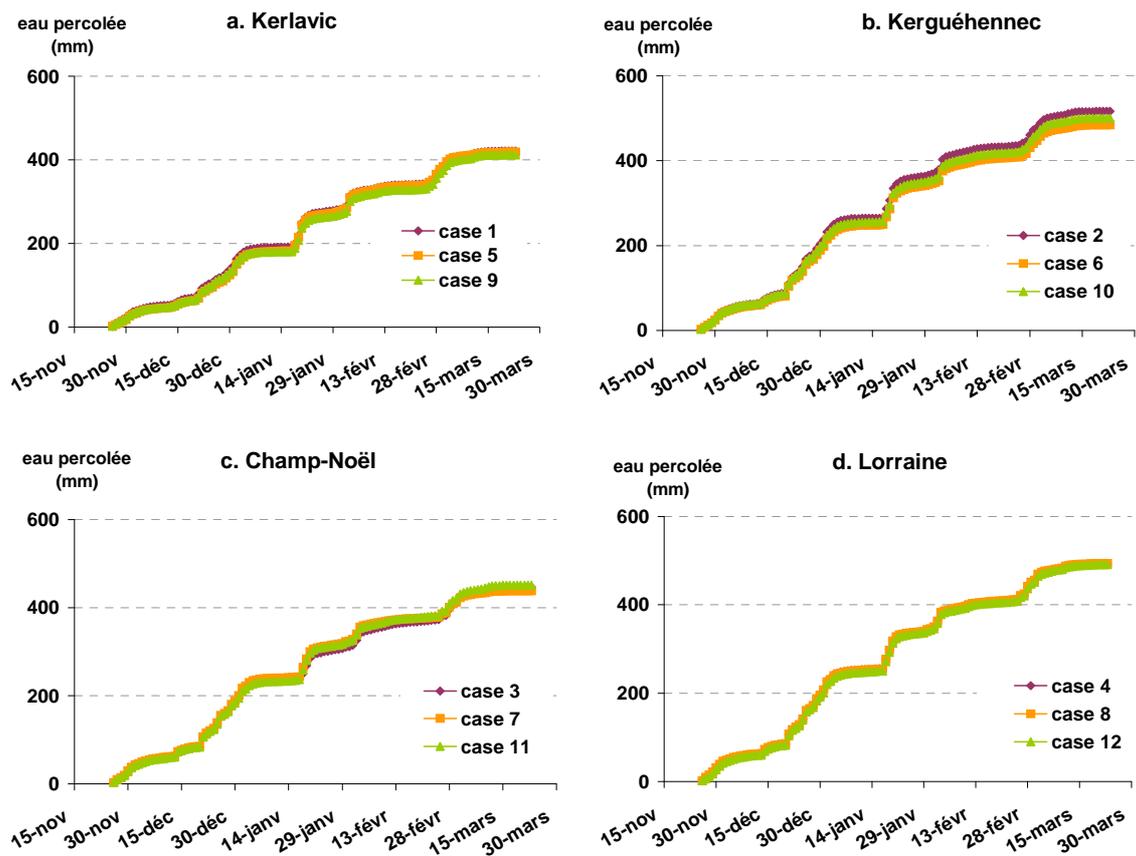
En vue de comparer le comportement hydrodynamique des cases lysimétriques les plus récemment mises en place à celui de cases dont le sol est stabilisé depuis 1996 (appelées cases stabilisées), nous avons suivi au cours de la campagne 2003-04, les écoulements d'eau de quatre cases lysimétriques de l'ancien dispositif remplies de sol de Kerlavic (cf § 2.7).

3.2.1 Ecoulement de l'eau

3.2.1.1 Volumes percolés

3.2.1.1.1 Comparaison des répétitions par sol

Les figures 3.2.1 rendent compte des différences d'écoulement d'eau pour les répétitions d'un même sol pendant la période de suivi 2002-03. Peu de variations sont apparues entre les répétitions des quatre sols (Kerlavic (fig. 3.2.1a), Champ-Noël (fig. 3.2.1b), Kerguéhennec (fig. 3.2.1c) et Lorraine (fig. 3.2.1d) à l'échelle de cette campagne de suivi.



Figures 3.2.1 : Hauteurs d'eau percolée cumulées des 4 sols du dispositif (période de suivi 2002-03)

La même tendance a pu être constatée en 2003-04 (non représentée), excepté pour les cases de sol de Kerlavic. La case 9 (fig. 3.2.2) s'est ainsi distinguée par des écoulements plus faibles tout au long du suivi. Cette différence serait sans rapport avec le sol et proviendrait d'une fissure localisée en profondeur au niveau du tuyau raccordant le bas de la case au bac collecteur et qui provoquerait une fuite des eaux percolant au sein de cette case. Concernant les cases de sol de Kerlavic stabilisées suivies en 2003-04, elles ont montré une homogénéité de réponse quant au cumul de leurs écoulements d'eau au cours du temps.

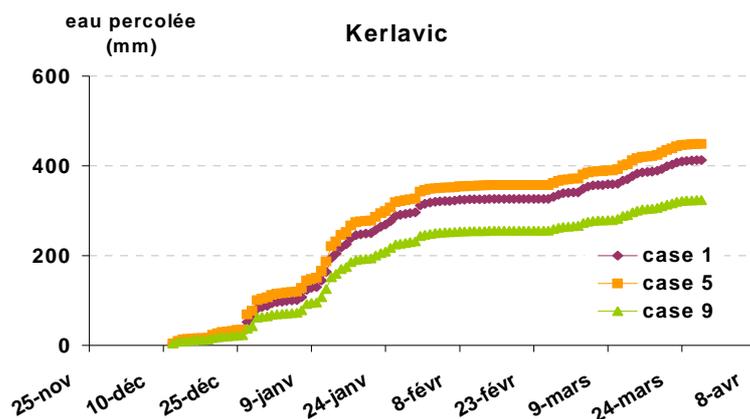


Figure 3.2.2 : Hauteurs d'eau percolée cumulées des cases de sol de Kerlavic (période de suivi 2003-04)

3.2.1.1.2 Comparaison des sols

Dans le tableau 3.2.1, sont présentés pour les deux périodes de suivi, les hauteurs d'eau percolée moyennes par sol, ainsi que leurs coefficients de restitution. Le **coefficient de restitution**, qui représente le rendement hydrologique d'un sol, est égal au total d'eau évacuée par les cases rapporté au total d'eau apportée par les précipitations, au cours de la période de suivi.

Tableau 3.2.1 : Caractéristiques du fonctionnement hydrique des sols du dispositif au cours des 2 périodes de suivi

	Campagne 2002-03		Campagne 2003-04	
	Hauteur d'eau percolée (mm)	Coefficient de restitution (%)	Hauteur d'eau percolée (mm)	Coefficient de restitution (%)
Kerlavic	416,9 ± 4,7	88,2 c	395,5 ± 64,6	96,3 a
Kerlavic/cases stabilisées	n.d	n.d	384,9 ± 5,2	93,7 b
Kerguéhennec	500,1 ± 16	105,8 a	429,6 ± 9,2	104,6 a
Champ-Noël	445,2 ± 6,7	94,2 b	425,8 ± 3,3	103,7 a
Lorraine	492,8 ± 1,6	104,3 a	415,3 ± 7,4	101,1 a

Les lettres **a**, **b**, **c** sont relatives au test de Newman-Keuls, des lettres différentes indiquent des différences significatives au seuil de 5%.
n.d : non déterminé

Le tableau 3.2.1 fait état de bilans hydriques des cases de sol proches de 100% voire supérieures, pour les 2 campagnes de suivi. Ainsi, le total de percolation considéré dans le calcul des coefficients de restitution aurait été surestimé, par la prise en compte d'écoulements d'eau issus de pluies antérieures au début du suivi.

La première année de suivi (2002-03) a fait apparaître une supériorité du rendement hydrologique des sols de **Kerguéhennec** et de **Lorraine** par rapport aux autres sols du panel ($p=0,05$). Concernant le sol de **Kerlavic**, la figure 3.2.3 indique que son niveau de percolation aurait été inférieur aux autres sols, exclusivement pendant le mois consécutif au traitement (décembre). Ceci pourrait d'une part s'expliquer par un état de saturation en eau initial plus faible par rapport aux autres sols. En effet, la capacité de rétention du sol de Kerlavic (tableau 2.1) montre une capacité de stockage en eau supérieure aux autres sols. Cependant, un affleurement de la terre de surface remarqué au mois de décembre (photo 3.2.1) a pu entraîner un phénomène de ruissellement de surface détournant ainsi une partie des eaux qui auraient dû percoler à travers les cases.

Lors de la deuxième année de suivi (2003-04), l'analyse de variance menée sur les coefficients de restitution, en écartant les données de la case 9 (résidu suspect au sens statistique), n'a révélé aucune différence significative ($p=0,05$) de rendement hydrologique entre les 4 sols installés dans les cases les plus récentes. En revanche, les cases stabilisées de sol de Kerlavic ont indiqué un rendement hydrologique significativement inférieur aux autres cases de sol. Ceci pourrait s'expliquer par la plus importante profondeur de profil des cases stabilisées (1,10 m contre 1m) qui aurait pour effet d'augmenter leur capacité de réserve en eau.

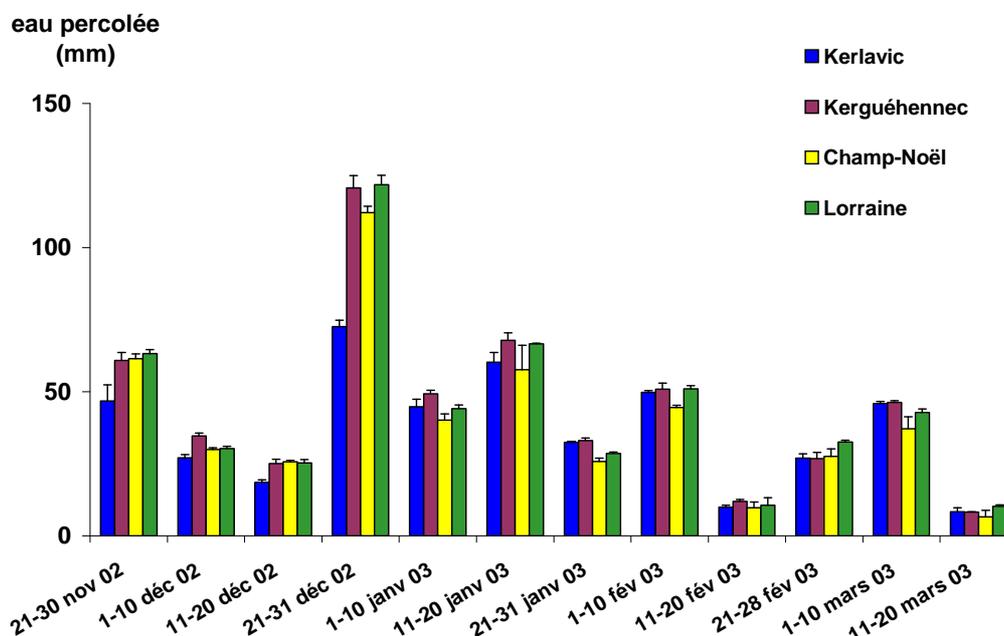


Figure 3.2.3 : Répartition des hauteurs d'eau percolée par sol présentés par décade (période de suivi 2002-03)



Photo 3.2.1 : Affleurement de la terre de surface sur le bord d'une case de sol de Kerlavic (décembre 2002)

En conclusion, les volumes percolés par les quatre sols au cours des deux campagnes de suivi présentent peu de différence entre les sols.

3.2.1.2 Débits de percolation

Chaque groupe de pluies a donné lieu à des écoulements d'eau dont nous avons suivi l'intensité et le rythme à travers d'une part les débits de percolation **journaliers** pour les 12 lysimètres, et d'autre part les débits de percolation **horaire** pour une sélection de cases.

3.2.1.2.1 Comparaison des répétitions par sol

Les **débits journaliers** des cases-répétitions des différents sols sont représentés pour la saison 2002-03 (figures 3.2.4) et pour la saison 2003-04 (figures 3.2.5). Pour chacune des campagnes d'étude, la vitesse d'écoulement des sols a été représentée pour une période d'un mois après le traitement. L'analyse des résultats est présentée pour chaque sol successivement.

1) L'analyse du débit de percolation quotidien des cases de sol de **Kerlavic** au cours de la campagne 2002-03 (fig. 3.2.4a) indique un rythme d'écoulement homogène des trois cases-répétitions. Deux exceptions sont toutefois à noter :

- la pluie du 27 novembre 2002 a entraîné une vitesse de percolation de la case 5, deux fois plus faible que celle des autres répétitions ;

- la pluie du 26 décembre 2002 a entraîné un débit 1,5 fois plus élevé de la case 9.

Ces augmentations de vitesse de circulation s'expliqueraient par des modifications ponctuelles de la structure du sol au sein des cases (galeries de vers de terre, passages de racine) qui peuvent se former et se colmater par la suite.

Par comparaison, les résultats de la saison 2003-04 (fig. 3.2.5a) rendent compte d'une plus grande variabilité de comportement hydrodynamique entre les cases-répétitions de sol de Kerlavic. Ainsi, la fuite souterraine du système d'évacuation des eaux de la case 9 aurait entraîné des vitesses d'écoulement apparentes de ce lysimètre 1,2 à 2 fois plus faibles (selon l'intensité des pluies) que les autres répétitions sur l'ensemble de la période considérée. La case 5 s'est également distinguée des autres répétitions par la supériorité de sa vitesse d'écoulement en réponse à deux pluies efficaces de forte intensité (27 et 29 décembre 2002) pouvant indiquer la présence de macropores permettant un accroissement du débit.

Enfin, les résultats de débits de percolation des cases stabilisées de sol de Kerlavic (fig. 3.2.5b) en 2003-04 tendent à révéler une homogénéité d'écoulement. Comparés aux résultats de débit des cases récentes de sol de Kerlavic des deux périodes de suivi (figures 3.2.4a et 3.2.5a), ceci pourrait signifier un effet positif du temps sur la stabilisation de la structure du sol et par conséquent sur l'homogénéisation du comportement hydrodynamique des répétitions de même sol.

2) Parmi les cases de sol de **Kerguéhennec**, on constate une variabilité au niveau de leur débit de percolation quelle que soit la campagne de suivi (fig. 3.2.4b et fig. 3.2.5c). Ainsi, en 2002-03, la case 2 s'est distinguée des deux autres répétitions en présentant un flux de percolation supérieur (de 1,2 à 5,2 l.j^{-1}) en réponse à différents événements pluvieux efficaces (1^{er}, 14, 26, 29 décembre 2002). En 2003-04, c'est la case 6 qui s'est distinguée des autres répétitions par des débits plus élevés après les pluies efficaces du 29 décembre 2002 et du 8 janvier 2003. Ce type de comportement révélé exclusivement en période de pluviométrie intense pourrait être la manifestation de modifications structurales ponctuelles, comme évoqué précédemment.

3) Concernant le sol de **Champ-Noël**, on a noté également une variabilité de débit entre les trois cases de sol (fig. 3.2.4c et fig. 3.2.5d). La case 11, au cours des deux périodes de suivi, s'est ainsi démarquée des autres par des débits de percolation supérieurs en réponse à certaines pluies efficaces. Cela tend à supposer une proportion de macropores au sein du sol de cette case plus importante que dans les autres répétitions. L'observation de surface de la case 11 n'ayant montré que la présence de petites fissures (< à 2 mm de largeur), réparties uniformément sur les bords et au centre de la case sans différence notable avec les deux autres cases, il semblerait par conséquent que les macropores se soient formés au sein même du profil.

4) L'évolution des vitesses de percolation des cases de sol de **Lorraine** a montré une variabilité inter-répétitions exclusivement lors de la première année de suivi (fig. 3.2.4d), la case 4 se distinguant des autres répétitions par la supériorité de ses débits suite à certaines pluies efficaces. D'ailleurs, l'observation de la surface de la case 4 en 2003-04 a révélé la présence de fentes de largeur pouvant aller jusqu'à 1 cm (planche 3.2.1) jusqu'à 27 jours après application, date à laquelle on constate qu'elles se referment. Cependant, les résultats de l'année 2003-04 (fig. 3.2.4e) ont présenté une homogénéité de comportement hydrodynamique des cases de sol lorrain. Il semble ainsi que, d'une année à l'autre, on ait assisté à une stabilisation en profondeur de la structure du sol de la case 4.



Planche 3.2.1 : Evolution de l'état de surface de la case 4 du sol lorrain au cours du temps (campagne 2003-04)

L'analyse des débits journaliers montre une très grande homogénéité de réponse des cases-répétitions d'un même sol, seules de légères variations étant observées. Dans le but d'appréhender avec davantage de précision la variabilité hydrodynamique pouvant exister entre les répétitions d'un même sol, nous avons suivi au cours de la campagne 2003-04, les **débits horaires** des cases 1,5 et 9 représentant le sol de Kerlavic, et des cases 4,8 et 12 représentant le sol de Lorraine.

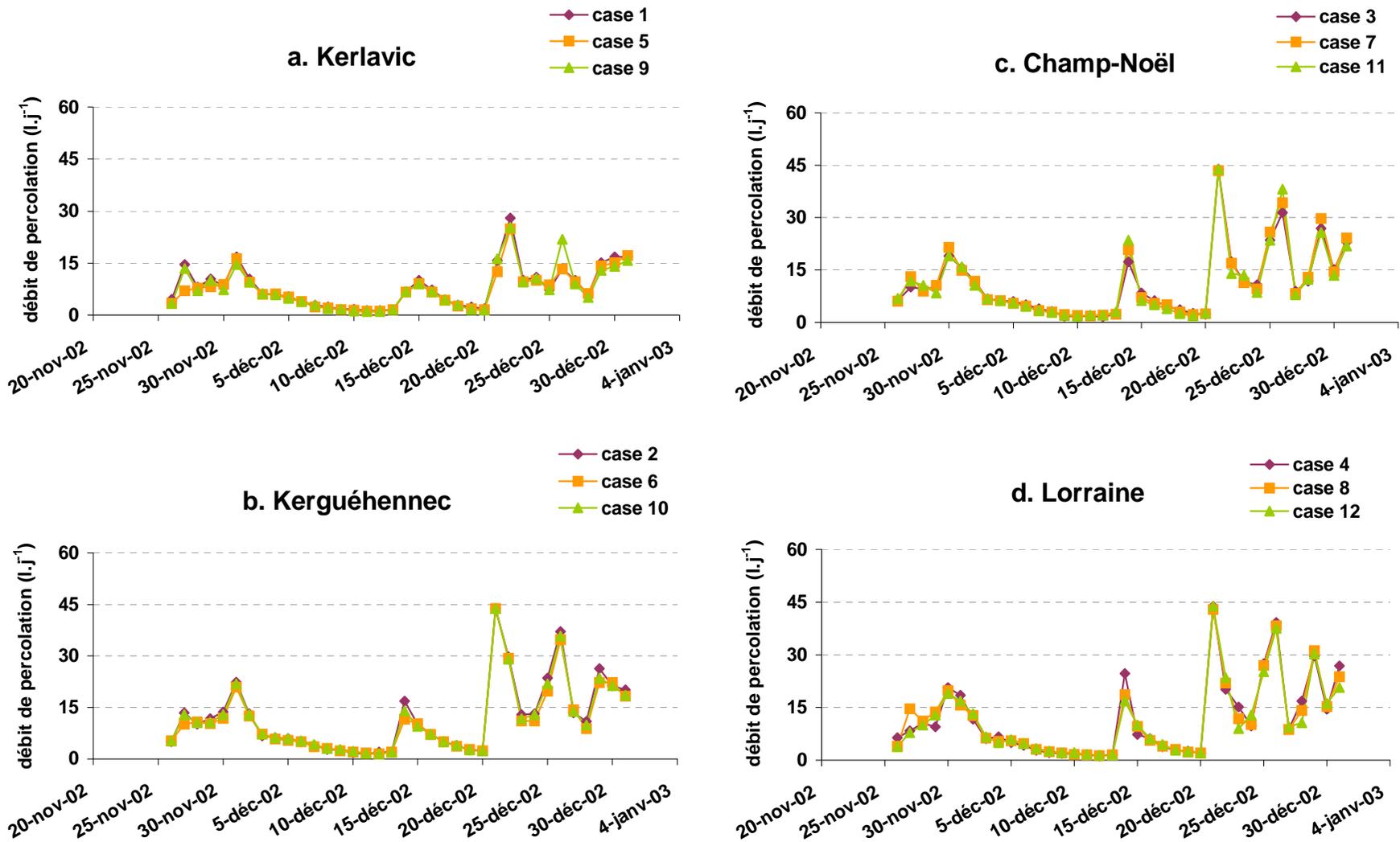


Figure 3.2.4 : Débits journaliers des cases-répétitions des 4 sols du dispositif pour la période allant du 26 novembre au 31 décembre 2002

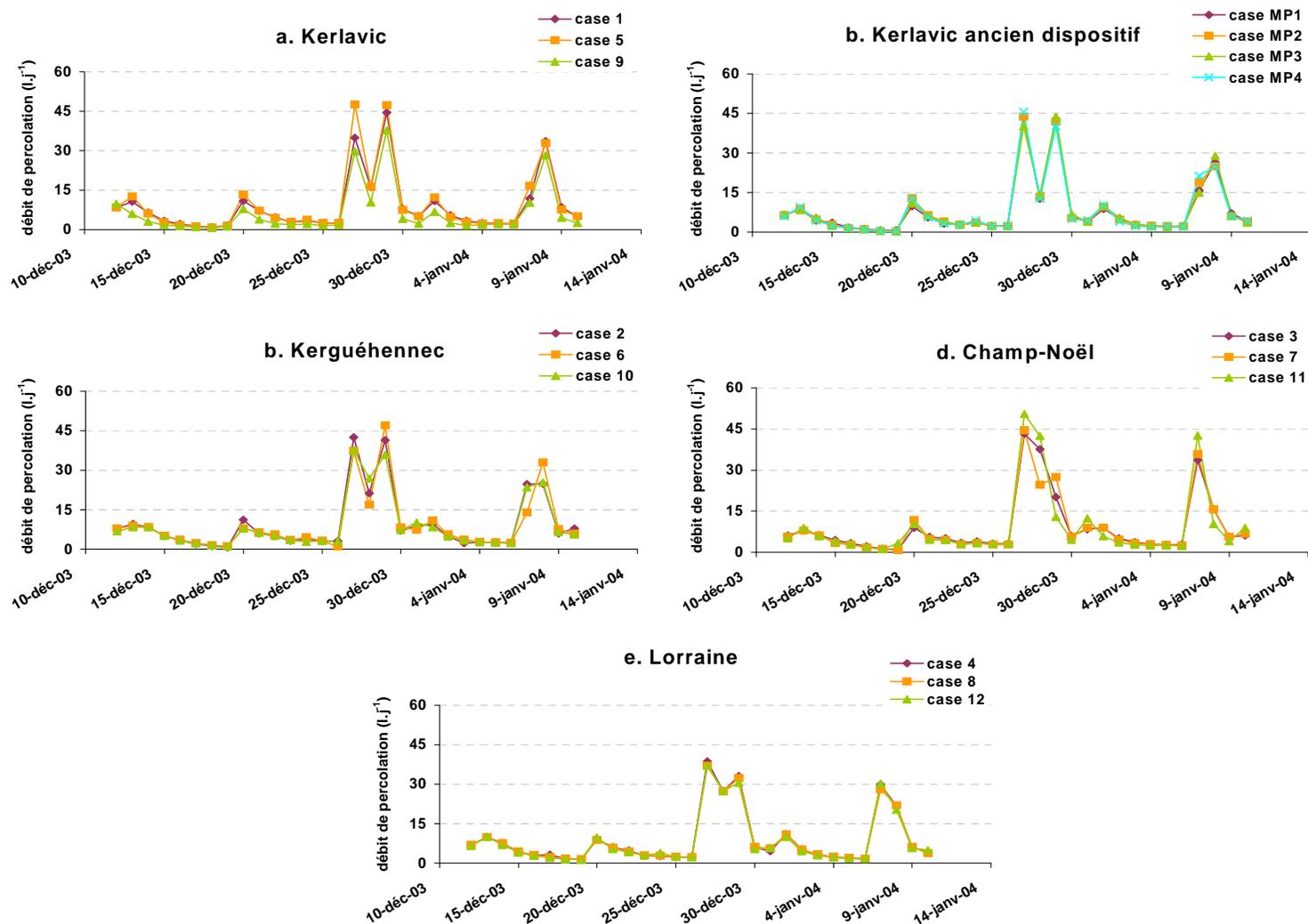
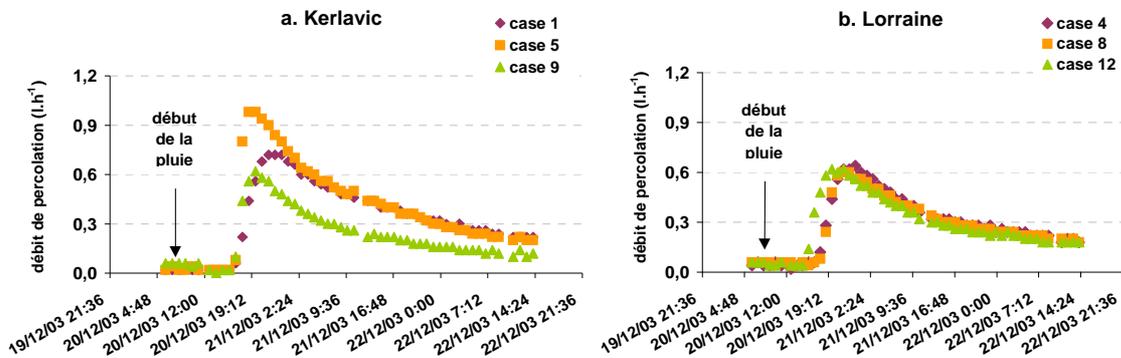


Figure 3.2.5 : Débits journaliers des cases-répétitions des 4 sols du dispositif pour la période allant du 12 décembre au 11 janvier 2003

Les figures 3.2.6 présentent les **débits de percolation horaire** des cases-répétitions respectivement du sol de Kerlavic (fig. 3.2.6a) et du sol de Lorraine (fig. 3.2.6b) en réponse à la pluie efficace du 20 décembre 2003 survenue 8 jours après application (11,6 mm en 8h).



Figures 3.2.6 : Débits de percolation horaire des sols de Kerlavic et de Lorraine suite à la pluie efficace du 20 décembre 2003

La figure 3.2.6a confirme, à l'échelle d'un épisode de percolation, la variabilité de comportement hydrodynamique des trois répétitions du sol de **Kerlavic** préalablement mise en évidence. Ainsi, bien que la percolation ait débuté simultanément pour les 3 cases (13h après le début de la pluie), le délai nécessaire pour atteindre le débit maximum et l'intensité du débit maximum ont été variables. La case 5 a atteint un débit maximum de 0,98 l.h⁻¹, 2h après le début de la percolation, le débit de la case 9 a atteint 0,62 l.h⁻¹ après 4h de percolation et la case 1 a atteint 0,72 l.h⁻¹ après 5h de percolation. La même variabilité a persisté tout au long de la période de suivi.

A l'inverse, la figure 3.2.6b ne met en évidence qu'une légère variabilité entre les répétitions des cases de **sol de Lorraine** imperceptible au niveau de l'analyse des débits journaliers (fig. 3.2.5e). On voit ainsi apparaître un décalage dans le temps au niveau du début de la percolation des trois cases. Un délai de 14h après le début de la pluie a été nécessaire aux cases 4 et 8 pour constater le début de leur écoulement, contre 12h pour la case 12. Le débit maximum est atteint en 6h après le début de la percolation pour la case 4, en 3h pour la case 8 et en 4h pour la case 12. L'intensité du débit maximum est identique (0,62 l.h⁻¹).

3.2.1.2.2 Comparaison des sols

Afin de caractériser et comparer l'hydrodynamique des différents sols du dispositif, nous avons suivi lors de la première campagne d'étude (2002-03), les débits de percolation horaire des lysimètres 5, 6, 7 et 8 représentant respectivement les sols de Kerlavic, de Kerguéhennec, de Champ-Noël et de Lorraine. La figure 3.2.7 détaille la percolation du sol de Kerlavic, successive à la pluie du 1^{er} décembre (5 jours après application) et les tableaux 3.2.2 et 3.2.3 synthétisent la percolation des 4 sols du dispositif en réponse à quatre pluies efficaces survenues pendant le mois successif aux applications.

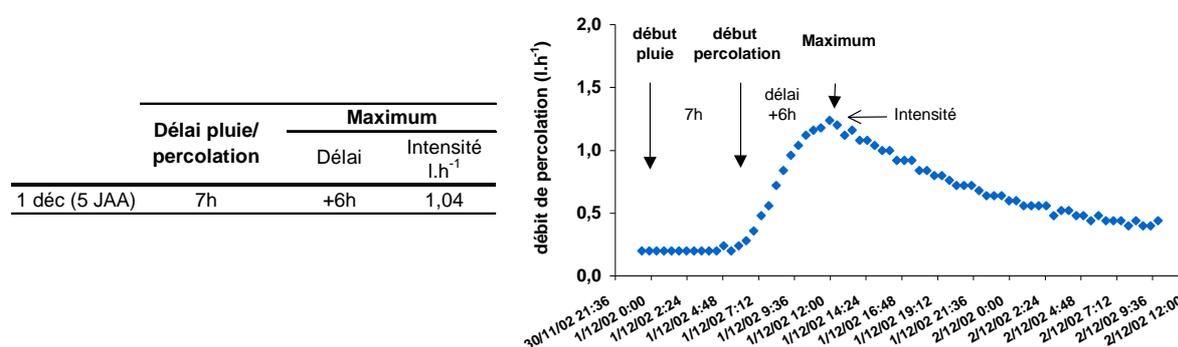


Figure 3.2.7 : Caractérisation de la percolation de la case 5 du sol de Kerlavic en réponse à la pluie du 1^{er} décembre 2002

Tableau 3.2.2 : Caractéristiques de l'écoulement des sols de Kerlavic et de Kerguéhennec en réponse à 4 pluies efficaces (campagne de suivi 2002-03)

Pluies efficaces	Sol de Kerlavic			Sol de Kerguéhennec		
	Délai pluie/ percolation	Maximum		Délai pluie/ percolation	Maximum	
		Délai	Intensité l.h ⁻¹		Délai	Intensité l.h ⁻¹
27 nov (1 JAA)	Absence de percolation			Absence de percolation		
1 déc (5 JAA)	7h	+5,5h	1,04	6,5h	+5h	1,40
14 déc (18 JAA)	18h	+6,5h	0,60	12,5h	+4h	0,64
21 déc (25 JAA)	8,5h	+10h	1,48	4,5h	+3h	7,16

Tableau 3.2.3 : Caractéristiques de l'écoulement des sols de Champ-Noël et de Lorraine en réponse à 4 pluies efficaces (campagne de suivi 2002-03)

Pluies efficaces	Sol de Champ-Noël			Sol de Lorraine		
	Délai pluie/ percolation	Maximum		Délai pluie/ percolation	Maximum	
		Délai	Intensité l.h ⁻¹		Délai	Intensité l.h ⁻¹
27 nov (1 JAA)	2,5h	+2,5h	0,64	4h	+4,5h	0,92
1 déc (5 JAA)	4h	+3,5h	3,12	5h	+3h	3,40
14 déc (18 JAA)	8h	+3,5h	1,82	8h	+0,5h	2,16
21 déc (25 JAA)	3h	+3h	7,76	3h	+2,5h	9,24

Dans un premier temps, les tableaux 3.2.2 et 3.2.3 nous renseignent sur l'état de saturation en eau des différents sols dans le premier mois de suivi de la campagne 2002-03. Ainsi, un délai variable a été observé entre le début des pluies efficaces et le début de percolation des cases, entre les 4 types de sol, tout au long du suivi. Il semblerait par conséquent que l'état de saturation en eau n'ait jamais été présent à l'arrivée d'une pluie quel que soit le type de sol. Par ailleurs, le décalage pluie/percolation de plusieurs heures tend également à indiquer l'absence de chemins préférentiels directs au sein des cases suivies (5, 6, 7 et 8) pendant la campagne considérée, confirmant l'analyse des débits journaliers.

Pour chacun des sols, on observe en revanche une fluctuation du délai pluie/percolation et de l'intensité du débit maximum au cours du temps, révélant une évolution de leur état de saturation. Ainsi, au cours de cette période, les délais plus longs et la faible intensité des débits maximum observés après la pluie du 14 décembre pour les quatre sols indiqueraient un état général des sols faiblement saturé en eau à cette date. Les délais plus courts et la forte intensité des débits maximum observés après la pluie du 21 décembre montreraient, à l'inverse, un état de saturation en eau des sols plus important (à l'exception du sol de Kerlavic) ou un cheminement de l'eau plus rapide, malgré l'absence d'écoulements préférentiels à 1 m de profondeur. Le coefficient de restitution est un bon indicateur de l'état de saturation en eau des sols. Cependant, dans les conditions de l'étude, nous avons été dans l'impossibilité technique de calculer le coefficient de restitution par épisode pluvieux.

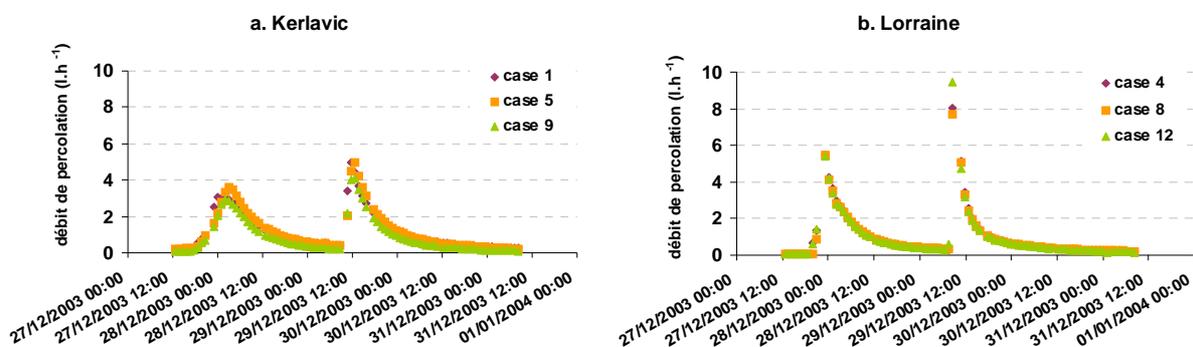
La comparaison des délais pluie/percolation, percolation/maximum et de l'intensité des maxima fait par ailleurs apparaître des différences de comportement hydrodynamique

entre les sols impliquant principalement leur **état de structuration** (répartition porosité grossière/fine).

On distingue d'une part les sols de Kerlavic et de Kerguéhennec qui se sont caractérisés par une absence de percolation après la première pluie efficace (27 novembre 2002) et des délais pluie/percolation longs en début de suivi (jusqu'à la pluie du 14 décembre) : entre 7 et 18h pour le premier, et entre 7 et 12,5h pour le second. Par conséquent, en conditions de sol faiblement saturé en eau, l'eau s'écoulerait lentement au sein de ces deux sols. En revanche, en conditions de sol plus saturé en eau (pluie du 21 décembre), le sol de Kerguéhennec s'est distingué du sol de Kerlavic par une vitesse d'écoulement plus rapide (délai pluie/percolation et délai percolation/maximum) et un maximum d'intensité 4 fois plus important.

D'autre part, on distingue les sols de Champ-Noël et de Lorraine dont les délais pluie/percolation se sont révélés plus courts (≤ 8 h) que pour les sols précédents indiquant une circulation d'eau globalement plus rapide au sein de ces sols, quel que soit leur état de saturation en eau.

Par comparaison, les résultats de débit horaire de la campagne **2003-04** concernant plus spécifiquement l'hydrodynamique des sols de Kerlavic et de Lorraine rendent compte des mêmes comportements. Les figures 3.2.8 illustrent ainsi la dynamique de percolation d'eau respectivement des sols de Kerlavic et de Lorraine (3 répétitions) en réponse à deux évènements pluvieux efficaces : le 27 décembre 2003 (22,8 mm en 9h) et le 29 décembre 2003 (19,8 mm en 6h). Ces résultats font ressortir l'opposition entre la lenteur d'écoulement d'eau dans le sol de Kerlavic et la circulation rapide d'eau au sein du sol lorrain. On souligne cependant que le phénomène n'est pas toujours vrai (fig. 3.2.6).



Figures 3.2.8 : Débits de percolation des sols de Kerlavic et de Lorraine suite aux pluies efficaces des 27 et 29 décembre 2003

3.2.1.3 Synthèse

L'analyse des débits journaliers n'a fait apparaître que de légères différences de rythme d'écoulement d'eau entre les cases d'un même sol. Ainsi, certaines cases de sol de Kerguéhennec (cases 2 et 6), de Lorraine (case 4) et de Champ-Noël (case 11) se sont distinguées des autres répétitions par leur vitesse de percolation légèrement supérieure, au cours des deux campagnes de suivi, laissant supposer une porosité grossière un peu plus présente. D'autre part, l'analyse des débits de percolation horaire des 4 quatre sols à l'échelle de plusieurs épisodes de percolation a permis de caractériser le comportement hydrodynamique des différents sols.

Ainsi, pour le sol de **Kerlavic** (sablo-limoneux organique), les délais pluie/percolation/débit de pointe ont révélé une circulation d'eau lente et peu réactive à l'intensité des précipitations. Un tel comportement serait la conséquence d'une structure dominée par des pores de diamètre fin à moyen (Cox *et al.*, 1994) complexifiant le cheminement de l'eau et en ralentissant la circulation. Ceci est confirmé par la capacité de rétention en eau de l'horizon supérieur du sol de Kerlavic (tableau 2.1.2) qui est supérieure à celle des autres sols et vraisemblablement induite par la matière organique humifiée qui le compose. Deux types de réponse ont été observées en fonction de l'état de saturation de ce sol au moment de l'arrivée d'une pluie efficace. Quand le sol est peu saturé en eau (situation initiale), l'eau se déplace lentement au sein de la matrice de sol en raison de la forte capacité de rétention en eau. Puis, à mesure de la saturation en eau du sol, l'ensemble de la porosité (macro-, méso- et micro-porosité) devient "connectée". Mais la vitesse de circulation de l'eau jusqu'en bas des cases restant lente, l'écoulement se prolonge. Cela se traduit par des pics de débits de percolation plus aplatis que pour les autres sols (figures 3.2.8).

Les sols de **Champ-Noël** (limon sableux) et de **Lorraine** (limono-argileux) ont montré, inversement, une plus grande réactivité entre les écoulements d'eau et le niveau des précipitations révélés par des débits pluie/percolation courts et des débits de pointe maximum intenses, quel que soit leur état de saturation en eau. Un tel comportement tend à indiquer la part plus grande de pores grossiers (macro- et méso-pores) au sein de la structure de ces deux sols par rapport au sol de Kerlavic, permettant une progression plus rapide de l'eau.

Enfin, le sol de **Kerguéhennec** (sablo-limoneux) a révélé un comportement hydrodynamique intermédiaire entre le sol de Kerlavic et les sols de Champ-Noël et lorrain. Il

s'est caractérisé par une dynamique d'écoulement variable en fonction de son état de saturation en eau. Ainsi, à l'état peu saturé en eau, l'eau circulerait au sein de ce sol par voie matricielle lente supposant une porosité fine (en surface). Calvet (2003b) explique également ce phénomène par le fait qu'en dessous d'une certaine teneur en eau, les connexions efficaces entre les pores des sols à dominante sableuse seraient faibles. En revanche, à mesure de la saturation en eau de ce sol et de la connexion de l'ensemble de la porosité, sa conductivité hydraulique augmenterait jusqu'à égaler celle des sols de Champ-Noël et de Lorraine.

Afin de caractériser différemment le comportement hydrodynamique des 4 sols et des répétitions de sol, nous avons suivi le transfert d'un ion traceur (bromure) dans les eaux de percolation.

3.2.2 Suivi du transfert de bromure

Le bromure a été utilisé dans cette étude en sa qualité de traceur pour suivre le mouvement de l'eau dans le sol. Du fait de sa particularité de non interaction avec le sol, il est transféré exclusivement par la circulation d'eau mobile/immobile.

3.2.2.1 Exportations totales

Les exportations totales de bromure sont représentées dans le tableau 3.2.4 pour les deux campagnes de suivi.

Tableau 3.2.4 : Exportations totales de bromure des quatre sols du dispositif (3 répétitions) en % de la dose appliquée

	Campagne 2002-03		Campagne 2003-04	
	Moyenne (%)	C.V (%)	Moyenne (%)	C.V (%)
Kerlavic	73,5 a	3,9	82,4 a	15,0
Kerlavic/cases stabilisées	n.d	n.d	53,5 b	23,1
Kerguéhennec	26,6 c	11,9	23,6 c	20,9
Champ-Noël	41,5 b	5,7	35,3 c	27,6
Lorraine	74,9 a	19,1	76,0 ab	17,5

C.V : coefficient de variation

n.d : non déterminé

Les lettres **a**, **b**, **c** sont relatives au test de Newman-Keuls, des lettres différentes indiquent des différences significatives au seuil de 5%.

Les coefficients de variation des quantités de traceur exportées (tableau 3.2.4) tendent à indiquer une faible variabilité entre les cases de même sol. On note cependant que

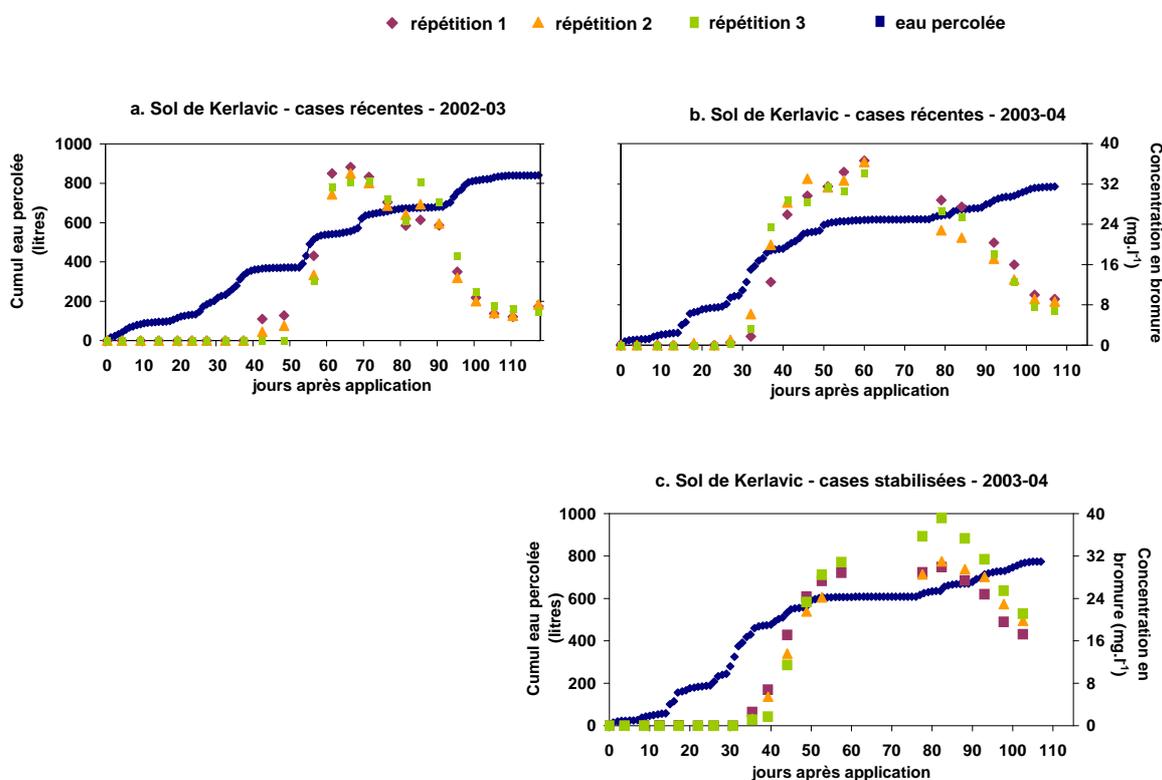
la variabilité inter-répétitions a été plus importante lors de la seconde campagne de suivi, à l'exception du sol lorrain.

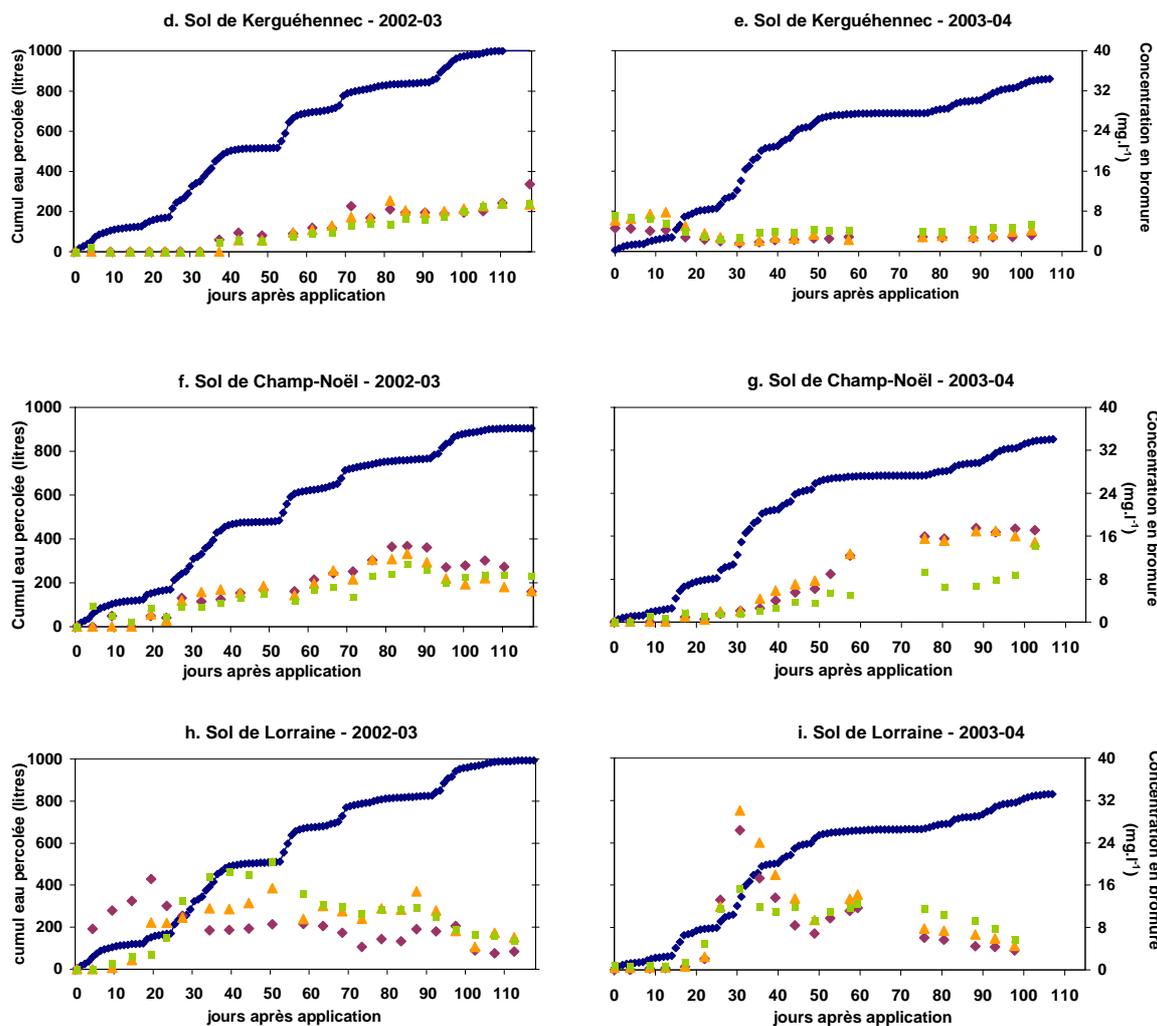
Par ailleurs, l'analyse statistique des résultats d'exportation de bromure par campagne de suivi (tableau 3.2.4) a fait apparaître des différences significatives entre les sols se vérifiant d'une campagne d'étude à la suivante. Ainsi, les sols ayant restitué le plus de bromure au cours des deux périodes de suivi sont les sols de Kerlavic (cases récentes et stabilisées) et de Lorraine. Quant au sol ayant restitué le moins de bromure, il s'agit du sol de Kerguéhennec, à l'échelle des deux campagnes. Par ailleurs, les quantités de bromure exportées par sol d'une campagne à l'autre se sont avérées statistiquement identiques ($p=0,05$).

Parmi les hypothèses permettant d'expliquer la variabilité inter-sol voire inter-répétitions, figurent d'une part la différence de comportement hydrodynamique des sols et des répétitions de même sol, et d'autre part le phénomène de dispersion hydrodynamique du traceur.

3.2.2.2 Dynamique de sortie de bromure

Les figures 3.2.9 décrivent la dynamique de sortie de bromure des différents sols en fonction de l'écoulement cumulé d'eau moyen (3 répétitions), au cours des deux périodes d'étude.





Figures 3.2.9 : Evolution des teneurs en bromure dans les percolats des cases de sols et des quantités cumulées moyennes de percolats, au cours des deux périodes de suivi

3.2.2.2.1 Comparaison des répétitions par sol

Les courbes de sortie de bromure des cases du sol de **Kerlavec**/cases récentes (fig. 3.2.9 a et b) ont suivi la même évolution au cours du temps (deux campagnes de suivi) indiquant une homogénéité de circulation de l'eau et du traceur au sein des trois répétitions. Ces résultats confortent ceux de l'analyse précédente des débits de percolation. La même homogénéité de circulation a été révélée par les résultats des cases de sol de Kerlavec stabilisées en 2003-04 (fig. 3.2.9 c).

