



**HAL**  
open science

# Validation d'une approche simplifiée de modélisation du devenir des pesticides en Zone Tampon Humide Artificielle (ZTHA)

Cécile Charlet

► **To cite this version:**

Cécile Charlet. Validation d'une approche simplifiée de modélisation du devenir des pesticides en Zone Tampon Humide Artificielle (ZTHA). Sciences de l'environnement. 2021. hal-04208911

**HAL Id: hal-04208911**

**<https://hal.inrae.fr/hal-04208911>**

Submitted on 15 Sep 2023

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

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

## Rapport de stage pratique de l'ingénieur

3 Mai 2021 – 30 Juillet 2021

# Validation d'une approche simplifiée de modélisation du devenir des pesticides en Zone Tampon Humide Artificielle (ZTHA)



**Organisme d'accueil :** Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement – Jouy-en-Josas-Anthony – Ile-de-France – France

**Maîtres de Stage :**

Julien Tournebize

Aya Bahi

**Professeur référent :**

Sylvain Payraudeau

Formation d'ingénieur

2019/2022

Promotion Dakar 2021

CHARLET Cécile



## Table des matières

Table des matières .....	0
Remerciements .....	1
Introduction.....	2
Présentation de la structure d'accueil .....	3
Présentation du sujet de stage.....	3
Les pesticides.....	3
Les zones humides.....	3
Les modèles de type Black Box.....	4
Objectif du stage .....	4
Description du projet .....	6
Présentation du site .....	6
La zone Tampon Humide Artificielle (ZTHA) de Rampillon .....	6
La métrologie.....	6
Objectif du modèle.....	8
Historique du modèle.....	8
Discussion des résultats .....	9
L'estimation d'un Q10 propre à chaque molécule.....	9
Résultat des $k_{diss}$ obtenu par la méthode des pondérations .....	9
Modèle black box .....	10
Formule et paramètres.....	10
Efficacité du modèle.....	10
Molécules prises en compte.....	10
Périodes de prélèvement .....	11
Méthodes d'obtention du $k_{diss}$ .....	11
Méthode par regroupement des périodes.....	14
Principe de la méthode .....	14
Résultat obtenu pour le $k_{diss}$ .....	14
Dispersion du $k_{diss}$ .....	16
Conclusion .....	16
Analyse critique.....	19
Bibliographie.....	20
Annexes : .....	20



## Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes maîtres de stage Julien Tournebize et Aya Bahi qui m'ont offert l'opportunité de faire ce stage au sein de l'équipe ARTEMHYS, qui m'ont permis de travailler sur ce sujet et de me faire découvrir le monde de la recherche. Je les remercie également de m'avoir permis de travailler sans contrainte quant au choix de la méthode ou du processus ainsi qu'en me laissant suivre mes réflexions, tout en me guidant et en répondant à toutes mes questions.

Je remercie également toute l'équipe d'ARTEMHYS aussi bien les permanents que les doctorants et les autres stagiaires pour leur accueil et leur bonne humeur qu'ils ont su conserver malgré la période que nous traversons en ce moment.

## Introduction

Au cours de notre scolarité à l'ENGEES, il nous est demandé de réaliser un Stage Pratique de l'Ingénieur (SPI). Celui-ci doit nous permettre de mettre en pratique ce que nous avons appris durant la première partie de nos études, de nous insérer dans une équipe et un projet concret afin de mieux expérimenter le métier d'ingénieur. Intéressée par la recherche, j'ai détourné l'objectif du SPI comme une initiation et une découverte de ce domaine.

Mon SPI s'est donc déroulé au sein de l'équipe d'ARTEMHYS dans l'institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE), encadré par Julien Tournebize, directeur de recherche et Aya Bahi, doctorante. Mon stage vient compléter le sujet de thèse de A. Bahi, qui a pour objectif de développer un modèle conceptuel du devenir des pesticides dans les zones tampons humides artificielles (ZTHA), fondé sur l'ensemble des processus de dissipation. Mon travail de stage a pour objectif d'adopter une approche « boîte noire » plus simple en termes de description du comportement des pesticides dans les zones humides.

Nos deux sujets prennent place dans le projet ANR : PESTIPOND. L'objectif de ce projet est de mieux comprendre les phénomènes et processus mis en jeu dans les zones humides (artificielles ou naturelles) dans le cadre de la dissipation (dégradation et sorption) des pesticides dans les différents compartiments des retenues. Ce projet se déroule sur 4 ans et regroupe 4 unités de recherche différentes en France dont LHyGeS qui coordonne le projet, l'unité HYCAR qui m'accueille au sein de l'INRAE, EcoLab et ETBX. Ainsi que 15 partenaires socio-économique dont des agences de l'eau, des entreprises et des coopératives agricoles [9].

Le projet PESTIPOND s'inscrit dans une réflexion plus globale sur l'utilisation et la pollution par les molécules phytosanitaires des eaux de surface. En France, c'est près de la moitié de la surface totale du territoire qui est exploitée à des fins agricoles. De plus, si la France domine ses voisins Européens en termes de surface exploitée [7], elle est également celle qui consomme le plus de produits phytosanitaires avec plus de 85 000 tonnes de pesticides (tous types confondus) vendus en 2019 [3]. Les objectifs de l'Union européenne sont clairs, réduire la consommation de produits phytosanitaires pour une production plus saine et plus respectueuse de l'environnement [10]. En accord avec cette vision, le projet PESTIPOND cherche une meilleure appréhension de la variable « transfert des pesticides de la parcelle agricole vers l'environnement » au travers des ZTHA.

L'efficacité des ZTHA en matière de réduction du transfert des produits phytosanitaires vers le milieu naturel a été démontrée [5]. Toutefois, leur fonctionnement dans ce domaine possède encore de nombreuses inconnues. La réalisation de modèles permettra de mieux comprendre les processus mis en jeu dans la dégradation des polluants et leur lien avec les propriétés physico-chimiques des molécules. Elle permettra également le test de différents scénarios d'aménagement du territoire afin de mieux appréhender l'efficacité de ce type de structure.

## Présentation de la structure d'accueil

L'institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE) est issu de la fusion entre institut national de recherche agronomique (INRA) et l'institut national de recherche en science et technologie pour l'environnement et l'agriculture (IRSTEA). Créé le 1<sup>er</sup> janvier 2020, cet établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST) a pour mission de réaliser des travaux de recherche à son initiative ou à la demande de l'Etat dans les domaines de l'agriculture, de l'alimentation, de la forêt, de l'environnement, de l'eau et de la biodiversité notamment. Cet EPST est réparti sur le territoire en 18 centres dont celui d'Ile de France – Jouy-en-Josas – Antony [6].

Plus précisément, mon SPI a été réalisé au sein de l'unité HYCAR (hydrosystèmes continentaux anthropisés - ressources, risques, restaurations). Cette unité regroupe des compétences en modélisation et en observation autour de trois disciplines : l'hydrologie, l'écologie et l'ingénierie écologique. Ainsi, ils travaillent sur la qualité et la quantité de la ressource en eau et la gestion de l'eau lié aux aléas hydrologiques. Cette unité se compose de plusieurs équipes dont ARTEMHYS (HYDRO et HEF). ARTEMHYS ou atténuation, remédiation, transfert et modélisation dans les hydrosystèmes, travaille entre autres sur le projet Pestipond (drainage et zone tampon humide artificielle)

## Présentation du sujet de stage

### Les pesticides

Les produits phytosanitaires ou pesticides regroupent un ensemble de produits chimiques (naturels ou de synthèses) permettant de protéger les cultures des « mauvaises herbes » entrant en compétition avec la culture, il s'agit des herbicides ; des insectes et ravageurs pouvant dégrader la culture, les insecticides ; des champignons et bactéries vecteurs de maladies pour la culture ou l'Homme, les fongicides. Ils peuvent également faciliter la pousse mais ceux-ci ne représentent pas la majorité des produits utilisés [1].

Depuis des siècles, nous utilisons des pesticides de toutes sortes dans ces buts mais au fil du temps, les aspects négatifs de leur utilisation ont été mis en évidence : Propagation et contamination vers le milieu naturel ; Danger pour la santé humaine, animale et végétale ; Dégradation en sous-produit (métabolites) ayant les mêmes effets et pouvant être plus nocif.

Ainsi, l'objectif est aujourd'hui de limiter leur utilisation, d'interdire les plus dangereux et de protéger à la fois l'environnement et les citoyens des effets néfastes de ces molécules. La tâche est d'autant plus difficile que les produits phytosanitaires sont nombreux (plus d'une centaine) et qu'ils ont chacun des propriétés physico-chimiques et des comportements associés différents. Il n'est donc pas aisé de mettre en place une protection efficace contre chacun d'entre eux ou de leur trouver des substitutions acceptables.

### Les zones humides

Les zones humides sont définies par l'article L211-1 du code de l'environnement [4] comme étant « les terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire, ou dont la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année ». En d'autres termes, il s'agit d'une parcelle de terrain régulièrement inondée ou gorgée d'eau. Parmi elles se trouvent notamment, les zones humides de traitement qui ont pour but d'atténuer la contamination transférée dans les eaux vers l'environnement. Mon sujet de stage s'intéresse principalement au ZH de traitement des eaux agricoles « Pond » ou ZTHA

Dans un pond de nombreux processus entrent en jeu et permettent notamment la dégradation ou la rétention des molécules polluantes (i.e. phytosanitaire) [5]. Parmi ces processus, il y a :

Les processus de transfert :

- La sorption, qui correspond à la capacité d'une molécule à s'accrocher ou à se détacher d'une particule en suspension dans l'eau, les sédiments ou la végétation
- La volatilisation ou la capacité d'une molécule à être transférée de l'eau à l'atmosphère
- La sédimentation et la remise en suspension, impliquant la décantation des molécules en suspension et leur remobilisation par une plus forte agitation de l'eau



Les processus de transformation :

- La photolyse qui correspond à la dégradation des molécules par les rayons solaires
- L'hydrolyse ou la dégradation par l'eau, ce processus n'a généralement que peu d'effet sur les molécules menaçant la qualité de l'eau
- La biodégradation ou la dégradation par des microorganismes.

Chaque processus peut avoir lieu dans un ou plusieurs compartiments de la zone. Le schéma suivant résume l'ensemble de ses processus et compartiments.

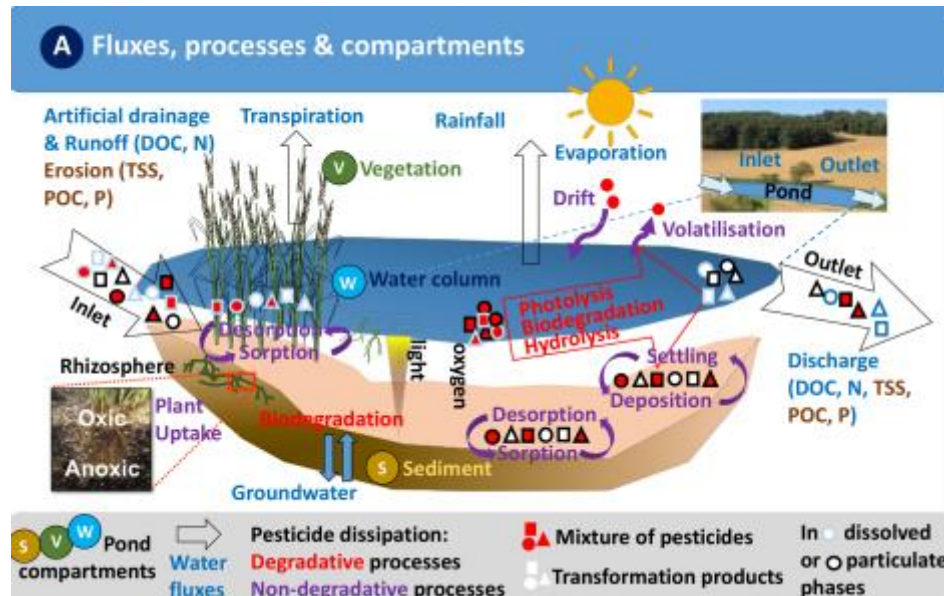


Figure 1 : Processus mise en jeu dans une ZTHA

## Les modèles de type Black Box

Les modèles de tous types, permettent de schématiser la réalité afin de pouvoir générer des scénarios réalistes et de pouvoir prévoir leurs conséquences avant de les mettre réellement en place. Ainsi, il existe des modèles permettant de visualiser l'écoulement d'une rivière, de prévoir les zones d'inondations et de tester différents scénarios d'aménagement afin de « choisir » les zones d'inondations préférentielles.