Dans le cas du sol de **Kerguéhennec** la dynamique de sortie de bromure des trois répétitions au cours des 2 campagnes de suivi (fig. 3.2.9 d et e) fait apparaître globalement une homogénéité dans la progression du traceur au sein du sol, et par conséquent une

homogénéité de comportement hydrodynamique. Toutefois, la case 10 (répétition 3) s'est distinguée ponctuellement des autres répétitions au début de la campagne 2002-03, bien que les résultats de débit ne l'aient pas révélé. Le traceur a ainsi été détecté prématurément dans les premiers percolats de cette case (0-5 jours après application) à hauteur de $0,9 \text{ mg.l}^{-1}$, coïncidant avec deux pluies efficaces survenues respectivement 1 et 5 jours après application. Cette arrivée rapide du traceur en bas de la case aurait été permise par des chemins préférentiels (macropores) présents au sein de la case en début de suivi. Néanmoins, cette légère différence n'est plus perceptible dans les quantités totales percolées. Par ailleurs, d'après les résultats de 2003-04, cette macroporosité ne se serait pas maintenue d'une campagne de suivi à l'autre.

L'évolution des teneurs en bromure des cases de sol de **Champ-Noël** (fig. 3.2.9 f et g) au cours des 2 campagnes de suivi a confirmé la variabilité de comportement hydrodynamique précédemment mise en évidence entre les répétitions. Ainsi, en 2002-03, la case 11 (répétition 3) s'est démarquée des deux autres répétitions par une première détection de bromure ($3,8 \text{ mg.l}^{-1}$) dans les percolats rapidement après application. Une telle rapidité suggère la présence de voies d'écoulement préférentiel (macropores connectés). Dans la suite de la campagne, les écoulements dans les 3 cases semblent comparables. La case 11 s'est à nouveau distinguée lors de la campagne 2003-04.

Concernant le **sol lorrain** (fig. 3.2.9 h et i), le rythme des exportations de bromure a également confirmé les résultats de débits faisant apparaître une variabilité entre les trois répétitions lors de la première campagne de suivi, distinguant plus particulièrement la case 4 (répétition 1) des deux autres lysimètres. En 2002-03, les exportations de bromure de cette case ont débuté dès les premières percolations à hauteur de $7,7 \text{ mg.l}^{-1}$ indiquant une circulation préférentielle du traceur et de l'eau vraisemblablement *via* des fentes observées en surface au début du suivi. En revanche, en 2003-04, les trois répétitions ont suivi la même dynamique révélant une homogénéité de comportement hydrodynamique et la disparition des chemins préférentiels de la case 4 observés en 2002-03.

3.2.2.3 Comparaison des sols- Synthèse de leur comportement hydrodynamique

Les figures 3.2.9 nous permettent de compléter les caractéristiques hydrodynamiques des différents sols représentés dans le dispositif. Dans cette discussion, nous ne tiendrons pas compte du comportement initial de transfert de bromure des cases 10, 11 et 4 observés en 2002-03, vraisemblablement entraîné par la présence de chemins préférentiels.

Les courbes de sortie de bromure du sol de **Kerlavic**, quel que soit le type de cases (récentes ou stabilisées, fig. 3.2.9 a,b,c), s'apparentent à celle d'un déplacement du soluté par "effet piston" indiquant une faible dispersion hydrodynamique du bromure au sein de ce sol, malgré sa forte proportion de porosité fine. Ceci a été confirmé par la forte restitution de traceur à l'issue des 2 périodes de suivi (78 % en moyenne pour les 2 campagnes). Par ailleurs, la sortie tardive du traceur a permis de confirmer la lenteur de circulation de la lame d'eau au sein de ce sol, préalablement observée lors de l'analyse des débits. Ainsi, 30 à 45 jours après application ont été nécessaires au traceur pour atteindre le bas des cases de sol de Kerlavic quel que soit le type de cases (récentes/stabilisées) et l'année de suivi. Dans une précédente étude, Cherrier et Perrin-Ganier (2000) avaient observé le même comportement.

Les courbes de sortie de bromure du sol de **Kerguéhennec** n'ont pas montré la même allure au cours des 2 campagnes de suivi (fig. 3.2.9 d et e). En 2002-03, la sortie tardive du traceur (42 JAA à l'exception de la case 10) ainsi que la lente augmentation des concentrations ont révélé une circulation matricielle d'eau et de soluté au sein de ce sol confirmant ainsi l'analyse des débits. Par ailleurs, le faible niveau des concentrations et des exportations de traceur (26,6% en fin de la première campagne de suivi) ont mis en évidence une forte dispersion hydrodynamique du bromure au sein de ce sol. En 2003-04, le bromure a été détecté dès les premiers percolats jusqu'à la fin du suivi à des concentrations faibles comprises entre 2 et 8 mg.l⁻¹ et aucun pic maximum de concentration n'est apparu. Le bromure détecté pourrait par conséquent provenir en partie de résidus du traitement de 2002. Un tel comportement serait lié aux propriétés texturales de ce sol riche en limons, et à la dominance de pores fins dans les horizons supérieurs. Ceux-ci favoriseraient les échanges de bromure entre l'eau mobile et l'eau immobile matricielle.

La progression de sortie de bromure observée pour les cases de sol de **Champ-Noël** au cours des 2 campagnes d'étude (fig. 3.2.9 f et g) indique une circulation matricielle du traceur (à l'exception de la case 11). La première détection de bromure (19 JAA pour les 2 campagnes de suivi) est intervenue plus rapidement que dans le cas des sols précédents, confirmant l'existence de pores grossiers (mésopores et macropores) mise en avant à l'analyse des vitesses de circulation d'eau. Par ailleurs, le faible niveau d'exportation du traceur (38,4% en moyenne des 2 campagnes) témoigne, comme pour le sol de Kerguéhennec, d'un effet de dispersion hydrodynamique du traceur au sein de ce sol fortement limoneux. Au total dans ce sol, se superposent les effets de la texture limoneuse qui favorise la circulation

matricielle et ceux de la présence de méso- et macro-pores qui conduisent temporairement à une circulation préférentielle.

Enfin, concernant les cases de sol **lorrain** de texture argilo-limoneuse, (fig. 3.2.9 h et i), le suivi du lessivage de bromure a permis de révéler une progression du bromure également par flux matriciel à l'exception de la case 4 en début de la campagne de suivi 2002-03. Ces résultats confirment ceux de Novak (1999) observés en parcelle drainée de même sol. La détection rapide du bromure dans les percolats (9 à 18 JAA selon la campagne de suivi) ainsi que l'augmentation rapide des concentrations de bromure confirmeraient l'existence de macropores, entraînant ainsi une vitesse de circulation d'eau et de solutés plus rapide. Ceci confirme les résultats d'analyse de débit. Ceci conduit à une forte restitution de traceur en fin de suivi (75,4% en moyenne pour les 2 campagnes). Puis, en fonction de l'état d'humidité du sol et du gonflement des argiles, les macropores se réduisent et on observe un relargage de bromure plus étalé dans le temps et des concentrations plus faibles évoquant un phénomène de dispersion hydrodynamique.

Conclusion

L'analyse des données de débit de percolation et de sortie de bromure nous a permis de caractériser en partie le comportement hydrodynamique des quatre sols, de même que la structuration de ces sols (répartition porosité grossière/fine) ainsi que leur aptitude à disperser un soluté tel que le bromure. De plus, parmi les cases de même sol, nous avons identifié une certaine variabilité résultant d'une circulation préférentielle d'eau et de bromure généralement limitée dans le temps, qui pourrait traduire une certaine stabilisation en cours.

3.3 Transfert des pesticides

Parmi les deux produits phytosanitaires (isoproturon et diflufenicanil) appliqués à la surface des cases lysimétriques à l'occasion des deux campagnes de suivi, **seul l'isoproturon a été retrouvé dans les eaux de percolation.**

3.3.1 Exportations totales d'isoproturon

Les exportations d'isoproturon ont été suivies dans les eaux de percolation des 4 sols du dispositif le plus récent. Le tableau 3.3.1 détaille les masses totales moyenne d'isoproturon exportées par sol au cours des deux campagnes de suivi. Ces quantités sont déterminées à partir des concentrations dosées dans les échantillons de percolats moyens et des volumes percolés.

Tableau 3.3.1 : Exportations totales d'isoproturon (IPU) des 4 sols du dispositif (3 répétitions) après application d'une dose équivalente à 1250 g.ha⁻¹ (soit 250,25 mg par case)

	Campagne 2002-03		Campagne 2003-04	
	Quantité d'IPU (mg.m ⁻²)		Quantité d'IPU (mg.m ⁻²)	
	Moyenne	C.V (%)	Moyenne	C.V (%)
Kerlavic	0,01*	173,2	0 b	0
Kerguéhennec	0,08*	126,5	0,05 b	80,4
Champ-Noël	0,65*	99,3	0,51 a	52,1
Lorraine	2,49*	99,1	0,27 ab	73,7

C.V : coefficient de variation

Les lettres **a**, **b**, **c** sont relatives au test de Newman-Keuls, des lettres différentes indiquent des différences significatives au seuil de 5%.

* : test statistique de comparaison de moyenne impossible à réaliser du fait de la grande variabilité inter-sol.

On note qu'aucune trace d'isoproturon n'a été détectée au-dessus des limites de détection dans les eaux des cases de sol de Kerlavic pendant la campagne de suivi 2003-04.

3.3.1.1 Comparaison des répétitions par sol

Le tableau 3.3.1 fait apparaître une importante variabilité entre les répétitions de sol, pour les 4 types de sol du dispositif, et les deux campagnes d'étude. Ainsi, en 2002-03, le coefficient de variation du sol de Kerlavic a atteint 173,2% s'expliquant par une détection d'isoproturon, dans les percolats d'une seule répétition sur 3. La plus faible variabilité a été observée pour les sols de Lorraine et de Champ-Noël dont les coefficients de variation s'élèvent respectivement à 99,1 et 99,3%. On note qu'une baisse des coefficients de variation a été observée par sol d'une campagne d'étude à la suivante.

D'après la faible variabilité observée précédemment au niveau des bilans hydriques par type de sol, les différences de sorties d'isoproturon sont liées aux concentrations et non aux volumes percolés.

Enfin, par comparaison, on constate que la variabilité entre les cases de même sol concernant les exportations d'isoproturon (tableau 3.3.1) s'avère significativement supérieure à celle observée au niveau des exportations de bromure (tableau 3.2.3).

3.3.1.2 Comparaison des sols

La comparaison des quantités cumulées d'isoproturon exportées dans les percolats met en évidence une variabilité entre les quatre types de sol (tableau 3.3.1).

Sur la base des résultats de la campagne 2002-03, bien qu'aucune analyse statistique n'ait pu être menée du fait de la forte variabilité inter-répétitions, on a pu effectuer un classement des sols par cumul d'exportations moyennes d'isoproturon décroissant. Les pertes d'isoproturon ont été les plus importantes pour le sol lorrain (2,49 mg.m⁻² soit 2% de la dose appliquée) suivi respectivement des sols de Champ-Noël (0,65 mg.m⁻² soit 0,52% de la dose appliquée), de Kerguéhennec (0,08 mg.m⁻² soit 0,06% de la dose appliquée) et de Kerlavic (0,01 mg.m⁻² soit 0,01% de la dose appliquée).

Par ailleurs, les résultats d'exportation de la campagne 2003-04 ont fait apparaître des différences significatives entre les sols. Ainsi, le sol de Champ-Noël s'est distingué des sols de Kerguéhennec et de Kerlavic par le niveau supérieur de ses pertes en isoproturon (0,51 mg.m⁻² soit 0,41% de la dose appliquée). Quant au sol lorrain, le niveau de ses exportations est apparu intermédiaire suite à une baisse significative de ses exportations d'isoproturon, de la première campagne de suivi à la suivante.

Par comparaison, les résultats d'exportation de bromure n'avaient pas donné le même classement, les sols ayant restitué le plus de traceur étant les sols de Kerlavic et de Lorraine. Ceci tend à mettre en avant la différence de circulation du soluté traceur et du pesticide dotés chacun de caractéristiques physico-chimiques opposées.

Conclusion

L'analyse des quantités d'isoproturon exportées a mis en évidence de fortes variations inter-répétitions et inter-sols. Afin de mieux comprendre ces variations, nous allons analyser la dynamique de sortie de l'isoproturon.

3.3.2 Dynamique de sortie de l'isoproturon

En vue d'analyser la dynamique de sortie d'isoproturon des différents sols, nous avons reporté sur les figures 3.3.1 à 3.3.4 les profils de concentration d'isoproturon et de bromure par sol en fonction du cumul moyen d'eau percolée pour les deux campagnes de suivi (période de 60 jours après application).

3.3.2.1 Comparaison des répétitions par sol

D'une manière générale, on observe une forte variabilité au niveau de l'évolution des concentrations entre les cases de même sol, au cours des deux campagnes de suivi. Or, d'après les résultats précédents concernant les percolats et les bromures, nous n'avons montré qu'une faible variabilité principalement liée à des différences de structuration du sol au sein des cases (répartition macro-, méso- et micro- porosité). Il est possible que la

réactivité de l'isoproturon avec le sol amplifie cette variabilité ou que les concentrations soient influencées par des variables qui n'ont pas d'effet sur l'hydrodynamique.

Au vu des résultats des deux campagnes de suivi, aucun résidu d'isoproturon n'a été décelé au-dessus des limites de détection dans les percolats des cases 1 et 5 de sol de Kerlavic, tout comme Cherrier *et al.* (2000) l'avaient précédemment observé à l'issue d'une période de 175 jours. En revanche, un pic d'isoproturon de faible intensité ($0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$) a été détecté dans les percolats de la case 9 (fig. 3.3.1) en 2002-03, à la suite de précipitations efficaces ayant généré 52,4 litres de percolats. La détection de ce pic unique pourrait ainsi témoigner d'un entraînement préférentiel *via* des macropores formés ponctuellement au sein de la case 9 (galerie de lombric) et sollicités au moment des fortes pluies. Aucun lien n'a pu être établi entre les premières détections de pesticide et de bromure, survenues respectivement 24-27 et 49-56 jours après application. En 2003-04, aucune trace d'isoproturon n'a été détectée en sortie de la case 9.

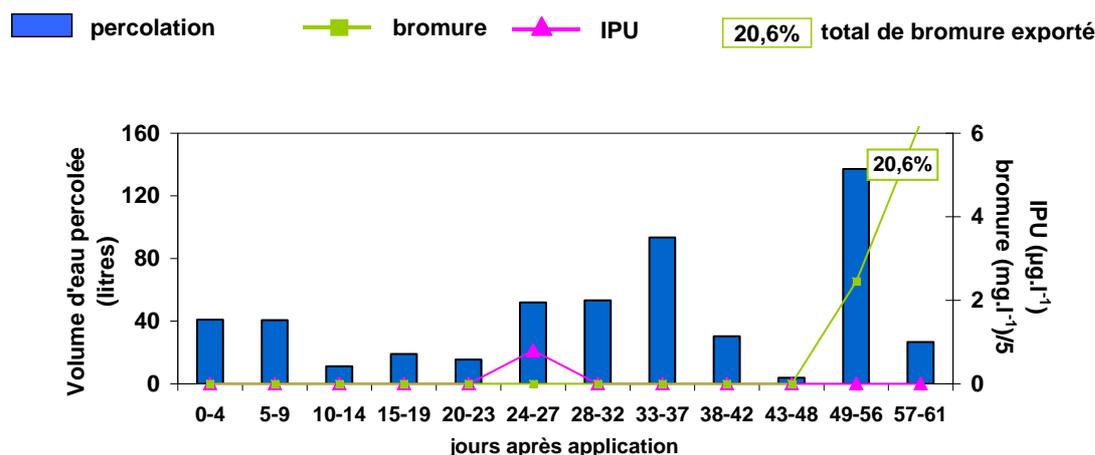
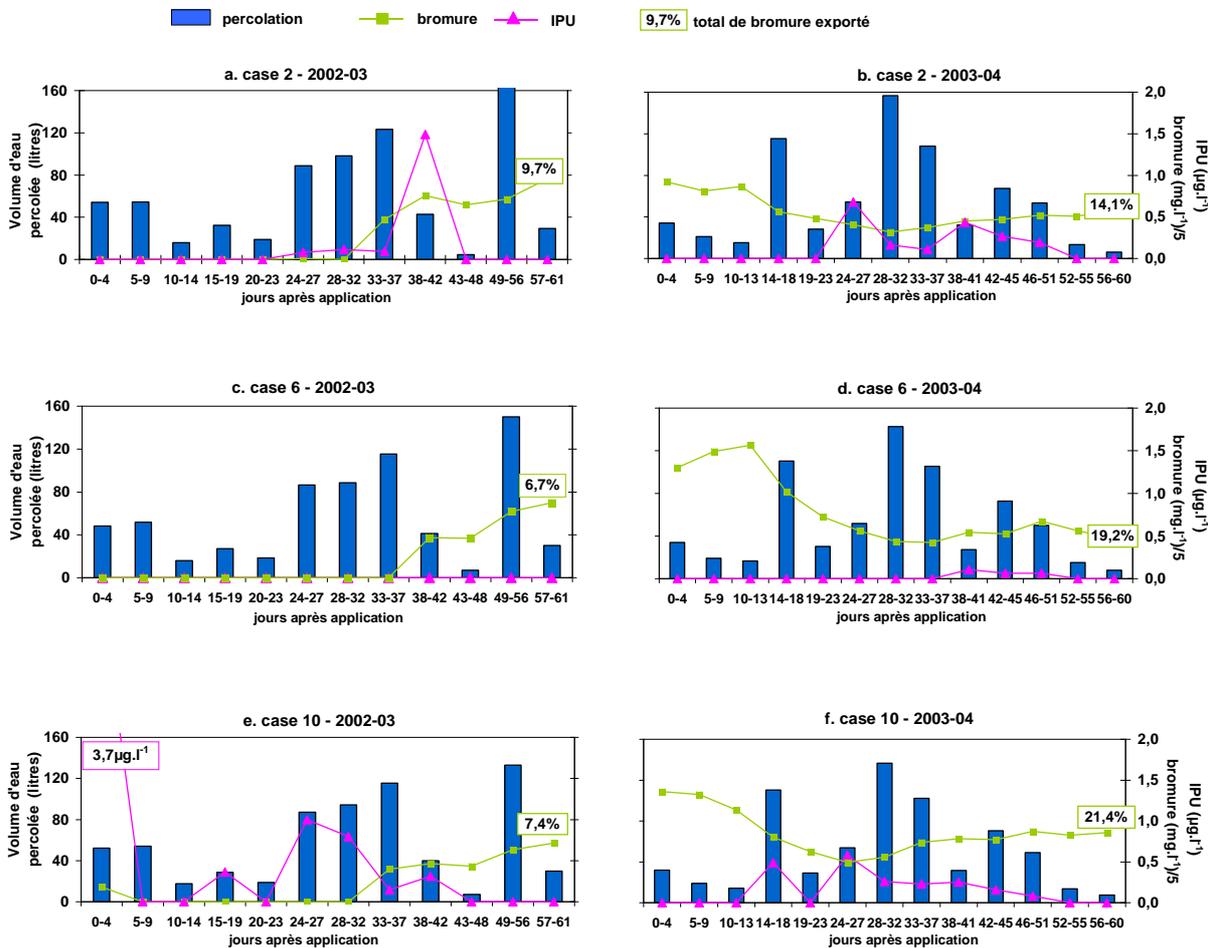


Figure 3.3.1 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation de la case 9 de sol de Kerlavic (campagne 2002-03)

Les figures 3.3.2 présentent les exportations d'isoproturon au cours du temps dans les eaux des 3 cases de sol de **Kerguéhennec**, au cours des deux campagnes de suivi. La comparaison des sorties d'isoproturon des 3 répétitions de sol en 2002-03, à l'inverse des sorties de bromure, fait apparaître une grande variabilité de réponse. Aucun résidu d'isoproturon n'a été détecté (au-dessus des limites de détection) dans les percolats de la case 6 (fig. 3.3.2 c) à l'inverse des cases 2 (fig. 3.3.2 a) et 10 (fig. 3.3.2 e). L'allure des courbes des cases 2 et 10 indique une forte variabilité du transfert d'isoproturon entre ces deux répétitions. En 2003-04, le pesticide a été détecté dans les percolats des trois cases

(fig. 3.3.2 b,d,f) et l'allure des courbes de sortie d'isoproturon des cases 2 et 10 est plus semblable. Aucun lien n'a pu être établi entre la progression de bromure et d'isoproturon en 2003-04.



Figures 3.3.2 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des cases 2, 6, 10 (sol de Kerguéhennec) au cours des deux campagnes de suivi

Les résultats de la case 2 (fig. 3.3.2 a et b) ont aussi montré une similitude de comportement de transfert d'isoproturon au cours des deux années de suivi. Ainsi, les exportations ont débuté tardivement (après 24 jours de percolation) indiquant une circulation lente du produit au sein de la matrice fine comme cela a été montré pour le bromure. Ceci est accentué par un état initial de faible saturation en eau du sol. A mesure de la saturation du sol en eau par les pluies intenses survenues 24 à 37 JAA, les exportations d'isoproturon sont devenues plus régulières peut-être du fait d'une meilleure connexion des pores et d'une circulation d'eau plus rapide. L'intensité des pics de concentration maximum a varié de 1,5 à 0,7 µg.l⁻¹ respectivement en 2002-03 et 2003-04.

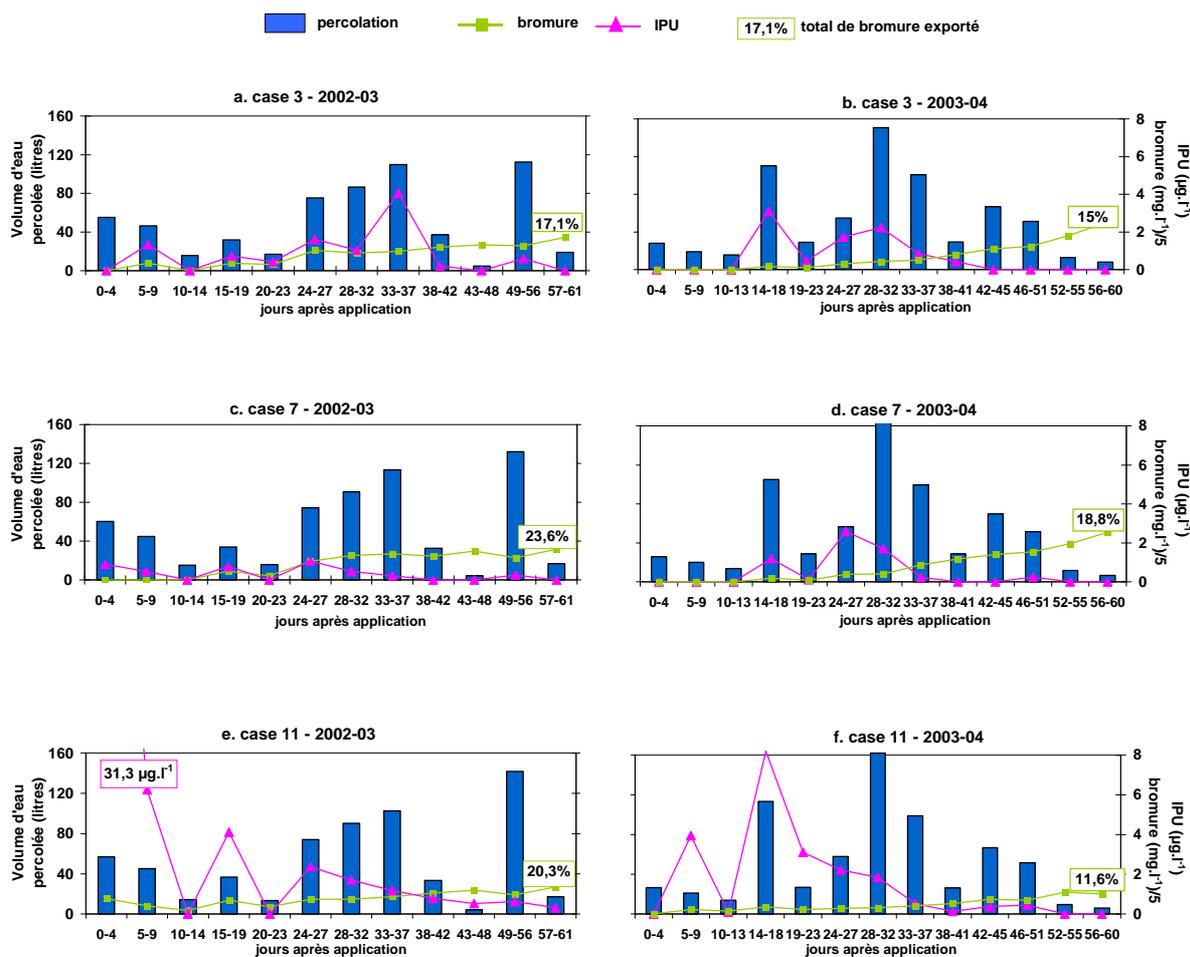
Les résultats de sortie d'isoproturon réduite à nulle au sein de la case 6 à l'échelle des deux périodes de suivi (fig. 3.3.2 c et d) ont montré une faible disponibilité du produit au transfert en comparaison des deux autres cases. Cette case n'ayant pas révélé de comportement hydrodynamique distinct des autres répétitions, il semble que d'autres processus tels que l'adsorption, la dégradation ou la dispersion soient intervenus pour diminuer les quantités de produit disponible au transfert.

En 2002-03, la case 10 s'est illustrée par une arrivée rapide du pesticide et du bromure (0-4 JAA) (fig. 3.3.2 e) en bas de la case entraînée par les pluies efficaces successives au traitement (tableau 3.1.1) *via* des chemins préférentiels (macropores). Pour le reste de la période de suivi, l'isoproturon est sorti sous forme de pics, influencé par le rythme des précipitations. En 2003-04, l'isoproturon a été détecté pour la 1^{ère} fois plus tard (14-18 JAA)(fig. 3.3.2 f). De plus, les pics de concentration ont été de plus faible intensité révélant davantage d'échanges du produit avec la phase solide et/ou l'eau immobile et une absence de voies de circulation préférentielle en début de campagne contrairement à 2002-03. Ceci n'est pas contradictoire avec la dynamique de sortie du bromure.

Les résultats de transfert d'isoproturon au sein des trois cases de sol de Kerguéhennec indiquent une baisse des concentrations à partir du 42^e jour après application. Ceci s'expliquerait par un effet de baisse de disponibilité suite à une rétention accrue du produit (formation de résidus non extractibles) et/ou à sa minéralisation (dégradation). Les exportations d'isoproturon se sont arrêtées pour les trois cases respectivement 43-48 JAA et 52-55 JAA en 2002-03 et 2003-04.

Les figures 3.3.3 présentent les profils de concentration d'isoproturon des percolats des cases de sol de **Champ-Noël** des deux campagnes de suivi.

En 2002-03, l'apparition du premier pic d'isoproturon au-dessus des limites de détection (5-9 JAA pour la case 3 et 0-4 JAA pour les cases 7 et 11) a été plus rapide que pour le sol de Kerguéhennec et simultanée au premier pic de bromure (fig. 3.3.3 a,c,e). Ces résultats soulignent l'influence sur le transfert du pesticide vers le bas des cases d'une part, des précipitations post-traitement (tableau 3.3.1) et d'autre part, de la présence de pores grossiers permettant un écoulement plus rapide de l'eau. Les exportations de pesticide ont continué à se réaliser en fonction du rythme de percolation jusqu'à 37 JAA pour la case 3 et 27 JAA pour les cases 7 et 11. Puis on a observé une baisse des concentrations indépendamment des précipitations.



Figures 3.3.3 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des casés 3, 7 et 11 (sol de Champ-Noël) au cours des deux campagnes de suivi

En 2003-04, la première détection de pesticide dans les percolats des casés 3 et 7 (fig. 3.3.3 b et d), est intervenue plus tardivement qu'en 2002-03 (14-18 JAA) mais toujours plus précocement que dans le sol de Kerguéhennec. Ceci serait la conséquence des précipitations rares et peu intenses ayant fait suite au traitement (tableau 3.1.1). Ainsi, le produit se serait dispersé au sein de la matrice. On note une simultanéité entre les premières sorties d'isoproturon et de bromure qui ne semble pas être influencé par un arrière-effet du traitement de 2002-03. Les sorties d'isoproturon de ces trois casés sont apparues jusqu'à 24-27 JAA en étroite relation avec le niveau de percolation.

Pour les deux campagnes de suivi, au-delà de 25-30 JAA, les concentrations des percolats ont baissé indépendamment des volumes percolés. La concordance entre la date de début de cette baisse et le temps de demi-vie de l'isoproturon (12-33 jours (Agritox, 2004)) tend à indiquer que cette baisse de concentration serait liée à des phénomènes de dégradation du produit réduisant le pool de pesticide mobile. On peut imaginer également que le pesticide

se soit dispersé au sein du sol de la même façon que le bromure dont la restitution est inférieure à 25%, 60 jours après application.

Concernant la case 11, en 2002-03 et 2003-04 (fig. 3.3.3 e et f), la détection rapide, l'intensité des pics et la simultanéité avec le bromure suggèrent que l'isoproturon aurait en partie été transféré au sein de cette case par écoulement préférentiel *via* des macropores connectés et persistants au cours du temps. Ceci confirme les résultats de bromure. Cette macroporosité aurait ainsi influencé le transfert du pesticide jusqu'à 27 JAA en 2002-03 et 23 JAA en 2003-04. Ces voies d'écoulement préférentiel invisibles en surface d'après les résultats d'observation (annexe 3, photo 3.3.1) pourraient exister plus profondément et s'expliquer par l'instabilité structurale de l'horizon 25-50 cm mise en avant au chapitre 2.1.2.3.

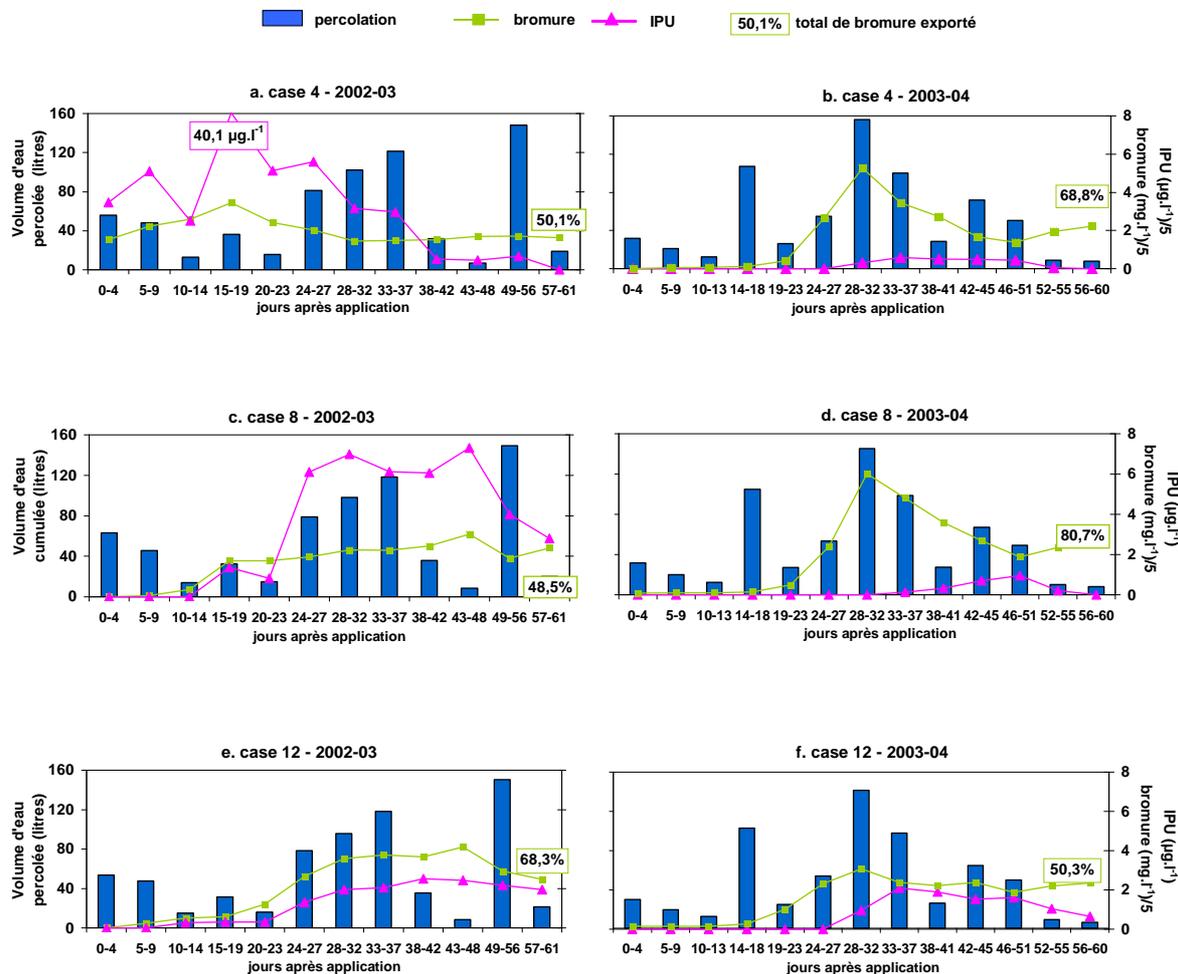


Photo 3.3.1 : Etat de surface de la case 11 (sol de Champ-Noël) - 22 décembre 2003

Les figures 3.3.4 présentent l'évolution des exportations d'isoproturon au cours du temps dans les eaux des cases de sol de **Lorraine**, au cours des deux campagnes de suivi. La comparaison des sorties d'isoproturon des trois répétitions laisse apparaître une dynamique de transfert d'isoproturon globalement comparable pour les deux années de suivi (figures 3.3.4).

En 2002-03, les cases 8 et 12 (fig. 3.3.4 c et e) ont présenté une dynamique de sortie du pesticide proche, caractérisée par un premier pic de pesticide 10 à 19 jours après traitement, suivi de percolats successifs de concentration croissante jusqu'à 48 JAA. Globalement, le niveau des concentrations de la case 8 est apparu plus élevé que celui de la case 12. On observe un parallélisme avec la courbe de concentration du bromure. Malgré une baisse de disponibilité au transfert à partir de 48 JAA, l'isoproturon a été détecté jusqu'à la fin du suivi suggérant une forte dispersion du produit au sein de la matrice (comme pour le bromure). Les exportations d'isoproturon de la case 4, en 2002-03, (fig. 3.3.4 a), ont quant à elles débuté dès les premiers percolats par flux préférentiel comme indiqué par la circulation de

bromure (fentes de retrait). Au-delà de 19 JAA, on a assisté comme dans les autres répétitions à une baisse de disponibilité du produit au transfert. Sur l'ensemble du suivi, l'intensité des concentrations des percolats de la case 4 a été significativement plus élevée que pour les cases 8 et 12 : le maximum a culminé à $40,1 \mu\text{g.l}^{-1}$.



Figures 3.3.4 : Evolution des teneurs en isotoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des cases 4, 8 et 12 (sol de Lorraine)

En 2003-04, on observe la même dynamique de transfert d'isoproturon au sein des trois cases (fig. 3.3.4 b,d,f), les fentes de retrait de la case 4 s'étant colmatées. Toutefois, les premières détections ont été enregistrées plus tardivement, vraisemblablement à cause du plus faible niveau des précipitations post-application. En outre, le niveau des concentrations est globalement inférieur à celui de 2002-03 surtout pour la case 8. Le temps de résidence plus long du pesticide dans la matrice aurait ainsi entraîné une baisse de sa disponibilité au transfert en favorisant sa dissipation (par dispersion et dégradation).

Enfin, alors que l'isoproturon avait suivi le même rythme de sortie que le bromure (du début à la fin) dans les trois répétitions de sol lorrain en 2002-03 (fig. 3.3.4 a,c,e), les résultats de 2003-04 (fig. 3.3.4 b,d,f) indiquent un retard de sortie de l'isoproturon par rapport au bromure. Ce retard s'étend de 5 jours pour les cases 4 et 12, à 14 jours pour la case 8. En effet, lors d'une progression quasi-exclusivement matricielle, l'isoproturon interagit davantage avec les constituants du sol que le bromure (inerte) : son élution est donc retardée (effet de partage entre le sol et l'eau).

3.3.2.2 Comparaison des sols et synthèse du transfert d'isoproturon

La comparaison des profils de concentration d'isoproturon sol à sol fait apparaître des différences de comportement de transfert. Ces différences seraient principalement liées (1) au comportement hydrodynamique des sols et (2) au délai séparant le traitement des premières pluies efficaces. Les différents types de réponse obtenus avec les 4 sols nous permettent d'envisager des hypothèses quant à leur comportement vis à vis du transfert d'isoproturon, et de distinguer les facteurs les plus influents.

Le rôle du sol dans les transferts verticaux de soluté intervient sur l'uniformité et la vitesse du flux d'eau. La taille des agrégats (Dekkers et Barbera, 1977) et des pores (Cox *et al.*, 1994) modifient la mobilité de la phase liquide. En particulier, plus les pores sont fins, plus le lessivage est lent et plus la rétention physique et chimique est favorisée.

Concernant le sol de **Kerlavic**, l'absence de détection du pesticide dans les percolats s'expliquerait par son hydrodynamique lente et par sa richesse en MO. En effet, au sein de ce sol caractérisé par un réseau poreux stable, du fait de sa grande richesse en matière organique, l'eau a une tendance naturelle à progresser lentement entraînant par suite une progression matricielle de l'isoproturon (et du bromure). D'autres auteurs tels que Beulke *et al.* (2002) ont également observé que le **flux matriciel** était le mécanisme principal de transport de l'isoproturon à travers un sol de texture sablo-limoneuse proche du sol de Kerlavic. Ainsi, la circulation matricielle lente du pesticide faciliterait d'une part sa rencontre avec des **sites de sorption** et par conséquent sa rétention. Or, au cours de son transfert matriciel, le pesticide se retrouverait au contact des divers groupements fonctionnels présentés par les substances humiques (acides carboxyliques, acides aminés, acides phénoliques hydroxylés d'après Bailey et White (1970)). Des liaisons de faible énergie (liaison H, de Van der Waals, et échanges de ligand) s'établiraient alors instantanément entre le pesticide *via* les atomes constitutifs de ses propres groupements fonctionnels (O, N et H, -C=O) et la matière organique humifiée. D'après les résultats de Gaillardon *et al.*

(1980), le pH acide du sol de Kerlavic (pH=5,3) pourrait avoir renforcé le phénomène d'adsorption de l'isoproturon par les acides humiques. Par ailleurs, la circulation lente du pesticide au sein du sol pourrait avoir facilité la dégradation de la molécule compensant ainsi le pH acide du sol généralement défavorable à sa biodégradation (Pieuchot *et al.*, 1996).

Concernant le sol de **Kerguéhennec**, les résultats ont également montré une influence dominante de l'hydrodynamique de ce sol sur le transfert d'isoproturon. Ainsi, la lenteur de la circulation de l'eau (état de faible saturation en eau et porosité fine de surface) aurait entraîné une sortie tardive du produit et un niveau de concentration faible dans les percolats. En effet, comme pour le sol de Kerlavic, le délai de 24 jours nécessaire au transfert du produit à 1 m de profondeur aurait favorisé la rencontre de l'isoproturon avec la matrice de sol facilitant ainsi les processus d'adsorption, de dégradation, de dispersion. En revanche, l'adsorption du pesticide étant sans doute moindre en raison de la nature de la matière organique et de la faible quantité, sa disponibilité au transfert reste plus importante que pour le sol de Kerlavic et la molécule reste détectable jusqu'à presque deux mois après application.

Concernant le sol de **Champ-Noël**, caractérisé par une hydrodynamique plus rapide que les sols précédents, l'isoproturon a été détecté plus précocement (dans les 20 jours suivant l'application) et à des concentrations plus importantes. Dans cette situation, les exportations sont fortement liées au régime des pluies. Ainsi, les plus faibles précipitations post-traitement en 2003-04 ont eu pour effet de retarder les premières détections de produit dans les percolats de ce sol. En l'absence de pluies efficaces, le produit aurait par conséquent mis plus de temps à transférer au sein des cases de sol, privilégiant les échanges avec la matrice de sol. Le niveau des concentrations est apparu supérieur à celui des sols précédents. Ceci résulterait d'un entraînement plus intense de résidus dont le niveau de disponibilité est par ailleurs sans doute équivalent à celui dans le sol de Kerguéhennec. Le pesticide n'a plus été détecté au-delà de 2 mois après application.

Enfin, concernant le **sol lorrain**, comme pour le sol de Champ-Noël en 2002-03, l'écoulement rapide de l'eau a permis un entraînement du pesticide rapidement en profondeur. En revanche, en 2003-04, il semble que la sortie tardive de l'isoproturon puisse être attribuée au régime pluviométrique ayant fait suite au traitement. De plus, le niveau de concentrations a été inférieur en 2003-04. Par conséquent le délai "application-pluie efficace" plus long de 2003-04 aurait entraîné pour ce sol une dispersion plus grande du produit au sein de la matrice de sol facilitant ainsi ses échanges avec la phase solide, l'eau

immobile et la microflore dégradante. La détection étalée dans le temps d'isoproturon jusqu'à la fin du suivi tendrait à confirmer la dispersion du pesticide au sein de la matrice.

3.3.3 Transfert de diflufénicanil

Le dosage des échantillons de percolats des deux campagnes de suivi par HPLC n'a révélé aucun pic de DFF supérieur aux limites de détection. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène.

Dans un premier temps, l'hypothèse la plus probable serait que la faible solubilité et la forte rétention du DFF sur le sol entraînerait son immobilisation dès application. Ainsi, les différentes études de transfert menées sur cet herbicide rapportent qu'il ne serait pas ou très peu disponible au transfert même par flux préférentiel (Capri *et al.*, 1995; Carabias Martinez *et al.*, 2000; Accinelli *et al.*, 2003). Dès son application le pesticide s'adsorberait sur les particules de sol (argiles et acides humiques de préférence) demeurant ainsi dans les premiers centimètres de sol. Par ailleurs, on peut imaginer que les précautions prises (matériel en inox, choix de flacon de collecte en PTFE) pour éviter une éventuelle adsorption du DFF n'auraient pas été suffisantes. On peut également mettre en cause la technique de détection par HPLC qui n'aurait pas été suffisamment performante bien que le produit ait été parfaitement détecté dans des étalons aqueux à une limite de quantification de 0,09 µg.l⁻¹. Enfin, la dose de DFF appliquée à la surface des cases – huit fois plus faible que celle d'isoproturon (cf tab 2.3.1) - n'aurait pas facilité sa détection dans les eaux.

4 Conclusion

L'étude que nous avons menée sur le suivi du transfert de pesticide au sein de différents types de sol a donné des résultats originaux de par le dispositif en cases lysimétriques mis en place. En effet, alors que la plupart des études mettent en avant la difficulté de comparer le comportement de transfert d'un pesticide au sein de différents sols en raison de variabilité climatiques locales, dans cette étude nous avons pu suivre le transfert de l'isoproturon au sein de quatre types de sol différents, réunis dans un même site géographique, et soumis aux mêmes conditions climatiques. Le suivi a été mené au cours de deux saisons hivernales.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le transfert d'eau au sein des quatre sols du panel à travers l'analyse des volumes d'eau percolée au cours des deux campagnes de suivi. Les résultats ont montré une certaine homogénéité du transfert d'une part entre les cases-répétitions d'un même sol, d'autre part entre les sols. L'analyse des débits de

percolation a ensuite permis de préciser le comportement hydrodynamique des différents sols représentés. Par ailleurs, une homogénéité de circulation du bromure (traceur de l'eau) a été observée entre les répétitions de même sol, suggérant une structuration proche du sol dans les cases-répétitions. En revanche, une variabilité est apparue entre les sols. Ainsi, selon les sols, nous avons observé une progression du bromure en profondeur plus ou moins lente, et des quantités totales exportées plus ou moins importantes. Le bromure n'ayant pas de propriété d'adsorption, cette variabilité s'expliquerait majoritairement par le phénomène de dispersion hydrodynamique. Enfin, les résultats de transfert d'isoproturon ont montré peu de cohérence avec l'homogénéité inter-répétitions préalablement mise en avant au niveau du transfert d'eau et de l'écoulement du bromure. En effet, nous avons observé des sorties de pesticide très dissemblables entre les répétitions d'un même sol d'une part, et entre les sols d'autre part. Ces différences seraient étroitement liées à l'hydrodynamique des sols et à la pluviométrie post-traitement. Ainsi, selon la vitesse de circulation de l'eau dans le sol, la rencontre du pesticide avec la matrice de sol et les processus de dissipation (adsorption, dégradation, dispersion) s'exprimeraient de façon variable, induisant une disponibilité du pesticide au transfert plus ou moins importante au cours du temps. De même, plus le délai séparant l'application de la 1^{ère} pluie efficace serait long, moins le produit serait disponible.

L'utilisation de cases lysimétriques de sols reconstitués est apparue pertinente pour étudier les facteurs qui influencent le transfert de solutés au sein de différents sols. Les résultats de concentrations de pesticide mesurés en bas des profils, à 1 m de profondeur, s'avèrent cependant difficilement transposables aux niveaux quantifiés en conditions réelles (parcelle drainée, nappes profondes). Par ailleurs, du fait de notre choix initial de ne pas perturber la structure des profils de sol au sein des cases, certaines données (profils hydriques, distribution de la porosité) nous ont manqué pour discuter les conditions du transfert des pesticides.

Etant donné le manque d'informations nécessaires pour expliquer la variabilité du transfert d'isoproturon dans les sols étudiés, nous avons choisi d'utiliser une approche modélisatrice en complément de ce travail. Elle devrait nous permettre d'examiner plus précisément l'influence des facteurs pédoclimatiques et hydrodynamiques sur le transfert des produits phytosanitaires. La confrontation de données obtenues au terrain à des données simulées par un modèle mathématique devrait nous permettre de dégager les paramètres les plus influents sur le transfert. L'avantage de l'approche empirique, en travaillant avec des données acquises, est de pouvoir reconsidérer l'influence respective de différents facteurs sans la "lourdeur" du terrain. Ainsi, nous nous proposons de confronter

dans une seconde partie les résultats du suivi de transfert obtenus avec les cases lysimétriques aux résultats simulés par l'approche déterministe, stochastique du modèle Agriflux (Banton *et al.*, 1997) dans le but d'identifier et de caractériser les facteurs dominants le transfert de pesticides dans les conditions de notre étude. Puis, si les conclusions de la confrontation confirment leur prépondérance, l'intensité de la dispersion, de la rétention et de la dégradation devront être comparées plus finement en relation avec la disponibilité au transfert du pesticide.

Chapitre 3 : Simulation du transfert vertical de pesticide avec le modèle Agriflux2.0

1 Introduction

La modélisation mathématique de processus biologiques est une conception qui permet de rendre compte à l'aide de schémas-modèles, des réactions multiples et simultanées d'un système à partir d'une quantité réduite d'informations et d'hypothèses sur les mécanismes possibles (Guinand, 2005). C'est ainsi que devant la complexité des mécanismes mis en jeu dans le transfert des substances liées aux pratiques agricoles (notamment fertilisants et produits phytosanitaires), plusieurs auteurs en ont proposé des descriptions mathématiques (Ghadiri et Rose, 1992). Aujourd'hui, le modèle de calcul est devenu un véritable outil de travail pour aider à la compréhension des interactions complexes entre les procédés gouvernant le transfert. La modélisation s'inscrit en complément des expérimentations de laboratoire et de terrain pour évaluer le risque de transfert des pesticides vers les eaux.

Les résultats obtenus en cases lysimétriques mettent en avant une certaine variabilité du transfert d'isoproturon entre les sols et entre les répétitions de sol. Le mode de circulation de l'eau au sein du sol expliquerait pour partie ces variations. De même, la dissipation par transformation et immobilisation du produit seraient impliqués, sans que nous ayons pu toutefois le mesurer expérimentalement. Dans ce contexte, l'utilisation d'un modèle mathématique visait à identifier et à caractériser plus finement les différents mécanismes de dissipation à l'origine du comportement de transfert de l'isoproturon au sein des différents types de sol du dispositif en cases lysimétriques. En vue d'atteindre cet objectif, notre choix s'est orienté vers le modèle Agriflux2.0 ayant pour vocation de simuler les flux d'eau ainsi que les transferts de pesticides dans la zone non saturée du sol. Plusieurs critères ont motivé ce choix parmi lesquels : la cohérence du modèle vis à vis de l'objectif fixé, la validité du modèle, l'adéquation entre les données requises et les données mesurées, et enfin l'accessibilité des concepteurs du modèle. En effet, nous avons préféré utiliser un modèle simulant le transfert de pesticides à l'échelle du champ et validé par des études préalables. La limitation des données requises et la possibilité d'une collaboration avec les concepteurs du modèle sont également apparus comme des facteurs appréciables pour une bonne utilisation/maîtrise du modèle.

Après avoir présenté la méthodologie employée pour utiliser le modèle, nous nous proposons de confronter les résultats du suivi de transfert obtenus dans le chapitre 2 avec le dispositif en cases lysimétriques, aux résultats simulés par l'approche déterministe, stochastique du modèle Agriflux (Banton *et al.*, 1997).

2 Matériels et méthodes

Le modèle Agriflux a été utilisé pour simuler le transfert d'eau et le devenir des produits phytosanitaires, au cours des deux années expérimentales présentées dans la première partie. Après une présentation succincte du modèle, nous décrivons la démarche abordée pour les simulations.

2.1 Présentation du modèle Agriflux

2.1.1 Description du mouvement de l'eau : module Hydriflux

Le transport de l'eau est décrit par des bilans hydriques journaliers effectués par couche de sol. Ainsi, chaque couche de sol est considérée comme un "réservoir" sujet à des entrées et des sorties. Les apports d'eau sont constitués principalement par les précipitations voire par la fonte des neiges. Quant aux sorties d'eau, elles sont constituées par l'évaporation, les prélèvements d'eau par la culture en place, l'infiltration en profondeur et le ruissellement. Les sorties d'eau par remontées capillaires ne sont pas considérées dans le modèle. L'utilisateur a la possibilité de choisir la profondeur maximale jusqu'à laquelle chaque processus s'exerce.

2.1.1.1 Précipitations

Il est possible dans Agriflux2.0 d'utiliser une chronique de précipitations journalières observées. Si ces données ne sont pas disponibles, les précipitations peuvent être générées par le modèle à partir de valeurs de pluviométries mensuelles et du nombre de précipitations par an.

2.1.1.2 Prélèvement d'eau par la plante

Dans Hydriflux, le prélèvement d'eau par la plante est considéré comme suivant une courbe normale définie entièrement à partir des caractéristiques connues de la culture. Cette courbe est ainsi définie par trois valeurs caractéristiques : début de croissance, fin de croissance (maturité), potentiel maximal de prélèvement. Dans le cas d'une culture annuelle comme le blé (cas de notre étude), la courbe s'étend de l'émergence à la maturité.

Le prélèvement d'eau par la plante, établi par l'intégrale sous la courbe, représente la quantité d'eau extraite par les racines pour satisfaire les besoins en eau de la plante. Le prélèvement potentiel pour un jour "j" est calculé en multipliant la probabilité de se trouver entre le jour "j-1" et le jour "j" par le besoin total d'eau pour toute la période de croissance. Le prélèvement potentiel total est ensuite calculé pour chacune des couches de sol en proportion de la fraction de racines qui s'y trouve. La densité racinaire est évaluée par le modèle après spécification du patron racinaire (conique, hémisphérique ou cylindrique).

2.1.1.3 Evaporation

L'évaporation est le transfert d'eau des couches superficielles du sol vers l'atmosphère géré par le gradient d'humidité. Ce processus est considéré dans le modèle comme intervenant après le prélèvement d'eau par la plante et jusqu'à une profondeur définie par l'utilisateur. Il est évalué en fonction du volume potentiel d'eau à évaporer du sol, chaque jour.

2.1.1.4 Ecoulement de l'eau

2.1.1.4.1 Ruissellement

Le ruissellement n'est considéré que pour les terrains dont la pente n'est pas nulle, quand la couche supérieure du profil de sol est saturée en eau.

2.1.1.4.2 Percolation

Conception dans Agriflux : La percolation est le transport vertical de l'eau entre les couches de sol et vers la nappe phréatique. L'approche utilisée dans Hydriflux pour caractériser l'infiltration de l'eau dans le sol, est de type conceptuel mécaniste. Elle se base sur une représentation des mécanismes physiques simplifiée. Chaque couche de sol est définie comme un réservoir (fig. 2.1.1). L'eau peut s'accumuler dans une couche jusqu'à ce que l'ensemble de la porosité soit saturée. Si la teneur en eau dépasse la capacité au champ, l'excédent peut s'écouler par gravité vers la couche sous-jacente selon l'équation d'écoulement de Darcy-Richards. La percolation dans la couche sous-jacente est limitée par le volume d'eau maximum que peut recevoir cette couche.

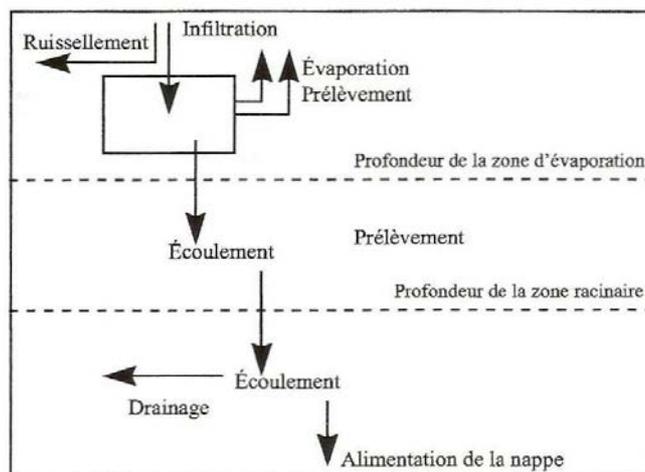


Figure 2.1.1 : Représentation du cycle de l'eau utilisée dans Agriflux (Banton *et al.*, 1997)

Influence de la macroporosité : Agriflux peut simuler la structuration du sol à l'origine de la macroporosité. L'intensité de la structuration varie suivant une loi normale entre le début et la fin de la période de structuration. Dans le but de représenter la variabilité spatiale de la macroporosité, l'utilisateur doit préciser la fraction de la surface et le nombre de couches concernées, ainsi qu'un facteur de majoration multiplicatif de la conductivité hydraulique à saturation initiale du sol. La nouvelle conductivité hydraulique saturée est ensuite utilisée pour calculer la conductivité hydraulique réelle de la couche en fonction de la teneur en eau de celle-ci.

Influence du drainage : Agriflux donne la possibilité à l'utilisateur de simuler la présence d'un réseau de drainage au sein du sol. Dans le modèle, les flux journaliers d'eau évacuée par les drains sont calculés à partir de l'équation de Bouwer et van Schilfgaarde (1963) qui dépend de la conductivité hydraulique latérale.

Ces différents types d'écoulement de l'eau dans le sol peuvent être à l'origine d'un entraînement de solutés dont les pesticides (en solution ou complexés à la matière organique dissoute). Les quantités de produits phytosanitaires impliqués dans ces transferts sont déterminées grâce au module Pestiflux.

2.1.2 Description du comportement des pesticides : module Pestiflux

La valeur d'entrée du module Pestiflux est représentée par la quantité appliquée de pesticide. Les différents processus subis par le produit au cours de son transfert dans le sol

(volatilisation, hydrolyse, biodégradation, adsorption/désorption), pour partie décrits dans la partie bibliographique de ce travail, sont définis.

2.1.2.1 Adsorption/désorption

Le processus d'adsorption/désorption peut être modélisé en prenant en compte à la fois l'adsorption/désorption rapide et l'adsorption/désorption lente. Grâce à cette dernière option de cinétique lente, il est par conséquent possible de représenter la diffusion intra-agrégat, intra-MO ainsi que les échanges entre l'eau mobile et l'eau immobile. Dans Pestiflux, les pesticides peuvent se trouver dans deux réservoirs.

L'**adsorption/désorption rapide** a lieu dans le premier réservoir "*SolutionSite1*" et consiste en un partage instantané réversible des pesticides entre (1) l'eau (2) les sites d'adsorption facilement accessibles (dits de type 1) et (3) la matière organique en solution. Ce premier réservoir contient les pesticides qui peuvent migrer avec l'eau. La répartition du pesticide au sein du réservoir se fait à l'aide d'un facteur de retard (Knox *et al.*, 1993).

$$K_d = K_{oc} * f_{co}$$

$$R = 1 + K_d * \rho / \theta$$

$$MP_{sol} = \text{SolutionSite1} / R$$

où K_d est le coefficient de partition sol/eau ($ml.g^{-1}$), K_{oc} , le coefficient de partition carbone organique/eau ($ml.g^{-1}$), f_{co} , la fraction de carbone organique du sol, R , le facteur de retard, ρ , la masse volumique sèche du sol, θ , la teneur en eau volumique ($m^3.m^{-3}$), MP_{sol} , la masse totale de pesticide libre en solution ($kg.ha^{-1}$), et **SolutionSite1**, le contenu du réservoir en pesticide sous forme dissoute, complexée par la MO dissoute ou adsorbée sur les sites de type 1 ($kg.ha^{-1}$).

L'**adsorption/désorption lente** correspond à une fixation sur la matrice de sol par adsorption sur des sites moins accessibles (dits de type 2). Ce processus se produit lentement après qu'un équilibre rapide ait été réalisé sur les sites de type 1. Il est réversible par le processus de désorption lente. Les pesticides ainsi adsorbés se retrouvent dans un second réservoir "*SolutionSite2*" duquel ils ne migrent pas en fonction des flux d'eau. Pour être mobilisés, ils doivent d'abord être désorbés et se retrouver dans le premier réservoir. L'adsorption et la désorption lentes sont simulées comme des réactions d'ordre un, à l'aide de deux constantes distinctes, qui sont influencées par le contenu en carbone organique du sol mais indépendantes de la température du sol (Pignatello et Xing, 1996; Banton *et al.*, 1997).

On note que les phénomènes de diffusion intra-agrégat ou d'eau mobile/immobile peuvent être décrits par des équations équivalentes à celles utilisées par Agriflux concernant

l'adsorption/désorption lente. Plusieurs auteurs ont ainsi émis l'hypothèse d'une coexistence des phénomènes de sorption à deux sites, de diffusion et d'eau mobile/immobile dans les milieux poreux naturels (Rao *et al.*, 1979; Hutson et Wagenet, 1995; Pignatello et Xing, 1996). Brusseau et Rao (1989) soulignent la validité des modèles de sorption à deux sites pour représenter la diffusion intra-agrégat.

2.1.2.2 Biodégradation

La biodégradation est exprimée par une cinétique de réaction d'ordre un et a lieu dans les deux réservoirs (*SolutionSite1* et *Site2*). La constante de biodégradation (utilisée dans les deux réservoirs) est ajustée en fonction de la température du sol par l'intermédiaire du facteur d'Arrhénius (Scow, 1982), de la teneur en eau du sol par l'intermédiaire d'un facteur aérobique et en fonction du contenu en matière organique.

$$K'_{\text{bio}} = K_{\text{bio}} \cdot f_{t(\text{Arr})} \cdot f_{\theta} \cdot f_{\text{mo}}$$

$$\text{si } \theta < \theta_{\text{cap}} \Rightarrow f_{\theta} = \theta / \theta_{\text{cap}}$$

$$\text{si } \theta > \theta_{\text{cap}} \Rightarrow f_{\theta} = \theta_{\text{cap}} / \theta$$

$$f_{\text{mo}} = \sqrt{\left(\% \text{MO} / \% \text{MO}_{\text{ref}} \right)}$$

où K_{bio} est la constante de biodégradation à 20°C, $f_{t(\text{Arr})}$, le facteur de type Arrhénius tenant compte de la température du sol, θ , la teneur en eau volumique de la couche de sol ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$), θ_{cap} , la teneur en eau à la capacité au champ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$), f_{θ} , le facteur tenant compte de la teneur en eau du sol, f_{mo} , le facteur tenant compte du contenu en matière organique du sol, $\% \text{MO}$, le pourcentage de matière organique du sol, $\% \text{MO}_{\text{ref}}$, le pourcentage de matière organique du sol auquel la constante de biodégradation a été déterminée, et K'_{bio} , la constante de biodégradation ajustée en fonction de la température, de la teneur en eau et en matière organique du sol (j^{-1}).

2.1.2.3 Volatilisation et hydrolyse

La volatilisation est représentée par une cinétique de 1^{er} ordre (Thomas, 1982). Elle n'affecte que les produits en équilibre sur les sites de type 1 présents dans la première couche de sol. La constante de volatilisation est calculée à l'aide de la pression de vapeur ajustée en fonction de la température du sol, du coefficient de partition carbone organique/eau (K_{oc}) et de la solubilité de la molécule mère. De même, l'hydrolyse est décrite par une cinétique de réaction d'ordre un dont la constante de réaction, influencée par la température du sol, est ajustée à l'aide du facteur d'Arrhénius (Harris, 1982).

2.2 Application d'Agriflux

2.2.1 Paramétrage du modèle

La première étape d'utilisation du modèle Agriflux consiste à renseigner les paramètres d'entrée généraux qui concernent les conditions climatiques, les sols et les cultures (caractéristiques et succession).

Les données météorologiques utilisées dans le modèle correspondent aux mesures quotidiennes effectuées sur place à la station expérimentale de Kerlavic, fournies par l'institut Arvalis. On a ainsi utilisé les précipitations journalières des années 2001 à 2004. Quant aux valeurs de température et d'évapotranspiration, elles correspondent aux valeurs normales sur 10 ans (1994-2004) (tableau 2.2.1).

Tableau 2.2.1 : Caractéristiques climatiques (normale 1994-2004)

Mois	Température moyenne (°C)	ETP* (mm)
Janvier	7,7	6,8
Février	7,8	16,4
Mars	9,2	35,9
Avril	10,3	64,6
Mai	13,5	95,9
Juin	16,0	101,7
Juillet	17,7	114,6
Août	18,5	96,1
Septembre	15,7	60,7
Octobre	13,0	28,2
Novembre	9,5	8,2
Décembre	7,0	5,2

*calculée suivant la méthode Penman

Pour la caractérisation des sols, nous avons divisé les profils des différents sols en couches correspondant aux horizons (naturels) reconstitués dans les cases lysimétriques. L'horizon cultivé a systématiquement été scindé en deux sous-horizons de manière à pouvoir suivre plus finement l'évolution des teneurs en produit au sein de cette couche. Le tableau 2.2.2 présente la caractérisation du sol de Lorraine, les caractéristiques des sols de Champ-Noël et de Kerlavic sont fournies en annexe 4. Le sol de Kergéhenec n'a pas été caractérisé par manque de paramètres d'entrée.

Le calendrier cultural a été établi depuis l'installation des cases lysimétriques en 2001 jusqu'à 2004 (fin de la 2^e campagne de suivi des transferts de pesticide). Les paramètres requis par Agriflux pour simuler les cultures sont les dates de début et de fin de prélèvement, les besoins en eau ainsi que la profondeur d'enracinement. Les **dates de début et de fin** de prélèvement ont été estimées à partir des dates de semis et de récolte d'après Soltner

(1990). Le **système racinaire** a été caractérisé par une morphologie cylindrique et une profondeur à maturité estimée à 0,9 m au sein des cases. Les **besoins en eau** ont été évalués, également d'après Soltner (1990), en prenant en compte les rendements obtenus au champ en 2003 pour le blé, dans le département du Finistère. Les besoins en eau du blé, semé à l'automne, ont été répartis sur 2 cycles, correspondant à leur période de croissance :

- (1) de la date de début de croissance au 28 février : 5% des besoins en eau annuels,
- (2) du 1^{er} mars à la date de fin de croissance : 95% des besoins en eau naturels.

Tableau 2.2.2 : Caractéristiques du sol de Lorraine

Paramètres	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	Couche 5
Épaisseur de l'horizon (m)	0,1	0,1	0,15	0,25	0,4
Porosité ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) ¹	0,528	0,528	0,504	0,450	0,459
Capacité au champ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,309	0,309	0,321	0,350	0,341
Point de flétrissement ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)	0,123	0,123	0,122	0,145	0,146
Conductivité hydraulique à saturation ($\text{m} \cdot \text{j}^{-1}$) ²	2,25	2,25	1,62	1	0,49
Densité apparente sèche ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ¹	1,28	1,28	1,37	1,55	1,53
Matière organique (%)	1,93	1,93	1,56	0,61	0,56
Sables (%)	18,7	18,7	16,2	11,7	7,4
Limons (%)	56	56	56,8	51	51,6
Argile (%)	25,3	25,3	27	37,3	41

¹ d'après Waleed (1983)

² d'après Ailliot (1972)

Le bromure étant un composé non réactif, la seule valeur à définir dans Agriflux est son taux d'application au champ. Quant aux caractéristiques de l'isoproturon, elles sont fournies dans le tableau 2.2.3.

Les exportations de bromure et d'isoproturon ont été simulées au cours des deux campagnes de suivi indiquées dans le chapitre 2, consécutivement à deux traitements d'automne.

Tableau 2.2.3 : Caractéristiques de l'isoproturon et valeurs utilisées pour la simulation des transferts

Paramètres	Isoproturon	Références
Pression de vapeur à 20°C	-	
Chaleur de vaporisation (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	-	
Solubilité (mg.l ⁻¹)	70	(Agritox, 2004)
Coefficient de partition Corga/eau (ml.g ⁻¹)	197	(Boivin, 2003)
Constante d'adsorption lente (j ⁻¹)	7-10	d'après (Altfelder <i>et al.</i> , 2000)
Constante de désorption lente (j ⁻¹)	0,7 - 1	d'après (Altfelder <i>et al.</i> , 2000)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	206,3	(Agritox, 2004)
Constante de biodégradation (j ⁻¹)	0,028	(Novak, 1999)
Energie d'activation de la biodégradation (J.mol ⁻¹)	1.10 ⁵	(Novak, 1999)
Contenu en matière organique (%)	1,1	
Constante d'hydrolyse (j ⁻¹)	-	
Energie d'activation de l'hydrolyse (J.mol ⁻¹)	-	

- : paramètre non applicable pour ce composé

2.2.2 Méthode d'utilisation du modèle Agriflux

2.2.2.1 Bilan en eau

L'adéquation du bilan en eau entre les résultats des simulations et les mesures de terrain constitue un préalable nécessaire à la description des transferts de solutés.

Les simulations ont été effectuées sur une période de 4 ans, allant du 1^{er} janvier 2001 au 31 mars 2004. La comparaison des flux d'eau percolés cumulés a débuté au 15 novembre 2001. Le transfert de bromure, soluté non réactif, a également été utilisé pour décrire la dynamique des flux d'eau.

Afin de rendre compte de la variabilité spatiale de certains paramètres physiques du sol qui affectent les processus d'infiltration et de percolation, nous nous sommes basés sur les résultats de Novak *et al.* (2003). Ainsi, nous avons retenu :

- (1) une conductivité hydraulique à saturation (Ks) en distribution log-normale avec un coefficient de variation de 100% tel que classiquement observé (Banton, 1993) ;
- (2) des teneurs en eau remarquables (capacité au champ et point de flétrissement) et une porosité totale en distribution normale avec des coefficients de variation de 20% tel que classiquement observé (Lafrance et Banton, 1995; Larocque et Banton, 1995).

Par ailleurs, sur la base des résultats obtenus au niveau du cumul des volumes d'eau percolée, nous avons testé deux paramètres (contenu en eau résiduelle et macroporosité) pouvant affecter le transfert de l'eau dans le sol :

(1) le contenu en eau résiduelle. Dans Agriflux, ce paramètre sert à calculer la conductivité hydraulique non saturée *via* la relation cubique d'Irmay (Bear, 1988) en vue de déterminer la percolation d'une couche à la suivante. Dans cette relation mathématique, le contenu en eau résiduelle peut être considéré comme équivalent à la "capacité au champ" c'est-à-dire la teneur en eau volumique du sol après que l'excédent d'eau soit drainé (à Pression Atmosphérique) et que le régime d'écoulement vertical soit nul. Cependant, d'autres auteurs tels que van Genuchten (1980) ont défini le contenu en eau résiduelle comme le contenu en eau au point de flétrissement. Par conséquent, il semble que le contenu en eau résiduelle (noté θ_r) soit un état intermédiaire entre la teneur en eau à la capacité au champ (noté θ_{cap}) et la teneur en eau au point de flétrissement (noté θ_{PF}). Dans nos simulations, nous avons ainsi testé différentes valeurs du contenu en eau résiduelle.

(2) la macroporosité. Les observations de surface ayant révélé la présence de fissures pour le sol de Lorraine en début de suivi, nous avons testé l'influence de la macroporosité au sein de ce sol.

Ces différents tests ont permis de préciser les scénarios les mieux adaptés pour décrire les résultats de terrain.

2.2.2.2 Transfert de l'isoproturon

A partir des fichiers de simulation définis précédemment pour les caractéristiques des sols, le transfert de l'isoproturon (unique pesticide détecté dans les eaux de percolation au cours des deux campagnes de suivi) a été simulé pour la période de suivi des cases (2002-2004). Des tests ont été menés sur les paramètres liés aux processus d'adsorption/désorption (rapides et lentes) ayant une influence marquée sur le devenir des pesticides dans les sols. Plusieurs auteurs (Larocque *et al.*, 1998; Boivin, 2003; Novak *et al.*, 2003) ont en effet montré que ces processus étaient parmi les plus influents sur les résultats de transfert de divers pesticides (atrazine, métolachlore, isoproturon).

Le nombre de simulations Monte Carlo a été fixé à 1000 pour chaque scénario.

3 Résultats et discussion

3.1 Simulation de l'eau percolée et du bromure exporté

3.1.1 Flux d'eau

3.1.1.1 Influence du contenu en eau résiduelle

Afin de vérifier l'influence de la définition du contenu en eau résiduelle sur les volumes d'eau percolée, nous avons testé trois scénarii différents, pour les trois sols (Lorraine, Kerlavic et Champ-Noël) pour lesquels nous disposons des paramètres d'entrée :

(1) scénario 1 : $\theta_r = \theta_{cap}$

(2) scénario 2 : $\theta_r = \frac{1}{2} \theta_{cap} + \frac{1}{2} \theta_{PF}$

(3) scénario 3 : $\theta_r = \frac{2}{3} \theta_{cap} + \frac{1}{3} \theta_{PF}$

où θ_r est le contenu en eau résiduelle ; θ_{cap} , la capacité au champ ; θ_{PF} , le point de flétrissement

Les figures 3.1.1 (a,b,c) représentent les résultats de flux d'eau cumulé obtenus avec les trois différents scénarii comparés aux résultats de terrain pour les trois sols (moyenne des 3 répétitions) sur une période couvrant les deux campagnes de suivi.

De manière générale, les courbes des scénarii testés (fig. 3.1.1 a,b,c) sont proches des hauteurs cumulées d'eau percolée mesurées sur le terrain : il y a globalement une **bonne concordance** entre les résultats mesurés et simulés.

Les résultats de simulation font cependant apparaître, selon les scénarii, et selon les sols, une sur- ou une sous-estimation des volumes percolés confirmant l'importance de la définition du paramètre "contenu en eau résiduelle" dans la simulation du flux d'eau. Ainsi, les courbes de simulation observées dans le cas du scénario 1 ($\theta_r = \theta_{cap}$) font apparaître globalement pour les trois sols (fig. 3.1.1 a,b,c) une sous-estimation des quantités percolées. Par conséquent, il semblerait que la mesure de la capacité au champ estimée au laboratoire par pression (ou capacité de rétention) surestime le contenu en eau résiduelle (θ_r) considéré par le modèle. Concernant les courbes de simulation observées pour les scénarios 2 et 3, malgré une allure proche de la courbe des mesures, on observe des comportements différents selon les sols. Ainsi, dans le cas du sol de **Lorraine** (fig. 3.1.1a), la meilleure concordance avec la courbe de cumul des hauteurs d'eau mesurées est obtenue avec le scénario 3, tout au long de la période d'étude. Par ailleurs, dans le cas des sols de **Kerlavic et de Champ-Noël** (fig. 3.1.1 b et c), les simulations coïncidant le plus avec les courbes de mesures ont été obtenues avec le scénario 2.

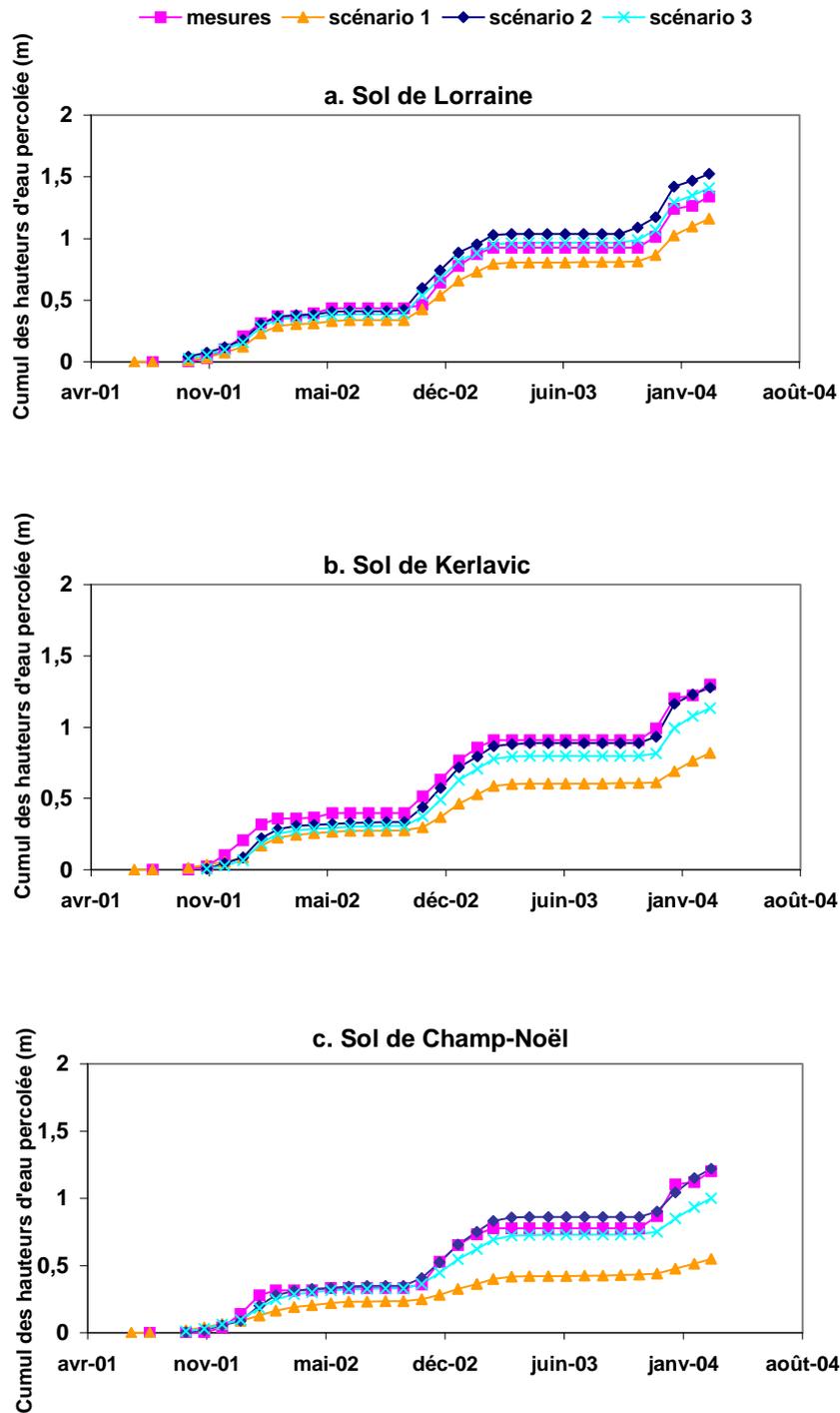


Figure 3.1.1 : Comparaison des hauteurs d'eau percolée mesurées pour les sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël à celles obtenues par simulation des scénarii 1 à 3

3.1.1.2 Influence de la macroporosité

Suite aux observations de surface des cases de sol de Lorraine ayant mis en évidence la présence de macroporosité, nous avons testé l'influence de ce paramètre sur le flux d'eau. Ainsi, nous avons fait varier la fraction de la surface affectée par la macroporosité entre 0, 10 et 25 % sur l'ensemble de la hauteur de la case (à partir du scénario 3). Les résultats de flux d'eau cumulé sont présentés dans la figure 3.1.2.

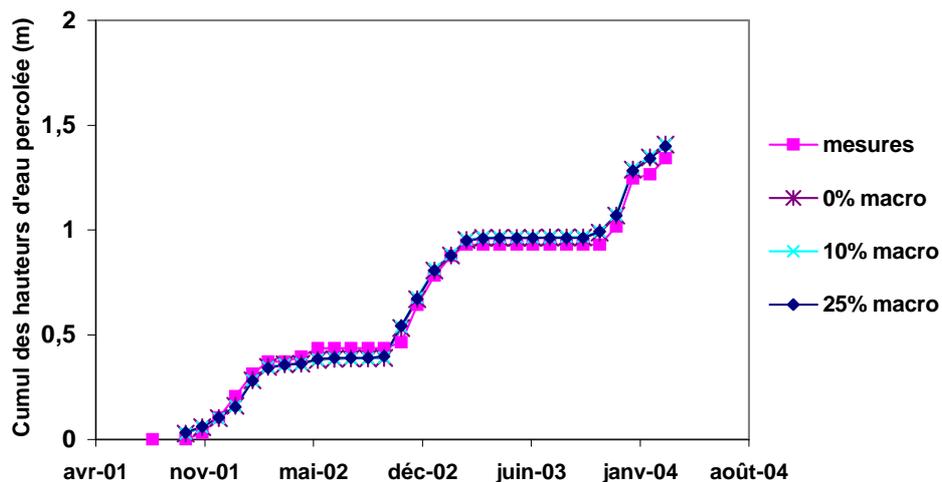


Figure 3.1.2 : Comparaison des hauteurs d'eau percolée mesurées (3 répétitions) pour le sol de Lorraine et simulées avec prise en compte des variations de macroporosité (macro)

Les résultats de la figure 3.1.2 présentent une grande similitude entre la courbe correspondant au flux moyen d'eau mesuré expérimentalement et les courbes simulant la présence de macroporosité au sein du profil de sol, et ce quelle que soit la fraction de surface affectée par la macroporosité. Ces résultats indiqueraient que la macroporosité (fissures) observée à la surface des cases de sol lorrain n'aurait pas influencé les quantités d'eau percolée, dans les conditions de suivi de notre étude (automne/hiver). A l'inverse, en conditions de suivi de printemps/été, d'autres études portant sur le même sol en parcelle drainée (Boivin, 2003; Novak *et al.*, 2003) rapportaient l'importance de la prise en compte de la macroporosité, pour une bonne reproduction des volumes d'eau percolée.

A l'issue de ces différents tests, dans le but de simuler les flux de bromure, nous avons décidé de retenir les scénarios 2 et 3 du fait de leur meilleure adéquation avec les cumuls d'eau mesurés, et de ne pas considérer la présence de macroporosité y compris pour le sol lorrain.

3.1.2 Flux de bromure

Nous avons effectué un bilan des quantités moyennes de bromure (traceur de l'eau) exportées par percolation. Le tableau 3.1.1 présente le bilan réalisé pour la 1^{ère} campagne de suivi (*i.e.* du 26 novembre 2002 au 23 mars 2003), comparant les résultats des simulations aux mesures expérimentales pour les sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël (moyenne des trois répétitions). Pour chaque sol, la simulation a été effectuée en considérant les scénarios 2 et 3 retenus à l'issue des tests précédents. Par ailleurs, les figures 3.1.3 (a,b,c) détaillent le cumul des exportations de bromure au cours de la campagne 2002-03 : mesurées et simulées avec les deux scénarios.

Tableau 3.1.1 : Bilan des exportations moyennes de bromure pour les sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël (3 répétitions) pour la campagne de suivi 2002-03

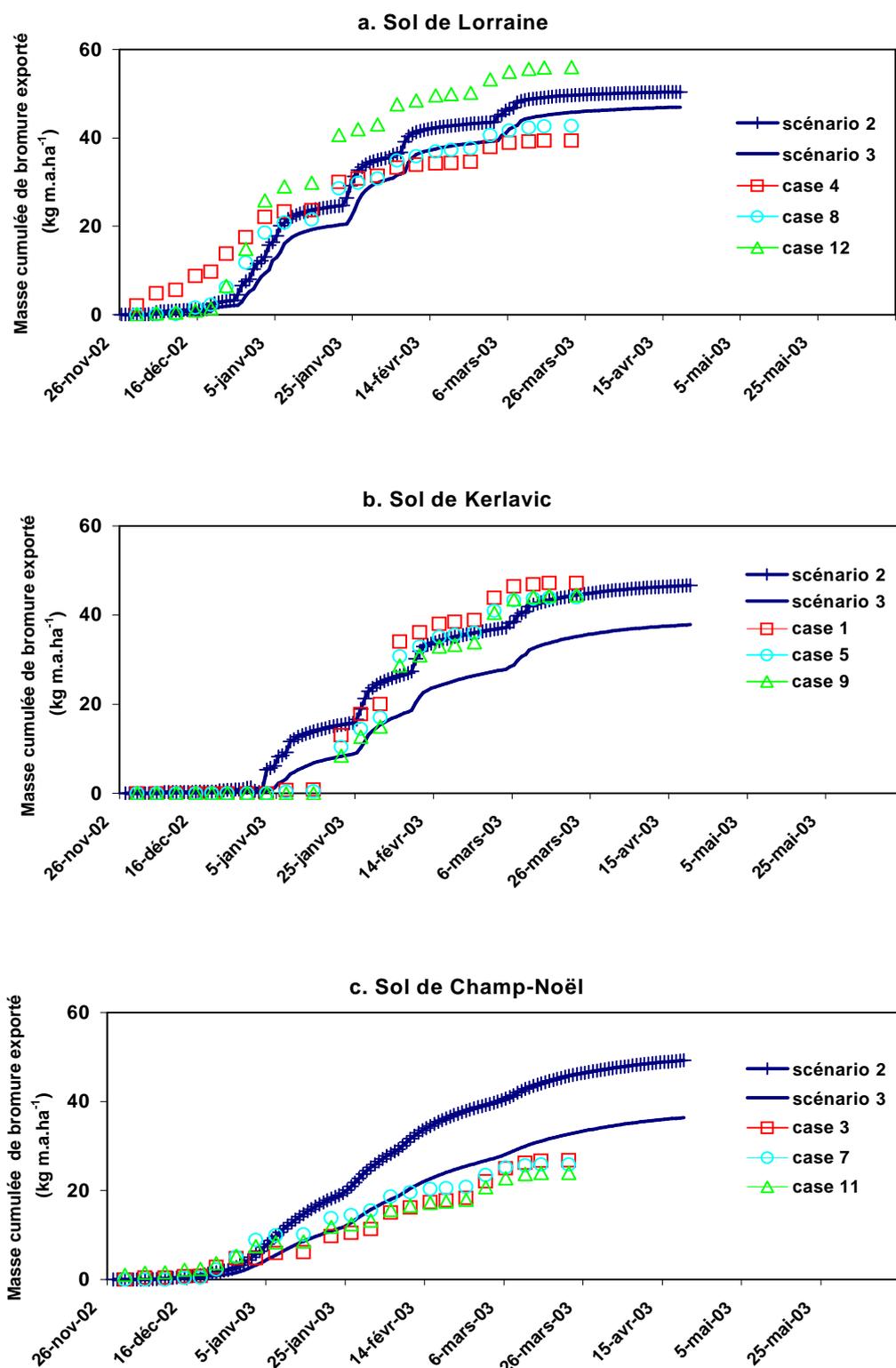
	Quantités de bromure (% de la dose appliquée)		
	mesurées	simulées avec le scénario 2	simulées avec le scénario 3
Lorraine	74,9 a	80,6	74,4
Kerlavic	73,5 a	72,3	57,2
Champ-Noël	41,5 b	74,4	53,2

Les lettres **a** et **b** sont relatives au test de Newman-Keuls. Des lettres différentes indiquent une différence significative au seuil de 5%.

D'après le bilan des exportations de bromure obtenu à partir des résultats des simulations (tableau 3.1.1), il semble que les scénarios 2 et/ou 3 permettent une bonne reproduction des exportations de bromure pour les différents sols.

Dans le cas du sol de **Lorraine**, les exportations de bromure simulées par l'un ou l'autre des scénarios se révèlent peu différentes du total d'exportations mesuré expérimentalement. La figure 3.1.3a montre ainsi une meilleure simulation du cumul de bromure mesuré par le scénario 2 en début de suivi, et une meilleure simulation par le scénario 3 en 2^e partie de suivi.

Dans le cas du sol de **Kerlavic**, les exportations de bromure simulées avec le scénario 2 semblent indiquer une meilleure adéquation avec le total des exportations mesurées dans les cases, par comparaison avec le scénario 3. La figure 3.1.3b confirme ce phénomène. Le modèle fait cependant débiter les exportations plus précocement (20 jours) que constaté en conditions expérimentales. Par conséquent les flux d'eau et de bromure seraient mieux simulés par le scénario 2.



Figures 3.1.3 : Comparaison des exportations de bromure mesurées dans les percolats des sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël et simulées selon deux scénarios relatifs à la capacité en eau résiduelle (campagne de suivi 2002-03)

Enfin, concernant le sol de **Champ-Noël** dont les exportations de bromure mesurées expérimentalement ont été significativement inférieures à celles des deux autres sols, le bilan des quantités exportées obtenu par simulation avec le scénario 3 s'est révélé plus proche des exportations mesurées, par comparaison avec le scénario 2 (tableau 3.1.1, fig. 3.1.3 c). La plus mauvaise adéquation du bilan de bromure avec le scénario 2 s'expliquerait par une surestimation des concentrations de bromure exportées.

Sur la base de ces résultats, nous retiendrons le scénario 2 pour les sols de Lorraine et de Kerlavic, et le scénario 3 pour le sol de Champ-Noël pour la suite de ce travail.

3.2 Simulation du transfert d'isoproturon

La simulation du transfert d'isoproturon a été effectuée en considérant les valeurs des paramètres du milieu (caractéristiques culturales, climatiques) précédemment déterminées et en intégrant les propriétés biophysico-chimiques de l'herbicide.

3.2.1 Simulation avec des processus d'adsorption/désorption rapides ou lents

Lors de la simulation du transfert de pesticides dans le sol, Agriflux permet la prise en compte des mécanismes d'**adsorption/désorption**. Deux processus d'adsorption ont été testés à l'aide du modèle. Le premier processus est basé sur une adsorption instantanée et réversible des pesticides. Il est défini dans le modèle comme une fonction du coefficient d'adsorption normalisé (K_{oc}). Des cinétiques d'adsorption/désorption lentes ont ensuite été simulées dans le but de représenter le phénomène de sorption lente de l'isoproturon sur les sols. Ces cinétiques d'adsorption/désorption lentes permettent de simuler le phénomène d'adsorption en considérant un système de nonéquilibre. Divers processus peuvent ralentir l'établissement de l'équilibre de sorption d'un pesticide dans le milieu poreux naturel parmi lesquels on distingue la diffusion intra-matière organique (Brusseau *et al.*, 1991; Pignatello et Xing, 1996), la diffusion intra-agrégat (Wu et Gschwend, 1986; Ball et Roberts, 1991) qui décrivent des échanges entre des phases de perméabilité contrastées (eau mobile/eau immobile)(van Genuchten et Wierenga, 1976). Les cinétiques d'adsorption/désorption lentes sont définies dans le modèle comme des fonctions du contenu en carbone organique des sols afin de prendre en considération la diminution de l'adsorption en profondeur.

La figure 3.2.1 présente les résultats des simulations des concentrations en isoproturon dans les percolats du sol de Lorraine avec la prise en compte du processus d'adsorption/désorption rapide d'une part, et la prise en compte du processus d'adsorption/désorption lentes d'autre part.

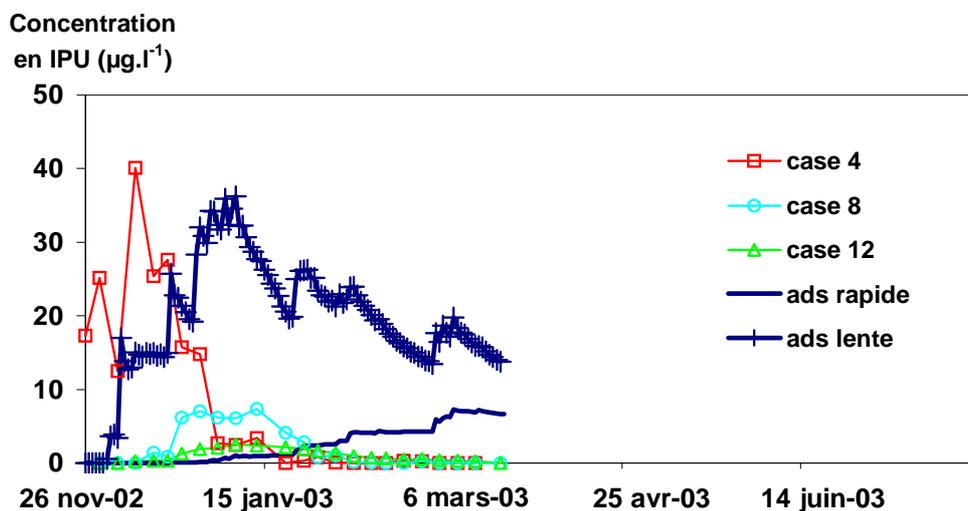
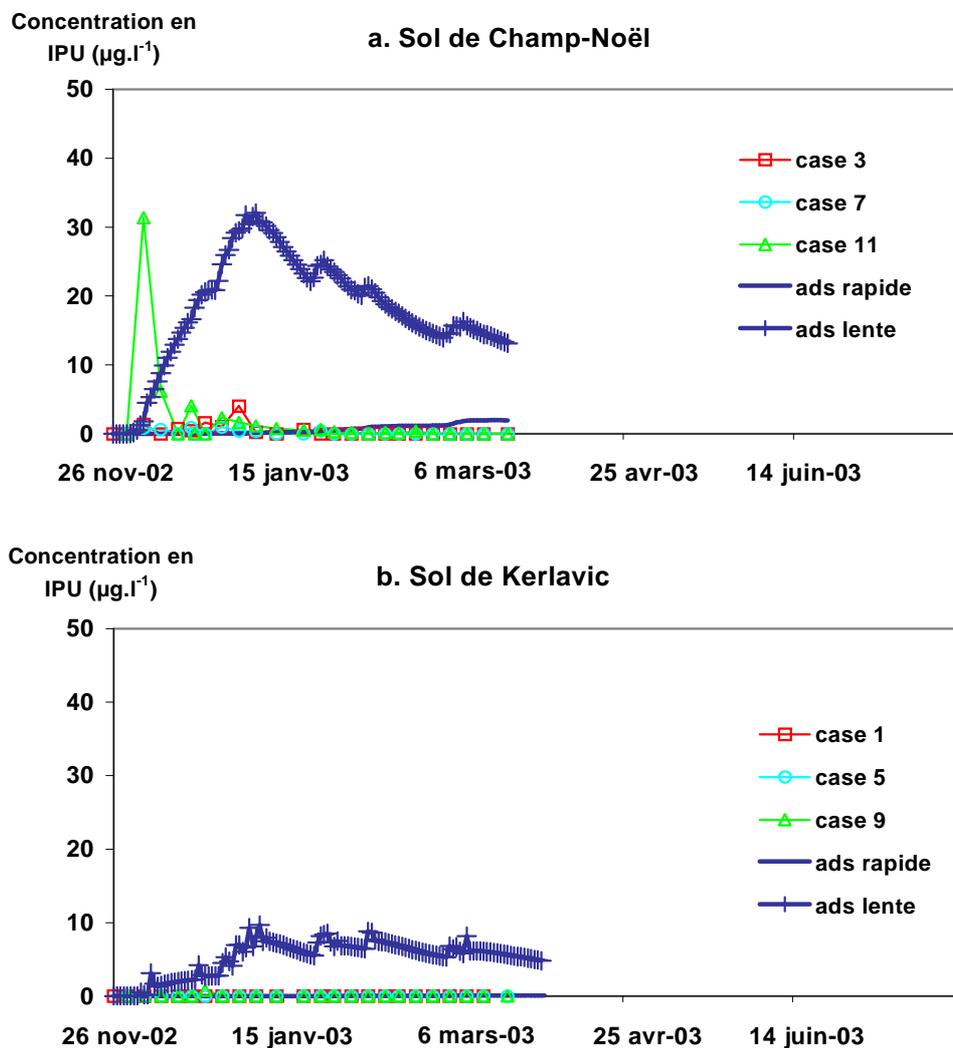


Figure 3.2.1 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats du sol lorrain et simulées avec prise en compte des processus d'adsorption/désorption rapide ou lente (campagne de suivi 2002-03)

Après le traitement de 2002, quand seul le phénomène d'**adsorption/désorption rapide** est considéré, nous constatons un décalage entre le début des concentrations simulées et mesurées dans les percolats du sol. Ce décalage est maintenu tout au long de la période de suivi. De plus, on observe une progression plus lente des concentrations simulées au cours du temps, le maximum de concentration n'étant atteint qu'à partir de 100 JAA contre 30 JAA en conditions réelles. Ces observations peuvent s'interpréter comme une surestimation de l'adsorption initiale, alors que la transformation ou l'immobilisation du pesticide survenant par la suite sont sous-estimées par le modèle.

Par ailleurs, quand seul le phénomène d'**adsorption/désorption lente** est pris en compte, on observe une meilleure synchronisation des sorties d'isoproturon simulées et mesurées en sortie des cases ne présentant pas de macroporosité marquée (cases 8 et 12). Dans ce cas de figure, le modèle semble surestimer le niveau des concentrations ainsi que la période de détection du pesticide dans les percolats. Il en résulte une surestimation des quantités d'herbicide exportées simulées. En revanche, si l'on se réfère à la case 4 présentant une

macroporosité marquée : les sorties d'isoproturon simulées sont plus tardives que dans la réalité, mais le niveau de concentration est cohérent.



Figures 3.2.2 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Champ-Noël et de Kerlavic et simulées avec prise en compte des processus d'adsorption/désorption rapide ou lente (campagne de suivi 2002-03)

Ces résultats semblent indiquer que la sorption rapide ne serait pas le mécanisme approprié pour décrire l'interaction de l'isoproturon avec le sol de Lorraine, ainsi qu'avec les sols de Kerlavic et de Champ-Noël (figures 3.2.2). En effet, la sorption rapide est caractérisée dans le modèle par le K_{oc} , évalué à partir d'études "en batch" qui favorisent un contact rapide entre l'herbicide en solution et le sol à l'état de fines particules. Or, en conditions réelles, l'organisation structurale du sol est telle que les sites réactifs du sol (matière organique, argile) ne sont pas tous instantanément accessibles au flux de pesticide,

voire peuvent ne jamais l'être. Par ailleurs, les résultats simulés avec prise en compte des cinétiques d'adsorption/désorption lente, même s'ils paraissent mieux concorder avec les données observées, nous font dire que ce processus ne permettrait pas, à lui seul, de décrire les processus d'adsorption/désorption qui ont lieu au sein d'un sol.

Il semble par conséquent que pour bien décrire le transfert d'isoproturon à l'échelle de la case lysimétrique, un compromis soit à trouver entre les mécanismes d'adsorption/désorption lentes et rapides.

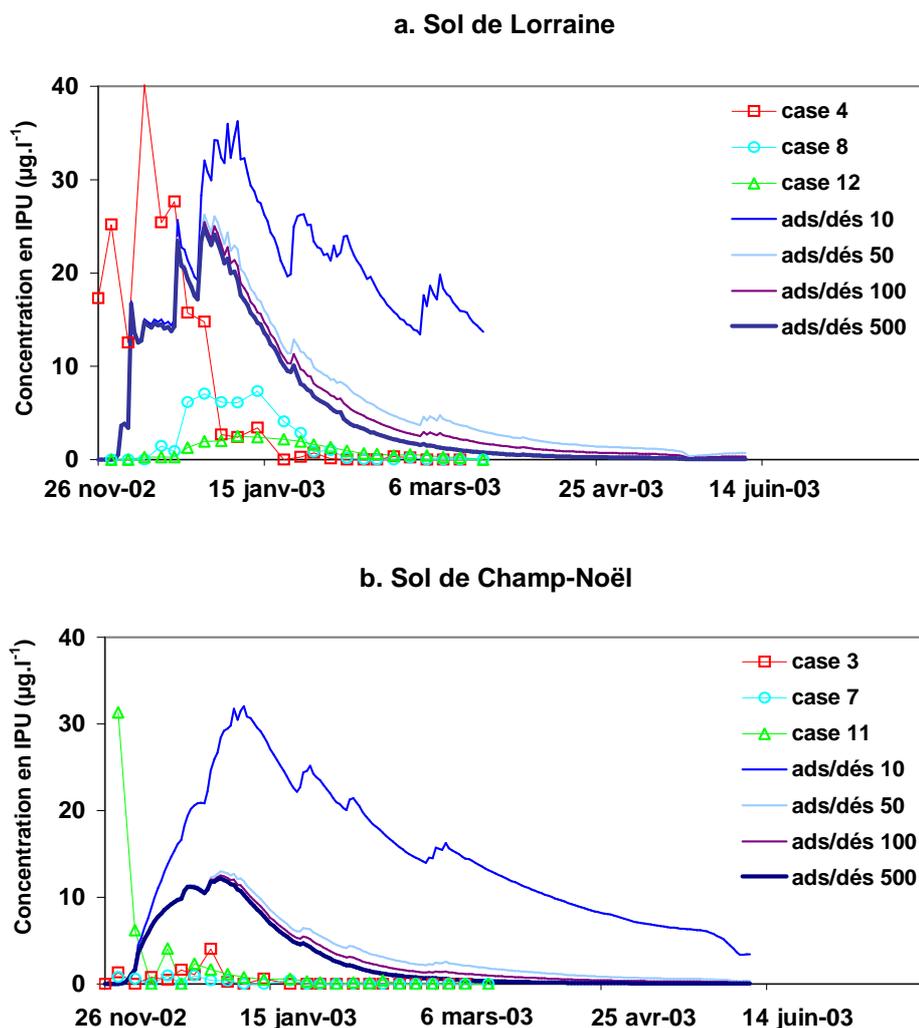
3.2.2 Analyse de sensibilité du ratio sorption/désorption lentes

Plusieurs études rapportent des phénomènes de non-conformité et d'hystérèse entre les mesures d'isotherme de sorption et de désorption pour différentes molécules et différents sols (Kan *et al.*, 1994; Huang et Weber, 1997; Altfelder *et al.*, 1999). Ce phénomène se traduirait par un taux de désorption qui serait significativement plus bas que le taux d'adsorption.

Afin de déterminer plus précisément l'influence de la variation du **ratio adsorption/désorption** lente sur les exportations d'isoproturon, nous avons mené une analyse de sensibilité. La sensibilité d'un modèle représente l'influence de la variation des paramètres d'entrée sur les résultats du modèle. Cinq distributions normales ont ainsi été testées pour le taux de désorption de l'isoproturon, avec des valeurs respectivement égales à 10, 50, 100, 500 et 1000 fois moins que le taux d'adsorption. Les figures 3.2.3 présentent les résultats de l'analyse menée avec le sol lorrain et le sol de Champ-Noël.

Les résultats (fig. 3.2.3 a et b) apparaissent particulièrement sensibles aux différentes valeurs du ratio adsorption/désorption lente imposées. Ainsi, la baisse du taux de désorption a pour effet de diminuer les relargages d'isoproturon (durée, concentration) : on observe alors une meilleure concordance entre les périodes d'exportations d'isoproturon simulées et mesurées en sortie des cases ne présentant pas de macroporosité marquée (cases 8 et 12 pour le sol lorrain, cases 3 et 7 pour le sol de Champ-Noël). En revanche, pour le sol de Lorraine comme pour le sol de Champ-Noël, il apparaît que le modèle fait débuter les exportations plus précocement que constaté au terrain.

A l'inverse, si l'on se réfère aux cases présentant une macroporosité marquée (case 4 pour le sol lorrain, case 11 pour le sol de Champ-Noël), la baisse du taux de désorption entraîne une moins bonne reproduction de la réalité.



Figures 3.2.3 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Lorraine et de Champ-Noël et simulées avec prise en compte de différents ratio adsorption/désorption lente (campagne de suivi 2002-03)

Ces résultats tendent à confirmer que les cinétiques d'adsorption et de désorption de l'isoproturon ne se produisent pas avec la même intensité. La désorption serait un processus bien plus lent que l'adsorption. Par ailleurs, on note une meilleure coordination de la simulation des concentrations du sol lorrain par comparaison au sol de Champ-Noël. L'explication pourrait venir d'une mauvaise adaptation de paramètres d'entrée (conductivité hydraulique à saturation) utilisés pour simuler le comportement hydrodynamique du sol de Champ-Noël dans nos conditions d'étude.