Il est possible de réaliser des modèles plus ou moins complexes mettant en évidence ou non les processus mis en jeu et la manière dont ceux-ci impactent la solution finale. Par exemple, un modèle de type boîte noire (black box) comme son nom l'indique, il s'agit d'appliquer à une valeur d'entrée un ensemble de fonctions afin d'obtenir les résultats voulus. Ces fonctions ne détaillent pas l'ensemble des processus, il ne s'agit pas de savoir ce qu'il se passe dans la zone d'étude. Elle est comme dans une boîte noire.

Une fois mise en place, ce modèle est le plus simple qui existe. Il demande peu de variables d'entrées qui sont le plus souvent facile à obtenir, sinon elles n'auraient pas été choisies et des paramètres peu nombreux. Toutefois, le paramétrage et la mise en place de ce type de modèle n'est pas toujours aisé. Considéré un ensemble de processus comme l'action d'un unique coefficient peut être idéaliste voire impossible.

Un modèle de type black box appliqué à une zone humide, est un modèle qui ne considère pas chacun des processus mis en jeux séparément mais qui les regroupent, par exemple, dans le cadre de ce sujet sous le processus unique de dissipation des pesticides.

## Objectif du stage

L'objectif du stage est d'essayer de construire un tel modèle en se basant sur les travaux d'un ancien stagiaire, F. Dewasmes. Ce modèle de type black box, qui devra donc être le plus simple possible, prendra en entrée le débit (Q), la température (T) et un unique paramètre dépendant de la molécule : le  $k_{diss}(j^{-1})$  qui représente la cinétique de dissipation du pesticide dans la ZTHA. La question est de savoir si ce type de modèle

est satisfaisant pour décrire le transfert des pesticides dans une zone tampon humide artificielle (ZTHA). Pour cela, il faudra mettre en évidence l'existence d'un tel paramètre et ses limites.

## Description du projet

### Présentation du site

#### La zone Tampon Humide Artificielle (ZTHA) de Rampillon

Située dans la Seine et Marne, la zone humide de Rampillon se trouve à l'exutoire d'un bassin versant de 355 hectares majoritairement constitués de terres agricoles drainées. Elle intercepte tout ou partie du débit du Ru des Gouffres avant de se déverser dans ce même ru. Le contrôle du flux d'entrée se fait par une vanne ouverte pendant les périodes de drainage (2011 à 2013) ou partiellement ouverte toute l'année (2013 à nos jours).

La ZTHA représente 0,15 % de la surface du territoire totale du bassin versant soit 5 300 m<sup>2</sup> pour un volume de 2 300 m<sup>3</sup> et un volume utile de 7 m<sup>3</sup> par hectare drainé. Elle a été construite en 2010 après de nombreuses discussions entre les acteurs de la recherche, de gestion de la région et du monde agricole. Cet aménagement appartient au syndicat mixte des 4 vallées de la Brie et est utilisé par l'INRAE afin de suivre la qualité des eaux et la biodiversité. Cette ZTHA a été dimensionnée pour un temps de séjour théorique moyen de 7 jours.

La photo ci-dessous représente la ZTHA, orientée nord, il est possible de voir l'entrée et la sortie de la zone. La sortie de la ZTHA est faite via une surverse et n'est donc pas contrôlée. La profondeur de la parcelle varie entre 1m (entrée et sortie) et une dizaine de centimètres (milieu de la zone). Cette profondeur est très variable en fonction de la saison et est quasiment nulle en été. Comme le montre également la photo, une surface végétale recouvre l'ensemble de la zone. Elle est principalement constituée de jonc, roseau et carex, pour les plantes aquatiques (macrophytes)



Figure 2 : Photo aérienne de la ZTHA de Rampillon, INRAE

Le bassin versant associé à la ZTHA est agricole. Les cultures principalement présentes sont des betteraves à sucre, maïs ainsi que des cultures d'hiver comme le blé ou l'orge. Dans la majorité des cas, les parcelles sont réalisées en agriculture conventionnelle et sont donc régulièrement exposées aux produits phytosanitaires à hauteur d'environ 1,5-2 kg/ha.

#### La métrologie

Cette ZTHA, construite dans le cadre d'un projet de recherche, a été largement outillée afin d'en retirer le maximum d'informations. Parmi celles qui nous concerne dans ce rapport, il y a : le débit, les

données météorologiques telles que la température, le rayonnement et les précipitations et les prélèvements réalisés dans le but de mesurer la concentration de certaines molécules phytosanitaires.

Le débit est mesuré en entrée et en sortie de la ZTHA, par effet doppler. Il est mesuré au pas de temps 15min. Cependant, puisque la sortie n'est pas contrôlée et ne dépend que de la hauteur d'eau dans la zone, le débit d'entrée est égal au débit de sortie, comme cela a pu être vérifié. Le débit du ru est également mesuré via la mesure de la hauteur d'eau dans une conduite de section connue. Il permet de prendre connaissance des flux n'étant pas intercepté par la zone faute d'un volume disponible suffisant.

Les températures de l'eau et de l'air sont utiles car elles influencent les réactions chimiques et l'activité des microorganismes ayant lieu dans la ZTHA. Le rayonnement peut influencer la température mais est également responsable de la photolyse qui participe à la dégradation des molécules.

La concentration de près de 250 molécules est mesurée sur l'ensemble des prélèvements réalisés. Au vu du coût de réalisation et du volume nécessaire aux quantifications, les prélèvements ont été asservis au volume passant dans la zone. Ils sont réalisés en entrée, en sortie de la zone et dans le ru des gouffres à l'aval de la ZTHA. La mesure de débit envoie une impulsion après le passage d'un certain volume. En fonction de la saison, lié à la quantité d'écoulement dans la zone notamment, le préleveur automatique intercepte une petite partie du volume et le stocke dans une jarre. En moyenne, une jarre représente une durée d'écoulement de 15 jours. Ceux-ci sont ensuite analysés et la concentration des molécules présentes, en quantité suffisante, est notée. Cette concentration moyenne correspond à une concentration de flux pendant la période échantillonnée. Cette technique est appropriée pour calculer des flux et ainsi comparer l'entrée et la sortie.

Puis, les périodes d'intérêt définies sont sélectionnées en fonction de la présence d'au moins une molécule phytosanitaire et du bon fonctionnement des appareils durant la période de mesure afin de pouvoir comparer les deux mesures d'entrée et de sortie. Finalement, c'est 60 périodes retenues de 2011 à 2019 d'une durée moyenne de 15 jours et 67 molécules phytosanitaires détectées.

La présence des molécules est relativement aléatoire, elle dépend de la période d'application et de la capacité de la molécule à être transférée dans la ZTHA avant leur dégradation (par exemple les molécules mères qui se dégradent en métabolites, seront moins présentes dans la ZTHA). Certaines molécules n'ont donc été détectées qu'une fois tandis que d'autres sont présentes dans chaque prélèvement. L'objectif est de développer un modèle simple. Pour obtenir une calibration robuste, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de mesures. Ainsi, toutes les séries de données ne pourront pas subir les mêmes traitements.

Table 1 : Liste des pesticides détectés classés par catégories ; présentes dans les travaux de F. Dewasmes (\*)

<b>Herbicides :</b>	GLYPHOSATE*	<b>Métabolites :</b>
2,4 – DP	IMAZAMOX*	2,6 – DICHLOROBENZAMIDE
2 ,4 – D*	ISOPROTURON*	AMPA*
ACLONIFEN*	LENACIL*	ATRAZINE 2 – HYDROXY
AMIDOSULFURON	MCPA*	ATRAZINE DESETHYL
ATRZAINE*	MESOSULFURON – METHYL*	ATRAZINE DESETHYL DEISOPROPYL
BENOXACOR*	MESOTRIONE*	TERBUTHYLAZINE 2 – HYDROXY
BENTAZONE*	METAMITRON*	<b>Insecticides :</b>
BROMACILE	METAZACHLOR*	CLOTHIANIDINE
BROMOXYNIL	METOLACHLOR*	IMIDACLOPRIDE*
CHLORIDAZONE*	METRIBUZINE	THIAMETHOXAM

CHLOROTULURON*	NAPROPAMIDE*	<b>Fongicides :</b>
CLOMAZONE*	NICOSULFURON*	AZOXYSTROBINE*
CLOPYRALID*	PENDIMETHALINE*	BOCALID*
DICAMBA	PROPYZAMIDE*	CYPROCONAZOLE*
DIFLUFENICAN*	PROSULFOCARBE	CYPRODINIL
DIMETACHLORE*	PROSULFURON	EPOXICONAZOLE*
DIMETHENAMIDE*	QUINMERAC*	FLUTRIAFOL
DINOTERB	TERBUTHYLAZINE	METALAXYL
ETHOFUMESATE*	TRIBENURON – METHYL	METCONAZOLE
FLORASULAM*	TRIFLUSULFURON – METHYL*	OXADIXYL
FLUFENACET		PICOXYSTROBINE
FLUROXYPYR*		PROCHLORAZE
FLURTAMONE		PROPICONAZOL*
		SILTHIOFAM
		TEBUCONAZOLE*

## Objectif du modèle

Une zone humide présente de l'intérêt pour la protection de l'environnement face à la pollution agricole et notamment contre les molécules phytosanitaires. L'objectif du modèle est de pouvoir quantifier et prédire l'efficacité d'une ZTHA sans avoir besoin de mettre en place des observations.

A plus court terme, l'objectif de mon stage est d'expérimenter un modèle de type Black Box afin de mettre en évidence ou non son efficacité à décrire le comportement des pesticides dans la ZTHA et aboutissant à la réduction des rejets de pesticides dans le milieu naturel.

L'idée est également de voir si l'intervalle des prélèvements actuellement mis en place est suffisant à la réalisation d'un tel projet et de pouvoir à moyen terme, mettre en place des capteurs moins coûteux et obtenir le même type de résultats.

## Historique du modèle

En 2017, Frank DEWASMES avait commencé ce stage pour le même sujet [2]. Il disposait alors des données de 2012 à 2015 et de 44 molécules détectées (noté d'une étoile dans la liste précédente).

Pour rappel, l'objectif du stage est de montrer que la modélisation du comportement d'une molécule dans la ZTHA peut être représenté par un modèle simple et un unique coefficient : une loi cinétique d'ordre 1 et un  $k_{diss}$  (ou cinétique de dissipation). Le réacteur d'action des processus coïncide avec l'ensemble de la ZTHA. Aussi, la durée à prendre en compte dans la loi cinétique d'ordre 1 est le temps de séjour hydraulique (TSH) dans la ZTHA. De plus, la concentration étant une valeur relative et donc peu fiable au vu des variations de débit, il est préférable de raisonner sur les flux massiques. Enfin, on fait apparaître l'abattement qui nous permet de quantifier le pourcentage de dissipation de chaque molécule dans la zone. Ainsi, la formule A devient C, par la suite on utilisera également l'intermédiaire B car équivalent.

$$\frac{dC}{dt} = -kC_{(A)} \Rightarrow \ln \frac{M_{out}}{M_{in}} = -k_{diss} TSH_{(B)} \Leftrightarrow \ln(1 - \text{abattement}) = -k_{diss} TSH_{(C)}$$

La température a également son rôle à jouer dans l'efficacité de la ZTHA à dégrader ou stocker les molécules phytosanitaires. Elle va influencer la vitesse des réactions chimiques possibles ainsi que l'activité microbienne. F. Dewasmes a pu mettre en évidence cette dépendance au cours de son stage

notamment pour la molécule de Bentazone en montrant que l'influence de la température sur sa cinétique de dissipation respectait la loi d'Arrhenius.

En conclusion, le coefficient  $k_{diss}$  devra être corrigé de la température avant de calculer l'abattement et le flux de sortie. La fonction, notée  $f$  ci-dessous, permet de passer d'une température de référence à la température réelle. La température de référence prise, est de 20°C. Elle est usuellement choisie et permettra de comparer la valeur de la cinétique de dissipation trouvée aux cinétiques des autres processus.

$$\ln(1 - \text{abattement}) = -k_{diss}(T)TSH$$

$$k_{diss}(T) = f(k_{diss}(20^\circ\text{C}), T)$$

Pour ce qui est du choix de la fonction, F. Dewasmes a utilisé au cours de son stage les lois d'Arrhenius et du Q10.

$$\text{Loi d'Arrhenius : } k_{diss} = A * \exp\left(\frac{-E^t}{RT}\right)$$

Celle-ci nécessite la réalisation de plusieurs régressions linéaires afin de déterminer la valeur de  $A$  (coefficient devant l'exponentielle) et donc un certain nombre de mesures. Cette condition n'étant pas remplie pour un grand nombre de molécules, la deuxième loi fut privilégiée. Ainsi, on obtient :

$$\ln(1 - \text{abattement}) = -k_{diss}(20^\circ\text{C}) * Q_{10}^{\frac{T-20}{10}} * TSH$$

Le coefficient Q10 représente la variation de la valeur du  $k_{diss}$  après une variation de température de 10°C. Par la suite, le  $k_{diss}$  sera systématiquement normalisé à 20°C.

Cette première méthode d'évaluation du  $k_{diss}$  a permis de mettre en évidence une proximité avec les cinétiques des autres processus ainsi qu'une corrélation entre l'efficacité de la zone humide à la dégradation ou au stockage des molécules et leur valeur de  $K_{oc}$ . Ainsi, F. Dewasmes a-t-il tenté d'estimer les  $k_{diss}$  via une moyenne pondérée des cinétiques des processus, noté  $\lambda$ , liés au KOC : l'hydrolyse ( $\lambda_{hydro}$ ), la dégradation dans l'eau ( $\lambda_{eau}$ ) et la dégradation à l'interface eau/sédiment ( $\lambda_{eau/sed}$ ). La formule utilisée est donnée ci-après. A l'aide de cette méthode, il a également estimé des valeurs de Q10 propre à chaque molécule.

$$k_{diss} = a\lambda_{hydro} + b\lambda_{eau/sed} + c\lambda_{eau}$$

F. Dewasmes s'est arrêté ici. Les pondérations obtenues ne semblaient pas liées aux propriétés physico-chimiques de la molécule et l'efficacité du modèle paraissait relativement aléatoire.

## Discussion des résultats

La première chose qu'il m'a été donnée de faire, fut de m'approprier les résultats présentés précédemment, notamment les scripts R utilisés pour les graphiques et les calculs. Se faisant, un certain nombre de points de questionnement sont apparus.

### L'estimation d'un Q10 propre à chaque molécule

F. Dewasmes avait fait le choix d'estimer une valeur de Q10 pour chacune des molécules, comme pour le  $k_{diss}$ . Ce choix d'un Q10 par molécule ajoute une complexité au modèle. Il faudrait donc connaître à la fois la valeur du coefficient de dissipation et la valeur du Q10 afin de pouvoir utiliser le modèle sur une molécule, sachant qu'il y a rarement une unique molécule dans une ZTHA.

De plus, la plupart des recherches réalisées et nécessitant une correction (ou normalisation) par une loi du Q10 utilisent une valeur de 2,8 pour toutes les molécules et processus, réduisant parfois même le Q10 à une simple exponentielle. ( $e \approx 2,7$ )

Des essais ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de la valeur du Q10 sur les résultats donnés par le modèle. Une différence existe mais elle n'est pas suffisante pour justifier l'ajout de complexité au modèle. Par la suite, nous utiliserons donc une valeur de Q10 égale à 2,8.

### Résultat des $k_{diss}$ obtenu par la méthode des pondérations

Le  $k_{diss}$  représente la cinétique de dissipation dans la ZTHA regroupant ainsi tous les processus ayant lieu. Il est donc attendu que la vitesse de dissipation globale soit plus rapide que la vitesse de dégradation de chacun des processus pris séparément. Les résultats de cette méthode devraient donc être la sélection de la cinétique la plus faible pour servir de  $k_{diss}$ .

Après correction d'une erreur d'unité et prise en compte de l'ensemble des molécules présentes sur la période 2011-2019, il se trouve que cette hypothèse se vérifie pour de nombreuses molécules (55/67) ; 7 n'ont pas suffisamment de données connues pour pouvoir se prononcer et 5 présentent un phénomène inverse (choix du  $k_{diss}$  le plus petit donc une dissipation globale plus lente que chacun des processus pris séparément). Les conditions de la ZTHA pourraient ne pas être propice à la dissipation de ces molécules. Toutefois, ce phénomène ne semble pas être dû aux propriétés de ces 5 molécules (Cyprodinil, Méso-trione, Propiconazole, Pro-sulfocarbe, Trisulfuron-méthyl), bien qu'il manque certaines valeurs de  $K_{oc}$ , par exemple. Une autre explication pourrait donc être que les valeurs choisies de cinétique de processus (parmi l'ensemble de celles estimées expérimentalement) n'étaient pas les plus proches de la réalité.

Les résultats de cette méthode avec les molécules prises en compte dans ce rapport (voir ci-après) sont présentés en annexe.

## Modèle black box

### Formule et paramètres

Pour rappel, la formule à tester pour modéliser le transfert des pesticides dans les ZTHA est donnée ci-dessous.

$$\ln\left(\frac{M_{out}}{M_{in}}\right) = -k_{diss}(20^\circ) * 2,8^{\frac{T-20}{10}} * TSH \quad (D)$$

$$M_{out} = M_{in} * \exp\left(-k_{diss}(20^\circ) * 2,8^{\frac{T-20}{10}} * TSH\right) \quad (E)$$

Avec pour chacun des paramètres :

- T (°C) : Température, elle est peu variable sur une période et égale à la moyenne des températures de l'eau sur la durée d'une période de prélèvement ;
- TSH (j) : Temps de séjour hydraulique. Il est pris comme une moyenne pondérée par le volume passé dans la ZTHA pendant la période de prélèvement afin de prendre en compte le mode de prélèvement ;
- $M_{in}$  (µg) : Flux d'entrée ou masse entrée dans la ZTHA pendant la période de prélèvement. Elle est mesurée par les capteurs tout comme la masse de sortie ( $M_{out}$ )(µg) qui permettra de vérifier l'efficacité du modèle.

La formule D permettra d'estimer le  $k_{diss}$  par régression linéaire et la formule E de tester ce  $k_{diss}$  et de calculer l'erreur du modèle.

### Efficacité du modèle

L'efficacité du modèle pourra être appréciée par un graphique prenant en abscisse la période de prélèvement et en ordonnée le flux massique cumulé de sortie de la ZTHA mesuré et simulé. De manière plus quantitative, l'efficacité du modèle sera calculée par mesure de l'écart final obtenu entre le flux cumulé de sortie mesuré et le flux cumulé de sortie simulé. Il est ainsi obtenu un pourcentage d'efficacité, noté :

$$Erreur(\%) = \frac{\sum M_{out,sim} - \sum M_{out,mes}}{\sum M_{out,mes}}$$

L'utilisation de cette méthode pour mesurer l'efficacité du modèle présente des inconvénients de compensation possible de l'erreur au cours du temps. Elle suffira, toutefois, pour les premières observations. Par définition, une erreur positive correspond à une surestimation de la réalité de la part du modèle et inversement pour une erreur négative. Ainsi, pour un coefficient de dissipation très grand, l'erreur tendra vers -100 %. Dans la suite, il sera considéré que le modèle est efficace ou acceptable, si cette erreur est comprise entre  $\pm 25\%$ .

### Molécules prises en compte

Il est également rappelé que l'ensemble des molécules possède un nombre de mesures strictement supérieur à 2. Parmi elles se trouvent des métabolites, des herbicides, des fongicides et des insecticides. Chacune des molécules possède des propriétés et comportements différents dans la ZTHA (voir tableau en annexe), des modes de dégradation ou de stockage différents. L'un des objectifs est de voir si la valeur du  $k_{diss}$  est corrélée avec l'une ou l'autre de ces propriétés.

### Périodes de prélèvement

Une période de prélèvement correspond à une durée d'environ 15 jours, pendant laquelle des prélèvements sont réalisés à intervalle de volume passé dans la ZTHA. A chacune de ces périodes sont associés une concentration (et une masse) d'entrée et une concentration (et une masse) de sortie. A partir de ceux-ci, il est possible de calculer un abattement :

$$\text{abattement} = \frac{M_{in} - M_{out}}{M_{in}}$$

Il va exister plusieurs types de période en fonction de la valeur de l'abattement pour chaque molécule :

- Abattement < 0 : Ce type d'abattement correspond à une sortie supérieure à l'entrée. Ces périodes sont dites avec **relargage**. Il peut s'agir d'une production de molécules (métabolites) ou de la remobilisation d'une partie des molécules stockées dans la ZTHA par le passé.
- 0 < Abattement < 1 : Ce type d'abattement correspond à des périodes dites **normales**.
- Abattement = 1 : Périodes dites **d'abattement total**. Il peut s'agir d'un réel abattement total ou d'un retard de sortie. Un problème se pose pour un abattement de 1 car il engendre une divergence de la fonction logarithme. Ainsi, il est remplacé par 0,99999.

### Méthodes d'obtention du $k_{diss}$

Cette première réflexion se base sur l'obtention de cinétique de dissipation réaliste vis-à-vis des autres cinétiques de processus, tout en obtenant une efficacité du modèle correcte.

Le  $k_{diss}$  est un coefficient rendant compte d'une dissipation de la molécule dans la ZTHA. Les périodes de relargage ne peuvent être modélisées par ce modèle étant donné qu'elles ne sont pas représentatives d'une dissipation sur la période de prélèvement mais plutôt d'une production de molécules phytosanitaires. Dans un premier temps, le choix est fait de ne pas les prendre en considération, les résultats obtenus sont ceux de la méthode 1 présentés ci-dessous.

Ces premiers résultats montrent que les  $k_{diss}$  obtenus, bien que, pour certaines molécules, satisfaisant ( $|\text{Err}| < 25\%$ ), sont loin d'être du même ordre de grandeur que les autres cinétiques de processus. Cela est d'autant plus flagrant au calcul du temps de demi-vie ( $DT50_{diss}$ ) (en jour), dont la formule est rappelée ci-après.

$$DT50_{diss} = \frac{\ln(2)}{k_{diss}}$$

Cette dernière est de l'ordre de quelques heures pour l'ensemble des molécules, ce qui paraît rapide et irréaliste d'un point de vue physique. L'hypothèse est faite d'une surestimation du coefficient par cette méthode. En effet, les graphiques utilisés pour la régression linéaire (un exemple est présenté ci-dessous) montrent un groupe de points très supérieur aux autres. Ce groupe correspond aux périodes d'abattement total. La méthode

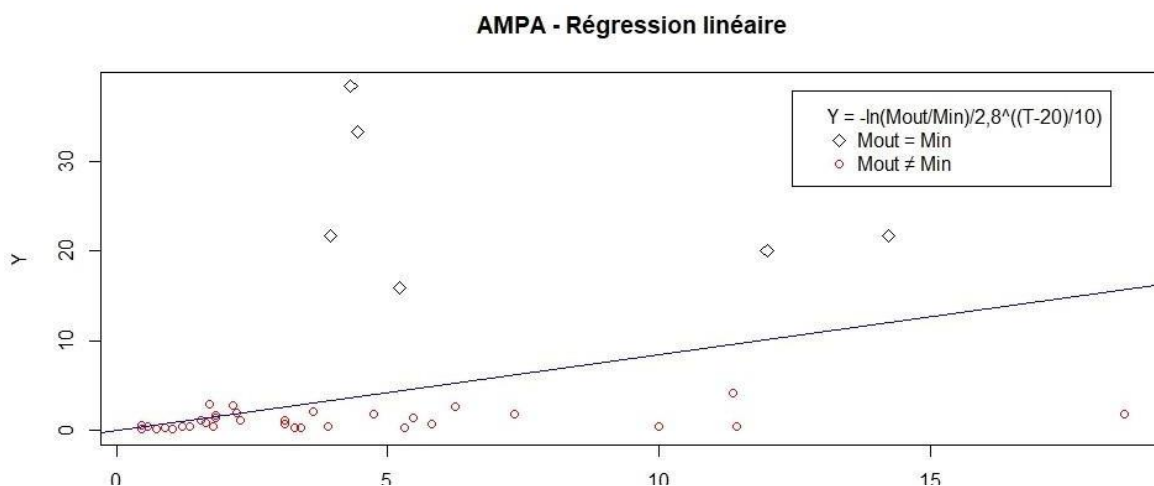


Figure 3 : Régression linéaire de l'AMPA



2 consiste en la vérification de l'hypothèse : « les périodes d'abattement total engendrent une surestimation du  $k_{diss}$  » en ne les prenant pas en considération.