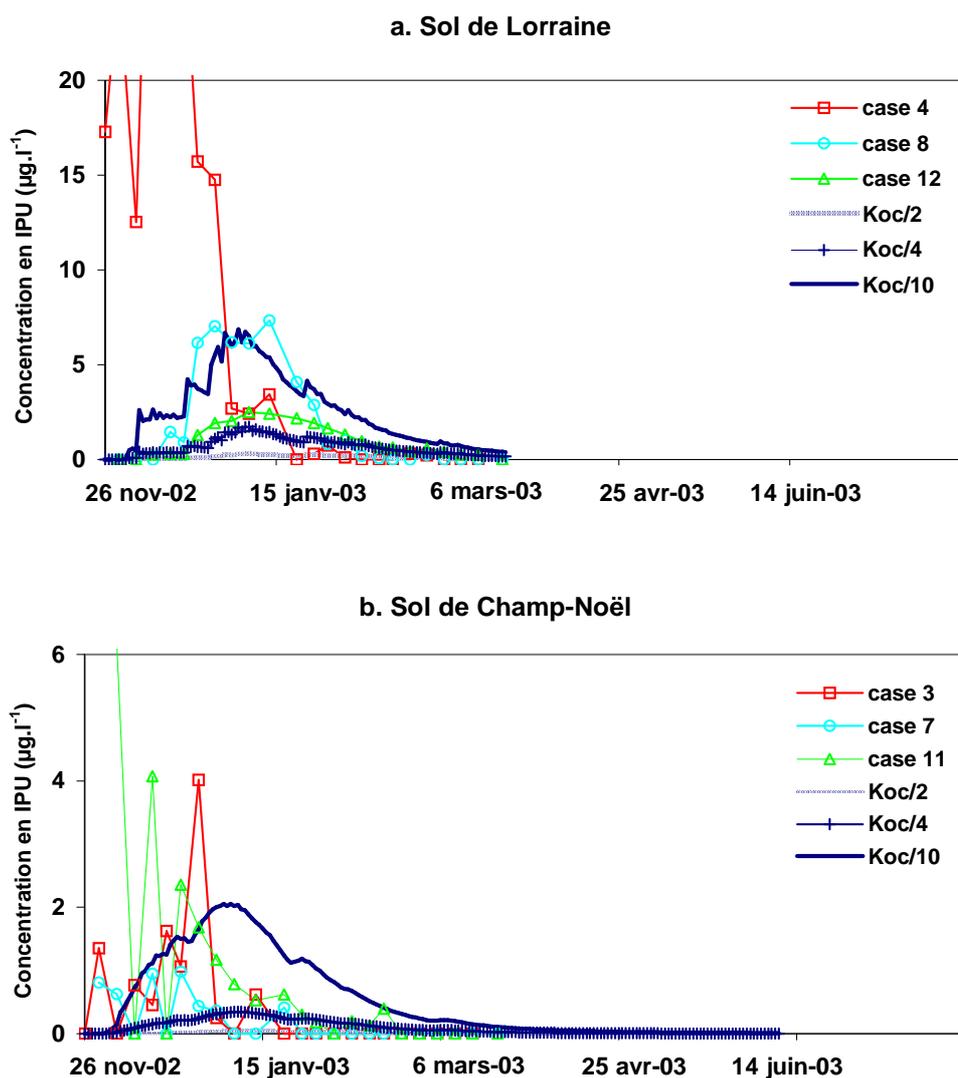
A la suite de l'analyse de sensibilité réalisée avec l'isoproturon avec les sols de Lorraine et de Champ-Noël, un taux de désorption 500 fois inférieur à celui de l'adsorption a été retenu pour simuler les quantités de produit dans les percolats. Il s'agit du taux pour lequel les concentrations simulées se rapprochent le plus des concentrations mesurées en sortie des cases ne présentant pas de macroporosité marquée.

Ces résultats indiquent que, malgré la baisse des concentrations successive à la baisse du taux de désorption, les paramètres de l'adsorption/désorption lentes surestiment toujours les concentrations, si l'on s'en réfère aux résultats des cases de plus faible macroporosité. Ainsi, ils ne suffisent pas à reproduire la dynamique de transfert de l'isoproturon dans les sols lorrain et de Champ-Noël.

3.2.3 Analyse de sensibilité du K_{oc}

Précédemment (§ 3.2.1), nous avons montré l'incapacité des processus d'adsorption/désorption rapide tels qu'ils sont définis dans le modèle (par le K_{oc}), à décrire l'interaction de l'isoproturon avec les sols de Lorraine et de Champ-Noël. Par conséquent, nous avons entrepris une analyse de sensibilité du **paramètre K_{oc}** afin de déterminer son influence sur la dynamique de transfert des pesticides. Trois distributions normales ont ainsi été testées pour le K_{oc} de l'isoproturon, avec des valeurs respectivement égales à $K_{oc}/2$, $K_{oc}/4$ et $K_{oc}/10$. Les figures 3.2.4 présentent les concentrations mesurées et simulées dans les percolats des sols de Lorraine et de Champ-Noël, au cours de la campagne 2002-03. On note que les simulations tiennent compte du processus d'adsorption/désorption lente tel qu'il a été défini précédemment (ratio adsorption/désorption lente de 500).

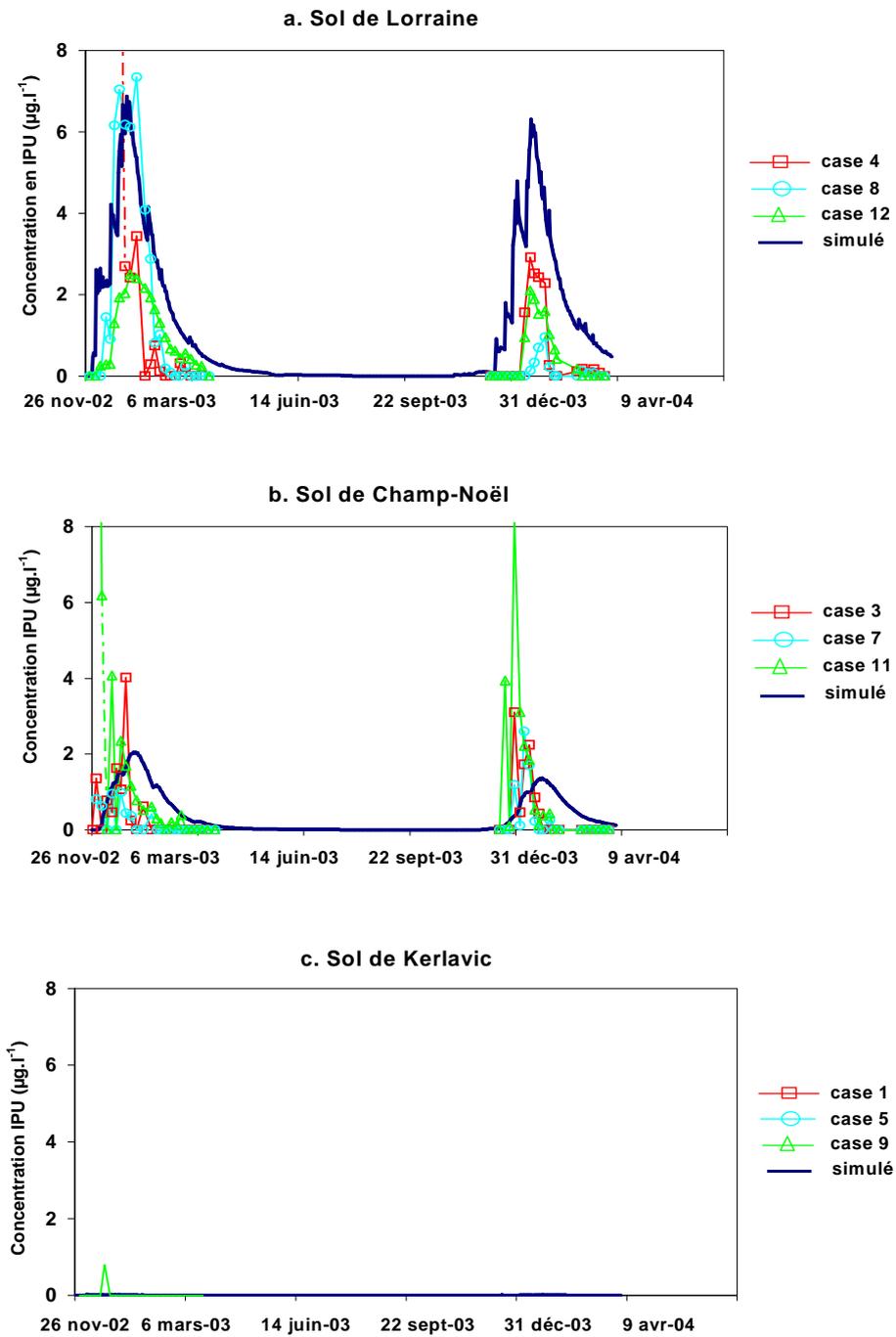
Les résultats de simulation paraissent sensibles aux différentes valeurs de K_{oc} pour les deux sols (fig. 3.2.4 a et b). La baisse du K_{oc} entraîne globalement une baisse des interactions entre l'isoproturon et le sol. Aussi, le niveau des concentrations de pesticides simulé tend à concorder avec le niveau moyen des concentrations mesurées (3 répétitions). A nouveau, les simulations s'avèrent moins probantes pour le sol de Champ-Noël pour lequel on observe un décalage des pics dans le temps (fig. 3.2.4b). A l'issue de cette analyse de sensibilité, au vu des résultats obtenus avec les sols de Lorraine et de Champ-Noël, une valeur de K_{oc} équivalente à $1/10^e$ de la valeur déterminée par essai batch a été retenue.



Figures 3.2.4 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Lorraine et de Champ-Noël et simulées avec prise en compte de différentes valeurs de K_{oc} (campagne de suivi 2002-03)

3.2.4 Simulation des concentrations en isoproturon (deux périodes de suivi)

Une comparaison entre les concentrations en isoproturon simulées (avec les processus d'adsorption/désorption lentes et rapides) et mesurées lors des deux campagnes de suivi (2002-03 et 2003-04) a été réalisée pour les sols de Lorraine, de Champ-Noël et de Kerlaviac (figures 3.2.5). A l'issue des précédents résultats, nous avons retenu un taux de désorption lente 500 fois inférieur à celui de l'adsorption et un coefficient de partition K_{oc} équivalent à $1/10^e$ de sa valeur.



Figures 3.2.5 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées et simulées dans les percolats des sols de Lorraine, de Champ-Noël et de Kerlavic (deux campagnes de suivi)

D'après les figures 3.2.5, les paramètres physiques du sol et physico-chimiques de la molécule sélectionnés permettraient de reproduire l'ordre de grandeur des concentrations observées en cases lysimétriques.

Concernant le sol de **Lorraine** (fig. 3.2.5a), les résultats montrent une bonne concordance de l'évolution temporelle entre les concentrations d'isoproturon mesurées et simulées, au cours des deux campagnes. En revanche, le niveau des concentrations simulées apparaît surestimé au cours de la 2^e application. En effet, une baisse de concentrations est survenue dans les percolats du sol lorrain à la 2^e année de suivi. Cette baisse peut être attribuée à une dispersion du produit induite par : un délai "application/1^{ère} pluie efficace" plus important qu'en première année de suivi ou une humidité initiale du sol plus importante (cf chap 4). La stabilisation de la structure du sol d'une année à l'autre pourrait également avoir limité le lessivage d'isoproturon en profondeur.

Concernant le sol de **Champ-Noël** (fig. 3.2.5b), les courbes de simulation des deux années de suivi montrent une moins bonne représentation des concentrations moyennes observées dans les percolats tant au niveau temporel que au niveau de l'intensité. Le décalage dans le temps pourrait être lié à une sous-estimation de la conductivité hydraulique à saturation des horizons profonds qui ne tiendrait pas compte de l'existence de la macroporosité évoquée précédemment au chapitre 2.

Enfin, concernant le sol de **Kerlavic**, pour lequel aucun résidu d'isoproturon n'a été détecté au cours des deux campagnes de suivi à l'exception d'un pic (fig. 3.2.5c), le modèle a simulé des concentrations dont l'intensité ne dépasse pas la limite de détection de l'isoproturon ($0,035 \mu\text{g.l}^{-1}$).

4 Conclusion

L'adéquation globalement bonne entre les bilans en eau mesurés et simulés des sols de Lorraine, de Champ-Noël et de Kerlavic semble montrer la pertinence du modèle Agriflux pour simuler les flux d'eau percolée à l'échelle de la case lysimétrique. De plus, Agriflux semble avoir montré sa capacité à reproduire de manière satisfaisante les quantités de bromure (soluté non réactif) globalement exportées par les percolats. Aussi la représentation adoptée pour simuler les flux d'eau et de solutés non adsorbés semble donc appropriée pour les trois types de sol, à l'échelle de la case lysimétrique.

Les résultats obtenus avec le modèle ont fait ressortir la forte influence des processus d'adsorption/désorption sur le transfert d'isoproturon au sein des différents sols étudiés. D'une part, la simulation de l'évolution des concentrations d'isoproturon dans les percolats a mis en évidence l'inadéquation de l'adsorption instantanée rapide représentée

par le K_{oc} pour décrire la rétention de l'isoproturon en conditions réelles. Ces résultats remettraient en cause la pertinence du seul paramètre K_{oc} pour décrire les processus d'adsorption/désorption, faisant ainsi écho aux conclusions d'autres auteurs (Pignatello et Xing, 1996). Par ailleurs, ils pourraient également traduire le fait que l'intégralité de la matière organique du sol n'étant pas accessible au pesticide circulant, le K_{oc} surestimerait l'affinité du pesticide pour le sol. D'autre part, la prise en compte des processus lents d'immobilisation (diffusion, cinétiques de sorption lente) ne s'est pas révélée suffisante pour décrire à elle seule les processus de sorption de l'isoproturon sur les sols. Ainsi, une juxtaposition des processus d'adsorption/désorption rapides et lentes a été trouvée pour décrire la rétention du produit sur les sols étudiés. Les analyses de sensibilité menées sur le taux de désorption lente et le K_{oc} ont montré l'influence de ces deux paramètres dans la description du transfert d'isoproturon dans les percolats des sols étudiés.

Bien que le modèle Agriflux se soit avéré pertinent pour décrire les flux d'eau et de pesticides à l'échelle d'une année de suivi, la comparaison des résultats simulés/observés n'a pas été aussi bonne lors de la seconde campagne de suivi. Ceci pourrait venir du modèle lui-même. Ainsi, dans le cas du sol de Lorraine, la simulation du transfert par Agriflux lors de la seconde campagne n'aurait pas tenu compte de l'état de dispersion du produit dans le sol. D'autre part, le transfert d'isoproturon a été moins bien reproduit pour le sol de Champ-Noël que pour les sols de Lorraine et de Kerlavic remettant en cause la validité des paramètres d'entrée utilisés pour reproduire nos conditions d'étude. Il apparaît ainsi primordial de porter une attention particulière aux données entrées dans le modèle puisqu'elles déterminent les interprétations à venir. Leur acquisition n'est cependant pas toujours chose facile.

Chapitre 4 : Etude de la dissipation de pesticides dans les sols, en conditions contrôlées

1 Introduction

Les résultats relatifs au transfert obtenus sous conditions naturelles présentent l'avantage de donner une information assez réaliste de l'ordre de grandeur des quantités de pesticides contribuant à la contamination de l'eau mobile du sol et, dans certaines conditions de suivi, de l'importance relative des différents processus qui influent sur le devenir d'un pesticide introduit dans un sol. Cependant, d'une manière générale, les données fournies par les expérimentations au champ s'avèrent souvent difficiles à interpréter du fait de l'absence ou de l'impossibilité de contrôle de certains paramètres, des difficultés d'échantillonnage, de la variabilité des sols,... Par conséquent, il est souvent difficile de dégager les processus et les facteurs qui prédominent sur le devenir d'une molécule dans différents sols.

Les travaux présentés précédemment (cases lysimétriques) ont mis en avant, à l'échelle d'une même année, la prédominance des caractéristiques structurales du sol et de la perméabilité (rapport macro/microporosité) sur la vitesse de circulation d'eau et sur le transfert d'un herbicide (l'isoproturon) au sein d'un même sol ou de sols différents. Par ailleurs, quel que soit le sol, la disponibilité du produit au transfert en profondeur baissait au cours du temps. La modélisation des résultats expérimentaux par Agriflux a ensuite mis en avant la prépondérance des phénomènes de rétention (adsorption/désorption) sur le transfert d'isoproturon au sein de ces différents sols.

Plusieurs phénomènes sont à l'origine de la baisse de disponibilité des pesticides à transférer dans un sol. Parmi les principaux processus qui contribuent à la disparition de la substance-mère dans un sol à partir de son point d'application, on distingue les phénomènes de dispersion hydrodynamique (transfert sous l'action des mouvements de l'eau, par convection) et chimique (adsorption/rétention et diffusion moléculaire) ainsi que les phénomènes biologiques de dégradation (Grébil *et al.*, 2001). Certains facteurs de l'environnement tels que l'humidité du sol peuvent intervenir significativement sur la dissipation de produits phytosanitaires appliqués au sol (rétention, dégradation, dispersion), et influencer leur disponibilité au transfert au cours du temps.

En vue de préciser l'importance relative de certains processus et facteurs qui affectent la dissipation d'une molécule appliquée au sol dès son application à sa surface, nous avons opéré un changement d'échelle en passant du "terrain" (la case lysimétrique) au "modèle expérimental" de laboratoire. Nous avons ainsi mené des expérimentations en conditions contrôlées avec des colonnes de terre de petites dimensions (micro-colonnes). Dans le modèle utilisé, la micro-colonne de terre constituée à partir d'agrégats de sol est vue comme un milieu poreux spécifique. Il est ainsi possible d'identifier une macroporosité (inter-agrégat) définie par le conditionnement du sol par tamisage et une microporosité (intra-agrégat) liée à la texture. Suivant le concept de double domaine de van Genuchten et Wierenga (1976), on considère que l'espace inter-agrégat se remplit d'eau mobile, et que l'espace intra-agrégat se remplit d'eau immobile sachant que ces 2 continuums d'eau sont distincts mais connectés.

Une étude globale sur la dissipation de pesticides dans le sol a été menée en conditions contrôlées de laboratoire. Cette étude se décline en trois séries d'expérimentations visant chacune à comprendre les conditions et les processus de dissipation. Elles ont été conduites avec différents types de sol dont le sol de Lorraine représenté dans le dispositif de terrain, et avec des produits de solubilité et de rétention contrastées dont deux herbicides (isoproturon et bentazone) et un traceur de l'eau (bromure). Les objectifs étaient de :

- (1) déterminer les effets des conditions initiales de traitement (humidité initiale du sol et volume d'application) sur le transfert de pesticide et sa redistribution dans les régions d'eau immobile, pour la première expérimentation.
- (2) caractériser le comportement de diffusion moléculaire des deux pesticides et du traceur de l'eau vers l'eau immobile, pour la seconde expérimentation.
- (3) examiner les effets du temps de contact de pesticides avec le sol (ou vieillissement) sur l'ensemble des processus de dissipation des pesticides dans le sol (distribution dans l'eau immobile, dégradation, stabilisation) et les conséquences sur leur disponibilité à l'entraînement par l'eau lors d'une percolation, pour la dernière expérimentation.

2 Matériels et méthodes

2.1 Constitution de micro-colonnes de terre

2.1.1 Les terres

Pour ces expérimentations en conditions contrôlées, nous avons utilisé un panel de six échantillons de terre provenant de sols agricoles, parmi lesquels se trouvent les sols de Lorraine (sol limoneux de La Bouzule) et de Kerlavic représentés dans le dispositif en cases lysimétriques (chapitre 2). Les échantillons de terre ont été prélevés dans l'horizon de surface (5-15 cm).

Chaque sol a été sélectionné sur la base de sa texture (argileuse, limoneuse, sableuse) et de son contenu en matière organique : élevé ou bas. Le tableau 2.1.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques des terres sélectionnées.

Tableau 2.1.1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols utilisés (horizon 5-15 cm)

Texture et origine du sol	Type de sol	Granulométrie (%)			MO* (%)	pH _{eau}	CR** (%)
		argile	limons	sables			
Sol argileux (La Bouzule, 54)	Cambisol vertic stagnic	51,5	42,1	6,4	3,3	7,7	36,7
Sol argileux (Villey-St-Etienne ³ , 54)	Stagnic cambisol	38,3	49,4	12,3	4,1	6,8	50,7
Sol limoneux (La Bouzule, 54) ¹	Stagnic luvisol	25,3	56	18,7	1,9	6,1	32,1
Sol sablo-limoneux (Kerlavic, 29) ²	Dystric cambisol	17,3	43	39,7	6,0	5,4	35,4
Sol sableux (Villey-St-Etienne ³ , 54)	Fluvic stagnic cambisol	12,4	21,1	66,5	2,0	6,1	19,1
Sol sableux (Corcieux, 88)	Eutric cambisol	12,3	17,4	70,3	4,3	5,8	17,9

*MO : matière organique

**CR : capacité de rétention (déterminée à pF3) exprimée en % de poids de sol sec

¹ : correspond au sol de Lorraine représenté dans les cases lysimétriques (chapitre 2)

² : correspond au sol de Kerlavic représenté dans les cases lysimétriques (chapitre 2)

³ : pour plus de facilité, dans la suite du texte, nous parlerons des sols de Villey au lieu de sols de Villey-St-Etienne.

Une fois prélevés, les échantillons de terre ont été séchés à l'air, tamisés entre 2 et 5 mm, puis stockés à l'abri de l'air et à l'obscurité. Leur capacité de rétention en eau a été mesurée au laboratoire en appliquant une pression de 1 bar (pF3), elle reflète l'humidité à la capacité au champ.

2.1.2 Le modèle expérimental : la micro-colonne de terre

Les expériences sont réalisées dans des micro-colonnes constituées par des autovials (Syringeless filter device with glass microfiber prefilter, Whatman) (diamètre 2 cm x 6,5 cm de haut, photo 2.1.1) remplies d'agrégats de terre sèche (13g).



Photo 2.1.1 : Micro-colonne (autovial Whatman®) remplie avec des agrégats de terre sèche : un flacon d'échantillonnage peut être adapté à l'extrémité de la colonne pour collecter la solution du sol par centrifugation

2.2 Caractéristiques des produits

Les produits utilisés pour le traitement des colonnes ont été choisis pour leur propriété de solubilité et de rétention contrastées. Il s'agit de deux herbicides, l'isoproturon et la bentazone, et d'un traceur de l'eau, le bromure (apporté sous forme de bromure de potassium). Les principales caractéristiques physico-chimiques des herbicides sont indiquées dans le tableau 2.2.1.

Tableau 2.2.1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques des molécules sélectionnées

	Isoproturon	Bentazone
Famille chimique	urée substituée	diazine
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
Poids moléculaire (g.mol⁻¹)	206,3	240,3
pKa	-	3,3
Solubilité dans l'eau (mg.l⁻¹ à pH7, 20°C)	70	570
Koc	80-230*	13-176*
Temps de demi-vie conditions contrôlées (jours)	12-14 ¹	46 ²
Utilisation agronomique	céréales	maïs/céréales
Dose appliquée (g.ha⁻¹)	1500	1200

*Agritox (2004)

¹ Berger et Heitfuss (1990)

² Huber et Otto (1994)

Pour ces expérimentations, les colonnes de terre ont été traitées en surface avec un mélange isotopique "molécule froide /molécule marquée au ^{14}C " en solution. La quantité d'herbicide apportée a été déterminée en fonction de la dose appliquée à l'hectare (tableau 2.2.1) et de la surface à traiter. Les herbicides sont marqués au ^{14}C (pureté radiochimique > 99%) sur leur partie stable (noyau aromatique). L'activité spécifique des sources de ^{14}C -isoproturon (ISOBIO, Allemagne) et de ^{14}C -bentazone (BASF, Allemagne) utilisées pour réaliser les solutions sont respectivement de 3,23 et de 6,69 MBq.mg⁻¹. Chaque colonne a reçu l'équivalent de 6 µg de ^{14}C -isoproturon (soit 19380 Bq), ou de ^{14}C -bentazone (soit 40140 Bq). En fonction des objectifs de l'expérimentation, les solutions de pesticide ont été préparées dans le dichlorométhane, le méthanol ou l'eau. Une solution aqueuse de bromure a également été utilisée comme traceur de l'eau. La quantité appliquée par micro-colonne est de 1,8 mg de Br⁻ (solution à 45 g.l⁻¹).

2.3 Influence des conditions initiales de traitement sur la contamination de l'eau du sol

2.3.1 Humidité initiale du sol

Différentes modalités d'humidité initiale des agrégats de sol disposés dans les micro-colonnes ont été testées. Ainsi, un tiers des micro-colonnes ne reçoit aucun apport d'eau (sol sec), un second tiers est humidifié à 50% de la capacité de rétention en eau du sol considéré (50% de CR), un dernier tiers est humidifié à 100% de la capacité de rétention en eau du sol considéré (100% de CR). Le volume d'eau nécessaire à l'humidification du sol est apporté en tête de colonne, à l'aide d'une pipette de précision.

2.3.2 Traitement des micro-colonnes

Pour cette étude, nous avons fait varier le volume d'application de la solution de pesticide appliqué (bentazone).

Après leur constitution, les colonnes de terre sont laissées à équilibrer avec l'eau apportée pour humidifier le sol, pendant 16h avant le traitement. Dans une première expérimentation concernant les 6 terres, 20 µl (faible volume) d'une solution de bentazone (dans le dichlorométhane) sont appliqués sur les agrégats de surface des colonnes de terre. Le dichlorométhane est utilisé pour sa forte volatilité dans le but d'initier une précipitation rapide du pesticide sur les agrégats de sol de surface, à l'image de l'évaporation des micro-gouttes de la pulvérisation en conditions climatiques sèches et chaudes. Le volume appliqué, quand

il est comparé à la surface de la colonne, serait équivalent à un volume de traitement de 526 l.ha⁻¹ anciennement pratiqué par les agriculteurs. Dans l'objectif d'imiter une pulvérisation au champ, nous avons également appliqué la solution de pesticide sous forme de micro-gouttes sur l'ensemble des agrégats de surface à l'aide d'une micro-seringue.

Dans une seconde expérimentation, la bentazone dissoute dans 1 ml (volume d'application classique) de solution aqueuse est appliquée sur les agrégats de surface à l'aide d'une pipette. Ce volume, 500 fois plus élevé que dans la 1^{ère} expérimentation, se rapproche des conditions habituelles de traitement appliquées au laboratoire. L'application d'un plus large volume de pesticide nécessite de décroître de 1 ml les volumes nécessaires pour humidifier les colonnes préalablement au traitement. Pour cette seconde expérimentation, nous nous sommes concentrés sur 3 sols (le sol argileux de la Bouzule, le sol limoneux de la Bouzule et le sol sableux de Corcieux) représentatifs des classes de texture majeures, et sur 2 niveaux d'humidité (sec ou 100% de CR).

Chaque colonne de sol représente un type de sol, un niveau d'humidité initial et un volume de solution (4 répétitions par traitement).

2.3.3 Méthode expérimentale

Les colonnes de terre traitées sont recouvertes de parafilm et stockées 6 jours à température ambiante (20±2°C) et à l'obscurité. Aucun apport d'eau supplémentaire n'est réalisé au cours de cette période. Au temps 6 jours, les colonnes sont prélevées afin d'être soumises à une percolation puis à la détermination de la radioactivité présente dans l'eau immobile par centrifugation. Après centrifugation, la terre de chaque colonne est soumise à une combustion pour quantifier les résidus de pesticide.

2.3.3.1 Percolation

Afin d'évaluer la disponibilité à l'entraînement par l'eau, les micro-colonnes sont soumises à une percolation. A cet effet, les micro-colonnes sont reliées à une pompe péristaltique (Ismatec mp25) et le débit, inférieur à la vitesse d'infiltration naturelle, est fixé à 0,35 ml.min⁻¹ en raison de contraintes techniques. L'eau est apportée en tête des micro-colonnes. Un volume total de 16,5 ml (équivalent à une pluie intense de printemps ou d'été), prenant en compte l'état d'humidité initiale, a été apporté par colonne. Ainsi, les colonnes de terre sèche sont percolées avec 16,5 ml, et les colonnes de terre humides (à 50% ou 100% de CR) avec un volume équivalent à la différence entre 16,5 ml et le volume déjà apporté pendant la phase d'humidification. La radioactivité entraînée par percolation est ensuite

comptée par scintillation liquide dans 1 ml d'eau additionné de 10 ml d'Ultima Gold (Packard) avec correction du bruit de fond et du quenching.

2.3.3.2 Récupération de l'eau immobile par centrifugation

Afin d'évaluer les quantités de pesticide présentes dans la solution du sol (eau immobile) après percolation, les micro-colonnes sont soumises à deux centrifugations de force croissante : 333 g pendant 5 min pour évacuer l'eau faiblement retenue par les forces de capillarité et occupant vraisemblablement la mésoporosité, puis 7244 g pendant 7 min pour évacuer l'eau fortement retenue dans la microporosité. La force appliquée lors de la 2^e centrifugation correspond à la limite de résistance à l'écrasement du flacon en verre adapté à la base de la micro-colonne et destiné à récupérer l'eau évacuée (photo 2.1.1).

Après la 1^{ère} centrifugation, l'état d'humidité du sol correspond à une humidité inférieure de 10 à 15 % par rapport à la capacité de rétention. A l'issue de la 2^e centrifugation, l'état d'humidité du sol correspond à une humidité supérieur de 35 à 40% par rapport au point de flétrissement. Compte tenu de ces considérations, dans la suite du texte, nous désignerons les deux catégories d'eau (extraites par centrifugation) **eau mésoporale** (333g) et **eau microporale** (7244g). Après évaluation du volume par pesée, la radioactivité présente dans chaque fraction d'eau est comptée par scintillation liquide sur 1 ml en présence de 10 ml d'Ultima Gold.

2.3.3.3 Quantification des résidus de pesticide dans le sol

Dans le but de vérifier les quantités de bentazone restant dans le sol des colonnes (compartiment résiduel), nous avons entrepris la combustion des échantillons de sol. Ainsi, à l'issue des centrifugations, le sol a été séché à l'air puis pulvérisé. Sa radioactivité a été mesurée sur une aliquote d'environ 300 mg mélangée à 150 mg de cellulose, par combustion à l'aide d'un "Oxydizer 307" (Packard). Le ¹⁴CO₂ produit par combustion sous courant d'oxygène est récupéré dans un mélange composé d'une base organique (Carbosorb, Packard) et d'un liquide scintillant (Permafluor, Packard). La radioactivité est comptée par scintillation liquide. Les quantités de pesticide du compartiment résiduel ainsi déterminées correspondent à différentes formes : adsorbées, séquestrées et en solution dans l'eau résiduelle.

2.4 Etude du mouvement de solutés dans l'eau immobile du sol

2.4.1 Humidité initiale du sol

En vue de suivre strictement le processus de diffusion au sein des agrégats de sol, l'humidité initiale du sol des micro-colonnes est fixée à 100% de la capacité de rétention en eau du sol (100% de CR). Le processus est observé pour le sol limoneux de la Bouzule.

2.4.2 Traitement des micro-colonnes

Pour cette étude, nous avons suivi le comportement de diffusion des deux pesticides, isoproturon et bentazone, et du traceur de l'eau (bromure).

Après leur humidification à 100% de CR, les micro-colonnes de terre sont laissées à équilibrer pendant 16h avant leur traitement. Une moitié des colonnes est traitée avec 40 µl d'une solution méthanolique de ¹⁴C-isoproturon tandis que la seconde moitié des colonnes est traitée avec 40 µl d'une solution méthanolique de ¹⁴C-bentazone. Le méthanol est un solvant miscible à l'eau qui permet d'apporter une importante quantité de pesticide dans un faible volume. L'ensemble des colonnes reçoit simultanément 40 µl d'une solution aqueuse de KBr. Les applications de produits sont réalisées à la micro-seringue sur les agrégats de surface des micro-colonnes.

2.4.3 Méthode expérimentale

Les colonnes de terre sont placées dans des enceintes (bocal en verre de 0,5 litre), à raison de 3 répétitions par enceinte (photo 2.4.1). Les enceintes contiennent chacune un flacon de 10 ml de soude 0,5 M destinée à piéger le CO₂ dégagé (par la minéralisation du carbone organique) et un flacon de 10 ml d'eau distillée pour maintenir l'humidité ambiante. L'ensemble des enceintes est placé à l'obscurité dans une chambre thermostatée à 20±2°C. Aux temps 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 17, 21 et 24 jours, les 3 colonnes d'une enceinte sont prélevées afin d'être directement centrifugées pour déterminer la radioactivité présente dans l'eau immobile. A l'issue des centrifugations, la terre de chaque colonne est soumise à une extraction à l'eau des produits appliqués et enfin à une combustion pour quantifier les résidus de pesticides.

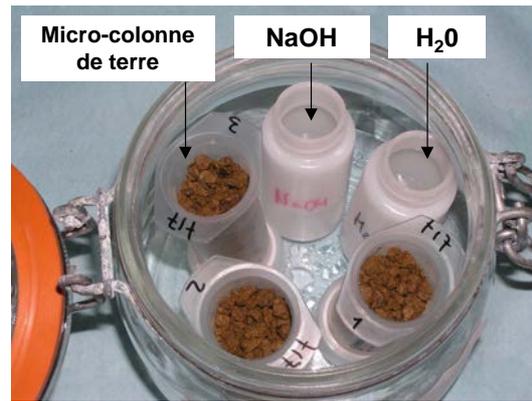


Photo 2.4.1 : Enceinte d'incubation comportant 3 micro-colonnes de terre humide, un flacon de soude (NaOH 0,5M) et un flacon d'eau distillée (H₂O)

2.4.3.1 Suivi de l'activité minéralisatrice du sol

Les dégagements de CO₂ total (CO₂ et ¹⁴CO₂) sont mesurés individuellement pour chaque enceinte. La minéralisation des molécules marquées au ¹⁴C est déterminée par scintillation liquide sur 2 aliquotes (1 ml) de soude provenant des enceintes. La quantité totale de CO₂ fixé par le reste de la soude du flacon est déterminée par titration avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,2 M, après addition de 3 ml de chlorure de baryum (BaCl₂) à 20% et de quelques gouttes de thymolphtaléine.

2.4.3.2 Récupération de l'eau immobile par centrifugation

Comme cela a été précédemment décrit (§ 2.3.3.2), les micro-colonnes sont soumises à une centrifugation à 333 g destinée à récupérer l'eau mésoporale, et une centrifugation à 7244 g destinée à récupérer l'eau microporale. Après évaluation du volume par pesée, chacune des fractions d'eau est scindée en deux aliquotes. La première aliquote sert à mesurer la radioactivité présente comptée par scintillation liquide. L'autre aliquote sert à quantifier la présence de bromure. Le dosage du bromure est effectué dans les mêmes conditions que celles indiquées au chapitre 2.

2.4.3.3 Quantification des bromures et des résidus de pesticides extractibles dans le sol

Après centrifugation, la totalité du sol contenu dans la micro-colonne subit deux extractions successives à l'eau. Les échantillons de sol sont transférés dans des pots de centrifugation en PTFE. Un volume d'eau distillée (30 ml) est ajouté dans les pots qui sont mis à agiter (agitateur rotatif) pendant 16h. A l'issue de l'agitation, les pots sont centrifugés à

5000 g pendant 20 min. Le dosage des résidus de pesticides extractibles à l'eau s'effectue par mesure de la radioactivité du surnageant par comptage en scintillation liquide. Le dosage des bromures est effectué dans les mêmes conditions que celles indiquées au chapitre 2.

2.4.3.4 Quantification des résidus non extractibles à l'eau de pesticides dans le sol

A l'issue des extractions du sol des micro-colonnes à l'eau, nous avons entrepris la combustion des échantillons de sol, dans le but de quantifier les résidus de pesticides non extraits à l'eau et de réaliser un bilan. Nous avons procédé selon le même protocole que précédemment (§ 2.3.3.3).

2.5 Effet du "vieillessement¹" du système sol-eau-pesticide sur les processus de dissipation

2.5.1 Humidité initiale du sol

Une partie des micro-colonnes ne reçoit aucun apport d'eau préalablement au traitement (sol sec), l'autre partie des micro-colonnes est humidifié à 100% de la capacité de rétention en eau du sol (100% de CR). Cette étude est menée avec le sol limoneux de la Bouzule.

2.5.2 Traitement des colonnes

Pour cette étude, nous suivons individuellement le comportement des deux pesticides, isoproturon et bentazone. Après une période d'équilibrage de 16h, les colonnes de terre sont traitées selon le même protocole que décrit dans la première expérimentation du § 2.3.2 (20 µl de solution appliqués à la micro-seringue) à l'aide d'une solution méthanolique de ¹⁴C-isoproturon ou de ¹⁴C-bentazone. En parallèle, des colonnes témoins sont préparées : les unes recevant un volume de méthanol identique aux colonnes traitées et les autres ne recevant rien.

2.5.3 Méthode expérimentale

Les colonnes de terre sont incubées dans une enceinte/bocal (3 répétitions par enceinte). Les enceintes contiennent chacune un flacon de 10 ml de soude 0,5 M destinée à

¹ **Vieillessement** : augmentation du temps de contact pesticide/sol qui permet à la molécule de s'associer plus fortement aux composants du sol (Pignatello et Xing, 1996).

piéger le CO₂ dégagé (par la minéralisation du carbone organique) et un flacon de 10 ml d'eau distillée pour maintenir l'humidité ambiante. L'ensemble des enceintes est placé à l'obscurité dans une chambre thermostatée à 20±2°C. Un suivi des dégagements de CO₂ est effectué dans les enceintes, tout au long de l'expérience qui dure 68 jours. L'air des enceintes est renouvelé quand le récipient est ouvert périodiquement pour mesurer les dégagements de CO₂. Aux temps 0, 6, 12, 33 et 68 jours, 3 échantillons sont prélevés afin d'être soumis à une percolation puis aux deux centrifugations. Après centrifugation, la terre de chaque colonne est soumise à une extraction à l'eau/CaCl₂ 0,01 M et à une combustion.

2.5.3.1 Suivi de l'activité minéralisatrice du sol

Les dégagements de CO₂ total (CO₂ et ¹⁴CO₂) sont mesurés selon le protocole du § 2.4.3.1.

2.5.3.2 Percolation et centrifugations des micro-colonnes

La percolation des colonnes est menée selon le protocole du § 2.3.3.1. De même, l'eau immobile (eau mésoporale et eau microporale) des colonnes est extraite par centrifugation selon la procédure décrite au § 2.3.3.2.

2.5.3.3 Quantification des résidus de pesticides extractibles et non extractibles à l'eau dans le sol

Après centrifugation, le sol contenu dans la micro-colonne subit une extraction avec une solution aqueuse de chlorure de calcium 0,01 M selon le protocole décrit au § 2.4.3.2. Le chlorure de calcium a pour effet d'empêcher une défloculation des colloïdes du sol au cours de l'extraction, optimisant la désorption. Dans le but de quantifier les résidus de pesticides non extraits à l'eau, nous entreprenons ensuite la combustion des échantillons de sol selon le protocole décrit au § 2.3.3.3.

2.6 Traitement statistique des données

Le traitement statistique des résultats (analyse de variance) a été réalisé à l'aide du logiciel Statbox version 6.4.

3 Résultats et discussion

3.1 Influence des conditions initiales de traitement sur la contamination de l'eau du sol

L'eau de pluie circulant dans un sol peut s'avérer relativement peu contaminée par la présence d'un pesticide appliqué en surface du fait d'un lessivage peu efficace des fractions de soluté résidant dans les pores capillaires. Les conditions climatiques et plus particulièrement l'humidité du sol figurent parmi les facteurs qui pourraient influencer un tel phénomène (Shipitalo *et al.*, 1990; Johnson *et al.*, 1999). Ainsi, une application sur un sol humide tendrait à concentrer dans un premier temps le pesticide dans les régions externes des agrégats de sol avant de le voir diffuser à l'intérieur des agrégats. Suite à ces hypothèses, l'objectif majeur de notre expérience est de déterminer les effets du niveau d'humidité initiale du sol et du volume d'application (bas ou normal pour des conditions de laboratoire) d'un pesticide sur sa redistribution dans les régions d'eau mobile et immobile du sol.

On rappellera que, pour cette étude, des micro-colonnes de terre (6 sols du panel) ont été préparées puis humidifiées à différents niveaux d'humidité (sec à l'air, 50% de CR et 100% de CR). Une solution de ^{14}C -bentazone (herbicide mobile) a été appliquée sur les agrégats de surface des micro-colonnes de sol dans différents volumes : 20 μl (faible volume d'application) et 1 ml (volume d'application "classique" au laboratoire). Après une période d'équilibre de 6 jours (temps jugé nécessaire pour permettre la diffusion sans effet notable de la dégradation), les colonnes ont été percolées dans le but d'analyser le contenu en pesticide de l'eau mobile, puis centrifugées à deux vitesses (333g et 7244g) en vue d'analyser le contenu en pesticide de l'eau mésoporale et de l'eau microporale (fractions d'eau immobile). La fraction de pesticide la plus retenue dans le sol (adsorbée, séquestrée ou soluble dans l'eau résiduelle) a également été déterminée.

3.1.1 Caractérisation des fractions d'eau au sein des micro-colonnes d'agrégats

Les volumes de solution du sol totale collectée après les étapes de percolation et de centrifugations sont présentés dans les tableaux 3.1.1, 3.1.2 (faible volume d'application) et 3.1.3, 3.1.4 (volume d'application "classique" au laboratoire) pour les différents sols étudiés. Les tableaux 3.1.1 à 3.1.4 présentent également les volumes d'eau extraits des différentes régions d'eau (eau percolée, eau mésoporale extraite à 333 g et eau microporale extraite à

7244 g), par sol, en pourcentage du volume total collecté. Les résultats obtenus concernant le volume des fractions d'eau au sein des micro-colonnes d'agrégats, se révèlent comparables en conditions d'application de bentazone sur sol sec et sur sol humide (50% et/ou 100% de CR).

Tableau 3.1.1 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Faible volume d'application (cas du sol sec)

Sols	Volume de solution du sol récupérée (ml)	Fraction du total de solution du sol récupérée			
		eau mobile (%)	eau mésoporelle (%)	eau microporelle (%)	compartiment résiduel ¹ (%)
sol argileux de la Bouzule	15,8	63,9 (0,5)	5,7 (0,7)	7,2 (0,4)	23,2 (0,5)
sol argileux de Villey	16,6	69,3 (1,7)	5,9 (0,3)	6,7 (0,2)	18,0 (0,2)
sol limoneux de la Bouzule	16,4	71,1 (0,7)	4,4 (0,4)	6,4 (0,3)	18,0 (0,1)
sol sablo-limoneux de Kerlavic	16,0	75,6 (2,4)	3,5 (0,6)	8,1 (0,4)	12,8 (0,7)
sol sableux de Villey	16,3	82,6 (1,5)	3,2 (0,2)	5,6 (0,4)	8,5 (0,3)
sol sableux de Corcieux	16,2	77,6 (3,1)	1,8 (1,1)	7,2 (0,5)	13,3 (0,5)

¹ : Le volume d'eau du compartiment résiduel est calculé par différence.
Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écart-types.

Tableau 3.1.2 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Faible volume d'application (cas du sol humide à 100% de CR)

Sols	Volume de solution du sol récupérée (ml)	Fraction du total de solution du sol récupérée			
		eau mobile (%)	eau mésoporelle (%)	eau microporelle (%)	compartiment résiduel ¹ (%)
sol argileux de la Bouzule	15,6	64,5 (1,3)	2,8 (0,5)	6,8 (0,2)	25,9 (0,3)
sol argileux de Villey	15,9	67,8 (1,6)	3,9 (0,7)	7,6 (0,2)	20,7 (0,2)
sol limoneux de la Bouzule	16,0	67,6 (1,0)	4,2 (0,3)	8,0 (0,2)	20,1 (0,2)
sol sablo-limoneux de Kerlavic	15,9	73,2 (3,7)	2,5 (0,2)	9,5 (0,2)	14,8 (0,2)
sol sableux de Villey	16,2	83,9 (1,4)	1,3 (0,6)	5,9 (0,2)	8,9 (0,4)
sol sableux de Corcieux	16,2	77,0 (1,2)	1,7 (0,3)	6,6 (0,2)	14,7 (0,3)

¹ : Le volume d'eau du compartiment résiduel est calculé par différence.
Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écart-types.

Tableau 3.1.3 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Volume d'application "classique" au laboratoire (cas du sol sec)

Sols	Volume de solution du sol récupérée (ml)	Fraction du total de solution du sol récupérée			
		eau mobile (%)	eau mésoporale (%)	eau microporale (%)	compartiment résiduel ¹ (%)
sol argileux de la Bouzule	16,4	64,9 (0,9)	4,9 (0,9)	6,9 (0,3)	23,3 (0,7)
sol limoneux de la Bouzule	16,4	71,0 (1,9)	2,6 (0,7)	6,6 (0,2)	19,8 (0,2)
sol sableux de Corcieux	16,3	79,9 (0,9)	0,8 (0,5)	6,3 (0,4)	13,0 (0,2)

¹ : Le volume d'eau du compartiment résiduel est calculé par différence.
Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écart-types.

Tableau 3.1.4 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Volume d'application "classique" au laboratoire (cas du sol humide à 100% CR)

Sols	Volume de solution du sol récupérée (ml)	Fraction du total de solution du sol récupérée			
		eau mobile (%)	eau mésoporale (%)	eau microporale (%)	compartiment résiduel ¹ (%)
sol argileux de la Bouzule	16,1	65,2 (1,6)	3,2 (0,6)	6,2 (0,3)	25,4 (0,2)
sol limoneux de la Bouzule	16,0	70,4 (1,2)	1,5 (0,6)	7,4 (0,3)	20,7 (0,4)
sol sableux de Corcieux	16,3	79,0 (0,8)	0,7 (0,3)	6,5 (0,2)	13,8 (0,2)

¹ : Le volume d'eau du compartiment résiduel est calculé par différence.
Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écart-types.

Ces résultats font apparaître globalement une forte variabilité du volume d'eau mésoporale, que l'on peut attribuer à la méthodologie employée (limite d'arrêt de la percolation floue). Cependant, pour les autres fractions d'eau, concernant les sols argileux et limoneux de la Bouzule et le sol sableux de Corcieux - communs aux séries d'expérimentation "faible volume d'application" et "volume d'application classique" - nous observons une répartition similaire des volumes d'eau mobile, microporale et résiduelle.

3.1.2 Transfert de masse de la bentazone

3.1.2.1 Faible volume d'application

Le tableau 3.1.5 présente les quantités de bentazone transférées par flux de masse (ou convection) dans l'eau mobile, pour les 6 sols étudiés, en fonction de la teneur en eau initiale du sol des micro-colonnes (sec, humidifié à 50% de CR, 100% de CR).

Tableau 3.1.5 : Quantités de bentazone exportée (Moyenne et Ecart-type) par colonne après 6 jours d'équilibre - Faible volume d'application

	Quantités de bentazone (% de la dose appliquée)		
	sol sec	50% de CR	100% de CR
sol argileux de la Bouzule	45,7 (0,7) a	33,4 (2,4) b	26,6 (2,3) c
sol argileux de Villey	58,1 (14,3) a	22,5 (3,3) b	24,6 (1,7) b
sol limoneux de la Bouzule	42,1 (2,8) a	11,2 (2,7) b	9,7 (6,4) b
sol sablo-limoneux de Kerlavic	49,9 (10) a	30,4 (8,8) b	32,1 (5,1) b
sol sableux de Villey	53,9 (5,5) a	48,8 (4,4) a	53,6 (0,8) a
sol sableux de Corcieux	52,3 (6,5) a	22,0 (4,0) b	17,3 (5,1) b

Les lettres **a**, **b** et **c** sont relatives au test de Newman-Keuls (au seuil de 5%) mené sur l'effet de l'humidité initiale du sol sur les quantités de bentazone exportées (des lettres identiques par ligne indiquent une absence de différence entre les traitements d'un même sol).

Quand le pesticide est appliqué sur des agrégats de sol sec, les quantités entraînées par l'eau mobile s'échelonnent entre 42,1% de la dose appliquée pour le sol limoneux de la Bouzule et 58,1% pour le sol argileux de Villey. Aucune différence statistique n'apparaît entre les sols. En revanche, l'application de pesticide sur sol humide conduit à une baisse significative des quantités exportées par flux macroporal pour chacun des sols : de 1,5 à 4 fois moins d'herbicide ont été mesurés dans les percolats, à l'exception du sol sableux de Villey. Par ailleurs, sur sol humide, l'état de saturation en eau du sol des colonnes (50% ou 100% de CR) au moment du traitement ne semble pas affecter significativement le transfert de masse de la bentazone.

3.1.2.2 Volume d'application "classique" au laboratoire

Les exportations de bentazone par flux de masse, selon le niveau initial d'humidité du sol (sec ou à 100% de la CR), quand un volume 50 fois supérieur (1 ml) d'une solution aqueuse de bentazone est appliqué, sont présentés dans le tableau 3.1.6. Pour les 3 sols, les quantités de bentazone percolées s'étendent de 17,8 à 29,5% quand les agrégats de sol sont secs avant l'application du pesticide, et de 17,9 à 26,1% quand ils sont humidifiés. Ces

résultats montrent, par conséquent, que l'augmentation du volume de traitement limite l'effet de l'humidité initiale observé précédemment (faible volume de traitement). En effet, pour chacun des 3 sols (sols argileux et limoneux de la Bouzule et sol sableux de Corcieux), les mêmes quantités d'herbicide sont exportées par l'eau mobile quel que soit l'état de saturation en eau des sols avant le traitement.

Tableau 3.1.6 : Quantités de bentazone exportée (Moyenne et Ecart-type) par colonne après 6 jours d'équilibre - Volume d'application classique

	Quantités de bentazone (% de la dose appliquée)	
	sol sec	100% de CR
sol argileux de la Bouzule	29,5 (4,0)	26,1 (1,5)
sol limoneux de la Bouzule	17,8 (2,0)	17,9 (1,2)
sol sableux de Corcieux	20,5 (2,1)	20,7 (1,5)

Aucune différence statistique (au seuil de 5%) n'est apparue à l'analyse de variance de l'effet de l'humidité initiale sur les exportations de bentazone par le sol.

Ces résultats en micro-colonnes de sol montrent que les exportations de bentazone par le flux de masse convectif peuvent être significativement affectées par les conditions initiales de traitement (volume d'application et humidité initiale des agrégats de sol).

Quand elle est dissoute dans un faible volume de dichlorométhane et appliquée sur des agrégats de sol sec, la bentazone est rapidement cristallisée à la surface des agrégats du fait de la volatilisation quasi immédiate du solvant. Du fait de l'état sec des agrégats pendant la période d'équilibre précédent la percolation, le produit immobilisé ne subit pas les phénomènes de dissipation physique, chimique ou biologique. C'est uniquement à l'arrivée de l'eau de percolation que le composé se voit re-solubilisé et transporté par invasion capillaire à travers le réseau poreux du sol. Une importante partie du pesticide est cependant transportée par convection dans la macroporosité (espace inter-agrégat) : les quantités transférées représentent alors près de la moitié de la dose appliquée. Par ailleurs, malgré un temps de contact court, il ne faut pas écarter l'occurrence de phénomènes d'adsorption rapide pendant la percolation : une partie du pesticide pourrait être ainsi retenue sur des sites de sorption externes (les plus accessibles). De même, un transfert direct sous forme de micro-cristaux n'est pas à exclure.

Par comparaison, quand la bentazone est appliquée dans un faible volume sur sol humide, du fait de sa grande solubilité dans l'eau, elle est dissoute dans l'eau entourant les constituants du sol pendant la disparition du solvant. Pendant le temps d'équilibre, entre l'application et la percolation, on peut penser que la molécule diffuse dans le continuum d'eau immobile en fonction des gradients de concentration (Pignatello et Xing, 1996). Par suite, selon White *et al.* (1986), une fois que la diffusion a pris place, les molécules deviennent protégées du fait qu'elles s'introduisent à l'intérieur de sites inaccessible au flux d'eau majeur. Par ailleurs, pendant le temps d'équilibre, la molécule serait sujette à des phénomènes d'adsorption rapide à la surface des particules de sol. En revanche, la probabilité d'une dégradation significative du produit dans les conditions de l'étude (6 jours) apparaît peu probable (Huber et Otto, 1994; Boivin *et al.*, 2004). Finalement, pendant la percolation, l'eau mobile emprunterait un chemin direct à travers la macroporosité, transportant une part de bentazone adsorbée à la surface des composants du sol qui constituent les parois des pores grossiers. Il en résulte des quantités exportées considérablement inférieures à celles exportées après application sur sol sec. En revanche, le niveau de saturation en eau des agrégats au moment du traitement (50 ou 100% de CR) n'influencerait pas le niveau d'exportation par flux convectif.

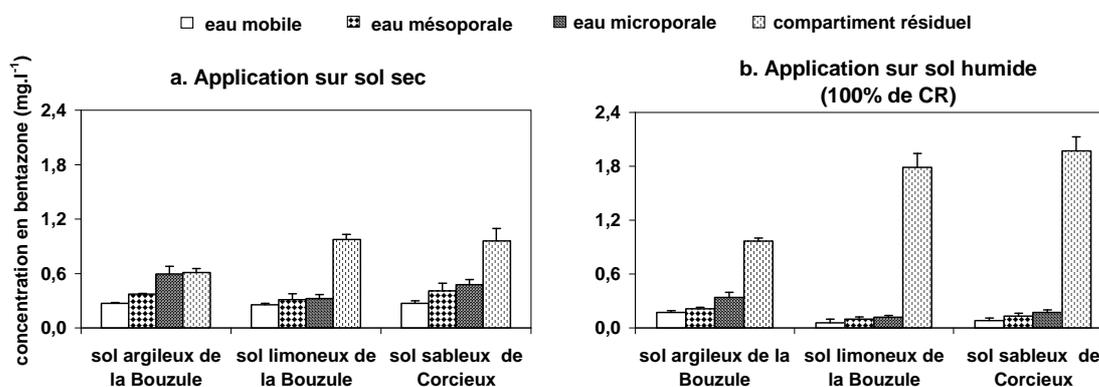
Enfin, l'application de bentazone dans un volume plus important d'une solution aqueuse, entraîne des exportations par flux convectif statistiquement identiques, quelle que soit l'humidité initiale des agrégats. De plus, le niveau des exportations tend à se rapprocher de celui observé lors d'une application dans un faible volume sur agrégats humides. Ainsi le volume de la solution aqueuse de bentazone utilisée pour le traitement humidifie directement les agrégats de surface (sans volatilisation significative). On peut penser qu'une part du produit serait alors transporté au sein des agrégats par la création de régions d'eau immobile qui ne participeraient pas par la suite à des échanges diffusifs avec l'eau mobile. De même, on peut penser que la molécule serait retenue pour partie à la surface des particules (adsorption). Le transfert dans l'eau mobile en serait alors considérablement réduit.

Afin de vérifier les hypothèses d'une redistribution par diffusion du pesticide dans l'eau immobile émises pour expliquer les différences d'exportations observées suite aux différentes conditions initiales de traitement, nous avons mesuré les concentrations retrouvées dans l'eau immobile.

3.1.3 Redistribution de la bentazone dans les fractions d'eau immobile

3.1.3.1 Faible volume d'application

La distribution de la bentazone dans les différentes fractions d'eau de 3 sols sélectionnés dans le panel (sols argileux et limoneux de la Bouzule et sol sableux de Corcieux) après percolation et centrifugations des colonnes traitées par un faible volume sur des agrégats de sol sec est représentée sur la figure 3.1.1a. Le produit est divisé entre les régions d'eau distinctes (eau mobile et immobile). Les concentrations moyennes de bentazone pour les trois sols dans l'eau mobile, les deux régions d'eau immobile (mésoporale, micro-porale) et le compartiment résiduel s'élèvent respectivement à $0,26 \pm 0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, $0,36 \pm 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, $0,46 \pm 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ et $0,84 \pm 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.



Figures 3.1.1 : Concentration en bentazone dans l'eau mobile, mésoporale, microporale et le compartiment résiduel - Faible volume d'application

Quand le traitement est effectué avec un faible volume sur des agrégats de sol humide (figure 3.1.1b), les niveaux de bentazone répartis entre les différentes régions d'eau immobile, pour les mêmes sols, s'avèrent statistiquement inférieurs à ceux mesurés en conditions d'application sur sol sec : $0,15 \pm 0,06 \text{ mg.l}^{-1}$, $0,21 \pm 0,12 \text{ mg.l}^{-1}$ dans les eaux mésoporale et micro-porale. Aucun effet de l'état de saturation initiale en eau n'ayant été révélé par l'analyse de variance, ne sont représentés que les résultats concernant le sol humide à 100% de CR sur la figure 3.1.1b. On note qu'une majorité de l'herbicide reste dans le compartiment résiduel ($0,97 \pm 0,03 \text{ mg.l}^{-1}$, $1,79 \pm 0,15 \text{ mg.l}^{-1}$ et $1,97 \pm 0,15 \text{ mg.l}^{-1}$ respectivement pour les sols argileux et limoneux de la Bouzule et le sol sableux de Corcieux).

3.1.3.2 Volume d'application "classique" au laboratoire

Le fait d'ajouter le pesticide dans un volume plus important (1 ml) comme cela est classiquement pratiqué dans les études de laboratoire basé sur le modèle expérimental en colonne, tend à réduire l'effet de l'humidité initiale préalablement observé entre les colonnes remplies de sol sec et humide. Les profils de redistribution se montrent similaires pour le sol limoneux de la Bouzule et le sol sableux de Corcieux, pour un même niveau d'humidité initial (sec ou humide) comme on peut le voir sur les figures 3.1.2 a et b. Dans le cas du sol argileux de la Bouzule, il semble que les conditions humides aient entraîné une redistribution de la bentazone dans les eaux méso- et micro-porale au détriment du compartiment résiduel.

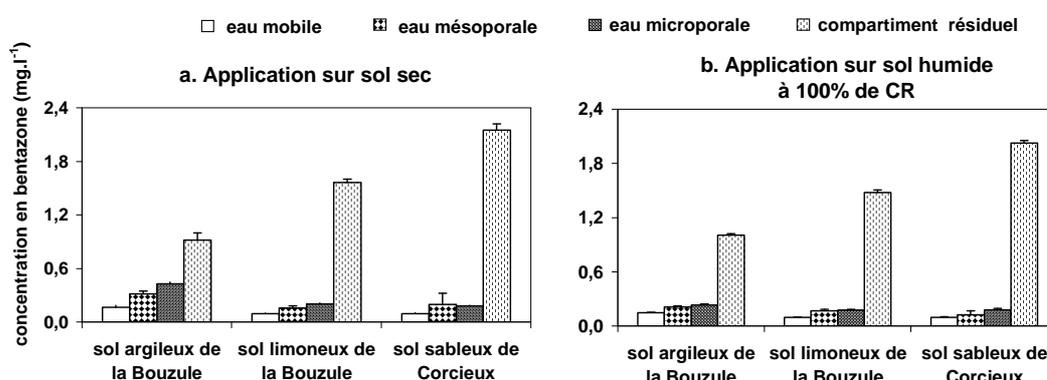


Figure 3.1.2 : Concentration en bentazone dans l'eau mobile, mésoporale, microporale et le compartiment résiduel - Volume d'application "classique" au laboratoire

Ces résultats nous permettent de compléter en partie les hypothèses émises quant à une éventuelle redistribution du produit dans des compartiments d'eau immobile, en vue d'expliquer les différences d'exportations par flux convectif observées précédemment en réponse aux différentes conditions initiales de traitement.

Quand la bentazone est appliquée dans un faible volume sur des agrégats de sol sec, elle reste cristallisée en surface des agrégats jusqu'à l'arrivée de l'eau de percolation qui a pour effet de re-solubiliser la molécule et de permettre son transport. Par suite, d'une part, une majorité de produit serait transférée par flux convectif à travers la colonne de sol. D'autre part, les forces capillaires développées par les micropores tendraient à entraîner l'eau et la molécule rapidement vers des pores fins par phénomène "d'invasion capillaire". Youngs *et al.* (1994) font l'hypothèse que le phénomène serait limité par l'air piégé au sein de ces pores. Une fois l'herbicide entraîné dans ces régions d'eau immobile, ses échanges avec l'eau mobile se trouveraient limités par la vitesse du flux d'eau trop importante pour permettre la diffusion. Il en résulte des teneurs importantes de bentazone dans les

différentes fractions d'eau immobile identifiées dans cette étude (eaux méso-, micro-porale) et dans le compartiment résiduel.

Par comparaison, quand elle appliquée dans un faible volume sur sol humide, la molécule serait dissoute dans l'eau entourant les agrégats. Par suite, pendant le temps d'équilibre de 6 jours, la bentazone diffuserait dans le continuum d'eau immobile et se redistribuerait dans les différents régions de porosité fine. Les molécules de bentazone finiraient par être piégées physiquement dans des régions d'eau immobile (eau microporale, eau résiduelle) et par suite physico-chimiquement par la rencontre avec des sites de sorption internes des particules de sol (processus d'adsorption lente, (Pignatello et Xing, 1996)). Par conséquent, les concentrations mesurées dans les eaux méso- et micro-porales ne représenteraient que des traces du passage du pesticide, les plus fortes concentrations étant observées dans le compartiment résiduel des sols (jusqu'à 2 mg.l⁻¹ pour le sol de Corcieux).

Enfin, l'application de bentazone dans un volume plus important de solution conduit à des profils de redistribution de l'herbicide proche de celui observé après l'application d'un faible volume sur sol humide, quel que soit le niveau d'humidité initial. Les mêmes hypothèses de diffusion et d'adsorption lente du produit peuvent par conséquent être évoquées pour expliquer les fortes concentrations trouvées dans le compartiment résiduel.

3.1.4 Synthèse

En conclusion, ces résultats indiquent que le lessivage de pesticide peut être significativement affecté par les conditions d'humidité initiale du sol lors du traitement. Ainsi, la combinaison "faible volume d'application sur un sol sec" conserverait une relative disponibilité du pesticide au lessivage et conférerait aux pores capillaires un rôle de puits de pesticide. A l'inverse, des conditions d'application sur sol humide (volume de traitement indifférent) tendraient à réduire la disponibilité du produit au transfert en induisant une redistribution par diffusion du pesticide dans des régions d'eau immobile, dès son application. Le même comportement a été observé dans le cas de l'application d'un volume important de traitement sur sol sec. D'après cette étude, l'état de saturation initiale en eau des colonnes de sol humide (50 ou 100% de CR) n'aurait pas affecté les résultats d'exportation et de redistribution du pesticide. Enfin, nous avons vérifié les mêmes phénomènes pour l'ensemble du panel de sols utilisé en réponse aux différentes conditions initiales. Par conséquent, cette étude nous permet de conclure sur l'influence marquée des conditions initiales de traitement (humidité initiale et/ou volume d'application) sur la disponibilité d'un pesticide au transfert dans le sol. Dans la suite de cette étude, nous nous

concentrerons sur le sol limoneux de la Bouzule (ou sol lorrain) commun avec l'étude de terrain (chapitre 2).

Dans le cas concret des traitements phytosanitaires, ces aspects sont particulièrement importants pour les traitements de printemps qui peuvent être réalisés, suivant la décision de l'agriculteur, aussi bien sur sol sec qu'humide, d'autant plus que la première précipitation efficace s'avère déterminante sur les quantités totales transférées par l'eau de percolation et/ou de ruissellement (Novak *et al.*, 1998).

Dans cette première expérimentation, nous avons mis en évidence un enrichissement en bentazone de l'eau immobile des colonnes humides que nous avons attribué à un entraînement par diffusion moléculaire, sans préjuger d'une éventuelle perturbation du système par l'étape de percolation. Effectivement, l'arrivée d'eau dans la colonne pourrait avoir entraîné une dispersion partielle du produit dans l'eau immobile. Par conséquent, afin de confirmer l'hypothèse de la redistribution du pesticide par processus de diffusion moléculaire au sein des agrégats humidifiés vers l'eau immobile, nous avons étudié le transport intra-agrégat de différents solutés au cours du temps dans un système humide non sujet à des mouvements d'eau (statique).

3.2 Etude du mouvement de solutés dans l'eau immobile du sol

L'objectif majeur de cette expérience est d'étudier le comportement de transport intra-agrégat de pesticides (deux herbicides). Le transport par diffusion moléculaire dans un milieu poreux comme le sol se produisant majoritairement en phase liquide (Calvet, 2003b), nous cherchons à vérifier, en système humide statique, l'hypothèse d'un transport intra-agrégat par diffusion moléculaire vers les régions d'eau immobile, au cours du temps. Pour ce faire, la validité du dispositif expérimental utilisé pour atteindre cet objectif sera dans un premier temps démontré avec un soluté traceur de l'eau (bromure), non adsorbé.

Nous rappelons que, pour cette étude, des micro-colonnes de terre (sol limoneux de la Bouzule) ont été préparées puis humidifiées uniformément à 100% de la CR afin de remplir l'intégralité de la porosité fine du sol (eau immobile). Un faible volume (40 µl) d'une solution de pesticide (¹⁴C-isoproturon ou ¹⁴C-bentazone) et d'une solution de traceur (KBr) ont été appliqués sur les agrégats de surface des micro-colonnes. Les colonnes étaient ensuite placées (3 répétitions) avec un flacon d'eau et de soude dans des enceintes. A différents temps, pendant 24 jours, les colonnes d'une enceinte étaient retirées pour être centrifugées en vue de mesurer le contenu en pesticide et en bromure des eaux méso- et micro-porales. Les quantités de solutés restant dans le sol des colonnes ont été mesurées

après extraction à l'eau et/ou combustion des sols. Les résultats sont exprimés au cours du temps, en fonction des jours après application (ou JAA dans le texte).

3.2.1 Evolution des fractions d'eau au cours du temps

La figure 3.2.1 présente l'évolution au cours du temps du volume des différentes fractions d'eau immobile préalablement identifiées (eau mésoporale, eau microporale et eau résiduelle) en pourcentage du volume de solution du sol totale. On précise que ce dernier s'est maintenu à son niveau initial, tout au long de la période de suivi.

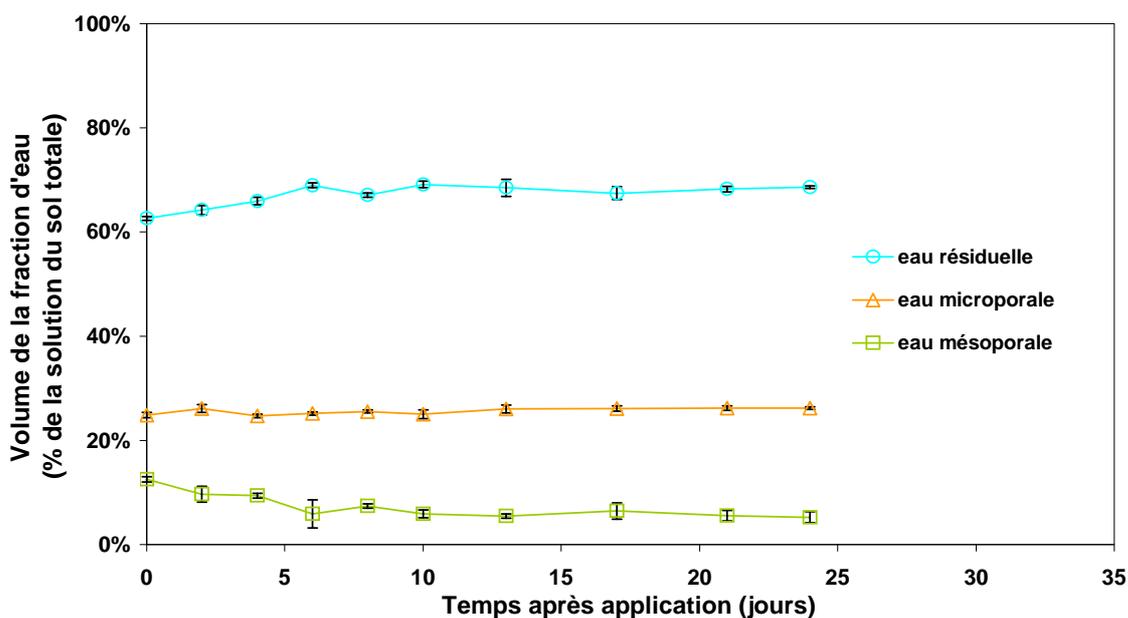


Figure 3.2.1 : Evolution au cours du temps du volume en eau des fractions d'eau mésoporale, microporale et résiduelle

Les résultats font apparaître un maintien du volume d'eau microporale au cours du suivi. La légère baisse du volume d'eau mésoporale se serait fait au profit d'une hydratation du système. En effet, on observe, dans le même temps, une augmentation du volume d'eau résiduelle. Ces résultats tendent à confirmer la faible rétention par les forces capillaires de l'eau mésoporale telle que nous la définissons dans cette étude.

3.2.2 Processus de transport intra-agrégat

3.2.2.1 Cas du bromure

La figure 3.2.2 rend compte de l'évolution des concentrations de bromure au cours du temps dans les fractions d'eau mésoporale et microporale. On remarque que le niveau initial

en bromure des deux fractions d'eau (0 JAA) n'est pas nul. Nous attribuons cet artéfact à la méthode expérimentale utilisée. Lors de son exclusion par centrifugation, l'eau porale solubiliserait une partie du KBr appliqué à la surface de la colonne de sol. Cette fraction reste cependant non significative par rapport aux concentrations mesurées par la suite.

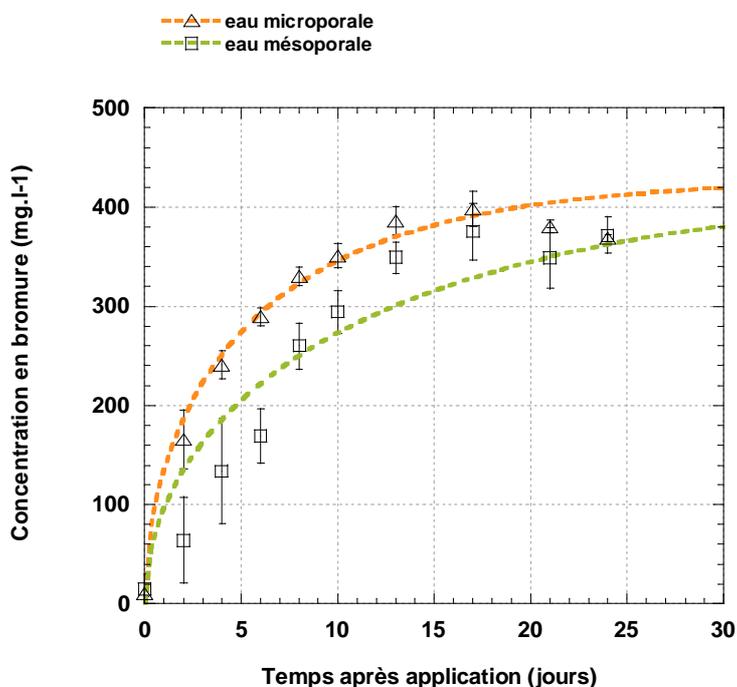


Figure 3.2.2 : Evolution au cours du temps des concentrations en bromure dans les fractions d'eau méso- et micro-porale : données expérimentales (symboles) et ajustement de la loi de Fick (lignes pointillées)

L'évolution du bromure au sein des deux fractions d'eau s'opère en 3 parties : une première partie où la teneur en bromure augmente rapidement après application (0-6 JAA), une seconde partie où la teneur en bromure augmente plus lentement jusqu'à atteindre un niveau maximum de 375 ± 28 mg.l⁻¹ et 398 ± 17 mg.l⁻¹ respectivement dans l'eau méso- et micro-porale (17 JAA) et au-delà duquel le niveau des concentrations se stabilise (3^e partie). D'après cette évolution, il apparaît que le traceur aurait été transporté dans les deux fractions d'eau immobile passivement par phénomène de diffusion moléculaire. En effet, dans les conditions de l'étude, aucun mouvement de l'eau n'est intervenu au sein des colonnes et la température a été constante (20 ± 2 °C). Par conséquent, au moment de son application à la surface des agrégats humides, le traceur - mobile dans l'eau et non retenu à la surface des particules de sol – se serait dissout dans l'eau entourant les particules de sol pendant la volatilisation du solvant. Puis, il aurait migré sous l'effet d'une agitation thermique et de gradients de concentration. Par extension, la diffusion se serait généralisée à

l'ensemble de l'eau immobile intra-agrégat (eau résiduelle). L'augmentation de concentration de bromure de la fraction d'eau mésoporale, au cours du temps, aurait été accentuée par un effet de concentration, suite à la baisse de volume de cette fraction d'eau au cours du suivi. Ceci est confirmé par la faible augmentation des quantités de bromure présentes dans l'eau mésoporale (fig 3.2.3).

Une analyse de variance menée sur les populations de points relatives aux deux fractions d'eau n'a révélé aucune différence statistique (au seuil de 5%). Ainsi, il n'y aurait pas de distinction de la vitesse de diffusion du traceur au sein des deux fractions d'eau immobile.

Application de la loi de Fick

Afin de confirmer nos observations, nous avons cherché à décrire "mathématiquement" le processus de diffusion intra-agrégat du bromure. La seconde loi de Fick, évoquée au chapitre 1, peut être utilisée pour décrire la diffusion d'un soluté inerte au sein des agrégats d'un milieu poreux (diffusion interne). Ainsi, pour un système poreux composé de particules à géométrie sphérique et à coefficient de diffusion constant, elle s'écrit :

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial r^2 + 2/r \cdot \partial C / \partial r)$$

où **D** est le coefficient effectif de diffusion dans le milieu poreux ($m^2.s^{-1}$) ; **t**, le temps (s) ; **C**, la concentration ($mol.l^{-1}$) et **r**, la distance par rapport au centre de la particule (m).

La résolution de cette équation différentielle complexe nécessite de formuler des hypothèses simplificatrices. Par identification au cas du "volume de solution infinie" proposé par Helfferich (1995), nous admettons les hypothèses suivantes : (1) la diffusion interne est le seul mécanisme qui contrôle le transfert du soluté et (2) la concentration de la solution baignant les particules est constante. A partir de ces hypothèses, on choisit d'appliquer la solution de Vermeulen (1953) donnée par l'équation :

$$C/C_0 = \sqrt{(1 - \exp(-D t \pi^2 / r_0^2))}$$

où **C₀**, est la concentration du soluté à l'équilibre ($mol.l^{-1}$) et **r₀**, le rayon de la particule (m).

D'après la figure 3.3.2, on observe que l'équation de Vermeulen s'ajuste bien aux résultats expérimentaux ($R^2 = 0,91$ et $0,93$ respectivement pour les fractions d'eau méso- et micro-porale).

Ceci tend à confirmer la crédibilité de la démarche suivie. Ainsi, les limites considérées, bien que ne décrivant pas exactement notre système (colonne d'agrégats de sol humide), ont permis de décrire le processus de diffusion des ions bromure au sein de l'eau immobile. Par

suite, l'ajustement de l'équation aux résultats nous permet d'avoir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif D (loi de Fick) du bromure dans un sol : $2,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce coefficient est corrélé aux paramètres de la particule (l'agrégat de sol dans notre cas) que sont la porosité et la tortuosité. Pour comparaison, le coefficient de diffusion moléculaire du bromure dans l'eau est de $20,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

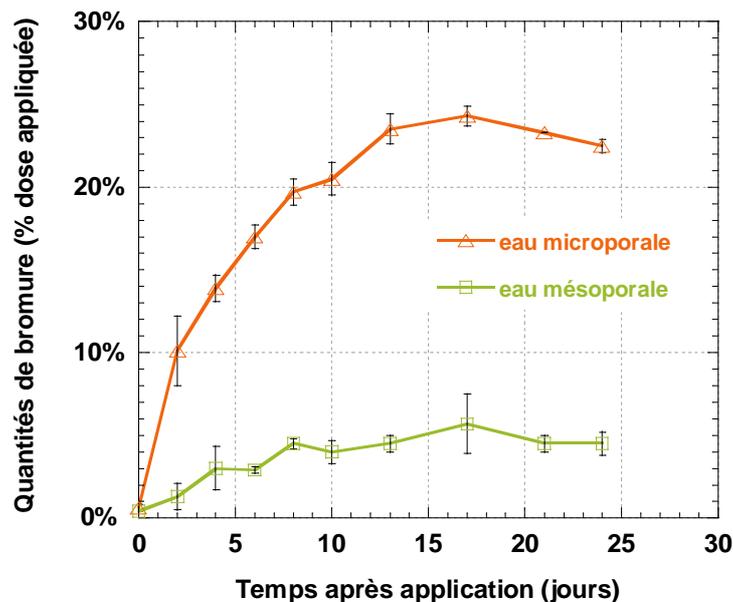


Figure 3.2.3 : Evolution au cours du temps des quantités de bromure dans les fractions d'eau méso- et micro-porale des colonnes d'agrégats de sol limoneux de la Bouzule (lorrain)

Sur l'ensemble de la période de suivi, les quantités maxima de bromure diffusées dans les eaux méso- et micro-porales ont été atteintes à 17 JAA (fig. 3.2.3). Cette date correspondrait par conséquent à un état d'équilibre du système "sol/solution du sol/bromure" dans les conditions de l'expérience. D'après Calvet (2003b), les gradients de concentration qui peuvent exister dans l'espace poral conduisent à l'existence de transport de masse plus ou moins importants. Dans cette étude, les quantités maximum de bromure diffusées se sont élevées à $5,7 \pm 1,8\%$ et $24,3 \pm 0,6\%$ de la quantité initialement appliquée respectivement dans les fractions d'eau méso- et micro-porale. Le bromure non présent dans ces deux fractions d'eau a été retrouvé intégralement à la suite de deux extractions à l'eau du sol (séché et dispersé) des micro-colonnes (fig. 3.2.4). Bien que sa localisation dans le sol reste indéterminée, on peut vraisemblablement penser que le bromure non quantifié se trouve dans l'eau résiduelle occupant une porosité ultrafine et/ou l'eau liée aux constituants du sol.

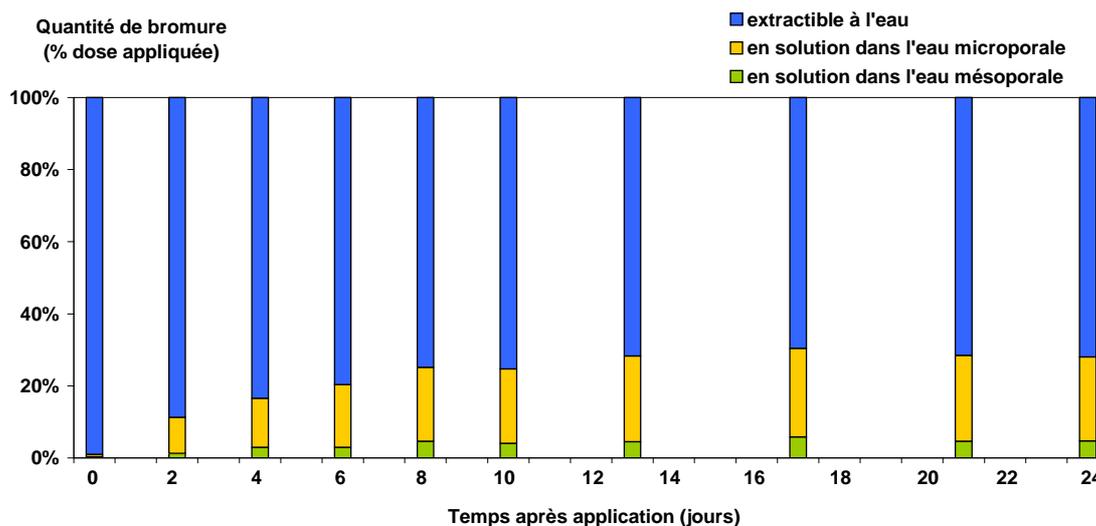


Figure 3.2.4 : Bilan de répartition du bromure au cours du temps dans le sol

En conclusion, sur la base des résultats obtenus avec le bromure (traceur de l'eau, non adsorbé) dans les fractions d'eau immobile, nous avons démontré la validité du dispositif expérimental utilisé pour observer le processus de diffusion d'un soluté au sein des agrégats de sol.

3.2.2.2 Cas de la bentazone

L'évolution des concentrations de bentazone et de bromure au cours du temps est présentée conjointement par fraction d'eau : eau mésoporeuse (fig. 3.2.5) et eau microporeuse (fig. 3.2.6). Les courbes de bromure sont reportées pour comparer le comportement de transport intra-agrégat d'un soluté adsorbé (bentazone) par rapport à un soluté non adsorbé (bromure). De même que pour le bromure, nous soulignons que les premières eaux méso- et micro-porales extraites par centrifugation ne sont pas indemnes de bentazone (0 JAA). La méthode expérimentale est également invoquée pour expliquer cet artéfact.

Les résultats de la dégradation de la bentazone dans ce sol révèlent une minéralisation de 1,4% de l'apport initial après 24 jours d'incubation. Par conséquent, nous considérons la possibilité qu'à l'échelle de temps de cette étude, la dégradation de la molécule est négligeable et n'est pas prise en compte dans l'interprétation des résultats.

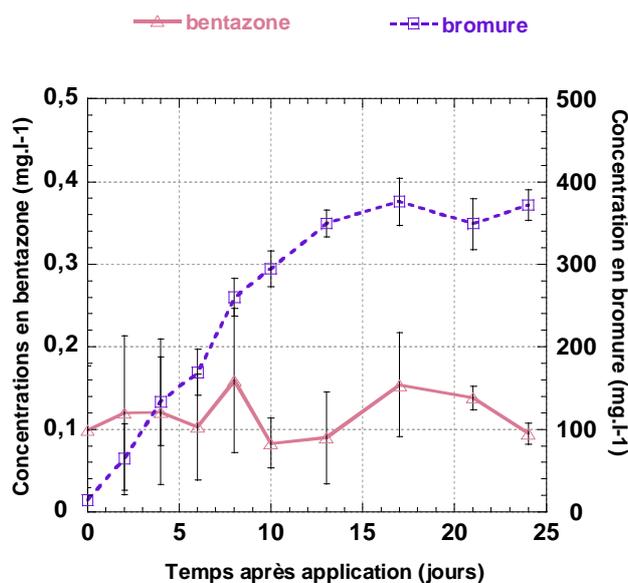


Figure 3.2.5 : Evolution au cours du temps des concentrations en ¹⁴C-bentazone et en bromure dans la fraction d'eau mésoporale

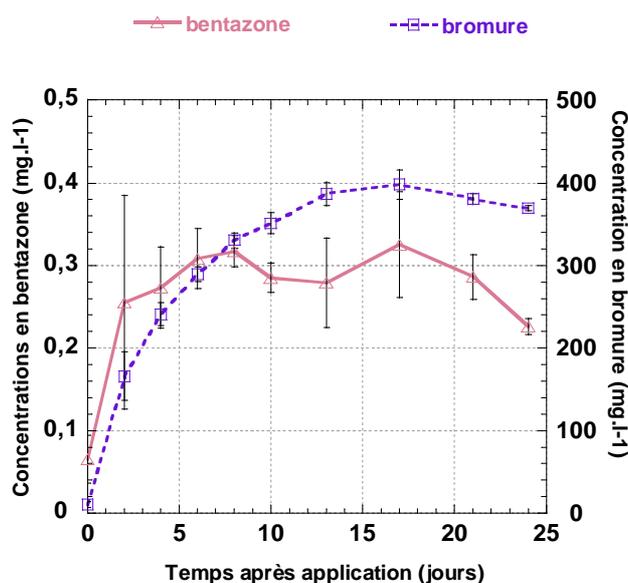


Figure 3.2.6 : Evolution au cours du temps des concentrations en ¹⁴C-bentazone et en bromure dans la fraction d'eau microporale

La courbe de concentration de bentazone dans l'eau mésoporale (fig. 3.2.5) fait apparaître peu d'évolution au cours du temps. Les teneurs évoluent entre un minimum de 0,1 mg.l⁻¹ (0 JAA) et un maximum de 0,16 mg.l⁻¹ (8 JAA). De plus, les écart-types indiquent une extrême variabilité des concentrations jusqu'à 17 JAA, à l'inverse des concentrations de bromure. La courbe de concentration de bentazone de la fraction d'eau microporale (fig. 3.2.6) montre une évolution en 3 parties : (1) une augmentation rapide de la concentration (de 0 à 2 JAA), (2) une stagnation des concentrations (de 2 à 17 JAA) et (3) une baisse à

partir de 17 JAA. Ainsi, un certain parallélisme apparaît avec la dynamique de concentration du bromure. Une forte variabilité du niveau de concentration de bentazone est observée jusqu'à 17 JAA, qui n'apparaît pas pour les concentrations de bromure. La teneur maximale dans l'eau microporale s'élève à $0,33 \pm 0,06 \text{ mg.l}^{-1}$.

Ces résultats montrent que la bentazone, de la même façon que le bromure, rejoint les fractions d'eau méso- et micro-porale par diffusion moléculaire. Ceci s'explique par le caractère soluble de cette molécule (570 mg.l^{-1}), et par son adsorption moyenne qui permettraient son maintien partiel en solution dans l'eau entourant les particules de sol au moment de son application, en même temps qu'un ralentissement de sa migration par diffusion vers l'eau intra-agrégat immobile par les processus d'adsorption/désorption. On note cependant que le processus de diffusion est relativement discret, ou difficilement quantifiable, pour l'eau mésoporale (fig. 3.2.5) pour laquelle les concentrations mesurées au cours du temps sont proches de la valeur initiale. Ceci pourrait indiquer l'instauration d'un équilibre instantané, résultant de l'adsorption rapide du pesticide (sur des sites internes) et de sa diffusion simultanée vers l'eau microporale, empêchant par suite de déceler le processus de diffusion vers l'eau mésoporale.

La faible détection de bentazone dans l'eau mésoporale soulève par ailleurs des interrogations quant à la localisation spatiale de la mésoporosité par rapport (1) à la microporosité et (2) au point d'application de l'herbicide. En effet, si l'eau mésoporale est distribuée de manière hétérogène et se trouve loin du point d'application (figure 3.2.7), l'influence de la diffusion sur la concentration en herbicide pourrait en être fortement atténuée, d'autant plus si les mouvements de la molécule sont limités par l'adsorption, contrairement au bromure. En revanche, dans l'eau microporale (fig. 3.2.6), on discerne bien le phénomène de diffusion de l'herbicide. Ceci suppose que le produit dissout accéderait d'une manière plus homogène et progressive à cette fraction d'eau qu'à l'eau mésoporale.

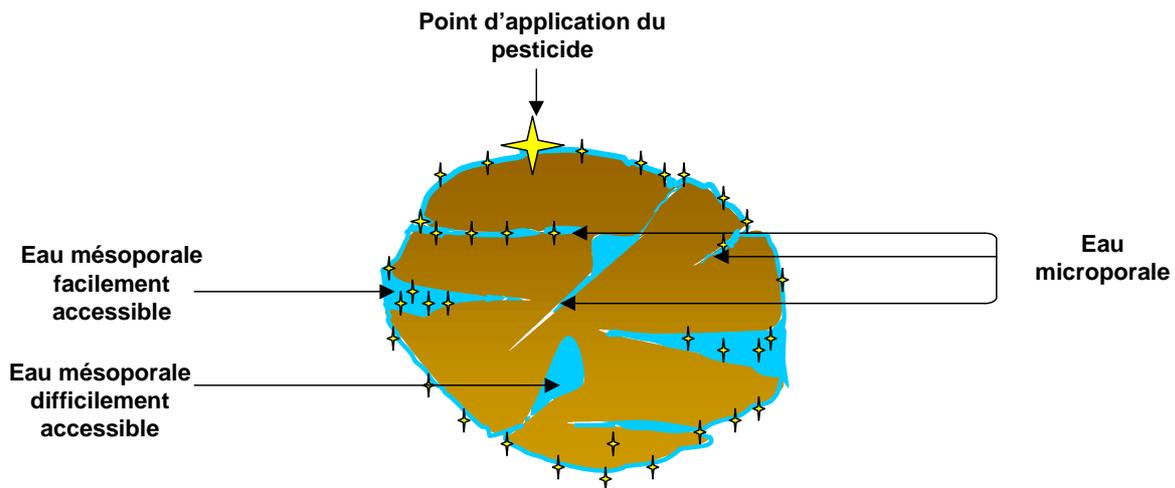


Figure 3.2.7 : Distribution spatiale de la bentazone (\star) après diffusion au sein d'un agrégat de sol saturé en eau

En fait, il faut considérer que le processus est dynamique : pendant les premiers jours, les arrivées par diffusion dans l'eau immobile domineraient l'adsorption (1^{ère} partie de la courbe "eau microporale"). La molécule, après sa migration dans l'espace interne des agrégats de sol lorrain, ne s'adsorberait pas instantanément sur les sites rencontrés (2^e partie de la courbe). Plusieurs auteurs rapportent en effet le caractère peu adsorbant de cette molécule (Abernathy et Wax, 1973; Gaston *et al.*, 1996; Thorstensen *et al.*, 2001; Boivin *et al.*, 2004) d'autant plus que le sol limoneux de la Bouzule présente une faible proportion de matière organique et un pH non acide, deux facteurs pouvant favoriser son adsorption sur le sol. Puis, l'adsorption deviendrait prépondérante par rapport à la diffusion (3^e partie de la courbe), celle-ci devenant par ailleurs plus limitée avec le temps, comme on a pu le constater dans le cas du bromure (fig. 3.2.2). Les concentrations en herbicide dans l'eau microporale seraient ainsi réduites. Par suite, la mise en contact prolongée de la molécule dans l'espace intra-agrégat du sol conduirait à terme à son immobilisation sur des sites de sorption internes.

Le tableau 3.2.1 compare les quantités de bentazone et de bromure diffusées dans l'eau microporale à deux dates différentes (2 et 17 JAA).

Tableau 3.2.1 : Proportion de bromure et de résidus de bentazone (moyenne et écart-type) diffusées dans la fraction d'eau microporale à 2 et 17 JAA

	Quantité de produit dans l'eau microporale (% dose appliquée)	
	2 JAA	17 JAA
Bentazone	4,7 (2,5) a	5,9 (1,1) A
Bromure	10,1 (2,1) b	24,3 (0,6) B

Les lettres a/b et A/B sont relatives aux tests de Newman-Keuls (au seuil de 5%), réalisés par date après application, pour les deux produits considérés.

D'après le tableau 3.2.1, les proportions de résidus de bentazone (soluté adsorbable) diffusées dans l'eau microporale apparaissent significativement inférieures à celles du bromure (soluté non adsorbé). Le phénomène est décelable dès le début du suivi à 2 JAA. En effet, le traceur n'ayant pas d'affinité avec les particules de sol serait entraîné par diffusion librement et massivement à l'intérieur des agrégats. En revanche, une partie de l'herbicide appliqué, du fait de ses propriétés d'adsorption, serait retenue dès sa mise en contact avec le sol (adsorption rapide) réduisant ainsi le pool de molécule disponible à la diffusion à l'intérieur des agrégats. Ces hypothèses sont confirmées par le bilan de répartition des résidus de bentazone (fig. 3.2.8) qui fait apparaître 20% de résidus non extractibles à l'eau dès le début du suivi (0 JAA). La proportion de résidus non extractibles à l'eau augmente au cours du temps, exprimant une stabilisation du produit dans le sol. A partir de 17 JAA, cette augmentation pourrait ainsi correspondre au piégeage physique à l'intérieur des agrégats du pool de molécule diffusé.

En résumé, la bentazone après son application serait pour partie adsorbée à la surface des agrégats de sol, la distinguant ainsi du bromure, et pour partie diffusée vers des espaces intra-agrégats. Une fois diffusée, sa rétention sur les sites internes des agrégats serait fonction du temps de résidence.

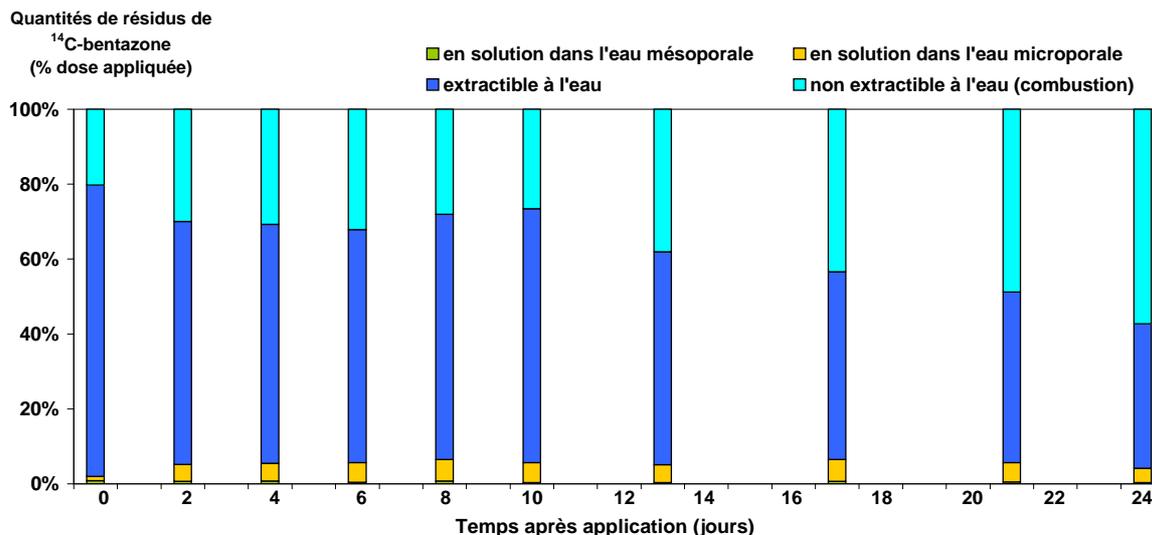


Figure 3.2.8 : Bilan de répartition des résidus de ¹⁴C-bentazone au cours du temps dans les micro-colonnes de sol

En conclusion,

Nous avons pu observer le transport intra-agrégat par diffusion moléculaire d'un herbicide mobile, la bentazone, au cours du temps. Ces résultats ont fait ressortir d'une part une certaine rapidité d'exécution du processus de diffusion moléculaire du pesticide et d'autre part la tendance des propriétés d'adsorption du pesticide à "gêner" l'observation du phénomène, par rapport à un soluté non adsorbé tel que le bromure.

3.2.2.3 Cas de l'isoproturon

L'évolution des concentrations des résidus d'isoproturon au cours du temps est présentée sur les figures 3.2.9 et 3.2.10 par fraction d'eau. Les courbes de bromure sont reportées de même que pour la bentazone afin de comparer le comportement de transport intra-agrégat de l'isoproturon (soluté adsorbé) à celui du bromure (soluté non adsorbé). De même que précédemment pour le bromure et la bentazone, le pesticide est détecté dans les eaux méso- et micro-porale (extraites par centrifugation) dès l'application du produit (0 JAA). Les mêmes hypothèses sont mises en avant pour expliquer ce phénomène.

Les résultats de la dégradation de l'isoproturon dans ce sol révèlent une minéralisation de $3,6 \pm 0,05\%$ de la dose appliquée après 24 jours d'incubation. Par conséquent, nous considérons la possibilité d'une dégradation du pesticide au cours du temps de l'expérimentation en utilisant le terme de "résidus d'isoproturon" pour décrire la molécule mère et/ou ses produits de dégradation.

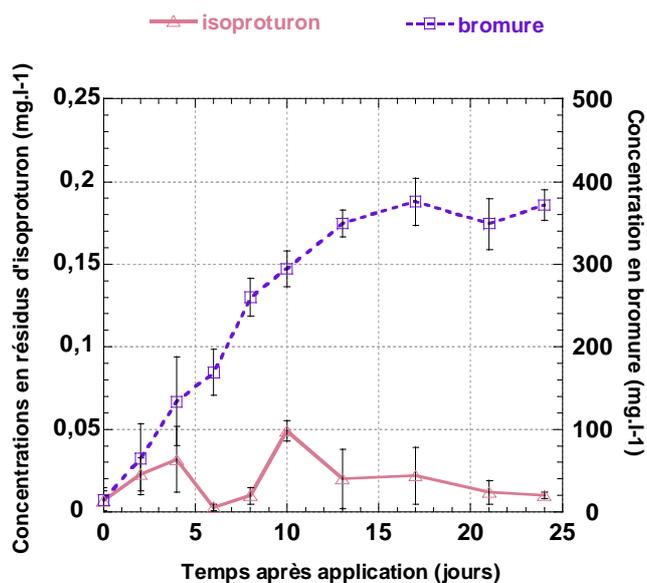


Figure 3.2.9 : Evolution au cours du temps des concentrations en résidus de ¹⁴C-isoproturon et de bromure dans la fraction d'eau mésoporale

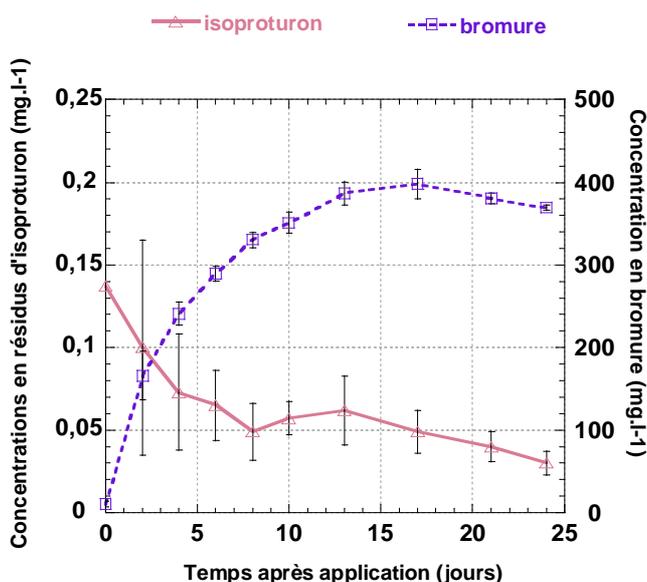


Figure 3.2.10 : Evolution au cours du temps des concentrations en résidus de ¹⁴C-isoproturon et de bromure dans la fraction d'eau microporale

Les résultats de concentration en résidus d'isoproturon de l'eau mésoporale (fig. 3.2.9) indiquent une détection faible ; largement inférieure à celle observée pour la bentazone (inférieure à 0,05 mg.l⁻¹ sur l'ensemble de la période). Par conséquent, le produit est peu présent dans cette fraction d'eau. Des résidus d'isoproturon sont détectés dans la fraction d'eau microporale (fig. 3.2.10) montrant une évolution en 2 parties : une baisse rapide de la concentration (0-8 JAA) suivie d'une baisse plus progressive jusqu'à la fin du

suivi. Cette évolution s'illustre à l'inverse de celle du bromure. Par ailleurs, on observe une forte variabilité des concentrations jusqu'à 17 JAA, qui n'apparaît pas pour les concentrations de bromure.

Bien que l'on détecte des résidus d'isoproturon dans chacune des fractions d'eau méso- et micro-porale, les courbes obtenues ne nous permettent pas de constater la progression par diffusion de l'isoproturon ou de ses métabolites au sein de l'eau immobile, à l'échelle de temps du suivi.

La très faible détection de résidus ($0,2 \pm 0,1\%$ de la dose appliquée à 2 JAA) dans l'eau mésoporale au cours du suivi semble indiquer que l'adsorption de l'isoproturon à la surface des agrégats de sol interviendrait plus intensément que pour la bentazone, limitant sa diffusion vers l'espace intra-agrégat. De même, Johnson *et al.* (1999) dans une étude sur le relargage d'isoproturon à partir d'agrégats de sol humide émettaient l'hypothèse que l'adsorption du pesticide empêchait son transport initial rapide à l'intérieur des agrégats, par comparaison avec un traceur (l'eau tritiée). Selon eux, il y avait suffisamment de sites de sorption à la surface des agrégats pour retarder fortement le mouvement de l'isoproturon.