Cette deuxième série de résultats valide l'hypothèse. La capacité de la méthode à donner un coefficient satisfaisant pour le modèle est améliorée. De plus, les  $DT50_{diss}$  obtenues sont plus proches des ordres de grandeur des autres processus. Le retrait des périodes d'abattement total a eu pour effet d'augmenter la  $DT50_{diss}$ . La prise en compte des périodes de relargage pourrait-elle avoir le même effet, bien qu'il faille prendre garde à l'obtention de  $k_{diss}$  négatif car ils sont physiquement impossibles, mise à part pour les métabolites. La méthode 3 prend en compte les périodes normales et de relargage.

Les résultats de la méthode 3 montrent effectivement une augmentation du temps de demi-vie de dissipation. Les  $k_{diss}$  trouvés sont également plus souvent satisfaisants vis-à-vis de l'estimation du flux de sortie de la ZTHA. Le fait de ne pas prendre en compte les périodes d'abattement total engendre une augmentation des molécules ne possédant pas assez de périodes de mesure exploitable. La prise en compte des périodes d'abattement total sans les relargages donne une méthode peu efficace. La méthode 4 prend en compte l'ensemble des périodes de mesure disponibles (abattement total, normal et relargage).

Les résultats de cette dernière méthode sont moins souvent satisfaisants que la méthode 3 mais excluent un minimum de molécules. Les  $DT50_{diss}$  obtenus sont également plus faibles mais restent plus cohérente que celles obtenues avec la méthode 1.

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des méthodes et les périodes prises en compte dans chacune d'entre elles.

Tableau 2 : Récapitulatif des périodes prises en compte pour chaque méthode

Pour chaque molécule, prise individuellement	Avec les périodes de relargage	Sans les périodes de relargage
Avec les périodes d'abattement total	Méthode 4	Méthode 1
Sans les périodes d'abattement total	Méthode 3	Méthode 2

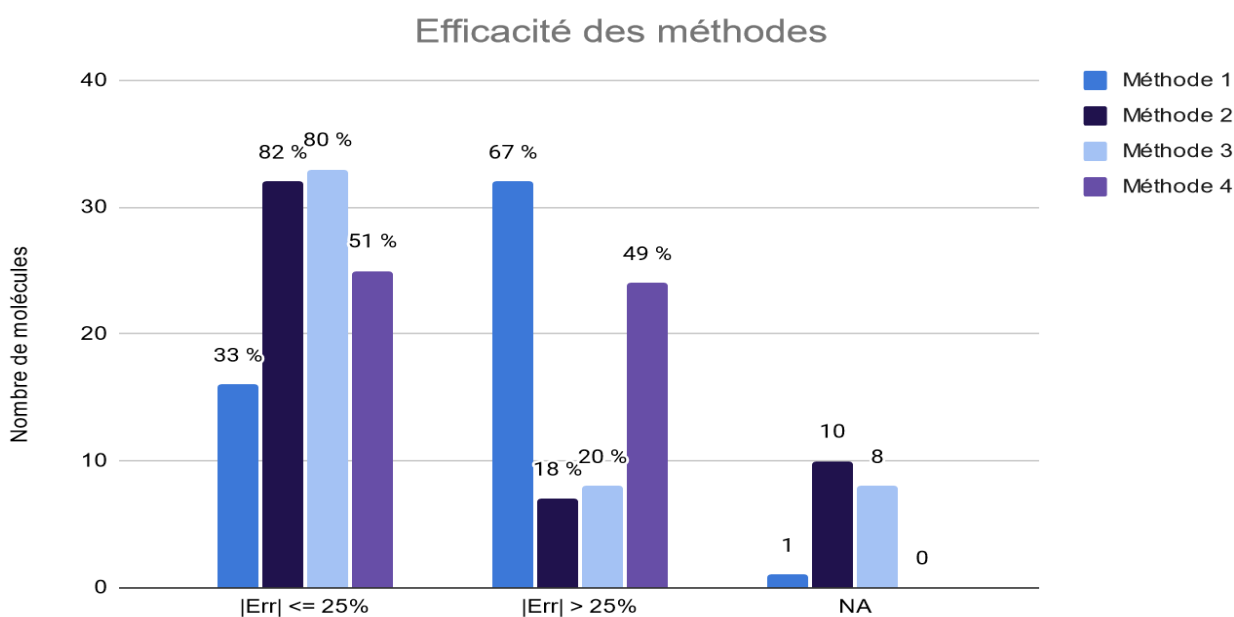


Figure 4 : Histogramme récapitulatif de l'efficacité des méthodes

La figure 4 regroupe le nombre de molécules pour lesquelles la méthode a donné un  $k_{diss}$  satisfaisant. Les pourcentages permettent de comparer l'efficacité de chaque méthode sans prendre en compte le retrait des molécules avec trop peu de périodes exploitables. Celles-ci sont représentées par la catégorie des NA et le nombre indiqué correspond aux nombres de molécules concernées. La méthode 2 est la plus contraignante du point de vue des périodes exploitables mais c'est également la plus efficace pour trouver un  $k_{diss}$  satisfaisant. La méthode 4 est la moins contraignante et présente une efficacité acceptable bien qu'il faille prendre garde au résultat obtenu (le  $k_{diss}$  ne peut être négatif). La méthode 3, bien que nécessitant la même mise en garde, semble être un compromis acceptable entre les deux méthodes citées ci-avant.

Le tableau suivant montre pour quelques molécules les valeurs de  $DT50_{diss}$  obtenues pour chacune des méthodes. La coloration verte indique une erreur inférieure à 25%. Il montre également les différentes possibilités de fonctionnement. C'est-à-dire que, par exemple, pour la bentazone et 13 autres molécules, l'ensemble des méthodes donne un résultat satisfaisant. L'appartenance à l'un ou l'autre de ces regroupements de molécules ne semble pas dépendre des propriétés physico-chimiques.

Tableau 3 : Résumé des valeurs obtenues de  $k_{diss}$  par méthode

Nom	DT50 de dissipation simulés (j)				DT50 (j) issue de la PPDB			
	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3	Méthode 4	Hydrolyse	Photolyse	Eau/sed	Eau
BENTAZONE et 13 autres <sup>1</sup>	4,58	8,49	13,75	8,49	Stable	4	716	80
GLYPHOSATE et 13 autres <sup>2</sup>	0,37	3,40	3,57	0,59	Stable	69	74,5	9,9
CYPROCONAZOLE et 9 autres <sup>3</sup>	0,74	7,60	-20,63	1,72	Stable	40	1000	NA
AMPA et 6 autres <sup>4</sup>	0,82	3,61	7,60	1,99	NA	NA	132	5,47
PROSULFOCARBE et 1 autre <sup>5</sup>	#N/A	1,05	-0,97	-0,97	Stable	Stable	214	0,94
LENACIL	1,54	3,90	5,07	2,83	Stable	Stable	112	91
CLOMAZONE	1,02	3,90	3,90	1,68	Stable	Stable	54	NA
TERBUTHYLAZINE 2-HYDROXY	1,00	4,51	6,14	2,49	NA	NA	NA	NA

Les DT50 de dissipation négative sont par définition fausses et sont dues à la prise en compte dans les méthodes concernées (3 et 4)

En excluant les DT50 de dissipation négative qui, par définition, sont fausses, il est possible de voir que toutes les DT50 donnant une erreur satisfaisante du modèle ont le même ordre de grandeur que les DT50 des processus pris un à un. Ce constat permet de penser que ces DT50 sont physiquement possibles. Cependant, ce tableau montre qu'il existe une dispersion, plus ou moins grande, des  $k_{diss}$  possibles.

La question se pose donc de la méthode qui donnerait le "bon"  $k_{diss}$ . Ces méthodes font varier la prise en compte des types de périodes. Aucun lien n'a pu être établi entre les conditions météorologiques ou le temps de séjour et le type de période. Il est donc fort possible qu'elles soient également liées aux comportements de

<sup>1</sup> ACLONIFEN ; BENTAZONE ; BOSCALID ; CHLORIDAZONE ; CHLORTOLURON ; IMIDACLOPRIDE ; ISOPROTURON ; MESOSULFURON-METHYL ; PROPYZAMIDE ; QUINMERAC ; ATRAZINE 2-HYDROXY ; ATRAZINE DESETHYL ; ATRAZINE DESETHYL DEISOPROPYL ; THIAMETHOXAM

<sup>2</sup> 24D ; BENOXACOR ; CLOPYRALID ; DIMETACHLORE ; DIMETHENAMIDE ; ETHOFUMESATE ; GLYPHOSATE ; METAMITRON ; METOLACHLOR ; TRIFLUSULFURON-METHYL ; CLOTHIANIDINE ; METCONAZOLE ; PROSULFURON ; TRIBENURON-METHYL

<sup>3</sup> ATRAZINE ; AZOXYSTROBINE ; CYPROCONAZOLE ; EPOXICONAZOLE ; IMAZAMOX ; METAZACHLOR ; NAPROPAMIDE ; NICOSULFURON ; TEBUCONAZOLE ; OXADIXYL

<sup>4</sup> MCPA ; AMPA ; DIFLUFENICAN ; FLUROXYPYR ; MESOTRIONE ; PENDIMETHALINE ; 2,6-DICHLOROBENZAMIDE

<sup>5</sup> PROSULFOCARBE ; SILTHIOFAM

la molécule dans la ZTHA ainsi qu'au mode de prélèvement. En effet, un temps de prélèvement trop court pourrait entraîner des périodes d'abattement total, ne laissant pas à la molécule le temps de sortir de la ZTHA et par extension des périodes de relargage dû à un surplus de molécule en sortie par rapport à l'entrée différée. Au contraire, un temps de prélèvement trop long pourrait provoquer des imprécisions sur les abattements. Cependant, il ne semble pas que ceux-ci soient les plus problématiques étant donné qu'il existe peu de différences d'efficacité de résultat entre les méthodes 1 et 4 ou 2 et 3. Pour mieux observer ce phénomène, la partie suivante s'intéresse au regroupement des périodes afin de construire une chronique de mesure composée uniquement de période de mesures de type normale.

Cette question n'est pas la seule à se poser. Ce tableau montre également la diversité des DT50 possibles (donnant une erreur satisfaisante). De plus, on observe une dispersion différente en fonction de la molécule prise en compte. La clomazone, par exemple, a un intervalle de DT50 fonctionnant de 1,02 à maximum 3,90 exclu. Alors que la bentazone possède une fourchette bien plus large de 4,58 à 13,75 inclus. Afin de mieux observer ce phénomène, dans une partie suivante, des graphiques de l'erreur en fonction du  $k_{diss}$  seront tracés. Il sera alors possible de trouver un  $k_{diss}$  optimal (erreur nulle) ainsi que de trouver un intervalle de  $k_{diss}$  satisfaisant, plus précis. Ces résultats pourront être plus facilement comparés aux propriétés physico-chimiques connues des molécules.

## Méthode par regroupement des périodes

### Principe de la méthode

L'objectif de cette méthode est de pouvoir tester la longueur du temps de prélèvement qui est d'en moyenne 15 jours. Il n'est pas possible de faire les modifications sur le terrain avec si peu d'informations aussi cette méthode propose de regrouper les périodes et d'obtenir une nouvelle chronique sans les périodes de type abattement total ou relargage.

Pour cela, les périodes vont être regroupées via un programme R. Ce dernier, lorsqu'il rencontre une période qui n'est pas dite normale, va regrouper cette période aux suivantes jusqu'à l'obtention d'une période dite normale. Les caractéristiques de la nouvelle période sont obtenues comme-ci :

- Le temps de séjour hydraulique (h) et la température (°C) sont obtenus de la même manière que pour les périodes précédentes. (Respectivement moyenne pondérée et moyenne arithmétique)
- Le flux d'entrée (ou de sortie) est obtenu par sommation car il s'agit de masse d'entrée et de sortie pour chaque période.