Par ailleurs, on observe une baisse des résidus de pesticide dans l'eau microporale détectés à hauteur de $1,9 \pm 1,2\%$ de la dose appliquée à 2 JAA. Cette baisse pourrait avoir plusieurs explications. D'une part, le pool de résidus disponibles à la diffusion baisserait au cours du temps suite (1) à la minéralisation de l'herbicide, (2) à la biodégradation de l'isoproturon en molécules moins disponibles et/ou (3) à une augmentation de la force de sorption comme cela a déjà été observé par Walker *et al.* (1995). D'autre part, avec le temps, on assisterait effectivement à une diffusion des résidus d'isoproturon, lesquels seraient adsorbés sur des sites internes des agrégats dès leur arrivée dans les fractions d'eau immobile. Il s'agit du processus d'adsorption lente dont nous avons préalablement discuté.

Par comparaison, le niveau des concentrations d'isoproturon mesurées dans l'eau microporale (fig. 3.2.10) s'avère significativement inférieur au niveau des concentrations mesurées pour la bentazone (fig. 3.2.6). Ceci indique que la quantité initiale d'herbicide disponible au transport vers l'espace intra-agrégat serait plus faible dans le cas de l'isoproturon que dans celui de la bentazone. Ces observations vont dans le sens des propriétés de rétenion des deux herbicides comme indiqué par des expérimentations en batch du sol limoneux de la Bouzule (Boivin, 2003). L'isoproturon est davantage adsorbé ($K_f=3 \text{ mg}^{1-nf} \cdot \text{l}^{nf} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $nf=0,92$) par ce sol que la bentazone ($K_f=1,4 \text{ mg}^{1-nf} \cdot \text{l}^{nf} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $nf=1$). De plus, l'adsorption de l'isoproturon serait particulièrement rapide après sa mise en contact avec le sol (Gaillardon, 1995; Johnson *et al.*, 1999; Boivin, 2003). Au contraire, l'adsorption rapide de la bentazone sur le sol lorrain serait d'autant plus faible qu'en conditions de pH

proches de la neutralité ($\text{pH}_{\text{sol lorrain}} = 6$), son état sous forme anionique l'opposerait aux charges négatives des colloïdes du sol par un effet de répulsion électrostatique, comme Thorstensen *et al.* (2001) en font l'hypothèse. D'autre part, on peut expliquer la différence de diffusion observée entre l'isoproturon et la bentazone par leur différence de solubilité dans l'eau (respectivement 70 et 570 mg.l^{-1} , tableau 2.2.1). Par conséquent, au vu des propriétés de chacune de ces molécules, la mobilité intra-agrégat de la bentazone apparaît potentiellement plus importante que celle de l'isoproturon. Enfin, d'après le bilan (fig. 3.2.11), on observe comme pour la bentazone (fig. 3.2.8) un parallèle entre la baisse des concentrations de résidus d'isoproturon et l'intensité de formation des résidus non extractibles à l'eau au cours du temps.

En conclusion,

Au vu des résultats de transport de l'isoproturon intra-agrégat, nous n'avons pas pu percevoir le mouvement de l'isoproturon par diffusion à l'intérieur des agrégats de sol. En effet, son pouvoir adsorbant et sa solubilité dans l'eau lui confèrent une mobilité faible à l'intérieur des agrégats. La cinétique d'adsorption étant en compétition avec la cinétique de diffusion, la disponibilité de l'isoproturon à diffuser ultérieurement vers l'eau immobile serait faible, voire imperceptible à l'échelle de temps du suivi. En revanche, sa dégradation en composés polaires devrait permettre une diffusion intra-agrégat plus prononcée par la suite, comme cela a été observé avec le phénanthrène par Amellal (2004).

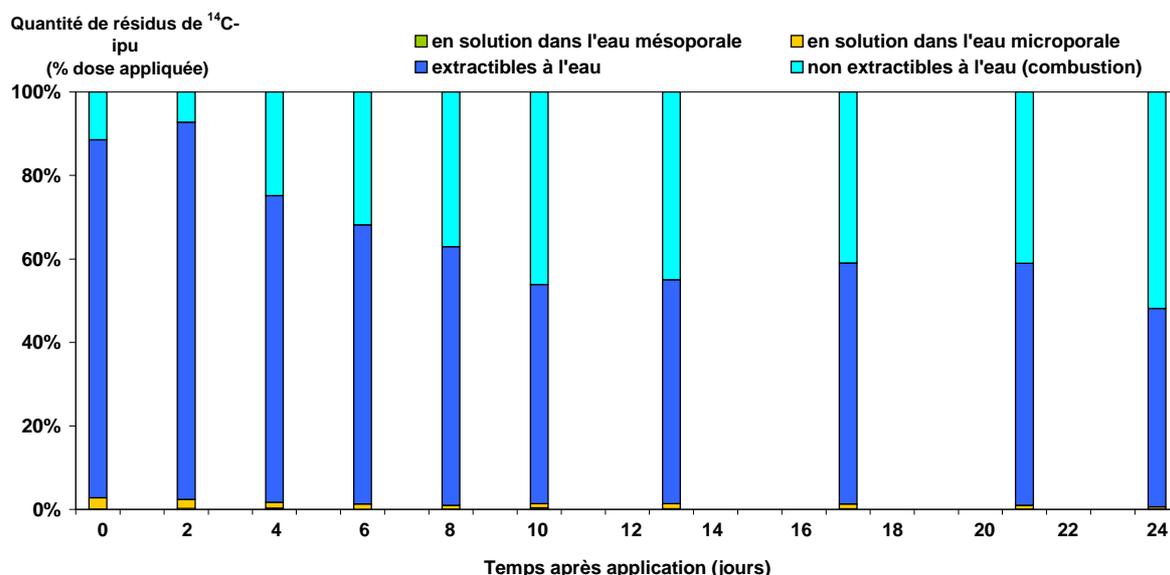


Figure 3.2.11 : Bilan de répartition des résidus de ^{14}C -isoproturon au cours du temps dans les micro-colonnes de sol

3.2.3 Synthèse

Les conclusions des travaux menés sur l'influence des conditions initiales de traitement sur le transfert et/ou la contamination de l'eau mobile tendaient à montrer que la baisse de disponibilité d'un pesticide à transférer par convection au sein d'une colonne d'agrégats de sol humidifié s'expliquerait par une redistribution du produit par diffusion au sein des agrégats. Par conséquent, cette nouvelle étude visait à prouver l'occurrence d'un tel phénomène et à l'observer au cours du temps pour différents pesticides.

Dans un premier temps, la méthode expérimentale utilisée (système humide statique) a été validée pour observer le phénomène de diffusion moléculaire intra-agrégat d'un soluté traceur de l'eau (substance non adsorbée), le bromure. Entre les deux fractions d'eau immobile analysées, le phénomène de diffusion est apparu plus distinctement dans la fraction d'eau microporale par rapport à la fraction d'eau mésoporale. Le même constat a été fait avec les expérimentations mettant en jeu des pesticides. Par conséquent, l'eau extraite à 7244g (microporale) est apparue comme un meilleur indicateur des phénomènes qui se produiraient dans l'eau immobile du sol.

Les résultats concernant la bentazone nous ont permis de confirmer les hypothèses émises dans l'expérience 1. Ainsi, cette molécule relativement mobile dans l'eau, quand elle est appliquée sur sol humide, tendrait à diffuser à l'intérieur des agrégats vers la microporosité. Le phénomène serait instantané et mesurable dans un laps de temps relativement court (≤ 2 jours dans notre cas). Quant à l'intensité du phénomène, elle serait influencée par la capacité de la molécule à s'adsorber sur le sol au cours du temps. En effet, la diffusion moléculaire dépend des phénomènes d'adsorption pour les espèces chimiques susceptibles d'être adsorbées (Calvet, 2003b). Dans cette étude, le maximum de bentazone mesuré en solution dans l'eau microporale s'est élevé à 5,9% à 17 jours après application.

Concernant les résultats de l'isoproturon, herbicide moins mobile dans l'eau et plus retenu sur le sol, il est apparu que sa diffusion intra-agrégat était difficilement perceptible, fortement compensée par le phénomène d'adsorption rapide de la molécule à la surface des agrégats. Aussi, les quantités mesurées en solution dans l'eau microporale ont été très faibles (1,9% à 2 jours après application).

Pour les deux herbicides, nous avons observé un certain parallélisme entre la baisse des concentrations mesurées dans l'eau microporale et la formation de résidus non extractibles à l'eau. Ceci pourrait signifier que la diffusion microporale serait une voie permettant d'expliquer le processus de stabilisation des pesticides dans les sols.

La diffusion est un processus qui influence la disponibilité des pesticides au transport dans le sol et vers les eaux, en dispersant notamment le produit dans l'eau immobile. Dans

une troisième expérience, nous allons étudier l'ensemble des processus de dissipation qui interviennent sur le devenir d'un pesticide en fonction de son temps de résidence dans le sol et de l'état d'humidité initiale du sol.

3.3 Effet du "vieillissement" du système sol-eau-pesticide sur les processus de dissipation

L'examen de la littérature montre qu'il y a de plus en plus de résultats indiquant que le temps qui sépare l'application d'un pesticide de la première pluie efficace serait le facteur majeur qui contrôle les pertes par lessivage et la disponibilité des pesticides aux organismes du sol (Pignatello *et al.*, 1993; Jones *et al.*, 2001; Renaud, 2004; Walker *et al.*, 2004). Ainsi, à mesure que le temps augmente entre l'application et la pluie, ces auteurs observent une baisse des pertes totales de pesticide plus importantes que supposées par le taux de dégradation. Ceci suggère que d'autres processus, tels que l'augmentation de la rétention avec le temps de résidence (ou vieillissement) ou son piégeage à l'intérieur des agrégats, seraient également impliqués dans le contrôle de la disponibilité au lessivage. L'objectif de cette expérimentation est de caractériser et de hiérarchiser l'influence des mécanismes principaux gouvernant le devenir d'un pesticide dans le sol au cours du temps, en fonction de l'humidité initiale du sol au moment du traitement. Nous chercherons à replacer l'influence de la diffusion microporale par rapport aux autres processus (dégradation, adsorption, formation de résidus non extractibles). Les résultats relatifs aux deux molécules, isoproturon et bentazone, sont comparés tout au long de ce chapitre.

On rappelle que pour cette étude, des micro-colonnes de terre (sol limoneux de la Bouzule) ont été préparées. Les agrégats de terre ont été humidifiés à 2 niveaux d'humidité initial : sec à l'air ou 100% de la CR. Un faible volume (20 µl) d'une solution méthanolique de pesticide (¹⁴C-isoproturon ou ¹⁴C-bentazone) a été appliqué sur les agrégats de surface des micro-colonnes. Les colonnes ont ensuite été placées (3 répétitions) dans des enceintes avec un flacon d'eau et un flacon de soude (suivi de la minéralisation du C). A différents temps, pendant 68 jours, les colonnes d'une enceinte étaient retirées pour être percolées dans le but d'analyser le contenu en pesticide de l'eau mobile puis centrifugées en vue d'analyser le contenu en pesticide de l'eau immobile. Le sol des colonnes subissait ensuite une extraction à l'eau (CaCl₂ 0,01 M) pour analyser les résidus extractibles et une combustion pour analyser les résidus non extractibles à l'eau. Les résultats sont exprimés en fonction des jours après application (ou JAA dans le texte).

3.3.1 Suivi de la minéralisation du carbone organique du sol et des pesticides

Les résultats présentés dans cette partie concernent spécifiquement les micro-colonnes de sol initialement humidifiées à 100% de la CR dont on a suivi l'activité minéralisatrice.

3.3.1.1 Minéralisation du carbone organique du sol

Le suivi de la minéralisation du carbone du sol sert d'indicateur de l'activité globale de la microflore au cours des incubations (fig. 3.3.1).

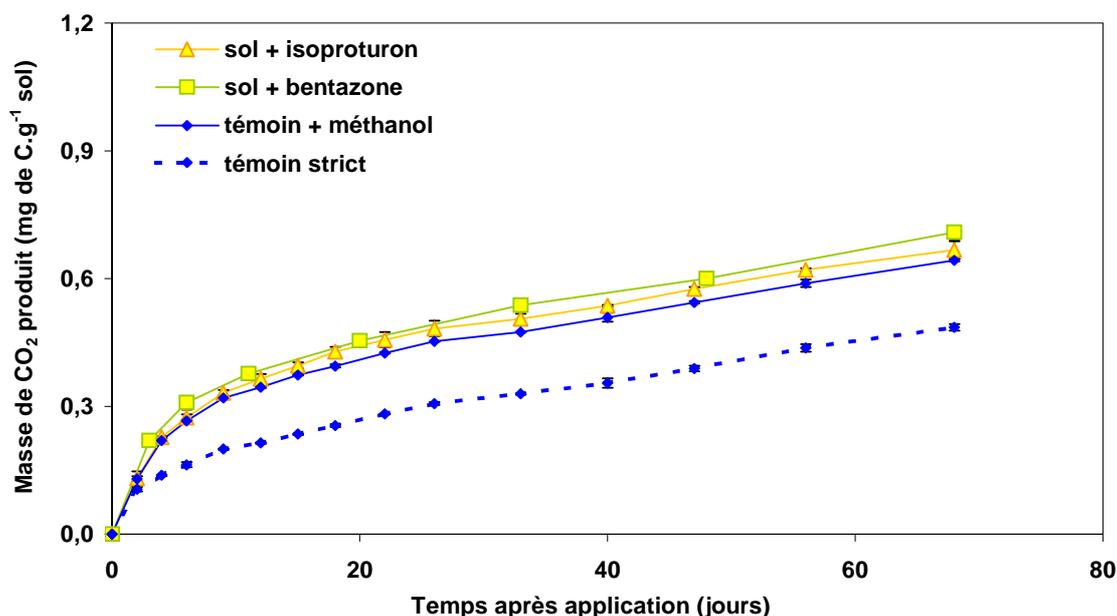


Figure 3.3.1 : Quantités cumulées de carbone organique minéralisé du sol traité à l'isotroturon (sol+isotroturon dans méthanol) ou à la bentazone (sol+bentazone dans méthanol), et des témoins avec apport de méthanol (témoin+méthanol) et sans apport de solvant (témoin strict). Les écart-types sont reportés sur la figure (invisibles si plus petits que les symboles).

La matière organique représente la source de carbone facilement disponible et accessible à la microflore du sol. Le témoin strict, n'ayant reçu ni pesticide, ni solvant, présente une minéralisation du carbone organique du sol dès le début de l'incubation (fig.3.3.1). Ceci indiquerait une réactivation immédiate de la microflore, dès la réhumectation du sol. Au bout de 68 jours d'incubation, 4,3 % du carbone organique endogène a été minéralisé ; ce qui traduit une bonne activité biologique du sol. Le même phénomène avait été observé par Boivin (2003) lors d'une étude sur la dégradation de pesticides dans le même sol limoneux de la Bouzule.

Par ailleurs, les pesticides ont été appliqués en solution avec un solvant (méthanol). Or, malgré sa volatilité, des traces de méthanol pourraient subsister et interférer avec la minéralisation du carbone organique endogène. En effet, le méthanol peut constituer une source de carbone organique supplémentaire pour les micro-organismes ($\approx 1,6 \mu\text{g/g}$ de sol). Il peut par ailleurs présenter une action toxique sur la microflore du sol. Les résultats concernant le témoin ayant reçu un apport de méthanol (fig. 3.3.1) montrent que l'addition de ce solvant entraînerait une surproduction significative de CO_2 par rapport au témoin strict. Cette augmentation de la production de CO_2 pourrait provenir soit du catabolisme immédiat du méthanol soit elle pourrait traduire à l'inverse un effet toxique du solvant vis-à-vis des microorganismes du sol entraînant leur mort. Les corps microbiens seraient alors une source de carbone facilement minéralisable pour les autres souches. Ces résultats tendent à montrer que l'apport d'un solvant organique, même à un très faible volume ($20 \mu\text{l}$), tendrait à modifier l'activité microbienne du sol lorrain.

Enfin, la comparaison des quantités de CO_2 dégagé par les colonnes de sol ayant reçu de l'isoproturon ou de la bentazone avec les témoins permet d'évaluer la perturbation éventuelle de la microflore en présence de l'herbicide. D'après la figure 3.3.1, la respiration du sol traité avec de l'isoproturon et avec de la bentazone présente une augmentation significative par rapport au témoin strict mais pas par rapport au témoin ayant reçu du méthanol. Par conséquent, l'activité de la microflore aurait été modifiée par l'apport de solvant et non par l'apport de pesticides.

3.3.1.2 Minéralisation de l'isoproturon et de la bentazone

La figure 3.3.2 présente l'évolution des quantités de $^{14}\text{CO}_2$ produit par la minéralisation du ^{14}C -isoproturon et de la ^{14}C -bentazone, appliqués sur le sol des micro-colonnes, au cours du temps d'incubation (68 jours). On observe une différence évidente de minéralisation entre le ^{14}C -isoproturon et la ^{14}C -bentazone.

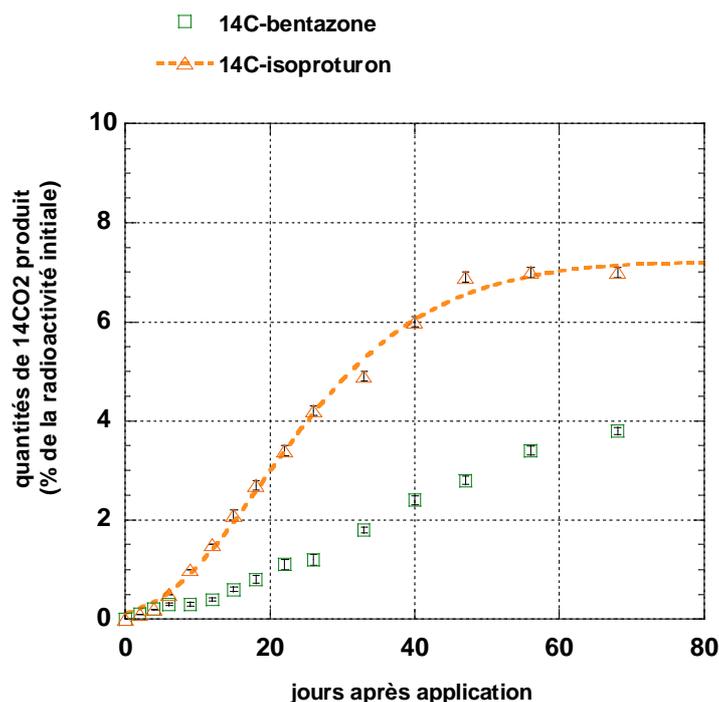


Figure 3.3.2 : Quantités cumulées de $^{14}\text{CO}_2$ produit (en % de la radioactivité initiale) par la minéralisation du ^{14}C -isoproturon ou de la ^{14}C -bentazone ajoutés au sol, au cours du temps d'incubation. Les écart-types sont reportés sur la figure (plus petits que les symboles). Les symboles ouverts représentent les données expérimentales et la ligne pointillée représente la cinétique théorique obtenue avec le modèle de Gompertz.

En vue de résumer l'information des cinétiques de minéralisation, elles ont été ajustées avec le modèle de Gompertz.

3.3.1.2.1 Cas de l'isoproturon

Nous constatons que le dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ issu de la minéralisation du ^{14}C -isoproturon (fig. 3.3.2) ne révèle pas de relation avec l'activité microbienne (fig. 3.3.1). En effet, d'une part la minéralisation de l'herbicide débute après une phase de latence de 6 jours environ, suivi d'un relargage intense de $^{14}\text{CO}_2$. D'autre part, à environ 50 jours après application, on observe un plateau qui semble indiquer que le relargage du $^{14}\text{CO}_2$ aurait atteint son maximum. Après 68 jours d'incubation, 7% de l'apport initial de ^{14}C -isoproturon ont été minéralisés par le sol lorrain. Ces résultats corroborent ceux de précédents travaux. Boivin (2003) faisait état de 10% de ^{14}C -isoproturon (marquage sur le cycle phényle) après 2 mois d'incubation du sol lorrain. De même, Perrin-Ganier (1995) indiquait une minéralisation de 15% après 135 jours d'incubation dans un sol brun de propriétés proches du sol limoneux de la Bouzule. En revanche, dans notre étude, le maximum de minéralisation ^{14}C -isoproturon interviendrait plus précocement que dans d'autres études (Perrin-Ganier, 1995; Pieuchot et

al., 1996). Ceci pourrait indiquer une baisse de la bio-disponibilité de l'herbicide ou une baisse de l'activité de la microflore dégradante, au cours du temps.

Le modèle de Gompertz s'est bien ajusté aux données de minéralisation de l'isoproturon. La constante de vitesse de minéralisation fournie par le modèle s'est avérée faible (0,07% de $^{14}\text{CO}_2\cdot\text{j}^{-1}$) par rapport aux résultats de El-Sebaï (2004) qui indiquent une constante de minéralisation de l'isoproturon variant de 0,1 à 1,4% de $^{14}\text{CO}_2\cdot\text{j}^{-1}$ dans un sol de caractéristiques proches du sol lorrain. De même, le taux de minéralisation maximum (à 18,6 jours) est apparu très supérieur à ceux de El-Sebaï (2004). Ces différences pourraient s'expliquer par la faible adaptation de notre sol à la dégradation de l'isoproturon contrairement à celui utilisé par El-Sebaï, ou par l'état initial de la microflore dégradante suite au mode de conservation du sol (sec dans notre cas, humide dans l'autre) ou encore par la différence des conditions d'étude.

3.3.1.2.2 Cas de la bentazone

La minéralisation de la ^{14}C -bentazone appliquée sur le sol lorrain apparaît lente, et sans lien avec l'activité microbienne du sol comme celle du ^{14}C -isoproturon (fig. 3.3.2). Ainsi, après une période de latence de 8 à 10 jours, le relargage de $^{14}\text{CO}_2$ augmente tout au long de la période d'incubation. La lenteur du processus confirme les observations déjà réalisées par d'autres auteurs (Romero *et al.*, 1996; Leistra *et al.*, 2001; Boivin *et al.*, 2004). Après 68 jours d'incubation, le relargage de $^{14}\text{CO}_2$ à partir du sol lorrain s'élève à 3,8% de la radioactivité appliquée. Ce pourcentage de minéralisation est en accord avec ceux observés par Lee *et al.* (1988) qui s'étendaient de 3,3 à 9% après 105 jours d'incubation en fonction de la dose appliquée.

La lenteur du processus de minéralisation de la bentazone pourrait s'expliquer par le fait que la biodégradation de la bentazone s'accompagne d'une formation de résidus liés (Huber et Otto, 1994; Gaston *et al.*, 1996; Wagner *et al.*, 1996). Il est supposé que les deux principaux métabolites 6-OH et 8-OH bentazone seraient formés puis liés à la matière organique. Le phénomène serait rapide et irréversible. Par conséquent, la dégradation de la bentazone ne s'achèverait que lentement par humification et minéralisation de la matière organique du sol. Knauber *et al.* (2000) rapportent une minéralisation de résidus liés de bentazone de 9,3% en 141 jours dans un sol argilo-sablo limoneux (carbone organique : 1,2%, pH :7,5).

Le modèle de Gompertz ne s'est pas bien ajusté aux données de minéralisation de la bentazone du fait que la phase stationnaire n'a pas été atteinte à l'issue de la période d'incubation.

3.3.2 Entraînement des résidus de ^{14}C -isoproturon et de ^{14}C -bentazone par les eaux de percolation

Le tableau 3.3.1 présente les quantités de résidus des deux herbicides, transférées par flux de masse dans l'eau mobile en fonction de la teneur en eau initiale du sol (sec ou humidifié à 100% de CR). La constance des volumes percolés nous permet de comparer les résultats aux différentes dates.

Dans un premier temps, les résultats montrent un effet de l'humidité initiale du sol (sol sec ou humide à 100% de CR) sur les exportations de résidus au cours du temps, pour les 2 molécules. A l'exception du premier temps de percolation (0 JAA), une analyse de variance a révélé une supériorité ($p=0,05$) des quantités transférées par convection quand le produit était appliqué sur sol sec plutôt que sur sol humide. Ce phénomène, déjà discuté dans l'expérience 1 (§ 3.1), s'explique par la différence de comportement de la molécule lorsqu'elle est mise au contact d'agrégats de sol sec ou humide, au moment de son application. En revanche, le niveau des exportations de bentazone par percolation au temps 6 JAA (tableau 3.3.1), quel que soit le niveau d'humidité, est apparu supérieur aux résultats de l'expérience 1 (tableau 3.1.3) reflétant vraisemblablement la variabilité naturelle des propriétés physico-chimiques du sol bien que les expériences aient été menées avec le même lot de terre.

Tableau 3.3.1 : Quantité de résidus moyens en μg (y), écart-types (ET) et pourcentage de recouvrement des pesticides dans les percolats au cours de l'incubation

Pesticide	JAA*	Sol sec			Sol à 100% de CR		
		y (μg)	ET	%	y (μg)	ET	%
Isoproturon	0	2,5	0,3	41,7	2,2	0,2	37,1
	6	1,8	0,3	30,4	0,9	0,0	15,1
	12	2,0	0,2	33,5	0,6	0,0	9,3
	33	2,0	0,2	33,2	0,3	0,0	5,2
	68	2,0	0,1	32,8	0,2	0,0	2,9
Bentazone	0	4,1	0,5	69,2	3,7	0,3	61,4
	6	3,6	0,1	60,0	2,5	0,1	41,7
	12	3,2	0,4	53,1	2,1	0,2	35,0
	33	2,7	0,2	44,2	0,8	0,1	12,8
	68	2,1	0,3	35,2	0,2	0,0	4,0

*JAA : jours après application

Par ailleurs, on note une différence au niveau de la disponibilité initiale au lessivage pour les deux pesticides. La masse de pesticide initialement disponible au lessivage s'élevait à $39,4 \pm 4,3\%$ de la dose appliquée (moyenne des colonnes sèches et humides) pour l'isoproturon et $65,3 \pm 7,4\%$ pour la bentazone. Ceci traduirait la différence d'affinité pour le sol (force de rétention) et l'eau (solubilité) des deux herbicides. Ainsi, pour un même temps de mise en contact (percolation), la proportion d'isoproturon retenue à la surface des particules de sol serait supérieure à celle de bentazone.

Enfin, on observe, une baisse générale des résidus totaux de pesticide (bentazone et isoproturon) dans les eaux percolées alors que le temps entre l'application et la percolation augmente, corroborant des observations au champ (Jones *et al.*, 2001; Renaud, 2004). La baisse très faible des résidus lessivés observée pour les colonnes où le produit a été appliqué sur sol initialement sec aurait pour origine le renforcement des liaisons sol-pesticide, mais également la présence de flacons d'eau et de soude dans les enceintes d'incubation. Les agrégats initialement secs se sont partiellement humidifiés au cours de l'incubation permettant une partielle solubilisation du pesticide et par suite sa dispersion dans le sol (tableau 3.3.2). Concernant les colonnes de sol humide à 100% de CR, les résidus d'isoproturon observent une décroissance rapide d'un maximum de $2,2 \mu\text{g}$ (ou $37,1\%$ de la dose appliquée) après application à $0,2 \mu\text{g}$ ($2,9\%$) 68 JAA. La même tendance avait été observée sous conditions climatiques naturelles (chapitre 2) où l'isoproturon n'était plus détecté significativement ($<0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$) dans les eaux percolées du sol limoneux de la Bouzule à partir de 75 JAA. Les résidus de bentazone des colonnes humidifiées à 100% de CR baissent de $3,7 \mu\text{g}$ ($61,4\%$) après application à $0,2 \mu\text{g}$ ($4,0\%$) à 68 JAA, de manière plus progressive que pour les résidus d'isoproturon. Cette différence de cinétique de disparition des résidus dans l'eau mobile observée entre les deux herbicides s'expliquerait pour partie par leur différence de dégradation. Ainsi, au cours de la période de suivi, on a vu que la minéralisation de l'isoproturon avait débuté plus rapidement et se révélait plus intense que celle de la bentazone (fig. 3.3.2). On peut imaginer que, en conditions réelles de terrain, la bentazone serait ainsi disponible à l'entraînement par convection plus longtemps après application que l'isoproturon. Cependant, pour les deux molécules, nous observons que le déclin des quantités lessivées ne peut s'expliquer par le seul processus de dégradation. Ainsi, d'autres processus tels que la diffusion des résidus de pesticides dans l'eau immobile ou encore leur rétention sur/dans le sol interviendraient pour faire baisser la disponibilité des pesticides au transfert dans l'eau percolée.

Tableau 3.3.2 : Augmentation de l'humidité des colonnes de sol sec au cours de l'incubation

JAA*	% humidité initiale
0	0,0
6	1,9
12	2,7
33	3,9
68	5,0

*JAA : Jours Après Application

3.3.3 Diffusion des résidus de ¹⁴C-isoproturon et de ¹⁴C-bentazone vers l'eau immobile

L'évolution des concentrations en résidus d'isoproturon et de bentazone au cours du temps dans l'eau mobile (percolats) et l'eau immobile (eau mésoporale et microporale) est présentée par niveau d'humidité initiale dans les figures 3.3.3 et 3.3.4.

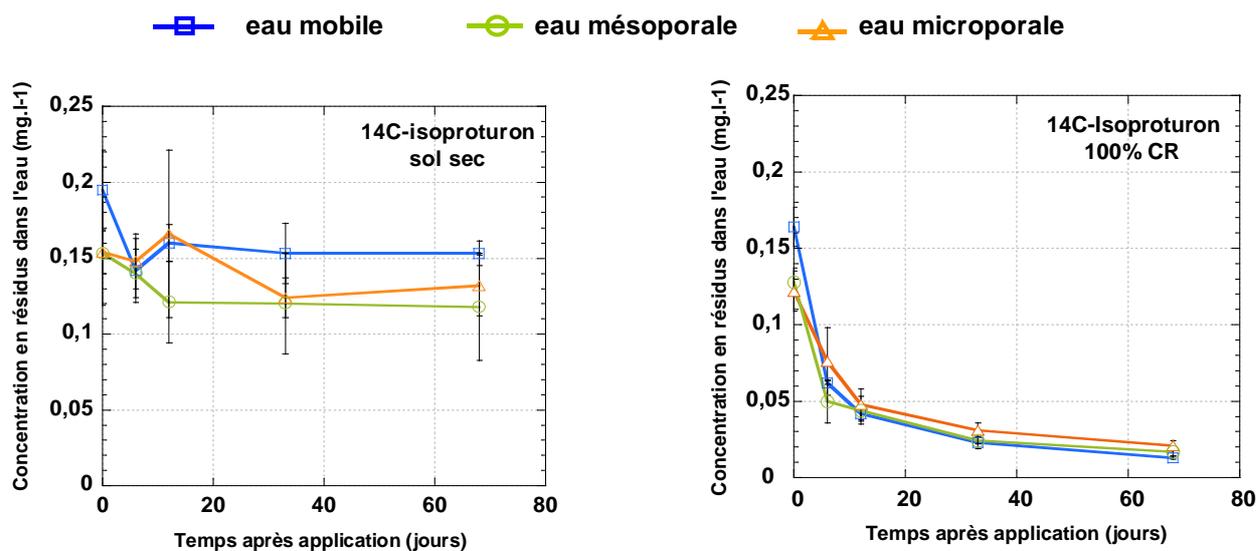


Figure 3.3.3 : Concentrations en résidus de ¹⁴C-isoproturon dans les percolats, l'eau mésoporale et l'eau microporale (les écart-types sont reportés sur les figures) en fonction de l'état d'humidité initiale du sol au moment de l'application (sol sec et 100% de CR)

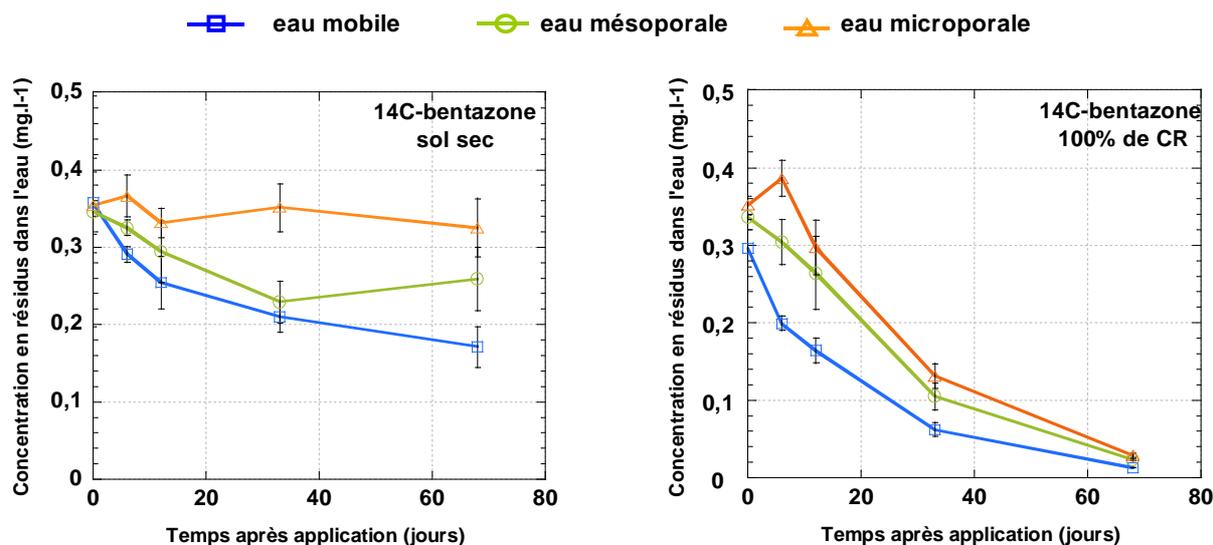


Figure 3.3.4 : Concentrations en résidus de ¹⁴C-bentazone dans les percolats, l'eau mésoporale et l'eau microporale (les écart-types sont reportés sur les figures) en fonction de l'état d'humidité initiale du sol au moment de l'application (sol sec et 100% de CR)

Dans un premier temps, les résultats des figures 3.3.3 et 3.3.4 montrent que les concentrations des deux fractions d'eau immobile (eau méso- et micro-porale) sont influencées au cours du temps de la même façon que les concentrations d'eau mobile (eau percolée) par l'état d'humidité initiale du sol au moment de l'application des pesticides (isoproturon et bentazone). D'une part, le contenu en résidus des fractions d'eau extraites par centrifugation des colonnes de terre "sèche" apparaît globalement constant au cours de la période de suivi (malgré un effet de solubilisation du produit du fait de présence du flacon d'eau dans l'enceinte). Ceci corrobore les conclusions de l'expérience 1 qui établissaient que, en cas d'application d'un pesticide (faible volume) sur sol sec, au moment d'une pluie efficace (percolation), le produit restait relativement disponible au lessivage et que les pores capillaires jouaient un rôle de puits de pesticide. D'autre part, on observe de fortes variations (baisse) de concentration au cours du temps dans les percolats et les eaux méso- et microporale quand le produit est appliqué sur sol initialement humide.

Ainsi, la courbe des teneurs en résidus d'isoproturon (colonnes 100% de CR) montre une évolution en deux parties (fig. 3.3.3) dans les deux fractions d'eau immobile. Cette cinétique peut être décrite par l'ajustement d'une double cinétique de premier ordre (superposition de deux exponentielles ayant des vitesses de décroissance différentes) (fig. 3.3.5, $R^2 = 0,98$) ainsi que décrit par certains auteurs (Beulke et Brown, 2001) pour représenter la dégradation des résidus de pesticide dans le sol. Des résidus d'isoproturon sont encore disponibles à 68 JAA ($0,017 \text{ mg.l}^{-1}$ en moyenne pour les 3 fractions d'eau). Le temps de demi-vie dérivé à partir de ce modèle est de 5-6 jours dans les différentes fractions d'eau.

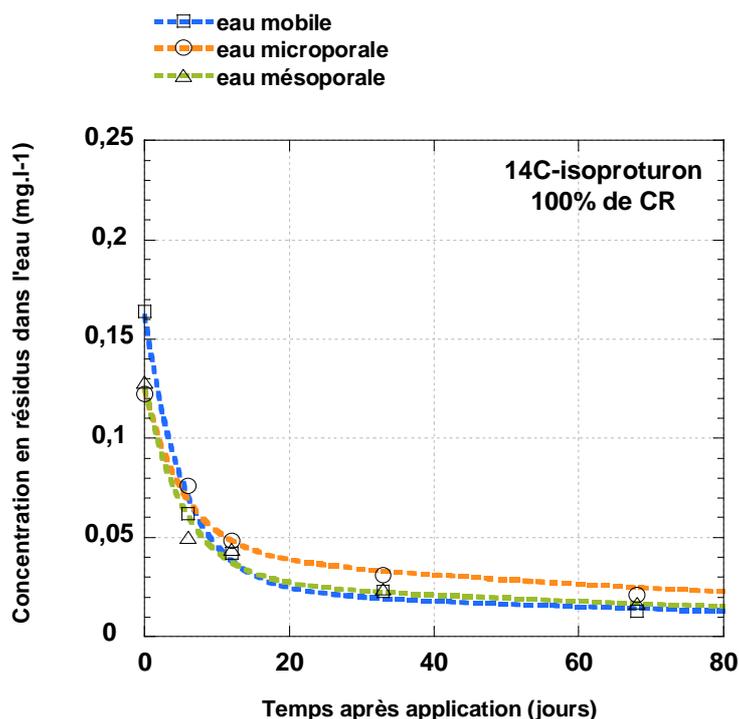


Figure 3.3.5 : Evolution des résidus d'isoproturon dans les fractions d'eau mobile, mésoporale et microporale au cours du temps. Les symboles ouverts représentent les données mesurées et les lignes pointillées représentent les cinétiques de disparition théorique obtenues avec le modèle double exponentielle.

Si l'on compare les résultats à ceux obtenus en système humide statique (sans percolation) dans la précédente expérience, il apparaît que les résidus mesurés dans la fraction d'eau mésoporale (dans cette expérience) auraient été entraînés par convection pendant la percolation. L'eau mésoporale reflèterait une fraction d'eau du sol qui serait facilement accessible au transport pendant un événement lessivant, comme Beulke *et al.* (2004) en font l'hypothèse dans leurs travaux pour une fraction d'eau porale extraite par centrifugation (200 kPa). La même quantité d'isoproturon est initialement mesurée dans la fraction d'eau mésoporale (1,1% de la dose appliquée) de notre étude et la fraction d'eau porale (1,5%) de ces auteurs. Les courbes de résidus mesurés dans l'eau microporale présentent par ailleurs la même allure pour les deux expériences (fig. 3.2.7 et 3.3.5).

Le déclin de produit en deux temps observé pour les trois fractions d'eau au cours du temps peut être mis en relation avec la cinétique d'adsorption de l'isoproturon. Plusieurs auteurs (Gaillardon, 1996; Cooke *et al.*, 2004) ont ainsi mis en évidence que l'isoproturon s'adsorbait sur le sol en 2 temps : une phase d'adsorption rapide sur des sites facilement accessibles (1^{ère} partie de la courbe) et une phase d'adsorption lente sur des sites moins accessibles (2^e

partie de la courbe). La phase d'adsorption lente résulterait au moins pour partie de la diffusion de l'herbicide dans les pores capillaires et/ou dans la matrice organique. Ainsi, gêné par l'adsorption, le processus de diffusion de l'isoproturon vers l'eau immobile n'interviendrait pas immédiatement après son application à la surface du sol. Cependant, il pourrait à terme contribuer à faire baisser la disponibilité du produit au transfert.

Par ailleurs, les courbes de résidus de bentazone dans les deux fractions d'eau immobile (colonnes 100% de CR) (fig. 3.3.4, droite) distingue l'eau mésoporale de l'eau microporale. Dans l'eau mésoporale, les résidus montrent une baisse continue au cours du temps. La présence de résidus de ^{14}C -bentazone dans l'eau mésoporale dès le T0, alors que les précédents résultats en système humide stable (fig. 3.2.5) n'en révélaient que des traces, s'expliquerait, comme pour l'isoproturon, par des échanges entre l'eau mésoporale et l'eau mobile au cours de la percolation. Dans la fraction d'eau microporale, on note également la présence de bentazone immédiatement après son application. Ainsi, au temps 0, tout se passe comme si la phase de percolation uniformisait la concentration de la solution du sol. En revanche, l'augmentation de concentration survenue entre 0 et 6 JAA suggère que la présence de la molécule dans l'eau microporale serait successive au phénomène de diffusion. Par conséquent, une partie du produit serait soustraite au transfert par ce biais : la masse de bentazone dans l'eau microporale s'élève à 7% de la dose appliquée à 6 JAA. Par la suite, on observe une baisse constante de la concentration. Celle-ci pourrait correspondre à une baisse des quantités disponibles à la diffusion par (1) dégradation du produit et (2) par une adsorption voire une stabilisation du produit par un effet de vieillissement des résidus dans le sol. D'autre part, cette baisse pourrait signifier une fixation irréversible des résidus diffusés sur des sites de sorption interne au cours du temps, participant ainsi à la formation de résidus liés.

A l'inverse de l'isoproturon, les résultats expérimentaux (à partir de T6) ont été mieux décrits par une cinétique de 1^{er} ordre (fig. 3.3.6, $R^2 = 0,99$). Le temps de demi-vie calculé à partir de ce modèle est de 17 jours pour les trois fractions.

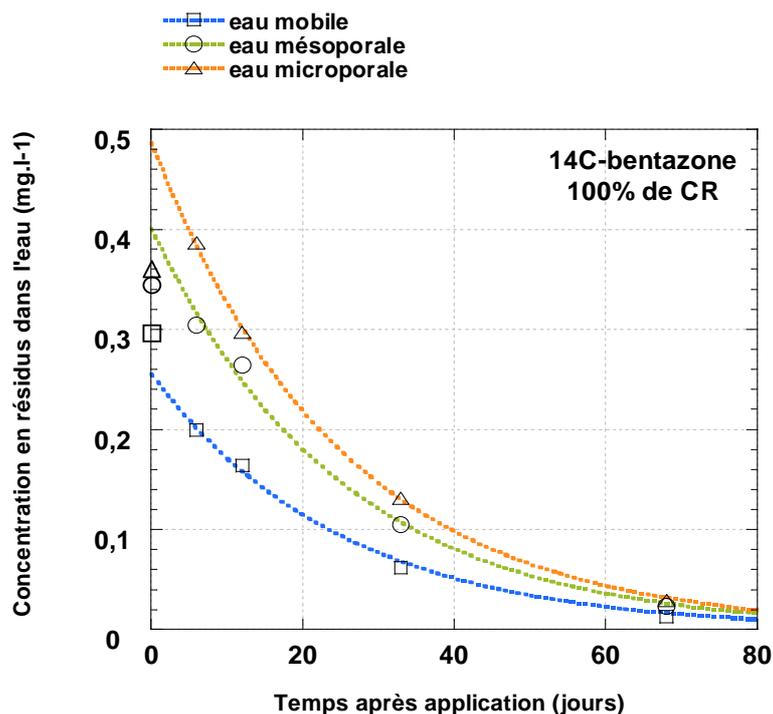


Figure 3.3.6 : Evolution des résidus de bentazone dans les fractions d'eau mobile, mésoporale et microporale au cours du temps. Les symboles ouverts représentent les données mesurées et les lignes pointillées représentent les cinétiques de disparition théorique obtenues avec un modèle cinétique de 1^{er} ordre (ajusté à partir du temps 6 jours après application)

3.3.4 Evolution de la disponibilité des résidus de ¹⁴C-isoproturon et de ¹⁴C-bentazone à l'extraction

Les tableaux 3.3.3 et 3.3.4 présentent l'évolution au cours du temps d'une part des résidus extraits à l'eau (CaCl₂ 0,01M) et d'autre part des résidus percolés (eau mobile), pour les deux herbicides, par niveau d'humidité initiale des agrégats (sec ou humide à 100% de CR).

Ces résultats nous permettent d'apprécier l'effet du vieillissement du système sol-pesticide sur le contenu en isoproturon et en bentazone des fractions les plus accessibles au transfert (percolats et résidus extractibles). En effet, d'après Kelsey *et al.* (1997), nous pouvons considérer les résidus de pesticides extraits au CaCl₂ (ou résidus extractibles) comme mobiles, autrement dit facilement disponibles au transfert. Les résidus extractibles correspondent à des résidus qui seraient disponibles dans le sol pour participer aux différents processus de dissipation : transfert, diffusion, dégradation, stabilisation. Toutefois, la comparaison des résidus extractibles avec les résidus percolés est à manipuler avec

précaution étant données les conditions différentes dans lesquelles on les a déterminé (volume, temps de contact sol/pesticide, dispersion du sol).

Tableau 3.3.3 : Résidus d'isoproturon et de bentazone [Moyenne (Ecart-type)] obtenus par percolation (eau mobile) et extraction à l'eau (CaCl₂ 0,01M) du sol lorrain au cours du temps en conditions initiales de sol sec

Quantité de pesticide (% de la dose appliquée)		Jours après application				
		0	6	12	33	68
Isoproturon	eau mobile	41,7 (4,9)	30,4 (4,4)	33,5 (2,7)	33,2 (3,6)	32,8 (1,7)
	eau d'extraction	30,0 (4,4)	37,8 (1,9)	33,5 (3,8)	33,6 (3,8)	36,6 (1,1)
Bentazone	eau mobile	69,2 (8)	60,0 (2,1)	53,1 (6,8)	44,2 (3,9)	35,2 (4,8)
	eau d'extraction	15,9 (3,0)	14,6 (1,6)	19,8 (1,7)	26,2 (4,0)	25,6 (5,3)

Tableau 3.3.4 : Résidus d'isoproturon et de bentazone [Moyenne (Ecart-type)] obtenus par percolation (eau mobile) et extraction à l'eau (CaCl₂ 0,01M) du sol lorrain au cours du temps en conditions initiales de sol à 100% de CR

Quantité de pesticide (% de la dose appliquée)		Jours après application				
		0	6	12	33	68
Isoproturon	eau mobile	37,1 (2,5)	15,1 (0,3)	9,3 (0,7)	5,2 (0,8)	2,9 (0,2)
	eau d'extraction	34,3 (2,9)	32,9 (1,9)	26,3 (0,6)	14 (2,1)	11,1 (1,0)
Bentazone	eau mobile	61,4 (5,4)	41,7 (2,1)	35,0 (3,5)	12,8 (1,9)	4,0 (0,1)
	eau d'extraction	26,2 (4,4)	24,0 (1,7)	19,0 (1,5)	8,8 (1,1)	3,5 (0,2)

Etant donné la présence de résidus extractibles dans les "colonnes de sol sec", nous pouvons faire l'hypothèse que leur origine résulterait du fait que l'eau de percolation n'a pas

solubilisé et/ou désorbé la totalité du produit (temps de contact court, surfaces explorées limitées), sans exclure une ré-adsorption possible par la mise en contact des pesticides solubilisés ou désorbés avec le sol au cours de la phase de percolation.

Les résultats du tableau 3.3.3 indiquent une augmentation des quantités de résidus extractibles à l'eau au cours du temps, lorsque le produit est appliqué initialement sur sol sec. Le phénomène est valable pour les deux herbicides bien qu'il apparaisse plus marqué pour la bentazone. D'autre part, l'évolution des résidus de pesticides percolés indique une baisse au cours du temps. Par conséquent, avec le temps et la présence des flacons d'eau et de soude dans les "enceintes sol sec", on peut imaginer un changement d'état (physique) partiel du produit déposé en surface permettant son entraînement par capillarité dans la matrice de sol, le rendant moins accessible à la percolation mais toujours disponible lors de son extraction à l'eau.

Les résultats font, par ailleurs, apparaître une plus forte proportion initiale de résidus extractibles d'isoproturon (30% de la dose appliquée) que de bentazone (15,9% de la dose appliquée), et une plus faible proportion de résidus percolés. Ces résultats mettent en évidence les propriétés de rétention différentes des deux molécules. Ainsi, l'isoproturon pendant la percolation s'adsorberait à la surface des composantes du sol du fait de son affinité pour le sol. Les liaisons formées seraient cependant de faible énergie, donc facilement réversibles. Quant à la bentazone, elle manifesterait une forte affinité pour la phase liquide et son adsorption sur le sol serait quasiment réversible. Au total, les résidus percolés et extractibles au temps 0 s'élèvent à 71,7 et 85,1% de la dose appliquée respectivement pour l'isoproturon et la bentazone.

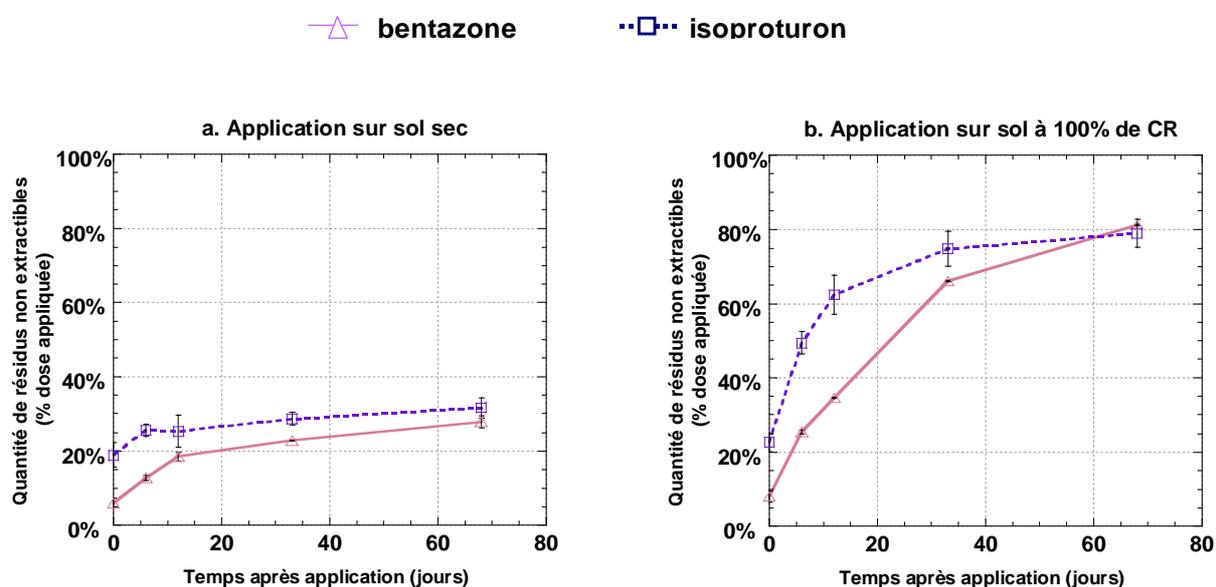
Concernant les colonnes de sol humide (tableau 3.3.4), l'existence de résidus extractibles serait partiellement due à la percolation (mise en contact) et au vieillissement des molécules dans le sol (rétention). On observe une baisse des quantités de résidus extractibles à l'eau au cours de l'incubation. Après un temps de résidence de 68 jours, les quantités désorbables à l'eau (CaCl_2) sont fortement diminuées. Pour l'isoproturon, la quantité passe de 34,3 à 11,1% de la dose appliquée et pour la bentazone, de 26,2 à 3,5%. Les analyses de variance réalisées avec ces résultats, par molécule, attestent d'un effet significatif du temps de résidence de la molécule dans le sol ($p=0,05$).