Pour plus de précision dans la compréhension l'exemple de la bentazone est donné sur la figure donnée en annexe 3.

### Résultat obtenu pour le $k_{diss}$

Le  $k_{diss}$  est obtenu par régression linéaire comme dans les méthodes précédentes. Toutefois, l'erreur obtenue n'est pas comparable à celles obtenues précédemment car son calcul dépend de la chronique utilisée. Ainsi, même si deux chroniques prennent place sur la même période (2011-2019) si le découpage des périodes n'est pas le même, l'erreur finale sera différente pour le même  $k_{diss}$ . En prenant cela en compte, l'histogramme suivant (figure 6) montre l'efficacité de cette méthode comparée à la méthode 3 précédemment préconisée. Cette méthode par regroupement semble demander plus de périodes. En réalité, tout dépend des types de périodes obtenues dans la chronique brute. Les regroupements vont réduire le nombre de périodes de la chronique. De plus, il arrive que les dernières périodes ne soient pas prises en compte car ne donnant pas une période normale à la fin des regroupements. Cet histogramme montre que la méthode par regroupement est plus efficace pour trouver un  $k_{diss}$  qu'une méthode n'utilisant que la chronique brute.

Cependant, ce qui nous intéresse ici concerne les durées de périodes obtenues (figure 7). Celles-ci sont obtenues connaissant les dates de début et de fin de période pour l'ensemble des périodes de la chronique. Une moyenne donne ensuite le graphique ci-contre. Il montre que, pour la majorité des molécules, la durée moyenne optimale serait de l'ordre de 20 jours même si cette durée est en réalité variable d'une molécule à l'autre. (11 jours pour Imazamox (herb.) et 36 pour le Tribénuron-méthyl (herb.)).

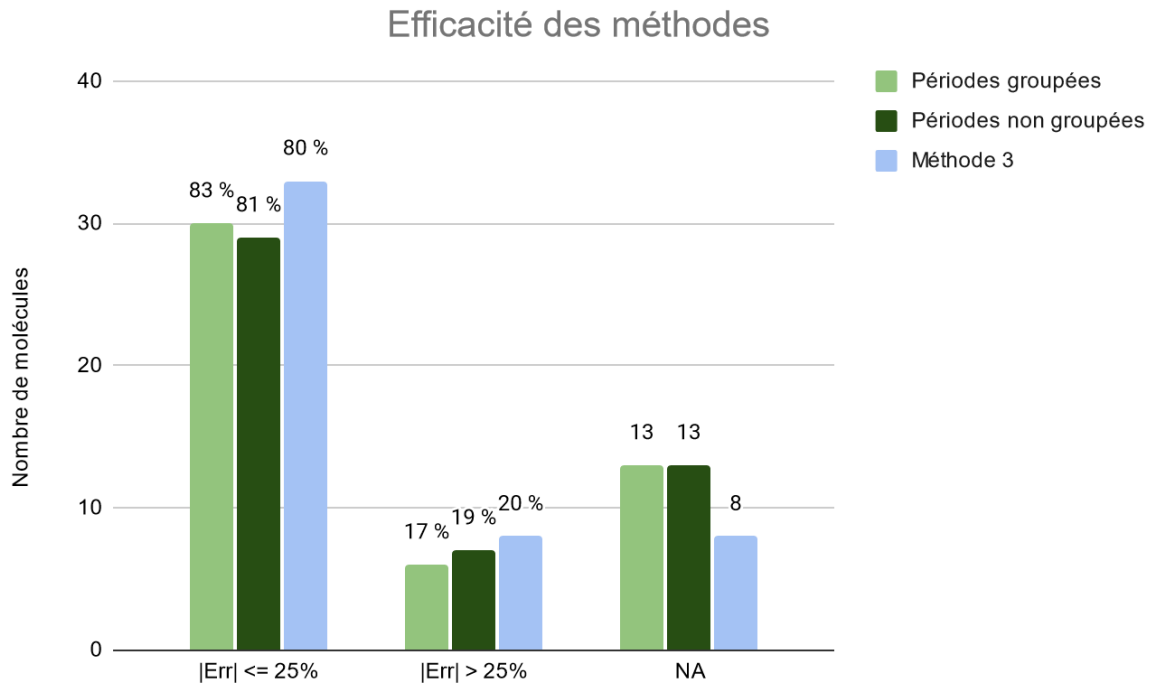


Figure 6 : Histogramme récapitulatif de l'efficacité des méthodes

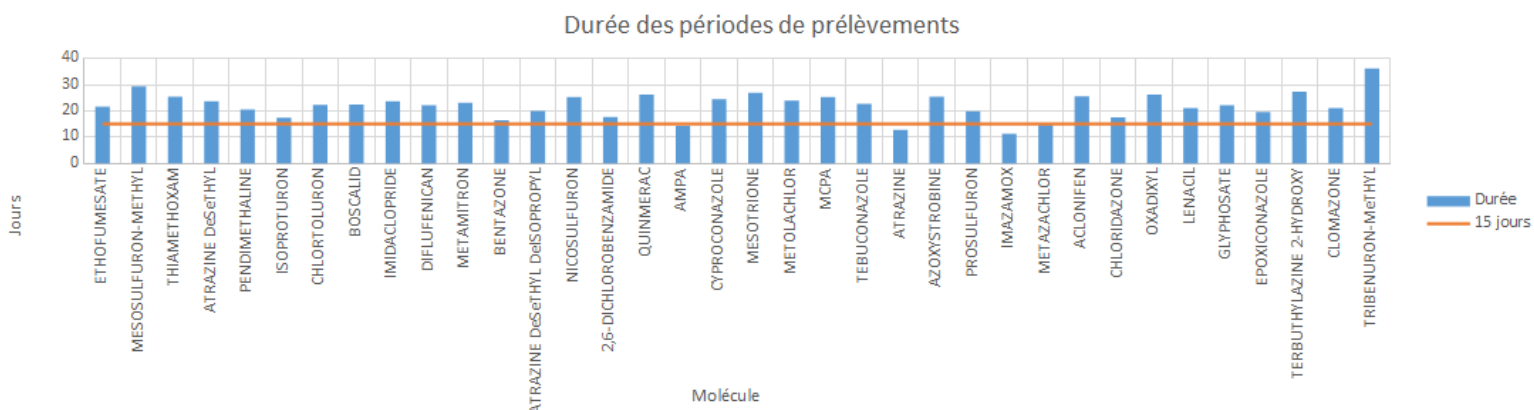


Figure 5 : Durée des périodes de prélèvements par molécule

Il serait intéressant de perfectionner le système de regroupement en prenant mieux en considération les procédés physiques. Par exemple :

- Un abattement total se regroupe avec les périodes suivantes car il s'agirait d'un manque de temps. La molécule n'a pas eu le temps de sortir.
- Un relargage est groupé avec les périodes précédentes car ces molécules sortantes sont entrées dans les chroniques précédentes.

De plus, comparer les durées obtenues avec les propriétés physico-chimiques pourraient permettre de mieux comprendre le phénomène et de réfléchir à une estimation du temps de séjour de la molécule dans la ZTHA dans le but de modifier la durée d'un prélèvement. Une durée moyenne de 20 jours semblerait plus appropriée même si cela signifie également réduire le nombre de périodes exploitables dans l'estimation du  $k_{dis}$ .

## Dispersion du $k_{diss}$

L'ensemble des méthodes précédentes aboutissait à un unique  $k_{diss}$  permettant au modèle d'être plus ou moins proche de la réalité. Sur les 5 méthodes utilisées, la variation de la valeur de la cinétique de dissipation considérée proche de la réalité pouvait être très grande. L'objectif de cette partie est donc d'observer pour chaque molécule l'intervalle des  $k_{diss}$  possible. Une comparaison avec les propriétés physico-chimiques permettra de mettre en évidence si le  $k_{diss}$  est corrélé avec un autre paramètre ou s'il s'agit d'un nouvel axe de description du comportement de la molécule.

Pour réaliser les graphiques suivants (figures 8 et 9), il a été demandé à R de calculer, pour chaque  $k_{diss}$  entre 0 et 1 avec un pas de 0,01, le flux de sortie estimé ainsi que l'erreur associée.

### Clomazone

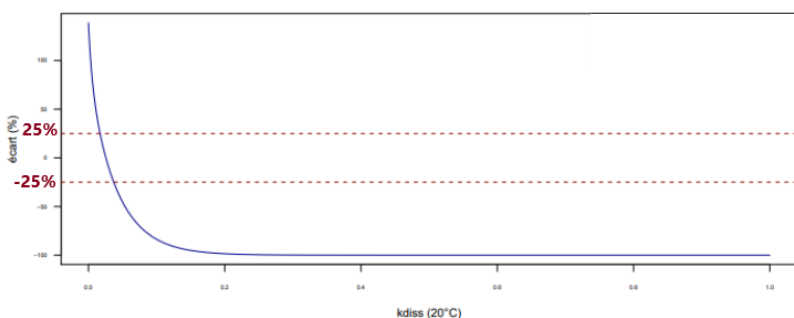


Figure 8 : Erreur en fonction du  $k_{diss}$  pour la molécule de Clomazone

### Imidaclopride

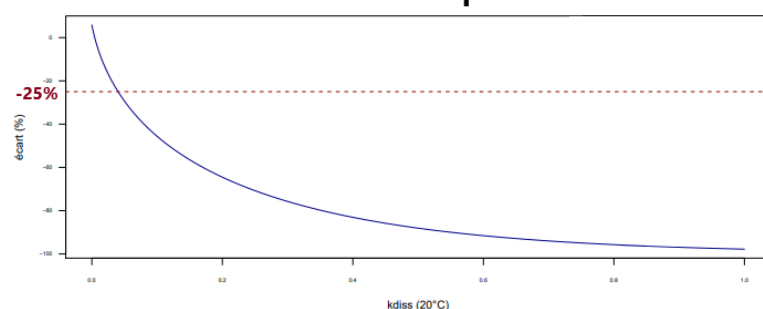


Figure 7 : Erreur en fonction du  $k_{diss}$  pour la molécule d'Imidaclopride

Ceux-ci montrent que le lien entre l'erreur calculée et le  $k_{diss}$  est une exponentielle. Ce résultat peut être mis en évidence par le calcul :

$$Erreur(\%) = \sum M_{in} \exp(-k_{diss} * f(T, TSH)) * 100$$

De plus, la forme de cette exponentielle montre qu'il existe, pour cette chronique de donnée, un ensemble de  $k_{diss}$  correspondant à notre critère d'acceptabilité pour la calibration. Ainsi, la probabilité d'avoir obtenu un  $k_{diss}$  proche de la réalité est augmenté et la comparaison avec les propriétés physico-chimiques a donc plus de chance de montrer une corrélation.

Différents graphiques ont été tracés pour comparer et rechercher une corrélation entre les propriétés physico-chimiques (KOC, log (Kow), pKa, GUS, H, Solubilité) et les résultats obtenus par la méthode ( $k_{diss\_optimal}$  (Err = 0),  $k_{diss\_min}$  (Err = 25 % ou  $k_{diss\_min} = 0$ ),  $k_{diss\_max}$  (Err = -25 %), dispersion du  $k_{diss}$ ). Aucune linéarité n'a pu être mise en évidence et aucun schéma ne semble apparaître. Il est possible qu'il existe un autre lien non mis en évidence par le simple tracer de l'un en fonction de l'autre mais le temps a manqué pour approfondir cette partie. De plus, la chronique de périodes choisies ainsi que la manière dont est calculée l'erreur ont un impact fort sur les courbes obtenues. Il est donc possible qu'une autre période donne un résultat tout à fait différent. Toutefois, les premiers résultats tendent à montrer que la cinétique de dissipation globale de la molécule dans la ZTHA de Rampillon, ne serait pas comparable aux autres propriétés physico-chimiques connues de la molécule.

Par la suite, il serait intéressant de pouvoir comparer les intervalles de  $k_{diss}$  obtenus pour différentes périodes. Afin de voir si ceux-ci se recoupent ou sont au contraire disjoints.

## Conclusion

L'objectif de ce stage était de mettre en évidence l'existence ou non d'une cinétique de dissipation globale sur la ZTHA de Rampillon. Les différentes méthodes utilisées tendent à montrer que ce coefficient existe et qu'il sera possible de mettre en place un modèle de type black box pour simuler le transfert des pesticides dans une ZTHA. Cependant, l'aléa qu'il semble y avoir dans la capacité des méthodes à trouver une solution ne permet pas de

conclure sur la manière dont un  $k_{diss}$  satisfaisant pourrait être trouvé facilement et sans pouvoir comparer les simulations à la réalité. De plus, les résultats du modèle donnent un flux cumulé de sortie régulièrement sous-estimé par rapport à la réalité. Aucune conclusion ne peut être faite sur l'efficacité ponctuelle du modèle étant donné que l'ensemble des résultats ont été obtenues à partir des flux cumulés.

De plus, le critère de satisfaction utilisé et l'erreur calculée dépendent de la durée de la chronique de simulation, ce qui n'est pas très fiable. Ils ont toutefois permis d'obtenir plusieurs pistes à approfondir comme les méthodes utilisant le regroupement des périodes ou la dispersion des  $k_{diss}$ . Ils permettent également d'apprécier l'efficacité du modèle et de conclure qu'un modèle de type black box pour la modélisation du transfert des pesticides dans la ZTHA de Rampillon est possible, d'après la calibration effectuée. En effet, les graphiques suivants (figure 10 et 11) montrent l'évolution des flux de pesticides sortant de la ZTHA en fonction du temps. Les  $k_{diss}$  utilisées sont ceux obtenues par la méthode 3 et les molécules prises en compte dans chacun des graphiques sont répertoriées dans le tableau 4. Dans l'ensemble, le modèle est efficace. De plus, les résultats de la figure 11 concernent 8 molécules et environ 17 % de la masse de pesticides sortantes par période. Par extension, le tableau 4 présente également les molécules pour lesquels le modèle est efficace (ainsi que la méthode 3). Une étape de validation est nécessaire pour pouvoir conclure sur l'efficacité d'un modèle de type black box notamment vis-à-vis du choix du  $k_{diss}$ .

Cumul des flux de pesticides sortant de la ZTHA

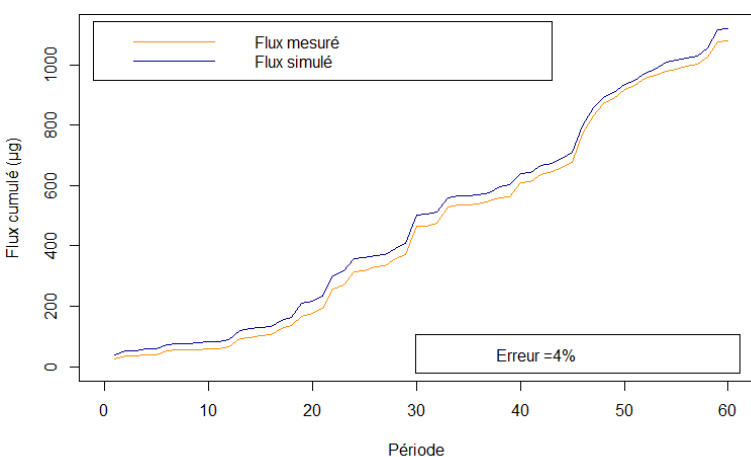


Figure 9 : Cumul des flux de pesticides dont l'erreur est acceptable, sur la ZTHA de Rampillon

Cumul des flux de pesticides sortant de la ZTHA

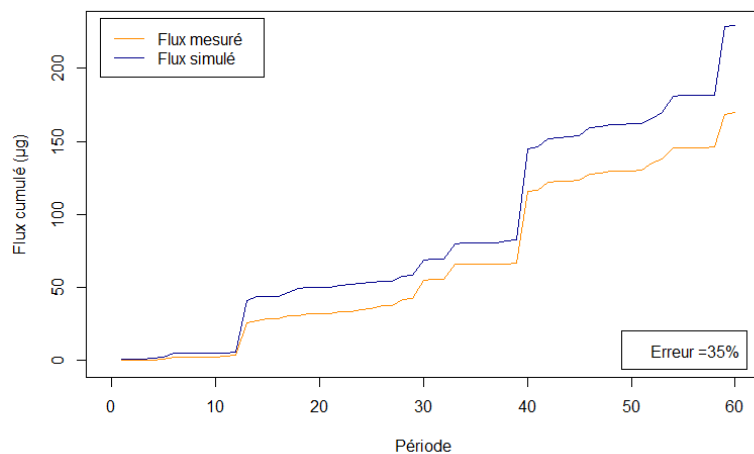


Figure 10 : Cumul des flux de pesticides dont l'erreur est supérieure à 25%, sur la ZTHA de Rampillon

Tableau 4 : Inventaire des molécules prises en compte dans chacun des graphiques (figure 10 et 11)

Molécules avec une erreur inférieure à 25% (fig. 10)	Molécules avec une erreur supérieure à 25% (fig. 11)
2,6-DICHLOROBENZAMIDE ; ACLONIFEN ; AMPA ; ATRAZINE ; ATRAZINE DESETHYL ; ATRAZINE DESETHYL DEISOPROPYL ; AZOXYSTROBINE ; BENTAZONE ; OSCALID ; CHLORIDAZONE ; CHLORTOLURON ; CYPROCONAZOLE ; DIFLUFENICAN ; EPOXICONAZOLE ; IMAZAMOX ; IMIDACLOPRIDE ; ISOPROTURON ; LENACIL ; MCPA ; MESOSULFURON-METHYL ; MESOTRIONE ; METAZACHLOR ; NICOSULFURON ; OXADIXYL ; PENDIMETHALINE ; QUINMERAC ; TEBUCONAZOLE ; THIAMETHOXAM	CLOMAZONE ; ETHOFUMESATE ; GLYPHOSATE ; METAMITRON ; METOLACHLOR ; PROSULFURON ; TERBUTHYLAZINE 2-HYDROXY ; TRIBENURON-METHYL

Enfin, la durée de prélèvement des jarres pour les mesures de concentration, fixé à 15 jours, semble appropriée bien qu'une augmentation pourrait permettre de réduire l'apparition des périodes d'abattement nul.

## Analyse critique

L'un des problèmes majeurs rencontrés pendant ce stage fut l'organisation à la fois en termes de temps qu'en terme de rangement des dossiers.

Mon stage prend la suite de celui d'un autre stagiaire, j'ai donc débuté par la lecture et la compréhension des travaux fait précédemment. Je me suis donc rendu compte que si la manière dont on organise nos dossiers, les titres que l'on donne à nos fichiers et leur organisation nous semble clair, elle peut ne pas l'être pour quelqu'un qui ouvre notre dossier de travail pour la première fois. Ni même pour nous, s'il on vient à reprendre ce dossier quelques mois plus tard, bien qu'il soit sans doute plus facile de replonger et de se souvenir de notre logique. Avec le recul, j'aurai apprécié trouver des documents récapitulatifs avec les résultats principaux et les fichiers qui ont servi à leur réalisation. Ou plus simplement, des noms de dossiers explicites quitte à ce qu'ils soient trop long. J'ai également conscience que de la même manière quelqu'un prendra la suite de mon stage, je vais donc essayer de rendre mon dossier de travail plus compréhensible pour quelqu'un de l'extérieur afin de lui simplifier la tâche et de lui faire gagner du temps.

Ce qui amène la deuxième facette de l'organisation qui m'a manqué : le temps. Mon stage de 3 mois c'était finalement assez bien découper 1 mois d'appropriation dû aux imprévus dans le travail précédent ; 1 mois de calcul, d'essais de méthodes et d'exploitation des données à la fois celles obtenues de 2015 à 2019 mais également celles fournis par le rapport de F. Dewasmès ; et 1 mois d'analyse et de rédaction du rapport. J'ai, cependant sous-estimé le temps de rédaction du rapport et n'est pas pu faire les analyses que j'aurai voulu faire pour la fin de mon rapport et les discussions. Une piste d'amélioration de ce point serait de rédiger au fur et à mesure mais il m'est difficile de rédiger sans savoir comment cette partie s'articulera avec les autres. Une autre piste pourrait être de ressortir de chaque phase de travail les graphiques et les figures qui vont être utilisés lors de la rédaction afin d'éviter d'y revenir.



## Bibliographie

1. Autorité européenne de sécurité des aliments. (2021). *Pesticides*. <https://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/pesticides>
2. Dewasmes, F. D. (2017, septembre). *Mémoire de Stage de Master : Intégration d'un module pesticide dans une approche de modélisation simplifiée des Zones Tampons Humides Artificielles (ZTHA)*.
3. FAOSTAT. (2019). FAOSTAT. <http://www.fao.org/faostat/fr/#data/RP>
4. Française, L., & Juridique, L. B. (2021). *Code de l'environnement (Partie législative) (France) (Février 2021) Non annoté (French Edition)*. Independently published.
5. Imfeld, G., Payraudeau, S., Tournebize, J., Sauvage, S., Macary, F., Chaumont, C., Probst, A., Sánchez-Pérez, J. M., Bahi, A., Chaumet, B., Gilevska, T., Alexandre, H., & Probst, J. L. (2021). The Role of Ponds in Pesticide Dissipation at the Agricultural Catchment Scale : A Critical Review. *Water*, 13(9), 1202. <https://doi.org/10.3390/w13091202>
6. INRAE, *l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement*. (2020, 22 septembre). Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation. <https://agriculture.gouv.fr/inrae-linstitut-national-de-recherche-pour-lagriculture-lalimentation-et-lenvironnement>
7. *L'agriculture française en Europe de 2000 à 2015 - Insee Première - 1704*. (2018). INSEE. <https://www.insee.fr/fr/statistiques/3579442>
8. Opinion of the Scientific Panel on Plant protection products and their residues (PPR) related to the default Q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil. (2006, 1 mars). EFSA. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2006.322>
9. *Présentation du projet Pestipond*. (2019). Pestipond - Un projet ANR. <https://pestipond.cnrs.fr/presentation/>
10. *Réduire l'utilisation des pesticides pour sauver les abeilles | Actualité | Parlement européen*. (2019, 18 décembre). Actualité du Parlement européen. <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/press-room/20191212IPR68921/reduire-l-utilisation-des-pesticides-pour-sauver-les-abeilles>

## Annexes :

Annexe 1 : Tableau des propriétés physico-chimiques de toutes les molécules utilisées dans l'étude (source : PPDB)

Code SANDRE	Molécule	Formule Brute	Type	Solubilité (eau) [mg.L-1]	pKa	H (25°C) [Pa.m3.mol-1]	GUS	DT50 (jours)										log Kow	code SANDRE
								Photo-lyse	Photolyse Stable = 365	λ photo	Hydro-lyse	λ hydro	Eau/Sédi-ment	λ eau/sed	Eau	λ eau	Kow		
1092	PROSULFOCARBE	C14H21NOS	Herb.	13.2	NA	1.52E-02	0.84	stable	365		stable		214.000		0.940		30199.517	4.480	1092
1107	ATRAZINE	C8H14CIN5	Herb.	3.50E+01	1.7	1.50E-04	3.2	2.6	2.6	0.267	86.000	0.008	80.000	0.009	NA	NA	501.000	2.700	1107
1108	ATRAZINE DÉSÉTHYL	C6H10CIN5	Méta.	2700	NA	1.55E-04	3.24	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	32.400	1.511	1108
1113	BENTAZONE	C10H12N2O3S	Herb.	7.11E+03	3.51	7.20E-05	2.89	4	4	0.173	stable	NA	716.000	0.001	80.000	0.009	0.347	-0.460	1113
1133	CHLORIDAZONE	C10H8CIN3O	Herb.	4.22E+02	3.38	5.30E-10	2.78	40	40	0.017	stable	NA	137.000	0.005	NA	NA	15.500	1.190	1133
1136	CHLORTOLURON	C10H13CIN2O	Herb.	7.40E+01	NA	1.44E-05	3.02	0.12	0.12	5.776	stable	NA	352.000	0.002	42.000	0.017	316.000	2.500	1136
1141	24D	C8H6Cl2O3	Herb.	2.43E+04	3.4	4.00E-06	1.69	38	38	0.018	stable	NA	18.200	0.038	7.700	0.090	0.151	-0.821	1141
1169	2,4-DP (DICHLORPROP) TOTAL	C9H8Cl2O3	Herb.	350	3	8.80E-06	2.39	NA	NA	NA	stable	NA	12.000	0.058	NA	NA	195.000	2.290	1169
1176	DINOTERB	C10H12N2O5	Herb.	4.5	NA	1.07	2.38	16	16	0.043	stable	NA	94.000	0.007	NA	NA	81.300	1.910	1176
1184	ETHOFUMESATE	C13H18O5S	Herb.	5.00E+01	NA	3.72E-03	2.57	15.6	15.6	0.044	stable	NA	591.000	0.001	20.000	0.035	501.000	2.700	1184
1208	ISOPROTURON	C12H18N2O	Herb.	7.02E+01	NA	1.46E-05	2.07	48	48	0.014	1560.000	0.000	149.000	0.005	40.000	0.017	316.000	2.500	1208
1212	MCPA	C9H9ClO3	Herb.	2.94E+04	3.73	5.50E-05	2.94	0.05	0.05	13.863	stable	NA	17.000	0.041	13.500	0.051	0.155	-0.810	1212
1215	METAMITRON	C10H10N4O	Herb.	1.77E+03	NA	8.95E-08	2.64	0.02	0.02	34.657	480.000	0.001	11.100	0.062	10.500	0.066	7.080	0.850	1215
1221	METOLACHLOR	C15H22ClNO2	Herb.	5.30E+02	NA	2.40E-03	2.1	stable	365	NA	stable	NA	365.000	0.002	88.000	0.008	2510.000	3.400	1221
1225	METRIBUZINE	C8H14N4O5	Herb.	10700	1.3	2.50E-05	2.96	0.2	0.2	3.466	stable	NA	50.000	0.014	51.000	0.014	56.200	1.750	1225
1234	PENDIMETHALINE	C13H19N3O4	Herb.	3.30E-01	2.8	2.73E-03	-0.32	21	21	0.033	stable	NA	16.000	0.043	4.000	0.173	251000.000	5.400	1234
1253	PROCHLORAZE	C15H16Cl3N3O2	Fong.	26.5	3.8	1.64E-03	1.03	1.5	1.5	0.462	stable	NA	359.000	0.002	2.000	0.347	3160.000	3.500	1253
1257	PROPICONAZOL	C15H17Cl2N3O2	Fong.	1.50E+02	1.09	1.70E-07	1.89	stable	365	NA	53.500	0.013	561.000	0.001	6.000	0.116	5250.000	3.720	1257
1268	TERBUTHYLAZINE	C9H16CIN5	Herb.	6.6	1.9	2.30E-03	2.19	stable	365	NA	stable	NA	70.000	0.010	6.000	0.116	2051000.000	6.312	1268
1359	CYPRODINIL	C14H15N3	Fong.	13	4.44	6.60E-03	1.06	13.5	13.5	0.051	stable	NA	142.000	0.005	12.500	0.055	10000.000	4.000	1359
1406	LENACIL	C13H18N2O2	Herb.	2.90E+00	10.7	1.30E-07	2.18	stable	365	NA	stable	NA	112.000	0.006	91.000	0.008	49.000	1.690	1406
1414	PROPYZAMIDE	C12H11Cl2NO	Herb.	9.00E+00	10.38	7.52E-09	1.34	41	41	0.017	stable	NA	94.000	0.007	21.000	0.033	1860.000	3.270	1414
1480	DICAMBA	C8H6Cl2O3	Herb.	250000	1.87	1.00E-04	1.72	50.3	50.3	0.014	stable	NA	41.000	0.017	40.000	0.017	0.013	-1.879	1480
1503	FLUTRIAFOL	C16H13F2N3O	Fong.	95	2.3	1.27E-06	4.95	11.7	11.7	0.059	stable	NA	stable	NA	36.000	0.019	200.000	2.301	1503
1506	GLYPHOSATE	C3H8NO5P	Herb.	1.05E+04	2.34	2.10E-07	-0.25	69	69	0.010	stable	NA	74.500	0.009	9.900	0.070	63100.000	4.800	1506
1519	NAPROPAMIDE	C17H21NO2	Herb.	7.40E+01	NA	8.10E-05	2.62	1.5	1.5	0.462	stable	NA	316.000	0.002	28.000	0.025	2000.000	3.301	1519
1666	OXADIXYL	C14H18N2O4	Fong.	3400	NA	2.70E-07	4.58	stable	365	NA	stable	NA	21.000	0.033	25.000	0.028	4.470	0.650	1666
1670	METAZACHLOR	C14H16CIN3O	Herb.	4.50E+02	NA	5.90E-05	2.17	stable	365	NA	stable	NA	20.600	0.034	216.000	0.003	309.000	2.490	1670
1678	DIMETHENAMIDE	C12H18ClNO2S	Herb.	1.50E+03	NA	4.80E-04	2.24	13.7	13.7	0.051	stable	NA	28.000	0.025	24.000	0.029	77.600	1.890	1678
1680	CYPROCONAZOLE	C15H18CIN3O	Fong.	9.30E+01	NA	5.00E-05	3.1	40	40	0.017	stable	NA	1000.000	0.001	NA	NA	1230.000	3.090	1680
1686	BROMACILE	C9H13BrN2O2	Herb.	815	9.27	1.50E-05	3.44	stable	365	NA	stable	NA	NA	NA	NA	NA	75.900	1.880	1686
1688	ACLONIFEN	C12H9CIN2O3	Herb.	1.40E+00	-3.15	3.03E-03	0.26	197	197	0.004	stable	NA	14.300	0.048	4.200	0.165	23400.000	4.369	1688
1694	TEBUCONAZOLE	C16H22CIN3O	Fong.	3.60E+01	5	1.00E-05	2.85	stable	365	NA	stable	NA	365.000	0.002	42.600	0.016	5010.000	3.700	1694

1706	METALAXYL	C15H21NO4	Fong.	8400	0	1.60E-05	2.84	stable	365	NA	162.000	0.004	56.000	0.012	56.000	0.012	56.400	1.751	1706
1744	EPOXICONAZOLE	C17H13ClFN3O	Fong.	7.10E+00	NA	1.00E+02	2.28	52	52	0.013	stable	NA	119.800	0.006	65.800	0.011	2000.000	3.301	1744
1765	FLUROXYPYR	C7H5Cl2FN2O3	Herb.	6.50E+03	2.94	1.69E-10	2.42	stable	365	NA	223.000	0.003	34.700	0.020	10.500	0.066	1.100	0.041	1765
1810	CLOPYRALID	C6H3Cl2NO2	Herb.	1.43E+05	2.01	1.80E-11	5.06	271	271	0.003	stable	NA	NA	NA	148.000	0.005	0.002	-2.631	1810
1814	DIFLUFENICAN	C19H11F5N2O2	Herb.	5.00E-02	NA	1.18E-02	1.51	133	133	0.005	stable	NA	175.000	0.004	NA	NA	15800.000	4.199	1814
1830	ATRAZINE DÉSÉTHYL DÉISOPROPYL	C3H4ClN5	Méta.	NA	3.9	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1830
1832	ATRAZINE 2-HYDROXY	C8H15N5O	Méta.	5.9	NA	6.36E-08	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	123.000	2.090	1832
1877	IMIDACLOPRIDE	C9H10ClN5O2	Insect.	6.10E+02	NA	1.70E-10	2.74	0.2	0.2	3.466	stable	NA	129.000	0.005	30.000	0.023	3.720	0.571	1877
1877	IMIDACLOPRIDE	C9H10ClN5O2	Insect.	610	NA	1.70E-10	3.74	0.2	0.2		stable		129.000		30.000		3.715	0.570	1877
1879	METCONAZOLE	C17H22ClN3O	Fong.	30.4	11.38	2.21E-07	2.03	83	83	0.008	stable	NA	465.000	0.001	8.000	0.087	7080.000	3.850	1879
1882	NICOSULFURON	C15H18N6O6S	Herb.	7.50E+03	4.78	1.48E-11	3.25	202	202	0.003	stable	NA	41.500	0.017	65.000	0.011	4.070	0.610	1882
1907	AMPA	CH6NO3P	Méta.	1.47E+06	NA	1.60E-01	0.03	NA	NA	NA	NA	NA	132.000	0.005	5.470	0.127	0.023	-1.631	1907
1940	FLUFENACET	C14H13F4N3O2S	Herb.	51	NA	1.30E-03	2.49	stable	365	NA	stable	NA	81.000	0.009	54.000	0.013	3160.000	3.500	1940
1951	AZOXYSTROBINE	C22H17N3O5	Fong.	6.70E+00	NA	1.10E-07	2.65	8.7	8.7	0.080	stable	NA	205.000	0.003	6.100	0.114	316.000	2.500	1951
1954	TERBUTHYLAZINE 2-HYDROXY (HYDROXYTERBUTHYLAZINE)	C9H17N5O	Méta.	7.19	NA	NA	4.75	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1954
2008	FLURTAMONE	C18H14F3NO2	Herb.	10.7	NA	2.03E-08	2.47	1	1	0.693	stable	NA	82.400	0.008	16.000	0.043	1740.000	3.241	2008
2011	2,6-DICHLOROENZAMIDE	C7H5Cl2NO	Méta.	1830	NA	NA	5.11	stable	365	NA	stable	NA	10000.000	0.000	10000.000	0.000	2.400	0.380	2011
2012	AMIDOSULFURON	C9H15N5O7S2	Herb.	5600	3.58	5.22E-04	2.9	stable	365	NA	stable	NA	50.100	0.014	56.900	0.012	0.028	-1.561	2012
2017	CLOMAZONE	C12H14ClNO2	Herb.	1.10E+03	NA	4.20E-03	3	stable	365	NA	stable	NA	54.000	0.013	NA	NA	347.000	2.540	2017
2064	TRIBENURON-MÉTHYL	C15H17N5O6S	Herb.	2483	4.65	1.00E-08	1.39	stable	365	NA	31.000	0.022	139.000	0.005	86.200	0.008	2.400	0.380	2064
2074	BENOXACOR	C11H11Cl2NO2	Herb.	2.00E+01	NA	7.67E-03	3.33	1	1	0.693	21.000	0.033	NA	NA	NA	NA	490.000	2.690	2074
2076	MESOTRIONE	C14H13NO7S	Herb.	1.50E+03	3.12	5.00E-07	2.69	89	89	0.008	stable	NA	5.200	0.133	5.300	0.131	1.290	0.111	2076
2087	QUINMERAC	C11H8ClNO2	Herb.	1.07E+05	4.31	1.00E-10	2.56	66.1	66.1	0.010	stable	NA	179.400	0.004	88.700	0.008	0.039	-1.410	2087
2534	PROSULFURON	C15H16F3N5O4S	Herb.	4000	3,76	3.00E-04	3.06	242	242	0.003	stable	NA	173.000	0.004	103.000	0.007	31.600	1.500	2534
2546	DIMETACHLORE	C13H18ClNO2	Herb.	2.30E+03	NA	1.70E-04	1.76	stable	365	NA	200.000	0.003	14.100	0.049	10.000	0.069	148.000	2.170	2546
2578	MESOSULFURON-METHYL	C17H21N5O9S2	Herb.	4.83E+02	4.35	3.65E-12	3.34	46	46	0.015	253.000	0.003	48.900	0.014	44.000	0.016	0.331	-0.480	2578
2669	PICOXYSTROBINE	C18H16F3NO4	Fong.	3.1	NA	6.00E-04	1.35	21	21	0.033	24.000	0.029	56.000	0.012	7.500	0.092	3980.000	3.600	2669
2810	FLORASULAM	C12H8F3N5O3S	Herb.	6.36E+03	4.54E+00	4.35E-07	0.72	156	156	0.004	stable	NA	13.300	0.052	18.000	0.039	0.060	-1.220	2810
2986	IMAZAMOX	C15H19N3O4	Herb.	6.26E+05	2.3	4.91E-12	6.76	0.2	0.2	3.466	stable	NA	233.000	0.003	132.000	0.005	229000.000	5.360	2986
2991	TRIFLUSULFURON-METHYL	C17H19F3N6O6S	Herb.	2.60E+02	4.4	1.40E-09	1.82	13.9	13.9	0.050	32.000	0.022	24.000	0.029	30.000	0.023	9.120	0.960	2991
5526	BOSCALID	C18H12Cl2N2O	Fong.	4.60E+00	NA	5.18E-08	2.66	30	30	0.023	stable	NA	NA	NA	NA	NA	912.000	2.960	5526
5609	SILTHIOFAM	C13H21NOSSi	Fong.	0.04	NA	5.40E-01	2.91	16	16	0.043	stable	NA	269.000	0.003	5.000	0.139	5250.000	3.720	5609
6389	CLOTHIANIDINE	C6H8ClN5O2S	Insect.	340	11.1	2.90E-11	3.74	0.1	0.1	6.931	stable	NA	564.000	0.001	40.300	0.017	8.040	0.905	6389
6390	THIAMETHOXAM	C8H10ClN5O3S	Insect.	4100	NA	4.70E-10	3.58	2.7	2.7	0.257	stable	NA	40.000	0.017	30.600	0.023	0.741	-0.130	6390

## Annexe 2 : Tableau récapitulatif des $k_{diss}$ et des erreurs par méthodes et par molécules

Nom	Nombre de			Méthode 1		Méthode 2		Méthode 3		Méthode 4		Méthode par groupement de période				Méthode par pondération				
	mesure	relargage	abattement nul	kdiss	Erreur	kdiss	Erreur	kdiss	Erreur	kdiss	Erreur	kdiss	Erreur (Période non groupée)	Erreur (Période groupée)	Durée moyenne des périodes	kdiss	Erreur	a	b	c
2,4-DP	2	1	0	#N/A	#N/A	0.0279	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00240676	1	0	1	0
2,6-DICHLOROBENZAMIDE	11	1	2	0.09	30	0.0087	2	0.0087	2	0.0414	15	0.0031	9	11	18	7.91E-06	14	1	0	0
24D	5	2	3	0.0864	91	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.0625	84	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.0037508	-18	0	0	1
ACLONIFEN	11	1	4	0.0518	15	0.0225	19	0.0206	21	0.0446	8	0.0211	21	14	26	0.00687646	44	0	0	1
AMIDOSULFURON	1	0	0	#N/A	#N/A	0.0013	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00057647	13	0	1	0
AMPA	57	18	6	0.0352	37	0.008	8	0.0038	1	0.0145	18	0.0105	13	-71	14	0.00527992	-3	0	0	1
ATRAZINE	15	1	5	0.0654	59	0.0012	21	0.001	21	0.0306	32	0.0188	16	-17	13	0.00036101	23	0	1	0
ATRAZINE 2-HYDROXY	34	21	0	0.0013	7	0.0013	7	-0.0018	2	-0.0018	2	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0	-5	0	0	1
ATRAZINE DeSeTHYL	58	14	0	0.0019	1	0.0019	1	0.0013	2	0.0013	2	0.0023	1	-3	24	0	5	0	0	1
ATRAZINE DeSeTHYL DeISOPROPYL	33	13	2	0.0131	19	0.003	6	0.0007	3	0.0055	10	0.0028	6	1	20	0	-1	0	0	1
AZOXYSTROBINE	10	1	3	0.0377	55	0.0065	3	0.0063	4	0.0393	57	0.0031	16	-21	26	0.00473461	9	0	0	1
BENOXACOR	3	0	2	0.0248	86	0.0055	#N/A	#N/A	#N/A	0.0302	89	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00137529	130	1	0	0
BENTAZONE	57	17	1	0.0063	13	0.0034	5	0.0021	1	0.0034	5	0.0036	6	-4	16	0.00036101	5	0	0	1
BOSCALID	29	10	3	0.0158	17	0.003	4	0.0025	5	0.0135	14	0.0034	3	1	23	7.91E-06	11	1	0	0
BROMACILE	4	3	1	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	7.91E-06	-47	1	0	0
BROMOXYNIL	4	2	1	#N/A	#N/A	0.0032	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00222163	-48	0	0	1
CHLORIDAZONE	59	37	0	0.0052	21	0.0052	21	-0.0021	3	-0.0021	3	0.0062	23	5	18	0.00021081	-7	0	1	0
CHLORTOLURON	21	8	3	0.0433	24	0.007	3	0.0063	2	0.0182	10	0.0073	3	3	22	0.00068765	3	0	0	1
CLOMAZONE	6	0	1	0.0284	7	0.0074	69	0.0074	69	0.0172	25	0.0114	48	52	21	0.00053484	131	0	1	0
CLOPYRALID	10	7	1	0.0104	64	0.0022	#N/A	-0.0016	30	0.0032	48	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00019514	-38	0	0	1
CLOTHIANIDINE	5	0	3	0.0618	51	0.0099	#N/A	#N/A	#N/A	0.0568	46	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00071665	57	0	0	1
CYPROCONAZOLE	31	16	5	0.0389	39	0.0038	13	-0.0014	4	0.0168	26	0.0042	13	7	24	2.89E-05	-7	0	1	0
CYPRODINIL	1	0	0	#N/A	#N/A	0.0518	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.01893609	50	0.53	0.141	0.329
DICAMBA	2	0	1	#N/A	#N/A	0.0015	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00072203	31	0	0	1
DIFLUFENICAN	31	9	7	0.083	34	0.0051	2	0.0024	4	0.0353	16	0.0156	5	18	22	0.00016504	6	0	1	0
DIMETACHLORE	5	0	3	0.0762	71	0.0045	#N/A	#N/A	#N/A	0.0576	51	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00288811	209	0	0	1
DIMETHENAMIDE	4	1	2	0.0707	86	0.0085	#N/A	#N/A	#N/A	0.0471	75	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00120338	28	0	0	1
DINOTERB	2	1	1	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00030725	52	0	1	0
EPOXICONAZOLE	12	0	6	0.0615	56	0.0112	21	0.0112	21	0.0508	48	0.007	38	19	20	0.00043892	78	0	0	1
ETHOFUMESATE	17	9	0	0.0029	31	0.0029	31	-0.0018	29	-0.0018	29	0.0001	0	0	22	0.00144406	-17	0	0	1
FLORASULAM	2	1	0	#N/A	#N/A	0.0085	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00217151	-1	0	1	0
FLUFENACET	2	1	0	#N/A	#N/A	0.0425	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00053484	61	0	0	1
FLUROXYPPYR	12	7	1	0.0256	35	0.0029	1	-0.0011	11	0.0103	16	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00275058	-1	0	0	1
FLURTAMONE	2	0	0	#N/A	#N/A	0.0147	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00180507	19	0	0	1

Nom	Nombre de			Méthode 1		Méthode 2		Méthode 3		Méthode 4		Méthode par groupement de période				Méthode par pondération				
	mesure	relargage	abattement nul	kdiss	Erreur	kdiss	Erreur	kdiss	Er-reur	kdiss	Er-reur	kdiss	Erreur (Période non grou-pée)	Erreur (Période grou-pée)	Durée moyenne des pé-riodes	kdiss	Erreur	a	b	c
FLUTRIAFOL	4	2	2	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.0080225	-21	0	0	1
GLYPHOSATE	30	3	15	0.0778	54	0.0085	44	0.0081	46	0.049	31	0.011	35	18	22	0.00291729	71	0	0	1
IMAZAMOX	26	8	5	0.0306	45	0.0055	18	0.0038	15	0.0149	30	0.0052	17	2	11	0.0002188	-8	0	0	1
IMIDACLOPRIDE	39	10	5	0.0294	19	0.0081	4	0.0077	4	0.0194	13	0.0078	4	-10	24	0.0009627	4	0	0	1
ISOPROTURON	11	5	0	0.0195	2	0.0195	2	0.0048	24	0.0048	24	0.0198	2	20	17	0.00072203	31	0	0	1
LENACIL	37	13	2	0.0188	49	0.0074	27	0.0057	21	0.0102	35	0.0101	35	-20	21	0.00031738	11	0	0	1
MCPA	12	3	2	0.0431	45	0.0037	15	0.001	24	0.0162	13	0.0038	15	17	25	0.00213934	20	0	0	1
MESOSULFURON-METHYL	7	2	0	0.0019	0		0	0.0012	1	0.0012	1	0.0016	0	4	29	0.00065639	2	0	0	1
MESOTRIONE	13	1	2	0.0171	39	0.0026	16	0.0024	18	0.0112	25	0.003	13	6	27	0.00186154	22	0.66	0.034	0.306
METALAXYL	2	1	0	#N/A	#N/A	0.0053	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00051574	16	0	0	1
METAMITRON	14	0	4	0.0389	47	0.0111	33	0.0111	33	0.0256	21	0.0167	6	-12	23	0.00275058	108	0	0	1
METAZACHLOR	11	1	4	0.0644	79	0.0047	24	0.0044	25	0.043	64	0.0057	19	25	15	0.001402	40	0	1	0
METCONAZOLE	3	0	2	0.0791	83	0.0032	#N/A	#N/A	#N/A	0.0975	89	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00361014	100	0	0	1
METOLACHLOR	44	11	3	0.0188	30	0.0086	11	0.0038	61	0.0068	25	0.0081	14	4	24	0.0003282	128	0	0	1
METRIBUZINE	2	1	1	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00057762	-95	0	1	0
NAPROPAMIDE	5	0	2	0.0756	66	0.0146	1	0.0146	1	0.0558	52	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00103147	30	0	0	1
NICOSULFURON	10	2	2	0.0278	66	0.0067	24	0.0036	6	0.0165	52	0.0039	8	-40	25	0.00069593	19	0	1	0
OXADIXYL	26	13	3	0.0677	64	0.0051	22	0.0003	15	0.0155	34	0.0141	32	-10	26	0.00137529	-17	0	1	0
PENDIMETHALINE	11	3	5	0.075	40	0.0446	16	0.0217	10	0.054	24	0.0291	1	-16	21	0.00722028	31	0	0	1
PICOXYSTROBINE	1	0	0	#N/A	#N/A	0	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00385082	-9	0	0	1
PROCHLORAZE	1	0	0	#N/A	#N/A	0.0218	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.01444057	19	0	0	1
PROPICONAZOL	2	0	0	#N/A	#N/A	0.0049	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.0020012	31	0.56	0.088	0.352
PROPYZAMIDE	19	14	0	0.0066	3	0.0066	3	-0.0076	9	-0.0076	9	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00137529	1	0	0	1
PROSULFOCARBE	7	6	0	#N/A	#N/A	0.0275	#N/A	-0.0299	12	-0.0299	12	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	7.91E-06	-10	1	0	0
PROSULFURON	5	1	2	0.047	75	0.0049	#N/A	#N/A	#N/A	0.0401	70	0.0025	16	12	20	0.0002804	41	0	0	1
QUINMERAC	27	11	0	0.0033	5	0.0033	5	0.0006	13	0.0006	13	0.0009	11	7	26	0.00032561	16	0	0	1
SILTHIOFAM	3	1	0	#N/A	#N/A	0.0126	#N/A	0.0121	5	0.0121	5	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00468025	4	0.19	0	0.81
TEBUCONAZOLE	13	2	2	0.02	45	0.0079	20	0.0078	20	0.0179	42	0.0066	16	-54	23	0.00067796	11	0	0	1
TERBUTHYLAZINE	2	0	0	#N/A	#N/A	0.0044	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00354079	20	0.1	0.18	0.72
TERBUTHYLAZINE 2-HYDROXY	8	1	3	0.0289	11	0.0064	57	0.0047	62	0.0116	43	0.0097	47	51	27	0	81	0	0	1
THIAMETHOXAM	6	0	0	0.0064	1	0.0064	1	0.0064	1	0.0064	1	0.0064	1	1	25	0.00094383	68	0	0	1
TRIBENURON-MeTHYL	3	0	0	0.0604	50	0.0604	50	0.0604	50	0.0604	50	0.0603	50	-50	36	0.00093165	18	1	0	0
TRIFLUSULFURON-METHYL	3	0	2	0.037	87	0.0011	#N/A	#N/A	#N/A	0.0267	81	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	0.00090254	50	1	0	0

NB : Les  $k_{diss}$  sont en  $h^{-1}$  et les erreurs en pourcentage

Annexe 3 : Schéma explicatif du groupement des périodes : exemple de la Bentazone