La comparaison des cinétiques fait apparaître que la disparition des résidus d'isoproturon extractibles serait plus progressive que celle des résidus percolés. Alors que des résidus extractibles subsistent à 12 JAA (à hauteur de 26,3%), le niveau de résidus percolés est faible (9,3%). Ainsi, jusqu'à cette date, le pool de résidus disponibles au transfert formerait progressivement des liaisons avec le sol qui se renforceraient au-delà de cette date. De plus, bien que nos résultats ne nous aient pas permis de le montrer, avec le temps une partie des

résidus pourrait diffuser dans des compartiments de sol peu accessibles à l'eau. Les mêmes hypothèses peuvent être formulées concernant l'évolution des résidus de bentazone dans le temps. En revanche, d'après nos résultats, la diffusion de résidus au sein de fractions d'eau immobile débiterait rapidement après application (fig.3.2.5 et 3.2.7).

3.3.5 Formation de résidus non extractibles à l'eau dans le sol

Les résidus non extractibles à l'eau (RNE) représentent, dans cette étude, la fraction de résidus qui n'ont pas été extraits du sol par les étapes précédentes de percolation, de centrifugation et d'extraction à l'eau. L'évolution de la radioactivité non-extractible aux différents temps d'incubation a été appréciée par combustion du sol, elle est représentée sur les figures 3.3.7 pour les deux herbicides et par modalité d'humidité initiale.



Figures 3.3.7 : Quantité de résidus de ^{14}C -isoproturon et de ^{14}C -bentazone non extractibles à l'eau au cours du temps d'incubation, en fonction du niveau d'humidité initiale

Dans un premier temps, les résultats font apparaître un niveau initial de RNE relativement "élevé" quels que soient la molécule et le niveau d'humidité initiale. Ce phénomène serait un artéfact dû à la méthodologie employée (extraction non exhaustive des résidus du sol par l'eau de percolation et le CaCl_2). Par conséquent, nous ne pouvons comparer nos résultats à ceux de précédents travaux (Perrin-Ganier, 1995; Boivin *et al.*, 2004) qui mesuraient les RNE après une extraction exhaustive du sol à l'eau et au méthanol. La supériorité du niveau initial de RNE d'isoproturon (20,8% de la dose appliquée en moyenne des 2 modalités d'humidité) comparé à celui de la bentazone (7%) illustre la différence d'affinité des deux molécules pour le sol et l'eau.

Par ailleurs, nous observons une influence du niveau d'humidité initiale des agrégats au moment d'appliquer le pesticide, sur la cinétique de formation de résidus non extractibles dans le sol lorrain. En conditions d'application sur sol sec (fig. 3.3.7a), on observe une certaine stabilité des RNE d'isoproturon au cours du temps. L'augmentation des RNE de bentazone (de 6 à 27,9 % de la dose appliquée) serait consécutive à l'humidification des agrégats dû à la présence des flacons d'eau et de soude dans les enceintes. En conditions d'application sur sol humide (fig. 3.3.7 b), la proportion de RNE d'isoproturon et de bentazone augmente au fur et à mesure de l'accroissement du temps de résidence des molécules dans le sol. Les cinétiques de formation des RNE pour l'isoproturon comme pour la bentazone décrivent l'inverse des cinétiques de disparition de ces molécules dans l'eau mobile et dans l'eau immobile. Cela confirmerait que le vieillissement des résidus conduirait à une rétention accrue des produits dans le sol et à une réduction de leur disponibilité au lessivage. La stabilisation des résidus dans le sol au cours du temps aurait pour origine un renforcement des liaisons des résidus adsorbés en surface des particules de sol. On émet également l'hypothèse d'un renforcement des liaisons des résidus adsorbés à l'intérieur des agrégats suite à leur diffusion. La formation de RNE culmine à 79 et 81,2 % de la dose appliquée respectivement pour l'isoproturon et la bentazone, après un temps de résidence de 68 jours. Un état de rétention maximale des molécules aurait été atteint ayant pour conséquence une moindre présence dans la solution du sol et une limitation des processus de diffusion.

3.3.6 Synthèse

Cette 3^e expérience a consisté en une incubation du sol limoneux de la Bouzule, disposé dans des micro-colonnes, plus ou moins humidifié, traité en surface avec du ^{14}C -isoproturon ou de la ^{14}C -bentazone puis placé dans des enceintes en conditions de température contrôlées.

D'une part, les résultats nous ont permis de montrer l'influence des conditions initiales d'humidité au moment de l'application d'un pesticide sur sa disponibilité au transfert, au cours du temps. En conditions de traitement sur sol sec, les résultats ont globalement révélé une certaine stabilité des quantités transférées. Cependant la présence d'une source d'humidité dans les enceintes a eu tendance à modifier les observations. Les résultats des colonnes de sol humide ont par ailleurs montré une baisse des pertes de pesticide (isoproturon et bentazone) par lessivage à mesure que le délai entre l'application et l'intervention d'un événement percolant augmentait. La seule minéralisation des molécules n'a pas permis d'expliquer cette baisse suggérant aussi un changement de la disponibilité des résidus avec le temps. Les données ont révélé la présence d'une proportion de résidus de pesticides dans des fractions d'eau immobile, après traitement, suggérant leur diffusion vers des espaces intra-agrégat peu accessibles au flux convectif. Ce pool de résidus a baissé au cours du temps. Par ailleurs, les résultats ont montré une diminution des résidus accessibles au transfert en même temps qu'une augmentation des résidus non extractibles à l'eau. Ceci suggère un renforcement de la rétention des résidus initialement accessibles voire des résidus diffusés (stabilisation) au fur et à mesure que le temps de résidence des molécules dans le sol augmente.

D'autre part, les résultats nous ont permis de constater l'influence du temps de résidence d'un pesticide sur son comportement de dissipation dans le sol (colonnes de sol humide). Nous avons comparé le comportement de deux herbicides aux propriétés physico-chimiques distinctes dans un sol argilo-limoneux, faiblement organique. La disponibilité de l'isoproturon au transfert par percolation est apparue initialement moyenne (37,1%) s'expliquant par son niveau moyen de solubilité dans l'eau et son affinité pour le sol lorrain. Cette disponibilité, au cours du temps, a très rapidement baissé (12 jours) avant de se stabiliser. La dégradation de l'herbicide dans le sol lorrain, intervenant rapidement après application, aurait partiellement contribué à cette baisse. Cependant, la majorité de la baisse serait due à une stabilisation des résidus suite au vieillissement de la molécule dans le sol. D'après nos résultats, la bentazone, conformément à son caractère soluble et à sa faible affinité pour le sol étudié, a montré une disponibilité initiale au transfert importante, 1,6 fois supérieure à celle de l'isoproturon. Cependant, de même que pour l'isoproturon, un effet du temps de résidence de la molécule dans le sol sur son aptitude au transfert a été mis en évidence. Les résultats ont montré une faible minéralisation de la bentazone au cours de l'incubation. En revanche, la molécule se serait majoritairement immobilisée sous forme de résidus non extractibles. Ces résidus seraient issus de la stabilisation de la molécule ou de ses produits de dégradation dans la matrice organo-minérale, à la surface et/ou à l'intérieur des agrégats.

4 Conclusion

Dans le but de mieux comprendre les processus et les facteurs qui influencent la dissipation d'un pesticide dans le sol, ces expérimentations menées en conditions contrôlées avaient pour objectifs (1) d'examiner l'influence des conditions initiales d'application du pesticide sur sa disponibilité au transfert, (2) de préciser le rôle de la diffusion moléculaire sur la dissipation et (3) de hiérarchiser l'influence des mécanismes qui gouvernent le devenir d'un pesticide dans le sol au cours du temps.

Les résultats ont mis en avant une forte influence du niveau d'humidité initiale des agrégats au moment d'appliquer le pesticide sur sa disponibilité au transfert. L'application de bentazone sur des agrégats de sol humide comparée à une application sur sol sec, a conduit à une baisse des quantités exportées par convection à 6 JAA de l'ordre de 1,5 à 4 fois (panel de six sols différents). La même tendance s'est vérifiée avec le sol lorrain au cours du temps (68 jours), et pour des molécules de propriétés physico-chimiques distinctes (bentazone et isoproturon). Dans nos conditions expérimentales, en conditions de traitement sur sol humide, nous avons attribué la baisse de disponibilité de l'herbicide au transfert de masse majoritairement et à une redistribution du produit par diffusion vers des fractions d'eau immobile, où il serait susceptible d'être piégé physiquement. Le lessivage des pesticides pourrait également être réduit par son adsorption à l'extérieur et à l'intérieur des agrégats. A l'échelle du terrain, il est possible que de tels phénomènes se produisent : la probabilité qu'un pesticide soluble soit transporté rapidement par flux de masse vers la profondeur serait potentiellement plus faible quand le sol est humide au moment du traitement ou quand une pluie de faible intensité l'entraîne ou favorise sa diffusion à l'intérieur des agrégats. Ces aspects seraient particulièrement importants pour les traitements de printemps.

L'hypothèse d'une redistribution des solutés appliqués en surface par diffusion moléculaire vers des fractions d'eau du sol immobile a été vérifiée en système humide statique. Le phénomène et la méthodologie ont d'abord été mis en évidence pour un soluté non adsorbé sur le sol, le bromure. Le traceur a ainsi été entraîné rapidement et de façon homogène vers différentes fractions d'eau immobile décrivant une courbe "type" de déplacement par diffusion moléculaire. Une progression du même type a été observée dans l'eau microporale du sol pour un herbicide caractérisé par sa forte solubilité et sa faible rétention, la bentazone. En revanche, à l'inverse du traceur inerte, le processus d'adsorption entrant en compétition avec la diffusion, il en résulte une limitation des quantités de pesticide mesurées en solution dans l'eau immobile. Dans le cas d'un herbicide moins soluble tel que

l'isoproturon, la compétition adsorption/diffusion est apparue plus intense que pour la bentazone.

Par conséquent, le mouvement de diffusion moléculaire de pesticides de l'extérieur vers l'intérieur des agrégats de sol ne serait pas un processus négligeable. Son étendue dépendrait de la force des sites d'échange à l'extérieur des agrégats. De plus, une fois diffusées, les molécules pourraient également s'adsorber, devenant ainsi peu accessibles à la microflore dégradante et au flux d'eau mobile. Différents auteurs (Hatzinger et Alexander, 1995; Burauel et Führ, 2000) témoignent de la nécessité d'utiliser des techniques d'extraction plus agressives que les techniques classiques quand un composé a diffusé au sein d'agrégats de sol. Ceci indiquerait que les composés seraient fortement liés ou piégés à l'intérieur des composants du sol.

Enfin, nos résultats ont confirmé l'évolution au cours du temps de la disponibilité des pesticides au transfert dans un sol initialement humide. Le pool de molécules "disponibles" diminue sous l'influence croissante des processus de sorption, de diffusion et de dégradation. Dans nos travaux, la seule dégradation des molécules n'a pas réussi à expliquer la baisse de transfert, suggérant des changements importants dans la rétention des molécules : hypothèse largement confirmée par l'augmentation des quantités de résidus non extractibles observée au cours de l'incubation. Ces résidus non extractibles seraient issus du renforcement des interactions sol-pesticide (liaisons covalentes éventuelles pour ce qui concerne les métabolites) et de la diffusion intra-agrégat, comme nous l'avons précédemment discuté. Leur dynamique de formation est apparue liée à la nature du pesticide introduit (bentazone, isoproturon).

Ces résultats suggèrent que le vieillissement de résidus de pesticide dans un sol conduit à son immobilisation par stabilisation, réduisant ainsi sa disponibilité au lessivage. Par conséquent, rapportés à des conditions réelles de terrain, ces aspects pourraient être pris en considération lors de traitements phytosanitaires (automne ou printemps). En effet, pour éviter de forts départs de pesticides par lessivage, il faudrait éviter d'appliquer des herbicides sur sol sec dans un contexte de pluie efficace imminente et privilégier, au contraire, un contexte humide et faiblement pluvieux dans les jours qui suivent l'application.

Conclusion générale

A l'heure où le phénomène de pollution diffuse des ressources en eau par les pesticides reste associé à leur utilisation en agriculture, la connaissance de leur comportement une fois appliqués sur le sol reste indispensable pour comprendre et conseiller leurs conditions d'application.

La possibilité pour un pesticide de se retrouver dans une eau souterraine ou de surface est variable. Elle dépend de plusieurs facteurs liés aux propriétés de la molécule, du sol et au climat, ainsi qu'à des processus qui entraînent la dissipation du pesticide dans le sol au cours du temps (dégradation, formation de résidus stabilisés non extractibles,...).

D'une manière générale, le transfert et l'ensemble des processus de dissipation sont régis indirectement par la présence d'eau dans le sol (support principal de mobilité d'un pesticide) et par son mouvement, eux mêmes sous l'influence de la structure des sols. Dans le cadre de cette étude, nous visons ainsi à caractériser l'influence de l'eau (présence et mouvement) sur la disponibilité de pesticides au transfert et leur devenir au cours du temps. Pour cela, notre étude s'est basée sur le comportement de différentes matières actives, à différents niveaux d'investigation et différentes échelles de temps.

Le transfert de pesticide dans le sol en conditions semi-naturelles : influence du mode de circulation de l'eau

Dans un premier temps, afin de suivre l'influence particulière de la circulation d'eau d'un sol sur la disponibilité des pesticides au transfert vertical, nous nous sommes placés à l'échelle du profil de sol, en conditions semi-naturelles (modèle expérimental de la case lysimétrique). Un mélange d'herbicides (isoproturon et diflufénicanil) et un traceur (bromure) ont été appliqués sur les cases lysimétriques remplies de sols aux propriétés physico-chimiques contrastées soumis aux mêmes conditions climatiques. Le suivi des écoulements d'eau et des sorties de bromure pendant deux saisons climatiques hivernales nous a permis dans un premier temps de caractériser le comportement hydrodynamique de chacun des sols représentés dans le dispositif, et par suite d'en déduire leur organisation structurale (répartition de la porosité). Le suivi du bromure nous a également permis de voir le comportement de transfert d'un soluté non adsorbé. Par ailleurs, le suivi des concentrations d'isoproturon (le diflufénicanil n'ayant pas été détecté) dans les percolats a révélé une variabilité à deux niveaux : entre les sols et entre les répétitions de sol. Ces variations sont apparues indépendantes des volumes d'eau transférés au sein des cases de sol.

Les variations de transfert d'isoproturon observées entre les sols sont apparues liées à leur différence de comportement hydrodynamique. Ainsi, dans le sol de Kerlavic (sablo-

limoneux organique), l'absence de détection d'isoproturon observée dans les percolats pendant les deux années de suivi a pu être mise en relation avec un mouvement de l'eau à dominante matricielle. Le mode de circulation de l'eau au sein de ce sol entraîne une progression lente du bromure (effet piston), et par analogie de l'isoproturon. Pour l'herbicide, il en résulte une mise en contact avec le sol qui privilégie les phénomènes d'interaction avec le sol diminuant d'autant sa disponibilité au transfert. Le caractère organique de l'horizon de surface de ce sol aurait renforcé la rétention du produit. A l'inverse, la structure polyédrique plus grossière du sol lorrain entraîne une circulation plus rapide de l'eau et du bromure en profondeur. Il en résulte une détection d'isoproturon dans les percolats à des concentrations significatives (de 2 à 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$ maximum selon la répétition, en 2002-03) plus ou moins rapidement après application (inférieure à 20 JAA en 2002-03 et jusqu'à 40 JAA en 2003-04). Par ailleurs, sa texture argilo-limoneuse induit une dispersion hydrodynamique des solutés allongeant la période de relargage du pesticide jusqu'à deux mois après application.

Les fortes variations de transfert entre les répétitions (de 99,1 à 173,2% en 2002-03) de même sol n'ont pu être reliées à une différence de comportement hydrodynamique, bien qu'une circulation d'isoproturon par flux préférentiel puisse expliquer partiellement la variabilité inter-répétition de la 1^{ère} année de suivi. D'autre part, on observe une cohérence entre les répétitions de même sol quant aux exportations de bromure (à l'exception des cases présentant une macroporosité marquée). Cela signifie que, pour un même sol, même si l'hydrodynamique au niveau de chaque case-répétition est "macroscopiquement" identique, elle n'est cependant que la résultante d'hydrodynamiques plus locales qui affectent différemment un soluté, en particulier lorsqu'il interagit avec le sol. Enfin, les processus de rétention et de dégradation, s'exprimant de façon globalement homogène dans un sol, ne peuvent expliquer une variabilité entre des répétitions de même sol. Cependant, nous n'avons pas pu le vérifier dans les conditions de l'étude. Par conséquent, l'hypothèse d'une dispersion du pesticide par diffusion vers des espaces intra-agrégats moins accessibles au transfert est évoquée. Sous la dépendance de gradients de concentration et de l'état de saturation en eau du sol, la diffusion du pesticide pourrait ainsi se manifester dans le sol de façon hétérogène contrôlant par suite le transfert du pesticide de même que sa dissipation.

Le transfert d'isoproturon a été suivi après un traitement automnal sur sol humide, à l'échelle de deux campagnes climatiquement peu différentes (automne-hiver) caractérisées par des précipitations régulières. Ces conditions particulières ont conditionné un état de mobilité du pesticide comparable d'une année à l'autre, sans mettre en évidence l'effet d'un facteur particulier lié au climat, aux conditions d'application ou à la circulation de l'eau.

Simulation du transfert de pesticide à l'aide du modèle Agriflux : les facteurs d'influence

L'utilisation d'un modèle mathématique pour décrire le transfert de pesticides dans un sol s'avère une approche intéressante car elle permet de confronter "virtuellement" l'ensemble des processus et des facteurs impliqués. Par conséquent, en vue de préciser les phénomènes responsables de la variabilité du transfert d'isoproturon observée entre les sols et les répétitions de sol du dispositif en cases, nous avons utilisé le modèle Agriflux. Il s'agit d'un modèle simulant le cycle de l'eau et le devenir des produits phytosanitaires dans la zone non saturée des sols agricoles. De type mécaniste et stochastique, il est basé sur une représentation physique des processus tout en incorporant la variabilité spatiale des paramètres.

Dans un premier temps, l'adéquation entre les bilans en eau et en bromure mesurés et simulés a montré la pertinence du modèle Agriflux à reproduire le comportement hydrodynamique des sols testés. Le modèle s'est révélé sensible à la définition du contenu en eau résiduelle, utilisé pour caractériser les écoulements d'eau. Par ailleurs, les résultats de simulation ont fait ressortir l'influence de la prise en compte des différents processus d'adsorption/désorption (rapides et lents) sur la disponibilité de l'isoproturon à transférer dans les sols. La prise en compte des cinétiques d'adsorption lente est apparue essentielle mettant en évidence l'inadéquation du paramètre K_{oc} à décrire seul la dynamique de rétention du pesticide dans un sol. D'autre part, le modèle s'est montré sensible au rapport entre les cinétiques d'adsorption et de désorption lentes, permettant de décrire les phénomènes d'hystérèse. Au regard de notre étude, Agriflux peut être utilisé comme un outil de prédiction du transfert d'isoproturon dans les sols, à condition d'améliorer l'étape de "calibrage" par rapport aux données expérimentales.

Il aurait été intéressant de mener une analyse statistique plus approfondie de la concordance des estimations et d'utiliser une procédure d'optimisation de paramètres plus "automatisée". Cependant, le jeu de données disponibles se prêtait mal à une approche par modélisation inverse. De plus, la forte variabilité intrinsèque observée entre les différentes cases aurait vraisemblablement concouru à l'obtention de paramètres très différents, à moins de contraindre les paramètres et de ne confier que peu de paramètres à la procédure inverse.

Dans le volume de sol représenté dans la case lysimétrique, on retrouve en définitive, toute l'hétérogénéité si souvent évoquée à l'échelle de la parcelle, et la difficulté de mettre en avant le rôle de processus ou facteurs particuliers sur le devenir d'un pesticide. La mise en évidence de mécanismes ou facteurs permettant la compréhension de transferts globaux à l'échelle de la case ou de la parcelle passe donc par des études en milieu contrôlé de laboratoire.

Transfert de pesticide en conditions contrôlées de laboratoire : influence de la diffusion et du temps de résidence sur la dissipation

Pour mieux comprendre les variations de transfert observées en conditions naturelles, nous avons souhaité préciser l'influence de la dispersion de pesticide par diffusion intra-agrégat dans le sol si souvent évoquée dans la littérature (Rao *et al.*, 1974; Shipitalo *et al.*, 1990; Cox et Walker, 1999; Beulke *et al.*, 2004) pour expliquer des baisses de transfert. De plus, nous avons souhaité préciser l'influence des autres procédés de dissipation (rétention, dégradation, stabilisation) au cours du temps. Ce travail a été mené en petites colonnes de sol, en conditions contrôlées de laboratoire. L'influence de l'humidité initiale du sol au moment de l'application du pesticide a également été testée.

L'application de pesticides de propriétés différentes (bentazone et isoproturon) sur des agrégats de sol sec a conduit à un transfert par percolation statistiquement supérieur à une application sur sol humide (1,5 à 4 fois en fonction du type de sol pour la bentazone). Toujours sur sol sec, le même niveau de disponibilité au transfert s'est vérifié après un temps de résidence de la molécule de 68 jours dans le sol.

Dans un premier temps, nous avons montré que la baisse de transfert en conditions d'application sur sol humide était partiellement entraînée par une redistribution du pesticide vers l'eau immobile (mésopore et micropore) du sol. L'hypothèse d'un mouvement par diffusion dans l'espace intra-agrégat et l'eau qui lui est associée a ensuite été vérifiée pour des solutés de nature différente. La courbe de progression du bromure (soluté non adsorbé) dans l'eau immobile a été bien représentée par la loi de Fick. Une proportion de 30% de la dose de bromure appliquée a été diffusée dans les fractions d'eau immobile identifiées après 17 jours en système humide statique. Le même processus a été mis en évidence pour la bentazone, un herbicide présentant une forte solubilité dans l'eau et une faible sorption. Les quantités mesurées en solution dans l'eau immobile ont été plus faibles que pour le bromure (6,6 % de la quantité appliquée à 17 JAA) du fait d'une interaction du produit avec les composants du sol avant, pendant voire après sa diffusion. Dans le cas de l'isoproturon, présentant plus d'affinité pour la phase solide du sol que la bentazone, le mouvement par diffusion dans l'eau immobile aurait été globalement masqué par les phénomènes d'adsorption, rendant son observation imperceptible dans nos conditions d'étude et à l'échelle de temps du suivi.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'occurrence du phénomène de dispersion de solutés dans le sol par diffusion vers l'eau immobile localisée à l'intérieur des agrégats. Favorisée par des conditions de sol humide, elle pourrait s'opérer plus ou moins rapidement selon les propriétés physico-chimiques de la molécule. Par suite, elle influencerait le transfert en retardant le relargage du produit, de même qu'elle pourrait contribuer à le stabiliser sous forme de résidus liés.

Lors de nos expérimentations d'incubation de sol humide traité avec la bentazone et l'isoproturon, on observe une baisse des quantités transférées par percolation au cours du temps correspondant à la dissipation des produits dans le sol. La minéralisation des herbicides indique, dans les deux cas, une participation de la dégradation au phénomène de dissipation. Cependant, après 68 jours de vieillissement dans le sol, le départ par minéralisation de 3,8 et 7% des quantités appliquées, respectivement pour la bentazone et l'isoproturon, n'explique pas la baisse des résidus percolés (57,4% et 34,2% respectivement). La minéralisation des molécules est conditionnée par les populations de micro-organismes présentes et par leur aptitude à dégrader la molécule-mère.

Les quantités de pesticide mesurées dans l'eau immobile (mésopore et micropore) en début de suivi, après percolation du système, sont apparues faibles pour l'isoproturon (0,8% six jours après application) de même qu'en système statique, et de l'ordre de 7% après le même délai, pour la bentazone. Elles diminuent par la suite invariablement au cours du temps de même que la proportion de résidus extractibles (à l'eau). Ces diminutions semblent se faire au profit de la formation de résidus non extractibles dont la proportion augmente au cours du temps. Ceci suggère une immobilisation progressive par vieillissement, à la fois des résidus localisés dans l'eau immobile et des résidus plus accessibles, sous forme de résidus non extractibles. Les cinétiques de disparition des résidus extractibles et d'apparition des résidus non extractibles varient en fonction de la molécule. L'étude de la dissipation de la bentazone et de l'isoproturon au cours du temps tend par conséquent à indiquer que le processus d'immobilisation du pesticide prédominerait sur le processus de minéralisation. La formation de résidus non-extractibles serait issue du renforcement des interactions sol-pesticide (liaisons covalentes éventuelles pour ce qui concerne les métabolites) voire de l'immobilisation des résidus diffusés dans l'espace intra-agrégat.

En conclusion, ce travail a montré (1) l'importance du mode de circulation d'eau d'un sol sur le transfert en profondeur d'un pesticide mobile tel que l'isoproturon. Par ailleurs, il a montré (2) la possibilité d'une dispersion de solutés par diffusion vers des espaces inaccessibles au flux d'eau mobile. Par ce phénomène la disponibilité d'un pesticide au transfert pourrait être réduite (piégeage physique ou immobilisation) limitant ainsi son accès aux ressources en eau, ou au contraire retardée induisant dans ce cas des relargages diffus au cours du temps. Enfin, (3) il a montré la tendance d'un pesticide en conditions de sol humide à se dissiper majoritairement par immobilisation au cours du temps, réduisant ou retardant ainsi sa disponibilité au lessivage. Par conséquent, en matière de gestion de la

qualité des eaux, ces travaux tendent à souligner l'importance de raisonner les traitements phytosanitaires en fonction de l'état d'humidité du sol et des conditions climatiques qui suivent le traitement (précipitations). Ceci tendrait à indiquer que les conditions expérimentales rencontrées sur le terrain lors de notre étude en cases lysimétriques ont été des plus favorables pour réduire les transferts rapides et la contamination de l'eau de percolation. Toutefois, les hypothèses et préconisations que suggèrent les résultats issus des expérimentations de laboratoire doivent être au préalable vérifiées sur le terrain.

Ainsi, notre étude soulève plusieurs interrogations et son développement peut être envisagé dans différentes directions :

(1) En complément de l'étude en cases lysimétriques, il serait intéressant de comparer le suivi du transfert d'isoproturon sur sol plus "sec" et précipitations plus aléatoires (après un traitement de printemps par exemple ou en maîtrisant les arrivées d'eau sur les cases lysimétriques). Par ailleurs, afin de se rendre compte de l'impact du mouvement de l'eau dans le sol sur la mobilité de l'herbicide et sa dégradation (non suivis par choix initial), un suivi parallèle du niveau des résidus au sein du profil de sol doit être envisagé. De même, un suivi plus précis de la circulation d'eau (tensiométrie) et du bromure (bougies poreuses) permettrait de compléter la caractérisation hydrodynamique des sols représentés dans le dispositif. Ces données pourraient par suite servir de paramètres d'entrée pour la modélisation mathématique du transfert.

(2) En continuité du travail réalisé avec le modèle Agriflux, la comparaison des simulations fournies par ce modèle avec celles d'autres modèles de transfert existants serait une perspective intéressante.

(3) Concernant les recherches menées en conditions contrôlées, les aspects à préciser portent sur le processus de diffusion intra-agrégat de solutés dont l'étude pourrait être améliorée par modification du dispositif expérimental. Une comparaison avec des techniques plus classiques d'étude de la diffusion pourrait être envisagée. Par ailleurs, la nature des résidus diffusés dans l'eau immobile (molécule-mère, métabolites) permettrait d'avancer dans la caractérisation de ce processus. De même l'hypothèse de la contribution de ces résidus diffusés à la stabilisation d'un pesticide dans le sol sous forme non extractible doit être approfondie.

Références Bibliographiques

- Abernathy, J. R. et L. M. Wax (1973). "Bentazon mobility and adsorption in twelve Illinois soils." *Weed Science* 32: 224-227.
- Accinelli, C., R. Mallegni et A. Vicari (2003). "Herbicide losses in subsurface drainage water from a wheat field." *Italian Journal of Agronomy* 7: 33-40.
- Addiscott, T. M. et R. J. Wagenet (1985). "Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches." *Journal of Soil Science* 36: 411-424.
- Aderhold, D. et H. Nordmeyer (1995). "Leaching of herbicides in soil macropores as a possible reason for groundwater contamination." *BCPC Monograph n°62: Pesticide movement to water, Warwick 3-5 April 1995*: 217-222.
- Agritox (2004). "Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques."
- Ahuja, L. R. et C. Hebron (1992). "Root Zone Water Quality Model." *GPSR Technical Report n°2, USDA, ARS, Fort Collins, CO*.
- Ailliot, B. (1972). Etude du drainage d'un pélosol avec référence à un sol brun lessivé marmorisé, thèse Nancy I / INPL, 92 p.
- Altfelder, S., T. Streck et J. Richter (1999). "Effect of air-drying on sorption kinetics of the herbicide chlortoluron in soil." *Journal of Environmental Quality* 28: 1154-1161.
- Altfelder, S., T. Streck et J. Richter (2000). "Nonsingular sorption of organic compounds in soil: the role of slow kinetics." *Journal of Environmental Quality* 29: 917-925.
- Amellal, S. (2004). Biodégradation, mobilité et stabilisation du phénanthrène dans deux sols agricoles, thèse INPL-Nancy, 162 p.
- Armstrong, D. E., G. Chesters et R. F. Harris (1987). "Atrazine hydrolysis in soil." *Soil Science Society of America Proceedings* 31: 61-66.
- Audus, L. J. (1949). "The biological detoxification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil." *Plant and Soil* 2: 31-36.
- Audus, L. J. (1964). Herbicide behaviour in the soil : II. Interaction with soil micro-organisms. The Physiology and Biochemistry of herbicides. L. J. Audus. New-York: 163-206.
- Bailey, G. W. et J. L. White (1970). "Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil." *Residue Reviews* 32: 29-92.
- Baize, D. et B. Jabiol (1995). Guide pour la description des sols. Collection Techniques et Pratiques, INRA Editions.
- Ball, W. P. et P. V. Roberts (1991). "Long-Term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material. 2. Intraparticle Diffusion." *Environmental Science and Technology* 25: 1237-1249.
- Banton, O. (1993). "Field- and Laboratory-Determined Hydraulic Conductivities Considering Anisotropy and Core Surface Area." *Soil Science Society of America Journal* 57: 10-15.
- Banton, O., M. Larocque et M. Cormier (1995). "Modélisation du transport des nitrates dans la zone non saturée pour l'évaluation de la contamination des eaux souterraines." *Hydrogéologie* 4: 23-30.
- Banton, O., M. Larocque, P. Lafrance, M. Montminy et M. A. Gosselin (1997). Développement d'un outil d'évaluation des pertes environnementales de pesticides: intégration d'un module Pestiflux au logiciel Agriflux. Scientific Report INRS-Eau, 144 p. Ste Foy, Québec, Canada.
- Barriuso, E., P. Benoit et M. F. Dignac (2004). "Le devenir des pesticides dans l'environnement." *Comptes Rendus de l'Académie de l'Agriculture de France*.
- Barriuso, E. et S. Houot (1996). "Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management." *Soil Biology and Biochemistry* 28: 1341-1348.
- Barriuso, E., G. Soulas et M. Schiavon (2000). "Rétention et dégradation des pesticides dans le sol." *Hydrogéologie* 1: 49-56.

- Barthelemy, J. P. (1987). "Sorption and desorption of chlortoluron in soil." *Parasitica* 43(2): 73-83.
- Bear (1988). *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications Inc. New York, NY.
- Beck, A. J., V. Lam, H. E. Henderson, K. J. Beven, G. L. Harris, K. R. Howse, A. E. "Johnny" Johnston et K. C. Jones (1995). "Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core." *Journal of Contaminant Hydrology* 19: 237-260.
- Benoit P., E. Barriuso, P. Vidon et B. Réal (1999). "Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip." *Journal of Environmental Quality* 28 : 121-129.
- Berger, B. et R. Heitefuss (1990). "Degradation of isoproturon under soil conditions following a post-emergence late winter application n cereals." *Z. Pflkrankh. PflSchutz Sonderh.* 12: 399-407.
- Bergström, L. F. et N. J. Jarvis (1993). "Leaching of dichlorprop, bentazon, and ³⁶Cl in undisturbed field lysimeters of different agricultural soils." *Weed Science* 41: 251-261.
- Bertin, G. et M. Schiavon (1989). "Les résidus non extractibles de produits phytosanitaires dans les sols." *Agronomie* 9: 1-8.
- Beulke, S. et C. D. Brown (2001). "Evaluation of methods to derive degradation parameters for regulatory modelling." *Biology and Fertility of Soils* 33: 558-564.
- Beulke, S., C. D. Brown, C. J. Fryer et W. van Beinum (2004). "Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils." *Chemosphere* 57(6): 481-490.
- Beulke, S., C. D. Brown, C. J. Fryer et A. Walker (2002). "Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isoproturon." *Pest Management Science* 58(1): 45-53.
- Beven, K. et P. Germann (1982). "Macropores and water flow in soils." *Water Resources Research* 18: 1311-1325.
- Biggar, J. W. et D. R. Nielsen (1962). "Miscible Displacement and Leaching Phenomenon." *Agron. Monog.* 11: 254-274.
- Boesten, J. J. T. I. (2000). "From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behaviour models for the soil/plant system." *Weed Research* 40: 123-138.
- Boesten, J. J. T. I. et L. J. T. van der Pas (2000). "Movement of water, bromide and the pesticides ethotrophos and bentazone in a sandy soil: the Vredepeel data set." *Agricultural Water Management* 44: 21-42.
- Boivin, A. (2003). *Disponibilité Spatio-temporelle et Transfert des Pesticides dans le Sol*, thèse INPL-Nancy. 228 p.
- Boivin, A., Cherrier R., Perrin-Ganier C. et S. M. (2004). "Time effect on bentazone sorption and degradation in soil." *Pest Management Science* 60: 809-814.
- Bouma, J. (1991). "Influence of soil macroporosity on environmental quality." *Advances in Agronomy* 46: 1-37.
- Bouwer, H. et van Schilfgaarde (1963). "Simplified method of predicting fall of water table in drained lands." *Trans. ASAE* 6: 288-291.
- Brown, C. D., C. J. Fryer et A. Walker (2001). "Influence of topsoil tilth and soil moisture status on losses of pesticide to drains from a heavy clay soil." *Pest Management Science* 57: 1127-1134.
- Brown, C. D., R. A. Hodgkinson, D. A. Rose, J. K. Syers et S. J. Wilcockson (1995). "Movement of Pesticides to Surface Waters from a Heavy Clay Soil." *Pesticide Science* 43: 131-140.
- Brown, C. D., J. M. Hollis, R. J. Bettinson et A. Walker (2000). "Leaching of pesticides and bromide tracer through lysimeters from five contrasting soils." *Pest Management Science* 56: 83-93.
- Brown, C. D., D. A. Rose et J. K. Syers (1995). "Effects of preferential flow upon the movement of pesticides and a conservative tracer from a heavy clay soil." *Proceedings of BCPC, Warwick, UK, 3-5 April*: 93-98.
- Brusseau, M. et P. S. C. Rao (1989). "Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media." *Crit. Rev. Environ. Control* 19: 33-99.

- Brusseau, M. et P. S. C. Rao (1990). "Modeling Solute Transport in Structured Soils: A review." *Geoderma* 46: 169-192.
- Brusseau, M. L., R. E. Jessup et P. S. C. Rao (1991). "Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes." *Environmental Science and Technology* 25(1): 134-142.
- Buckingham, E. (1907). "Studies on the movement of soil moisture." *US Dept. Agr. Bur. Soils Bull.* 38.
- Burauel, P. et F. Führ (2000). "Formation and long-term fate of non-extractable residues in outdoor lysimeter studies." *Environmental Pollution* 108: 45-52.
- Burgos, W. D., J. T. Novak et D. F. Berry (1996). "Reversible Sorption and Irreversible Binding of Naphtalene and a-Naphthol to Soil: Elucidation of Processes." *Environmental Science and Technology* 30: 1205-1211.
- Calvet, R. (2003a). Le Sol, Propriétés et fonctions (tome 1). Eds France Agricole, 456 p.
- Calvet, R. (2003b). Le Sol, Propriétés et fonctions (tome 2). Eds France Agricole, 511 p.
- Calvet, R. et P. Graffin (1974). "Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux." *Annals of Agronomy* 25: 123-155.
- Capri, E., M. Trevisan, R. Bocelli, R. Francaviglia et R. Moretti (1995). Evaluation of herbicide mobility in soil using field lysimeters in the Mediterranean area. Pesticide movement to water, University of Warwick, Coventry, UK.
- Carabias Martinez, R., E. Rodriguez Gonzalo, M. E. Fernandez Laespada et F. J. Sanchez San Roman (2000). "Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain)." *Journal of Chromatography A* 869: 471-480.
- Carringer, R. D., J. B. Weber et T. J. Monaco (1975). "Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 23: 569-572.
- Cherrier, R., S. Guimont, C. Perrin-Ganier et M. Schiavon (2002). Casos lysimétriques de Kerlavic: Mise en place d'un réseau breton de sites de suivi et test du dispositif en vue de l'étude du transfert de produits phytosanitaires. Rapport d'étude, 22 p.
- Cherrier, R. et C. Perrin-Ganier (2000). Etude du transfert par percolation des produits phytosanitaires : Mise en place d'un réseau breton de sites de suivi (Kerlavic, Kerguéhennec, Champ-Noël). Rapport d'étude, 19 p.
- Chung, K. Y. et L. T. Ou (1996). "Degradation of fenamiphos sulfoxide and fenamiphos sulfone in soil with a history of continuous application of fenamiphos." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 30: 452-458.
- Conte, E., Morali G., M. Galli, G. Imbroglini et C. R. Leake (1998). "Long-term Degradation and Potential Plant Uptake of Diflufenican under Field Conditions." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 4766-4770.
- Cooke, C. M., G. Shaw et C. D. Collins (2004). "Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils." *Environmental Pollution* 132(3): 541-552.
- Coquet, Y. (2002). "Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale." *Pest Management Science* 59(1): 69-78.
- Corey, A. T. (1977). Mechanisms of heterogeneous fluids in porous media, Water Resources publications, Fort Collins, Colorado, USA. 259 p.
- Cox, L., R. Celis, M. C. Hermosin et J. Cornejo (1994). Mobility of thiazafuron as related to sorption and porosity properties of soils. 5th International Workshop, Brussels.
- Cox, L. et A. Walker (1999). "Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils." *Chemosphere* 38(12): 2707-2718.
- Cox, L., A. Walker et S. J. Welch (1996). "Evidence for the Accelerated Degradation of Isoproturon in Soils." *Pesticide Science* 48: 253-260.
- Cramp, M. C., J. Gilmour, L. R. Hatton, R. H. Hewett, C. J. Nolan et E. W. Parnell (1987). "Design and Synthesis of N-(2,4-difluorophenyl)-2-(3-trifluoromethylphenoxy)-3-pyridinecarboxamide (diflufenican), a Novel Pre- and Early Post-Emergence Herbicide for use in Winter Cereals." *Pesticide Science* 18: 15-28.

- Darcy, H. (1856). Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont, Paris.
- de Jonge, H. et L. W. de Jonge (1999). "Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil." *Chemosphere* 39(5): 753-763.
- Dekkers, W. A. et F. Barbera (1977). "Effects of aggregate size on leaching of herbicide in soil columns." *Weed Research* 17: 315-319.
- Duchauffour, P. (1970). *Précis de pédologie* (3e éd.).
- Dupuy, A., O. Banton et M. Razack (1997a). "Contamination nitrée des eaux souterraines d'un bassin-versant agricole hétérogène : I. Evaluation des apports à la nappe (modèle Agrifux)." *Revue des Sciences de l'eau* 10: 23-40.
- Dupuy, A., M. Razack et O. Banton (1997b). "Contamination nitrée des eaux souterraines d'un bassin-versant agricole hétérogène : II. Evaluation des concentrations dans la nappe." *Revue des Sciences de l'eau* 10: 185-198.
- Dutertre, A., J.P.Gillet, F. Laurent, J. Massé, B. Réal, B. Carrouée, A. Aveline, J.J. Gril, M.P. Arlot, C. Chaumont, G. Moguedet, M.L. Decau, P. Gaillardon et A. Trébau (1999). Qualité des eaux : 10 ans d'expérimentation : nitrate et phytosanitaires dans les eaux de drainage et de ruissellement. Compte-rendu.Réalisation ITCF STP/Cemagref Antony/INRA Caen. Les Presses du val de Loire, 28 p.
- Edwards, W. M., M. J. Shipitalo, L. B. Owens et W. A. Dick (1993). "Factors affecting preferential flow of water and atrazine through earthworm burrows under continuous no-till corn." *Journal of Environmental Quality* 22: 453-457.
- Edwards, W. M., M. J. Shipitalo, L. B. Owens et L. D. Norton (1989). "Water and nitrate movement in earthworm burrows within long-term no-till cornfields." *Journal of Soil and Water Conservation* 44: 240-243.
- El-Sebaï, T. N. M. (2004). Biodégradation accélérée de l'isoproturon : un phénomène présentant une variabilité spatiale et catalysé par des micro-organismes dégradants spécifiques, thèse de l'Université de Perpignan, 138 p.
- Ertli, T., A. Marton et R. Földényi (2004). "Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils." *Chemosphere* 57: 771-779.
- Fesch, C., P. Lehmann, S. B. Haderlein, C. Hinz, R. P. Schwarzenbach et H. Flüher (1998). "Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates." *Journal of Contaminant Hydrology* 33: 211-230.
- Flury, M. (1996). "Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils-A Review." *Journal of Environmental Quality* 25: 25-45.
- Flury, M., J. Leuenberger, B. Studer et H. Flüher (1995). "Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil." *Water Resources Research* 31: 823-835.
- Fomsgaard, I. S., N. H. Spliid et G. Felding (2003). "Leaching of Pesticides Through Normal-Tillage and Low-Tillage Soil - A Lysimeter Study.I. Isoproturon." *Journal of Environmental Science and Health-Part B* 38: 1-18.
- Fouqué-Brouard, C. M., Fournier J.M. (1996). "Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils." *Talanta* 43(10): 1793-1802.
- Fournier, J. C., G. Soulas et C. Catroux (1975). "Dégradation microbienne de l'isoproturon dans des modèles de laboratoire." *Chemosphere* 4: 207-214.
- Frissel, M. J. et G. H. Bolt (1962). "Interactions between certain ionizable organic compounds (herbicides) and clay minerals." *Soil Science* 94.
- Gaber, H. M., W. P. Inskeep, S. D. Comfort et J. M. Wraith (1995). "Nonequilibrium Transport of Atrazine through Large Intact Soil Cores." *Soil Science Society of America Journal* 59: 60-67.
- Gaillardon, P. (1996). "Influence of Soil Moisture on Long-Term Sorption of Diuron and Isoproturon by Soil." *Pesticide Science* 47: 347-354.
- Gaillardon, P., R. Calvet et J. C. Gaudry (1980). "The adsorption of some herbicidal phenylureas by humic acids." *Weed Research* 20(4): 201-204.
- Gaillardon, P., Dur J.C. (1995). "Influence of Soil Moisture on Short-Term Adsorption of Diuron and Isoproturon by Soil." *Pesticide Science* 45(4): 297-303.

- Gaillardon, P. et M. Sabar (1994). "Changes in the concentrations of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures." *Weed Research* 34: 243-250.
- Gaston, L. A., M. L. Locke et R. M. Zablotowicz (1996). "Sorption and degradation of bentazone in conventional and no-till Dundee soil." *Journal of Environmental Quality* 25: 120-126.
- Gevao, B., K. T. Semple et K. C. Jones (2000). "Bound pesticide residues in soil: a review." *Environmental Pollution* 108: 3-14.
- Ghadiri, H. et C. W. Rose (1992). An introduction to nonpoint source pollution modeling. Modeling chemical transport in soils. H. Ghadiri and C. W. Rose. London, Lewis: chap 1, 1-14.
- Gobat, J. M., M. Aragno et W. Matthey (1998). Le Sol vivant - Bases de pédologie - Biologie des Sols. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes - Lausanne.
- Goody, D. C., P. J. Chilton et I. Harrison (2002). "A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil." *The Science of the Total Environment* 297(1-3): pp 67-83.
- Grébil, G. (2000). Rétention, dégradation et mobilité du tébutame. Approche modélisée en conditions contrôlées et naturelles. thèse INPL-Nancy, 158 p.
- Grébil, G., S. Novak, C. Perrin-Ganier et M. Schiavon (2001). "La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol." *Ingénieries N° spécial Phytosanitaires. Transfert, Diagnostic et Solutions Correctives*: 31-44.
- Guimont, S., C. Perrin-Ganier, B. Réal et M. Schiavon (2005). "Effects of soil moisture and treatment volume on bentazon mobility in soil." *Agronomy for Sustainable Development* 25: 323-329.
- Guinand, S. (2005). "Le modèle en biologie." from <http://www.universalis-edu.com/corpus.php>.
- Hagerman, J. R., N. B. Pickering, W. F. Ritter et T. S. Steenhuis (1989). "In situ measurement of preferential flow." *ASCE National Water Conference and Symposium, University of Delaware, Newark, UK*: 1-10.
- Hamaker, J. W. et L. Thompson (1992). Adsorption. Organic Chemicals in the Soil Environment. C. A. I. Gorin and J. W. Hamaker. New York: 49-144.
- Harris, J. C. (1982). Rate of hydrolysis. Handbook of Chemical Properties Estimation Methods. W. J. Lyman, W. C. Reehl and D. H. Rosenblatt. New-York, USA, McGraw-Hill Book Co.
- Hatzinger, P. B. et M. Alexander (1995). "Effects of ageing of chemicals in soil on their biodegradability and extractibility." *Environmental Science and Technology* 29: 537-545.
- Heddadj, D. et Gascuel-Oudou C. (1999). "Topographic and seasonal variations of hydraulic conductivity as measured by tension disc infiltrometers at the field scale." *European Journal of Soil Science* 50: 275-283.
- Helfferich, F. (1995). Ion exchange. Dover Publications, Inc. New York.
- Hénin, S., G. Monnier et A. Combeau (1958). "Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols." *Annales agronomiques* 9: 73-92.
- Horvath, R. S. (1972). "Microbial co-metabolism and the degradation of organic compounds in nature." *Bacteriological Reviews* 36(2): 146-155.
- Huang, W. et W. J. Weber (1997). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains." *Environmental Science and Technology* 31: 2562-2569.
- Huber, R. et S. Otto (1994). "Environmental Behavior of Bentazon Herbicide." *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 137: 111-134.
- Hultgren, R. P., R. J. M. Hudson et G. K. Sims (2002). "Effects of pH and Soil Water Content on Prosulfuron Dissipation." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 3236-3243.

- Hutson, J. L. et R. J. Wagenet (1995). Multi-region water flow and chemical transport in heterogeneous soils: theory and applications. Pesticide movement to water- Proceedings of BCPC Symposium, monograph 62, Warwick University, Coventry, UK.
- IFEN (2004). Les pesticides dans les eaux - sixième bilan annuel - données 2002. 33 p. Etudes et Travaux.
- Jamet, P. (1979). "Le Comportement des Produits Agropharmaceutiques dans le Sol." *Phytiatrie-Phytopharmacie* 28: 87-122.
- Jarvis, N. J. (1994). The MACRO Model (version 3.1.). Technical Description and Sample Simulations. Reports and Dissertations 19. Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, Suède, 51 p.
- Johnson, A. C., R. J. Bettinson et R. J. Williams (1999). "Differentiating between physical and chemical constraints on pesticide and water movement into and out of soil aggregates." *Pesticide Science* 55: 524-530.
- Jones, R. L., D. J. Arnold, G. L. Harris, G. W. Bailey, T. Pepper, R. H. Mason, C. D. Brown, P. B. Leeds-Harrison, A. Walker, R. H. Bromilow, D. Brockie, P. H. Nicholls, A. C. C. Craven et C. Lythgo (2001). "Processes affecting movement of pesticides to drainage in cracking clay soils." *Pesticide Outlook* 11: 174-177.
- Jury, W. A., H. Elabd et M. Resketo (1986). "Field study of napropamide movement through unsaturated soil." *Water Resources Research* 22: 749-755.
- Kan, A. T., G. Fu et M. B. Tomson (1994). "Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction." *Environmental Science and Technology* 28: 859-867.
- Kelsey, J. W., B. D. Kottler et M. Alexander (1997). "Selective chemical extractant to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals." *Environmental Science and Technology* 31: 214-217.
- Khan, S. U. (1973). "Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid." *Canadian Journal of Soil Science* 53: 429-434.
- Khan, S. U. (1982). "Bound pesticide residues in soil and plants." *Residue Reviews* 84: 1-25.
- Khan, S. U. et H. A. Hamilton (1980a). "Extractable and Bound (Nonextractable) Residues of Prometryn and Its Metabolites in an Organic Soil." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28: 126-132.
- Kladivko, E. J., G. E. van Scoyoc, E. J. Monke, K. M. Oates et W. Pask (1991). "Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana." *Journal of Environmental Quality* 20: 264-270.
- Knauber, W. R., A. J. Krotzky et B. Schink (2000). "Microbial metabolism and further fate of bentazon in soil." *Environmental Science and Technology* 34: 598-603.
- Knox, R. C., D. A. Sabatini et L. W. Canter (1993). Subsurface transport and fate processes. Boca Raton, FL, USA, Lewis Publishers, 430 p.
- Koch, S. et H. Flüher (1993). "Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow interruption method." *Journal of Contaminant Hydrology* 14: 39-54.
- Kördel, W., M. Herrchen et W. Klein (1991). "Experimental assessment of pesticide leaching using undisturbed lysimeters." *Pesticide Science* 31: 337-348.
- Koskinen, W. C., G. A. Connor et H. H. Cheng (1979). "Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils." *Soil Science Society of America Journal* 43: 871-874.
- Koskinen, W. C., P. J. Rice, J. A. Anhalt, O. Sakaliene, T. B. Moorman et E. L. Arthur (2002). "Sorption-desorption of "aged" sulfonaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 5368-5372.
- Kulshrestha, G. (1982). "Hydrolysis of isoproturon in aqueous medium and its persistence in soil and plants." *Indian Journal of Weed Science* 14(2): 96-102.
- Kulshrestha, G. et S. K. Mukerjee (1986). "The photochemical decomposition of the herbicide isoproturon." *Pesticide Science* 17: 489-494.

- Lafrance, P. et O. Banton (1995). "Implication of spatial variability of organic carbon on predicting pesticide mobility in soil." *Geoderma* 65: 331-338.
- Lapidus, L. et R. Amundson (1952). "Mathematics of adsorption in beds. IV. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns." *Journal of Chemical Chemistry* 56: 984-988.
- Larocque, M. et O. Banton (1995). "Gestion de la contamination des eaux souterraines par les fertilisants agricoles : application du modèle Agriflux." *Revue des Sciences de l'eau* 8: 3-21.
- Larocque, M. et O. Banton (1996). "Using field data and simulation modeling to determine nitrogen cycle parameters." *Soil Science Society of America Journal* 60: 1840-1845.
- Larocque, M., O. Banton et P. Lafrance (1998). "Simulation par le modèle AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré." *Revue des sciences de l'eau* 11: 191-208.
- Lawes, J. B., J. H. Gilbert et R. Warington (1882). "On the amount and composition of the rain and drainage waters collected at Rothamsted. III - The drainage water from land cropped and manured." *J.R. Agric. Soc. Engl.* 18: 1-17.
- Lee, J. K., F. Führ et W. Mittelstaedt (1988). "Formation and bioavailability of bentazon residues in a German and Korean agricultural soil." *Chemosphere* 17(2): 441-450.
- Leistra, M., J. H. Smelt, M. A. Matser, J. J. Bogte et L. J. T. Van der Pas (2001). "Rate of bentazone transformation in four layers of a humic sandy soil profile with fluctuating water table." *Pest Management Science* 57: 1023-1032.
- 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.
- Li, K., W. Liu, D. Xu et S. Lee (2003). "Influence of Organic Matter and pH on Bentazone Sorption in Soils." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 5362-5366.
- Loiseau, L., E. Barriuso, Y. Zegouah, C. Largeau et A. Mariotti (2000). "Release of the atrazine non-extractable (bound) residues of two soils using degradative techniques." *Agronomie* 20: 513-524.
- Luxmoore, R. J., P. M. Jardine, G. V. Wilson, J. R. Jones et L. W. Zelazny (1990). "Physical and chemical controls of preferred path flow through a forested hillslope." *Geoderma* 46(1-3): 139-154.
- Madhun, Y. A., V. H. Freed et J. L. Young (1986_a). "Binding of ionic and neutral herbicides by soil humic acid." *Soil Science Society of America Journal* 50: 319-322.
- Madhun, Y. A., V. H. Freed, J. L. Young et S. C. Fang (1986_b). "Sorption of bromacil, chlortoluron and diuron by soils." *Soil Science Society of America Journal* 50(6): 1467-1471.
- Main, D. S., R. C. Kirkwood, G. Gettinby et C. A. Smith (1995). The fate of isoproturon and diflufenican in an agricultural sandy loam soil under laboratory and field conditions including simulation modelling. Pesticide movement to water, Warwick, British Crop Protection Council.
- Malone, R. W., S. Logsdon, M. J. Shipitalo, J. Weatherington-Rice, L. Ahuja et L. Ma (2003). "Tillage effect on macroporosity and herbicide transport in percolate." *Geoderma* 116: 191-215.
- Milanova, S. et S. Maneva (1995). "Influence of some factors on diflufenican movement in the soil profile." *Rasteniovedni Nauki* 32: 163-165.
- Mills, A. C. et J. W. Biggar (1969). "Solubility-temperature effect on the adsorption of gamma and beta-BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials." *Soil Science Society of America Proceedings* 33: 210-216.
- Mingelgrin, U. et S. Saltzman (1979). "Surface reactions of parathion on clays." *Clays clay miner....* 27: 72-78.
- Mudd, P. J., R. J. Hance et S. L. J. Wright (1983). "The persistence and metabolism of isoproturon in soil." *Weed Research* 23(5): 239-246.
- Muir, D. C. G. et B. E. I. Baker (1976). "The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field condition." *Weed Research* 18: 110-120.

- Muller, J. C. (1996). Trente ans de lysimétrie en France 1960-1990. INRA, Comifer eds. Paris.
- Mullins, J. A., R. F. Carsel, J. E. Scarborough et A. M. Ivery (1992). "PRZM-2 a model for predicting the fate in the crop root and unsaturated soil zones : Users manual for release 2.0." *US. Environmental Protection Agency, Athens, GA, USA*.
- Novak, S., J. M. Portal, J. L. Morel et M. Schiavon (1998). "Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert par l'eau." *Comptes Rendus de l'Académie de l'Agriculture de France* 84: 119-132.
- Novak, S., J. M. Portal et M. Schiavon (2001). "Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage." *Chemosphere* 42: 235-244.
- Novak, S. M. (1999). Dynamique de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux superficielles : de l'étude de terrain à l'approche modélisatrice. Nancy, 285 p., thèse INPL.
- Novak, S. M., O. Banton et M. Schiavon (2003). "Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France)." *Journal of Hydrology* 270: 295-308.
- Novak, S. M., J. M. Portal et M. Schiavon (2001). "Influence of Soil Aggregate Size on Atrazine and Trifluralin Leaching." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 66: 514-521.
- Nye, P. H. (1979). "Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays." *Advances in Agronomy* 31: 225-272.
- Pantani, O. L., Schiavon M., Fusi P. (1997). "Adsorption of isoproturon on homoionic clays." *Chemosphere* 35(11): 2619-2626.
- Parochetti, J. V. (1978). "Photodecomposition, volatility, leaching of atrazine, simazine, alachlor and metolachlor in soil and plant material." *Weed Science Society of America* 17.
- 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 Université de Grenoble, 206 p.
- Pätzold, S. et G. W. Brümmer (2004). "Deutung von Regenwürmöhren für die Verlagerung des Herbicids in Böden von Obstanlagen." *Erwerbs-Obstbau* 46(3): 74-80.
- Pérès, F., D. Florin, T. Grollier, A. Feurtet-Mazel, M. Coste, F. Ribeyre, M. Ricard et A. Boudou (1996). "Effects of the phenylurea herbicide isoproturon on periphytic communities in fresh water indoor microcosms." *Environmental Pollution* 94: 141-152.
- Perrin-Ganier, C. (1995). Dispersion et transformation de l'isoproturon dans le sol et l'eau, thèse INPL-Nancy. 157 p.
- Pieuchot, M., C. Perrin-Ganier, J. M. Portal et M. Schiavon (1996). "Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils." *Chemosphere* 33(3): 467-478.
- Pignatello, J. J. (1989). Sorption dynamics of organic compounds in soil and sediments. In Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. SSSA Special Publication. Wisconsin USA: 45-80.
- Pignatello, J. J. (2000). "The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media." *Advances in Agronomy* 69: 1-73.
- Pignatello, J. J., F. J. Ferrandino et L. Q. Huang (1993). "Elution of aged and freshly added herbicides from a soil." *Environmental Science and Technology* 27: 1563-1571.
- Pignatello, J. J. et B. Xing (1996). "Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles." *Environmental Science and Technology* 30: 1-11.
- Quigley, R. M. (1989). "Pollution migration, waste dumps and groundwater: Part I. Soil/leachate interactions to be considered in the geotechnical design of clay liner systems for waste disposal."
- Racke, K. D. et E. P. Lichtenstein (1987). "Effects of agricultural practises on the binding and fate of ¹⁴C-parathion in soil." *Journal of Environmental Science Health B22*: 1-14.

- Rao, P. S. C., J. M. Davidson, R. E. Jessup et H. M. Selim (1979). "Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils." *Soil Science Society of America Journal* 43: 22-28.
- Rao, P. S. C., R. E. Green, V. Balasubramanian et Y. Kanehiro (1974). "Field Study of Solute Movement in a Highly Aggregated Oxisol with Intermittent Flooding : II. Picloram." *Journal of Environmental Quality* 3(3): 197-202.
- Réal B., A. Dutertre et J.P. Gillet (2001). Transferts de produits phytosanitaires par drainage et ruissellement - Résultats de sept campagnes d'expérimentation. XVIIIème Conférence COLUMA, Journées Internationales sur la Lutte contre les mauvaises herbes, ANPP. Toulouse 5-7 Décembre.
- Réal B., A. Dutertre, G. Eschenbrenner, J.P. Bonnifet et J.M. Muller (2004). Transferts de produits phytosanitaires par drainage et ruissellement - Résultats de dix campagnes d'expérimentation. XIXème Conférence COLUMA, Journées Internationales sur la Lutte contre les mauvaises herbes, ANPP. Dijon 8-10 Décembre.
- Renaud, F. G., Brown C.D., Fryer C.J., Walker A. (2004). "A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching." *Environmental Pollution* 131: 81-91.
- Richards, L. A. (1931). "Capillary conduction of liquids through porous media." *Physics* 1: 318-333.
- Romero, E., F. Sanchez-Rasero, A. Pena, C. de la Colina et G. Dios (1996). "Bentazone Leaching in Spanish Soils." *Pesticide Science* 47: 7-15.
- Rouchaud, J., F. Gustin, D. Callens, M. Van Himme et R. Bulcke (1994). "Effects of recent organic fertilizer treatment on herbicide diflufenican soil metabolism in winter wheat crops." *Toxicological and Environmental Chemistry* 42: 191-198.
- Rouchaud, J., F. Gustin, M. Van Himme, R. Bulcke, F. Benoit et K. Maddens (1991). "Metabolism of the Herbicide Diflufenican in the Soil of Field Wheat Crops." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39: 968-976.
- Rousseaux, S., A. Hartmann, B. Lagacherie, S. Piutti, F. Andreux et G. Soulas (2003). "Inoculation of an atrazine-degrading strain *Chelatobacter heintzii* Cit1, in four different soils: effects of different inoculum densities." *Chemosphere* 51: 569-576.
- Saxton, K. E. (2005). "Soil texture triangle hydraulic properties calculator (USDA)."
- Schiavon, M. (1980). Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interactions matière organique-herbicide. thèse INPL-Nancy, 193 p.
- Schiavon, M. (1988). "Studies of the movements and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine in soil, using ¹⁴C-ring labeled compounds under outdoor conditions." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 15: 55-61.
- Schiavon, M., M. Babut, J. M. Portal et H. P. Guimont (1992b). Contamination des eaux de drainage par les produits phytosanitaires. XXII Congrès du GFP "Pesticide et Environnement".
- Schiavon, M. et F. Jacquin (1973). Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage. COLUMA, Versailles, France.
- Schiavon, M., J. M. Portal et F. Andreux (1992a). "Données actuelles sur les transferts d'atrazine dans l'environnement." *Agronomie* 12: 129-139.
- Schmitt-Jansen, M. et R. Altenburger (2005). "Toxic effects of isoproturon on periphyton communities - a microcosm study." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62: 539-545.
- Schumacher, W. (1864). Die physik des Bodens. Berlin, Germany.
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend et D. M. Imboden (2003). Environmental Organic Chemistry second edition. J., Willey and Sons (ed).
- Scow, K. M. (1982). Rate of biodegradation. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds. W. J. Lyman, W. F. Reehl and Rosenblatt. New York, USA, McGrawhill book.

- Senesi, N. (1992). "Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances." *The Science of the Total Environment* 123-124: 63-76.
- Senesi, N. (1993). Organic Pollutant Migration in Soils as Affected by Soil. Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils. H. Petruzzelli.
- Shipitalo, M. J., W. M. Edwards, W. A. Dick et L. B. Owens (1990). "Initial Storms Effects on Macropore Transport of Surface-Applied Chemicals in No-Till Soil." *Soil Science Society of America Journal* 54: 1530-1536.
- Simunek, J., N. J. Jarvis, M. T. van Genuchten et A. Gärdenas (2003). "Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone." *Journal of Hydrology* 272: 14-35.
- Snegaroff et P. Jamet (1976). "Pesticide residues in the drainage water from lysimeters." *Phytiatrie-Phytopharmacie* 25: 233-244.
- Soltner, D. (1990). Les grandes productions végétales, 17^e édition, 464 p.
- Sorensen, S. R. et J. Aamand (2003b). "Rapid mineralisation of the herbicide isoproturon in soil from previously treated Danish agricultural field." *Pest Management Science* 59(10): 1118-1124.
- Sorensen, S. R., G. D. Bending, C. S. Jacobsen, A. Walker et J. Aamand (2003a). "Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields." *FEMS Microbiology Ecology* 45(1): 1-11.
- Soulas, G. (1993). "Evidence for existence of different physiological groups in the microbial community responsible for 2,4-D mineralization in soil." *Soil Biology and Biochemistry* 4: 443-449.
- Southwick, L. M., G. H. Willis, R. L. Bengston et T. J. Lormand (1990). "Atrazine and Metolachlor in Subsurface Drain Water in Louisiana." *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 116: 16-23.
- Spark, K. M. et R. S. Swift (2002). "Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption." *The Science of the Total Environment* 298: 147-161.
- Steenhuis, T. S. et R. E. Muck (1988). "Preferred movement of nonadsorbed chemicals on wet, shallow, sloping soils." *Journal of Environmental Quality* 17: 376-384.
- Steinberg, S. M., J. J. Pignatello et B. L. Sawhney (1987). "Persistence of 1,2-Dibromoethane in Soils: Entrapment in Intraparticle Micropores." *Environmental Science and Technology* 21: 1201-1208.
- Thomas, R. G. (1982). Volatilization from soil. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds. W. J. Lyman, W. F. Reehl and Rosenblatt. New York, USA, McGrawhill book.
- Thorstensen, C. W., O. Lode, O. M. Eklo et A. Christiansen (2001). "Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in Reference Soils from Norway." *Journal of Environmental Quality* 30: 2046-2052.
- Traub-Eberhard, U., W. Kordel et W. Klein (1994). "Pesticide movement into subsurface drains on a loamy silt soil." *Chemosphere* 28: 273-284.
- van Genuchten, M. T. (1980). "A closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils." *Soil Science Society of America Journal* 44: 892-898.
- van Genuchten, M. T. et P. J. Wierenga (1976). "Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions." *Soil Science Society of America Journal* 40: 473-480.
- Vermeulen, T. (1953). "Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion." *Industrial and Engineering Chemistry* 45: 1664-1670.
- Wagner, S. C., R. M. Zablotowicz, L. A. Gaston, M. L. Locke et J. Kinsella (1996). "Bentazon degradation in soil : influence of tillage and history of bentazon application." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 1593-1598.
- Waleed, J. (1983). Comportement hydrodynamique des sols lourds drainés en fonction des technologies de drainage. thèse INPL - Nancy: 150 p.
- Walker, A. (1987). "Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil." *Weed Research* 27: 143-152.

- Walker, A., M. S. Rodriguez-Cruz et M. M.J. (2004). "Influence of ageing residues on the availability of herbicides for leaching." *Environmental Pollution* 133: 43-51.
- Walker, A., S. J. Welch et I. J. Turner (1995). Studies of time-dependent sorption processes in soils. Pesticide movement to water, Warwick, Coventry, UK, 3-5 Avril, British Crop Protection Council.
- White, A. W., A. P. Barnett, B. G. Wright et J. H. Holladay (1967). "Atrazine losses from fallow land caused by runoff and erosion." *Environmental Science and Technology* 1: 740-744.
- White, R. E., J. S. Dyson, Z. Gerstl et B. Yaron (1986). "Leaching of herbicides through undisturbed cores of a structured clay soil." *Soil Science Society of America Journal* 50: 277-283.
- World Health Organization (2004). Guidelines for Drinking-water quality vol. 1 (3rd ed). Geneva.
- Wu, S. C. et P. M. Gschwend (1986). "Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils." *Environmental Science and Technology* 20: 717-725.
- Yaduraju, N. T. (1994). "Influence of soil environmental factors on the efficacy of herbicides." *Soil Environment and Pesticides*: 265-292.
- Yaron, B. (1989). "General Principle of Pesticide Movement to Groundwater." *Agriculture, Ecosystems and Environment* 26: 275-297.
- Yaron, B., R. Calvet et R. Prost (1996). Soil Pollution Processes and Dynamics. Springer Verlag, Berlin. 311 p.
- Yaron, B. et S. Saltzman (1978). "Soil-parathion surface interactions." *Residue Review* 69: 1-34.
- Youngs, E. G., P. B. Leeds-Harrison et R. S. Garnett (1994). "Water uptake by aggregates." *European Journal of Soil Science* 45: 127-134.

Annexes

ANNEXE 1 : Fiches pédologiques des sols des cases lysimétriques de la station expérimentale de Kerlavic

1/ Fiche pédologique du site de Kerlavic (29)

27/10/1999

Coordonnées Lambert II : X = 122,08 Y=2358,7 Z=115

Topographie : pente de 2-3%

Roche-mère : granite leucocrate

Type de sol : Dystric Cambisol

Description profil :



0-25 cm (Ap)

Texture : Lsa : limon sablo-argileux

Structure : grumeleuse avec quelques polyèdres

Teinte : brun noir foncé (7.5 YR 3/3)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : petits graviers

25-50 cm (B)

Texture : Lsa : limon sablo-argileux

Structure : micro-grumeleuse à polyédrique

Teinte : brun (7.5 YR 4/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : petits graviers

50-80 cm (C)

Texture : SS : sable

Structure : particulaire

Teinte : brun ocre (7.5 YR 6/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : beaucoup d'éléments grossiers (arène granitique)

Prof (cm)	pH	Granulométrie (%)					C _{org} (%)	MO (%)	N _{org} (%)	C/N _{tot}	P ₂ O ₅ (g/k g)	CaCO ₃ (% tot)	Complexe adsorbant (meq/100g)					
		A	LF	LG	SF	SG							Ca	Mg	K	S	T	S/T
0-25	5.4	17.3	22.3	20.7	8.6	31.1	3.5	6.0	0.35	9.8	0.41	<0.1	6.4	0.53	0.39	7.3	13.9	52.7
25-50	5.8	15.9	29.5	25.3	7.2	22.1	2.3	4.0	0.22	10.4	0.01	<0.1	2.2	0.25	0.42	2.9	8.0	35.9
50-80	5.9	13.8	28.9	25.9	7.0	24.4	1.2	2.0	0.12	9.7	0.01	<0.1	0.4	0.06	0.12	0.6	6.6	8.9

2/ Fiche pédologique du site de Kerguéhennec (56)

28/10/1999

Coordonnées Lambert II : X = 221 Y=2332,7 Z=100

Topographie : pente de 3%

Roche-mère : micaschiste

Type de sol : Eutric Cambisol

Description profil :**0-25 cm (Ap)**

Texture : Lsa : limon sablo-argileux

Structure : grumeleuse avec polyèdres sub-angulaires

Teinte : brun foncé (10 YR 3/4)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : peu

25-50 cm (B)

Texture : LAS : limono-argilo-sableuse

Structure : polyédrique sub-angulaire

Teinte : brun jaune (10 YR 5/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : beaucoup d'éléments grossiers
avec cailloux**50-80 cm (C)**

Texture : LAS : limono-argilo-sableuse

Structure : schiste altéré + quartz blanc

Teinte : brun ocre (7.5 YR 5/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : beaucoup d'éléments grossiers
avec cailloux

Prof (cm)	pH	Granulométrie (%)					C _{org} (%)	MO (%)	N _{org} (%)	C/N _{tot}	P ₂ O ₅ (g/kg)	CaCO ₃ (% tot)	Complexe adsorbant (meq/100g)					
		A	LF	LG	SF	SG							Ca	Mg	K	S	T	S/T
0-25	5.4	18.8	25.6	20.7	18.9	16.0	2.2	3.8	0.21	10.5	0.34	<0.1	6.7	0.60	0.59	7.9	8.4	93.9
25-50	5.3	18.0	27.8	19.8	14.8	19.6	1.0	1.8	0.12	8.6	0.04	<0.1	2.8	0.35	0.71	3.9	4.3	89.8
50-80	4.9	14.8	26.3	18.8	12.7	27.4	0.6	1.0	0.06	7.1	0.01	<0.1	1.9	0.27	0.38	2.6	4.3	59.3

3/ Fiche pédologique du site de Champ-Noël (35)

28/10/1999

Coordonnées Lambert II : X = 297,5 Y=2354,2 Z=42

Topographie : pente de 3%

Roche-mère : schiste altéré du Briovérien et limons éoliens

Type de sol : Stagnic Luvisol

Description profil :**0-30 cm (Ap)**

Texture : L : limoneuse

Structure : polyédrique subanguleuse grossière et sous-structure grumeleuse

Teinte : beige (10 YR 4/3)

Hydromorphie : oui (tâches d'oxydation)

Éléments grossiers : peu d'éléments, graviers de quartz

30-60 cm (A₂g)

Texture : L : limoneuse

Structure : polyédrique et sous-structure grumeleuse

Teinte : brun (10 YR 4/4)

Hydromorphie : oui (tâches d'oxydoréduction)

Éléments grossiers : graviers de quartz

60-80 cm (E)

Texture : L : limoneuse

Structure : polyédrique et sous-structure grumeleuse

Teinte : brun jaune (10 YR 5/6)

Hydromorphie : non (absence de tâches d'oxydoréduction)

Éléments grossiers : graviers de quartz émoussés et fragments de schiste altéré

Prof (cm)	pH	Granulométrie (%)					C _{org} (%)	MO (%)	N _{org} (%)	C/N _{tot}	P ₂ O ₅ (g/k g)	CaCO ₃ (% tot)	Complexe adsorbant (meq/100g)					
		A	LF	LG	SF	SG							Ca	Mg	K	S	T	S/T
0-30	6.7	11.7	23.6	44.8	12.5	7.4	1.2	2.0	0.13	9.2	0.32	<0.1	5.4	0.36	0.85	>T	6.1	Sat
30-60	6.7	13.3	22.1	44.9	12.5	7.2	0.9	1.6	0.11	8.6	0.03	<0.1	3.9	0.35	0.45	4.7	4.9	95.9
60-80	6.4	14.8	21.5	42.2	12.4	9.1	0.5	0.9	0.07	7.4	0.06	<0.1	3.9	0.42	0.25	4.6	4.9	93.3

4/ Fiche pédologique du site de La Bouzule (54)

Atlas des sols de Lorraine

Coordonnées Lambert II : X = 871,4 Y=1117,75 Z=267,5

Topographie : plateau (pente de 2-3%)

Roche-mère : limons des plateaux sur calcaire du Bajocien supérieur

Type de sol : Stagnic Luvisol

Description profil :**0-20 cm (Ap)**

Texture : limono-argileuse

Structure : faiblement grumeleuse

Teinte : beige orangé (7.5 YR 6/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : non

Réaction nulle à l'HCl

30-60 cm (A₂/B)

Texture : limono-argileuse

Structure : petits polyèdres + blocs massifs

Teinte : beige (7.5 YR 5/6)

Hydromorphie : non

Éléments grossiers : non

Réaction nulle à l'HCl

60-100 cm (C)

Texture : argilo-limoneuse

Structure : polyédrique

Teinte : brun clair (7.5 YR 5/6)

Hydromorphie : quelques traces de rouille d'oxyde de fer

Éléments grossiers : non

Réaction forte à l'HCl

Prof (cm)	pH	Granulométrie (%)					C _{org} (%)	MO (%)	N _{org} (%)	C/N _{tot}	P ₂ O ₅ (g/kg)	CaCO ₃ (% tot)	Complexe adsorbant (meq/100g)					
		A	LF	LG	SF	SG							Ca	Mg	K	S	T	S/T
0-20	6.1	25.3	32.2	23.8	4.5	14.2	1.1	1.9	0.12	9.0	0.17	<0.1	9.7	0.65	0.72	11.1	11.8	93.8
20-35	6.6	27.0	32.1	24.7	5.4	10.8	0.9	1.6	0.10	8.7	0.13	1	10.6	0.63	0.27	>T	10.9	Sat
35-60	6.8	37.3	31.2	19.8	3.4	8.3	0.4	0.6	0.05	6.5	0.02	2	-	-	-	-	-	-
60-100	6.3	41.0	32.5	19.1	3.0	4.4	0.3	0.6	0.06	5.8	0.02	2	20.2	1.03	0.37	>T	18.3	Sat

ANNEXE 2

Formulaire de description de l'état de surface du sol

Date : Observateur :

Lieu d'observation :

Conditions hydriques (entourer) : sec – légèrement humide – humide – saturation

Taux d'humidité de surface :

Durée depuis les dernières précipitations :

1) Sol

cailloux	% de la surface totale	Forme des cailloux (angulaire, arrondie)	Scellement/matrice du sol : oui - non
≥ 2 cm			
entre 2mm et 2 cm			
mottes	% de la surface totale	Scellement/matrice : oui - non	
≥ 2 cm			
entre 2mm et 2 cm			
matrice (<2 mm)	% de la surface totale:	texture :	

2) Croûtes

	% de la surface totale	distribution/microtopographie
Croûtes structurales :		
Croûtes sédimentaires :		
taille de la plus petite motte non intégrée dans une croûte		

3) Végétation

Culture en place : stade de développement : hauteur :

% couvert de la surface totale :

schéma d'organisation spatiale : formation de rangs, semis aléatoire, autre :

contact tige /sol (scellé ou non à la matrice, fentes) :

Résidus % couvert de la surface totale :

contact avec le sol (scellé à la matrice ou pas) :

4) Facteurs agronomiques

Dernier travail du sol : date :

Direction du travail du sol/sens d'observation : outil utilisé :

5) Activité biologique

présence d'algues ou de mousses à la surface des mottes?

Activité de la faune (lombrics, rongeurs, oiseaux, ...)?

6) Microrelief/ruissellement potentiel

Hauteur moyenne (cm) de la motte à franchir dans le cas d'un ruissellement naturel :

Hauteur moyenne (cm) de la motte à franchir dans le cas d'un ruissellement perpendiculaire au sens de ruissellement naturel :

Organisation spatiale du ruissellement : schéma structuré (non ; si oui : linéaire?) :

 flaques potentielles : diamètre : hauteur :

 Connections potentielles entre les flaques :

7) Macropores/possibilité d'infiltration de l'eau en profondeur

	Fentes (oui – non) :	Trous (oui – non) :
Forme et taille (cm)		
Position /case (bordure ou centrale) et nature du		
distribution/surface (régulière ou hétérogène)		
Rôle potentiel/infiltration?		

Remarques et observations particulières :

.....

.....

.....

.....

ANNEXE 3 : Suivi de l'état de surface des sols des cases

1/ Sol de Kerlavic

a/ case 1

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	3	Oui	5	Non	20	Oui	50	Non	Non	Non	-	Non	-	-
8 jours après application	3	Oui	12	Non	12	Oui	30	Non	Non	Non	-	Non	-	-
27 jours après application	3	Oui	20	Non	8	Oui	40	Non	Non	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	3	Oui	15	Non	5	Oui	20	Oui	Non	Non	-	Oui	centrale	< ou = 1 cm

b/ case 5

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	4	Oui	8	Non	8	Oui	16	Oui	Non	Non	-	Oui	Ensemble de la case	< ou = 1 mm
8 jours après application	4	Oui	8	Non	8	Oui	16	Oui	Non	Non	-	Oui	Ensemble de la case	< ou = 1 mm
27 jours après application	3	Oui	20	Non	8	Oui	16	Oui	Non	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	3	Oui	30	Non	8	Oui	10	Oui	Non	Non	-	Oui	centrale	< ou = 1 cm

Annexes

c/ case 9

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/ case	Largeur
	Nombre	Scellement/ matrice	% de surface	Scellement /matrice	% de surface	Scellement/ matrice	% de surface	Scellement/ matrice	Présence algues/ mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	3	Oui	8	Non	8	Non	8	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Ensemble de la case	< ou = 1 mm
8 jours après application	3	Oui	8	Oui	8	Oui	8	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale	< ou = 1 mm
27 jours après application	3	Oui	16	Oui	4	Oui	8	Oui	Mousse	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	3	Oui	20	Oui	50	Oui	8	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm

2/ Sol de Kerguéhennec

a/ case 2

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/ case	Largeur
	Nombre	Scellement/ matrice	% de surface	Scellement /matrice	% de surface	Scellement/ matrice	% de surface	Scellement/ matrice	Présence algues/ mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	8	Oui	16	En cours	16	Oui	50	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
8 jours après application	10	Oui	20	Oui	12	Oui	25	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
27 jours après application	10	Oui	16	Oui	6	Oui	16	Oui	Mousse	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	10	Oui	16	Oui	6	Oui	10	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale	< ou = 1 mm

Annexes

b/ case 6

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	8	Oui	4	En cours	10	Oui	25	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Ensemble case	< ou = 1 mm
8 jours après application	8	Oui	16	Oui	16	Oui	16	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
27 jours après application	8	Oui	16	Oui	10	Oui	16	Oui	Mousse	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	8	Oui	16	Oui	10	Oui	10	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale	< ou = 1 mm

c/ case 10

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	4	Oui	16	En cours	16	Oui	50	Oui	Mousse	Non	-	Oui	Centrale	1-2 mm
8 jours après application	4	Oui	16	Oui	8	Oui	20	Oui	Mousse	Oui (lombric)	4	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
27 jours après application	4	Oui	20	Oui	5	Oui	5	Oui	Mousse	Oui (lombric)	4	Non	-	-
50 jours après application	4	Oui	30	Oui	4	Oui	5	Oui	Mousse	Oui (lombric)	2	Oui	Centrale	< ou = 1 mm

3/ Sol de Champ-Noël

a/ case 3

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	2	Oui	8	Oui	16	Oui	50	Oui	Mousse	Oui (lombric)	12	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
8 jours après application	2	Oui	6	Oui	16	Oui	50	Oui	Mousse	Oui (lombric)	20	Oui	Bordure	> 2 mm
27 jours après application	3	Oui	6	Oui	8	Oui	20	Oui	Mousse	Oui (lombric)	1	Non	-	-
50 jours après application	3	Oui	6	Oui	4	Oui	6	Oui	Mousse	Oui (lombric)	1	Oui	Centrale	< ou = 1 mm

b/ case 7

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	2	Oui	4	Oui	8	Oui	25	Oui	Mousse et algues	Oui (lombric)	n.d	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm
8 jours après application	2	Oui	5	Oui	6	Oui	20	Oui	Mousse et algues	Oui (lombric)	n.d	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
27 jours après application	2	Oui	5	Oui	3	Oui	10	Oui	Mousse et algues	Oui (lombric)	2	Non	-	-
50 jours après application	2	Oui	5	Oui	-	-	5	Oui	Mousse et algues	Oui (lombric)	n.d	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm

n.d : non déterminé

c/ case 11

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	4	Oui	20	Oui	8	Oui	16	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
8 jours après application	4	Oui	2	Oui	8	Oui	8	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
27 jours après application	4	Oui	2	Oui	4	Oui	4	Oui	Non	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	4	Oui	2	Oui	2	Oui	2	Oui	Non	Oui (lombric)	n.d	Oui	Centrale et bordure	< ou = 1 mm

n.d : non déterminé

4/ Sol de Lorraine

a/ case 4

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	-	-	8	Oui	16	Oui	50	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
8 jours après application	-	-	8	Oui	20	Oui	50	Oui	Non	Oui (lombric)	2	Oui	Centrale	5 mm
27 jours après application	-	-	15	Oui	20	Oui	40	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale	5 mm
50 jours après application	2	Oui	10	Oui	20	Oui	30	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm

b/ case 8

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	1	Oui	4	Oui	30	Oui	20	Oui	Mousse	Oui (lombric)	1	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
8 jours après application	1	Oui	4	Oui	30	Oui	30	Oui	Mousse	Oui (lombric)	1	Oui	Centrale	< ou = 2 mm
27 jours après application	1	Oui	4	Oui	16	Oui	8	Oui	Mousse	Oui (lombric)	6	Oui	Bordure	< ou = 2 mm
50 jours après application	1	Oui	30	Oui	16	Oui	8	Oui	Mousse	Oui (lombric)	2	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm

c/ case 12

Dates d'observation	Sol								Activité biologique			Macroporosité (fissures)		
	Cailloux < ou = 2 cm		Cailloux entre 2 mm et 2 cm		Mottes > ou = 2 cm		Mottes entre 2 mm et 2 cm		Activité visible de faune			Présence	Position/case	Largeur
	Nombre	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	% de surface	Scellement/matrice	Présence algues/mousse	Présence	Nombre de trous			
10 jours avant application	-	-	12	Oui	16	Oui	25	Oui	Non	Oui (lombric)	1	Oui	Centrale et bordure	< ou = 3 mm
8 jours après application	-	-	-	-	16	Oui	20	Oui	Non	Non	-	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm
27 jours après application	-	-	-	-	10	Oui	20	Oui	Non	Non	-	Non	-	-
50 jours après application	-	-	-	-	5	Oui	10	Oui	Non	Oui (lombric)	2	Oui	Centrale et bordure	< ou = 2 mm

ANNEXE 4

Caractéristiques des sols de Kerlavic et de Champ-Noël

1/ Sol de Kerlavic

Paramètres	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	Couche 5	Couche 6
Epaisseur de l'horizon (m)	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Porosité ($m^3.m^{-3}$)	0,532	0,532	0,558	0,558	0,51	0,51
Capacité au champ ($m^3.m^{-3}$)	0,354	0,354	0,443	0,532	0,310	0,262
Point de flétrissement ($m^3.m^{-3}$)	0,108	0,108	0,115	0,109	0,086	0,079
Conductivité hydraulique à saturation ($m.j^{-1}$) ¹	0,288	0,288	0,357	0,441	0,633	0,652
Densité apparente sèche ($g.cm^{-3}$) ²	1,24	1,24	1,17	1,17	1,3	1,3
Matière organique (%)	5,95	5,95	3,99	2,03	1,62	1,02
Sables (%)	39,7	39,7	29,3	31,4	56,5	70
Limons (%)	43	43	54,8	54,8	32,8	20,6
Argile (%)	17,3	17,3	15,9	13,8	10,7	9,4

¹ d'après Saxton (2005)² d'après Cherrier et Perrin-Ganier (2000)

2/ Sol de Champ-Noël

Paramètres	Couche 1	Couche 2	Couche 3	Couche 4	Couche 5
Epaisseur de l'horizon (m)	0,125	0,125	0,2	0,25	0,3
Porosité ($m^3.m^{-3}$)	0,43	0,43	0,389	0,389	0,358
Capacité au champ ($m^3.m^{-3}$)	0,342	0,342	0,335	0,304	0,304
Point de flétrissement ($m^3.m^{-3}$)	0,062	0,062	0,062	0,06	0,06
Conductivité hydraulique à saturation ($m.j^{-1}$) ¹	0,141	0,141	0,141	0,12	0,1
Densité apparente sèche ($g.cm^{-3}$) ²	1,51	1,51	1,62	1,62	1,7
Matière organique (%)	2,03	2,03	1,58	0,9	0,57
Sables (%)	19,9	19,9	19,7	21,5	21,7
Limons (%)	68,4	68,4	67	63,7	63
Argile (%)	11,7	11,7	13,3	14,8	15,3

¹ d'après Heddadj et Gascuel-Oudou (1999)² d'après Cherrier et Perrin-Ganier (2000)

Liste des tableaux

Chapitre 2 : Etude du transfert vertical de pesticides dans le sol en cases lysimétriques

Tableau 2.1.1 : Epaisseur des horizons prélevés et reconstitués par sol.....	53
Tableau 2.1.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'horizon de surface (0-25 cm) des sols	54
Tableau 2.1.3 : Densité apparente moyenne des sols bretons en fonction de la profondeur (Waleed, 1983; Cherrier et Perrin-Ganier, 2000).....	56
Tableau 2.2.1 : Occupation des sols des cases pendant la période 2002-04	57
Tableau 2.3.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des herbicides appliqués.....	58
Tableau 2.4.1 : Organisation du suivi des débits des différents sols	59
Tableau 2.5.1 : Rendement moyen d'extraction des herbicides par la méthode liquide-liquide.....	61
Tableau 2.5.2 : Conditions analytiques fixées pour l'analyse des échantillons à l'HPLC	62
Tableau 2.6.1 : Organisation du suivi de l'état de surface des sols (campagne 2003-04)	63
Tableau 3.1.1 : Caractérisation des évènements pluvieux de la semaine succédant l'application (JAA : jours après application).....	65
Tableau 3.2.1 : Caractéristiques du fonctionnement hydrique des sols du dispositif au cours des 2 périodes de suivi.....	68
Tableau 3.2.2 : Caractéristiques de l'écoulement des sols de Kerlavic et de Kerguéhennec en réponse à 4 pluies efficaces (campagne de suivi 2002-03)	76
Tableau 3.2.3 : Caractéristiques de l'écoulement des sols de Champ-Noël et de Lorraine en réponse à 4 pluies efficaces (campagne de suivi 2002-03)	77
Tableau 3.2.4 : Exportations totales de bromure des quatre sols du dispositif (3 répétitions) en % de la dose appliquée.....	80
Tableau 3.3.1 : Exportations totales d'isoproturon (IPU) des 4 sols du dispositif (3 répétitions) après application d'une dose équivalente à 1250 g.ha ⁻¹ (soit 250,25 mg par case)	86

Chapitre 3 : Simulation du transfert vertical de pesticides avec le modèle Agriflux 2.0

Tableau 2.2.1 : Caractéristiques climatiques (normale 1994-2004)	105
Tableau 2.2.2 : Caractéristiques du sol de Lorraine	106
Tableau 2.2.3 : Caractéristiques de l'isoproturon et valeurs utilisées pour la simulation des transferts	107
Tableau 3.1.1 : Bilan des exportations moyennes de bromure pour les sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël (3 répétitions) pour la campagne de suivi 2002-03.....	113

Chapitre 4 : Etude de la dissipation de pesticides dans les sols, en conditions contrôlées

Tableau 2.1.1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols utilisés (horizon 5-15 cm).....	127
Tableau 2.2.1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques des molécules sélectionnées.....	128
Tableau 3.1.1 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Faible volume d'application (cas du sol sec).....	137
Tableau 3.1.2 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Faible volume d'application (cas du sol humide à 100% de CR).....	137
Tableau 3.1.3 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Volume d'application "classique" au laboratoire (cas du sol sec).....	138
Tableau 3.1.4 : Volume total de solution du sol récupérée après percolation et centrifugations des colonnes de sol et proportion des différentes catégories d'eau - Volume d'application "classique" au laboratoire (cas du sol humide à 100% CR).....	138
Tableau 3.1.5 : Quantités de bentazone exportée (Moyenne et Ecart-type) par colonne après 6 jours d'équilibre - Faible volume d'application.....	139
Tableau 3.1.6 : Quantités de bentazone exportée (Moyenne et Ecart-type) par colonne après 6 jours d'équilibre - Volume d'application classique.....	140
Tableau 3.2.1 : Proportion de bromure et de résidus de bentazone (moyenne et écart-type) diffusées dans la fraction d'eau microporale à 2 et 17 JAA.....	154
Tableau 3.3.1 : Quantité de résidus moyens en µg (y), écart-types (ET) et pourcentage de recouvrement des pesticides dans les percolats au cours de l'incubation.....	165
Tableau 3.3.2 : Augmentation de l'humidité des colonnes de sol sec au cours de l'incubation	167
Tableau 3.3.3 : Résidus d'isoproturon et de bentazone [Moyenne (Ecart-type)] obtenus par percolation (eau mobile) et extraction à l'eau (CaCl ₂ 0,01M) du sol lorrain au cours du temps en conditions initiales de sol sec.....	172
Tableau 3.3.4 : Résidus d'isoproturon et de bentazone [Moyenne (Ecart-type)] obtenus par percolation (eau mobile) et extraction à l'eau (CaCl ₂ 0,01M) du sol lorrain au cours du temps en conditions initiales de sol à 100% de CR.....	172

Liste des figures

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Figure 1.1.1 : Les différentes sites d'adsorption d'une molécule organique : sur la surface externe de la particule de sol (E) et/ou sur la surface interne des pores (I) (d'après Pignatello (2000))	7
Figure 2.2.1 : Localisation des phénomènes de transport dans l'espace poral	26
Figure 2.2.2 : Mécanismes de la dispersion hydrodynamique (Calvet, 2003b)	28
Figure 3.2.1 : Le modèle Agriflux 2.0 (Banton <i>et al.</i> , 1997).....	37
Figure 4.1.1 : Structure moléculaire de l'isoproturon ($C_{12}H_{18}N_2O$, PM : 206,3 g.mol ⁻¹)	40
Figure 4.2.1 : Structure moléculaire de la bentazone ($C_{10}H_{12}N_2O_3S$, PM : 240,3 g.mol ⁻¹).....	44
Figure 4.3.1 : Structure moléculaire du DFF ($C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$, PM : 394,3 g.mol ⁻¹)	47

Chapitre 2 : Etude du transfert vertical de pesticides dans le sol en cases lysimétriques

Figure 2.1.1 : Répartition du carbone dans les différentes fractions de la matière organique des sols (Cherrier et Perrin-Ganier, 2000).....	55
Figure 2.1.2 : Stabilité structurale des horizons des 4 sols (Waleed, 1983; Cherrier et Perrin-Ganier, 2000) déterminée par la méthode de Hénin <i>et al.</i> (1958) (la faible proportion de terre fine dans l'horizon 50-80 cm de Kerlavic n'a pas permis de réaliser la mesure de stabilité).....	57
Figures 3.1.1 : Représentation des précipitations journalières au cours des deux campagnes de suivi (A : application des pesticides et de bromure).....	64
Figures 3.2.1 : Hauteurs d'eau percolée cumulées des 4 sols du dispositif	67
Figure 3.2.2 : Hauteurs d'eau percolée cumulées des cases de sol de Kerlavic.....	68
Figure 3.2.3 : Répartition des hauteurs d'eau percolée par sol présentés par décade (période de suivi 2002-03).....	69
Figure 3.2.4 : Débits journaliers des cases-répétitions des 4 sols du dispositif pour la période allant du 26 novembre au 31 décembre 2002.....	73
Figure 3.2.5 : Débits journaliers des cases-répétitions des 4 sols du dispositif pour la période allant du 12 décembre au 11 janvier 2003	74
Figures 3.2.6 : Débits de percolation horaire des sols de Kerlavic et de Lorraine suite à la pluie efficace du 20 décembre 2003	75
Figure 3.2.7 : Caractérisation de la percolation de la case 5 du sol de Kerlavic en réponse à la pluie du 1 ^{er} décembre 2002.....	76
Figures 3.2.8 : Débits de percolation des sols de Kerlavic et de Lorraine suite aux pluies efficaces des 27 et 29 décembre 2003.....	78
Figures 3.2.9 : Evolution des teneurs en bromure dans les percolats des cases de sols et des quantités cumulées moyennes de percolats, au cours des deux périodes de suivi.....	82

Figure 3.3.1 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation de la case 9 de sol de Kerlavic (campagne 2002-03)	88
Figures 3.3.2 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des cases 2, 6, 10 (sol de Kerguéhennec) au cours des deux campagnes de suivi	89
Figures 3.3.3 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des cases 3, 7 et 11 (sol de Champ-Noël) au cours des deux campagnes de suivi	91
Figures 3.3.4 : Evolution des teneurs en isoproturon (IPU) et en bromure dans les percolats, et des volumes de percolation des cases 4, 8 et 12 (sol de Lorraine)	93

Chapitre 3 : Simulation du transfert vertical de pesticides avec le modèle

Agriflux 2.0

Figure 2.1.1 : Représentation du cycle de l'eau utilisée dans Agriflux (Banton <i>et al.</i> , 1997)	102
Figure 3.1.1 : Comparaison des hauteurs d'eau percolée mesurées pour les sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël à celles obtenues par simulation des scénarii 1 à 3	110
Figure 3.1.2 : Comparaison des hauteurs d'eau percolée mesurées (3 répétitions) pour le sol de Lorraine et simulées avec prise en compte des variations de macroporosité (macro)	112
Figures 3.1.3 : Comparaison des exportations de bromure mesurées dans les percolats des sols de Lorraine, de Kerlavic et de Champ-Noël et simulées selon deux scénarios relatifs à la capacité en eau résiduelle (campagne de suivi 2002-03)	114
Figure 3.2.1 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats du sol lorrain et simulées avec prise en compte des processus d'adsorption/désorption rapide ou lente (campagne de suivi 2002-03)	116
Figures 3.2.2 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Champ-Noël et de Kerlavic et simulées avec prise en compte des processus d'adsorption/désorption rapide ou lente (campagne de suivi 2002-03)	117
Figures 3.2.3 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Lorraine et de Champ-Noël et simulées avec prise en compte de différents ratio adsorption/désorption lente (campagne de suivi 2002-03)	119
Figures 3.2.4 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées dans les percolats des sols de Lorraine et de Champ-Noël et simulées avec prise en compte de différentes valeurs de Koc (campagne de suivi 2002-03)	121
Figures 3.2.5 : Concentrations en isoproturon (IPU) mesurées et simulées dans les percolats des sols de Lorraine, de Champ-Noël et de Kerlavic (deux campagnes de suivi)	122

Chapitre 4 : Etude de la dissipation de pesticides dans les sols, en conditions contrôlées

Figures 3.1.1 : Concentration en bentazone dans l'eau mobile, mésoporale, microporale et le compartiment résiduel - Faible volume d'application.....	142
Figure 3.1.2 : Concentration en bentazone dans l'eau mobile, mésoporale, microporale et le compartiment résiduel - Volume d'application "classique" au laboratoire.....	143
Figure 3.2.1 : Evolution au cours du temps du volume en eau des fractions d'eau mésoporale, microporale et résiduelle.....	146
Figure 3.2.2 : Evolution au cours du temps des concentrations en bromure dans les fractions d'eau méso- et micro-porale : données expérimentales (symboles) et ajustement de la loi de Fick (lignes pointillées).....	147
Figure 3.2.3 : Evolution au cours du temps des quantités de bromure dans les fractions d'eau méso- et micro-porale des colonnes d'agrégats de sol limoneux de la Bouzule (lorrain).....	149
Figure 3.2.4 : Bilan de répartition du bromure au cours du temps dans le sol.....	150
Figure 3.2.5 : Evolution au cours du temps des concentrations en ¹⁴ C-bentazone et en bromure dans la fraction d'eau mésoporale.....	151
Figure 3.2.6 : Evolution au cours du temps des concentrations en ¹⁴ C-bentazone et en bromure dans la fraction d'eau microporale.....	151
Figure 3.2.7 : Distribution spatiale de la bentazone () après diffusion au sein d'un agrégat de sol saturé en eau.....	153
Figure 3.2.8 : Bilan de répartition des résidus de ¹⁴ C-bentazone au cours du temps dans les micro-colonnes de sol.....	155
Figure 3.2.9 : Evolution au cours du temps des concentrations en résidus de ¹⁴ C-isoproturon et de bromure dans la fraction d'eau mésoporale.....	156
Figure 3.2.10 : Evolution au cours du temps des concentrations en résidus de ¹⁴ C-isoproturon et de bromure dans la fraction d'eau microporale.....	156
Figure 3.2.11 : Bilan de répartition des résidus de ¹⁴ C-isoproturon au cours du temps dans les micro-colonnes de sol.....	158
Figure 3.3.1 : Quantités cumulées de carbone organique minéralisé du sol traité à l'isoproturon (sol+isoproturon dans méthanol) ou à la bentazone (sol+bentazone dans méthanol), et des témoins avec apport de méthanol (témoin+méthanol) et sans apport de solvant (témoin strict). Les écart-types sont reportés sur la figure (invisibles si plus petits que les symboles)......	161
Figure 3.3.2 : Quantités cumulées de ¹⁴ CO ₂ produit (en % de la radioactivité initiale) par la minéralisation du ¹⁴ C-isoproturon ou de la ¹⁴ C-bentazone ajoutés au sol, au cours du temps d'incubation. Les écart-types sont reportés sur la figure (plus petits que les symboles). Les symboles ouverts représentent les données expérimentales et la ligne pointillée représente la cinétique théorique obtenue avec le modèle de Gompertz.....	163

Figure 3.3.3 : Concentrations en résidus de ^{14}C -isoproturon dans les percolats, l'eau mésoporale et l'eau microporale (les écart-types sont reportés sur les figures) en fonction de l'état d'humidité initiale du sol au moment de l'application (sol sec et 100% de CR).....	167
Figure 3.3.4 : Concentrations en résidus de ^{14}C -bentazone dans les percolats, l'eau mésoporale et l'eau microporale (les écart-types sont reportés sur les figures) en fonction de l'état d'humidité initiale du sol au moment de l'application (sol sec et 100% de CR).....	168
Figure 3.3.5 : Evolution des résidus d'isoproturon dans les fractions d'eau mobile, mésoporale et microporale au cours du temps. Les symboles ouverts représentent les données mesurées et les lignes pointillées représentent les cinétiques de disparition théorique obtenues avec le modèle double exponentielle.....	169
Figure 3.3.6 : Evolution des résidus de bentazone dans les fractions d'eau mobile, mésoporale et microporale au cours du temps. Les symboles ouverts représentent les données mesurées et les lignes pointillées représentent les cinétiques de disparition théorique obtenues avec un modèle cinétique de 1 ^{er} ordre (ajusté à partir du temps 6 jours après application)	171
Figures 3.3.7 : Quantité de résidus de ^{14}C -isoproturon et de ^{14}C -bentazone non extractibles à l'eau au cours du temps d'incubation, en fonction du niveau d'humidité initiale	174

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Enrique BARRIUSO, Directeur de Recherche, INRA, Thiverval-Grignon

Monsieur Olivier BANTON, Professeur, Faculté des Sciences, Avignon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GUIMONT Sophie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Etudes modélisées à l'échelle du terrain et du laboratoire"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Sciences agronomiques** »

Pour le Président
Le Vice-Président,

J.-L. COUJARD

Fait à Vandoeuvre, le 14 octobre 2005

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX