

Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique

C. Margoum

▶ **To cite this version:**

C. Margoum. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Sciences de l'environnement. Doctorat Environnement et Santé, université Joseph Fourier Grenoble I, 2003. Français. NNT : . tel-02583246

HAL Id: tel-02583246
https://hal.inrae.fr/tel-02583246

Submitted on 14 May 2020

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.

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

Ecole Doctorale Ingénierie pour la Santé, la Cognition, l'Environnement (EDISCE)

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur
de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I
Spécialité : Environnement et Santé

par

Christelle GARON-BOUCHER / MARGOUM

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DEVENIR DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES LORS D'ECOULEMENTS DANS LES FOSSES : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET HYDRODYNAMIQUE

Soutenue le 10 décembre 2003, devant le jury composé de :

Michel TISSUT, Université Joseph Fourier Grenoble	Directeur de thèse
Chantal GASCUEL-ODOUX, INRA Rennes	Rapporteur
Michel SCHIAVON, ENSAIA Nancy	Rapporteur
Véronique GOUY, Cemagref Lyon	Examinateur
Christian GUYOT, Bayer Crop Science Lyon	Examinateur
Richard WILLIAMS, Centre for Ecology and Hydrology Wallingford (R.U.)	Examinateur

Thèse préparée au Cemagref de Lyon, Unité de Recherche Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions

AVANT PROPOS

Cette thèse est l'aboutissement de cinq années de recherches au sein de l'équipe Pollutions Diffuses du Cemagref de Lyon ; années que j'ai partagées avec une activité analytique au laboratoire des Micropolluants de ce même Institut de Recherche.

L'occasion qui m'est ici donnée de remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont fait confiance dans ce parcours quelque peu atypique, qui ont apporté leur collaboration ou leur contribution au bon déroulement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma sympathie à Véronique GOUY, Jean-Joël GRIL et Claude SOUILLER du Cemagref qui sont à l'initiative de ce projet, soutenu financièrement par Arvalis (ex-ITCF), Rhône-Poulenc Agrochimie puis Aventis puis Bayer Crop Science, les Ministères en charge de l'Agriculture et de l'Environnement, l'Union Européenne (programme bilatéral ALLIANCE), le Cemagref et l'INRA (Projet AQUAE).

Je remercie vivement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail.

Merci à M. Michel TISSUT, Professeur Emérite à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, pour avoir dirigé ma thèse, la dernière d'un longue série (avant une retraite bien méritée).

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Mme Chantal GASCUEL-ODOUX, Directeur de Recherche à l'INRA de Rennes, et M. Michel SCHIAVON, Professeur à l'ENSAIA de Nancy en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Toute ma reconnaissance va aussi à M. Christian GUYOT, Expert Environnement à Bayer Crop Science Lyon et à M. Richard WILLIAMS, responsable de l'Unité « processus hydrologiques et physicochimiques » du CEH de Wallingford, pour l'intérêt qu'ils ont porté au travail et pour leur participation active au jury.

Bien évidemment, je ne saurais oublier Véronique GOUY qui a remarquablement et activement encadré mon travail. Ses nombreux conseils, sa disponibilité permanente au cours de ces années, ses compétences scientifiques et ses qualités humaines ont largement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Au cours de mes travaux, j'ai eu l'opportunité de rencontrer de nombreux scientifiques issus de disciplines bien différentes de la chimie, néanmoins complémentaires et indispensables lorsque l'on s'intéresse à l'Environnement.

Ce travail a été encadré et enrichi par diverses réunions auxquelles ont participé Mmes Nadia CARLUER, Véonique GOUY, MM. Jean-Joël GRIL, Christian GUYOT, Benoît REAL, Michel SCHIAVON, Michel TISSUT et Marc VOLTZ. Merci à tous, car grâce à votre expérience du terrain ou du laboratoire, nos échanges ont toujours été fructueux et bénéfiques !

Un grand merci aussi à tous ceux qui ont pris un peu de leur temps pour m'exposer les principes de base de disciplines qui m'étaient inconnues comme l'hydrologie ou l'hydraulique. Je pense en particulier à Nadia CARLUER, Jean-Guillaume LACAS, José RIBOT-BRUNO, Bernard CHASTAN.

Les nombreuses expérimentations de terrain et de laboratoire ont été réalisées en partenariat avec divers organismes. La ferme expérimentale d'Arvalis à La Jaillière a été le support des simulations d'écoulement dans les fossés naturels. J'ai fortement apprécié la disponibilité et l'aide des personnes travaillant sur ce site, et en particulier Alain DUTERTRE et les stagiaires qui ont ponctuellement participé aux expérimentations. Les essais d'adsorption avec molécules phytosanitaires radiomarquées ont été réalisées au CEH de Walllingford, où j'ai travaillé quelques semaines. Merci à tous ceux qui m'ont accueillie et encadrée : Richard WILLIAMS, Andrew JOHNSON, Jenny SMITH, Monika JURGENS, Christel PRUDHOMME…

Et bien évidemment, je n'aurais pu aboutir à de tels résultats sans la précieuse aide technique de nombreuses personnes permanentes ou de passage au Cemagref. Je tiens tout particulièrement à remercier Jérôme TOCCANIER, Franck LIAUDET, Guillaume DRAMAIS, Baptiste BARRERE et Rachel BARRIER pour leurs compétences et leur enthousiasme lors des sorties terrain, ou pour leur imagination et leur savoir-faire pour la construction et de la mise en œuvre du canal expérimental. Antoine MAURY, Sébastien BLANC, Carine MALESSARD et Nelly GRELLIER ont passé quelques mois à mes côtés pour réaliser des expériences au laboratoire ou sur le canal, et ont ainsi contribué à l'avancement de ce travail dans les meilleures conditions. Merci à tous pour votre aide et votre bonne humeur...

Durant toutes ces années, et plus particulièrement dans l'étape ultime de rédaction, j'ai un peu délaissé le travail d'analyses au laboratoire : j'espère que mes collègues Brigitte LAILLET et Cécile MIEGE ne m'en tiendront pas rigueur… Merci pour votre soutien et votre compréhension.

Enfin, tous mes remerciements vont à ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide. Je pense bien évidemment à tous les collègues du Cemagref, et plus particulièrement à tous ceux qui se sont montré disponibles jusqu'au dernier moment pour les démarches administratives (souvent bien ingrates), les derniers préparatifs de la soutenance et du pot – à ce sujet, un grand merci à Chantal JOUBERT et Hervé PELLA.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans y associer mes proches : mes parents qui m'ont toujours incitée à aller plus loin ; ma famille, et plus particulièrement Pierre-Yves qui, avec le soutien de Karine, a réussi à être Docteur quelques heures avant moi (!) ; et enfin Mohammed qui m'a montré la voie, puis continuellement encouragée et réconfortée pendant les mois de gestation de cette thèse.

Encore Merci…

RESUME

L'intensification de l'agriculture a engendré, dès la fin de la deuxième guerre mondiale, une utilisation croissante des fertilisants et des produits phytosanitaires, dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération des parasites et des espèces concurrentes. L'usage de tels composés peut entraîner, dans certaines conditions, une pollution diffuse des hydrosystèmes, par ruissellement des produits épandus sur les cultures, par écoulement des eaux de drainage ou par infiltration dans le cas des eaux souterraines.

Le développement de recherches sur les connexions parcelle - cours d'eau doit permettre de mieux comprendre le transfert et la dissipation des polluants dans le milieu naturel, pour *in fine* limiter ce type de pollutions. En particulier, les fossés, structures relativement fréquentes dans les territoires cultivés, peuvent jouer un rôle prépondérant dans le transfert ou la dissipation des produits avant qu'ils n'atteignent le cours d'eau. Les connaissances actuelles sont cependant insuffisantes pour cerner l'influence de ces systèmes.

L'objectif général de la thèse est l'étude du comportement de trois matières actives aux caractéristiques physico-chimiques différentes (Diflufénicanil, Diuron et isoproturon) lors d'écoulements dans les fossés. Trois niveaux d'investigations complémentaires sont exposés dans ce travail pour étudier conjointement l'influence de caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques sur la rétention des produits : des simulations d'écoulements en milieu naturel, la caractérisation au laboratoire de l'adsorption sur des substrats de référence présents dans les fonds de fossés (sédiments, feuilles mortes) et la réalisation d'expérimentations mieux contrôlées dans un canal expérimental mis en œuvre dans cette étude.

Les expérimentations menées en conditions naturelles dans divers fossés d'assainissement agricole de l'Ouest de la France ont permis d'acquérir des données de référence sur le fonctionnement hydraulique et physico-chimique des systèmes naturels étudiés et d'aboutir à des ordres de grandeur des taux de rétention des trois produits phytosanitaires. Deux paramètres principaux, le temps de transfert et la surface de contact, ont une influence majeure sur la rétention des polluants lors de leur transfert dans les fossés. Par ailleurs, ces expériences ont mis en exergue la complexité des processus et l'hétérogénéité du milieu étudié (géométrie et type d'occupation du fond de fossé) et la difficulté de maîtriser les paramètres hydrodynamiques de l'écoulement.

Grâce aux études en conditions standardisées de laboratoire, nous avons mis en évidence l'influence de certains paramètres liés aux produits, aux substrats ou aux conditions environnantes sur les différentes composantes de l'adsorption (cinétiques et isothermes) des produits phytosanitaires étudiés. Pour tous les composés, les capacités d'adsorption des feuilles mortes sont nettement plus élevées que celles du sédiment. De plus, les coefficients d'adsorption estimés avec les produits sous forme de matières actives pures sont supérieurs aux spécialités commerciales. La vitesse d'agitation influence particulièrement la cinétique de fixation, mais n'induit

pas de différence significative sur les capacités d'adsorption à l'équilibre. Enfin, sur les deux substrats étudiés, nous avons montré que l'adsorption du Diflufénicanil est plus rapide et plus importante que pour les autres composés, ce qui s'explique par les propriétés physico-chimiques de la molécule et notamment son caractère plus hydrophobe.

Suite à ces deux types d'expérimentations, l'emploi d'un maillon intermédiaire est apparu indispensable pour lier et contrôler les aspects physico-chimiques et hydrodynamiques des processus impliqués. La conception et les mises au point du canal expérimental sont d'abord exposées. Les essais réalisés avec un traceur ionique de l'eau ont permis de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement, telles que la vitesse de transfert, l'influence du substrat sur la dispersion du pic de polluant et le temps de transfert. L'injection en continu de solution de produits phytosanitaires confirme les comportements des matières actives observés sur le terrain et au laboratoire. En particulier, nous avons noté que les taux de rétention sont liés au temps de contact pour le Diflufénicanil, sont fonction du volume écoulé dans le cas du Diuron et, pour l'Isoproturon qui s'adsorbe nettement moins, ne peuvent pas être facilement corrélés aux caractéristiques hydrodynamiques testées. D'autre part, nous avons constaté que le système d'agitation douce mis en place pour évaluer les cinétiques d'adsorption au laboratoire permet de s'approcher ce celles observées lors d'un écoulement dans le canal.

Ce travail permet de mettre en relation les résultats acquis aux différentes échelles d'études, d'en identifier les intérêts et les limites vis-à-vis de l'objectif fixé, de dégager des facteurs hydrodynamiques et physico-chimiques impliqués dans la rétention des composés lors de leur transfert dans les fossés, et d'élaborer en parallèle un indicateur de rétention pour approcher les capacités maximales de rétention théorique d'une portion de fossé, en s'appuyant sur des observations de terrain et sur des mesures d'adsorption obtenues au laboratoire.

ABSTRACT

The intensification of agriculture leads to nonpoint source contamination of surface and groundwaters by pesticides. In order to limit this kind of pollution, many research programs have been developed to study and explain the different ways of transfer of such pollutants from agricultural fields to the main river network. Farm ditches constitute an important part of the surface water drainage network. The amount of pesticide passing through ditches may be modified by a number of physical, chemical or biological processes such as sorption, volatilisation, degradation. These processes may play an important role in reducing the loads of pesticides reaching rivers, which is not yet well known.

The main objective of this research is to assess the behaviour of three herbicides with different physicochemical properties (Diflufenican, Diuron and Isoproturon) as they move through ditch systems. Three investigation levels are exposed in order to study the influence of both physicochemical and hydrodynamic conditions on pesticide retention.

First, experiments have been made in the West of France in natural ditches to get a better understanding of the hydrochemical processes and reference data concerning herbicide dissipation in such environment. These field experimentations proved that the surface and time of contact between pollutants and substratum were likely to play a major role in pesticide retention. However they also pointed out the difficulty in controlling hydrodynamic parameters.

By the means of laboratory standardised measurements, we evaluated the influence of compound properties, substratum nature or environmental conditions on pesticide sorption. Batch experiments were used to determine sorption isotherms and Kd values for the three herbicides on bed-sediment and leaves in decay that can be found in agricultural ditches. Results revealed that sorption was more important on dead leaves than on sediment, which could be related to the organic matter content. We also noticed that hydrophobic organic compounds were less sorbed when formulated, and that experiment shaking speed particularly influenced kinetics but had no significant effect on equilibrium sorption capacities.

Then, we investigated a third study scale to associate and control hydrophysical and chemical processes. An experimental channel was built and employed for trials. Pesticide constant injections were performed and the pollutant transfer was monitored along the channel. The results confirmed the behaviour of pollutants previously

highlighted at field or laboratory scales. Findings revealed that the contact time was a major parameter influencing retention rate especially for Diflufenican. In addition, we noticed that gentle shaking used for laboratory experiments permitted us to approach the kinetics observed when pesticides moved through the channel.

In conclusion, this work allowed the comparison of the results obtained at the different investigation levels but also highlighted the relevance and limits of each scale towards the initial objectives. Finally, we managed to determine some hydrological and physicochemical factors that are implied in the retention of agrochemicals as they move through ditch systems. We have also developed an indicator, based on field investigations and laboratory measures, so as to approximate to the theoretical retention capacity of ditches according to substratum nature.

GLOSSAIRE

Acides Humiques : acides organiques de fort poids moléculaire qui se forment dans les sols au cours du processus d'humification

ACTA : Association de Coordination Technique Agricole

AFNOR : Association Française de Normalisation

BV : Bassin Versant

BVRE : Bassin Versant de Recherche et d'Expérimentation

C_e : concentration dans l'eau

CEC : Capacité d'Echange Cationique

CL 50 : concentration du toxique qui provoque la mortalité de 50 % des individus dans un lot d'une espèce aquatique

CORPEN : Comité d'ORientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'ENvironnement

CPG/ECD : Chromatographie en Phase Gazeuse avec Détecteur à Capture d'Electrons

C_s : concentration dans la phase solide

DBO_5 : Demande Biochimique en Oxygène à 5 jours ; exprime l'oxydation de la matière organique d'une eau par les micro-organismes du milieu

DCO : Demande Chimique en Oxygène ; représente l'oxydation de la matière organique par un oxydant chimique puissant (dichromate de potassium)

DL 50 : dose d'un toxique qui cause 50 % de mortalité dans une population exposée au bout d'un temps donné

DT 50 : demi-vie, soit le temps nécessaire à la dissipation de 50 % du produit appliqué

DFF : Diflufénicanil

DIU : Diuron

Ecosystème : concept qui inclut 2 composantes, une « physique », le biotope (habitat, environnement physique) et une « biologique », la biocénose (ensemble des espèces vivant dans le biotope considéré)

Herbicide de contact : produit agissant directement au niveau de son point d'impact sur la plante, et qui n'est donc efficace que sur la flore présente, et de préférence sur les plantes jeunes

Herbicide systémique : produit devant être véhiculé dans la plante pour pouvoir agir. Le transfert peut se faire par la sève brute, des racines vers les feuilles (Atrazine, Diuron, Isoproturon), par la sève élaborée (cas des hormones) ou à la fois avec la sève brute et élaborée (sulfonylurées, glyphosate)

HPLC/DAD : Chromatographie Liquide Haute Performance avec détecteur à barrettes de diodes (*Diode Array Detector*)

Humus : mélange complexe de composés organiques provenant de la dégradation microbiologique de la matière organique morte

IFEN : Institut Fançais de l'Environnement

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

IPU : Isoproturon

IR : Infrarouge

K_a ou K_b : constante de dissociation de l'acide ou de la base dans l'eau

K_B : facteur de bioconcentration

Kd : coefficient de distribution solide/eau ou coefficient d'adsorption

K_f : coefficient de Freundlich

Koc : coefficient d'adsorption relatif au taux de carbone organique

Kom : coefficient d'adsorption relatif au taux de matière organique

Kow : coefficient de partage n-octanol/eau ; reflète le caractère hydrophobe de la molécule

MES : Matières En Suspension

MO : Matière Organique

NOEC : *Non Observable Effect Concentration*. Concentration maximale sans effet, atteinte par un polluant dans l'environnement

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

Persistance : capacité d'une substance, liée à sa stabilité chimique, qui lui permet de demeurer non dégradée à l'intérieur d'un biotope terrestre ou aquatique pendant une durée considérable pouvant largement excéder la décennie voire le siècle

Rémanence : terme utilisé en agronomie pour désigner l'aptitude d'une formulation pesticide à demeurer dans une culture, en particulier à la surface de la végétation après un traitement pesticide

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SIRIS : Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores

Suspension concentrée (concentré fluidifiable) : suspension stable de substance(s) active(s) dans un liquide, qui peut contenir d'autre(s) substance(s) active(s) dissoute(s), pour emploi après dilution dans l'eau

USEPA : United States Environmental Protection Agency

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS I

RESUME III

ABSTRACT V

GLOSSAIRE VII

TABLE DES MATIERES 1

LISTE DES FIGURES 7

LISTE DES TABLEAUX 10

INTRODUCTION 12

CHAPITRE A - Etat de l'art sur les propriétés des produits phytosanitaires et leurs modes de transfert 16

A.I - Produits phytosanitaires : caractéristiques générales 18

A.I.1. Définition et mode d'action 18

A.I.1.1. Classification 18

A.I.1.2. Production et consommation 20

A.I.1.3. Utilisation et modes d'action 21

A.I.1.4. Toxicité 23

A.I.2. Comportement et transfert des phytosanitaires dans l'environnement 25

A.I.2.1. Phénomènes de distribution entre les différents compartiments 27

A.I.2.2. Phénomènes de transferts 27

A.I.2.3. Transformation de la matière active 30

A.II – Interactions des produits phytosanitaires avec diverses matrices, dont la matière organique 33

A.II.1. Mécanismes d'adsorption 33

A.II.1.1. Généralités sur l'adsorption 33

A.II.1.2. Mécanismes d'adsorption 36

A.II.2. Facteurs influençant la rétention 38

A.II.2.1. Influence du pH 38

A.II.2.2. Influence de la capacité d'échange cationique (CEC) 39

A.II.2.3. Influence de la granulométrie du sol 40

A.II.2.4. Influence des caractéristiques de la molécule 41

A.II.2.5. Influence de la nature de la matière organique 41

A.III – Etat de contamination des eaux 43

A.III.1. Contamination des eaux superficielles 43

A.III.2. Contamination des eaux souterraines 46

A.III.3. Voies de prévention 47

A.IV – Rôle potentiel des interfaces dans la dissipation des phytosanitaires : cas des fossés 50

A.IV.1. Apports des contaminants aux fossés 50

A.IV.1.1. Apport par ruissellement 51

A.IV.1.2. Apport par drainage 52

A.IV.1.3. Apport par dérive 53

A.IV.2. Comportement des fossés vis à vis des phytosanitaires 53

CHAPITRE B - Caractérisation du transfert dans les fossés en conditions naturelles 56

B.I – Matériels et méthodes 59

B.I.1. Méthodologie générale 59

B.I.1.1. Objectifs de l'étude 59

B.I.1.2. Moyens mis en œuvre et site d'étude 60

B.I.2. Choix et typologie des fossés étudiés 61

B.I.2.1. Critères de sélection 61

B.I.2.2. Caractéristiques des fossés choisis 63

B.I.2.3. Hydrologie et typologie générale 63

B.I.3. Choix des molécules étudiées 65

B.I.3.1. Molécules phytosanitaires 65

B.I.3.2. Molécules traceur 66

B.I.4. Protocole d'étude du transfert dans les fossés 68

B.I.4.1. Contamination artificielle 68

B.I.4.2. Echantillonnage et conditionnement des échantillons 71

B.I.4.3. Suivis complémentaires..... 72

B.I.5. Mesure du débit des fossés étudiés..... 73

B.I.5.1. La méthode par capacité 73

B.I.5.2. La méthode par exploration du champ des vitesses 74

B.I.5.3. Les méthodes hydrauliques (X 10-311, AFNOR, 1983)..... 75

B.I.5.4. La méthode de dilution (NF ISO 9555-1, AFNOR, 1994)..... 76

B.I.5.5. Utilisation de canaux venturi avec capteurs de pression 78

B.I.5.6. Application à la mesure des débits sur les fossés du site de La Jaillière 80

B.I.6. Mises au point préalables et traitement des échantillons..... 85

B.I.6.1. Etude de conservation des échantillons aqueux 85

B.I.6.2. Méthodes analytiques de dosage 89

B.II – Résultats expérimentaux 95

B.II.1. Transfert des solutés : théorie 95

B.II.1.1. Ecoulement de l'eau et transfert de solutés 95

B.II.1.2. Théorie des moments..... 96

B.II.1.3. Bilan matière..... 98

B.II.1.4. Transfert des solutés interactifs : allure générale des courbes de restitution 98

B.II.2. Transfert du traceur dans les fossés étudiés..... 99

B.II.2.1. Caractérisation hydrodynamique..... 99

B.II.2.2. Bilan matière..... 105

B.II.2.3. Conclusions 106

B.II.3. Comportement des phytosanitaires dans les fossés, comparativement au traceur 106

B.II.3.1. Transfert des solutés interactifs 106

B.II.3.2. Capacités des fossés à écrêter les pics de concentrations..... 107

B.II.3.3. Effet des fossés sur les flux transférés 114

B.II.4. Estimation des paramètres influant sur la rétention des phytosanitaires..... 118

B.II.4.1. Relation rétention/facteurs hydrodynamiques 118

B.II.4.2. Relation rétention/surface de contact 120

B.III – Conclusions de la partie B 121

CHAPITRE C - Etude en laboratoire des interactions substrats/ molécules 123

C.I – Matériels et méthodes 125

C.I.1. Choix de substrats « références » 125

C.I.2. Caractéristiques générales 127

C.I.2.1. Du sédiment 127

C.I.2.2. Des végétaux morts 128

C.I.3. Caractérisation des substrats vis-à-vis de leur pouvoir adsorbant 128

C.I.3.1. Estimation de la surface d'échange par la méthode BET 129

C.I.3.2. Estimation de l'hydrophobicité et de la polarité des matrices 130

C.I.3.3. Cas particulier des végétaux morts : dosage de la lignine 133

C.I.4. Evaluation de l'adsorption des pesticides sur les substrats choisis 134

C.I.4.1. Cinétiques avec les molécules marquées 135

C.I.4.2. Cinétiques et isothermes avec les molécules froides 136

C.I.5. Estimation de la désorption 139

C.I.6. Etude des facteurs influents : application des plans d'expériences 139

C.I.6.1. Principe 139

C.I.6.2. Protocole expérimental 140

C.II – Résultats et discussion 144

C.II.1. Caractérisation des matrices 144

C.II.1.1. Estimation de la surface d'échange 144

C.II.1.2. Composition élémentaire des différentes matrices 145

C.II.1.3. Analyse des groupements fonctionnels par spectroscopie 146

C.II.1.4. Dosage de la lignine des végétaux 149

C.II.1.5. Conclusion sur la caractérisation des matrices 150

C.II.2. Etude cinétique de l'adsorption 151

C.II.2.1. Adsorption sur les deux grands types de substrats « références » retenus 151

C.II.2.2. Rôle de divers paramètres sur la cinétique d'adsorption 152

C.II.2.3. Conclusion sur l'aspect cinétique 156

C.II.3. Evaluation des capacités d'adsorption du sédiment et des feuilles mortes 157

C.II.3.1. Isothermes et coefficients d'adsorption 157

C.II.3.2. Comparaison des capacités d'adsorption à masse égale 158

C.II.3.3. Rôle de la matière organique 159

C.II.3.4. Analyses complémentaires sur d'autres substrats 160

C.II.3.5. Conclusion sur les capacités d'adsorption à l'équilibre 161

C.II.4. Evaluation de la désorption 162

C.II.5. Estimation du rôle de certains paramètres sur l'adsorption : application des plans d'expériences 162

C.III – Résumé et conclusions de la partie C 165

Chapitre D - Etude de la rétention en conditions hydrodynamiques contrôlées : conception et utilisation d'un canal expérimental 167

D.I – Conception du canal et mises au point 169

D.I.1. Positionnement du problème 169

D.I.2. Conception de base du canal 171

D.I.3. Evolution du système 174

D.I.3.1. Prélèvements au sein du substrat 174

D.I.3.2. Recirculation de l'eau en sortie de canal 176

D.I.4. Tests et essais préliminaires 177

D.I.4.1. Stabilité des débits 178

D.I.4.2. Contrôle des concentrations injectées (créneau long) 179

D.I.4.3. Pénétration au sein du substrat 181

D.II – Mise en œuvre du canal expérimental 184

D.II.1. Méthode 184

D.II.1.1. Substrats et eau utilisés 184

D.II.1.2. Produits 184

D.II.1.3. Protocole expérimental 185

D.II.2. Etude du transfert du traceur 186

D.II.2.1. Calage hydrodynamique avec les feuilles mortes 187

D.II.2.2. Hydrodynamique avec les sédiments 191

D.II.2.3. Bilan matière du traceur 192

D.II.3. Etude de la rétention des phytosanitaires en conditions dynamiques..... 192

D.II.3.1. Fonctionnement en système ouvert (pulse et créneau)..... 192

D.II.3.2. Fonctionnement en système fermé avec les feuilles mortes..... 195

D.III – Bilan et conclusions de la partie D 205

Chapitre E – Synthèse des travaux et discussion 207

E.I – Fossés agricoles : fonction de transfert des produits phytosanitaires..... 209

E.I.1. Intérêts et limites du canal expérimental 210

E.I.2. Etude des temps de transfert dans un fossé 211

E.II. Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés 211

E.II.1. Etude cinétique de l'adsorption..... 212

E.II.2. Capacité d'adsorption des substrats présents dans les fossés..... 212

E.II.2.1. Intérêt et limites des coefficients d'adsorption normalisés obtenus au laboratoire 213

E.II.2.2. Comparaison de la rétention observée sur le terrain et en canal 214

E.II.2.3. Caractérisation globale de la rétention 215

E.III – Conclusion du chapitre E..... 223

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 224

BIBLIOGRAPHIE 231

ANNEXES 244

LISTE DES FIGURES

Figure A-1 : évolution des quantités de matières actives commercialisées en France (en tonnes), (UIPP, 2003). 20
Figure A-2 : répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits (UIPP, 2003) 21
Figure A-3 : *relations produits phytosanitaires/milieu naturel* 25
Figure A-4 : transfert des produits phytosanitaires hors de la parcelle agricole (d'après Voltz, 2001). 26
Figure A-5 : écoulements de l'eau (d'après CORPEN, 1999)..... 29
Figure A-6 : représentation graphique des différents modèles d'adsorption (d'après Voice et al., 1983)..... 34
Figure A-7 : évolution des teneurs en pesticides de l'eau de captage (Portal, 1992 cité par Schiavon et al., 1995) 47
Figure A-8 : schéma des processus mis en jeu lors d'un transfert dans les fossés (d'après Kao et al., 2002)..... 50

Figure B-1 : localisation des fossés étudiés sur le site de La Jaillière (carte IGN : 1,5cm = 250m) 62
Figure B-2 : formules chimiques des trois herbicides 66
Figure B-3 : schéma d'injection dans le fossé 69
Figure B-4 : positionnement des boîtes dans le fossé CORAUX (février 2002)..... 73
Figure B-5 : choix des points de mesure..... 75
Figure B-6 : schéma du dispositif expérimental de mesure de débit et hauteur d'eau : piézomètres profonds (LP) et surfaces (LS) , capteurs de pressions (C) et canaux venturis (rectangles noirs) (Adamiade, 2004) 79
Figure B-7 : prise de pression pour la mesure du niveau d'eau 80
Figure B-8 : évolution des débits dans le fossé CORAUX au cours de l'expérimentation (02/2002) 83
Figure B-9 : évolution de la concentration en rhodamine WT à 25 m du point d'injection 84
Figure B-10 : évolution des concentrations en herbicides (a : DFF ; b : DIU et c : IPU) dans l'eau, sous différentes conditions de stockage 88
Figure B-11 : spectre d'absorption et chromatogramme HPLC d'un étalon de LiBr à 100 mg/L (détection à 205 nm) 91
Figure B-12 : courbe d'étalonnage (LiBr) en chromatographie ionique DIONEX..... 92
Figure B-13 : chromatogramme (chromatographie ionique) d'un étalon à 0,4 mg/L (LiBr)..... 92
Figure B-14 : moments d'ordre 0 (m0), 1 (m1) et 2 (m2), d'une courbe de réponse à un créneau (Pallud, 2000). 97
Figure B-15 : isothermes d'adsorption de Freundlich et courbes de restitution correspondantes..... 99
Figure B-16 : évolution de la conductivité et des concentrations en chlorures dans l'eau aux deux distances de prélèvement 100
Figure B-17 : évolution des valeurs normalisées (conductivité et concentrations en bromures)..... 101
Figure B-18 : relation temps de transfert / débit dans les fossé étudiés..... 103
Figure B-19 : comparaison des vitesses à partir des caractéristiques du fossé ($v_{géom}$) et du temps de transfert du traceur (v_{calc})..... 104
Figure B-20 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé ERINE..... 108
Figure B-21 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CHARME . 108
Figure B-22 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CORAUX (1999) 109
Figure B-23 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CORAUX (2002) 109

Figure B-24 : évolution des concentrations normalisées aux 3 points de prélèvement dans la fossé FROUST .. 109
Figure B-25 : évolution des concentrations [phytosanitaire]/[traceur] normalisées 111
Figure B-26 : quantités cumulées normalisées (CORAUX 2002) 116
Figure B-27 : concentration en bromures dans l'eau de surface et dans les boîtes souterraines positionnées à 200 m du point d'injection (CORAUX, 2002) 117
Figure B-28 : relation rétention unitaire du DFF/vitesse de transfert dans les fossés 119
Figure B-29 : relation rétention du DFF/temps de transfert sur chaque portion de fossé 119
Figure B-30 : relation rétention du DFF/surface de contact 120

Figure C-1 : régions caractéristiques d'un spectre ^{13}C-RMN (Preston et al., 1998) 132
Figure C-2 : évolution des rapports C/N, H/N, O/C, H/C et H/O pour les feuilles mortes (chênes et châtaigniers) à divers états de décomposition 146
Figure C-3 : spectre infrarouge des sédiments 147
Figure C-4 : spectre infrarouge des échantillons de végétaux 147
Figure C-5 : spectres RMN ^{13}C des feuilles mortes collectées au printemps et de l'humus 149
Figure C-6 : cinétiques d'adsorption des 3 herbicides sur les sédiments 151
Figure C-7 : cinétiques d'adsorption des 3 herbicides sur les feuilles mortes 151
Figure C-8 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur les sédiments à divers états d'humidité initiale 152
Figure C-9 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur les feuilles mortes à divers états d'humidité initiale. 153
Figure C-10 : cinétiques d'adsorption sur les sédiments initialement humides (exprimé en % d'herbicide adsorbé) sous différentes vitesses d'agitation, en fonction du temps de contact (température ambiante) 154
Figure C-11 : cinétiques d'adsorption sur les feuilles mortes initialement humides (exprimé en % d'herbicide adsorbé) sous différentes vitesses d'agitation, en fonction du temps de contact (température ambiante) ... 154
Figure C-12 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur des feuilles entières et finement découpées 155
Figure C-13 : comparaison du pouvoir adsorbant des substrats 158
Figure C-14 : comparaison des Koc obtenus sur les substrats par différentes méthodes 160
Figure C-15 : % de produit désorbé (exprimé par rapport à la quantité adsorbée pour chaque durée d'adsorption) en 30 min, suite à des temps de contact différents 162
Figure C-16 : représentation de l'effet des facteurs 164

Figure D-1 : différents types de signaux injectés à l'entrée du canal 171
Figure D-2 : corps du canal, coupe vue de dessus 172
Figure D-3 : schéma du canal expérimental 172
Figure D-4 : influence de l'écoulement au niveau de la plaque située à l'aval du canal sur le transfert des bromures 174
Figure D-5 : coupe longitudinale du canal avec le dispositif de tubes permettant le suivi des produits au sein du substrat 175
Figure D-6 : positionnement des tubes dans le canal 176
Figure D-7 : mesure des débits par volumétrie à l'entrée et à la sortie du canal 178
Figure D-8 : vérification de la stabilité de la concentration en Rhodamine WT dans le canal sans substrat 180
Figure D-9 : évolution des concentrations en phytosanitaires dans le canal sans substrat 181
Figure D-10 : évolution des concentrations en bromures à deux profondeurs au sein des sédiments 182
Figure D-11 : effet de la quantité de traceur injectée 187
Figure D-12 : effet du substrat sur le transfert du bromure 188
Figure D-13 : effet du débit sur le transfert du bromure 188

Figure D-14 : application de l'équation de convection/dispersion lors d'un écoulement dans le canal rempli de feuilles mortes et pour deux débits différents. 190
Figure D-15 : évolution des concentrations dans le canal en recirculation à 9,8 L/min (graphiques avec et sans l'effet dilution pour l'expérience n°6) 196
Figure D-16 : évolution des concentrations dans l'eau en fonction du temps et de la distance de contact (exp. n°6 à 9,8 L/min et n°7 à 16,6 L/min) 198
Figure D-17 : évolution de la rétention du DFF en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue ... 201
Figure D-18 : évolution de la rétention du DIU en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue 201
Figure D-19 : évolution de la rétention de l'IPU en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue... 201
Figure D-20 : comparaison des Kd obtenus sur le canal en fin de recirculation et au laboratoire pour des temps de contact équivalents (5 à 6 h) 203
Figure D-21 : comparaison des cinétiques de disparition de la concentration dans l'eau du canal en recirculation (débit de 9,8 L/min) et au laboratoire (a) sous agitation vive et (b) sous agitation douce. 203

Figure E-1 : comparaison des coefficients d'adsorption (Kd) sur les feuilles mortes lors d'un écoulement dans le canal (injection créneau, ou en recirculation pendant 1h30) ou obtenus au laboratoire (1h) sous différentes agitations 213
Figure E-2 : relation entre la rétention unitaire du DFF et la proportion de chaque substrat 218
Figure E-3 : relation entre la rétention unitaire du DFF dans les différentes portions de fossés naturels étudiés et l'indicateur I_R, avec I_R = S + 2VV + 40 VV 220
Figure E-4 : influence du facteur b (VV) sur la qualité de la distribution des données de rétention du DFF en fonction de l'indicateur I_R..... 221
Figure E-5 : influence du facteur c (VM) sur la qualité de la distribution des données de rétention du DFF en fonction de l'indicateur I_R..... 222
Figure E-6 : relation entre la rétention du DFF et l'indicateur I_R après calage, avec IR = S + 20VV + 40VM..... 222

LISTE DES TABLEAUX

Tableau A-1 : spectre d'action biocide de quelques produits phytosanitaires (d'après Ramade, 2000)..... 24
Tableau A-2 : effet de la nature des cations compensateurs sur l'adsorption de produits phytosanitaires (Calvet et al., 1980 cité par Blanc, 2001)..... 40

Tableau B-1 : caractéristiques du site expérimental de La Jaillière (d'après Réal et al., 1997)..... 61
Tableau B-2 : caractéristiques hydrodynamiques des fossés choisis..... 64
Tableau B-3 : principales caractéristiques des produits phytosanitaires (Dabène et al., 1995; Tomlin, 2000)..... 66
Tableau B-4 : conditions d'injection dans les fossés..... 70
Tableau B-5 : caractéristiques des différents points de prélèvement..... 72
Tableau B-6 : domaine d'application des méthodes de mesure des débits (Cemagref, 1990)..... 81
Tableau B-7 : méthodes testées pour les fossés naturels étudiés lors des expérimentations..... 81
Tableau B-8 : comparaison des méthodes de mesures de débits (02/2002)..... 84
Tableau B-9 : valeurs de débits retenues pour les fossés naturels étudiés..... 84
Tableau B-10 : caractéristiques des eaux naturelles pour l'étude de conservation..... 86
Tableau B-11 : protocole expérimental de la 1ère série (IPU, DIU) pour chaque type d'eau..... 87
Tableau B-12 : protocole expérimental de la 2ème série (DFF), pour chaque type d'eau..... 87
Tableau B-13 : caractéristiques des méthodes de dosage des herbicides dans l'eau..... 93
Tableau B-14 : caractéristiques des méthodes de dosages des herbicides dans les matrices solides..... 94
Tableau B-15 : estimation des temps de transfert du traceur..... 102
Tableau B-16 : taux de récupération du traceur (composé indiqué entre parenthèses pour chaque fossé)..... 105
Tableau B-17 : temps de transfert, étalements des pics et facteurs de retard pour le DFF..... 107
Tableau B-18 : concentrations maximales à chaque point de prélèvement..... 113
Tableau B-19 : diminution de la concentration maximale entre deux points de prélèvements..... 113
Tableau B-20 : taux de rétention (par rapport aux quantités injectées) des produits phytosanitaires dans les fossés, comparativement au traceur..... 115
Tableau B-21 : rétention unitaire du DFF pour chaque portion de fossé étudiée..... 118

Tableau C-1 : principales caractéristiques des sédiments prélevés sur les sites de Roujan et de La Jaillière..... 127
Tableau C-2: principales fonctions et nombre d'onde associé (Benoit, 1994)..... 131
Tableau C-3 : déplacements chimiques des carbones (Preston et al., 1998)..... 132
Tableau C-4 : caractéristiques des molécules radiomarquées utilisées pour l''étude..... 135
Tableau C-5 : tests de solubilisation du DFF..... 137
Tableau C-6 : facteurs étudiés et valeurs extrêmes..... 141
Tableau C-7 : matrice des expériences..... 141
Tableau C-8 : teneur en eau de chaque substrat (n=3)..... 142
Tableau C-9 : caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées pour le plan d'expériences et de l'eau d'un fossé naturel, pour comparaison..... 142
Tableau C-10 : mesure de l'aire BET (n=3)..... 144
Tableau C-11 : teneurs en carbone et azote des substrats modèles..... 145
Tableau C-12 : caractéristiques des feuilles mortes à différents états de décomposition..... 145

Tableau C-13 : teneur en lignine totale 149
Tableau C-14 : coefficients d'adsorption à l'équilibre à 24 h (sédiments et feuilles mortes) 157
Tableau C-15 : Kd (L/kg) de l'humus et du sédiment prélevé sur le site de La Jaillière (n=2) 160
Tableau C-16 : comparaison des Koc (L/kg) sur les feuilles à différents états de décomposition 161
Tableau C-17 : comparaison des Koc (L/kg) sur les différents types de sédiments 161
Tableau C-18 : adsorption évaluée pour un temps de contact de 24 h (n=2) sur chaque substrat 163
Tableau C-19 : matrice d'expériences avec les deux facteurs supposés influents suite à la première série 163
Tableau C-20 : influence de paramètres liés aux substrats, aux composés ou aux conditions ambiantes sur l'adsorption 165

Tableau D-1 : mise au point de la recirculation dans le canal (vérification de l'inertie des matériaux vis-à-vis des composés) 177
Tableau D-2 : caractéristiques de l'eau à l'entrée de canal (réseau AEP) 184
Tableau D-3 : bilan des expérimentations avec injection en créneau 186
Tableau D-4 : données hydrodynamiques en fonction du débit (feuilles mortes) 189
Tableau D-5 : données hydrodynamiques avec les sédiments 191
Tableau D-6 : injection pulse de traceur et phytosanitaires 193
Tableau D-7 : expérimentations avec injection des produits sous forme de créneau 193
Tableau D-8 : comparaison des Kd obtenus dans le canal avec ceux du laboratoire sous agitation douce 194
Tableau D-9 : taux de diminution des concentrations dans l'eau en fin d'expérimentation 196
Tableau D-10 : estimation graphique du temps nécessaire (min) et du volume d'eau écoulé (L) pour que la concentration dans l'eau soit égale à 60 % de sa valeur initiale C_0 197
Tableau D-11 : estimation de la distance parcourue par chaque polluant (en m), pour atteindre une diminution de concentration dans l'eau égale à 40% de sa valeur initiale 198
Tableau D-12 : bilan matière du traceur et taux de rétention de chaque herbicide sur les feuilles mortes en fin de recirculation 200
Tableau D-13 : coefficients d'adsorption estimés en conditions dynamiques de recirculation 202

Tableau E-1 : données physiques ou hydrodynamiques des fossés sur le terrain et du canal expérimental 210
Tableau E-2 : paramètres de caractérisation de la rétention aux trois échelles d'étude 213
Tableau E-3 : gamme de taux de rétention du DFF (en % de la quantité injectée) estimés sur le terrain et sur le canal dans diverses conditions 215
Tableau E-4 : proportion relative des 3 catégories de substrats (S : sédiments ; VV : végétaux vivants ; VM : végétaux morts) dans les fossés naturels étudiés en partie B 217
Tableau E-5 : évaluation des Kd des trois pesticides étudiés sur les macrophytes, d'après les formules de Crum et al. (1999) 219
Tableau E-6 : récapitulatif des coefficients d'adsorption Kd (L/kg) pour chaque type de substrat, et du rapport entre chacun (en prenant comme référence les données sur le sédiment) 220

INTRODUCTION

L'intensification de l'agriculture a engendré, dès la fin de la deuxième guerre mondiale, une utilisation croissante des fertilisants et des produits phytosanitaires, dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération des parasites (mauvaises herbes, insectes, champignons, rongeurs, acariens). L'application de ces produits peut entraîner la contamination des eaux de surface et des aquifères. Cette dégradation de la qualité de l'eau provient de pollutions d'origine ponctuelle ou diffuse. Les premières peuvent être répertoriées, et maîtrisées sous réserve d'y mettre les moyens techniques et financiers adaptés (information des utilisateurs, contrôle du matériel de pulvérisation, recyclage des emballages souillés). *A contrario*, les pollutions diffuses, parce qu'elles sont réparties sur l'ensemble d'un territoire, et qu'elles sont dépendantes d'interactions complexes entre des facteurs anthropiques (traitements, pratiques agricoles, cultures) et des paramètres liés au milieu naturel tels que le climat, le sol, la topographie, sont beaucoup plus difficiles à maîtriser.

Ces différents types de pollutions liées à l'emploi de produits phytosanitaires représentent une menace pour les eaux, qui constituent une ressource publique. Comme les besoins augmentent régulièrement alors que les quantités accessibles dans le monde sont limitées, une politique de protection de la qualité des eaux est aujourd'hui indispensable. Les enjeux sous-jacents sont importants : à côté des préjudices possibles en matière d'usage de l'eau (alimentation en eau potable, pisciculture, tourisme, industrie), les incidences potentielles sur la qualité environnementale et écologique des milieux ont été mises en exergue dans la nouvelle Directive Cadre Européenne dans le domaine de l'eau (2000). Dans ce contexte, les Etats Membres sont appelés à mobiliser tous les acteurs susceptibles de développer ou de mettre en œuvre des outils et des méthodes en vue d'une gestion intégrée des systèmes aquatiques, agricoles et forestiers pour un développement durable. L'objectif est de transposer la Directive Cadre en droit national d'ici fin 2003, afin d'obtenir des eaux de qualité "bonne" dans tous les districts hydrographiques d'ici fin 2015.

Ces préoccupations environnementales impliquent la réalisation d'un diagnostic des causes et des voies de la contamination. La prévision des risques de transfert des matières actives depuis les parcelles agricoles jusqu'aux cours d'eau s'avère une étape indispensable à la proposition de solutions correctives pertinentes pour limiter la contamination de l'eau. Ceci sous-entend que les principales sources et les modes de dispersion des produits dans l'environnement soient identifiés et hiérarchisés en fonction (i) des propriétés du milieu et des molécules (nature du sol, pluviométrie, coefficient d'adsorption, temps de demi-vie), (ii) des modalités de travail et d'utilisation du sol, (iii) des modes de transferts des produits dans l'environnement depuis la parcelle agricole jusqu'au réseau hydrographique. Diverses méthodes de diagnostic existent, dont la plus utilisée est celle

proposée par le CORPEN (CORPEN, 1996; 1997; 1999), adaptée aux situations rencontrées sur le terrain à travers les différentes régions de France, et basée sur des données hydrologiques, agronomiques et environnementales. L'analyse, qui passe par l'identification des connexions hydrologiques entre zones de traitement et cours d'eau, permet de déterminer des parcelles à risque du point de vue des transferts hydriques : c'est sur ces dernières que se focalisera ensuite l'étude approfondie des pratiques agricoles et des aménagements parcellaires.

Depuis de nombreuses années, l'équipe pollutions diffuses du Cemagref de Lyon, en collaboration avec d'autres organismes tels que l'INRA, Arvalis, Bayer Crop Science, développe des recherches dans l'objectif de réduire, au niveau du petit bassin versant agricole, la contamination des ressources en eau de surface par les produits phytosanitaires. La mise en place de solutions correctives adaptées repose sur l'étude des phénomènes de transfert des produits depuis la parcelle agricole jusqu'au cours d'eau. Les travaux menés par l'équipe s'appuient sur l'expérimentation (Munoz, 1992; Patty, 1997) et sur la modélisation à l'échelle de la parcelle ou du petit bassin versant (Gouy, 1993; Carluer, 1998). Dans ce contexte, le travail exposé ici s'intègre dans l'étude plus générale de la prise en compte des éléments du paysage (dispositifs tampons et fossés), qui sont susceptibles d'influer d'une manière significative sur la dynamique de l'eau et le devenir des polluants qu'elle transporte.
Les fossés d'assainissement agricole représentent une interface importante entre la parcelle et l'hydrosystème, et leur rôle vis-à-vis des produits phytosanitaires n'est pas encore défini. En effet, ces structures relativement fréquentes dans les territoires cultivés, notamment drainés, peuvent, *a priori*, avoir une fonction de court-circuit hydraulique (Nédélec, 1999) et donc faciliter le transport des produits phytosanitaires, ou au contraire constituer des éléments de pondération de la pollution en favorisant la rétention des matières actives (Charnay, 1998; Williams *et al.*, 1999; Moore *et al.*, 2001).

L'objectif global de ce travail est de développer une approche expérimentale pour caractériser les transferts de produits phytosanitaires dans de petits cours d'eau que nous appellerons fossés. En effet, les cours d'eau sont définis par le Conseil Supérieur de la Pêche (CSP, 2001) comme des structures linéaires comportant une berge, des substrats différenciés, sièges d'écoulements temporaires, semi-permanents ou permanents. Différents types de structures et d'écoulements associés sont étudiés afin d'estimer le rôle respectif joué par la physico-chimie et l'hydrodynamique sur le devenir des produits phytosanitaires dans l'ensemble du réseau hydrographique fonctionnel de petite taille (ordre 1 à 2). En outre, nous nous concentrerons sur les fonctions de transport et de rétention à l'échelle d'un seul épisode de transfert.

La démarche que nous proposons pour répondre aux objectifs est basée sur le couplage d'expérimentations à trois niveaux d'investigation : observations de terrain, dispositifs de laboratoire avec (pilote) ou sans (batch) contrôle de l'écoulement. En matière de transfert de solutés dans l'environnement, la difficulté principale vient de la complexité et de l'hétérogénéité du milieu d'étude dans les conditions de terrain. La technique en réacteur fermé (batch) couramment employée au laboratoire permet des études en l'absence d'écoulement. Des caractéristiques telles que les isothermes ou cinétiques d'adsorption peuvent en être plus facilement déduites. Toutefois, les conditions hydrodynamiques sont la plupart du temps un facteur déterminant des phénomènes observés en milieu naturel. L'utilisation d'un dispositif expérimental tel que le pilote de laboratoire est alors un bon compromis, puisqu'il permet de simplifier le système par le contrôle de certains paramètres, tout en travaillant en conditions d'écoulement.

Ainsi, les différentes approches permettront d'évaluer les potentialités de dissipation des matières actives dans les fossés au cours d'un événement, puis d'identifier et de caractériser les mécanismes de rétention mis en jeu pour, *in fine*, proposer des hypothèses de comportement des matières actives et de fonctionnement du système :

- le terrain permet d'observer le fonctionnement global des fossés naturels dans ses composantes physico-chimiques et hydrodynamiques,
- au laboratoire, l'étude en batch plus fine des processus physico-chimiques mis en jeu (adsorption) doit contribuer à expliquer les différences de rétention observées *in situ*,
- grâce à l'étude sur dispositif contrôlant l'écoulement, l'effet plus particulier de conditions hydrodynamiques sur la rétention des produits sur des types de substrats naturels bien caractérisés sera abordé.

Trois molécules herbicides couramment employées en agriculture et présentant des propriétés physico-chimiques distinctes : Diflufénicanil (DFF), Duiron (DIU) et Isoproturon (IPU), ont été sélectionnées pour cette étude (Tableau B-3).

La thèse se compose de 4 chapitres principaux. Dans un souci de clarté, 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 les propriétés des produits phytosanitaires et leur comportement dans l'environnement. Les phénomènes d'adsorption sont plus particulièrement mis en avant, puisqu'ils constituent une composante fondamentale de notre travail. Dans une

dernière partie, nous nous focaliserons sur les modes de transfert des produits phytosanitaires au sein des fossés d'assainissement agricole, et le rôle de ces derniers dans la dissipation des polluants.

Le deuxième chapitre traite des expérimentations réalisées sur des fossés en conditions naturelles. Après avoir décrit le dispositif mis en place pour mesurer d'une part les propriétés hydrodynamiques, et d'autre part les concentrations et flux de produits transférés vers l'aval, nous présenterons les résultats. Sur le terrain, la complexité du milieu rend délicate l'identification et la quantification des processus impliqués dans le transfert et la rétention observés. Aussi, des expérimentations réalisées en conditions contrôlées de laboratoire sont présentées dans les chapitres qui suivent.

Dans le chapitre C, sont présentés les résultats obtenus au laboratoire lors de l'étude des interactions entre les solutés et deux types de matrices naturelles fréquemment rencontrées sur le terrain et préalablement caractérisées (sédiments et feuilles mortes). Nous mettrons aussi en évidence, grâce à des essais en batch, le rôle de divers paramètres (liés aux substrats, aux composés ou aux conditions ambiantes) sur les deux principaux aspects de l'adsorption que sont la cinétique et les capacités d'adsorption à l'équilibre.

La dernière partie expérimentale s'intéresse à la mise en œuvre d'un écoulement dans un dispositif de laboratoire pour étudier conjointement la physico-chimie et l'hydrodynamique dans des conditions plus proches du terrain. La conception, puis les mises au point et les différentes possibilités d'utilisation du canal seront exposées dans un premier temps. Enfin, l'interprétation des résultats acquis suite aux expérimentations permettra de dégager des conclusions sur le comportement des phytosanitaires lors d'un transfert dans un fossé.

Une synthèse des travaux est réalisée dans le chapitre E. Elle permet de reprendre les deux principales fonctions des fossés agricoles que nous étudions dans ce travail : transfert et rétention des phytosanitaires, en confrontant les apports respectifs des études aux différentes échelles d'investigation.

Enfin, des perspectives à ce travail seront évoquées en conclusion, en terme de compléments d'expérimentations et d'utilisation futures des données acquises, pour la modélisation ou dans un objectif d'aménagement du territoire en vue le limiter les contaminations.

CHAPITRE A

SOMMAIRE DU CHAPITRE A – Etat de l'art sur les propriétés des produits phytosanitaires et leurs modes de transfert

A.I - Produits phytosanitaires : caractéristiques générales 18

A.I.1. Définition et mode d'action 18

A.I.1.1. Classification 18

A.I.1.2. Production et consommation 20

A.I.1.3. Utilisation et modes d'action 21

A.I.1.4. Toxicité 23

A.I.2. Comportement et transfert des phytosanitaires dans l'environnement 25

A.I.2.1. Phénomènes de distribution entre les différents compartiments 27

A.I.2.2. Phénomènes de transferts 27

A.I.2.3. Transformation de la matière active 30

A.II – Interactions des produits phytosanitaires avec diverses matrices, dont la matière organique 33

A.II.1. Mécanismes d'adsorption 33

A.II.1.1. Généralités sur l'adsorption 33

A.II.1.2. Mécanismes d'adsorption 36

A.II.2. Facteurs influençant la rétention 38

A.II.2.1. Influence du pH 38

A.II.2.2. Influence de la capacité d'échange cationique (CEC) 39

A.II.2.3. Influence de la granulométrie du sol 40

A.II.2.4. Influence des caractéristiques de la molécule 41

A.II.2.5. Influence de la nature de la matière organique 41

A.III – Etat de contamination des eaux 43

A.III.1. Contamination des eaux superficielles 43

A.III.2. Contamination des eaux souterraines 46

A.III.3. Voies de prévention 47

A.IV – Rôle potentiel des interfaces dans la dissipation des phytosanitaires : cas des fossés 50

A.IV.1. Apports des contaminants aux fossés 50

A.IV.1.1. Apport par ruissellement 51

A.IV.1.2. Apport par drainage 52

A.IV.1.3. Apport par dérive 53

A.IV.2. Comportement des fossés vis à vis des phytosanitaires 53

Les définitions et le devenir des substances phytosanitaires dans l'environnement ont été décrits par de nombreux auteurs (ACTA, 1977; Fournier, 1988; Gouy, 1993; Andreux *et al.*, 1995; Ramade, 1995; Marchand *et al.*, 1996; Patty, 1997; ACTA, 2000). Nous reprendrons dans ce mémoire les points qui nous semblent pertinents dans l'objectif de la thèse, et à l'échelle d'un épisode de transfert.

Il s'agit en particulier de présenter les propriétés physico-chimiques de ces produits et les comportements qui en découlent dans le milieu naturel. Nous insisterons plus particulièrement sur les possibilités de transferts des matières actives de la parcelle agricole au cours d'eau, en se concentrant sur les phénomènes pouvant avoir lieu dans les fossés, qui constituent notre objet d'étude.

A.I - Produits phytosanitaires : caractéristiques générales

A.I.1. Définition et mode d'action

A.I.1.1. Classification

Les produits phytosanitaires ou produits antiparasitaires à usage agricole, appelés couramment pesticides, représentent toutes les substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées pour préserver les cultures. Ces composés permettent aussi de protéger les matériaux ou produits d'origine animale ou végétale, de lutter contre les vecteurs des maladies humaines et animales (à l'exclusion des médicaments).

Devant le nombre considérable de produits phytosanitaires (plus de 500 matières actives différentes dans près de 7000 formulations commerciales), les fabricants et utilisateurs les classent suivant la nature de l'espèce nuisible.

Les trois principales classes sont :

- les fongicides : servant à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentaient autrefois de véritables fléaux. Ces affections sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante :

carbamates (carbendazine, mancozèbe, ...), triazoles (bromuconazole, triticonazole, ...), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozène), dicarboximides (folpel, iprodione, ...).

- les insecticides sont destinés à détruire les insectes nuisibles ; ils se repartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle, végétale, ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés (diméthoate, malathion, ...), les carbamates (aldicarbe, carbofuran, ...) et les pyréthrinoïdes de synthèse (bifenthrine, perméthrine, ...). On fait remonter au Moyen Age les premières tentatives de lutte chimique contre les fourmis à l'aide de sels d'arsenic. Toutefois, cette lutte ne commence véritablement qu'au milieu du XIX^{e} siècle en Amérique, avec l'utilisation massive d'arsenicaux par les agriculteurs qui eurent à affronter la catastrophique invasion du doryphore sur les cultures de pommes de terre. Beaucoup d'insecticides ont la propriété d'être toxiques par contact, c'est à dire de provoquer un empoisonnement rapide des insectes, car ils traversent très facilement leur tégument cuticulaire. Du fait de leur rémanence trop importante dans le milieu naturel, des risques de bioaccumulation et de bioamplification dans les chaînes trophiques, la plupart des insecticides organochlorés ont été interdits dans les pays développés au début des années 1970. Le lindane, longtemps utilisé sur toutes les cultures est lui aussi interdit pour l'usage agricole en France depuis juillet 1998.
- les herbicides : les plus utilisés des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les carbamates (chlorprophame, triallate, ...), les urées substituées (diuron, isoproturon, ...), les triazines (atrazine, simazine, ...), les phytohormones (2,4 D, …), les amides (alachlore, propyzamide, ...).

On distingue en outre :

- les acaricides (contre les acariens),
- les nématicides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes)
- les rodenticides (contre les rongeurs)
- les taupicides (contre les taupes)
- les molluscicides (contre les mollusques, limaces, escargots)
- les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux, et tous les oiseaux ravageurs de cultures).

A.I.1.2. Production et consommation

La production mondiale de produits phytosanitaires a connu une croissance considérable depuis la fin de la Deuxième Guerre mondiale. Une tendance au ralentissement s'est observée depuis les années 1990 dans les pays développés. Elle est liée en partie à la découverte de substances plus efficaces nécessitant donc des quantités épandues plus faibles (quelques g/ha pour les sulfonylurées), à la mise en œuvre et à l'évolution de la réglementation, à la mise en place progressive de l'agriculture raisonnée, et à l'interdiction de certaines substances (cas des insecticides organochlorés dans la plupart des pays développés).

L'évolution des tonnages de substances actives vendues en France (Figure A-1) montre un tassement au cours des 2 dernières années, comparativement à la période 1997-99.

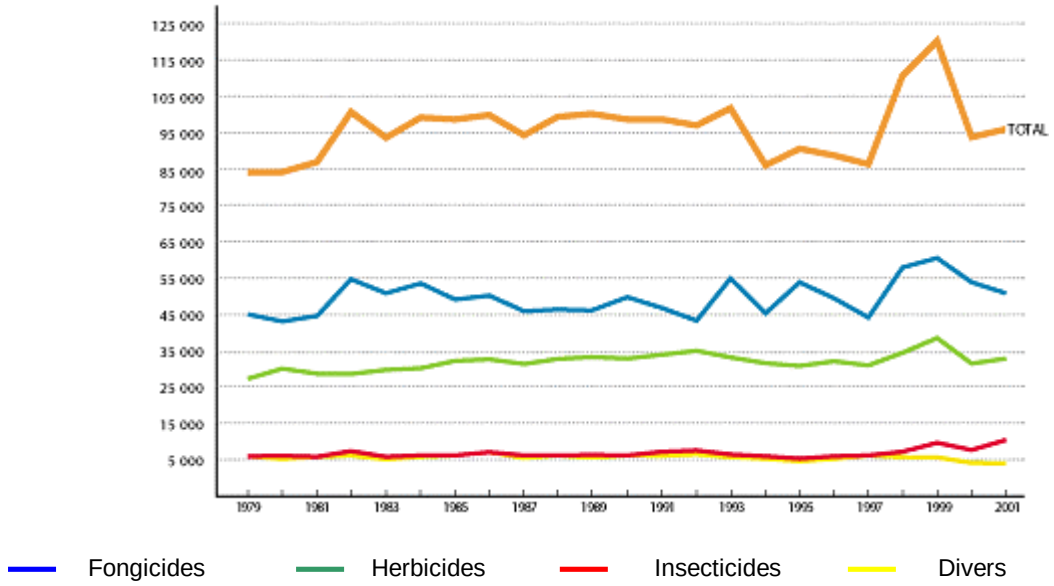


Figure A-1 : évolution des quantités de matières actives commercialisées en France (en tonnes), (UIPP, 2003)

La Figure A-2 présente, au niveau mondial, les différentes familles de produits. Notons qu'en France, les fongicides représentent 41 % du marché, les herbicides 38 % et les insecticides 8%.

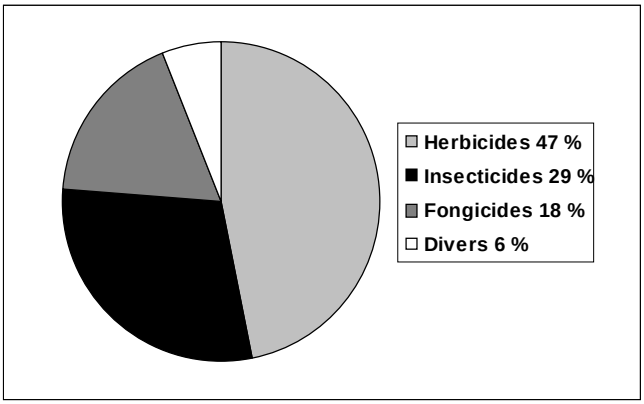


Figure A-2 : répartition du marché mondial 2001 par catégorie de produits (UIPP, 2003)

A.I.1.3. Utilisation et modes d'action

A.I.1.3.1. Spécialités commerciales

Les substances chimiques (matières actives) ne sont jamais commercialisées à l'état pur (Fournier, 1988). Que ce soit individuellement ou, comme très souvent, en association, elles sont formulées sous forme plus ou moins diluée (le mélange global contenant de 0,05 à 90% de matières actives) dans des spécialités commerciales qui renferment des adjuvants. Ces adjuvants sont de trois types :

- les activateurs, qui amplifient l'activité biocide (tensioactifs, mouillants, huiles, ...),
- les produits qui réduisent les pertes à l'épandage : ce sont les agents d'adhérence, les épaississants, les moussants,… qui diminuent les pertes par lessivage,
- les adjuvants de commodité : ils rendent les manipulations plus aisées (antimoussants stabilisant les émulsions ou les suspensions, colorants, ...).

Les spécialités commerciales se présentent sous forme de formulations liquides aqueuses ou non aqueuses (concentrés émulsionnables, concentrés solubles, suspensions concentrées, ...), de formulations sèches (poudres pour poudrage, poudres mouillables, granulés sol, ...) ou d'aérosols. Récemment, les fabricants ont développé de nouveaux types de formulations afin de limiter au maximum l'emploi d'adjuvants toxiques (en particulier de solvants) et la formation de poussières, et de diminuer les risques de pollutions générées par les emballages souillés.

A.I.1.3.2. Aspects réglementaires avant mise sur le marché

Depuis la directive européenne 91/414, l'évaluation du risque environnemental est une obligation réglementaire pour toute nouvelle substance active phytosanitaire (Rivière, 2001).

L'homologation d'un produit se base sur l'évaluation de son efficacité, des risques pour l'opérateur, le consommateur et l'environnement. Avant mise sur le marché, le dossier doit en particulier comporter des

informations sur les propriétés physico-chmiques de la substance active, les méthodes d'analyse, le comportement dans l'environnement (sol, eau, air) et les éventuels effets écotoxicologiques. En France, l'homologation des produits phytosanitaires dépend du Ministère de l'Agriculture, après avis de la Commission des Toxiques et du Comité d'Homologation.

A.I.1.3.3. Application sur les cultures

Les produits phytosanitaires sont appliqués en fonction du type de formulation : le plus souvent par pulvérisation sur les cultures, recouvrant ainsi les parties aériennes des plantes et le sol, ou par incorporation dans le sol (granulés). Les doses appliquées varient en fonction d'un nombre important de facteurs tels que l'activité du produit, sa sélectivité, le type de culture et son stade de croissance. Depuis une vingtaine d'années, l'évolution des législations, des techniques agricoles, de la chimie de synthèse et de l'économie, ont entraîné une réduction des doses de matières actives utilisées à l'hectare.

Les traitements peuvent être uniques à un certain stade de croissance de la culture, ou bien fractionnés. Dans ce dernier cas, le traitement peut se situer en pré-semis, en pré-plantation, en pré- ou post-émergence. La même culture peut ainsi recevoir plusieurs traitements au cours d'une année.

A.I.1.3.4. Mode d'action

Le mode d'action des produits phytosanitaires est fortement lié à leur nature.

Ainsi, les herbicides ont deux types de comportement vis-à-vis des végétaux. Les uns demeurent sur les organes traités (feuilles, tiges du végétal) : il s'agit d'herbicides "de contact". D'autres se déplacent à l'intérieur de la plante, soit par voie xylémienne, soit par le phloème : ce sont les herbicides "systémiques". Leurs modes d'action sont nombreux et variés : ils peuvent provoquer des blocages de la division cellulaire, de la photosynthèse ou une inhibition de la biosynthèse de certains acides aminés.

Les insecticides, quant à eux, agissent principalement par perturbation de la transmission de l'influx nerveux ou par inhibition de l'acétylcholinestérase. Les insectes absorbent les produits par contact, inhalation ou ingestion.

Enfin, les fongicides agissent soit par action directe sur l'organisme visé en troublant son métabolisme (respiration, biosynthèse des acides nucléiques, des stérols ou des protéines, ...) ou sa physiologie (reproduction), soit après transformation en produits cytotoxiques par la plante.

A.I.1.4. Toxicité

A.I.1.4.1. Effets sur la santé humaine

Les effets les plus néfastes sur l'homme sont liés à des intoxications accidentelles aiguës ou chroniques dues à l'inhalation ou au contact cutané de ces substances par les travailleurs de l'industrie chimique ou les agriculteurs.

Par ailleurs, l'incorporation des produits phytosanitaires dans la chaîne alimentaire peut conduire au phénomène de bioamplification. Au plan toxicologique, l'exposition chronique aux résidus de ces produits soulève quelques inquiétudes relatives aux potentialités cancérogènes de certaines de ces substances, aux effets neurologiques ou sur la reproduction et à leur action immunodépressive ou au contraire stimulante (allergies) (Ramade, 2000).

A.I.1.4.2. Ecotoxicité

Lors d'une application, une proportion importante du produit n'atteint pas la zone traitée, dérive et se dépose dans des écosystèmes plus ou moins éloignés. Suivant les conditions météorologiques et les modes d'application, on constate en moyenne que 25 à 75 % des produits phytosanitaires ne se déposent pas sur les cultures (Nadeau, 2000 cité par Aaron *et al.*, 2001). En outre, une partie des matières actives utilisées peut être déplacée par l'air et retomber par la pluie, ultérieurement au traitement.

La pollution des milieux continentaux par les pesticides se traduit par diverses perturbations écologiques qui résultent de la contamination des parties aériennes des végétaux et des sols par les résidus des traitements. Ces perturbations présentent des conséquences néfastes pour les espèces et les biocénoses (Ramade, 1995).

Bien que le manque de sélectivité des produits phytosanitaires intervienne de façon significative pour expliquer l'ampleur de leurs effets écotoxicologiques, on peut aussi montrer que même un composé doté d'une action spécifique sur une seule espèce de la biocénose pourrait induire de profondes modifications sur l'ensemble de l'écosystème (Tableau A-1).
Par ailleurs, les essais de toxicité standardisés en laboratoire, sous conditions contrôlées, ne permettent pas d'estimer les éventuelles interactions entre espèces. Par exemple, un herbicide pourra montrer une toxicité directe pratiquement nulle sur les crustacées testés ; mais, dans le milieu aquatique, les effets de cet herbicide sur les algues vont diminuer la quantité de nourriture disponible pour le même crustacé et nuire à son développement (Babut *et al.*, 2001).

Une première catégorie d'effets résulte de la toxicité aiguë de ces composés pour les espèces animales ou contaminées, qui se traduit par des DL 50 très faibles (≤ mg/kg) et des CL 50 inférieures au µg/L dans l'eau ou

dans l'air. D'autres effets peuvent être différés dans le cas de concentration dans la chaîne trophique, liée en particulier à un Kow important qui facilite leur bioamplification. Une forte écotoxicité de certaines substances peut aussi être due à une persistance dans les eaux et les sols (DT 50) qui se compte en années voire en décennies. Enfin, d'autres conséquences écologiques de l'usage des pesticides se caractérisent au contraire par la pullulation d'espèces dont les populations étaient de densité assez faible avant le traitement.

Composé	Type de pesticide	Bactéries	Champignons	Phytoplancton et algues	Plantes supérieures	Insectes et/ou autres invertébrés	Vertébrés poïkilo-thermes
Lindane	Insecticide	++	++	+++	++	+++++	+++
Aldicarbe	Insecticide	++	+	+	+	+++++	++++
2,4 D	Herbicide	+++	+	++++	+++++	+++	++
Chlortoluron	Herbicide	++	+	+++++	+++++	+	+
Bénomyl	Fongicide	++	+++++	++	+	++++	++

Tableau A-1 : spectre d'action biocide de quelques produits phytosanitaires (d'après Ramade, 2000)

A.I.1.4.3. Aspects réglementaires liés à la présence de phytosanitaires dans les eaux

En application de la directive européenne de juillet 1980, le décret français 89-3 de 1989 prévoit pour les produits phytosanitaires et apparentés une valeur maximale unique admissible dans l'eau de consommation de 0,1 µg/L par substance individualisée (avec un maximum de 0,5 µg/L pour le total des pesticides détectés) à l'exception de quelques organochlorés qui ont une valeur limite fixée à 0,03 µg/L. Dans une optique générale de protection de l'environnement, ces valeurs ont alors été fixées sur la base du principe de précaution en raison du manque de données sur la toxicité réelle de ces substances et ce, malgré des estimations de doses journalières acceptables (DJA) mises en œuvre par l'OMS.

La surveillance et le contrôle des pesticides dans les eaux doit prendre en compte la diversité des molécules et la variabilité des concentrations dans le temps. A ce titre, des listes de surveillance nationale ont été établies sous l'égide des ministères chargés de l'Agriculture, de l'Environnement et de la Santé :

- liste relative aux eaux souterraines et à la toxicité pour l'homme : ESO Tox ;
- liste relative aux eaux superficielles et à la toxicité pour l'homme : ESU Tox ;
- liste relative aux eaux superficielles et à l'écotoxicité pour les organismes aquatiques : ESU Ecotox.

Par ailleurs, il est important de bien préciser que :

- malgré l'amélioration des techniques analytiques de mesure, il n'est pas toujours envisageable techniquement et financièrement d'analyser toutes les substances présentes dans les eaux, d'où

l'intérêt de se focaliser sur des listes prioritaires, telles que présentées plus haut (listes qui doivent être adaptées localement),

- parmi les substances sur liste prioritaire, certaines nécessitent encore des mises au point analytiques qui permettront effectivement d'atteindre un seuil de détection de 0,1 µg/L en routine,
- la valeur de 0,1 µg/L ne constitue pas un seuil de toxicité. Ainsi, d'un point de vue écotoxicologique, elle sera parfois largement inférieure à la NOEC (Non Observable Effect Concentration), et constituera donc un principe de précaution pour le milieu naturel. En revanche, dans d'autres cas, elle sera supérieure à la NOEC et pourra potentiellement générer une perturbation dans le milieu.

A.I.2. Comportement et transfert des phytosanitaires dans l'environnement

Les propriétés intrinsèques des produits phytosanitaires (solubilité, volatilité, polarité) et les conditions du milieu dans lequel ils se trouvent sont déterminantes pour expliquer leurs comportements dans l'environnement (Figure A-3).

La dissipation de ces polluants englobe deux processus majeurs (Grébil *et al.*, 2001) :

- la dispersion (entraînement du produit hors du point d'application)
- la dégradation (transformation de la molécule pouvant aller jusqu'à la minéralisation).

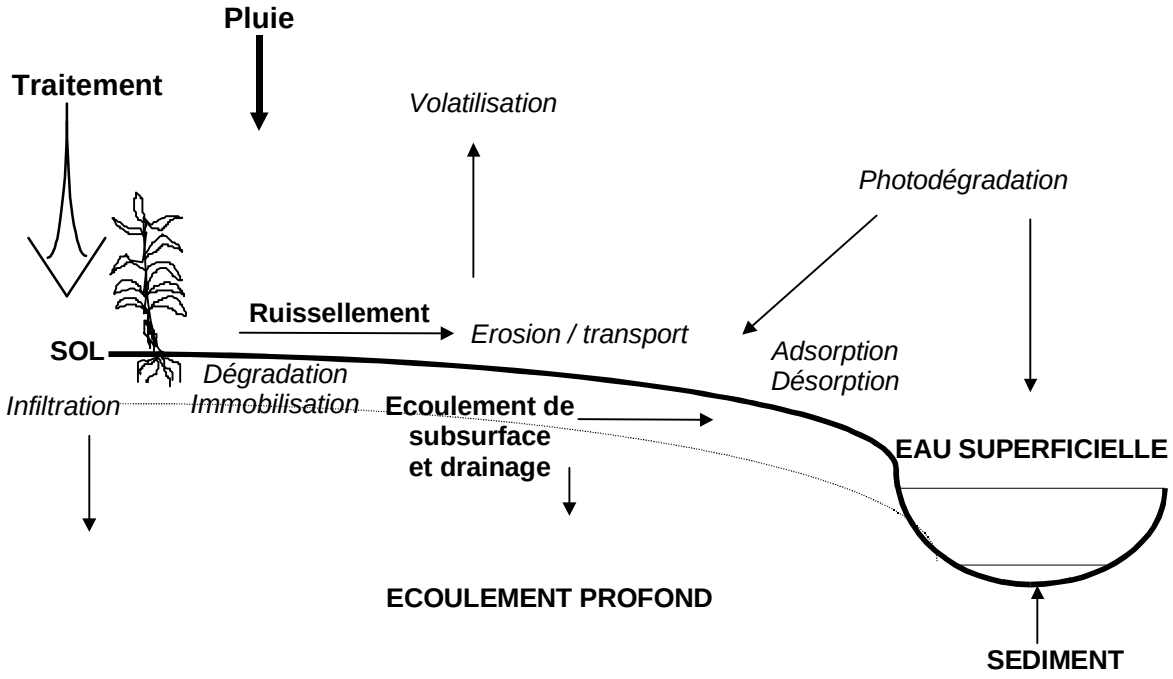


Figure A-3 : *relations produits phytosanitaires/milieu naturel*

Le devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement a été rapporté par de nombreux auteurs (Calvet *et al.*, 1980; Gouy, 1993; Patty, 1997; Carter, 2000; Grébil *et al.*, 2001). Les principaux mécanismes sont repris ici.

Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivés et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbés par les plantes ou les organismes du sol ou rester dans le sol.

Les produits phytosanitaires et leurs produits de transformation peuvent interagir avec la matrice solide (sol, sédiments, végétaux) : il s'agit alors de phénomènes d'adsorption/désorption, d'absorption/exudation, de précipitation/ dissolution, plus ou moins prononcés et réversibles.

Les principales voies de transfert des pesticides hors de la parcelle agricole, et la part de chaque phénomène impliqué peuvent être décrits par la Figure A-4.

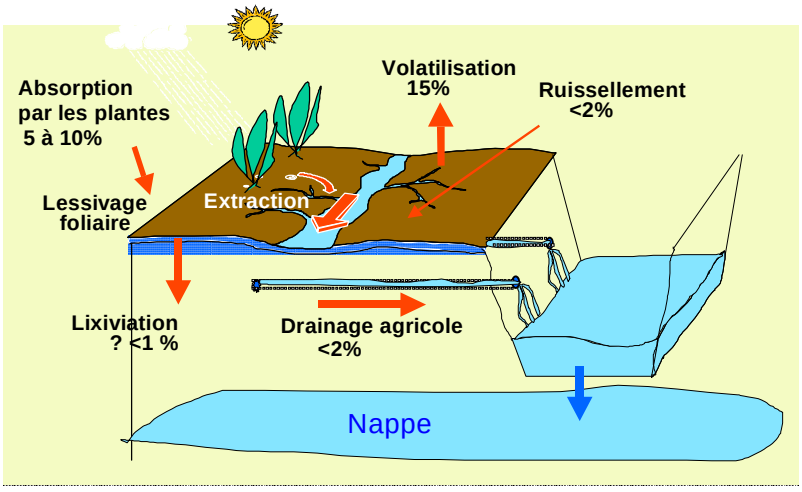


Figure A-4 : transfert des produits phytosanitaires hors de la parcelle agricole (d'après Voltz, 2001).

Le ruissellement emporte, durant la saison, en moyenne 2 % d'un produit phytosanitaire appliqué sur le sol, rarement plus de 5 à 10 % (Wauchope, 1978; Schiavon *et al.*, 1995) ; les pertes par lessivage sont moins importantes.

Les produits fixés sur le sol après application peuvent être lessivés ou désorbés au cours d'un événement pluvieux et entraînés par le ruissellement ou l'infiltration. Certains auteurs (Gril *et al.*, 1992) considèrent que, même si les quantités transportées sont infimes par rapport à celles appliquées, le ruissellement constitue la principale forme de contamination des eaux superficielles et, indirectement, des eaux souterraines par alimentation des aquifères.

De même, les pertes par volatilisation peuvent, dans certains cas, atteindre 80 à 90 % du produit appliqué quelques jours après le traitement (Bedos *et al.*, 2002).

Les phénomènes de transport permettent aux produits phytosanitaires d'atteindre leurs cibles dans le sol, mais sont aussi impliqués dans les différents processus de contamination des eaux superficielles et souterraines (§ A.III).

A.I.2.1. Phénomènes de distribution entre les différents compartiments

De ce qui précède, découle le fait que les produits phytosanitaires une fois appliqués vont, selon les conditions de milieu, se distribuer dans les trois phases : solide, liquide et vapeur, et se disperser dans les divers compartiments de l'environnement : l'atmosphère, l'eau, le sol (ou les sédiments) et la matière vivante.

Le comportement d'une substance chimique déversée dans l'environnement pourra être représenté en termes de mouvements ou de transport entre les différents compartiments, et en termes de mécanismes de transformation (rétention et dégradation) au sein de ces mêmes compartiments, mais aussi en termes d'effets écotoxicologiques.

Une première approche simpliste consiste à considérer l'environnement à l'équilibre (Marchand *et al.*, 1996). L'état statique qui en résulte peut être décrit par des coefficients de distribution air/eau, sédiment/eau, facteurs de bioconcentration dans les organismes aquatiques, qui permettent d'évaluer la distribution d'une substance entre les divers compartiments.

Une seconde approche, plus réaliste lorsqu'on s'attache à décrire la dynamique du transfert depuis les territoires agricoles, considère l'environnement dans un état de non-équilibre, qui peut s'apparenter à un système complexe siège de flux (air, eau) et de processus d'échange aux interfaces air/eau/substrat solide (processus de ruissellement ou d'infiltration à travers les sols). Les mécanismes de transfert aux différentes interfaces sont décrits en associant aux coefficients de partage décrits précédemment les gradients de concentration traduisant l'état de non-équilibre entre les divers compartiments de l'environnement. Cette description dynamique des transferts introduit des éléments supplémentaires à prendre en compte tels que les cinétiques de sorption et de désorption sur la matrice solide, les cinétiques d'accumulation et d'élimination dans les organismes aquatiques et le coefficient de transfert à l'interface eau/atmosphère.

A.I.2.2. Phénomènes de transferts

A.I.2.2.1. Transferts vers l'atmosphère

La prise en compte de la présence de produits phytosanitaires dans l'atmosphère est récente en France. Les pertes vers l'atmosphère se font dès le traitement par dérive, puis par érosion éolienne des sols traités, ou volatilisation.

Les pertes en produits phytosanitaires lors de l'épandage varient de 5 à 30 % (Cellier, 1999). Cet entraînement par le vent constitue une voie de transfert très rapide à courte distance, notamment vers les cours d'eau ou fossés bordant les zones agricoles.

Des études ont été menées par Aaron (Aaron *et al.*, 2001) en milieu urbain et rural, et par Briand (Briand *et al.*, 2001) en Bretagne en conditions naturelles. Des concentrations très élevées de plusieurs $\mu g.m^{-3}$ ont été mises en évidence pendant l'application à quelques mètres de la parcelle traitée. Dans les jours qui suivent, les niveaux de concentrations en Atrazine relevés entre 0,5 et 1,5 m du sol atteignent quelques dizaines de $ng.m^{-3}$. Les mesures réalisées sur l'eau de pluie indiquent une contamination chronique dans les régions agricoles.

Les processus de transfert sont contrôlés par les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des molécules (poids moléculaires, solubilité, pression de vapeur, coefficient de diffusion), ainsi que par les conditions environnementales.

La tendance pour une substance dissoute à s'évaporer vers l'atmosphère peut être indiquée par son degré de volatilité que l'on peut exprimer par la température d'ébullition. Pour un sol, on parlera plutôt de pression de vapeur ou de constante de Henry, qui rend mieux compte de la volatilité d'une substance que sa seule pression de vapeur.

$$H = \frac{P}{S} \qquad \textit{Équation A-1}$$

où : H est la constante de Henry en $atm.m^3.mole^{-1}$

P est la pression de vapeur en atm

S est la solubilité du composé en $mole.m^3$

Ainsi, une substance avec une température d'ébullition inférieure à 150 °C est définie comme volatile. A contrario, si la constante H est inférieure à 2.10^{-5} $atm.m^3.mole^{-1}$, le composé est peu on non volatil.

La détermination des flux de produits phytosanitaires depuis les sols ou les plantes traités dans l'environnement est difficile car les départs sont diffus et faibles (quelques $g.ha^{-1}.j^{-1}$, soit quelques $ng.m^{-3}.s^{-1}$).

Une synthèse bibliographique sur les transferts des substances phytosanitaires dans l'atmosphère par volatilisation à partir des sols et des plantes a récemment été réalisée (Bedos *et al.*, 2002). Les transferts sont très variables dans le temps et dans l'espace, suivant les caractéristiques physico-chimiques des composés, les conditions environnementales et les pratiques culturales. En général, la volatilisation depuis la surface foliaire est plus importante et plus rapide que depuis la surface du sol.

A.I.2.2.2. Echanges à l'interface matrice solide/eau

On appelle rétention, le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, dû à des phénomènes réversibles (sorption) ou irréversibles. L' importance de ces processus conditionne la mobilité des substances, donc leur capacité à contaminer le milieu aquatique.

L'adsorption des produits phytosanitaires à la surface du sol représente le phénomène principal de rétention des produits, qui réduit de ce fait la mobilité de la matière active. Les processus d'adsorption sont fondamentaux pour évaluer le devenir des produits phytosanitaires dans le milieu naturel. En effet, ils vont modifier les fractions disponibles pour le transport et/ou pour les organismes (biodisponibilité), et ceci de façon variable dans le temps.

L'état initial du sol conditionne par ailleurs la mobilité des produits phytosanitaires épandus. Ainsi, Guimont *et al.* (2003) ont étudié le transfert de la Bentazone sur colonnes de sols. Ils ont noté que l'apport de ce produit sur sol sec entraîne des pertes par flux préférentiel nettement plus importantes que sur sol humide. Dans ce dernier cas, le produit appliqué est solubilisé par l'eau du sol puis diffuse entre et à l'intérieur des agrégats, ce qui le rend moins disponible pour un entraînement par l'eau de percolation.
Les différents processus de sorption et d'équilibre seront développés dans la partie A.II.

A.I.2.2.3. Transferts vers les milieux aqueux

La dérive de pulvérisation mise à part, l'eau est un des vecteurs principaux du transfert des substances appliquées sur les parcelles vers les milieux aquatiques. Par conséquent, la caractérisation des voies de transfert de l'eau est indispensable à la mise en place de moyens pour limiter les risques de transferts associés de matières actives. L'eau excédentaire est susceptible de mobiliser et faire migrer les produits phytosanitaires vers les ressources en eau par entraînement dans l'infiltration, le ruissellement ou les écoulements hypodermiques (Figure A-5).

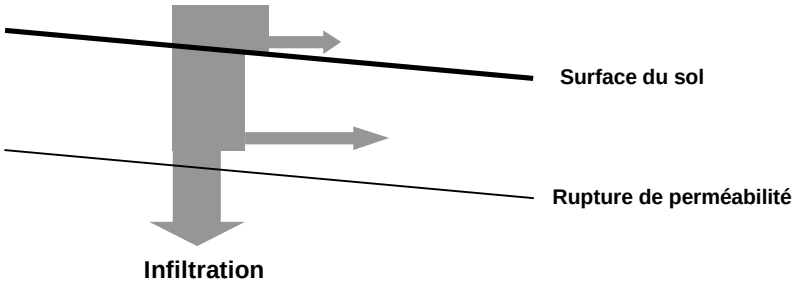


Figure A-5 : écoulements de l'eau (d'après CORPEN, 1999)

En règle générale, l'infiltration est supposée alimenter les réserves souterraines, tandis que le ruissellement et les écoulements hypodermiques orientent l'eau vers les réseaux superficiels. A ces trois voies de circulation, s'ajoute le transfert par réseau de drainage. Les modes de transfert vers les eaux de surface seront repris plus en détails dans la partie A.IV.

A.I.2.2.4. Transfert biologique

L'accumulation des polluants chimiques dans les organismes aquatiques constitue un aspect essentiel de leur devenir dans les milieux aquatiques, en raison d'une part des effets écotoxicologiques et d'autre part des risques sanitaires à travers la consommation de l'eau et des espèces comestibles.

Le facteur de bioconcentration (K_B) représente le rapport à l'équilibre de la concentration d'un composé dans un organisme à sa concentration dans l'eau. Les contaminants organiques ont tendance à s'accumuler dans les lipides des organismes et leur capacité d'accumulation est fonction de leur caractère lipophile, caractérisé par le coefficient de partage octanol-eau (Kow). Parmi les produits phytosanitaires utilisés, les insecticides organochlorés de la famille du DDT ont un caractère lipophile très marqué, ce qui génère, comme indiqué précédemment, une bioconcentration importante tout au long de la chaîne trophique, justifiant leur interdiction.

A.I.2.3. Transformation de la matière active

Les contaminants chimiques peuvent être transformés, éventuellement totalement dégradés par diverses réactions de nature chimique, photochimique ou biologique. La durée de vie des substances, et donc leur persistance dans l'environnement, est conditionnée par leur réactivité vis-à-vis des processus que l'on qualifie d'abiotiques (photolyse, hydrolyse, réactions d'oxydo-réduction…) ou biotiques (biodégradation, métabolisation).

La cinétique de dégradation est souvent décrite par une simple loi exponentielle, et la vitesse de dégradation est indiquée par la durée de demi-vie (DT 50 : temps nécessaire à la dissipation de 50 % du produit appliqué). Ce paramètre global recouvre en fait un grand nombre de processus de transformation, et englobe parfois les phénomènes de transport.

A.I.2.3.1. Dégradation abiotique

La dégradation abiotique peut intervenir dans la solution du sol (Calvet, 1980 cité par Grébil *et al.*, 2001), où l'hydrolyse acide ou basique est la réaction la plus fréquente. Mais ce type de réaction a généralement lieu à la surface du sol du fait de la présence des argiles, des matières organiques et des oxydes métalliques. Le rôle de chacun de ces constituants a été largement étudié, mais on ne peut aboutir à des conclusions généralisables à tous les produits.

Certains produits phytosanitaires absorbent des rayonnements du spectre solaire (longueurs d'onde ≥ 280 nm) et sont susceptibles de subir une dégradation photochimique. La demi-vie de composés exposés à la lumière solaire peut s'étaler de moins d'une heure pour la Trifluraline à quelques mois pour le 2,4 D (Marchand *et al.*, 1996).

Les auteurs s'accordent à dire que les phénomènes mis en jeu ne sont généralement pas suffisants en conditions naturelles pour assurer une dégradation complète de la molécule mère.

A.I.2.3.2. Dégradation biologique

La transformation des produits phytosanitaires par voie biochimique est particulièrement importante par le fait que les micro-organismes vivants disposent d'un ensemble d'enzymes, qui agissent comme catalyseurs des réactions de catabolisme de nombreuses matières actives. La voie de dégradation la plus directe (voie métabolique) peut amener le micro-organisme à utiliser la matière active comme source d'énergie et de carbone, mais ce phénomène est limité dans le cas des pesticides. Le co-métabolisme, quant à lui, concerne la transformation d'un produit associé à un autre substrat comme source d'énergie pour assurer la croissance cellulaire. La matière organique du sol pourvoit naturellement à ces besoins, mais le processus, généralement lent, peut être accéléré par des apports organiques particuliers (Deuet *et al.*, 1995 ; Soulas, 1999 cités par Grébil *et al.*, 2001).

Le terme biodégradation correspond à la destruction d'une substance organique en produits minéraux simples tels que H_2O, H_2, CO_2, NO_3^-, ou en composés organiques simples tels que CH_4, $CH3\text{-}COO^-$ et d'autres produits de fermentation. La biotransformation est un processus complexe passant par des étapes intermédiaires, et qui peut conduire à la formation de métabolites plus toxiques que le produit initial.

Pour donner un exemple, le taux de biodégradation des produits phytosanitaires exprimé en demi-vie peut varier de quelques jours en solution aqueuse pour l'Atrazine à plusieurs années pour les organophosphorés tel que le Parathion (Marchand *et al.*, 1996).

L'eau est l'un des principaux vecteurs du transfert des produits phytosanitaires vers les hydrosystèmes de surface et souterrains, même si la dérive latérale des produits lors de l'épandage et la volatilisation peuvent aussi générer une pollution des eaux de surface. Cette contamination est bien sûr fonction des intrants (qui, de par leur propriétés intrinsèques, telles que la polarité, la solubilité, la transformation par adsorption ou dégradation, ont le pouvoir d'interagir fortement avec le milieu naturel), mais aussi de ce même milieu qui stocke, transforme, dégrade et restitue les substances dans des proportions diverses. Les caractéristiques propres de ce dernier sont fondamentales et éminemment variables dans le temps et dans l'espace. Ainsi, les voies de cheminement de

l'eau (ruissellement, écoulement sub-surfacique, drainage, infiltration), de par leur « géométrie » et la nature des substrats présents, vont avoir une action déterminante sur le temps de transfert et les possibilités d'interaction des polluants avec les matrices complexes rencontrées.

Seule l'étude des mécanismes d'adsorption sera abordée dans notre travail, dans la mesure où les connaissances sur les fossés sont encore très limitées ; les données sur le comportement des produits phytosanitaires étant très dispersées. Par conséquent, nous focaliserons nos recherches sur le devenir des produits lors de leur transfert dans les fossés à une échelle de temps relativement courte. Ensuite, une attention particulière pourra être portée sur les phénomènes de transformation de ces produits, en s'appuyant sur les résultats acquis dans cette étude.

A.II – Interactions des produits phytosanitaires avec diverses matrices, dont la matière organique

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les phénomènes d'adsorption, étant donné que l'interaction d'un produit phytosanitaire avec un substrat est relativement complexe, et que la thèse met l'accent sur ce processus en fossés.

La plupart des études traitent des interactions entre les pesticides et le sol ou les sédiments, nous avons toutefois tenu à élargir le concept à d'autres types de substrats que l'on peut rencontrer dans le milieu naturel, tels que les végétaux.

A.II.1. Mécanismes d'adsorption

A.II.1.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est définie comme la fixation, par réaction physico-chimique, de composés en solution à la surface des particules solides. Dans le sol, l'adsorption a lieu sur la surface des constituants minéraux et organiques.
Elle correspond à une réaction hétérogène sans disparition de phase et est considérée comme un accroissement de la concentration d'un soluté dans la couche de contact entre la solution et la phase solide, sans faire d'hypothèses sur le mécanisme par lequel est produit cet accroissement (Mingelgrin *et al.*, 1983; Brouard, 1995). Ce processus peut être réversible par modification de la concentration ou des conditions environnementales (pH). Afin de pouvoir caractériser ce phénomène, il faut connaître les relations à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution en contact avec l'adsorbant.

L'équilibre entre deux phases non miscibles a été étudié au XIX° siècle par Nernst qui établit l'existence d'un coefficient de partage, constant, pour une substance qui se distribue entre deux phases. Ce concept s'applique également entre deux phases hétérogènes, liquide / solide.

A.II.1.1.1. Modèles d'adsorption

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont souvent très simplifiés, mais reposent sur les deux hypothèses suivantes :

- l'équilibre d'adsorption s'établit instantanément,
- le mécanisme est totalement réversible.

Il existe plusieurs modèles d'adsorption (Figure A-6) ; le plus fréquemment rencontré étant celui de l'isotherme de Freundlich (Calvet *et al.*, 1980 ; Gouy, 1993 ; Voice *et al.*, 1983).

L'équation correspondante est la suivante :

$$C_s = K_f \times C_e^n \qquad \textit{Équation A-2}$$

avec C_s : concentration à l'équilibre du pesticide adsorbé sur le substrat (mg/kg)

C_e : concentration à l'équilibre du pesticide en solution (mg/L)

K_f : coefficient de Freundlich, représentant la capacité d'adsorption (L/kg)

n : constante indiquant la force de la relation (-)

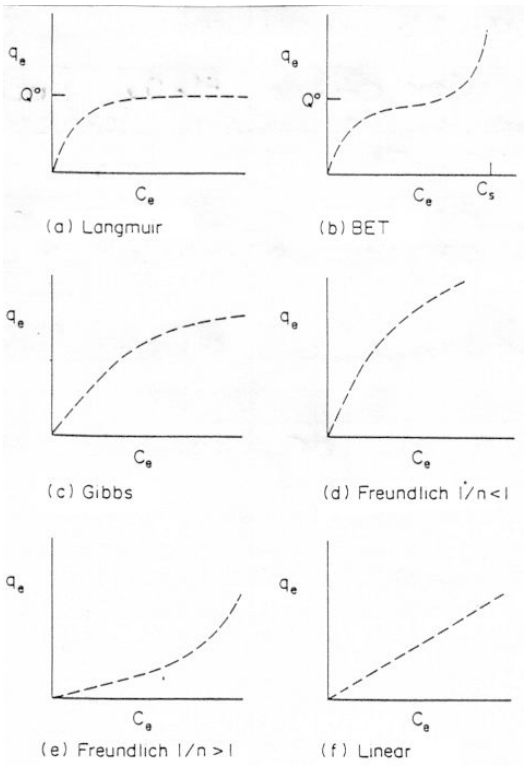


Figure A-6 : représentation graphique des différents modèles d'adsorption (d'après Voice et al., 1983)

L'expérience indique que les processus d'adsorption des substances organiques non polaires se décomposent en une phase initiale d'adsorption rapide, suivie d'une phase beaucoup plus lente (Karickhoff, 1984).

Le coefficient n est souvent proche de 1 pour les faibles concentrations et les composés non ionisables (Karickhoff, 1984; Lickfeldt *et al.*, 1995). Ainsi, la relation devient linéaire et l'on peut définir K_d, coefficient de distribution sol/eau, assimilé au coefficient d'adsorption (Equation A-3). Dans ce cas, le terme sol est pris au sens

large ; il peut s'agir de sol, de sédiment, de particules, de colloïdes ou de tout ce qui compose la matière organique.

$$K_d\ (L/kg) = \frac{Cs\ (\mu g/kg)}{Ce\ (\mu g/L)} \qquad \textit{Équation A-3}$$

A.II.1.1.2. Rôle de la matière organique

Le coefficient d'adsorption ainsi défini dépend fortement de la teneur en matière organique des substrats, à cause des propriétés hydrophobes du soluté et du substrat (Gaillardon *et al.*, 1978; Benoit, 1994 ; Andreux *et al.*, 1995 ; Barriuso *et al.*, 1996). Cette dépendance a conduit à proposer une nouvelle constante de partage qui tient compte du taux de matière organique ou du taux de carbone organique :

$$K_{om}\ (L/kg) = \frac{K_d \times 100}{\%\,OM} \qquad \textit{Équation A-4}$$

avec % OM : pourcentage de matière organique

$$K_{oc}\ (L/kg) = \frac{K_d \times 100}{\%\,OC} \qquad \textit{Équation A-5}$$

avec % OC : pourcentage de carbone organique.

Lickfeldt *et al.*, 1995 proposent une relation entre ces deux coefficients d'adsorption.

$$Kom = 1{,}74\ Koc \qquad \textit{Équation A-6}$$

Le coefficient Koc est le plus répandu. La normalisation par rapport au taux de carbone organique a l'avantage de pouvoir prendre en compte la dépendance de l'adsorption vis à vis de la teneur en matière organique. Cette influence est très souvent prépondérante par rapport à celle de la fraction minérale pour la plupart des produits phytosanitaires et des sols.

Toutefois, les valeurs de Koc et de Kom sont toujours déterminées dans des conditions environnementales précises et la modification d'un seul paramètre tel que la température, le pH, la nature du sol… peut, suivant le type de molécule, induire des variations (Walker, 2003).

A.II.1.1.3. Désorption

Le phénomène d'adsorption stricte est un phénomène réversible. En réalité, l'expérience montre qu'une partie seulement d'un produit phytosanitaire adsorbé peut être désorbée. C'est le phénomène d'hystérésis, très fréquemment observé.

L'existence de molécules irréversiblement ou quasi irréversiblement retenues a conduit au concept de résidus liés (Schiavon *et al.*, 1977; Barriuso *et al.*, 1991*a*; Barriuso *et al.*, 1991*b*; Agnihotri *et al.*, 1994; Benoit, 1994; Benoit *et al.*, 1998; Gevao *et al.*, 2000).

A.II.1.2. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés / adsorbants sont de deux types (Calvet, 1981) :

- liaisons de fortes énergies (> 80 kJ/mole) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- liaisons de faibles énergies (< 80 kJ/mole) : interactions dipole-dipole, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Ainsi, on distingue quatre mécanismes principaux :

A.II.1.2.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits phytosanitaires sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements phénoliques et carboxyliques, ionisés ou facilement ionisables des substances humiques. Ces liaisons sont très souvent peu réactives.

A.II.1.2.2. Adsorption par liaisons hydrogène

Certaines substances humiques peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions oxygénées et hydroxyles. Elles peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des produits phytosanitaires, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

Ce type d'interaction pourrait jouer un rôle très important dans la rétention de plusieurs pesticides polaires et neutres (urées substituées, phénylcarbamates…), mais aussi de molécules acides et anioniques (2,4-D, 2,4,5-T…) pour certaines valeurs de pH.

A.II.1.2.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Ces forces sont additives : si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, alors leur rôle peut devenir important. Des études ont mis en évidence que ce type d'interaction constitue le principal mécanisme d'adsorption du picloram et du 2,4-D (Senesi, 1992).

A.II.1.2.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches se distinguent.

Certains auteurs (Senesi, 1992) proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules de produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du substrat comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels)… Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

D'autres auteurs (Chiou *et al.*, 1979; Karickhoff *et al.*, 1979) ne parlent pas d'adsorption mais de partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau. Le composé se distribue dans les deux phases. A l'équilibre, il existe une relation du type $K_p = C_{org}/C_{aq}$. Un tel modèle permet de corréler le Koc avec le Kow (coefficient de partage du produit entre le n-octanol et l'eau), qui reflète le caractère hydrophobe de la molécule. Beaucoup de relations ont été établies mais aucune ne donne de résultats vraiment satisfaisants (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Karickhoff, 1981 ; Dell *et al.*, 1994).

Mingelgrin *et al. (*1983) considère que l'on ne peut pas différencier les deux approches. La rétention hydrophobe serait "décomposée" en deux étapes avec dans un premier temps une adsorption puis une partition. Nous verrons par la suite que le principal inconvénient des modèles de partition proposés est que le Koc ne tient compte que de la teneur en matière organique et non de sa qualité.

D'autres types de mécanismes peuvent intervenir dans la rétention. On peut citer entre autres : le transfert de charges (Senesi, 1992) la création de liaisons covalentes ou de coordination, l'échange de ligand et la

séquestration (Gevao *et al.*, 2000). Cependant, ces mécanismes sont beaucoup plus spécifiques à certains produits et substrats.

A.II.2. Facteurs influençant la rétention

Les études d'adsorption sont difficiles à mettre en œuvre notamment du fait de l'influence de nombreux facteurs. Les études décrites précédemment ne fournissent donc que des ordres de grandeur. Cette "non-répétabilité" a deux origines :

- les substrats étudiés peuvent être très hétérogènes car l'échantillonnage représentatif d'un sol ou d'un autre type de substrat n'est pas facilement réalisable,
- de très nombreux paramètres influencent ce phénomène et, lors d'une étude, tous ne peuvent pas être pris en compte.

Les recherches bibliographiques indiquent que les facteurs les plus importants sont le pH, la capacité d'échange de cations, la matière organique et la granulométrie dans le cas de sol ou sédiments. Cependant, il faut également tenir compte de la nature de la matière minérale, de la force ionique, et bien évidemment des caractéristiques de la molécule… (Calvet *et al.*, 1980, Calvet, 1981)

A.II.2.1. Influence du pH

Un certain nombre de produits phytosanitaires sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles :

Acide faible : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ $\qquad K_a = \frac{[A-]\times[H_3O+]}{[AH]}$ *Équation A-7*

Base faible : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ $\qquad K_b = \frac{[BH+]\times[OH-]}{[B]}$ *Équation A-8*

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption.

Parmi les groupes de substances récemment mises sur le marché, la forme et par conséquent l'adsorption des herbicides sulfonylurées est fortement influencée par le pH (Walker, 2003). Ces molécules ne sont pas ionisées à un faible pH, et sont donc fortement adsorbées dans ces conditions (Koc 200-500). En revanche, pour des

valeurs de pH supérieures à 5-6, elles sont dissociées et deviennent anioniques. L'adsorption devient alors nettement plus faible.

La majorité des études (Chiou *et al.*, 1979; Karickhoff *et al.*, 1979; Gao *et al.*, 1997; Gao *et al.*, 1998 ; Pussemier, 1978) montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités (Senesi, 1992), car il dépend de la quantité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu car il ne peut pas être facilement modifié.

A.II.2.2. Influence de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'un échantillon représente la quantité totale de cations que celui-ci peut retenir, à un pH donné, sur sa surface et sans réaction chimique. Les matières organiques humifiées présentent des propriétés colloïdales et des charges négatives, c'est pourquoi le "complexe argilo-humique" a la propriété de retenir des cations provenant de la solution du sol (Baize, 1988). La CEC joue un rôle important dans la rétention des molécules phytosanitaires notamment pour celles qui interagissent par un mécanisme dans lequel la charge intervient. La nature des cations compensateurs est très importante car ils peuvent intervenir de façons différentes. Ils peuvent être en compétition avec les molécules de pesticides pour les sites d'adsorption ou être à l'origine de tels sites (Calvet *et al.*, 1980). Le Tableau A-2 présente quelques résultats mettant en évidence l'effet de la nature des cations compensateurs.

Produit phytosanitaire	Classement par ordre d'adsorption décroissante	Liaison supposée	Référence
Linuron	$Fe^{3+}>Ce^{4+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Ca^{2+}$	Liaison de coordination	Hance, 1971
Linuron	$Al^{3+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Mg^{2+}$	Liaison de coordination	Khan, 1974
Monuron Fenuron	$Al^{3+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Na^{2+}$	Liaison hydrogène	Van Bladel et Moreale, 1974
Picloram	$Cu^{2+}>Al^{3+}>Zn^{2+}>Fe^{3+}$	Liaison de coordination	Arnold, 1973
Atrazine	$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}$	Liaison de coordination	Tercé et Calvet, 1977
Terbutryne	$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}$	Liaison de coordination	Tercé et Calvet, 1977
Méthabenzthiazuron	$Al^{3+}> Fe^{3+}>Ca^{2+}$	Liaison de coordination	Tercé et Calvet, 1977
Dasanit	$Fe^{3+}>Cu^{3+}>Pb^{2+}>H^{+}>Al^{3+}>$ $Mg^{2+}>Ca^{2+}>Li^{+}>Na^{+}$	Cation-dipole	Bowman, 1973
Malathion	$Fe^{3+}>Al^{3+}>Cu^{2+}>Ca^{2+}>Na^{+}$	Liaison hydrogène	Bowman *et al.*, 1970
Parathion Fénitrothion Méthylparathion Aminoparathion Paraoxon	$Fe^{3+}>Ca^{2+}>Na^{+}$	Cation-dipole	Bowman et Sans, 1977

Tableau A-2 : effet de la nature des cations compensateurs sur l'adsorption de produits phytosanitaires (Calvet et al., 1980 cité par Blanc, 2001)

Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais notons que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

A.II.2.3. Influence de la granulométrie du sol

Plusieurs auteurs ont montré que certaines fractions granulométriques du sol ou du sédiment ont un pouvoir adsorbant plus élevé que d'autres. Il s'agit des fractions grossières (200 à 50 µm) et des fractions fines (< 20 µm).

Gao (Gao *et al.*, 1997; Gao *et al.*, 1998) a étudié l'adsorption de l'Atrazine et du Bifénox sur des sédiments en fonction de la granulométrie. Il a constaté que l'adsorption était plus importante sur ces deux fractions. Barriuso *et al.* (1991) ont étudié la distribution des résidus liés d'Atrazine sur des sédiments et ont abouti à des conclusions similaires.

La forte capacité de rétention des grosses particules peut s'expliquer en partie par le fait qu'elles subissent une biodégradation active par des microorganismes et que ces derniers participent à l'accumulation du produit

phytosanitaire (Barriuso *et al.*, 1991). De plus, ces particules sont en général des débris de végétaux : leur taux de matière organique est alors très élevé.

Quant aux particules les plus fines, leur matière organique est la plus humifiée. Elle présente entre autre le taux d'aromaticité le plus élevé (Gao *et al.*, 1998), et en conséquence un caractère hydrophobe plus marqué. Cette matière organique pourrait jouer un rôle important dans la rétention des composés non-ioniques.

Ainsi, une étude granulométrique couplée à une mesure de surface permettrait de mieux caractériser la capacité d'un sol à adsorber des produits phytosanitaires.

A.II.2.4. Influence des caractéristiques de la molécule

Plusieurs modèles basés sur le coefficient de partition du soluté entre l'eau et l'octanol (Kow), ou la solubilité dans l'eau (S) ont été établis pour estimer la partition de produits phytosanitaires non-ioniques. Calvet (1989) indique que les coefficients d'adsorption Koc et Kom ont tendance à être plus importants si la solubilité du composé diminue, et Karickhoff (1984) présente un certain nombre de relations entre le coefficient d'adsorption Koc et diverses propriétés de la molécule organique.

On peut citer :

log Koc = -0,83 log S – 0,01 (mp-25) – 0,93, où mp est la température d'ébullition ;

log Koc = 1,029 log Kow – 0,18

log Koc = 0,686 log S + 4,723 (Means, 1980, cité par Garbarini *et al.*, 1986)

log Kd = 0,72 log (Kow) + log (f_{oc}) + 0,49 (Scwarzenbach, 1981, cité par Garbarini *et al.*, 1986), f_{oc} étant la fraction de carbone organique.

Koc = 0,411 Kow (Karickhoff, 1981; Dell *et al.*, 1994)

log Kow = 5,00 – 0, 667 log S (en $\mu mol.L^{-1}$) (Chiou, 1977, cité par Dell *et al.*, 1994)

Le principal inconvénient de ces modèles est qu'ils considèrent la matière organique de tous les substrats comme identique. Cette hypothèse doit être modulée, car si l'on prend l'exemple du sol, substrat le plus étudié, les caractéristiques physico-chimiques peuvent largement varier.

A.II.2.5. Influence de la nature de la matière organique

Comme indiqué précédemment, toutes les études montrent que la matière organique joue un rôle très important dans la rétention des produits phytosanitaires.

Calvet *et al.* (1980) rapportent que les variations des propriétés de la matière organique au cours de l'humification peuvent induire une diminution des capacités d'adsorption du matériau. En outre, l'influence de la nature de la matière organique du sol n'est pas identique pour tous les polluants. Ainsi, elle est plus prononcée dans le cas des urées substituées que des triazines.

Plusieurs auteurs (Doherty *et al.*, 1969; Gaillardon *et al.*, 1978; Barriuso *et al.*, 1997) ont étudié l'influence de l'ajout à un sol de matières organiques sous forme de paille ou de compost. Dans tous les cas, ils ont noté une augmentation des capacités d'adsorption du substrat modifié. Gaillardon a constaté une variation de l'adsorption en fonction du type de matière organique et de son état de décomposition.

Dans le cas des sols enherbés, les propriétés de rétention sont principalement liées à l'augmentation de la teneur en matière organique et à la modification de sa nature dans les horizons superficiels, comparativement à un sol nu cultivé (Patty, 1997; Madrigal, 1999; Madrigal *et al.*, 2002). Pour les sols enherbés, la rétention de l'Isoproturon et du Diflufénicanil est maximale dans les 2 premiers centimètres et décroît avec la profondeur, corrélativement avec une baisse de la teneur en carbone organique dans le profil (de 16 à 4 g/kg). Cette diminution de l'adsorption est aussi observée dans le profil sous culture, mais de façon moins marquée (Madrigal *et al.*, 2002).

Enfin, dans le cas des végétaux, de nombreux auteurs ont montré que la lignine joue un rôle important dans l'adsorption des produits phytosanitaires (Barak *et al.*, 1983; Dao, 1991).

Il faut aussi souligner que, dans les sols et les sédiments (surtout ceux pauvres en matières organiques, mais pas seulement), la matière minérale à laquelle est liée la matière organique influence aussi ses propriétés (Calvet *et al.*, 1980; Mingelgrin *et al.*, 1983;).

Les processus d'adsorption étroitement corrélés à la présence de matière organique dans le milieu concernent en premier lieu les produits phytosanitaires, puisque leurs caractéristiques intrinsèques telles que l'hydrophobicité favorisent ce type de phénomènes. Ceux-ci sont fortement dépendants de nombreux paramètres plus ou moins réversibles et liés à la molécule, à la nature du milieu et aux mécanismes d'échanges entre les deux.
Il est alors bien évident que tous ces facteurs doivent être pris en compte dans les fossés, milieu plus ou moins riche en matières organiques d'origine et de nature diverses, et siège d'écoulements plus ou moins rapides.

A.III – Etat de contamination des eaux

L'agriculture est la principale source d'apports de produits phytosanitaires à l'environnement, même s'il ne faut pas négliger les sources d'origine industrielle (rejets) ou urbaine (espaces verts, jardins, traitement des routes et chemins de fers…). Les pollutions peuvent être ponctuelles et/ou diffuses. Ces dernières découlent essentiellement des pratiques agricoles ; le transfert de produits hors de la parcelle suite à un événement pluvieux pouvant conduire à la contamination du milieu aquatique.
La présence de produits phytosanitaires dans les eaux superficielles retient l'attention depuis les années 60, mais la pollution de l'eau par ces composés est surtout suivie en France suite à la Directive sur l'eau potable CEE n°80/778 et au décret n°83-3 de 1989.

A.III.1. Contamination des eaux superficielles

La plupart des données sont recueillies à partir de réseaux de surveillance de la contamination des cours d'eau (Detoc, 2001) ou obtenues dans le cadre de recherches sur des Bassins Versants de Recherche et d'Expérimentation (BVRE).

Une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux par les produits phytosanitaires en France a été réalisée par Schiavon *et al.* (1995). Il ressort que la contamination des eaux de surface peut être très élevée, mais de courte durée. Elle est en grande partie due aux premières eaux de ruissellement après le traitement.

Les quelques exemples qui suivent sont issus de la littérature et illustrent les niveaux de contamination des eaux de surface de divers petits basins versants en France.

Garmouma *et al.* (1997) ont travaillé sur le bassin versant du Ru de Mélarchez (sous-bassin de l'Orgeval, Brie). Les concentrations observées en triazines et phénylurées sont maximales suite à des événements pluvieux intervenant juste après les périodes d'application des herbicides. Ce phénomène a été aussi constaté sur le site Arvalis de La Jaillière où, depuis de nombreuses années, les volumes de ruissellement et les concentrations en produits phytosanitaires sont relevés et corrélés aux évènements pluvieux (Gouy *et al.*, 1997; ITCF, 1999).

Un suivi (qualité et hydrologie) de 3 petits bassins versants de quelques km² situés en Charente, dans le Rhône et le Morbihan a été réalisé par Gouy *et al.* (1998). Dans les 3 cas, les concentrations maximales observées sont de même souvent liées aux premiers évènements pluvieux et sont variables d'une année à l'autre. Les taux de transfert annuels dépassent rarement 1% de la dose appliquée.

Une étude sur la contamination des rivières bretonnes (Gillet *et al.*, 1994) fait aussi apparaître l'existence d'une contamination par plusieurs familles de produits phytosanitaires (triazines, urées substituées, aryloxyacides, …), et d'importantes variations des concentrations dans le temps et l'espace en relation avec la pluviométrie. Lors de crues survenant juste après le traitement, plus d'une dizaine de molécules sont détectées sur toutes les stations de mesure. De plus, le total des concentrations dépasse parfois 30 µg/L, et pour 80 % des échantillons prélevés, ces concentrations franchissent le seuil de 0,5 µg/L, préconisé par la norme en vigueur pour l'eau potable.

La contamination des eaux provenant de bassins viticoles a été mise en évidence par plusieurs auteurs (Munoz, 1992; Lennartz *et al.*, 1997). Sur le bassin versant de l'Ardières (Beaujolais), Munoz a relevé, de 1989 à 1991, que sur huit produits phytosanitaires recherchés, cinq présentaient une concentration moyenne supérieure à 5 µg/L.

Le bassin versant de Roujan (34) a été largement étudié par le laboratoire Science du Sol de l'INRA de Montpellier. En 1997, Lennartz a mesuré des concentrations en Simazine et en Diuron dépassant respectivement 40 µg/L et 200 µg/L. Sur ce même site, Coulouma (2000) a détecté des concentrations en Diuron dans le ruissellement jusqu'à 1,2 mg/L. Les valeurs les plus importantes sont observées au début du cycle cultural. Les pertes annuelles atteignent 5 % de la quantité appliquée sur une parcelle, mais se limitent à 0,5 % maximum en sortie de bassin versant. Louchart *et al.* (2001) ont estimé que 84 % des pertes annuelles en Diuron et 94 % en Simazine étaient dues aux 4 premiers évènements orageux qui représentent plus de 10% du ruissellement annuel. Ils ont aussi observé l'importance des fossés pour le transfert rapide des produits phytosanitaires.

Dans ce contexte méditerranéen, le réseau de fossés amplifie le phénomène de réinfiltration. Toutefois, aucune augmentation significative de la concentration des deux produits suivis n'a été relevée dans les eaux souterraines sur toute la période d'étude ; cela indique que des processus supplémentaires ont lieu, tels que la rétention ou la dégradation des produits. Des études complémentaires devraient permettre de conforter ces hypothèses.

Un suivi annuel des concentrations en produits phytosanitaires dans les canaux découverts (Société du Bas-Rhône et du Languedoc) a montré que les profils de concentrations sont en accord avec l'activité agricole et avec les différents épisodes climatiques (Deroux, 1996).

Depuis 1998, l'Institut Français de l'Environnement (IFEN, 2000) réalise des bilans annuels sur la contamination des eaux par les produits phytosanitaires en France. Ces études ont montré une présence notable de polluants, principalement dans les eaux superficielles. Les substances les plus souvent détectées au niveau national sont : l'Atrazine et ses métabolites, le Diuron (essentiellement d'usage non agricole), le Lindane interdit depuis 1998, l'Isoproturon. La situation est aggravée par la présence prépondérante, dans chaque région, de quelques cultures

intensives et de traitements particuliers associés. C'était le cas de l'Atrazine (dont l'usage est interdit en 2003), étroitement associée à la culture de maïs ou de l'Isoproturon sur céréales d'hiver. Le risque de pollution est aussi lié à l'existence de sites particulièrement vulnérables (réseau hydrographique dense et diffus, relief accidenté, sols filtrants ou fissurés, nappes peu profondes).

Face à cette problématique, la Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle propose une liste de 32 substances ou groupes de substances les plus préoccupantes pour les eaux superficielles et côtières européennes, parmi lesquels 11 substances dangereuses prioritaires, car toxiques, persistantes et bioaccumulables (Annexe A-1). Pour ces composés, il conviendra d'arrêter ou supprimer progressivement les rejets, émissions et pertes dans un délai de 20 ans.

La méthode SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction de Scores) a quant à elle été adoptée au niveau national pour élaborer des listes de produits pour la surveillance de la qualité des eaux (Vaillant *et al.*, 1995). Cet outil permet, de classer les matières actives selon une échelle de risques en leur attribuant un rang de dangerosité pour les consommateurs d'eau et les organismes aquatiques, compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques et de leur emploi réel (surfaces traitées et doses appliquées).
Le choix du suivi de certaines molécules est ensuite fortement conditionné par l'analyse au laboratoire. Cette contrainte tend toutefois à s'estomper suite au développement de techniques analytiques performantes (élargissement du champ d'application et abaissement des limites de quantification, grâce notamment au couplage de la spectrométrie de masse avec les techniques chromatographiques).

Le phénomène de contamination des milieux aquatiques est par ailleurs constaté dans tous les pays industrialisés. Sur ce sujet, de nombreuses études ont eu lieu en Europe ou en Amérique du Nord et ont rapporté des niveaux de pollution semblables à ce que l'on peut rencontrer en France (Wauchope, 1978; IRACE, 1998; Kreuger, 1998; Crawford, 2001; Gerecke *et al.*, 2002; Neumann *et al.*, 2002).

Enfin, on peut souligner que peu d'études se sont attachées à faire la distinction entre l'origine diffuse ou ponctuelle, liée à des négligences ou à des difficultés de manipulation des produits ou des matériels (rinçage des cuves, mauvaise gestion des emballages) dans le cas de contamination des eaux superficielles. Certains auteurs (Beernaerts *et al.*, 2001; Gerecke *et al.*, 2002; Neumann *et al.*, 2002; Bach *et al.*, 2003; Gottesbüren *et al.*, 2003) ont néanmoins démontré que l'effet des pollutions ponctuelles ne doit pas être négligé. La prépondérance des pertes ponctuelles dans la charge polluante totale d'un cours d'eau a été relevée par Beernaerts *et al.* (2001) sur un petit bassin versant belge.

A.III.2. Contamination des eaux souterraines

Si on exclut les risques de contamination quasi directe des nappes liés à un apport accidentel (par exemple dans un puits), le transfert par infiltration des produits phytosanitaires épandus sur les parcelles agricoles peut aussi entraîner la pollution des eaux souterraines de façon diffuse. Dans ce dernier cas, la mobilité des pesticides, et donc le risque de contamination, dépend des propriétés du composé, de celles du sol, de la vitesse d'infiltration, de l'épaisseur de la zone non saturée et de la présence éventuelle de macropores (fissures, galeries de vers de terre, passages de racines) (Guimont *et al.*, 2003; Smelt *et al.*, 2003).

Le paramètre GUS (Gustafson, 1989 cité par Hayo, 1997) prend en compte les capacités d'adsorption du produit phytosanitaire et ses potentialités de dégradation pour traduire une probabilité de présence dans l'eau souterraine. Les composés ayant un GUS inférieur à 2,8 présentent peu de risques.

$$GUS = \log(DT50)(4 - \log(Koc)) \qquad \text{Équation A-9}$$

Schiavon *et al.* (1995) ont plus particulièrement examiné le niveau de contamination en produits phytosanitaires des eaux souterraines en Lorraine. Il ont dénombré 5 matières actives fréquemment retrouvées dans ce milieu : Atrazine, Simazine, Lindane, Carbofuran et Isoproturon (pour ce produit, il s'agirait en fait de diverses phénylurées).

Un suivi régulier d'un point de captage (5 m de profondeur) a mis en évidence des niveaux de concentrations en général plus faibles que dans les eaux de surface et une variation de ces concentrations dans le temps (Figure A-7). Enfin, contrairement aux eaux de surface, l'évolution des concentrations ne peut pas être facilement corrélée à la pluviométrie ou la date d'application, en partie du fait que le sol joue un rôle de réservoir pour les produits phytosanitaires. La pollution engendrée est de fait très diffuse.

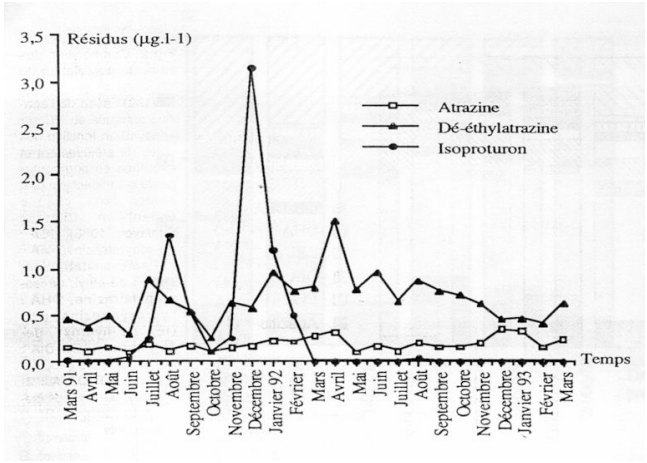


Figure A-7 : évolution des teneurs en pesticides de l'eau de captage (Portal, 1992 cité par Schiavon et al., 1995)

A.III.3. Voies de prévention

Depuis la fin des années 1970, l'agriculture raisonnée a suscité beaucoup d'intérêt, dans la mesure où l'on s'efforce de réduire les intrants comme les engrais ou les produits phytosanitaires de synthèse. En agriculture conventionnelle, l'exploitant choisit tel produit en fonction de son efficacité, de sa phytotoxicité potentielle sur la culture et de son coût. En agriculture raisonnée, les effets environnementaux du traitement sont aussi pris en compte. Ces effets dépendent du degré d'exposition et des caractéristiques toxicologiques du produit épandu.

Toutefois, une véritable politique de prévention implique d'intervenir à différents niveaux et en particulier de développer les actions suivantes :

- évolution de l'évaluation de risque *a priori* dans la procédure d'homologation (harmonisation européenne, meilleure prise en compte des facteurs du milieu, des métabolites…) ;
- élaboration de diagnostics fondés sur l'expertise, pour estimer les risques de transferts de produits phytosanitaires vers les eaux et les facteurs qui les favorisent (CORPEN, 1996; Bibard *et al.*, 2001). *In fine*, le diagnostic doit fournir des éléments pour définir les zones à risques et les actions appropriées en vue de préserver ou de restaurer la qualité d'une eau compatible avec ses usages. Une présentation des différentes échelles de diagnostics a été récemment réalisée par Gouy *et al.* (2001).
- amélioration de la surveillance des milieux aquatiques : augmentation du nombre de points de contrôle, de la fréquence d'échantillonnage, du panel de molécules recherchées, y compris des métabolites ;
- formation et information des utilisateurs de produits phytosanitaires sur les risques en terme de santé et d'environnement, et sur le respect des normes d'emploi concernant les manipulations et les applications ;

- adaptation des pratiques culturales, par une meilleure gestion de l'occupation de l'espace et du travail du sol (limitation de l'érosion et du ruissellement),
- amélioration variétale, en vue d'augmenter l'accroissement des résistances des plantes cultivées ;
- adaptation du traitement (nature, quantité et date d'application) à la pression parasitaire ciblée (CORPEN, 1999) ;
- mise en œuvre de solutions correctives adaptées, par l'aménagement du paysage, qui inclut la réduction des risques de pertes de matières actives vers les eaux, par l'implantation de bandes enherbées par exemple (Patty, 1997), ou la gestion des haies, talus et des fossés. Le CORPEN, instance multi-partenariale créée auprès des Ministères en charge de l'Agriculture et de l'Environnement, insiste sur la localisation de ces zones dites tampons, sur la question de leur entretien et sur la nécessité d'éviter les courts-circuits, tels que le creusement d'une rigole en travers de la bande au moment de son implantation (CORPEN, 1997).

Pour résumer les actions de prévention dans le domaine des pollutions diffuses par les produits phytosanitaires, la voie réglementaire régit l'emploi de ces substances à l'amont, mais des actions collectives doivent être mises en place, qui comportent un diagnostic et la recherche parallèle de solutions correctives.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement aux possibilités de dissipation des polluants au sein des connexions entre les parcelles agricoles et les cours d'eau.
Les éléments du paysage qui s'interposent entre les parcelles agricoles et le milieu aquatique sont susceptibles d'influer d'une manière significative sur la dynamique de l'eau et le devenir des substances qu'elle transporte, et ceci, même s'ils occupent une surface réduite du territoire.
Ces interfaces peuvent être « surfaciques » comme les espaces boisés, les surfaces en herbe, les zones humides ou linéaires, comme les talwegs, les fossés et petits rus de l'amont, les talus et les haies. Elles sont souvent le siège d'écoulements intermittents et peuvent jouer un rôle modérateur de la contamination, comme les bandes enherbées.

Dans la littérature, les zones tampons enherbées sont de loin les plus étudiées. Par ailleurs, leur application est effective depuis plusieurs années : le guide du CORPEN (1997) fait le point sur les connaissances actuelles dans ce domaine et donne quelques préconisations pour une implantation et un dimensionnement pertinents de tels dispositifs.
Des études (Patty, 1997; Souiller *et al.*, 2002) ont mis en évidence l'efficacité de ces dispositifs à réduire les transferts de produits phytosanitaires vers les eaux de surface. Les résultats obtenus par Patty ont montré une diminution de 44 à 100 % des taux de transfert de quatre produits choisis dans une large gamme de

caractéristiques physico-chimiques. Le rôle de l'hydrologie dans les transferts des produits apparaît primordial et souvent plus déterminant que les propriétés des molécules elles-mêmes. Souiller a souligné le rôle prépondérant de l'infiltration favorisée par la traversée de la bande enherbée.

Une synthèse bibliographique récente (Lacas *et al.*, 2003) a permis de rassembler les connaissances sur les processus majoritaires responsables de l'efficacité des bandes enherbées et les mécanismes impliqués dans l'utilisation de ces dispositifs pour limiter la pollution des eaux en milieu agricole.

A.IV – Rôle potentiel des interfaces dans la dissipation des phytosanitaires : cas des fossés

Les fossés agricoles peuvent avoir une double fonction :

- soit en accélérant les écoulements pour les diriger plus rapidement vers la rivière ;
- soit en pondérant la pollution grâce à la présence de divers substrats organiques susceptibles de fixer les polluants.

L'intérêt du présent travail repose en particulier sur le fait que le rôle de cette interface vis-à-vis des produits phytosanitaires n'est pas encore défini. En effet, il dépend fortement des propriétés intrinsèques de chaque fossé et notamment de son fonctionnement hydrodynamique. En outre, les fossés sont des connexions entre parcelles et cours d'eau très fréquemment présentes en zones drainées (cas de l'ouest de la France).

A.IV.1. Apports des contaminants aux fossés

Nous avons indiqué, dans la partie consacrée aux mécanismes de transferts des produits phytosanitaires hors de la parcelle agricole, que deux des principaux vecteurs de la pollution diffuse vers les eaux superficielles sont le ruissellement et le drainage. Les fossés agricoles, géographiquement intermédiaires, réceptionnent donc nécessairement les eaux et les polluants associés provenant de ces deux voies. De surcroît, l'apport par dérive lors du traitement doit être pris en compte dans l'étude du transfert et du devenir des produits phytosanitaires dans les fossés. Un synthèse bibliographique sur les différents sources de transfert des phytosanitaires au cours d'eau a été réalisée par Carter (2000). Les processus impliqués dans la collecte des phytosanitaires par les fossés d'assainissement agricole ont été schématisés par Kao *et al.* (2002).

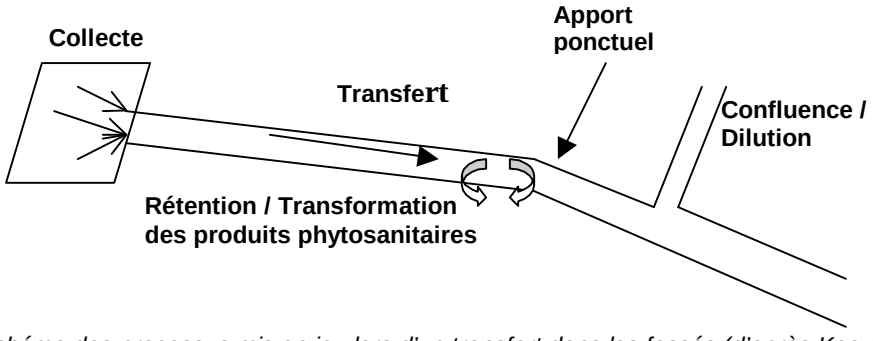


Figure A-8 : schéma des processus mis en jeu lors d'un transfert dans les fossés (d'après Kao et al., 2002)

La contamination avérée des fossés agricoles, et les produits phytosanitaires retrouvés sont liés à la nature des matières actives utilisées sur les cultures adjacentes, aux quantités appliquées, aux applications elle-mêmes

(type, moment, durée, fréquence), aux caractéristiques du site (en particulier la distance entre les cultures et le fossé, ainsi que la végétation sur les bords) et aux conditions climatiques (Bischoff *et al.*, 2003).

En France, près de 7 millions d'hectares de terres agricoles (20% de la SAU) sont affectés par l'hydromorphie. Celle-ci résulte en général d'un engorgement temporaire ou permanent de sols dans lesquels l'eau ne peut trouver d'exutoire, soit en terres de plateaux, soit en zones de bas-fonds. Ces particularités de fonctionnement hydrique font dominer, à l'échelle du bassin versant, les circulations superficielles : ruissellement de surface et circulations latérales dans les nappes superficielles situées dans les premiers horizons du sol ou dans les altérations. Ces bassins à circulations superficielles, saisonnières et rapides, sont presque systématiquement caractérisés par un degré élevé d'aménagements hydro-agricoles, où drainage par tuyaux enterrés et assainissement par fossés permettent de lutter contre l'hydromorphie afin de permettre ou de favoriser l'activité agricole.

A.IV.1.1. Apport par ruissellement

Le ruissellement de surface dit « hortonien » se produit lorsque l'intensité de la pluie dépasse les capacités d'infiltration de la surface du sol. Le ruissellement produit un arrachement des particules de terre : cette érosion diffuse concerne essentiellement les particules fines et la matière organique sur lesquelles peuvent être fixées les substances phytosanitaires. Toutefois, la fraction dissoute représente l'essentiel de l'entraînement des polluants hors de la parcelle agricole.

De telles pertes en molécules phytosanitaires sont en général très limitées (inférieures à 0,5 %) sauf en cas de pluies extrêmes survenant juste après l'application (Wauchope, 1978). Néanmoins, ce type de contamination peut être localement important pour des conditions agro-pédo-climatiques particulières (sols imperméables, pentes fortes) favorisant le ruissellement de surface.

Au niveau du versant, quand l'hydromorphie des sols est importante, les écoulements naturels sont modifiés par l'existence d'un réseau de fossés d'assainissement agricole ou de protection de la voirie. Ces fossés collectent et redirigent les eaux de ruissellement (Gril *et al.*, 1999).

Les travaux de Clément *et al.* (2000) sur sol cultivé ont montré que la distance parcourue par les écoulements de surface conduit à la réduction des quantités de produits phytosanitaires transférées par ruissellement hors de la parcelle. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la molécule est mobile.

A.IV.1.2. Apport par drainage

Les impacts du drainage agricole font l'objet de nombreuses controverses (Nédélec, 1999) aussi bien au niveau de sa contribution à l'aggravation des crues (captage des eaux excédentaires) qu'au niveau du transfert des solutés vers le réseau hydrographique, à la base des pollutions diffuses d'origine agricole. En particulier, de nombreux produits phytosanitaires ont été détectés dans les eaux de drainage.

Il a été démontré que le drainage artificiel était responsable du transfert rapide de substances dissoutes. Les pertes représentent au plus 1 % de la dose épandue.

Des transferts latéraux peuvent également avoir lieu en subsurface de parcelles non drainées artificiellement. Dans ce cas, l'eau atteint le cours d'eau par suintement au niveau des berges. Les concentrations sont en général nettement plus faibles, dans la mesure où l'eau a traversé le sol, favorisant ainsi les phénomènes d'adsorption et de dégradation des substances actives.

De nombreuses expérimentations ont été menées pour étudier le transfert des pesticides au sein du système de drainage, mais les résultats ne mettent pas vraiment en évidence le rôle joué par les drains sur les pertes en produits phytosanitaires ; le comportement de ces derniers étant en grande partie dû à leurs propriétés physico-chimiques.

Une étude dans l'Ohio indique que les pertes en Atrazine sont plus importantes dans le ruissellement que dans les eaux de drainage. En revanche, pour trois autres herbicides (Alachlor, Métolachlor et Métribuzine), il n'est pas observé de différence significative entre les concentrations dans le ruissellement et le drainage (Skaggs *et al.*, 1994).

Néanmoins, les niveaux de concentrations sont en général plus faibles dans les eaux de drainage que dans le ruissellement, les volumes d'eaux drainés étant plus importants. En revanche, la contamination est plus étalée dans le temps.

En France, à l'échelle de la parcelle, quelques expérimentations visant à caractériser l'effet du drainage agricole sur le transfert de pesticides ont été menées en particulier sur les sites de La Jaillière (44) et de la Bouzule (54). Quelques éléments de synthèse existent (ITCF, 1999; Novak *et al.*, 2001) qui ont permis d'analyser les flux de pesticides à la sortie des drains et ainsi de comparer les flux ruisselés aux flux drainés. Ces sites contribuent, par leur suivi continu, à acquérir des données de référence pour la profession. Ils ont en particulier montré l'importance de la partition entre infiltration et ruissellement.

Sur le site Arvalis de la Jaillière (Loire Atlantique), les concentrations en phytosanitaires sont mesurées depuis 1994 (ITCF, 1999). Les écoulements d'eau dans les réseaux de drainage sont fortement saisonniers et transitoires. De décembre à mars, ils représentent plus de 90 % des exportations d'eau de la parcelle. En

général, les périodes de ruissellement sont concomitantes de celles de drainage. Elles correspondent à 80-90 % de l'excédent climatique pour les parcelles non drainées, et seulement 10 % dans le cas contraire. Les pics de concentration varient en fonction des produits, des modes de transfert (drainage ou ruissellement) et de la pluviométrie. Les flux les plus importants de produits sont mesurés dans les eaux de drainage, qui représentent des volumes annuels d'écoulement toujours bien supérieurs à ceux des eaux de ruissellement. Les niveaux de concentrations maximales sont relevés en février et peuvent atteindre 200 µg/L pour l'Isoproturon, herbicide du blé appliqué en automne.

Sur le site de la Bouzule (Lorraine), Novak *et al. (*2001) ont étudié les transferts par drainage de deux substances phytosanitaires (l'Atrazine et le Métolachlore) sur deux types de sols. Les pertes sont inférieures à 0,2 % de la dose appliquée pour le sol limoneux, et peuvent atteindre 0,6 % pour le sol argileux. Les résultats indiquent par ailleurs que les pertes en Métolachlor sont principalement dues à des transferts préférentiels.

A.IV.1.3. Apport par dérive

Le rôle de la dérive lors des traitements phytosanitaires dans la contamination des fossés et des petits cours d'eau proches des parcelles a été mis en évidence dans de nombreuses situations culturales et climatiques (Schulz, 2001; Woods *et al.*, 2001; Gottesbüren *et al.*, 2003).

Schulz a comparé la contamination liée au ruissellement avec celle causée par la dérive, à partir d'un verger (Schulz, 2001). Les conclusions de l'étude indiquent que, en terme de quantités, le ruissellement est bien supérieur à la dérive, car ce mode de transfert intègre les pertes dans le temps et l'espace, tandis que la dérive reste ponctuelle pendant les périodes d'application. Toutefois, dans ce dernier cas, les concentrations peuvent atteindre un niveau nettement plus élevé.

A.IV.2. Comportement des fossés vis à vis des phytosanitaires

Si l'on considère les capacités « tampons » des fossés, les références bibliographiques sont pauvres dans ce domaine d'étude, intermédiaire entre la parcelle agricole et le réseau hydrographique.

Quelques études ont été menées aux Etats-Unis (Sebetich *et al.*, 1984; Triska *et al.*, 1989) afin d'évaluer le rôle des fossés dans la rétention des nitrates et des phosphates. Ces deux références, ainsi que le dispositif de crue artificielle réalisé par l'INRA de Thonon (Jordan-Meille *et al.*, 1998), ont montré la contribution des fossés dans la rétention des nutriments. Un programme de recherche finlandais (Manninen, 1998) a porté sur l'influence du curage des fossés sur différents paramètres physico-chimiques de l'eau. Il a été observé une forte élévation du taux de MES (jusqu'à vingt fois plus) juste après le curage, ainsi qu'une augmentation de la teneur en métaux (fer, cuivre) et en nutriments. Ceci conforte l'idée que l'état d'encombrement et l'entretien des fossés peuvent être

des facteurs déterminants dans le transport et/ou la rétention des produits en leur sein. On peut alors logiquement s'interroger sur le comportement et le devenir de substances réactives telles que les produits phytosanitaires.

A notre connaissance, peu d'auteurs ont considéré le comportement des résidus de produits phytosanitaires dans les fossés agricoles (Charnay, 1998; Williams *et al.*, 1999; Moore *et al.*, 2001; Dierksmeier *et al.*, 2002), bien que la contamination de ce milieu ait été évoquée depuis de nombreuses années (Miles *et al.*, 1971; Bischoff *et al.*, 2003).

D'après ces références, les fossés de drainage peuvent jouer un rôle très bénéfique dans la dissipation des produits phytosanitaires issus des parcelles agricoles. Ainsi, Williams *et al.* (1999) ont étudié l'évolution des concentrations en propyzamide dans un fossé naturel de 150 m de long. Des prélèvements d'eau effectués en aval du fossé montrent une diminution notable de la concentration en herbicide, pouvant atteindre 50 % juste après l'application. Moore *et al.* (2001) ont simulé un écoulement de deux pesticides (Atrazine et Lambdacyhalothrine) dans un fossé de 50 m de long et 4 m de large, en accord avec les données de concentrations relatives à une pluie orageuse. Des prélèvements d'eau, de sédiments et de végétaux sur 28 jours ont montré une répartition variable des teneurs en polluants dans ces trois compartiments, avec néanmoins une nette tendance à l'adsorption par les végétaux. Dierksmeier et al. (2002) ont, quant à eux, réalisé des expérimentations dans des fossés de drainage en riziculture, dont le fond est essentiellement tapissé de sédiments. Une diminution importante des concentrations en organophosphorés, sulfonylurées ou organochlorés a été observée : sur une portion de 1200 m, la plupart des produits (concentration initiale de 0,025 à 1,5 mg/L) ne sont détectés à l'aval du fossé qu'à de très faibles teneurs proches de la limite de quantification.

Les études entreprises par le Cemagref depuis 1998 (Charnay, 1998; Garon-Boucher, 1998) ont elles aussi démontré l'intérêt de poursuivre ce type d'expérimentations sur le rôle des fossés dans la limitation de la contamination par les phytosanitaires. En effet, une première étude exploratoire réalisée sur un fossé naturel très végétalisé de 50 m de long a permis de montrer que l'on pouvait s'attendre, dans des conditions très favorables (présence de végétaux morts, écoulement à faible débit et faible tirant d'eau), à une diminution notable des concentrations et des flux de produits phytosanitaires entre l'amont et l'aval de la portion de fossé étudiée (diminution des quantités transférées entre amont et aval jusqu'à 54 % pour le Diflufénicanil et jusqu'à 27 % pour l'Isoproturon).

Louchart *et al.* (2001) ont démontré le rôle prédominant des phénomènes d'infiltration dans des fossés, sous climat méditerranéen. Ainsi, même si les niveaux de concentrations restent similaires entre la sortie du champ et

l'exutoire du petit basin versant (si l'on excepte la décroissance liée à la dilution par l'eau issue de parcelles non traitées), des diminutions importantes de flux ont été observées pour deux herbicides (Diuron et Simazine).

En définitive, les données recueillies étant limitées, les molécules et modalités d'études étant diversifiés, nous disposons à ce jour de beaucoup d'études de cas permettant mal de conclure sur le rôle potentiel des fossés et les facteurs déterminants du milieu.

Face à ce constat, notre démarche scientifique s'est aussi appuyée sur les travaux réalisés pour les autres types de dispositifs utilisés pour le contrôle et l'atténuation de la pollution des eaux superficielles par les polluants d'origine agricole, tels que les dispositifs tampons surfaciques enherbés ou boisés largement plus étudiés.

Certaines études ont montré qu'ils ont un double rôle dans la dissipation des molécules phytosanitaires organiques (Benoit *et al.*, 2003) :

- hydraulique (infiltration),
- physico-chimique (adsorption sur la matrice avec un rôle prépondérant de la matière organique de surface)

En effet, il ressort que les phénomènes d'adsorption sont liés à la nature du substrat et à celle de l'écoulement. En surface, les temps de transfert sont relativement réduits, ce qui implique que les phénomènes observés concernent plutôt les produits à fort coefficient d'adsorption. Dans le sol situé sous ces dispositifs, il a été mis en évidence une forte adsorption dans la microporosité. Les temps de séjour étant plus élevés, des études sont en cours pour estimer le pouvoir filtrant de ce milieu.

Concernant les fossés, leur efficacité potentielle peut être bien différente de ce qu'il a pu être observé au sein des dispositifs enherbés, puisque la part de chacun des processus impliqués (infiltration/rétention physico-chimique) reste encore à définir.

CHAPITRE B

SOMMAIRE DU CHAPITRE B - Caractérisation du transfert dans les fossés en conditions naturelles

B.I – Matériels et méthodes 59

B.I.1. Méthodologie générale 59

B.I.1.1. Objectifs de l'étude 59

B.I.1.2. Moyens mis en œuvre et site d'étude 60

B.I.2. Choix et typologie des fossés étudiés 61

B.I.2.1. Critères de sélection 61

B.I.2.2. Caractéristiques des fossés choisis 62

B.I.2.3. Hydrologie et typologie générale 63

B.I.3. Choix des molécules étudiées 65

B.I.3.1. Molécules phytosanitaires 65

B.I.3.2. Molécules traceur 66

B.I.4. Protocole d'étude du transfert dans les fossés 68

B.I.4.1. Contamination artificielle 68

B.I.4.2. Echantillonnage et conditionnement des échantillons 71

B.I.4.3. Suivis complémentaires 72

B.I.5. Mesure du débit des fossés étudiés 73

B.I.5.1. La méthode par capacité 73

B.I.5.2. La méthode par exploration du champ des vitesses 74

B.I.5.3. Les méthodes hydrauliques (X10-311, 1983) 75

B.I.5.4. La méthode de dilution (NF-ISO-9555-1, 1994) 76

B.I.5.5. Utilisation de canaux venturi avec capteurs de pression 78

B.I.5.6. Application à la mesure des débits sur les fossés du site de La Jaillière 80

B.I.6. Mises au point préalables et traitement des échantillons 85

B.I.6.1. Etude de conservation des échantillons aqueux 85

B.I.6.2. Méthodes analytiques de dosage 89

B.II – Résultats expérimentaux 95

B.II.1. Transfert des solutés : théorie 95

B.II.1.1. Ecoulement de l'eau et transfert de solutés 95

B.II.1.2. Théorie des moments 96

B.II.1.3. Bilan matière 98

B.II.1.4. Transfert des solutés interactifs : allure générale des courbes de restitution 98

B.II.2. Transfert du traceur dans les fossés étudiés 99

B.II.2.1. Caractérisation hydrodynamique 99

B.II.2.2. Bilan matière 105

B.II.2.3. Conclusions 106

B.II.3. Comportement des phytosanitaires dans les fossés, comparativement au traceur 106

B.II.3.1. Transfert des solutés interactifs 106
B.II.3.2. Capacités des fossés à écrêter les pics de concentrations..... 107
B.II.3.3. Effet des fossés sur les flux transférés 114
B.II.4. Estimation des paramètres influant sur la rétention des phytosanitaires..... 118
B.II.4.1. Relation rétention/facteurs hydrodynamiques 118
B.II.4.2. Relation rétention/surface de contact 120
B.III – Conclusions de la partie B 121

Dans cette première partie expérimentale, nous présenterons les expérimentations réalisées en site naturel dans l'Ouest de la France, région où les fossés d'assainissement agricole sont largement implantés.

Nous avons choisi de débuter la thèse par des expériences au champ, qui nous offrent la possibilité de travailler en conditions réelles d'écoulement, avec pour objectifs principaux :

- la mise en évidence de la rétention des phytosanitaires dans ce milieu,
- l'acquisition d'ordres de grandeur des phénomènes naturels,
- une première approche de l'influence de certains paramètres sur cette rétention.

Pour aborder ce dernier point, nous nous sommes basés sur le fait que les substrats (essentiellement organiques) sont susceptibles de retenir les produits phytosanitaires, comme cela a été mis en évidence pour les surfaces enherbées ou boisées (Madrigal *et al.*, 2002; Souiller *et al.*, 2002). Dans le cas particulier des fossés, on peut aussi s'interroger sur les interférences physico-chimiques et hydrodynamiques dans ce processus de rétention.

Une première partie est consacrée à la présentation du site, des produits étudiés, des protocoles expérimentaux et analytiques. Les paragraphes suivants présentent les résultats acquis lors de ces expérimentations sur fossés naturels.

B.I – Matériels et méthodes

B.I.1. Méthodologie générale

B.I.1.1. Objectifs de l'étude

L'objectif général des expérimentations en milieu naturel est de pouvoir estimer, en conditions aussi proches que possible des conditions naturelles d'écoulement, le rôle que peuvent jouer les fossés agricoles dans la rétention des produits phytosanitaires, en :

- simulant un écoulement de produits phytosanitaires et de traceurs dans des fossés agricoles,
- suivant les conditions hydrodynamiques (débit),
- caractérisant les substrats présents dans le fossé,
- ayant une première approche des écoulements souterrains dans le fossé (expérimentation 2002).

B.I.1.2. Moyens mis en œuvre et site d'étude

Les expérimentations présentées dans cette partie ont été menées sur des fossés à encombrement végétal et écoulement différents.

Un mode d'injection en créneau a été utilisé, qui correspond à l'injection d'une concentration constante de produits pendant un temps défini. Une injection ponctuelle sous forme d'un pulse aurait nécessité des niveaux de concentrations très élevés au point d'injection pour que la concentration en chaque produit puisse être détectée ensuite lors du transfert dans le fossé (forte diminution de la concentration par dilution avec l'eau du fossé). En outre, une très courte injection entraîne un passage rapide du pic de polluants, ce qui implique des pas de temps de prélèvements trop serrés.

Pour chaque fossé, au moins deux distances de prélèvement en aval du point d'injection ont été fixées. Les parcelles du site étant drainées dans la plupart des cas, chaque portion de fossé a été choisie de manière telle qu'il n'existe aucune arrivée de drainage entre le point d'injection et le dernier point de prélèvement ; ceci pour ne pas perturber l'expérimentation. Les débits ont été contrôlés par diverses techniques, suivant la valeur de celui-ci et la configuration du fossé (voir paragraphe B.I.5).

Ces expérimentations *in situ* se sont déroulées sur le site de la ferme expérimentale Arvalis (ex. ITCF, Institut Technique des Céréales et des Fourrages) de la Jaillière à la Chapelle Saint Sauveur (Loire Atlantique). Dans le cadre de cette étude, le site présente l'avantage de disposer d'un réseau dense de fossés le long des parcelles agricoles cultivées en céréales (blé, maïs, orge) et des voies de circulation, en partie lié à la forte proportion de parcelles drainées. De tels réseaux de fossés sont couramment rencontrés dans l'Ouest de la France, où la densité peut atteindre 6 à 10 km/km² sur certains petits bassins versants agricoles (Carluer *et al.*, 2004). Les fossés étudiés présentent des caractéristiques variées, tant sur le plan de la couverture végétale que des paramètres hydrodynamiques.

La station expérimentale, créée en 1979 par l'Institut Technique des Céréales et des Fourrages, est située à 38 km à l'ouest d'Angers. L'organisme assure le fonctionnement et la gestion de la station.

L'ensemble du domaine représente 175 ha, dont 145 ha sont des sols essentiellement constitués de limons superficiels développés sur schistes ; le reste étant des sols profonds de vallée inondable. Les conditions climatiques sont sous influence océanique, caractérisée par un hiver et un printemps humides, ainsi qu'un été sec (Tableau B-1).

Climat	
pluviométrie annuelle moyenne (mm)	635
température médiane journalière (°C) Hiver/Eté	7,5/16,0
Pente moyenne (%)	7
Sols (horizons Ap sous culture)	Sol brun hydromorphe
teneur en C organique (%)	1,45
pH	6,4
texture	argilo-limoneux

Tableau B-1 : caractéristiques du site expérimental de La Jaillière (d'après Réal et al., 1997)

Depuis 1986, de nombreux travaux ont été initiés sur ce site, en collaboration avec le Cemagref, sur l'incidence des pratiques culturales sur le transfert des éléments minéraux (azote, phosphore) et des produits phytosanitaires par drainage et ruissellement.

En particulier, de 1992 à 1997, un dispositif expérimental a été implanté pour apprécier la capacité de bandes enherbées à limiter le transfert par ruissellement des résidus de produits phytosanitaires (Patty, 1997).

Ces dispositifs ont permis l'acquisition de connaissances sur les différentes voies de circulation de l'eau dans le sol (surface, drainage) et sur la dynamique de transfert des solutés et phytosanitaires (Arlot, 1999; Gouy *et al.*, 2000). On dispose ainsi de nombreuses données sur les concentrations et flux de composés qui transitent par ruissellement et drainage (ITCF, 1999).

Ces différentes informations ont été utiles pour cadrer les expérimentations en fossés naturels qui font l'objet de cette partie.

B.I.2. Choix et typologie des fossés étudiés

B.I.2.1. Critères de sélection

La sélection des fossés étudiés au cours de ce travail s'est faite en fonction de contraintes techniques liées à l'accessibilité pour le transport du matériel à proximité du fossé, et suivant les traitements phytosanitaires appliqués préalablement aux expérimentations sur les parcelles adjacentes, ou celles dont les eaux de ruissellement et/ou de drainage sont collectés par le fossé étudié (Figure B-1). En effet, il n'est pas opportun de travailler sur des fossés recevant les eaux de parcelles traitées par les herbicides employés dans l'expérimentation. Dans tous les cas, un échantillon de « blanc eau » est systématiquement prélevé avant chaque simulation pour contrôler le niveau de concentration de chaque produit dans l'eau du fossé. Sur ce point particulier, les dispositions prises ont été efficaces, puisque aucune contamination en herbicide étudié n'a été observée préalablement aux expérimentations.

On suspecte que le gabarit, les conditions hydrodynamiques (débit, hauteur d'eau, vitesse) ainsi que la nature du substrat occupant le fossé et le mode d'entretien de ce dernier (curage, débroussaillage…) sont autant de facteurs qui auront un rôle majeur dans le transfert et le devenir des produits. Nous avons donc essayé de choisir, parmi les situations rencontrées sur le terrain, une gamme de fossés présentant de larges variations de ces grandeurs.

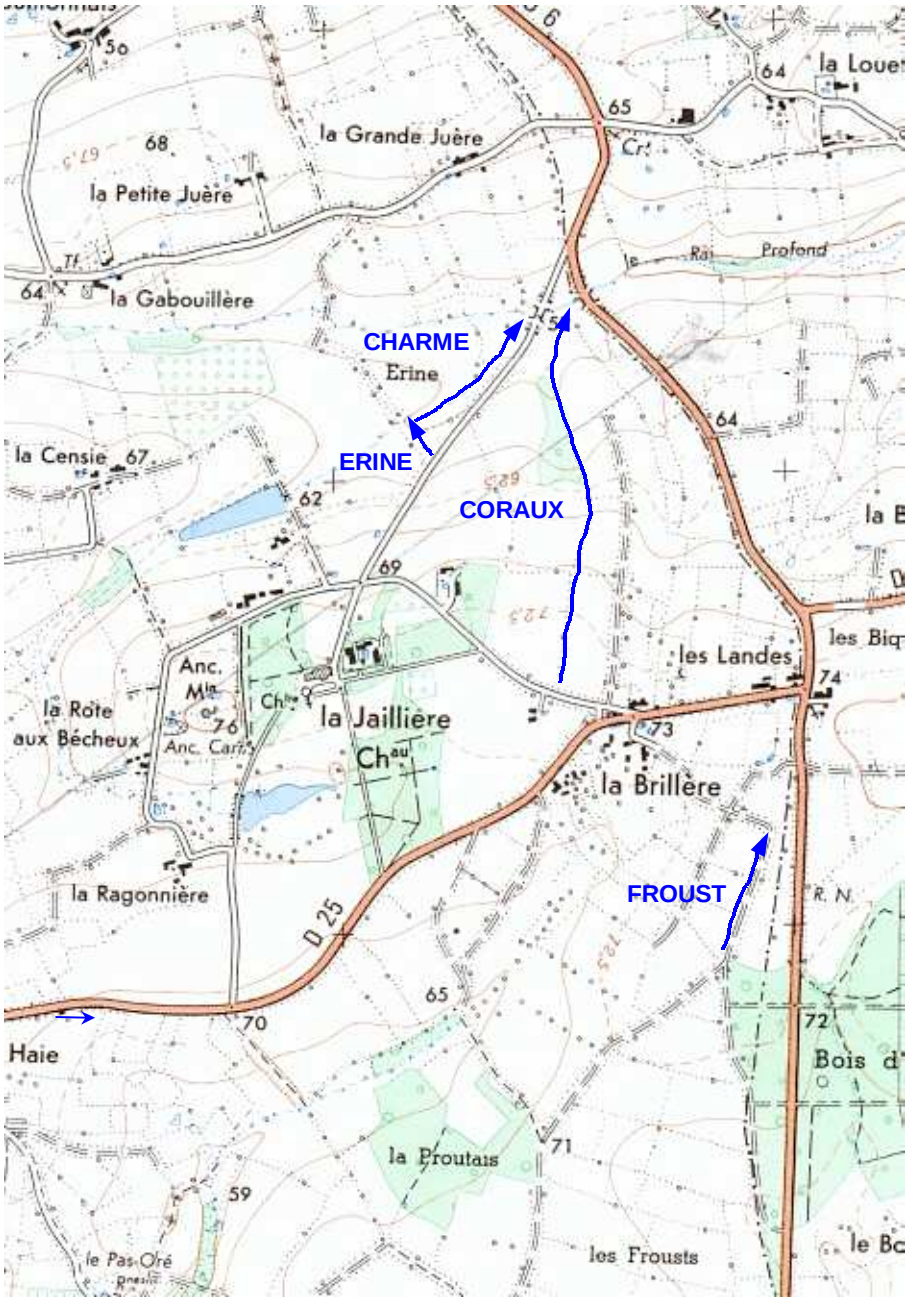


Figure B-1 : localisation des fossés étudiés sur le site de La Jaillière (carte IGN : 1,5cm = 250m)

B.I.2.2. Caractéristiques des fossés choisis

Au total 4 fossés ont été sélectionnés : CHARME, CORAUX, ERINE et FROUST. Les noms font référence aux identifications des parcelles adjacentes. La date des expérimentations a par ailleurs été rajoutée lorsqu'un même fossé a été étudié à différentes périodes (cas de CORAUX). Ces fossés ont des débits et un encombrement végétal très variables (Photo B-1 et Tableau B-2).



Photo B-1 : visualisation des fossé étudiés sur le site de La Jaillière

B.I.2.3. Hydrologie et typologie générale

Les principales caractéristiques hydrodynamiques des fossés étudiés sont résumées dans le tableau suivant. Des données plus détaillées peuvent être consultées en Annexe B-1.

Fossé	Longueur totale étudiée (m)	Débit moyen (L/s)	Vitesse en surface (m/s)	Pente (%)	Largeur (cm)	Hauteur d'eau [(2)] (cm)
CHARME	100	44	1,5	1	60 à 130	10 à 40
CORAUX 1999	100	2,5	0,1	3-4	30 à 60	3 à 10
ERINE	50	1 (0,5 à 1,4)	0,03	2	30 à 60	3 à 9
FROUST	300	10 (4 à 16)	0,1	< 0,5	130 à 260	20 à 35
CORAUX 2002	200	2,1 (1,8 à 2,3)	0,1	3-4	30 à 70	4 à 12

(1) : estimé lors des campagnes.

(2) : la hauteur d'eau est mesurée au centre et correspond au plus profond

Tableau B-2 : caractéristiques hydrodynamiques des fossés choisis

Les pentes ont été déterminées à l'aide d'une mire sur des portions de 25 ou 50 m suivant la longueur du fossé. La valeur indiquée est une moyenne obtenue sur toute la longueur (du lieu d'injection de la solution au dernier point de prélèvement). Pour CORAUX en particulier, il existe une légère rupture de pente dans la deuxième moitié (de 4 à 3 %).

- CHARME

C'est le fossé avec le plus gros débit. On observe un élargissement continu du fossé (largeur à affleurement qui varie de 0,60 m à 1,30 m) et une variation sensible mais aléatoire de la hauteur d'eau centrale tout au long du fossé (de 10 à 40 cm). La section du fossé a globalement une forme trapézoïdale. CHARME est un « gros » fossé qui reçoit l'eau de fossés amont (entre autres de ERINE). Ce fossé, vu son type d'écoulement, avec un débit important et pratiquement continu toute l'année, possède de ce fait très peu de végétation.

- ERINE

Ce fossé est régulier tant au niveau de sa largeur que de la hauteur d'eau au centre. C'est un petit fossé fortement végétalisé (herbe verte essentiellement à l'époque de l'expérimentation). Comme il est bordé d'arbres, il existe aussi des zones d'accumulation de matière organique (feuilles mortes, végétaux en décomposition).

- CORAUX

CORAUX est un long fossé de bordure de parcelle cultivée en maïs en 1999 et en ray-grass anglais en 2002, dont il reçoit les eaux de drainage. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu « utiliser » toute la longueur de ce fossé. L'encombrement végétal est très irrégulier : l'alternance se fait entre un sol parfois caillouteux et une couverture végétale assez dense. Par ailleurs on observe parfois des amas de feuilles mortes. Ainsi, il est bien

difficile d'avoir une vision globale de l'encombrement. Ce fossé peut toutefois être classé dans les « moyennement végétalisés ».

❖ FROUST

FROUST est un fossé large, peu profond qui longe un chemin bordé d'arbres. Il est plutôt représentatif du type de fossé que l'on peut trouver sur le bord des voies de circulation. FROUST possède une couverture végétale très hétérogène. On note en particulier une forte proportion de feuilles et végétaux morts entre 250 et 300 m en aval du point d'injection. Il présente une pente très faible avec même, sur certaines sections, une inclinaison inverse.

B.I.3. Choix des molécules étudiées

Les expérimentations réalisées dans le cadre de ce travail ont pour objectif d'évaluer le devenir, dans les fossés agricoles, de molécules phytosanitaires couramment employées pour le traitement des cultures.

Une hypothèse forte repose sur le fait que les conditions hydrodynamiques pourraient jouer un rôle significatif sur le transfert et la dissipation des polluants organiques qui sont, par ailleurs, susceptibles d'interagir avec le milieu naturel. Aussi, pour évaluer l'influence de tous les phénomènes strictement liés à l'écoulement de l'eau (dilution, dispersion, pertes par infiltration au niveau du fond ou des berges…), nous avons utilisé un traceur conservatif en complément des produits phytosanitaires.

B.I.3.1. Molécules phytosanitaires

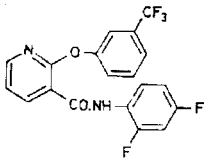
Devant le nombre considérable de substances phytosanitaires appliquées sur les cultures, un des principaux objectifs de cette étude était de choisir quelques produits fréquemment employés et dont les caractéristiques physico-chimiques sont relativement distinctes, ce qui laisserait supposer un comportement différent dans l'environnement.

Trois molécules herbicides ont été étudiées : le Diflufénicanil (DFF), l'Isoproturon (IPU) et le Diuron (DIU) (Tableau B-3). Les deux premières sont fréquemment utilisées conjointement sur culture de blé, et leur comportement lors du transfert par le ruissellement a été étudié par Patty (1997) et Lecomte (1999).

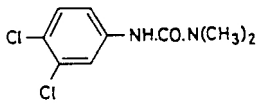
Quant au Diuron, il est principalement utilisé pour des traitements herbicides non agricoles, et dans les vignobles (Lennartz *et al.*, 1997; Louchart *et al.*, 2001). Ce produit, de la même famille chimique que l'Isoproturon, présente des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre DFF et IPU sur le plan de la solubilité dans l'eau et des capacités d'adsorption.

Le mode d'action de ces herbicides est présenté en Annexe B-2.

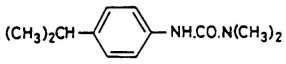
✓***Formules développées et caractéristiques générales***



Diflufénicanil (DFF)



Diuron (DIU)



Isoproturon (IPU)

Figure B-2 : formules chimiques des trois herbicides

Caractéristiques	**Diflufénicanil (DFF)**	**Diuron (DIU)**	**Isoproturon (IPU)**
Formule brute	$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	$C_{12}H_{18}N_2O$
Famille chimique	Phénoxy nicotinanilide	Urée substituée	Urée substituée
Numéro CAS	83164-33-4	330-54-1	34123-59-6
Masse molaire	394,3 g/mol	233,1 g/mol	206,3 g/mol
Forme physique	Cristal incolore	Cristal incolore	Cristal incolore
Solubilité dans l'eau dans l'acétone	 < 0,05 mg/L (25°C) 100 g/L (20 °C)	 36,4 mg/L (25°C) 53 g/L (27°C)	 65 mg/L (22°C) 38 g/L (20°C)
log Kow (ou log P)	4,9	2,85 (25°C)	2,5 (20°C)
Koc (sol)	1990 mL/g	480 mL/g	120 mL/g
Demi-vie : DT_{50}	105-210 jours	90-180 jours	6-28 jours
Ecotoxicité : LC_{50} (96h) truite arc-en-ciel	56-100 mg/L	5,6 mg/L	37 mg/L
Principaux produits de dégradation	* 2-(3-trifluorométhyl-phénoxy)nicotinamide * acide 2-(3-trifluorométhyl-phénoxy)nicotinique	* 3,4-dichloroaniline * 3-(6,4-dichlorophényl)-1 méthyl urée * 3-(3,4-dichlorophényl) urée	* 4-isopropylaniline

Tableau B-3 : principales caractéristiques des produits phytosanitaires (Dabène et al., 1995; Tomlin, 2000).

B.I.3.2. Molécules traceur

On qualifie de traceur de l'écoulement, tout soluté non interactif et conservatif. Ceci implique que le composé choisi ne s'adsorbe pas sur les particules de matières en suspension, de sédiment ou tout autre élément présent dans le milieu étudié, ne se dégrade pas et se comporte en définitive comme la molécule d'eau elle-même.

On distingue plusieurs groupes de traceurs : les traceurs anioniques minéraux ou organiques, les colorants fluorescents et les traceurs isotopiques.

Ces derniers sont de loin les meilleurs, puisqu'ils sont représentés par la molécule d'eau marquée de diverses façons : par du deutérieum (^{2}HHO), du tritium (^{3}HHO), ou de l'oxygène 18 ($H_2{}^{18}O$).

Compte tenu des contraintes d'utilisation et du coût élevé de l'analyse, les traceurs anioniques minéraux sont souvent préférés. Il s'agit en général des ions bromures (Br^-), chlorures (Cl^-), et plus rarement des ions iodures (I^-) ou fluorures (F^-). Contrairement aux traceurs isotopiques, ils présentent l'avantage d'être facilement utilisés et analysés, mais certains auteurs ont noté que ces ions peuvent être interactifs avec les éléments du sol dans le cas d'exclusion anionique (Kung, 1990; Flury *et al.*, 1993; Korom, 2000). Les ions chargés positivement qui les accompagnent (Lithium, Potassium) pourraient aussi être utilisés, mais ils sont susceptibles de s'adsorber sur les argiles chargées négativement et sur la matière organique (Sposito, 1989).

Des colorants fluorescents sont parfois employés pour tracer les cheminements de l'eau. Toutefois, ces composés peuvent se dégrader à la lumière (fluorescéine) ou s'adsorber sur le sol ou les sédiments (Rhodamine B) (Smart *et al.*, 1977). La Rhodamine WT, non toxique, est un meilleur traceur en terme de transfert et de mesure de dispersion.

Enfin, les traceurs organiques tels que le PFBA (pentafluorobenzoate), le 2,6-DFBA (2,6-difluorobenzoate) ou le o-TFMBA (o-(trifluorométhyl)benzoate) peuvent aussi être utilisés en cas de traçage multiple (Bowman *et al.*, 1992; Juhler *et al.*, 2002).

Toutefois les traceurs (colorants, organiques) sont susceptibles d'interagir avec le milieu (Annexe B-3, Allaire-Leung *et al.*, 1999). Ils ne peuvent donc être utilisés sans vérification préalable pour des estimations quantitatives.

✓*Choix : définition et motivation*

Au cours de ce travail, nous avons utilisé, dans un premier temps, les ions chlorures (KCl) en raison de la simplicité du dosage. Nous avons constaté une concentration en ions chlorures dans les eaux naturelles très élevée, qui est en partie liée à l'application de fertilisants ou de fumier (Flury *et al.*, 1993).

Ensuite, nous avons travaillé avec les ions bromures, sous forme de bromure de lithium (LiBr), car le niveau du bruit de fond est quasi nul en milieu naturel. Le bromure est utilisé en agriculture dans le cas de traitement

horticole (bromure de méthyle), et est très peu toxique vis à vis de l'homme (le bromure est utilisé en médecine comme sédatif ou hypnotique et dans le traitement de l'épilepsie) ou de l'écosystème.

Les bromures sont largement utilisés en tant que traceurs lors d'études de terrain ou de laboratoire pour l'analyse du transfert de polluants organiques sur colonne de sol par exemple (Poletika *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1997; Meyer-Windel *et al.*, 1999; Pallud, 2000; Fortin *et al.*, 2002). Une étude spécifique des potentialités d'interaction d'un traceur ionique (bromures) avec les substrats prélevés dans les fonds de fossés (sédiments, feuilles mortes, humus) a été réalisée afin de vérifier que ce traceur était effectivement bien adapté pour nos expériences (Malessard, 2002).

B.I.4. Protocole d'étude du transfert dans les fossés

Les expérimentations de terrain ont été réalisées en injectant dans les fossés naturels des solutions aqueuses de produits phytosanitaires sous forme de spécialités commerciales. Les produits commerciaux sélectionnés sont des suspensions concentrées fournies par Bayer Crop Science :

- Zodiac TX (500 g/L en Isoproturon et 100 g/L en Diflufénicanil)
- Séduron L50 (500 g/L en Diuron)

L'usage de spécialités commerciales a été privilégiée sur le terrain, car il serait trop coûteux d'utiliser des matières actives pures, et techniquement impossible de solubiliser certains composés (DFF). En outre, une telle contamination représente une situation réelle en cas de dérive lors du traitement.

B.I.4.1. Contamination artificielle

Pour chaque expérimentation, une solution aqueuse contenant les 3 herbicides et le traceur est injectée dans le fossé pendant un temps défini. Ces expérimentations (concentrations faibles, molécules herbicides, produits froids et injections ponctuelles) ont été réalisées avec l'accord du groupe méthodologique Pesticides dans l'Environnement rattaché à la Commission d'étude de la Toxicité des Produits Antiparasitaires et Associés. En outre, aucun symptôme important de phytotoxicité n'a été observé dans les fossés suite aux expérimentations réalisées.

Des prélèvements d'eau sont réalisés à pas de temps fins et réguliers en aval du point d'injection à au moins 2 distances différentes pour chaque fossé.

B.I.4.1.1. Préparation des solutions injectées dans les fossés

Le débit des fossés n'étant pas connu préalablement à l'expérimentation, des doses dites « unitaires » doivent être préparées, afin d'obtenir une concentration adéquate pour l'injection dans le fossé. Ces doses de produits phytosanitaires et de traceurs sont préparées au laboratoire, à partir des spécialités commerciales et de Chlorure

de Potassium (KCl, SDS, qualité PA) ou de Bromure de Lithium anhydre (LiBr, 98%, Chempur) ou de Potassium (KBr, 99,5 %, Chempur). La concentration de chaque dose est déterminée pour un volume de 100 L d'eau dans la cuve. Le mode opératoire de préparation des solutions est présenté en Annexe B-4.

B.I.4.1.2. Injection de la solution dans les fossés

Dans une cuve de 600 L environ, 6 doses unitaires de phytosanitaires et de traceur sont diluées dans de l'eau prélevée sur le site, ou provenant du système d'irrigation dans le cas de FROUST. Cette solution est injectée à l'amont du fossé à l'aide d'une pompe à eau (HONDA- WA 10, débits de 0,14 à 2,5 L/s) (Photo B-2 et Figure B-3). Le débit délivré pour chaque expérimentation est régulé par une vanne et mesuré par volumétrie (volume d'eau pompé en un temps défini). On obtient ainsi un profil d'injection en créneau pendant une durée déterminée (entre 5 et 10 min).



Photo B-2 : dispositif d'injection dans le fossé

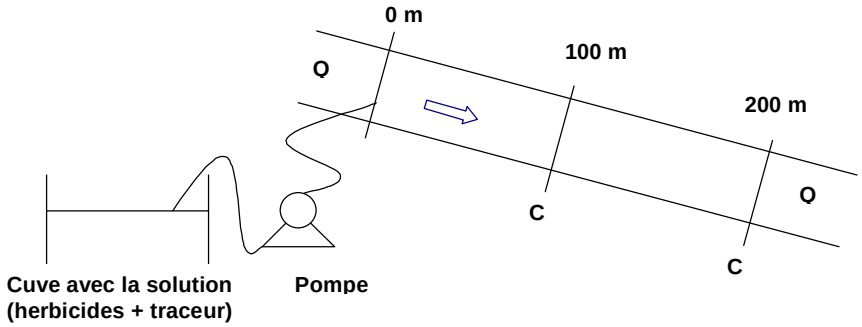


Figure B-3 : schéma d'injection dans le fossé

Les conditions d'injection (concentration de la solution, débit et durée d'injection) sont regroupées, pour chaque fossé, dans le Tableau B-4. Les concentrations réelles dans la cuve sont déterminées *a posteriori* par dosage de la solution au laboratoire. Deux prélèvements sont effectués dans chaque cuve en début et en fin d'injection de manière à contrôler la bonne homogénéité de la solution.

	CHARME	CORAUX 1999	ERINE	FROUST	CORAUX 2002
Conc. dans la cuve :					
- DFF	470 µg/L	170 µg/L	690 µg/L	390 µg/L	100 µg/L
- DIU	5040 µg/L	3400 µg/L	5340 µg/L	2250 µg/L	660 µg/L
- IPU	4350 µg/L	3150 µg/L	4950 µg/L	2090 µg/L	770 µg/L
- Chlorures	2000 mg/L	1440 mg/L	1700 mg/L	3820 mg/L	2770 mg/L (Br)
Injection :					
- durée	8 min	7 min	5 min	5 min	10 min
- débit (Q)	0,5 L/s	0,5 L/min	0,06 L/s	0,4 L/s	0,16 L/s
- rapport des débits (injection/fossé)	1/80	1/6	1/10	1/25	1/14

Tableau B-4 : conditions d'injection dans les fossés

Les variations de concentrations dans la cuve, comparativement aux calculs théoriques (Annexe B-4), s'expliquent par l'estimation grossière du volume d'eau dans la cuve. Toutefois, cela n'a pas d'influence sur les résultats, dans la mesure où chaque échantillon est dosé au laboratoire, et c'est à partir de ces valeurs que se fait l'interprétation.

Les concentrations de tous les produits injectés ont été fixées de manière telle qu'elles puissent être facilement mesurées aux différents points de prélèvements (on doit considérer la diminution de la concentration due à la dilution progressive par l'eau du fossé et à la dispersion du flot de polluants). En fait, ces teneurs sont nettement inférieures aux préconisations pour l'usage agronomique (ACTA, 2000) (et donc aux concentrations des solutions qui pourraient atteindre les fossés par dérive lors de l'application), mais sont supérieures, au point d'injection seulement, aux niveaux de contamination habituellement détectés. En effet, l'Isoproturon a été détecté à des teneurs supérieures à 80 µg/L dans les eaux de surface sur un petit bassin versant agricole en Allemagne (Bischoff *et al.*, 2003). Sur le bassin versant de Roujan, Lennartz *et al.* (1997) ont mesuré des teneurs en Diuron pouvant atteindre 200 µg/L.

Par ailleurs, nous avons noté que le rapport entre les concentrations en Isoproturon et Diflufénicanil dans la cuve diffère d'une expérimentation à l'autre. En effet, dans la spécialité commerciale et pour FROUST, ce rapport est de 5. Il passe à environ 7 pour ERINE et CORAUX (2002), à 9 pour CHARME. On note une différence très

importante dans le cas de CORAUX, 1999 (rapport 20). Le DFF est un produit qui a la faculté de s'adsorber plus que l'IPU et, dans le cas de FROUST, les échantillons d'eau ont été analysés dès l'arrivée au laboratoire. Pour les autres fossés, ils ont été conservés au congélateur avant analyse. Or, ces échantillons concentrés comportent une forte proportion d'adjuvants qui peuvent avoir un effet néfaste lors de la congélation. La possibilité d'adsorption, liée à la durée de stockage des échantillons avant analyse, pourrait donc expliquer ce phénomène d'augmentation de rapport entre les concentrations en IPU et DFF. Dans la suite de ce travail, nous considèrerons un ratio de 5 entre les concentrations en IPU et en DFF dans les solutions concentrées des cuves, qui sont directement issues de la dilution de la spécialité commerciale ; ce ratio ayant été vérifié lors du dosage de la solution diluée de Zodiac TX, immédiatement après sa préparation au laboratoire. Pour les solutions concentrées congelées, on corrigera donc les concentrations en DFF par rapport à celles en IPU.

Par la suite, nous avons vérifié que ce problème était négligeable dans les échantillons d'eau prélevés dans les fossés, probablement du fait de la dilution et de la dispersion de la spécialité commerciale dans l'eau du fossé.

Les ratios entre le débit d'injection de la solution et le débit d'écoulement du fossé sont très hétérogènes. Ceci dépend :

- du débit du fossé (qui varie de 0,5 à environ 40 L/s),
- du volume maximal homogène pouvant être injecté (600 L) lors d'une expérience.

Lors des expérimentations nous avons cherché à minimiser l'influence du débit d'apport de la solution par rapport au débit de base du fossé. Ainsi, lorsque ce rapport est supérieur à 1/10 (cas de CORAUX, 99 et ERINE), nous avons maintenu le débit du fossé constant pendant toute l'expérimentation, par l'apport supplémentaire d'eau « propre » en dehors de la période d'injection de polluants. Pour les autres fossés, nous avons considéré que les conditions hydrauliques n'étaient pas significativement modifiées pendant la courte injection.
Pour CHARME, le rapport entre les débits est nettement inférieur aux autres, car le matériel de pompage utilisé pour injecter la solution ne nous permettait pas d'obtenir des débits importants et stables.

B.I.4.2. Echantillonnage et conditionnement des échantillons

Après homogénéisation pendant au minimum 1 h, la solution contenue dans la cuve est injectée dans le fossé, à débit constant, pendant 5 à 10 min.
Le Tableau B-5 présente les conditions physico-chimiques initiales des fossés et les points de prélèvement ; ces derniers étant fixés en fonction de la longueur du fossé et de l'absence d'arrivées de drains.

Fossés	CHARME	CORAUX 1999	ERINE	FROUST	CORAUX 2002
distances de prélèvement	50 m 100 m	50 m 100 m	25 m 50 m	100 m 200 m 300 m	100 m 200 m
pH	7,4	7,3	7,5	7,8	7,5
conductivité	400 µS/cm	460 µS/cm	400 µS/cm	600 µS/cm (eau irrigation)	480 µS/cm
température	5,5°C	7°C	6°C	22°C	9°C

Tableau B-5 : caractéristiques des différents points de prélèvement

Pour chaque fossé, des sondes conductimétriques sont placées à chaque point de prélèvement. Le suivi de la mesure de la conductivité électrique permet de repérer l'arrivée du flot de polluants grâce à la présence des ions traceurs. Dès l'augmentation significative de la conductivité, des échantillons d'eau de 1 L sont prélevés dans des flacons en polyéthylène téréphtalate (PET) ambrés, et ceci à pas de temps fin et régulier (de 0,5 min pour CHARME à 5 min pour FROUST). Ce pas de temps est défini en fonction du débit du fossé, et donc de la vitesse de transfert. Un deuxième échantillon est prélevé parallèlement pour l'analyse des chlorures (100 mL) ou des bromures (10 mL). Les prélèvements sont ensuite espacés lorsque le pic de polluants est passé, et que la conductivité s'est de nouveau stabilisée à un niveau proche de sa valeur initiale.

Les échantillons d'eau en flacons PET sont congelés à –18°C dès l'arrivée au laboratoire jusqu'à l'extraction des produits phytosanitaires. Des essais de stabilité à la congélation avaient été préalablement réalisés (Patty, 1997), et il n'avait pas été relevé de variations significatives de la concentration en Isoproturon et Diflufénicanil. Des tests de conservation plus poussés et élargis au Diuron ont été exécutés dans le cadre de ce travail et sont présentés dans le chapitre B.I.6.
Le dosage des ions traceurs, plus simple et plus rapide, peut être réalisé dans la semaine qui suit l'expérimentation. Ces échantillons sont alors seulement conservés au réfrigérateur jusqu'à l'analyse.

B.I.4.3. Suivis complémentaires

Parallèlement à l'injection, des mesures hydrométriques (débits) ont été effectuées sur chaque fossé pour pouvoir réaliser des bilans en terme de flux. Ces mesures sont détaillées dans une partie spécifique (B.I.5), car il s'agit de mesurer des débits faibles, et les techniques disponibles ne sont pas validées pour ce type d'application.

Les écoulements latéraux sont évalués grâce au bilan des traceurs et, en 2002, par le prélèvement d'échantillons d'eau dans le fond du fossé.

Pour cela, des boîtes téflonnées de 125 mL ont été positionnées et enterrées dans le fond du fossé un mois avant l'expérimentation au niveau des deux points de prélèvements et à différentes profondeurs (Figure B-4). Au cours de l'expérience, des prélèvements d'eau ont été réalisés toutes les 15 minutes environ pour analyse des bromures seulement.

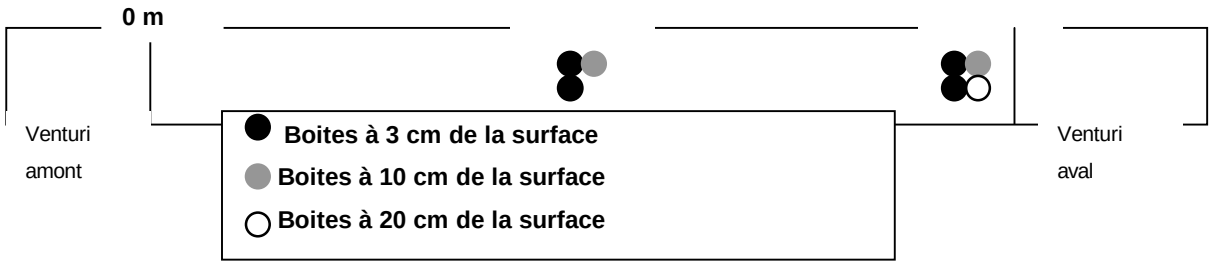


Figure B-4 : positionnement des boîtes dans le fossé CORAUX (février 2002)

B.I.5. Mesure du débit des fossés étudiés

Pour ces expérimentations de terrain, il nous a semblé intéressant et primordial, comme nous le verrons par la suite, de tester différentes techniques pour estimer le débit dans les fossés ; et ceci dans la mesure où aucune méthode disponible n'est réellement appropriée pour mesurer d'aussi faibles débits en conditions naturelles. Les différentes méthodes de mesure peuvent être classées par type (Cemagref, 1990) :

- les méthodes « cinématiques », qui considèrent essentiellement la vitesse de l'écoulement : elles regroupent les méthodes par capacité et par exploration du champ des vitesses ;
- les méthodes « dynamiques », qui s'appuient sur l'étude des relations entre les forces qui provoquent l'écoulement (pesanteur) et celles qui le freinent (inertie, viscosité). Les méthodes hydrauliques se rattachent à cette catégorie ;
- les méthodes « physiques », qui prennent en compte les variations, lors de l'écoulement, de certaines propriétés physiques du liquide, en particulier sa concentration en éléments dissous. C'est la méthode de dilution.

B.I.5.1. La méthode par capacité

✓*Définition et principe*

Cette méthode consiste à mesurer le volume d'eau qui s'écoule au travers d'une section du cours d'eau pendant un temps donné. Elle est appelée généralement « méthode volumétrique » ou, selon le type de capacité employée, « méthode par empotement » ou « méthode au seau ».

La méthode consiste à mesurer le temps « t , en s» de remplissage (partiel ou total) d'un récipient introduit rapidement sous une chute d'eau et le volume d'eau écoulé « V, en L » correspondant. Le résultat est obtenu immédiatement par la définition du débit :

$$Q=\frac{V}{t} \qquad \textit{Équation B-1}$$

✓***Mise en œuvre et contraintes***

La réalisation de la mesure implique l'existence d'une chute d'eau naturelle ou artificielle (par exemple un seuil) formant un jet de diamètre suffisamment restreint pour pouvoir être recueilli dans le récipient.

En pratique, cette méthode s'applique plutôt aux faibles débits (L/s). Quand les conditions sont remplies, la méthode par capacité doit être employée en priorité. En effet, elle est simple, rapide, peu coûteuse et la précision obtenue est généralement très bonne, car on peut facilement répéter la mesure.

Dans les meilleures conditions, c'est à dire lorsque la durée de remplissage est relativement longue (au moins 20 secondes) et lorsque le volume de la capacité est déterminé rigoureusement, l'erreur sur le débit peut être inférieure à 5%.

B.I.5.2. La méthode par exploration du champ des vitesses

✓***Définition et principe***

Cette méthode consiste à déterminer la vitesse de l'écoulement sur une section transversale du cours d'eau.

Le débit (en m^3/s, SI) est égal au produit de la vitesse moyenne de l'écoulement v_m, (en m/s) par la surface S (en m^2) de la section mouillée.

$$Q=v_m \times S \qquad \textit{Équation B-2}$$

La vitesse d'écoulement n'est pas uniforme sur la section transversale d'un cours d'eau. Il est donc nécessaire d'« explorer le champ des vitesses » en réalisant des mesures en plusieurs points de la section, généralement situés le long de verticales judicieusement réparties sur la largeur du cours d'eau (Figure B-5). A partir de ces relevés ponctuels, on détermine sur chacune des verticales, une vitesse moyenne qui est considérée comme représentative de la vitesse de l'écoulement sur un élément de la section mouillée. Celle-ci étant ainsi découpée en plusieurs éléments juxtaposés, le débit total est obtenu en effectuant la somme, sur toute la largeur du cours d'eau, des produits de la vitesse moyenne de l'écoulement par la surface de l'élément de section correspondant.

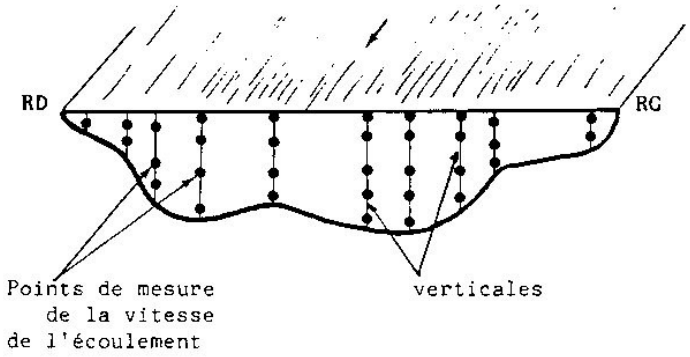


Figure B-5 : choix des points de mesure

✓*Mise en œuvre et contraintes*

Les mesures de vitesse de l'écoulement peuvent être réalisées avec différents types de matériels ; les plus couramment employés étant les moulinets et les flotteurs.

Si l'on emploie le méthode décrite plus haut, on voit bien qu'elle n'est applicable que lorsque la hauteur d'eau est suffisamment grande pour pouvoir réaliser plusieurs mesures sur une verticale.

De plus, dans le cas des fossés, l'utilisation du moulinet à hélice est délicate à cause de la végétation qui peut perturber la rotation de l'hélice. Un autre type d'appareil peut être employé pour mesurer la vitesse de l'écoulement : il s'agit du courantomètre électromagnétique (sonde électromagnétique associée à un indicateur électronique de vitesse). Le principe est le suivant : l'eau, en se déplaçant dans le champ magnétique généré par la sonde, produit une force électromotrice induite proportionnelle à la vitesse de l'écoulement. La gamme de mesure s'étend de 0,1 à 6 m/s. Toutefois, un seuil minimum de conductivité de l'eau est indispensable.

Enfin, les flotteurs sont utilisés si l'on veut obtenir une estimation rapide du débit. Pour tous les types de flotteurs, la partie émergée doit être la plus réduite possible, de manière à limiter la prise au vent. La mesure de la vitesse de surface est facile et rapide. La vitesse moyenne sur la section mouillée sera simplement obtenue à partir d'une vitesse moyenne de surface multipliée par un coefficient k (avec $0,84 \leq k \leq 0,90$). En revanche, la précision à attendre par cette dernière méthode ne peut pas être inférieure à 30%.

B.I.5.3. Les méthodes hydrauliques (X 10-311, AFNOR, 1983)

✓*Définition et principe*

Il s'agit de mesurer la hauteur d'eau à l'amont d'un ouvrage de forme géométrique bien définie.

La relation utilisée pour obtenir le débit Q (m^3/s) en fonction de la hauteur d'eau amont h (m) provient de résultats de tests réalisés en laboratoire, constituant l'étalonnage (ou le tarage) de l'ouvrage.

✓*Mise en œuvre et contraintes*

Dans le cas de petits cours d'eau, tels que les fossés, les déversoirs semblent les plus adaptés. Un déversoir est une construction hydraulique en travers d'un cours d'eau au dessus de laquelle l'eau se déverse (Photo B-3). On distingue les déversoirs à seuil épais et les déversoirs à paroi mince (habituellement constituée par une plaque métallique). Dans ce dernier cas, la crête du déversoir présente une arête, soit rectiligne, soit découpée en échancrure de forme géométrique (rectangulaire, triangulaire, circulaire…).



Photo B-3 : seuil utilisé pour la mesure de débit

Cette méthode n'est valable que pour des déversoirs dénoyés, c'est-à-dire lorsque le niveau aval n'a pas d'influence sur le niveau amont, donc sur le débit. On peut considérer que cette condition est remplie lorsque la cote aval se situe nettement en dessous de la cote du seuil, ce qui s'observe généralement pour les faibles débits.

Il faut bien noter que le niveau de précision dépend de :

- la qualité de l'étalonnage préalable,
- l'importance de l'écart entre les conditions qui ont prévalu lors de l'étalonnage et les conditions réellement rencontrées lors de la mesure (conditions d'écoulement …)

B.I.5.4. La méthode de dilution (NF ISO 9555-1, AFNOR, 1994)

✓*Définition et principe*

Cette méthode est basée sur la prise en compte des variations de concentration d'un traceur dans l'eau. Comme les traceurs sont souvent des corps chimiques dosés par des procédés chimiques, elle est communément appelée « méthode chimique » ou « jaugeage chimique ».

La méthode consiste à injecter un traceur en solution (de concentration connue) en un point du cours d'eau et à suivre l'évolution de sa concentration au niveau d'une section située à l'aval (Photo B-4). La distance entre le point d'injection et la section aval choisie doit être suffisante pour que le mélange du traceur avec l'eau puisse être totalement réalisé. L'injection s'effectue sous forme d'une solution concentrée, le plus souvent de façon instantanée. Elle peut aussi être faite de façon continue à débit constant, mais la mise en œuvre est plus complexe (équipement particulier d'injection) et la quantité injectée est plus importante.



Photo B-4 : application de la méthode de dilution (rhodamine WT) pour l'estimation du débit des fossés

✓*Mise en œuvre et contraintes*

Plusieurs paramètres doivent être évalués avant le début de la mesure par un essai de coloration : en particulier, la distance minimale entre les sections d'injection et de prélèvement, la durée d'échantillonnage et la masse de traceur à injecter.

La portion du cours d'eau choisie pour la mesure doit permettre d'obtenir un bon brassage et ne doit pas présenter de risque de rétention du traceur (zones d'eaux mortes, zones encombrées de végétation…). L'injection du traceur doit s'effectuer si possible au milieu du cours d'eau et dans une zone de fortes vitesses.

✓*Calcul*

Soient :

m_{inj} : la masse totale de colorant injectée (mg) ;

t_d : le temps de passage du colorant à la distance d (s) ;

C_m : la concentration moyenne des échantillons prélevés pendant t_d à la distance d (mg/L) ;

Le débit Q (L/s) est alors égal à : $Q = \frac{m_{inj}}{td \times Cm}$ *Équation B-3*

Des colorants (fluorescéine, rhodamine) ou des ions (chlorures, bromures) sont couramment utilisés pour ce type de mesure. Les dosages sont ensuite réalisés au laboratoire.

La définition des traceurs a déjà été exposée au paragraphe B.I.3.2. Dans le cas de cette application, les critères à retenir sont :

- une bonne stabilité chimique,
- l'absence d'adsorption (sur les sédiments, matières en suspension, végétation…),
- l'absence dans les eaux où s'effectue la mesure (la conductivité naturelle de l'eau n'est en général pas négligeable. Aussi, l'utilisation de chlorures en tant que traceurs est réservée aux faibles débits de manière à ce que la quantité ajoutée ne soit pas trop importante pour que les variations de conductivité soient décelables et significatives).

Malgré les difficultés (technicité et mise en œuvre assez lourdes), la méthode de dilution présente des potentialités importantes, et lorsque les conditions de mesure sont optimales, la précision obtenue est très satisfaisante (de l'ordre de 5%). En outre, elle est particulièrement bien adaptée aux faibles débits.

B.I.5.5. Utilisation de canaux venturi avec capteurs de pression

✓*Principe*

Un système de mesure de débit en continu fixe a été installé en 1999 sur le fossé CORAUX (Adamiade, 2004) (Figures B-6 et B-7). Il s'agit de canaux jaugeurs à col trapézoïdal (Eijkelkamp) combinés avec des capteurs de pression autonomes (Diver) (Photo B-5) dimensionnés pour des débits variant de 0,94 à 49 L/s pour l'amont et de 1,6 à 89 L/s pour l'aval. En réalité, c'est la hauteur d'eau dans chaque canal qui est mesurée puis corrigée en fonction de la pression atmosphérique et enfin convertie en débit, par une courbe de tarage préalablement établie.

Avec un tel équipement le débit était mesuré à l'amont et à l'aval toutes les minutes au cours de l'expérimentation CORAUX 2002.

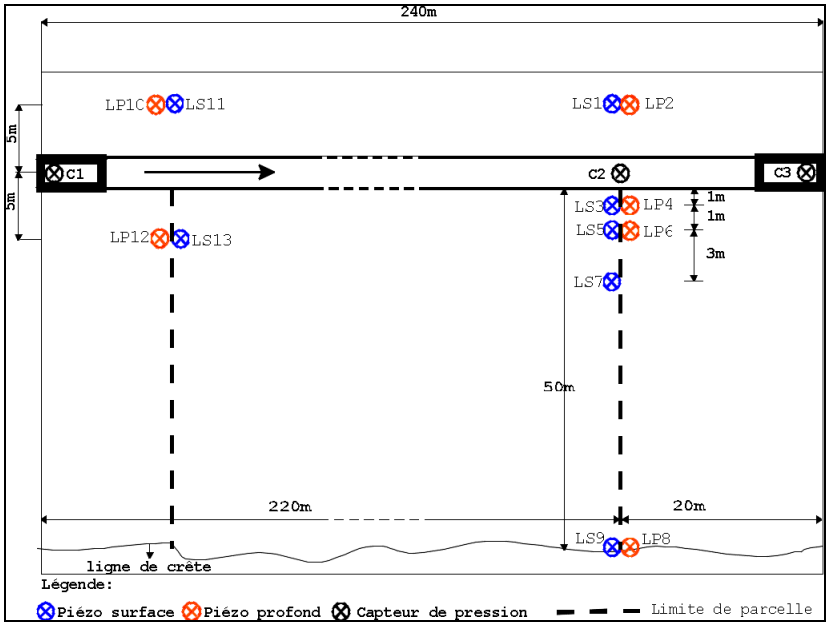


Figure B-6 : schéma du dispositif expérimental de mesure de débit et hauteur d'eau : piézomètres profonds (LP) et surfaces (LS) , capteurs de pressions (C) et canaux venturis (rectangles noirs) (Adamiade, 2004)





Photo B-5 : venturi amont et aval sur le fossé CORAUX

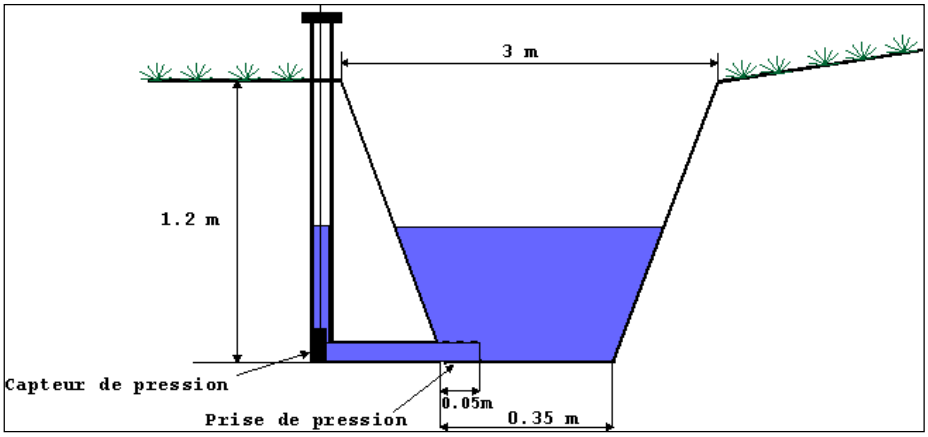


Figure B-7 : prise de pression pour la mesure du niveau d'eau

✓***Mise en œuvre sur le terrain et contraintes***

Les canaux venturis doivent être installés dans le fossé, à l'aval d'une portion rectiligne et plane sur une longueur d'environ 5 m. Pour chaque système, une courbe de tarage est fournie par le constructeur.

En résumé, le choix d'une méthode de mesure de débits est conditionné par divers facteurs tels que :

- les conditions d'écoulement,
- le matériel de mesure disponible et l'investissement possible,
- le nombre de personnes participant à l'expérimentation,
- la précision que l'on souhaite obtenir.

Toutefois, très peu de méthodes permettent de mesurer avec précision des débits de l'ordre du L/s, débit que l'on peut fréquemment trouver dans le cas d'un petit fossé de drainage agricole.

B.I.5.6. Application à la mesure des débits sur les fossés du site de La Jaillière

Les procédés utilisés dans le cadre de nos expérimentations ainsi que leurs domaines d'application tirés de la littérature sont résumés dans les Tableaux B-6 et B-7.

Type de méthode :	Domaine (L/s)	Contraintes	Erreur
Capacité / volumétrie	0 à 20	- chute d'eau - faible débit	5 à 10%
Vitesse : - de surface : flotteur	à partir de 10	- section rectiligne - vitesse moyenne	20 à 40%
- courantomètre électromagnétique	à partir de 10	- hauteur d'eau minimale - section dégagée	10 à 20%
Hydraulique : seuil à paroi mince	à partir de 10	- tarage préalable - étanchéité (taille du seuil adaptée) - perturbation de l'écoulement - seuil dénoyé	5 à 40%
Dilution : - colorimétrie (rhodamine WT) - chlorures	à partir de 10	- essai préalable - homogénéité - dosage du traceur	5 à 15%
Venturi avec capteur de pression	à partir de 0,16	- installation fixe - dimensions à prédéfinir en fonction du besoin	1,5 à 3 cm de hauteur d'eau

Tableau B-6 : domaine d'application des méthodes de mesure des débits (Cemagref, 1990)

Fossé	Technique utilisée	Valeur mesurée du débit
CHARME	vitesse de surface	42 L/s
	courantomètre	45 L/s
	dilution (chlorures)	43 L/s
CORAUX 1999	volumétrie	2 L/s
	seuil	2,9 L/s
	dilution (chlorures)	2,5 L/s
	dilution (rhodamine WT)	2,4 L/s
ERINE	volumétrie	0,5 L/s
	seuil	0,7 L/s
	dilution (chlorures)	1,4 L/s
FROUST	volumétrie	10 L/s
	seuil aval	(noyé)
	courantomètre	4 L/s
	dilution (chlorures)	8 L/s
	dilution (rhodamine WT)	16 L/s
CORAUX 2002	dilution (bromures)	2,3 L/s
	dilution (rhodamine WT)	2,1 L/s
	venturi amont	1,9 L/s
	venturi aval	2,3 L/s

Tableau B-7 : méthodes testées pour les fossés naturels étudiés lors des expérimentations

Dans le cadre de nos expérimentations, nous n'avons pas pu tester l'ensemble des méthodes sur tous les fossés. L'utilisation du moulinet à hélice a été abandonnée à cause de la végétation. De plus, certains procédés de mesure (par exemple le courantomètre électromagnétique) ne sont pas adaptés à des fossés dont la hauteur d'eau est très faible. D'autres, comme la méthode de dilution (colorimétrie), sont inutilisables dans le cas de fossés ayant un très faible débit (distance d'homogénéisation trop grande). Certaines techniques paraissent donc plus adaptées à la mesure de débits de l'ordre de quelques litres par seconde : on peut citer la volumétrie et l'utilisation d'un déversoir. Toutefois, placer un seuil en travers du fossé implique, d'une part de bien colmater les bords pour éviter les fuites latérales (ce problème pouvant être résolu par l'installation d'un seuil fixe et bétonné) ; et d'autre part de ne pas trop perturber l'écoulement du fossé (risque de relever la ligne d'eau pour les faibles hauteurs). Ce dernier point suppose donc un temps de stabilisation important.
La méthode de dilution par les ions chlorures en 1999 ou bromures en 2002 est employée pour tous les fossés, dans la mesure où ces ions servent de traceurs pour les expérimentations.

Des variations très importantes ont été relevées selon les différentes techniques testées. En 1999, pour ERINE et FROUST, la valeur de débit obtenue avec la méthode chimique est élevée comparativement aux autres. D'après l'équation B-3, le débit est calculé à partir de la masse de produit injectée qui est connue, du temps de transfert et de la concentration moyenne au point de prélèvement. Ainsi, la valeur du débit est plus importante si le temps de transfert ou la concentration réels sont plus faibles que dans le cas théorique, où l'on suppose que 100% du produit est récupéré. Dans de telles circonstances, le colorant peut être partiellement fixé sur les végétaux présents dans ces fossés, retenu dans des zones d'eaux mortes ou perdu par des fuites latérales. Pour CORAUX (1999), la mesure moyenne issue du seuil est légèrement plus élevée que les résultats obtenus avec les autres techniques. Toutefois, différentes mesures effectuées tout au long de l'expérimentation ont abouti à une variation de 0,4 L/s (écart type sur 6 mesures). Par ailleurs, une analyse d'erreur montre qu'une différence de lecture de $\pm$ 2 mm peut entraîner une variation de 13 % sur le débit.

Nous avons réalisé une deuxième simulation d'écoulement dans le fossé CORAUX en février 2002. Entre les deux expérimentations, ce fossé a été équipé d'un dispositif fixe de mesure des débits amont et aval en continu (voir paragraphe B.I.5.5). En 2002, les 2 points de prélèvements sur CORAUX ont été déterminés par la position des canaux venturi. Le point 0 (injection) est situé juste à l'aval du premier venturi, tandis que le point 200 m correspond à l'amont du deuxième venturi.
Cette expérimentation avait pour objectif de valider les mesures de débits ponctuelles de 1999 par des mesures en continu à l'aide des venturi (Figure B-8).

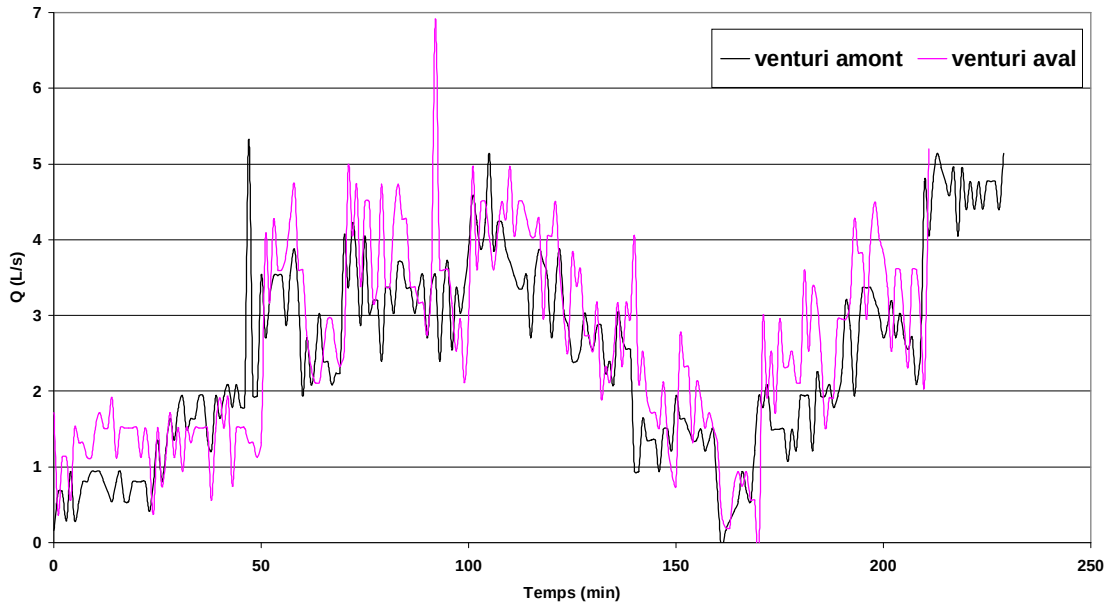


Figure B-8 : évolution des débits dans le fossé CORAUX au cours de l'expérimentation (02/2002)

La simulation a été réalisée en février 2002 dans un fossé qui coulait auparavant ; le sol était donc saturé en eau. Les fluctuations sont très importantes pendant la durée de l'expérimentation (4h) sur les deux canaux venturi. Cette forte variation est en partie due à la pluie qui est tombée sur le site durant l'expérimentation, mais la plus grande part de l'augmentation résulte de l'arrivée de collecteurs de drains à l'amont du premier venturi.

On n'observe pas de réel décalage entre les données amont et aval, qui puisse correspondre au temps de transfert dans la portion de fossé considérée, à l'exception du grand pic ponctuel détecté à 47 min en amont et à 92 min à l'aval. La différence (45 min) correspond au temps de transfert moyen entre le point d'injection et le point de prélèvement à 200 m, situés respectivement au niveau des deux venturi, et estimé à partir du transfert du bromure (cf. B.II.2).

Si l'on s'appuie sur ces résultats de débits mesurés en continu, il n'est pas surprenant que les valeurs estimées ponctuellement sur les fossés varient de manière significative suivant la méthode, le moment et l'endroit où la mesure est faite.

Dans le cas de l'injection de Rhodamine, les prélèvements ont été effectués dans la partie amont du fossé à 25 m du point d'injection de la solution, donc géographiquement proche du venturi amont (Figure B-9). Pour les bromures, le bilan est réalisé à 200 m, ce qui correspond au niveau du venturi aval.

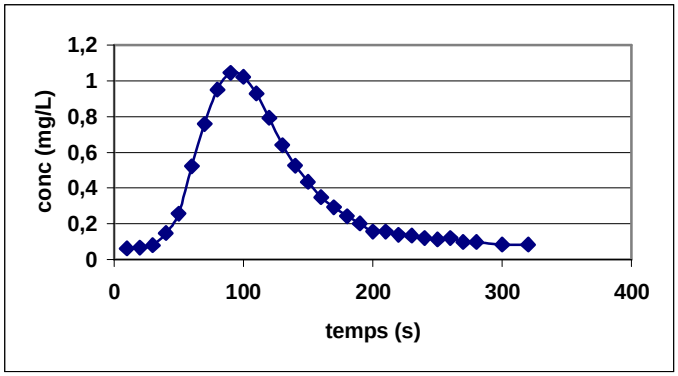


Figure B-9 : évolution de la concentration en Rhodamine WT à 25 m du point d'injection

Le Tableau B-8 récapitule les différentes mesures réalisées en février 2002 sur le fossé CORAUX.

Type de mesure	Débit
Venturi : 0 m	1,9 L/s (CV : 37%)
Estimation « Venturi » : 100 m [(1)]	2,1 L/s
Venturi : 200 m	2,3 L/s (CV : 32 %)
Bromures à 200 m	2,3 L/s
Rhodamine à 25 m (fin manip)	2,1 L/s

[(1)] : à 100 m, le débit est estimé par la moyenne des débits des venturi amont (0m) et aval (200m)

Tableau B-8 : comparaison des méthodes de mesures de débits (02/2002)

Bien que ces mesures aient été faites à des distances et à des moments différents, il n'est pas observé de différence notable sur l'estimation du débit (2,1 L/s avec la Rhodamine, et 2,3 L/s avec les bromures), comparativement aux mesures issues des canaux venturi.

Ces résultats permettent de conforter les mesures de débits effectuées avec des méthodes simples type traçage lors de la campagne de 1999, date à laquelle aucun fossé n'était équipé de système de mesure en continu. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons pour chaque fossé la valeur de débit moyenne relevée par les différentes méthodes, en excluant toutefois certaines valeurs obtenues par la méthode de dilution pour les fossés très fortement végétalisés (Tableau B-9).

Fossé	ERINE	CHARME	FROUST	CORAUX 1999	CORAUX 2002
Débit (L/s)	1	44	10	2,5	2,1

Tableau B-9 : valeurs de débits retenues pour les fossés naturels étudiés

B.I.6. Mises au point préalables et traitement des échantillons

Le dosage des composés organiques traces au laboratoire requiert des techniques analytiques performantes et validées. En outre, les produits phytosanitaires ne sont pas stables dans les échantillons. C'est pourquoi, des études parallèles et complémentaires ont été réalisées au laboratoire, qui portent sur :

- la stabilité des composés à la congélation en flacons PET,
- la mise au point de dosages analytiques (traceurs dans l'eau, phytosanitaires dans l'eau et les matrices solides complexes).

B.I.6.1. Etude de conservation des échantillons aqueux

Le dosage des produits phytosanitaires à l'état de traces est une étape délicate. Il convient de privilégier le flaconnage en verre pour prélever/stocker les échantillons d'eau et de respecter des délais d'analyse indiqués dans les norme (NF EN ISO 10695, AFNOR, 2000). Ces délais sont très courts et, dans tous les cas, un échantillon aqueux ne peut être conservé plus de quelques jours à environ 4°C.

Or, lors des expérimentations de terrain, de nombreux échantillons sont prélevés pour chaque simulation. Les analyses ne peuvent donc pas être faites suivant les préconisations des normes. Aussi, pour limiter l'évolution physico-chimique des eaux, nous congelons les échantillons dès leur prélèvement et ce, jusqu'à l'analyse au laboratoire. Nous stockons les échantillons dans des flacons de capacité 1 L en polyéthylène téréphtalate (PET), qui supporte plus la congélation que le verre.
Le relargage éventuel de composés (phtalates) à partir de ce type de flaconnage a été testé : des échantillons d'eau propre conservés dans des flacons PET, extraits puis analysés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur ECD n'ont pas montré de contamination.

L'étude réalisée ici a pour objectif de s'assurer que la conservation des échantillons dans de telles conditions (flacons PET au congélateur) n'a pas d'incidence sur les résultats.
Différentes études ont été menées sur la stabilité des teneurs en produits phytosanitaires dans les eaux et matrices solides (sols, sédiments) conservés à 4°C, mais aucune ne traite de la conservation à environ –18°C. Hengel *et al.* (1997) ont étudié l'évolution de la concentration en pyrèthres dans des eaux de surface dopées par ces insecticides et conservées au réfrigérateur. A partir du deuxième jour de stockage, ils ont observé une forte diminution de la teneur. Au bout de 8 jours, les concentrations en perméthrine et esfenvalérate ont chuté de près de 60 %.
Mouvet présente une étude de stabilité de différents herbicides (isoproturon, bentazone, terbuthylazine, alachlor) dans les eaux superficielles, souterraines et interstitielles (Mouvet *et al.*, 1997). Deux niveaux de concentrations

ont été testés et les échantillons aqueux sont stockés en flacons verre à 4°C jusqu'à 30 jours. Aucune baisse significative de la teneur en herbicides n'est constatée jusqu'à 14 jours. L'isoproturon et la terbuthylazine sont stables, dans les conditions testées, au delà de 30 jours. Il faut toutefois souligner que les solutions à faible concentration sont plus sensibles.

✓*Protocole expérimental*

Dans le cadre de ce travail, nous avons testé la conservation à 4°C et –18°C des 3 herbicides utilisés pour les expérimentations : IPU, DFF, DIU. Les eaux naturelles proviennent d'un fossé du site de la Jaillière ou d'eau de ruissellement prélevée sur la commune de Chantonnay en Vendée (Tableau B-10).

La durée de stockage maximale au réfrigérateur est de 1 semaine tandis qu'au congélateur nous l'avons étendue jusqu'à 1 mois. Les conditions opératoires sont répertoriées dans les Tableaux B-11 et B-12. Chaque analyse est réalisée en double. La première série correspond à l'étude de IPU et DIU dans 2 types d'eau (Jaillière et eau ultrapure).

Les échantillons ont été dosés après extraction solide-liquide sur cartouche de polymère (type HRP, Macherey-Nagel) (Maury, 2000). Cette technique n'étant pas applicable au DFF (les rendements d'extraction sont de l'ordre de 40 %), nous avons réalisé une deuxième série d'essais (eau naturelle de Vendée et eau ultrapure) avec une extraction liquide-liquide (voir protocole en Annexe B-6).

Elément	Jaillière	Vendée
pH	7,8	6,7
conductivité	465 µS/cm	410 µS/cm
indice permanganate	NA	2,8 mg/L
DCO	55 mg/L	NA
nitrites	0,25 mg/L	< 0,02 mg/L
nitrates	4,1 mg/L	2,1 mg/L
chlorures	29 mg/L	50 mg/L
calcium	50 mg/L	34 mg/L

NA : non analysé

Tableau B-10 : caractéristiques des eaux naturelles pour l'étude de conservation

Echantillon	Concentration de dopage	Température de stockage	Durée de stockage
1-2	Blanc matrice	-	0
3-4	0,2 µg/L	-	0
5-6	10 µg/L	-	0
7-8	0,2 µg/L	4 °C	1 j
9-10	10 µg/L	4 °C	1 j
11-12	0,2 µg/L	4 °C	7 j
13-14	10 µg/L	4 °C	7 j
15-16	0,2 µg/L	_18°C	7 j
17-18	10 µg/L	_18°C	7 j
19-20	Blanc matrice	_18°C	28 j
21-22	0,2 µg/L	_18°C	28 j
23-24	10 µg/L	_18°C	28 j

Tableau B-11 : protocole expérimental de la 1ère série (IPU, DIU) pour chaque type d'eau

Echantillon	Concentration de dopage	Température de stockage	Durée de stockage
25-26	1 µg/L	-	0
27-28	10 µg/L	-	0
29-30	1 µg/L	4 °C	1 j
31-32	1 µg/l	4 °C	3 j
33-34	1 µg/L	_18°C	3 j
35-36	1 µg/L	_18°C	28 j
37-38	10 µg/L	_18°C	28 j

Tableau B-12 : protocole expérimental de la 2ème série (DFF), pour chaque type d'eau

✓*Résultats de l'étude de conservation*

L'évolution des concentrations par rapport à la concentration initiale (j=0) est présentée, pour chaque produit sur les graphiques de la Figure B-10. Les résultats correspondants, exprimées en rendements d'extraction (concentration calculée après analyse / concentration de dopage), sont présentés en Annexe B-5.

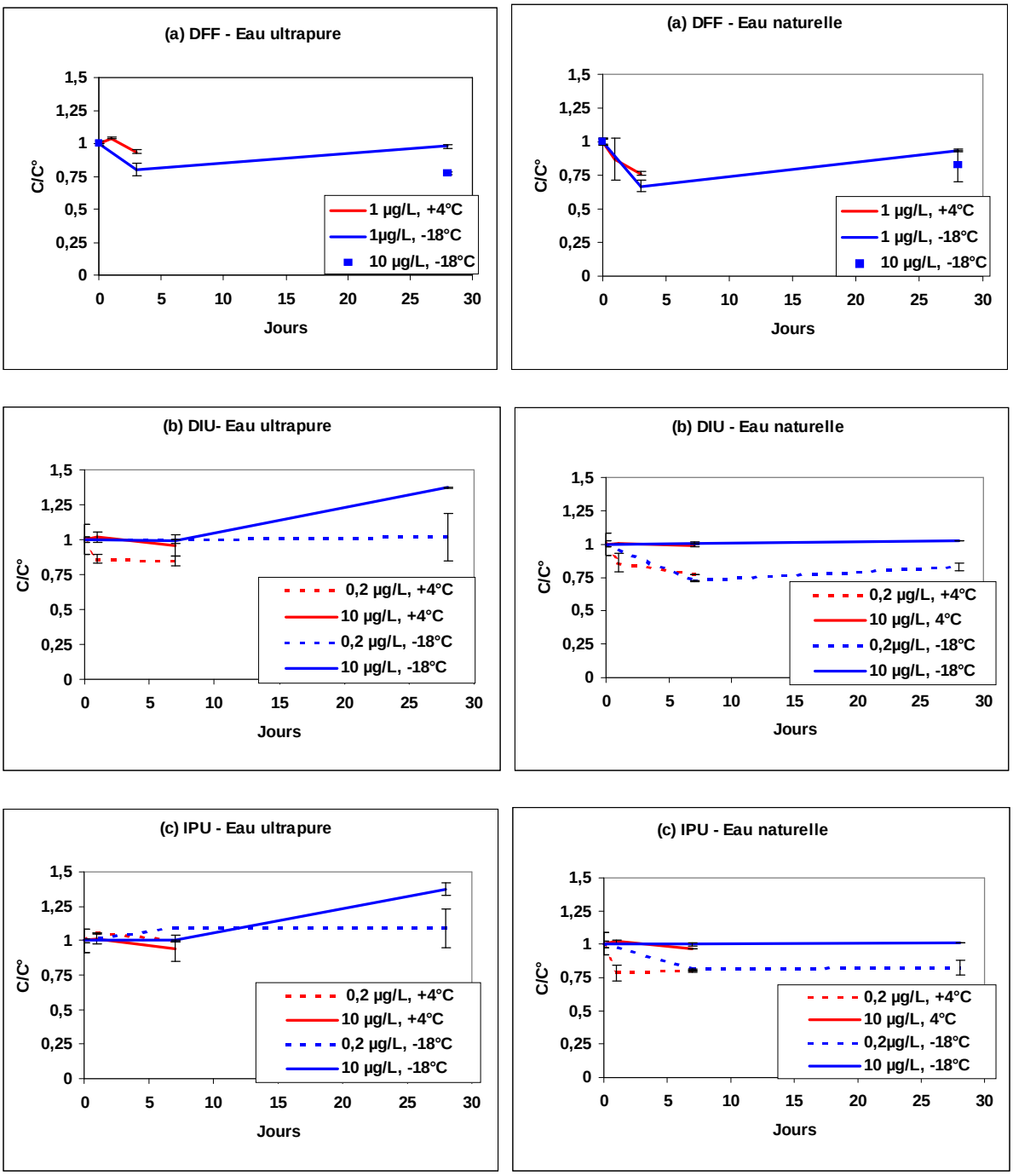


Figure B-10 : évolution des concentrations en herbicides (a : DFF ; b : DIU et c : IPU) dans l'eau, sous différentes conditions de stockage

Nous avons choisi de présenter l'évolution des concentrations normalisées, car ceci facilite la comparaison entre produits, nature de l'eau et niveaux de concentration. Globalement, nous n'observons pas de diminution significative de la concentration au cours de la durée de stockage, et ceci quelles que soient les conditions initiales. Les dispersions observées sont essentiellement liées aux incertitudes analytiques.

L'effet du niveau de concentration constaté par Mouvet *et al.* (1997) n'est pas observé dans le cadre de cette étude, excepté pour le DIU à 4°C (la diminution de concentration est plus importante pour le dopage à 0,2 µg/L que pour 10 µg/L).

En complément, quelques échantillons réels prélevés lors d'expérimentations ont été analysés dans les 24 h suivantes (conformément aux préconisations des normes), puis congelés en flacons PET pendant 7 et 28 jours. Les graphiques sont présentés en Annexe B-5. Dans ce cas également, nous n'observons pas d'évolution des concentrations pour les 3 produits et les 2 durées de stockage. La valeur plus faible obtenue pour l'Isoproturon à 7 jours (70 % de la valeur initiale) doit plutôt être interprétée comme une variation liée à l'analyse.

L'étude entreprise dans le cadre de cette thèse a permis de prouver que, pour les produits phytosanitaires que nous avons testés, les échantillons d'eau naturelle peuvent être prélevés sur le terrain dans des flacons en polyéthylène téréphtalate, et stockés au congélateur jusqu'à analyse au laboratoire. En effet, aucune diminution significatives des teneurs en Isoproturon, Diuron ou Diflufénicanil n'a été observée dans les conditions les plus défavorables testées (stockage en flacons PET à –18°C jusqu'à 1 mois).

B.I.6.2. Méthodes analytiques de dosage

B.I.6.2.1. Traceurs

✓*Chlorures*

Les ions chlorures présents dans les échantillons aqueux sont dosés par potentiométrie (NF EN ISO 9297, AFNOR, 2000).

- principe

Précipitation des ions chlorures par le nitrate d'argent :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Cette réaction est suivie par potentiométrie à intensité nulle (variation du potentiel). L'électrode de travail est une électrode en argent sensible aux ions Ag^+ de la solution. La détermination du point équivalent correspond à l'apparition des premiers ions Ag^+ non combinés avec les ions Cl^- et se traduit par un brusque saut de potentiel.

✓*Bromures par chromatographie en phase liquide avec colonne échangeuse d'ions*

Un deuxième traceur utilisé pour les expérimentations est l'ion bromure sous forme de bromure de lithium. Ce produit est soluble (64,4 g/L à 25 °C), et sa faible présence dans les milieux naturels n'interfère pas lors des expériences.

Nous avons développé une méthode de dosage par chromatographie en phase liquide (HPLC) sur colonne ionique avec détection UV, en s'inspirant de la norme AFNOR NF EN ISO 10304-1 (1995) et de travaux de l'INRA Grignon (Hospitalier, 2000). Tous les échantillons sont filtrés à 0,2 µm sur filtre en polyester, préalablement à l'injection.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- chromatographe en phase liquide WATERS Alliance 2690 avec détecteur UV à barrettes de diodes 996
- colonne IC Pak Anion HC (Waters) – 4,6 x 150 mm – 10 µm
- phase mobile : phase tampon / acétonitrile (80/20)

La phase tampon à 30 mmole/L de dihydrogénophosphate de potassium est préparée par solubilisation de 4,08 g de KH_2PO_4 par litre d'eau ultrapure. Le pH est ensuite ajusté à 2,8 avec le volume approprié d'acide phosphorique (H_3PO_4). Cette solution est filtrée à 0,45 µm sur filtre en cellulose.

- débit de phase mobile : 2 mL/min
- volume injecté : 100 µL
- détection à λ = 205 nm

Dans ces conditions, le temps de sortie est d'environ 20 minutes, et la linéarité est obtenue sur la gamme 0,4 – 100 mg/L en bromure (Figure B-11). La limite de quantification est de 0,4 mg/L. L'incertitude sur les mesures est inférieure à 10 %.

La gamme étalon (étalonnage externe) est préparée à partir de bromure de lithium (Chempur, 98 %). Des solutions de contrôle et des points de vérification à partir d'une autre solution de bromure de potassium (Chempur, 99,5 %), sont régulièrement insérées dans une série d'analyses afin de vérifier la dérive éventuelle du système.

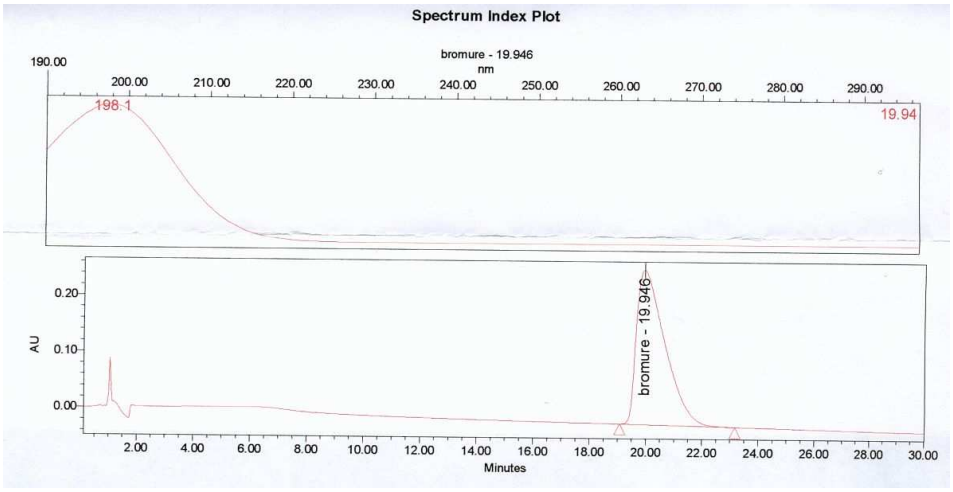


Figure B-11 : spectre d'absorption et chromatogramme HPLC d'un étalon de LiBr à 100 mg/L (détection à 205 nm)

✓*Bromures par chromatographie ionique*

Nous avons développé une deuxième méthode de dosage des ions bromures dans les échantillons aqueux suite à l'acquisition d'un chromatographe ionique DX 120 DIONEX (pompe isocratique et détecteur conductimétrique) avec passeur d'échantillon AS 40.

Le protocole d'étalonnage et de contrôle est le même que décrit précédemment pour l'analyse par HPLC. La linéarité est vérifiée sur la gamme 0,25 – 100 mg/L (Figure B-12). La limite de quantification est de 0,25 mg/L. L'incertitude de mesure est aussi estimée à 10 %

Environ 5 mL de chaque échantillon est transvasé dans un vial muni d'un filtre en polyéthylène.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- colonne pour le dosage des anions (Ion Pac AS9-HC : 4x250 mm) et pré-colonne (Ion Pac AG9-HC : 4x50 mm)
- éluant : carbonate de sodium (Na_2CO_3 anhydre, Riedel-de-Haën) 9 mM, soit 0,954 g/L
- débit de la phase mobile :1 mL/min
- volume injecté : 25 µL
- détection conductimétrique, après suppression chimique (ASRS – 300 mA)
- temps de sortie : environ 11 min (Figure B-13)

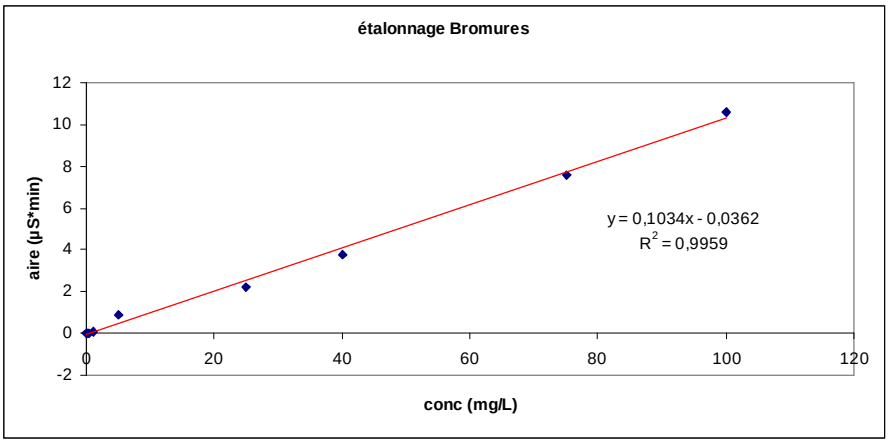


Figure B-12 : courbe d'étalonnage (LiBr) en chromatographie ionique DIONEX

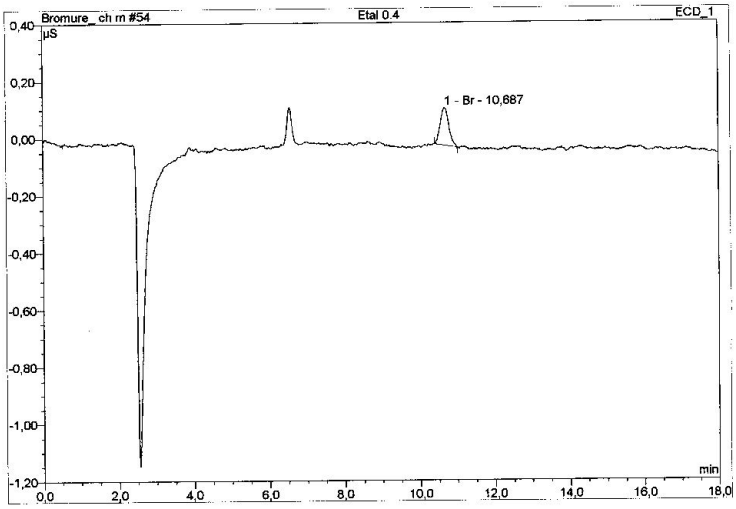


Figure B-13 : chromatogramme (chromatographie ionique) d'un étalon à 0,4 mg/L (LiBr)

Cette dernière méthode couramment employée dans les laboratoires de chimie est normalisée (NF EN ISO 10304-1, 1995 et NF EN ISO 10304-2, 1996), plus facile à mettre en œuvre (phase tampon aqueuse, pas d'ajustement du pH) et permet d'atteindre des seuils de quantification plus faibles (0,25 mg/L).

B.I.6.2.2. Produits phytosanitaires dans l'eau

La problématique de l'analyse des produits phytosanitaires dans les échantillons d'eau et les matrices solides complexes (sol, sédiments, végétaux) a été présentée par Patty (1997) ; Garon-Boucher (1998).

Les échantillons d'eau sont décongelés juste avant analyse, et subissent une extraction liquide-liquide au dichlorométhane. Cette méthode d'extraction, ainsi que le dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (CPG/ECD) pour le DFF, ou par chromatographie en phase liquide avec détecteur ultraviolet / barrettes de diodes (CPL/UV-DAD) pour l'IPU ont été développés par Patty *et al.* (1995). L'analyse du

DIU, de la même famille que l'IPU, a été validée au laboratoire, dans le cadre d'une autre étude (Garon-Boucher *et al.*, 1998, rapport interne).

Le développement d'une méthode d'extraction des composés herbicides par extraction solide-liquide sur cartouche en copolymère (HR-P, Macherey-Nagel) a été réalisé au laboratoire (Maury, 2000). L'extraction des échantillons aqueux sur cartouche est fréquemment employée puisqu'elle est automatisable et qu'elle consomme moins de solvant que l'extraction liquide-liquide. Cependant, cette méthode n'a pas été retenue pour notre travail, car elle est difficilement applicable au dosage du Diflufénicanil, pour lequel le rendement d'extraction n'excédait pas 40 %. De plus, l'extraction sur cartouche nécessite une étape préalable de filtration des échantillons aqueux, ce qui ne permet pas de prendre en compte la teneur des composés éventuellement fixés sur les particules en suspension.

Le synoptique des méthodes de dosage utilisées dans cette étude est présenté en Annexe B-6. Tous les solvants sont de qualité « pour pesticides ». La propreté de la verrerie et les rendements d'extraction sont régulièrement contrôlés par des blancs et par des échantillons d'eau dopés à différents niveaux de concentrations en pesticides. L'extraction des produits phytosanitaires comprenant de nombreuses étapes, 2 étalons internes (Linuron et PCB 153, respectivement pour le dosage par HPLC et par CPG) sont systématiquement rajoutés dans chaque échantillon d'eau. Leur rendement d'extraction est suivi de manière à détecter toute erreur de manipulation.
Les principales caractéristiques des méthodes sont indiquées dans le Tableau B-13.

Produits	Rendement d'extraction (%)		Limites de détection (µg/L)	Limites de quantification (µg/L)
DFF	98 ± 12 % (n=12, 0,2 µg/L)	101 ± 20 % (n=12, 20 µg/L)	0,01	0,02
IPU	98 ± 10 % (n=15, 10 µg/L)	97 ± 5 % (n=14, 100 µg/L)	0,05	0,1
DIU	99 ± 10 % (n=111, 10 µg/L)	97 ± 5 % (n=14, 100 µg/L)	0,05	0,1

Tableau B-13 : caractéristiques des méthodes de dosage des herbicides dans l'eau

Les rendements d'extraction étant proches de 100 % pour tous les produits et tous les niveaux de concentrations, les teneurs dans l'eau ne seront donc pas corrigées de la valeur moyenne du rendement.

L'estimation des incertitudes de mesures est devenue une préoccupation majeure, voire une obligation pour les laboratoires d'analyses dans le cadre de l'accréditation COFRAC[1] suivant la norme AFNOR NF EN ISO/CEI 17025 (2000). Dans le cas de dosages chimiques, l'approche est complexe, car elle est très souvent faite à partir des valeurs expérimentales obtenues sur des échantillons à différents niveaux de concentrations sur le domaine d'application de la méthode, et dans des conditions de reproductibilité (différents opérateurs, essais étalés dans le temps). Une groupe de travail national, auquel nous participons, s'est mis en place au sein de l'AFNOR depuis 2001 (commission T 90 Q – Eaux Contrôle qualité), afin de donner les lignes directrices pour mener à bien la détermination des incertitudes de mesures pour les analyses physico-chimiques des eaux (la norme XP-T90-220, 2003 est récemment parue). Ce travail a été initié au sein du laboratoire, mais nous ne pouvons pas encore présenter de résultats définitifs dans ce mémoire.

B.I.6.2.3. Produits phytosanitaires dans les matrices complexes

Une méthode originale de dosage des produits phytosanitaires dans les sédiments et les feuilles mortes a été développée à l'aide d'une technique d'extraction sous pression et température avec le système ASE 200 (Accelerated Solvent Extraction) de DIONEX. Nous avions déjà validé une méthode de dosage (Charnay, 1998; Garon-Boucher, 1998) des trois herbicides étudiés dans les mêmes matrices (extraction « à froid » avec un mélange acétone/dichlorométhane). Toutefois, cette méthode comprend de nombreuses étapes et les rendements d'extraction obtenus pour le DFF n'étaient pas satisfaisants (52 %). En effet, la technique employée n'était pas suffisamment performante pour extraire ce composé fortement adsorbé, en particulier sur les végétaux.

La méthode mise au point avec le système ASE permet de réduire considérablement les volumes de solvants utilisés (environ 20 mL par échantillon), de diminuer les temps de préparation en combinant les étapes d'extraction et de purification des échantillons, et enfin d'améliorer les performances en terme de répétabilité et de reproductibilité des mesures (automatisation).

L'ensemble du protocole est décrit en Annexe B-7. Nous reprenons ici les principales caractéristiques des méthodes.

Matrice	Sédiments			Feuilles mortes		
Composé	DFF	IPU	DIU	DFF	IPU	DIU
Rendement d'extraction (n=5)	88	70	118	56	60	60
Limites de quantification (µg/kg sec)	10	30	30	20	50	50

Tableau B-14 : caractéristiques des méthodes de dosages des herbicides dans les matrices solides

[1] COFRAC : Comité Français d'Accréditation

B.II – Résultats expérimentaux

Le transfert des produits phytosanitaires dans les fossés étudiés s'effectuent par l'intermédiaire de l'eau ; son étude doit donc d'abord considérer la caractérisation de l'hydrodynamique.

Le traceur, soluté inerte vis-à-vis des matrices solides présentes dans les fossés, fournit des informations sur l'écoulement et les propriétés hydrodispersives des systèmes. En comparant le comportement du traceur et des solutés interactifs, nous pouvons ensuite dégager des informations sur les interactions physico-chimiques des produits phytosanitaires avec les constituants du fossé, sous les mêmes conditions hydrodynamiques imposées du milieu.
En particulier, il semble intéressant d'appliquer la théorie des moments pour caractériser notre système. Cette méthode peut s'appliquer à toute injection de soluté en créneau pour évaluer la déformation du signal au cours du transfert dans le milieu étudié. Il existe de nombreuses applications dans la littérature relative à la caractérisation des milieux poreux (Novy Quadri, 1993; Padilla *et al.*, 1999; Schoen *et al.*, 1999).

Le système naturel que nous étudions est complexe et s'apparente davantage à un écoulement à surface libre avec la spécificité complémentaire de faibles hauteurs d'eau et d'un encombrement, plus ou moins conséquent de la section mouillée, par la végétation. On ne pourra donc pas appliquer les lois régissant le transfert en milieu poreux, ni probablement celles des écoulements à surface libre, mais définir au moins globalement les principales caractéristiques de l'écoulement.

L'exploitation des résultats doit permettre d'apporter une première estimation de :

- l'abattement des concentrations de soluté transitant dans les fossés,
- la diminution des flux transférés,
- l'influence de paramètres intrinsèques aux caractéristiques physiques des fossés et à l'écoulement.

B.II.1. Transfert des solutés : théorie

B.II.1.1. Ecoulement de l'eau et transfert de solutés

La modélisation du transfert de solutés dans les eaux superficielles se base sur l'équation générale de bilan de la matière pour un compartiment donné (Gouy, 1993) :

$$\frac{\partial(C.V)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D.\frac{\partial(C.V)}{\partial x}\right) - \frac{\partial(C.V.v)}{\partial x} + APP - \sum_{j=1}^{m} Kj.C.V \qquad \text{Équation B-4}$$

(1) (2) (3) (4)

(1) : diffusion/dispersion

(2) : advection

(3) : apport

(4) : transformation

avec :

C : concentration de produit (g/L)

V : volume du compartiment (L)

D : coefficient de diffusion/dispersion (m^2/s)

v : vitesse de transfert (m^2/s)

APP : taux journalier d'apport du produit (m/s)

K_j : taux de disparition lié au processus j (s^{-1})

M : nombre de processus de transformation

x : abscisse (m)

t : temps (s)

La dispersion du soluté dans le milieu peut être estimée par l'étalement du front de migration du soluté par diffusion moléculaire et par dispersion hydrodynamique. La diffusion moléculaire est due à l'effet du gradient de concentration existant dans la solution, tandis que la dispersion hydrodynamique intervient en présence d'un écoulement et symbolise l'effet du profil des vitesses et des lignes de courant qui peuvent s'écarter de la direction principale de l'écoulement (Martins, 1993).

B.II.1.2. Théorie des moments

Les propriétés de la distribution des concentrations C(t)=f(t), en réponse à l'injection d'un créneau de soluté, peuvent être décrites par ses moments temporels. Indépendamment du modèle de transport utilisé, ils sont définis par (Figure B-14) :

- le moment d'ordre 0 (m0), qui correspond à la surface sous la courbe. Il permet, par comparaison à la surface sous le créneau injecté, de vérifier le bilan de masse.

$$m_0 = \int_0^{\infty} f(t)dt$$

- le moment d'ordre 1 (m1), qui correspond à la position du centre de gravité de la courbe, c'est à dire le temps au bout duquel environ la moitié du soluté est passé au point de prélèvement. Il permet de calculer le temps de transfert moyen du soluté.

$$m_1 = \int_0^{\infty} t \cdot f(t)dt$$

- le <u>moment d'ordre 2</u> (m2), qui correspond à l'étalement de la courbe autour de son centre de gravité.

$$m_2 = \int_0^{\infty} t^2 \cdot f(t)dt$$

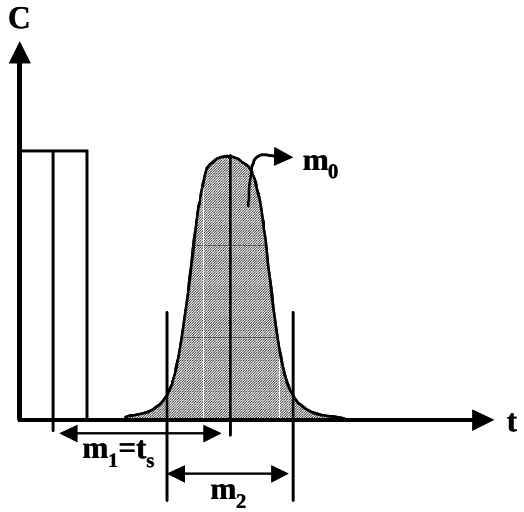


Figure B-14 : moments d'ordre 0 (m0), 1 (m1) et 2 (m2), d'une courbe de réponse à un créneau (Pallud, 2000)

Les calculs ont été faits à partir des données expérimentales de concentrations, par intégration numérique.

Le temps de transfert moyen est alors calculé comme suit :

$$t = \frac{\sum_{i=1}^{n} ti \times \Delta t \times \overline{C} \times Q}{\sum_{i=1}^{n} \Delta t \times \overline{C} \times Q} - \frac{T_{pulse}}{2}$$ *Équation B-5*

où : i : numéro de l'échantillon

n : nombre d'échantillons prélevés

t_i : temps qui s'est écoulé depuis le début de l'essai (injection) en s

Δt : pas de temps entre les prélèvements i et (i-1) en s

$\overline{C}$: concentration moyenne entre les prélèvements i et (i-1) en g/L

Q : débit dans le fossé en L/s

T_{pulse} : durée du créneau d'injection en s

L'étalement (e) du pic à la base se calcule sur le même principe.

$$I = \frac{\sum_{i=1}^{n} t_i^2 \times \Delta t \times \overline{C} \times Q}{\sum_{i=1}^{n} t_i \times \Delta t \times \overline{C} \times Q}$$ *Équation B-6*

B.II.1.3. Bilan matière

Le taux de récupération du traceur est défini par l'expression :

$$TR(\%) = \frac{M_R}{M^\circ} \times 100$$ *Équation B-7*

où : M° : masse de soluté injectée dans le créneau (g)

M_R : masse de soluté récupérée au point de prélèvement considéré (g)

On parle aussi de bilan de matière ou de masse, avec :

$$BM = \frac{M_R}{M^\circ}$$ *Équation B-8*

M_R est déduit du moment m0 exprimé en masse transférée (c'est à dire la surface sous la courbe multipliée par le débit).

Un bilan matière égal à 1 signifie que tout le soluté injecté à l'entrée du système est restitué en sortie. Si BM<1, une part du soluté a disparu (infiltration, pertes latérales) ou s'est transformée (adsorption, dégradation) dans le cas des produits réactifs.

B.II.1.4. Transfert des solutés interactifs : allure générale des courbes de restitution

Un soluté interactif, contrairement au traceur, possède la faculté d'interférer avec les composants du milieu qu'il traverse (fixation, transformation). Ainsi, l'allure des courbes de restitution de ces substances peut être modifiée. Un exemple est présenté Figure B-15, qui met en relation le profil de l'isotherme d'adsorption et celui de la courbe correspondante en sortie du système (Schweich *et al.*, 1996, cité par Novy Quadri, 1993).

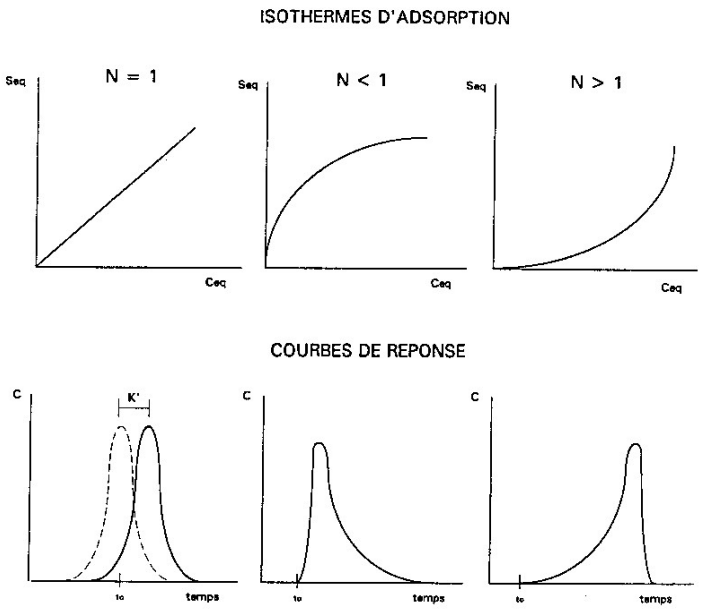


Figure B-15 : isothermes d'adsorption de Freundlich et courbes de restitution correspondantes

Dans le cas d'un composé interactif, il peut aussi y avoir un retard du pic comparativement au traceur. Le facteur de retard (R) d'un composé peut être défini par le rapport :

$$R = \frac{t_P}{t_T} \qquad \textit{Équation B-9}$$

où : t_P : est le temps de transfert du produit réactif (s)

t_T : est le temps de transfert du traceur (s)

B.II.2. Transfert du traceur dans les fossés étudiés

B.II.2.1. Caractérisation hydrodynamique

Les résultats que nous allons traiter sont issus des simulations d'écoulement présentées précédemment (B.I.4). On rappelle que, au total, cinq expérimentations ont été réalisées sur des fossés différents, en conditions naturelles d'écoulement (Tableau B-2 et Tableau B-5). Une solution de traceur a été injectée à concentration constante sous forme de créneau pendant 5 à 10 min.

B.II.2.1.1. Comparaison conductivité/concentration en traceur

Pour chaque fossé, la mesure de la conductivité électrique a été suivie régulièrement aux différents points d'échantillonnage. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'objectif principal était de repérer l'arrivée du flot de polluants, par l'augmentation de la conductivité. Ensuite, chaque échantillon d'eau prélevé a été dosé au

laboratoire, pour déterminer les concentrations du traceur dans l'eau. Les exemples qui suivent résultent de ces deux types de mesures.

L'évolution de la conductivité et de la concentration en chlorures est représentée en fonction du temps pour chaque distance de prélèvement (cas d'ERINE, Figure B-16). Des courbes d'allure analogue sont observées pour les autres fossés.

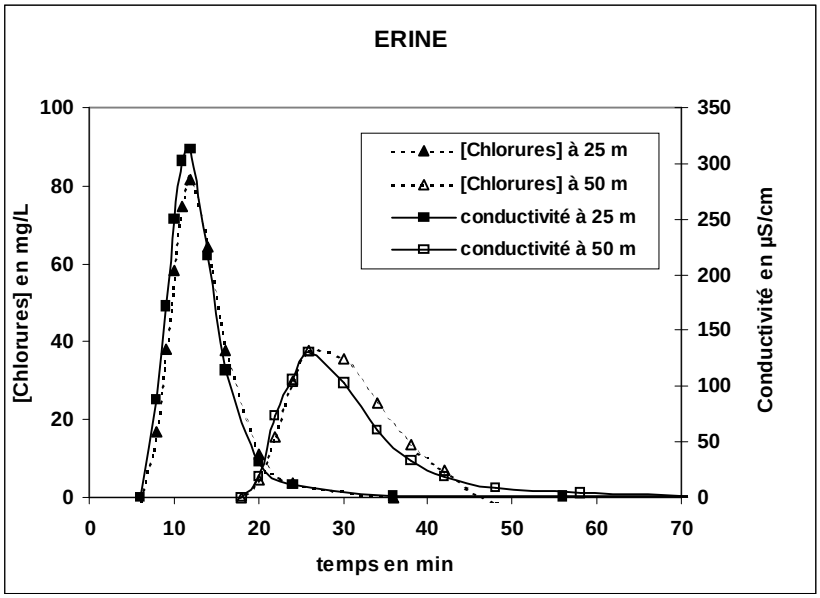


Figure B-16 : évolution de la conductivité et des concentrations en chlorures dans l'eau aux deux distances de prélèvement

Dans tous les cas, à l'exception du fossé CORAUX à 200 m (Figure B-17), les courbes de la conductivité et du traceur sont superposées dans la partie montante et au sommet du pic. Dans la partie descendante, les plus forts décalages sont observés pour les distances les plus grandes. Pour CORAUX à 200 m, la valeur de la conductivité normalisée est nettement supérieure à la concentration en bromures normalisée. Ceci pourrait s'expliquer par la dissolution de sels présents dans le fossé, notamment suite à la pluie et au drainage naturel observés durant l'expérimentation. Nous ne pouvons toutefois pas confirmer cette hypothèse puisque le dosage des paramètres chimiques majeurs n'a été réalisé que sur des échantillons d'eau prélevés avant l'expérimentation.

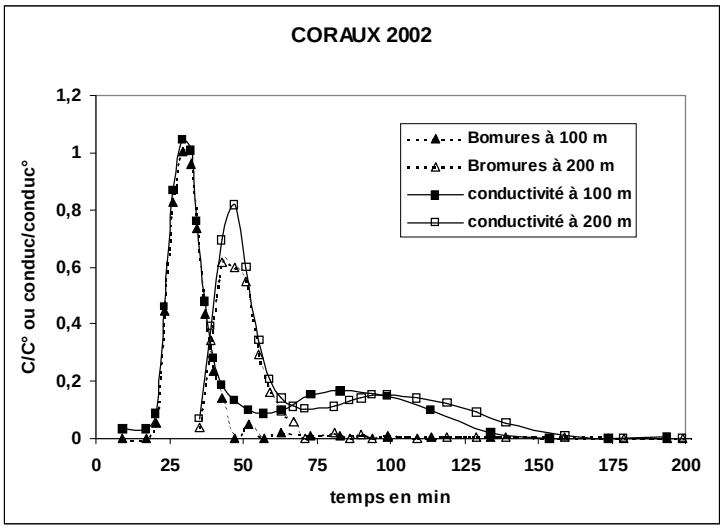


Figure B-17 : évolution des valeurs normalisées (conductivité et concentrations en bromures)

A la lumière de ces résultats, la seule mesure de la conductivité (qui évalue la charge totale en électrolytes) ne s'avère pas satisfaisante pour avoir une estimation des paramètres hydrodynamiques sur le terrain. Dans la suite, nous ne prendrons en compte que les concentrations réelles en traceurs (chlorure ou bromure).

B.II.2.1.2. Temps de transfert du traceur

Les expérimentations ont été conduites sur des fossés avec des sections et des hauteurs d'eau variables ; les débits fluctuant de 1 à 44 L/s ; on peut donc s'attendre à des caractéristiques hydrodynamiques différentes

Le temps de transfert du traceur est estimé par deux méthodes : i) à partir des chroniques observées, par le temps séparant deux pics de concentrations à 2 distances différentes dans le même fossé, ii) par la théorie des moments (ordre 1). Les valeurs correspondant à la traînée de pics n'ont pas été prises en compte. Nous nous sommes fixés comme limites un rapport entre la concentration mesurée et le maximum au sommet du pic inférieur à 1/50 pour les bromures et à 1/20 pour les chlorures car les limites de quantification sont plus élevées.

La comparaison des valeurs de temps de transfert moyen obtenues par les deux méthodes permet d'obtenir des ordres de grandeur identiques (Tableau B-15). L'application de la théorie des moments a toutefois tendance à donner des résultats plus élevés, certainement du fait de la déformation des pics observés et des traînées correspondantes.

Fossé	Distance de prélèvement (m)	Temps de transfert correspondant à C_{max} en min	Temps de transfert moyen (m1) en min	Ecart entre les 2 mesures (%)
CHARME	50	6	6	0
	100	12	13	8
ERINE	25	16	18	13
	50	43	47	9
FROUST	100	113	120	6
	200	213	228	7
	300	340	389	14
CORAUX 1999	50	9	10	11
	100	23	24	4
CORAUX 2002	100	24	29	20
	200	40	50	25

Tableau B-15 : estimation des temps de transfert du traceur

Dans la suite, nous considérons des paramètres simples caractérisant les fossés d'un point de vue hydrodynamique (débit, vitesse, section de fossé), pour tenter d'interpréter les différences de temps de transfert du traceur constatées sur tous les fossés naturels étudiés.

✓*Vérification des grandeurs caractéristiques de l'écoulement*

Nous avons travaillé sur des fossés aux caractéristiques bien différentes et souvent variables dans le temps et dans l'espace (Tableau B-2). Aussi, il est probable que l'on ne pourra pas trouver de relation directe entre le temps de transfert observé et des paramètres tels que le débit ou la vitesse. Il faut donc aussi tenir compte des caractéristiques géométriques de chaque fossé telles que la section mouillée. Nous pouvons nous appuyer sur des équations simples qui permettent de définir le débit dans un cours d'eau :

$$Q = v \times S \qquad \textit{Équation B-10}$$

et

$$v = \frac{d}{t} \qquad \textit{Équation B-11}$$

avec :

Q : débit (en m^3/s, unités SI)

v : vitesse de transfert (m/s)

S : section du cours d'eau (m^2)

d : distance de transfert (m)

t : temps de transfert (s)

On obtient, en combinant les deux équations précédentes : $t = \frac{S \times d}{Q}$

Comme les fossés étudiés ont des longueurs (d) et des sections moyennes (S) qui diffèrent largement (Annexe B-1), nous devons, dans un objectif de comparaison des données, ramener le temps de transfert moyen sur chaque portion de fossés à la distance et la section moyenne de ce segment. On rappelle qu'une portion est délimitée par le point d'injection et le premier point de prélèvement, ou par deux points de prélèvements consécutifs.

On définit alors une relation directe entre un temps de transfert unitaire (noté t', qui correspond à t/[d.S]) et le débit estimé de chaque portion de fossé :

$$\frac{t}{d \times S} = t' = \frac{1}{Q} \qquad \textit{Équation B-12}$$

et par transformation de l'équation en log :

$$\log(t') = \log\left(\frac{1}{Q}\right)$$

La relation linéaire entre ces paramètres est bien mise en évidence sur la Figure B-18.

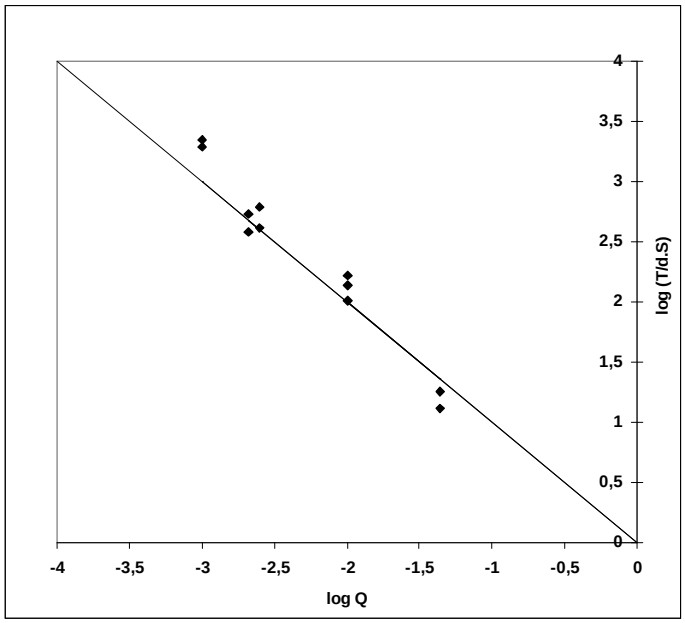


Figure B-18 : relation temps de transfert / débit dans les fossé étudiés

Ainsi, bien que certains fossés aient un comportement hydrodynamique différent (CHARME a un débit largement supérieur, et FROUST présente des temps de transfert très longs), la prise en compte de la section de transfert permet de valider les résultats obtenus par rapport aux lois physiques.

Pour chaque fossé, nous avons pu vérifier la cohérence entre les différentes observations et mesures (vitesse, débit, temps de transfert), qui ont été estimées indépendamment, vis-à-vis des lois de l'écoulement dans les fossés.

✓*Vérification des estimations des vitesses*

La vitesse moyenne d'écoulement dans les fossés entre deux points de mesures peut être estimée de deux manières :

- soit à partir des données de débit et de géométrie du fossé, $v_{géom}=Q/S$
- soit à partir du temps de transfert du traceur, $v_{calc} = d/t$

Nous avons reporté sur le graphique suivant les valeurs obtenues par ces deux modes de calcul.

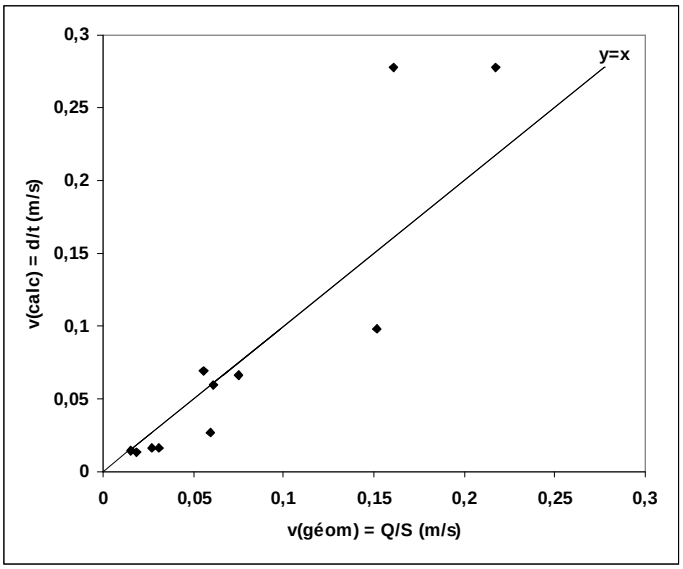


Figure B-19 : comparaison des vitesses à partir des caractéristiques du fossé ($v_{géom}$) et du temps de transfert du traceur (v_{calc})

Pour les plus faibles valeurs, la vitesse estimée à partir des caractéristiques des fossés est en général plus grande que celle calculée par le temps de transfert. Cela revient à dire que la surface géométrique du fossé estimée sur le terrain est plus faible que la surface théorique de l'écoulement. On peut alors suspecter que la surface effective doit aussi prendre en compte une partie du substrat.
A contrario, pour des vitesses plus importantes, la valeur de la surface théorique semble inférieure à la surface géométrique pour chaque portion de fossé. Ceci implique alors que la totalité de l'eau circulant dans la section du fossé ne contribuerait pas au transfert.

Pour résumer, les résultats obtenus indiquent une certaine cohérence entre les paramètres hydrodynamiques, mais sont néanmoins fortement entachés d'incertitudes.

B.II.2.1.3. Forme des pics

Comme nous l'avons vu précédemment (B.II.1.2), l'étalement des pics de concentration peut être estimé par le moment d'ordre 2. Nous avons aussi estimé graphiquement la largeur des pics à la base à partir des courbes C=f(t) tracées pour chaque portion de fossé. Les limites que nous nous sommes fixées sont les mêmes que précédemment (voir paragraphe B.II.2.1.2). Comme pour les temps de transfert, nous observons une bonne concordance entre les deux types de mesures (écarts inférieurs à 20 %). En revanche, à ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas relier ces données à des caractéristiques hydrodynamiques.

B.II.2.2. Bilan matière

Les taux de récupération (Equation B-7), comparativement à la quantité injectée, sont présentés pour chaque portion de fossé dans le Tableau B-16.

Dans le cas des pollutogrammes très étirés, la traînée n'a pas été prise en compte. Les limites, en terme de concentration minimum prise en compte, ont été exprimées dans le paragraphe B.II.2.1.2 (temps de transfert du traceur).

Fossé	Distance de prélèvement en m	Taux de récupération (%)
CHARME (Cl^-)	50	101
	100	104
ERINE (Cl^-)	25	68
	50	57
FROUST (Cl^-)	100	105
	200	94
	300	122
CORAUX 1999 (Cl^-)	50	110
	100	123
CORAUX 2002 (Br^-)	100	98
	200	89

Tableau B-16 : taux de récupération du traceur (composé indiqué entre parenthèses pour chaque fossé)

La différence de niveau de concentration entre les chlorures présents naturellement dans l'eau du fossé et ceux apportés par l'injection n'est pas suffisamment importante pour obtenir des bilans précis, notamment dans le cas de FROUST (environ 10 mg/L seulement d'écart au maximum du pic). Dans ce cas, la variation observée sur le bilan matière, de l'ordre de 20 %, peut être attribuée à l'incertitude sur les débits et au bruit de fond initial des chlorures dans les eaux des fossés.

En revanche, dans le cas de ERINE, on peut admettre qu'l y a une forte perte d'ions chlorures. Ceci est certainement dû à des pertes latérales ou par infiltration dans des zones d'eaux mortes, pertes favorisées par une vitesse d'écoulement très faible (0,03 m/s) et une végétation dense. Sur ce fossé, seule une mesure de débit continue en amont de l'injection a été réalisée. Aussi, nous n'avons pas d'indication sur une évolution du débit tout au long du fossé.

B.II.2.3. Conclusions

Les expériences *in situ* ont permis de mettre en exergue les limites d'utilisation des ions chlorures en tant que traceurs de l'eau. Leur présence initiale dans le milieu naturel implique d'injecter de fortes teneurs pour engendrer des variations significatives et correctement décelables.
Le choix des ions bromures pour de telles expériences est un bon compromis entre un comportement qui réponde aux objectifs fixés et une analyse pas trop difficile à mettre en œuvre, peu onéreuse et fiable.

L'étude du comportement des traceurs lors de leur transfert dans différents fossés a mis en évidence des difficultés :

- pour mettre en relation les différents résultats (essentiellement temps de transfert) avec les caractéristiques hydrodynamiques et physiques des fossés,
- pour réaliser des bilans corrects.

En effet, en milieu naturel, les mesures de débits sont entachées de grandes incertitudes et il existe de trop nombreuses hétérogénéités. Les sections et encombrements sont variables, ce qui entraîne une rugosité différente et des chemins préférentiels au sein de la masse d'eau.
Il est donc bien difficile, dans ces conditions naturelles, de définir la part relative de chaque paramètre hydrodynamique ou physico-chimique dans les phénomènes observés.
Malgré ces incertitudes, nous avons néanmoins mis en évidence une relation entre les temps de transferts du traceur dans les fossés et des caractéristiques simples, telles que la section, le débit ou la vitesse dans le fossé.

B.II.3. Comportement des phytosanitaires dans les fossés, comparativement au traceur

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au comportement des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés, en nous appuyant sur les résultats obtenus pour le traceur.

B.II.3.1. Transfert des solutés interactifs

Nous avons évalué, pour tous les produits, les différents paramètres du transfert, en appliquant la méthode des moments. A titre d'exemple, nous présentons les résultats du Diflufénicanil (Tableau B-17), car ce composé présente le plus fort coefficient d'adsorption, ce qui le différencie donc notablement d'un traceur.

Fossé	Distance de prélèvement en m	Temps de transfert moyen du DFF (min)	Etalement du pic de DFF (min)	Facteur de retard R pour le DFF
CHARME	50	6	9	1,0
	100	13	12	1,0
ERINE	25	17	15	0,9
	50	46	32	1,0
FROUST	100	83	87	<1
	200	139	144	<1
	300	243	258	<1
CORAUX 1999	50	10	11	1,0
	100	24	19	1,0
CORAUX 2002	100	33	37	1,1
	200	49	30	1,0

Tableau B-17 : temps de transfert, étalements des pics et facteurs de retard pour le DFF

D'une manière générale, aucune différence significative n'est observée entre le temps de transfert du traceur et celui du Diflufénicanil. Les résultats du fossé FROUST mis à part pour les raisons liées à des pics très étalés qui rajoutent de l'incertitude au calcul des temps de transfert, le facteur de retard est égal à 1 dans la plupart des cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que le milieu traversé ne peut pas être assimilé à un milieu poreux et que les temps de transferts sont relativement faibles. Ainsi, les interactions sont réduites entre soluté et substrat, soit parce que les produits circulent au sein de la colonne d'eau, soit parce que le contact reste limité. A ce stade, aucune distinction entre composés, en fonction de leurs caractéristiques, ne peut être observée au niveau d'un retard du passage des pics.

B.II.3.2. Capacités des fossés à écrêter les pics de concentrations

B.II.3.2.1. Evolution des concentrations normalisées

Afin de faciliter la comparaison entre les produits, nous utilisons les données de concentrations (C) normalisées par rapport à la concentration initiale injectée (C°). Cette concentration initiale au point d'injection a été estimée à partir de la concentration mesurée dans la cuve, du débit d'injection et du débit dans le fossé (Tableau B-4), par l'expression suivante :

$$C^\circ = C_{cuve} \times \frac{Q_{inj}}{Q_{fossé}} \qquad \textit{Équation B-13}$$

où : - les concentrations sont exprimées en µg/L ou en mg/L

- les débits sont en L/s

Les graphiques suivants (Figures B-20 à B-24) représentent l'évolution des concentrations aux différents points de prélèvement pour chaque fossé étudié.

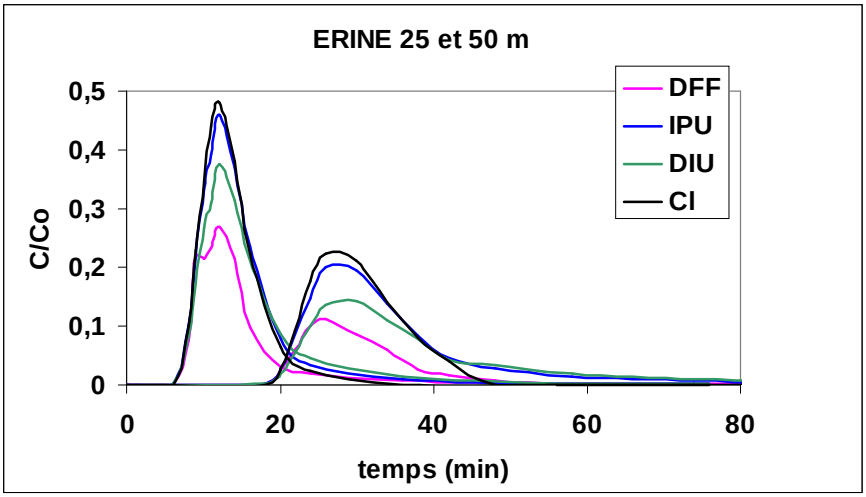


Figure B-20 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé ERINE

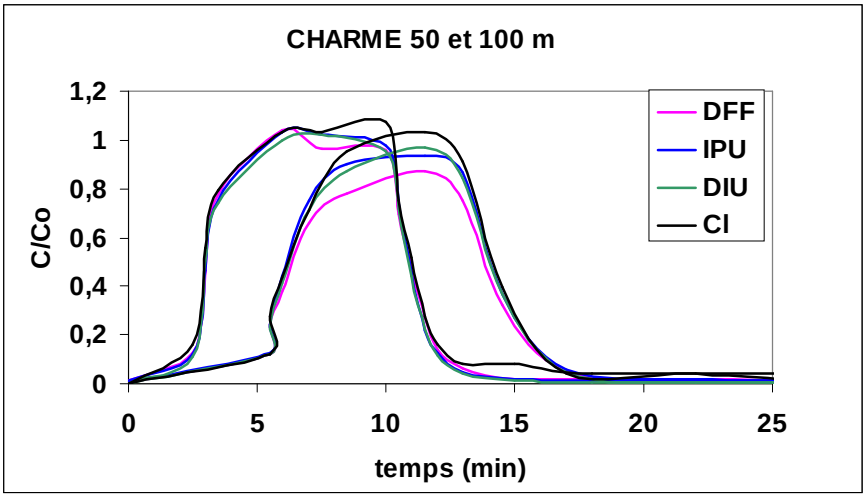


Figure B-21 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CHARME

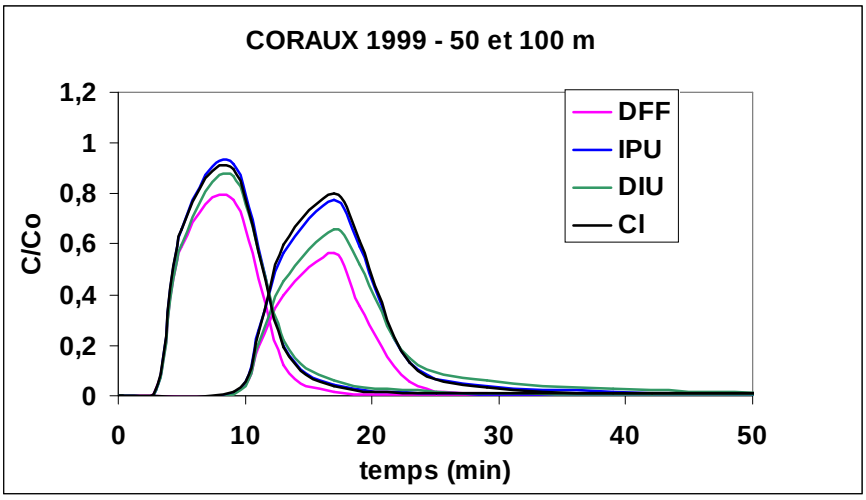


Figure B-22 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CORAUX (1999)

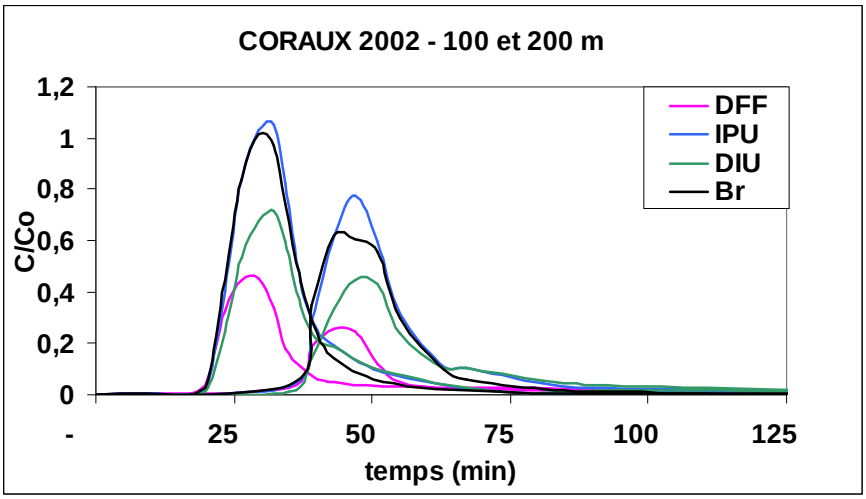


Figure B-23 : évolution des concentrations normalisées aux 2 points de prélèvement dans le fossé CORAUX (2002)

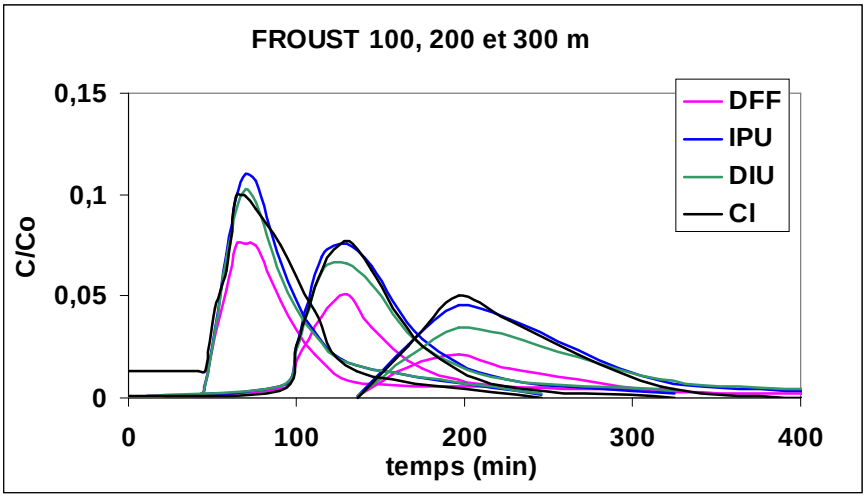


Figure B-24 : évolution des concentrations normalisées aux 3 points de prélèvement dans la fossé FROUST

Le rapport C/C° est parfois supérieur à 1 (CORAUX 1999, CHARME), mais n'excède pas 1.1. Cette différence s'explique par l'incertitude analytique. Pour FROUST, le rapport C/C° est particulièrement bas ; ceci est le résultat de la très faible vitesse de transfert dans le fossé et du fort étalement des pics.

Les courbes se confondent pour tous les produits dans le début du pollutogramme (partie montante). Tous les composés arrivent en même temps au point de prélèvement. Cette observation graphique est en accord avec les facteurs de retard estimés précédemment pour le Diflufénicanil (Tableau B-17).

Les profils de concentrations aux sommets des pics dépendent du produit étudié. Le rapport C/C° est généralement plus élevé pour le traceur et l'Isoproturon. La valeur la plus faible est observée pour le Diflufénicanil.

Pour s'affranchir des phénomènes hydrodynamiques (en supposant qu'ils influent de la même façon sur tous les composés), nous normalisons les concentrations en phytosanitaires par rapport au traceur. Ainsi, on obtient des courbes :

$$\frac{\frac{[P]}{[Po]}}{\frac{[T]}{[To]}} = f(t) \qquad \textit{Équation B-14}$$

avec, pour chaque substance phytosanitaire étudiée :

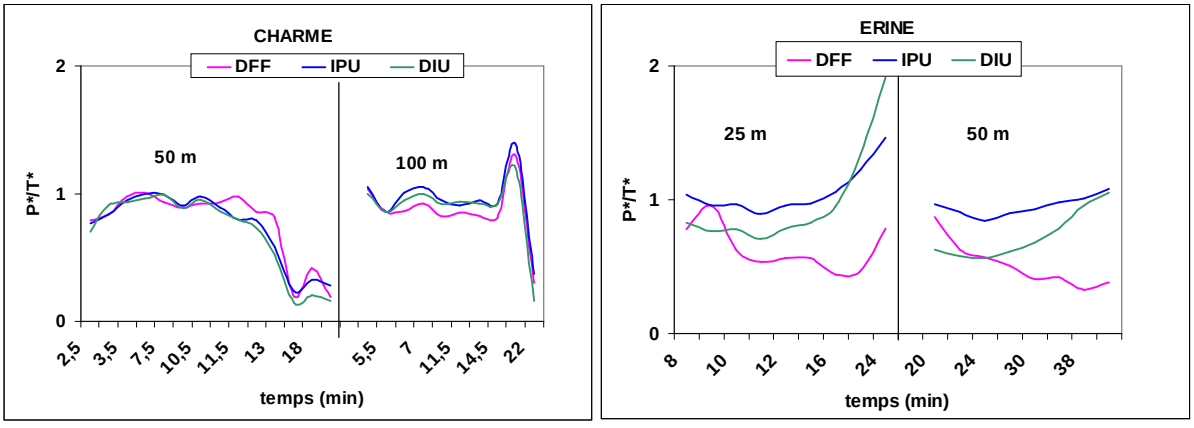
[P] : concentration en phytosanitaire à l'instant t (µg/L)

[P°] : concentration initiale en phytosanitaire (µg/L)

[T] : concentration en traceur à l'instant t (mg/L)

[T°] ; concentration initiale en traceur (mg/L)

Pour ne pas alourdir les notations, ce rapport sera mentionné P*/T* sur les graphiques de la Figure B-25.



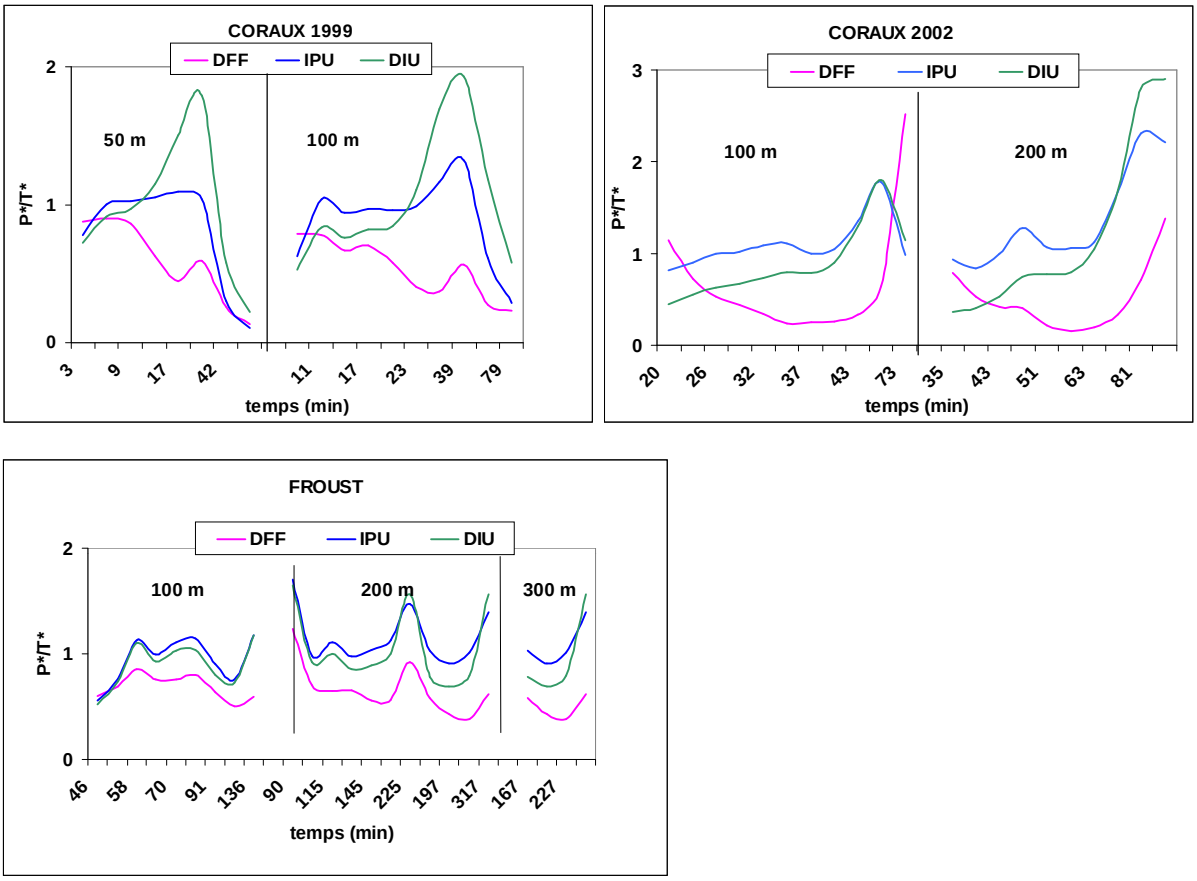


Figure B-25 : évolution des concentrations [phytosanitaire]/[traceur] normalisées

Si tous les produits se comportent de la même façon que le traceur, nous devons obtenir un rapport entre les concentrations normalisées proche de l'unité.

Un rapport différent de 1 signifie qu'il existe des interactions entre les produits phytosanitaires et le substrat, si l'on considère que les lois de diffusion et dispersion s'appliquent de la même manière pour tous les composés.

Ainsi, lorsque (P/Po) est inférieur à (T/To), cela indique que la concentration normalisée en produit phytosanitaire est globalement plus faible que celle du traceur. Ce phénomène, repéré essentiellement pour le DFF, peut s'expliquer par l'interaction du produit avec le substrat.

Un rapport supérieur à 1, observé en fin de pic, est caractéristique de la traînée constatée sur les courbes : C = f(t) (Figures B-20 à B-24). En effet, la concentration en traceur redescend plus vite à son niveau de base que celle des autres produits. Pour CORAUX 2002, nous avons utilisé des ions bromures, dont la limite de quantification analytique est plus faible ; ceci pourrait expliquer la brusque augmentation au dessus de 2 des rapports observée en fin d'expérimentation.

On observe que les courbes sont en général confondues pour l'Isoproturon et le Diuron. Toutefois, on note parfois que la courbe relative au DIU se situe en dessous pour le début du pic, puis passe au dessus à la fin de

l'expérimentation (CORAUX). Dans la mesure où les concentrations initiales en Isoproturon et Diuron sont du même ordre de grandeur, on ne peut expliquer ce constat par un simple phénomène physique de dispersion. Nous pouvons alors interpréter l'évolution de ces résultats en terme de rétention plus prononcée pour le DIU au début, puis par une restitution progressive de ce produit, due à la désorption plus rapide du phytosanitaire en fin d'expérience. Cette explication est cohérente avec des travaux antérieurs (Gouy *et al.*, 1997) qui montrent que le Diuron s'adsorbe plus que l'Isoproturon et que la cinétique de désorption de l'IPU est plus lente que celle du DIU.

Dans le cas particulier de FROUST, il est difficile d'expliquer la brusque montée du rapport des concentrations normalisées au dessus de 1, en début du pic. Toutefois, l'évolution des courbes est fortement influencée par la concentration en ions chlorures, et nous avons déjà signalé que, pour ce fossé, la variation de concentration au cours de l'expérimentation est très faible en raison du fort taux de chlorures initial dans les blancs, et de la dilution importante du pic lors de son transfert. Ceci génère donc des résultats de teneurs en chlorures peu fiables.

B.II.3.2.2. Evolution de la concentration maximale

Pour tous les fossés, nous avons constaté une diminution de la concentration maximale du pic lorsque la distance augmente, en partie en raison de la dilution progressive des produits. Les Tableaux B-18 et B-19 récapitulent, pour chaque produit, les concentrations maximales au sommet de chaque pic et la diminution de ces concentrations, relevée entre deux points de prélèvements consécutifs d'un même fossé.

La distance notée 0 correspond au point d'injection ; la concentration étant alors estimée à partir de la concentration dans la cuve et du rapport des débits d'injection et de base du fossé (Equation B-13). Ces valeurs sont parfois légèrement plus faibles que celles mesurées au premier point d'échantillonnage ; on met ainsi bien en évidence les incertitudes liées aux mesures des débits et aux fortes concentrations.

Fossé	Distances (m)	Concentration maximale			
		[traceur] mg/L	[IPU] µg/L	[DIU] µg/L	[DFF] µg/L
CHARME	0	25	54	63	11
	50	27	56	64	11
	100	26	49	61	10
CORAUX, 1999	0	250	550	570	105
	50	256	580	790	97
	100	225	490	450	71
CORAUX, 2002	0	200	55	47	8
	100	200	58	34	3,2
	200	123	43	21	1,8
ERINE	0	172	495	530	99
	25	82	230	200	27
	50	38	100	76	11
FROUST	0	150	84	90	17
	100	15	9	9	1,3
	200	12	6	6	0,9
	300	9	4	3	0,4

Tableau B-18 : concentrations maximales à chaque point de prélèvement

Fossé	CHARME	CORAUX 99	CORAUX 02	ERINE	FROUST	
Distances	100 m / 50 m	100 m / 50 m	200 m/100 m	50 m / 25 m	200 m / 100 m	300 m / 200 m
DFF	14 %	27 %	44 %	58 %	33 %	58 %
DIU	3 %	24 %	38 %	64 %	35 %	48 %
IPU	9 %	16 %	26 %	56 %	32 %	40 %
Traceur	2 %	11 %	40 %	54 %	20 %	33 %

Tableau B-19 : diminution de la concentration maximale entre deux points de prélèvements

Les variations de concentrations observées sont très hétérogènes suivant les produits et les fossés. Pour chaque fossé, nous pouvons néanmoins comparer les valeurs obtenues pour chaque produit phytosanitaire par rapport au traceur utilisé dans l'expérience.

Dans le cas de CHARME, la variation de la concentration maximum en chlorures entre 50 et 100 m est nulle. Ceci est attribué à l'écoulement très rapide (vitesse de l'ordre de 1,5 m/s). En revanche, pour les autres fossés, on note une différence significative (entre 10 et 50 %), qui ne se répercute cependant pas de la même façon sur les autres produits. Ainsi, puisque pour les produits phytosanitaires la différence entre les concentrations est généralement plus importante que pour le traceur, la dilution et la dispersion seules ne peuvent pas expliquer les

variations observées. Pour le fossé ERINE, pourtant à débit nettement plus lent, la différence entre produits phytosanitaires et chlorures est faible.

Comme les variations sur les concentrations, comparativement au traceur, ne sont pas très marquées et donc pas faciles à interpréter, il semble plus intéressant d'examiner les potentialités des fossés à limiter la quantité totale de polluants transférés, pour réellement estimer les possibilités de rétention. En d'autres termes, même si la concentration doit être prise en compte lorsqu'on s'intéresse aux effets toxicologiques, il semble plus pertinent, à l'échelle des fossés d'assainissement agricole, de traiter des flux de polluants transférés vers l'aval.

B.II.3.3. Effet des fossés sur les flux transférés

✓*Bilan matière*

A ce stade de l'étude, nous définissons la **rétention des produits** dans chaque portion de fossé **comparativement** au traceur, sans émettre aucune hypothèse sur les processus mis en jeu, ni sur le devenir de ces polluants. Nous considérons que tous les composés sont transférés de façon similaire en terme de dilution et ou de pertes latérales. Les formules suivantes (Equations B-15, B-16, B-17) ont été appliquées pour chaque composé, afin d'estimer la part de produit retenue dans la portion de fossé considérée, comparativement au traceur :

$$\text{rétention (\%)} = \frac{\text{quantité injectée - quantité retrouvée}}{\text{quantité injectée}} \times \frac{100}{\text{\% traceur retrouvé}} \qquad \textit{Équation B-15}$$

avec :

$$\text{quantité injectée (µg)} = Q_{inj} \times t_{inj} \times C_{inj} \qquad \textit{Équation B-16}$$

$$\text{quantité retrouvée (µg)} = Q \times \int_{i=0}^{i=fin} C_i \times t_i \qquad \textit{Équation B-17}$$

où : Q_{inj} : débit d'injection dans chaque fossé (L/s)

t_{inj} : durée d'injection (s)

C_{inj} : concentration de la solution d'injection dans la cuve (µg/L)

Q : débit du fossé (L/s)

C_i : concentration moyenne entre deux prélèvements consécutifs (µg/L)

t_i : pas de temps entre deux prélèvements consécutifs (s)

Les pourcentages de rétention des produits phytosanitaires ainsi calculés sont les suivants :

fossé	débit	distance	DFF	DIU	IPU
CHARME	44 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	-	-	-
CORAUX 1999	2,5 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	17 %	6 %	<1 %
CORAUX 2002	2,1 L/s	100 m	38 %	5 %	-
		200 m	51 %	5 %	-
ERINE	1 L/s	25 m	8 %	-	-
		50 m	23 %	-	-
FROUST	10 L/s	100 m	28 %	-	-
		200 m	30 %	3 %	-
		300 m	70 %	39 %	34 %

Tableau B-20 : taux de rétention (par rapport aux quantités injectées) des produits phytosanitaires dans les fossés, comparativement au traceur

Ces chiffres doivent être considérés comme des ordres de grandeur, en raison des incertitudes expérimentales et analytiques notamment liées à la mesure de débit et au taux de récupération du traceur chlorure. Toutefois, pour un même fossé, nous pouvons tenter de comparer le comportement des produits, car cela revient au moins à s'affranchir des erreurs relevées précédemment.

✓*Comparaison du comportement des différentes matières actives*

Ainsi, nous observons que les variations observées sont corrélées aux propriétés physico-chimiques des molécules herbicides : le DFF, dont le coefficient d'adsorption (Koc) est le plus élevé est le produit le plus retenu. Toutefois, aucune rétention n'a pu être observée pour ce produit dans le fossé CHARME car la vitesse de transfert est élevée (de l'ordre de 1,5 m/s). Quant à l'IPU, ayant la valeur de Koc la plus faible, la quantité injectée est retrouvée entièrement dans la plupart des cas. La seule valeur significative est observée pour FROUST 300 m. Pour ce produit, seule une longueur de fossé importante, et comportant une forte proportion de matières organiques en décomposition, telles que les feuilles mortes, pourrait avoir un effet sur la dissipation. Le DIU a un comportement intermédiaire.

Les différences observées entre 1999 et 2002 pour CORAUX s'accompagnent d'un temps de contact plus important dans le deuxième cas (17 minutes pour 100 m en 1999, contre 29 minutes en 2002). Cependant, pour un même fossé, le taux de rétention varie aussi avec la distance (exemple pour CORAUX, FROUST). Pour CORAUX (2002), la rétention du DFF observée sur la première portion du fossé est nettement plus importante (38 % pour 0-100 m et 13 % pour 100-200 m), alors que le temps de transfert est plus court (29 min entre 0 et 100 m contre 50 min entre 100 et 200 m). La nature du fond, plus riche en matière organique morte sur le premier tronçon du fossé, semblerait être un paramètre explicatif de cette différence de comportement. Nous reviendrons sur ces hypothèses dans la partie B.II.4.

✓*Flux cumulés*

La Figure B-26 présente l'évolution des quantités de produits transférées, normalisées par rapport à la quantité totale injectée, en fonction du volume écoulé dans le fossé CORAUX 2002 pour exemple (amont pour 100 m et aval pour 200 m).

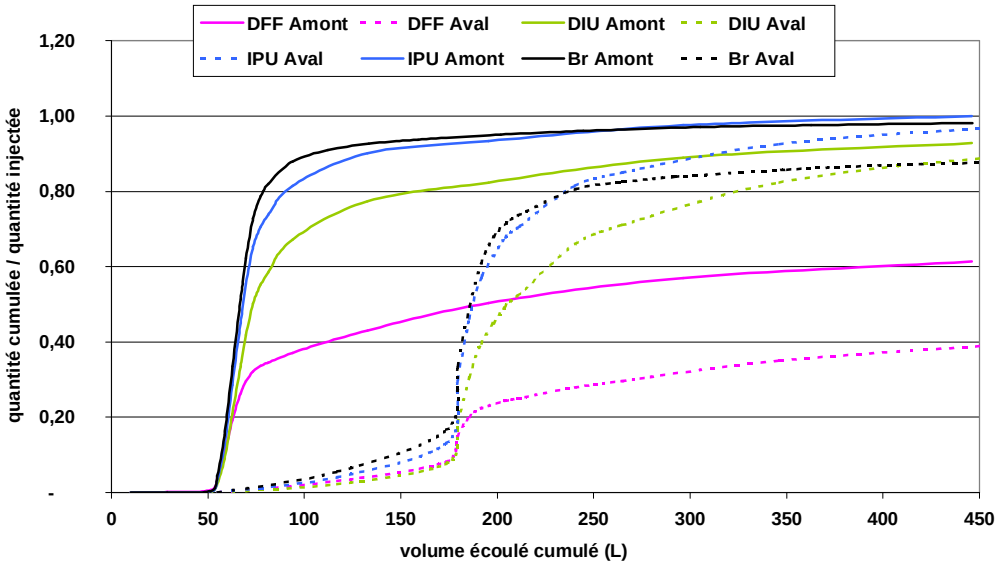


Figure B-26 : quantités cumulées normalisées (CORAUX 2002)

Ces courbes de flux cumulés montrent bien l'arrivée synchrone des pics et les différents niveaux de traînées en fin de pollutoramme. On remarque néanmoins que les produits ne se transfèrent pas de la même façon et que cette différence s'accentue avec la distance.

Ce mode de présentation des résultats ne fait que confirmer les conclusions obtenues avec les courbes précédentes (Figure B-20).

✓*Devenir des produits dans les fossés*

L'objectif de ce travail n'est pas d'étudier finement le devenir des composés retenus dans les fossés lors de leur transfert, mais nous avons toutefois jugé utile d'estimer d'une part la teneur en phytosanitaires dans les substrats du fond de fossé, afin de vérifier qu'une rétention existe à ce niveau, et d'autre part la présence de ces mêmes composés dans l'eau d'infiltration, pour confirmer l'existence de ce mode de transfert déjà plus ou moins suspecté au vu des bilans en traceur sur ERINE et CORAUX 2002.

- ❖ <u>contamination des substrats</u>

Lors de la première campagne de février 1999, des échantillons de végétaux ont été prélevés dans les fossés aux différents points de prélèvements. L'analyse des végétaux de ERINE montre une contamination significative

(entre 100 et 200 µg/kg sec en DFF). La concentration en DFF à 25 m est largement supérieure (+ 60 %) à celle des végétaux prélevés à 50 m, alors que les taux de rétention varient dans le sens inverse. Cependant, dans des conditions naturelles très hétérogènes, il est difficile de déterminer la masse de végétaux présents dans le fossé, et de faire un bilan en terme de masse.

En revanche, le dosage des sédiments ne révèle la présence d'aucun produit phytosanitaire. Dans ces conditions, il ne nous a pas semblé judicieux d'analyser les échantillons des autres fossés, d'autant plus que ces quelques résultats confortent ceux obtenus lors de l'expérimentation de 1998 (Charnay, 1998; Garon-Boucher, 1998). Pour aller plus loin, des essais en conditions contrôlées nous ont semblé plus adaptés pour estimer les taux de rétention des différents substrats (partie C).

- ❖ <u>présence dans l'eau d'infiltration</u>

En février 2002, des petits flacons de 125 mL ont été positionnés dans le fond du fossé un mois avant l'expérimentation au niveau des deux points de prélèvements et à différentes profondeurs (Figure B-4). Des prélèvements d'eau ont été réalisés pendant l'expérimentation toutes les 15 minutes environ à partir de l'arrivée du traceur en surface pour l'analyse des bromures. L'objectif de cette expérience était de vérifier l'existence ou non de pertes par infiltration dans le fond du fossé.

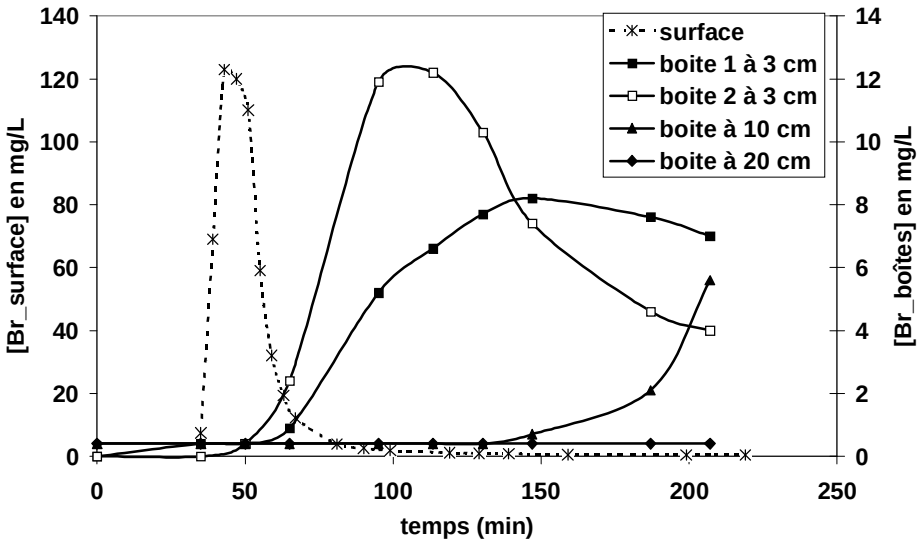


Figure B-27 : concentration en bromures dans l'eau de surface et dans les boîtes souterraines positionnées à 200 m du point d'injection (CORAUX, 2002)

Les données issues des analyses de bromures des boîtes souterraines implantées aux deux points de prélèvements mettent en évidence une très faible contamination de l'eau à ce niveau. Les valeurs les plus

importantes relevées dans les échantillons prélevés juste sous la surface à 200 m du point d'injection ne dépassent pas 10 % de la concentration dans l'eau superficielle.

A 200 m (Figure B-27), une forte variabilité est observée entre les 2 boîtes positionnées à la même profondeur (3 cm). Dans le temps, les flacons se remplissent de la surface vers la profondeur, et dans l'espace, on note une nette décroissance de la concentration avec la profondeur.

Cette expérimentation consiste en une première approche, qui devrait être renouvelée compte tenu de la variabilité observée sur les boîtes situées au même endroit.

B.II.4. Estimation des paramètres influant sur la rétention des phytosanitaires

Dans la suite nous nous intéressons seulement aux données relatives à un composé, le Diflufénicanil pour lequel nous avons obtenu le plus grand nombre de valeurs de rétention significatives.

Comme lors de l'étude du traceur, notre objectif est de relier la rétention observée à des caractéristiques simples des fossés, telles que la vitesse, le temps de transfert au sein du fossé ou la surface en contact avec le flot de polluants qui s'écoule dans le fossé.

B.II.4.1. Relation rétention/facteurs hydrodynamiques

La rétention estimée précédemment (Tableau B-20) a été déterminée sur des portions de fossés de longueurs différentes (25 à 100 m). Aussi, pour faciliter la comparaison des données, nous ramenons chaque pourcentage de rétention à une distance unitaire de 1 m.

Fossé	CHARME		CORAUX 1999		ERINE		FROUST			CORAUX 2002	
Distance (m)	0-50	50-100	0-50	50-100	0-25	25-50	0-100	100-200	200-300	0-100	100-200
Rétention du DFF par m	0	0	0	0,34 %	0,32 %	0,60 %	0,28 %	0,02 %	0,40 %	0,38 %	0,13 %

Tableau B-21 : rétention unitaire du DFF pour chaque portion de fossé étudiée

Dans un premier temps, nous allons tenter de mettre en relation le taux de rétention observé pour le DFF (Tableau B-20) avec la vitesse de transfert, puis avec le temps de transfert du composé dans les fossés.

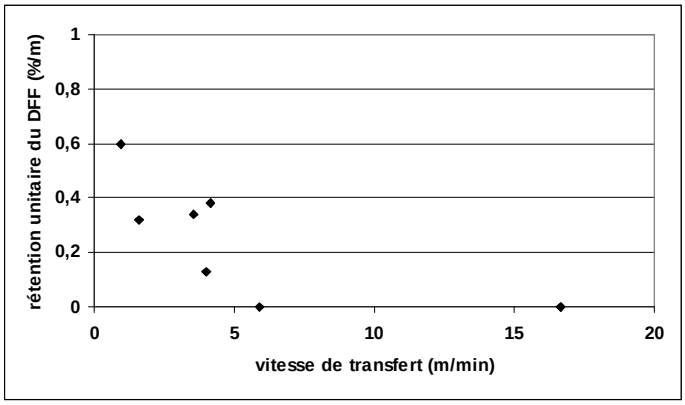


Figure B-28 : relation rétention unitaire du DFF/vitesse de transfert dans les fossés

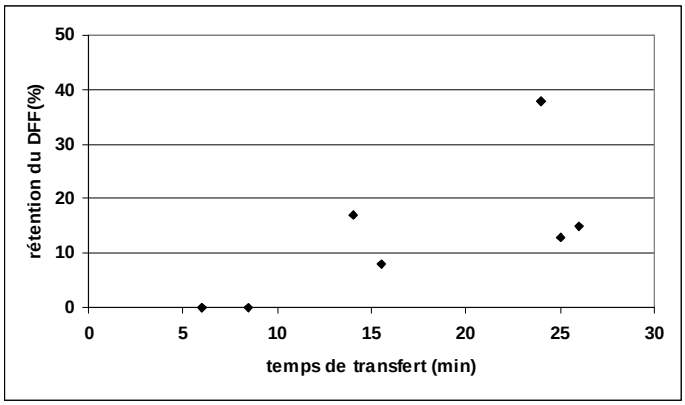


Figure B-29 : relation rétention du DFF/temps de transfert sur chaque portion de fossé

Les expérimentations de terrain ne permettent pas de mettre en évidence une relation directe entre la vitesse de transfert et la rétention du DFF dans les fossés étudiés. Le fossé ERINE, malgré une vitesse de transfert très faible, ne présente pas de rétention importante ; ceci peut être relié à la présence de végétaux verts qui ralentissent l'écoulement mais ne permettent pas de fixer les produits.

Le temps de transfert moyen a été estimé par la méthode des moments (Tableau B-17). Nous pouvons dégager une légère corrélation entre la rétention du DFF et le temps de transfert du produit au sein des fossés. Il paraît en effet logique que la rétention du composé augmente quand le temps de contact s'allonge. Toutefois, nous ne pouvons pas expliquer toute la rétention observée par ce seul paramètre.

Ces tentatives de corrélation entre la rétention du DFF et les paramètres hydrodynamiques des fossés nous amènent à penser que la vitesse de l'écoulement n'est pas le critère déterminant pour la rétention du DFF, mais que l'on pourrait alors plutôt considérer la part de l'écoulement qui est en contact direct avec le substrat.

B.II.4.2. Relation rétention/surface de contact

La Figure B-30 représente l'évolution de la rétention en fonction de la surface de contact (ou surface mouillée) dans chaque portion de fossé considérée. Cette surface a été calculée à partir des données physiques du fossé, c'est à dire sa largeur, sa longueur et la hauteur d'eau. Nous avons choisi ce paramètre simple pour approcher cette notion, car il nous est difficile d'estimer et de prendre en compte la surface totale réellement en contact avec le flot de polluants. Elle dépend en effet de la pénétration de l'eau au sein du substrat qui est fortement liée à sa nature (porosité).

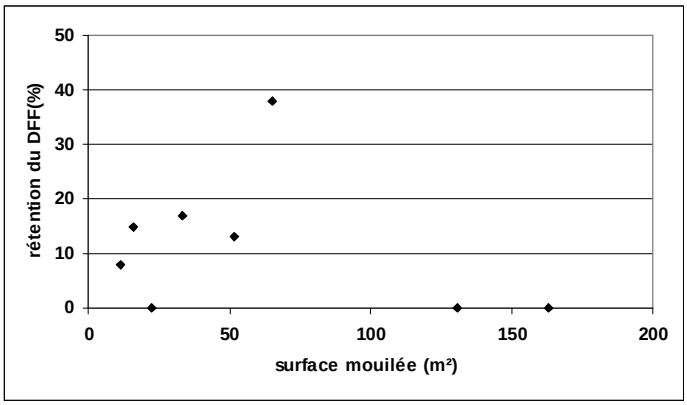


Figure B-30 : relation rétention du DFF/surface de contact

Si l'on ignore les données correspondant à une rétention nulle (fossé CHARME en particulier), la rétention semble augmenter avec la surface de contact. Néanmoins, il apparaît que, pour évaluer l'influence de ce paramètre dans la rétention, il faudrait aussi prendre en compte la nature des substrats. Les données acquises sur le terrain ne nous permettent pas de vérifier cette hypothèse, car les substrats sont trop hétérogènes en milieu naturel. Nous ne disposons pas de suffisamment de données à ce niveau de l'étude pour pouvoir associer la rétention à des caractéristiques « physico-chimiques » des substrats présents dans les fossés.

En résumé, grâce aux expérimentations de terrain nous avons identifié deux paramètres de nature hydrodynamique et physico-chimique, qui peuvent en partie expliquer la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés. Il s'agit du temps de contact et de la nature des substrats présents dans les fossés.

B.III – Conclusions de la partie B

L'approche la plus réaliste est l'étude des phénomènes mis en jeu en conditions naturelles, car ces dernières permettent de s'approcher de réels transferts au sein des fossés. Cependant, la principale faiblesse des études *in situ* réside d'une part dans la difficulté à maîtriser les paramètres hydrodynamiques de l'écoulement, et d'autre part dans l'hétérogénéité du milieu (géométrie et type d'occupation du fond de fossé). Les fossés agricoles apparaissent comme des milieux très complexes qui évoluent dans le temps et dans l'espace. Des expérimentations mieux contrôlées en 2002, grâce à des techniques de mesures de débit et de traçage plus fiables, ont permis de dégager des tendances et ont abouti à des ordres de grandeur de taux de rétention. Outre les propriétés physico-chimiques des composés eux-mêmes, nous avons pu mettre en évidence que des paramètres hydrodynamiques (tels que le temps de transfert) et physico-chimiques, liés à la nature des substrats présents dans les fossés, ont probablement une influence majeure sur la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans ce milieu. Les études présentées dans les parties C et D suivantes ont pour objectif de mieux comprendre le rôle de ces deux éléments clés sur la rétention des produits phytosanitaires dans les fossés.

Jusqu'à présent, nous avons employé le terme de rétention pour englober tout processus qui aboutit à l'immobilisation permanente ou temporaire des composés, sans préjuger des phénomènes qui interviennent (adsorption, piégeage physique, précipitation…).
On souligne que, sur le terrain, la complexité du système « fossé » rend très délicate l'identification et la quantification des processus impliqués dans la rétention observée.

Par ailleurs, le choix des concentrations initiales en chacun des produits, a été déterminé par deux contraintes contradictoires :

- le souhait d'utiliser des niveaux de concentrations relativement réalistes, donc pas trop élevés
- la nécessité de rester dans des gammes détectables (avec des incertitudes de mesures limitées) en aval du fossé,

et, de ce fait, ce choix ne garantit pas que la forme prépondérante de chaque matière active soit la forme dissoute « vraie ».
En effet, bien que l'on ait veillé à ce que les apports simulés restent largement inférieurs à ce que l'on peut observer suite à une dérive de pulvérisation (où la spécialité commerciale est directement émise dans le fossé), on a observé quelques cas pour lesquels la concentration en DFF au point d'injection était supérieure à sa

solubilité en solution aqueuse. Dans ce cas, les expériences *in situ* montrent que la forme des composés n'est certainement pas celle d'une solution vraie, mais d'un mélange d'adjuvants et de cristaux. Lors des expérimentations en laboratoire, on se propose de se focaliser sur l'adsorption, donc de se rapprocher de solutions vraies pour appréhender ce phénomène dans les meilleures conditions.

Les études en laboratoire présentées dans le chapitre C ont pour objectif d'étudier plus finement les mécanismes et/ou les réactions mis en jeu en conditions standardisées simplificatrices (cinétiques, isothermes d'adsorption) sur trois grands types de substrats fréquemment rencontrés dans les fossés. Dans le chapitre D, nous réaliserons des expérimentations en canal expérimental afin de mieux cerner l'influence des conditions hydrodynamiques d'écoulement sur la rétention des phytosanitaires.

CHAPITRE C

SOMMAIRE DU CHAPITRE C – Etude en laboratoire des interactions substrats/molécules

C.I – Matériels et méthodes 125

C.I.1. Choix de substrats « références » 125

C.I.2. Caractéristiques générales 127

C.I.2.1. Du sédiment 127

C.I.2.2. Des végétaux morts 128

C.I.3. Caractérisation des substrats vis-à-vis de leur pouvoir adsorbant 128

C.I.3.1. Estimation de la surface d'échange par la méthode BET 129

C.I.3.2. Estimation de l'hydrophobicité et de la polarité des matrices 130

C.I.3.3. Cas particulier des végétaux morts : dosage de la lignine 133

C.I.4. Evaluation de l'adsorption des pesticides sur les substrats choisis 134

C.I.4.1. Cinétiques avec les molécules marquées 135

C.I.4.2. Cinétiques et isothermes avec les molécules froides 136

C.I.5. Estimation de la désorption 139

C.I.6. Etude des facteurs influents : application des plans d'expériences 139

C.I.6.1. Principe 139

C.I.6.2. Protocole expérimental 140

C.II – Résultats et discussion 144

C.II.1. Caractérisation des matrices 144

C.II.1.1. Estimation de la surface d'échange 144

C.II.1.2. Composition élémentaire des différentes matrices 145

C.II.1.3. Analyse des groupements fonctionnels par spectroscopie 146

C.II.1.4. Dosage de la lignine des végétaux 149

C.II.1.5. Conclusion sur la caractérisation des matrices 150

C.II.2. Etude cinétique de l'adsorption 151

C.II.2.1. Adsorption sur les deux grands types de substrats « références » retenus 151

C.II.2.2. Rôle de divers paramètres sur la cinétique d'adsorption 152

C.II.2.3. Conclusion sur l'aspect cinétique 156

C.II.3. Evaluation des capacités d'adsorption du sédiment et des feuilles mortes 157

C.II.3.1. Isothermes et coefficients d'adsorption 157

C.II.3.2. Comparaison des capacités d'adsorption à masse égale 158

C.II.3.3. Rôle de la matière organique 159

C.II.3.4. Analyses complémentaires sur d'autres substrats 160

C.II.3.5. Conclusion sur les capacités d'adsorption à l'équilibre 161

C.II.4. Evaluation de la désorption 162

C.II.5. Estimation du rôle de certains paramètres sur l'adsorption : application des plans d'expériences 162

C.III – Résumé et conclusions de la partie C 165

Dans ce chapitre, nous abordons les travaux réalisés au laboratoire. L'objectif d'une étude à cette échelle est l'analyse plus fine des processus mis en jeu lors de l'adsorption des produits phytosanitaires sur les substrats présents dans les fossés.

Deux actions principales ont été menées :

- la caractérisation de substrats naturels choisis en tant que « références », vis à vis de leur pouvoir adsorbant,
- la détermination des caractéristiques de l'adsorption, et des facteurs influençant ce phénomène par des études en batch.

La première partie du chapitre expose les techniques que nous avons retenues pour la caractérisation des matrices choisies ainsi que les protocoles d'études concernant l'estimation des capacités d'adsorption de ces matrices et les cinétiques correspondantes.

Dans un deuxième temps, seront présentés les résultats de ces expérimentations et leur implication dans l'étude.

C.I – Matériels et méthodes

C.I.1. Choix de substrats « références »

Les substrats naturels étudiés dans ce chapitre ont été choisis suite aux investigations de terrain. En effet, l'observation des fossés nous a conduits à classer les matrices présentes dans ce milieu en trois grandes catégories :

- les sédiments,
- les végétaux verts,
- les végétaux morts.

Les sédiments sont, avec les sols, les substrats les plus étudiés vis à vis de leur capacité à fixer les produits phytosanitaires (Chassin *et al.*, 1984; Calvet, 1989; Andreux *et al.*, 1995). Dans le cadre de notre travail, ils serviront en particulier de référence.

Les végétaux morts ne font pas l'objet de nombreuses études, mais plusieurs auteurs ont montré qu'ils pouvaient jouer un rôle important dans l'adsorption des pesticides. Ainsi Gaillardon *et al.* (1978) ont mis en évidence que l'addition en quantités suffisantes de paille de blé ou de luzerne pouvait accroître la rétention d'herbicides sur un sol.

Dans une autre étude, Gaillardon *et al.* (1983) ont étudié le rôle des différents composants des végétaux dans l'adsorption de la Terbutryne et le Diuron. Après fractionnement chimique des végétaux, ils ont observé que le pouvoir adsorbant des fractions variait, et ont constaté que la lignine était le composant avec le pouvoir adsorbant le plus élevé. D'autres auteurs ont aussi abouti à de telles conclusions (Hance, 1965; Dao, 1991; Beck *et al.*, 1996).

Dans le cas des végétaux vivants, la cuticule représente l'interface entre l'atmosphère et les tissus vivants de la plante. Elle joue un rôle de première importance lors de la rencontre entre les produits phytosanitaires et les végétaux, soit en s'opposant à la pénétration des matières actives, soit en offrant une porte d'entrée à ces mêmes produits lorsqu'ils arrivent sur les surfaces végétales (Chamel, 1997).

D'un point de vue chimique, la cuticule est un revêtement protecteur lipidique extracellulaire constitué de cutine, de cires et de polysaccharides. Les cires sont de longues chaînes aliphatiques appartenant à plusieurs familles chimiques comme les alcanes, les alcools, les acides gras... (Chamel, 1997). Les cires épicuticulaires situées sur la surface de la cuticule ont un pouvoir de fixation élevé mais elles ne représentent qu'une très faible proportion de la surface ; ainsi, peu de molécules sont piégées à ce niveau. Par ailleurs, les végétaux verts interviennent indirectement sur le phénomène de rétention des phytosanitaires dans les fossés, car ils influencent les conditions hydrodynamiques d'écoulement dans ce milieu.

Nous considérerons dans le cadre de ce travail que les végétaux verts ne participent pas significativement à la rétention physico-chimique des pesticides dans les fossés, ou du moins de façon bien moindre que les végétaux morts plus ou moins décomposés, comme l'ont montré les résultats obtenus sur le terrain (chapitre B, fossé ERINE).

On insiste sur le fait que l'on s'intéresse uniquement aux phénomènes de rétention physico-chimique rapides pouvant avoir lieu lors d'un écoulement de pic de pollution dans un fossé. Sont alors exclus tous les phénomènes plus lents d'absorption ou de dégradation par les plantes.

Deux grands types de substrats sont donc pris en compte dans cette étude :

- les sédiments, puisqu'ils représentent une référence par rapport aux études d'adsorption existantes,
- les végétaux morts, pour disposer de deux variétés d'adsorbants bien différenciés.

Les substrats caractérisés dans ce chapitre ont été prélevés en milieu naturel sur différents sites. Le choix du site, en particulier pour les sédiments, s'est fait en fonction de la mise à disposition d'une grande quantité de substrats.

C.I.2. Caractéristiques générales

C.I.2.1. Du sédiment

Les sédiments ont été prélevés dans un fossé du site de Roujan, à 40 km de Béziers (34). Ce petit bassin versant expérimental, situé en climat méditerranéen, possède la particularité d'être soumis à une forte érosion liée aux violents orages en période estivale.

Sur ce site, nous avons pu récupérer de grandes quantités de sédiments dans le fond des fossés juste avant le curage, pour les expérimentations de laboratoire (chapitre C) et en canal expérimental (chapitre D). Cette opération n'aurait pas été possible sur le site de La Jaillière dont les fossés possèdent seulement une faible couche de sédiments (< 1cm). Nous avons tenu à mener les essais en laboratoire et en canal sur le même type de sédiment, pour faciliter la comparaison des résultats d'adsorption en conditions standardisées de laboratoire et en conditions d'écoulement contrôlées.

Les analyses de sols (Tableau C-1) ont été réalisées par le laboratoire d'Analyse du Sol de l'INRA d'Arras (62).

Paramètre	Roujan	La Jaillière
Granulométrie :		
< 2 µm	20,7 %	37,1 %
2-20 µm	18,8 %	24,2 %
20-50 µm	11,6 %	12,9 %
50-200 µm	25,1 %	9,5 %
200-2000 µm	23,8 %	16,3 %
pH eau	8,2	6,8
Calcaire total	164 g/kg	1 g/kg
CEC(1) méthode Metson	12,2 cmol+/kg	19,7 cmol+/kg
Carbone Organique	0,98 %	2,1 %
Azote Organique	0,10 %	0,12 %
C org / N tot	10,2	17,5

(1) : Capacité d'Echange de Cations

Tableau C-1 : principales caractéristiques des sédiments prélevés sur les sites de Roujan et de La Jaillière

Les deux sédiments ont une faible teneur en carbone organique (de 1 à 2 %). C'est principalement la texture et le taux de calcaire qui les différencient. Le sédiment de La Jaillière est très peu calcaire et plus argileux que celui de Roujan. La fraction inférieure à 2 µm représente 37 % de l'échantillon pour le sédiment prélevé dans le fossé CORAUX de La Jaillière et 20,7 % pour celui du site de Roujan. D'après la classification de l'USDA (appliquée aux sols), Roujan est un sédiment limoneux et La Jaillière un sédiment limono-argileux.

Pour toutes les expérimentations qui sont présentées dans la suite (caractérisation et adsorption), tous les sédiments ont été tamisés à 2 mm.

C.I.2.2. Des végétaux morts

Des feuilles mortes de chênes et de châtaigniers ont été collectées en forêt sur un site non contaminé par les phytosanitaires. Ces espèces très fréquentes en France correspondent aux types de végétation que l'on peut trouver sur le bassin versant de la Jaillière en Loire Atlantique. En outre, pour pouvoir étudier l'effet de la dégradation, nous avons considéré des feuilles à différents états de décomposition.
Des feuilles mortes « entières » ont été ramassées sur site à l'automne, et au printemps suivant. Les feuilles dites décomposées et l'humus (débris de feuilles mortes) ont été prélevés au printemps.

C.I.3. Caractérisation des substrats vis-à-vis de leur pouvoir adsorbant

L'adsorption des produits phytosanitaires sur les substrats est un phénomène de surface, qui dépend (Calvet *et al.*, 1980) :

- de l'aire de l'interface solide/liquide,
- de l'accessibilité de cette interface,
- des propriétés physico-chimiques de la surface de l'adsorbant.

La caractérisation des substrats organiques présents dans les fossés, en fonction de leur capacité à fixer les produits, a été initiée dans le cadre de ce travail (Blanc, 2001). L'objectif était d'identifier des paramètres simples afin d'estimer le pouvoir adsorbant de la matrice et de tenter de relier cette propriété aux valeurs de rétention observées préalablement en conditions naturelles.

Comme nous l'avons vu dans la première partie bibliographique de ce manuscrit le taux de matière organique n'est en général pas suffisant pour interpréter l'adsorption des produits phytosanitaires sur des substrats de nature différente. Notre objectif est donc de trouver quelques éléments caractéristiques de chaque matrice, facilement dosables par des méthodes applicables à tous les substrats et si possible non destructrices. Ces facteurs pourraient ensuite servir à expliquer la rétention des produits, ou du moins être discriminants pour

classer les différents substrats en fonction de leur capacité d'adsorption (constituants « indicateurs » de l'état de minéralisation et de l'hydrophobicité des matrices végétales par exemple).

Nous nous sommes orientés vers la détermination des paramètres suivants :

- mesure de la surface d'échange,
- estimation du caractère hydrophobe des matrices,
- état de décomposition/minéralisation pour les végétaux.

D'après la littérature, des études au laboratoire visant à évaluer le rôle intrinsèque de constituants isolés de la matière organique nécessitent d'extraire des constituants et de les caractériser indépendamment selon des critères pertinents (hydrophobicité, groupements fonctionnels, taille). Cependant, cette approche ne permet pas d'accéder directement aux propriétés réelles et globales du substrat : en effet, ce dernier est caractérisé par un assemblage d'éléments organiques qui interagissent et se présentent sous une forme plus ou moins structurée (Calvet *et al.*, 1980; Gaillardon *et al.*, 1983). En conséquence, ses propriétés d'adsorption ne se résument pas à la somme des adsorptions sur les constituants pris séparément.

Notre objectif est d'approcher le substrat plutôt dans son ensemble et de rechercher des caractéristiques physico-chimiques clés globales (texture, surface, teneur et nature de la matière organique, degré de minéralisation, …) qui permettraient de caractériser la capacité d'adsorption d'un substrat organique de fossé.
En outre, nous souhaitons nous intéresser, dans un premier temps, aux seules propriétés de surface, puisqu'au cours du transfert relativement court dans un fossé il est peu probable que le produit ait le temps de pénétrer au sein de la structure du substrat.

C.I.3.1. Estimation de la surface d'échange par la méthode BET

La surface du sédiment et des feuilles mortes collectées à l'automne a été mesurée par la technique BET (Brunauer, Emmett, et Teller), en collaboration avec le laboratoire LACE de l'Université Claude Bernard à Lyon.

Le principe physique, reconnu pour la détermination de la surface spécifique ou aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des échantillons, y compris la surface des pores.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique du matériau.

Les prises d'essai sont de l'ordre de 1 à 2 g humides. Chaque échantillon est déposé dans un tube de diamètre interne 4 mm et doit être préalablement séché *in situ* pour désorber l'eau qui empêcherait l'azote de se fixer.
Les sédiments humides ont été traités 2 h sous vide (10^{-5} T) à 100 °C, dans la cellule, avant la mesure de l'aire BET. Les analyses sont effectuées *in situ* par adsorption d'azote à 77K, avec des pressions partielles d'azote P/Po comprises entre 0,05 et 0,35.
Deux types de feuilles ont été fournies : chênes et châtaigniers, sous forme humide ou préalablement séchée. Les feuilles sèches ont été traitées 2 h sous vide à 50 °C avant mesure de l'aire BET. Les feuilles humides ont été mises 20 h sous vide, *in situ*, à 50 °C. Les aires BET sont rapportées à la masse de produit séché à 50 °C.

C.I.3.2. Estimation de l'hydrophobicité et de la polarité des matrices

C.I.3.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est probablement l'outil le plus utilisé dans la caractérisation des sols et sédiments. Cette technique fournit des informations générales sur la composition de l'échantillon en indiquant les pourcentages d'atomes de carbone, azote, hydrogène, oxygène et soufre.
Selon Garbarini (Garbarini *et al.*, 1986), le calcul du rapport C/O permet d'estimer l'hydrophobicité relative de l'adsorbant. De surcroît, le rapport H/O permet d'estimer le degré d'oxydation et peut fournir des informations sur les fonctions oxygénées (alcools, carbonyles, carboxyles…). Plus le rapport H/O est élevé, plus l'adsorbant est hydrophobe. D'autres rapports permettent d'obtenir des informations intéressantes tel que H/C qui est utilisé comme un indice d'aromaticité (Huc *et al.*, 1974; Bonneau *et al.*, 1994).
Dans notre étude, l'analyse élémentaire a été aussi utilisée pour suivre les propriétés des feuilles au cours de leur décomposition (feuilles prélevées à l'automne, ou au printemps à divers états de décomposition : de la feuille entière à l'humus). Les éléments majeurs carbone, azote, hydrogène et soufre sont déterminés directement par dosage à l'aide d'un analyseur élémentaire (Carlo Erba EA 1108, Fisons Instruments). L'oxygène est estimé par différence.
Les échantillons de sédiments sont séchés puis calcinés au four à moufle 30 minutes à 550°C. Pour les végétaux, afin d'éviter un embrasement dû au taux de matière organique élevé, l'augmentation de température est progressive de 150°C à 550°C, pendant 1 heure. Pour chaque échantillon, la prise d'essai est de l'ordre de 2 à 2,5 mg.

C.I.3.2.2. Analyses spectroscopiques

✓*Spectroscopie infrarouge*

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques…

Benoit (1994) estime les proportions des différentes fonctions grâce aux surfaces des pics du spectre infrarouge (Tableau C-2).

Nombre d'onde (en cm^{-1})	Fonction
3400	O—H
2920	C—H aliphatique
1720	C=O carboxylique
1630	C=O quinonique et amidique
1050	C—O alcoolique

Tableau C-2: principales fonctions et nombre d'onde associé (Benoit, 1994)

La spectroscopie infrarouge ne permet pas une analyse quantitative précise, mais cette technique peut fournir des renseignements sur les caractères hydrophobe et aromatique de la matrice étudiée.

Les analyses spectroscopiques infrarouge du solide ont été réalisées par le laboratoire du Service Central d'Analyses du CNRS à Solaize (69).

0,3 à 0,5 mg de produit broyé et séché sont dilués dans 200 mg de Bromure de Potassium (KBr, qualité IRTF). Une pastille est préparée par vitrification sous une pression de 10 T/cm² sous vide. Les spectres sont enregistrés en absorbance dans l'intervalle de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet Nexus.

✓*Spectroscopie RMN ^{13}C*

La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone s'avère être une méthode d'analyse très intéressante car elle permet d'obtenir des résultats précis sur les différents types de carbones présents dans un substrat (Martin *et al.*, 1998; Preston *et al.*, 1998). En effet, le spectre du carbone peut être découpé en plusieurs régions et les surfaces donnent des indications sur les proportions de carbones aromatiques, aliphatiques…(Tableau C-3 et Figure C-1).

Déplacement chimique (δ)	Zones	Types de carbone
0-47 ppm	A	Aliphatiques
47-60 ppm	B	Methoxyl
60-95 ppm	C	O-alkyl
95-110 ppm	D	Di-O-alkyl
110-140 ppm	E	Aromatiques
140-165 ppm	F	Phénoliques
165-190 ppm	G	Carboxyliques
190-215 ppm	H	Carbonyles

Tableau C-3 : déplacements chimiques des carbones (Preston et al., 1998)

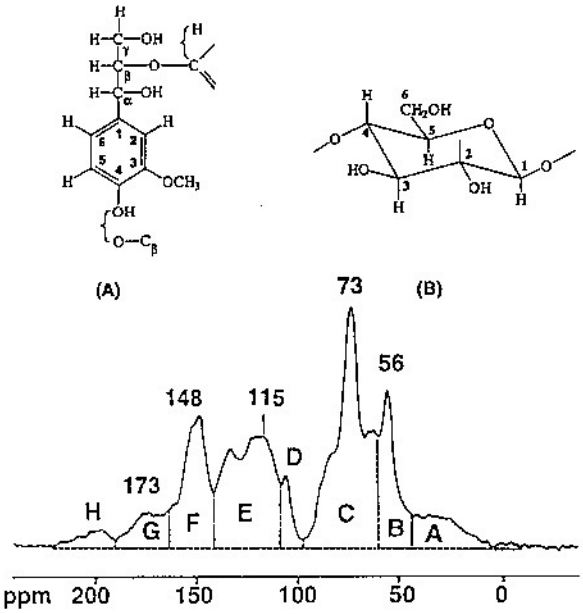


Figure C-1 : régions caractéristiques d'un spectre ^{13}C-RMN (Preston et al., 1998)

Les analyses de RMN ^{13}C ont été réalisées par le département RMN du CNRS de Solaize (69).

Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre BRUKER ARX 300 avec une sonde solide CP/MAS dans des godets en ZrO_2 de diamètre 7 mm. La rotation de l'échantillon (500 mg environ) était de 4300 Hz, avec un temps de contact de 1 ms, le nombre de scans était de 18000 sur 1 nuit. L'analyse a été effectuée à température ambiante.

C.I.3.2.3. Mesures de l'angle de contact

Une autre technique pour évaluer le caractère hydrophobe des substrats peut consister à caractériser leur degré de mouillabilité par la méthode de mesure de l'angle de contact solide-liquide. Il s'agit d'une mesure optique de

l'angle qui est effectuée directement à partir du profil de la goutte déposée à la surface du substrat (Jouany *et al.*, 1992). Si cet angle est inférieur à 90°, la surface est dite hydrophile.

Nous n'avons pas appliqué cette méthode à nos échantillons, car des résultats obtenus parallèlement par l'INRA de Grignon sur des échantillons de sols et de végétaux de litière de forêt ou de bande enherbée, n'ont pas abouti à des conclusions facilement interprétables sur de tels types de substrats naturels.

C.I.3.3. Cas particulier des végétaux morts : dosage de la lignine

Si l'on souhaite s'intéresser plus particulièrement aux substrats végétaux (en rapport avec leur forte capacité d'adsorption), il convient de porter une attention toute particulière au rôle de la lignine. En effet, d'après la littérature, ce composant des végétaux est celui dont le pouvoir adsorbant est le plus élevé vis-à-vis de certains pesticides (Gaillardon *et al.*, 1983).

Dans un premier temps, le taux de lignine insoluble a été déterminé sur deux échantillons extrêmes : des feuilles mortes collectées à l'automne et de l'humus (Blanc, 2001).

La lignine insoluble est dosée selon la norme AFNOR V 18-115 (1993). L'échantillon est soumis à une attaque par un détergent, le CTAB (N-céthyl-N,N,N –triméthylammonium bromure) en milieu acide. Le résidu est ensuite séché à l'étuve (103 °C) puis brûlé au four à moufle à 550 °C jusqu'à obtention de cendres.

En complément, des recherches bibliographiques ont abouti à deux dosages potentiels de la lignine en surface : (i) une méthode colorimétrique en utilisant un réactif spécifique des aldéhydes et (ii) une méthode visuelle basée sur la comparaison de l'activité de microorganismes (Blanc, 2001).

(i) Bien que la structure chimique de la lignine ne soit pas clairement définie, certaines des sous-unités qui la constituent possèdent des fonctions aldéhydes (vanilline, p-hydroxybenzaldéhyde et syringaldéhyde). En chimie, ces fonctions sont mises en évidence en utilisant différents réactifs caractéristiques comme la liqueur de Fehling, les réactifs de Tollens ou de Schiff. Le dosage par le réactif de Schiff permet d'obtenir une densité surfacique des aldéhydes de la lignine en rapportant la quantité de réactif consommé à la surface de la feuille. En théorie, cette valeur doit augmenter avec la dégradation car, dans des conditions naturelles, les microorganismes détruisent préférentiellement les autres composants, et la lignine devient donc plus accessible. De nombreux auteurs dont Stange Jr. *et al.* (1999) ont constaté que les aldéhydes présents dans la lignine des fruits et légumes étaient suffisamment réactifs pour être oxydés par un réactif de Schiff. Dans ce cas, la lignine est détectée par différence de coloration avant et après la réaction.

Ici, l'objectif serait d'appliquer cette méthode pour suivre l'accessibilité de la lignine au cours de la dégradation des végétaux morts. La principale limite de cette méthode réside dans le fait que la lignine est un polymère très complexe et il faut noter que d'autres constituants des feuilles comme les tannins peuvent interférer sur ces mesures, si leurs fonctions aldéhydes sont suffisamment réactives.

Quelques essais réalisés au laboratoire avec le formaldéhyde pour témoin n'ont pas été concluants, dans la mesure où cet aldéhyde réagit beaucoup plus que les feuilles lors de l'oxydation de la fonction par le réactif de Schiff. La coloration violette est alors trop intense pour le témoin, et sur les substrats étudiés, la teneur en lignine accessible est relativement faible.

(ii) Contrairement aux autres composants des végétaux comme la cellulose, les lipides…, la lignine ne peut être dégradée que par quelques organismes (Barr *et al.*, 1994; Bernhard-Reversat *et al.*, 1997). Parmi eux, les champignons à pourriture blanche présentent une « spécificité » vis-à-vis de la lignine, contrairement aux champignons à pourriture brune. Le but de l'expérimentation serait alors de suivre le développement de ces deux communautés sur le même type de substrat.
Cependant, pour des raisons d'objectifs et de priorités, de tels essais n'ont pas été développés dans le cadre de cette thèse.

C.I.4. Evaluation de l'adsorption des pesticides sur les substrats choisis

Pour décrire le processus d'adsorption, il est nécessaire d'obtenir des informations sur :

- les relations à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution en contact avec l'adsorbant,
- la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint,
- l'énergie qui caractérise l'équilibre d'un composé entre la surface solide et la phase liquide.

Pour étudier quantitativement les phénomènes d'adsorption-désorption en laboratoire, la méthode la plus couramment utilisée consiste à mettre l'adsorbant en contact avec une solution de produits phytosanitaires sous agitation (OCDE, 2000). Le coefficient de partage substrat/eau est déterminé pour différentes concentrations initiales en pesticides. Ce dispositif standardisé est loin de ressembler parfaitement aux conditions réelles de contact car, la vitesse d'agitation, le volume total et le rapport solide/eau du système ont une influence sur les résultats. Cette méthode est couramment appelée méthode en batch.

Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption sur les sédiments et les feuilles mortes avec une solution dopée par des composés radiomarqués (C.I.4.1). L'utilisation de tels produits présente l'avantage d'être une méthode plus simple et plus rapide que le traitement des échantillons avec des molécules non radioactives (ou froides). Néanmoins, suite à des problèmes de solubilité et de sensibilité du dosage du DFF marqué, nous avons été contraints de compléter ces expérimentations par de nouvelles déterminations à partir de molécules froides (C.I.4.2).

Dans tous les cas, les niveaux de concentrations testés sont bas, comparativement aux données de la littérature :

- pour d'une part être représentatifs de ce que l'on peut rencontrer dans les eaux de ruissellement ou de drainage issues des parcelles agricoles,
- et d'autre part pour répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés en conclusion de la partie B (avoir tous les pesticides sous forme majoritairement dissoute).

Enfin, nous avons utilisé ce même type d'essais en batch pour cerner dans quelle mesure certains paramètres liés au substrat, à la molécule ou aux conditions environnantes peuvent influer sur l'adsorption des produits phytosanitaires dans un fossé. Pour cela, et dans l'objectif de limiter le nombre d'essais, nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences (plans factoriels fractionnaires) (C.I.6).

C.I.4.1. Cinétiques avec les molécules marquées

Nous avons mené les expérimentations avec les molécules radiomarquées au CEH (Centre for Ecology and Hydrology) de Wallingford en Angleterre.

Le principe général de ce type d'expériences en laboratoire repose sur le fait que les molécules phytosanitaires sont marquées avec un radioisotope sur un site particulier de la molécule. L'isotope le plus fréquemment utilisé est le ^{14}C.

Les molécules radiomarquées employées pour l'étude ont les caractéristiques suivantes :

Molécule	Marquage	Activité spécifique	Pureté	Fournisseur
DFF	C2 du cycle nicotinamide	$7{,}19.10^8$ Bq/mmol	> 99 %	Aventis
DIU	uniformément sur le cycle phényl	$8{,}93.10^8$ Bq/mmol	> 95 %	Institute of Isotopes, Budapest
IPU	uniformément sur le cycle phényl	$2{,}66.10^9$ Bq/mmol	> 95 %	Amersham

Tableau C-4 : caractéristiques des molécules radiomarquées utilisées pour l''étude

L'étude cinétique est importante car elle détermine la vitesse avec laquelle se produit le phénomène, et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption peuvent être très variables puisqu'elles dépendent du couple soluté/substrat, et des conditions environnantes.

✓*Protocole expérimental*

10 mL de solution aqueuse de pesticide, de concentration initiale 5 µg/L, sont mis en contact avec 10 g de sédiments tamisés à 2 mm ou 1 g de feuilles mortes découpées en fragments grossiers (environ 3 cm). Différents essais ont été réalisés sur des substrats humides ou préalablement séchés à 30 °C.

Chaque système étudié a été tripliqué et accompagné d'un témoin (solution de pesticide sans substrat) et d'un blanc matrice (substrat et eau sans pesticide).

Les expériences ont été réalisées dans des tubes en polypropylène. Des récipients en téflon ont été utilisés pour le Diflufénicanil, car une étude préliminaire a montré que plus de 60 % de ce produit se fixait en 24h sur les tubes en polypropylène.

L'agitation (environ 200 tours/min) est maintenue à température ambiante pendant des durées variant de 10 min à 48h. Chaque tube est ensuite centrifugé à 6000 tours/min pendant 4 min pour séparer les phases solide et liquide.

Le surnageant est filtré sur un filtre en téflon de 0,45 µm. 1 mL est transféré dans un flacon auquel on ajoute 5 mL de liquide scintillant (Ultima Gold).

Le dosage est effectué à l'aide d'un scintillateur Beckman LS 6500. Les conditions de dosage sont les suivantes : 2 mesures pour chaque échantillon et 10 min de comptage.

On déduit la concentration du produit adsorbé sur le substrat par :

$$Cs = \frac{(C° - Ce) * V}{M} \qquad \textit{Équation C-1}$$

avec :

Cs : concentration du pesticide adsorbé (µg/kg)

C° : concentration initiale en pesticide dans l'eau (µg/L)

Ce : concentration du pesticide en solution (µg/L)

V : volume de solution (L)

M : masse de substrat (kg)

Les essais relatifs au DFF n'ont pas été exploités du fait de la trop faible radioactivité du marquage qui a impliqué l'usage de concentrations incompatibles avec la solubilisation du produit.

C.I.4.2. Cinétiques et isothermes avec les molécules froides

Dans un deuxième temps, suite aux problèmes de solubilité et de limite de détection du Diflufénicanil marqué, nous avons réalisé de nouvelles expériences en batch avec des molécules froides. Nous avons fixé des limites de concentration pour ce produit, de manière à ce que les expérimentations en laboratoire puissent être réalisées avec tous les produits sous forme majoritaire dissoute.

C.I.4.2.1. Essais de solubilisation du DFF

Les solubilités des produits phytosanitaires utilisées dans cette étude sont variables (Tableau B-3). En particulier, la solubilité du DFF dans l'eau est inférieure à 50 µg/L. Nous avons réalisé quelques expériences pour estimer dans quelles conditions nous pouvons considérer que ce produit est entièrement solubilisé. Ceci nous permettra par la suite de mieux maîtriser les processus mis en jeu lors de la fixation des produits sur les matrices.

Les solutions aqueuses à différentes concentrations sont mises sous agitation (200 tr/min) pendant le temps indiqué dans le Tableau C-5, puis sont centrifugées pendant 20 min à 3000 G. Le surnageant est alors prélevé puis analysé par extraction liquide-liquide au dichlorométhane suivant la méthode décrite en Annexe B-6. Pour comparaison et référence, nous avons aussi dosé la solution initiale non centrifugée.

Niveau de concentration en DFF (µg/L)	Temps de contact	[DFF]/[DFF°]
4	0 (ref.)	-
	10 min	0,7
	1 h	1
20	0 (ref.)	-
	10 min	0,5
	1 h	0,8
	24 h	1

Tableau C-5 : tests de solubilisation du DFF

Au faible niveau de concentration (4 µg/L), tout le DFF est solubilisé en 1h. En revanche, pour une concentration de 20 µg/L, la solubilisation augmente régulièrement avec la durée d'agitation. Nous avons toutefois bien vérifié que la solubilisation du DFF est complète après 24h d'agitation.

Aussi, pour les expérimentations qui suivent, la concentration en DFF sera maintenue à un niveau faible (4 µg/L) lorsque l'agitation préalable ne peut pas être assurée pendant une durée suffisante supérieure à 1h (cas du canal et des cinétiques), et pourra être augmentée jusqu'à 20 µg/l dans les essais d'équilibre au laboratoire où le mélange peut être continu jusqu'à 24 h.

C.I.4.2.2. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du DFF ont été réalisées avec des molécules froides pour les raisons déjà évoquées. Quelques essais ont aussi été refaits avec l'IPU et le DIU froids dans les mêmes conditions pour vérifier la cohérence avec les résultats obtenus avec les molécules marquées (Annexe C-2).

Dans cette partie, nous avons essayé de nous rapprocher des conditions de contact dans les fossés en testant un système d'agitation orbitale à deux vitesses :

- agitation douce (50 tr/min),
- agitation plus vive (200 tr/min).

Le premier mode d'agitation traduit un écoulement lent dans les fossés, tandis que le deuxième s'apparente aux essais réalisés classiquement en batch au laboratoire, avec un contact plus énergique entre soluté et adsorbant. Ces essais devraient permettre de vérifier l'influence des conditions d'agitation sur les différents aspects de l'adsorption.

D'autres expérimentations ont consisté à tester l'influence de l'état initial du substrat (sec ou humide) et de la structure des feuilles (entières ou finement broyées). Les objectifs étaient :

- de comparer les résultats obtenus sur le terrain sur des substrats humides voire saturés, avec ceux du laboratoire, où les matériaux sont généralement séchés à température ambiante avant les essais,
- de comprendre l'influence de la structure du substrat végétal sur l'adsorption, et plus particulièrement sur la cinétique.

Dans tous les cas, pour les études de cinétique, 50 g de sédiments ou 8 g de feuilles ont été disposés dans un cristallisoir en verre de 500 mL. 250 mL d'eau dopée à 4 µg/L en DFF et 20 µg/L en IPU et DIU ont été ajoutés. Les cristallisoirs sont recouverts d'une boite de Pétri en verre pour éviter l'évaporation. L'ensemble est mis sous agitation (agitateur orbital STR, Stuart Scientific) pendant des durées variables (de 10 min à 24 h) à température ambiante dans l'obscurité Des blancs matrices et des témoins sont réalisés pour chaque substrat, niveau de concentration et temps de contact.

L'extraction du surnageant, après filtration sur laine de verre, est réalisée suivant le protocole décrit en Annexe B-6, par extraction liquide-liquide au dichlorométhane puis dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (DFF) ou chromatographie en phase liquide avec détecteur UV (DIU et IPU). Les essais ont été seulement dupliqués à cause de la durée et du coût de telles analyses.

La concentration du produit adsorbé sur le substrat est déterminée par l'Equation C-1.

Outre l'analyse de la phase aqueuse, quelques matrices solides ont été extraites et dosées (méthode décrite en Annexe B-7), de manière à vérifier les bilans de masse.

C.I.4.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été estimés à 24 h avec 3 niveaux de concentrations (0,2 , 4 et 20 µg/L pour le DFF et 1, 20 et 100 µg/L pour les 2 urées), sous agitation vive.

Les prises d'essai et les protocoles expérimentaux d'agitation et d'analyse sont les mêmes que ceux présentés pour l'obtention des cinétiques.

C.I.5. Estimation de la désorption

La désorption potentielle des produits a été évaluée sur des échantillons provenant des cinétiques d'adsorption avec molécules marquées (C.I.4.1). Pour cela, après la phase d'adsorption, l'eau excédentaire est retirée de l'échantillon, puis remplacée par le même volume d'eau claire. L'agitation est maintenue pendant 30 min.

Le surnageant est ensuite centrifugé, puis dosé par scintillation. Les essais sont tripliqués.

C.I.6. Etude des facteurs influents : application des plans d'expériences

La théorie des plans d'expérience est une méthode qui permet, une fois le domaine d'application expérimental bien cerné, :

- d'optimiser les résultats d'un processus,
- d'étudier un grand nombre de facteurs en même temps,
- de détecter d'éventuelles interactions entre facteurs,
- d'obtenir une meilleure précision des résultats,
- tout en effectuant un minimum d'expériences.

La différence principale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs simultanément à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée (Goupy, 2001).

Nous avons appliqué cette méthode dans l'objectif d'évaluer l'influence de certains paramètres dépendant du milieu ou du couple soluté/substrat sur l'adsorption des produits phytosanitaires.

C.I.6.1. Principe

Dans le plan proposé, nous étudierons l'influence de 4 facteurs sur l'adsorption des pesticides en effectuant seulement 8 essais doublés (hors blancs et témoins). Le plan d'expériences utilisé est un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} (voir le principe et l'exploitation des résultats en Annexe C-1).

C.I.6.2. Protocole expérimental

C.I.6.2.1. Choix des paramètres

Les 4 facteurs que nous avons sélectionnés sont :

- l'état d'humidité initial du substrat,
- le produit sous forme de formulation ou de matière active pure, que nous désignerons par la suite en tant que « forme » du pesticide,
- les caractéristiques (ou nature) de l'eau
- et la présence de sels de bromures.

Chacun est susceptible d'avoir une influence sur l'adsorption des produits phytosanitaires sur les substrats dans les fossés étudiés. En effet, nous avons trouvé dans la littérature de nombreuses références qui traitent de l'influence d'un de ces facteurs au moins sur l'adsorption de certains composés phytosanitaires sur des substrats particuliers (Gaillardon *et al.*, 1995; Lickfeldt *et al.*, 1995; Walker *et al.*, 1998; Chaplain *et al.*, 2001). Il nous est alors apparu important de quantifier l'effet de ces paramètres dans nos conditions de travail, pour pouvoir, *in fine*, comparer les résultats obtenus aux différentes échelles d'étude, du laboratoire au terrain.

Les valeurs extrêmes du domaine expérimental pour chacun des paramètres choisis sont présentés dans le Tableau C-6 :

- l'état d'humidité initial du substrat : initialement sec ou saturé en eau par trempage une nuit dans l'eau. Ces conditions permettent de comparer les essais classiques en laboratoire et les expérimentations de terrain.
- la forme sous laquelle sont utilisés les produits phytosanitaires. Lors des expérimentations de terrain, nous employons des spécialités commerciales, tandis que les études de laboratoire sont couramment faites avec des substances pures.
- la nature de l'eau. L'eau du robinet ou l'eau pure sont régulièrement utilisées pour les études standardisées au laboratoire. Nous souhaitons connaître l'éventuelle incidence d'eau naturelle sur les mesures d'adsorption, et en particulier la présence de matière organique.
- la présence des ions bromures. Ceux-ci ont été ajoutés en tant que traceurs de l'écoulement pour les expériences en milieu naturel. L'étude de ce facteur permettra de s'assurer que leur présence ou celle des cations compensateurs (Li^+) n'influence pas l'adsorption des phytosanitaires ; ce phénomène ayant été mis en évidence pour l'adsorption de traceurs colorants (Allaire-Leung *et al.*, 1999), mais ayant peu de chance de se produire pour des composés neutres.

Facteur	Niveau bas : -1	Niveau haut : +1
1 - Etat initial du substrat	Sec	Saturé en eau
2 - Forme des pesticides	Matières actives pures	Spécialités commerciales
3 – Nature de l'eau	Eau du robinet	Eau naturelle
4 – Concentration en bromures	0 mg/L	100 mg/L

Tableau C-6 : facteurs étudiés et valeurs extrêmes

C.I.6.2.2. Présentation du plan d'expériences

La construction du plan d'expériences est présentée en Annexe C1.

Au total 16 essais seront réalisés pour dupliquer chaque expérience de manière à estimer l'erreur sur les résultats (Tableau C-7).

N° essais	Etat initial	Forme des pesticides	Nature de l'eau	Bromures
1 et 9	Sec	Matières actives	Robinet	0
2 et 10	Humide	Matières actives	Robinet	100
3 et 11	Sec	Spécialités commerciales	Robinet	100
4 et 12	Humide	Spécialités commerciales	Robinet	0
5 et 13	Sec	Matières actives	Naturelle	100
6 et 14	Humide	Matières actives	Naturelle	0
7 et 15	Sec	Spécialités commerciales	Naturelle	0
8 et 16	Humide	Spécialités commerciales	Naturelle	100

Tableau C-7 : matrice des expériences

C.I.6.2.3. Déroulement des expérimentations

Les substrats utilisés sont le sédiment de Roujan et les feuilles mortes.

✓*Présentation des facteurs*

Etat initial du substrat

Niveau –1 : les substrats sont séchés à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Niveau +1 : les substrats sont immergés dans l'eau pendant une nuit.

La teneur en eau est mesurée pour chaque série d'essais (Tableau C-8).

Substrat	Sédiment sec	Sédiment humide	Feuilles sèches	Feuilles humides
% humidité	5 ± 2 %	39 ± 5 %	10 ± 2%	82 ± 6 %

Tableau C-8 : teneur en eau de chaque substrat (n=3)

Forme des produits phytosanitaires

Niveau –1 : les pesticides sont utilisés sous forme de matières actives pures (Cluzeau Info Labo).

Niveau +1 : les spécialités commerciales sont les mêmes que celles employées sur le terrain (chapitre B). On rappelle qu'il s'agit de suspensions concentrées : Zodiac TX (pour le Diflufénicanil et l'Isoproturon) et Séduron pour le Diuron, fournies par Bayer Crop Science.

Nature de l'eau

Niveau –1 : eau du robinet

Niveau +1 : eau naturelle prélevée dans la Saône au moment des essais. Pour des raisons pratiques de transport et de conservation des échantillons, nous avons utilisé ce type d'eau qui présente des teneurs en Calcium du même ordre de grandeur que l'eau du site de la Jaillière. La différence la plus importante entre ces deux sites est relevée pour la concentration en nitrates.

Chaque type d'eau a été analysé au laboratoire de chimie du Cemagref de Lyon. Les teneurs en éléments majeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Paramètre	Eau du robinet	Eau de Saône	Eau de la Jaillière (*fossé CORAUX)*
pH	7,1	7,8	8,2
Conductivité (µS/cm)	380	540	480
COT (*) (mg/L)	<0,50	2,90	5,05
MES (*) (mg/L)	-	5	12,3
HCO_3^- (mg/L)	170	190	155
Chlorure (mg/L)	11	45	29
Nitrate en NO_3^- (mg/L)	4,9	6,7	51
Phosphate en PO_4^{3-} (mg/L)	0,12	0,43	1,00
Ca^{2+} (mg/L)	64	68	50

(*) COT : Carbone Organique Total ; MES : Matières en Suspension

Tableau C-9 : caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées pour le plan d'expériences et de l'eau d'un fossé naturel, pour comparaison

Concentration en bromures

Niveau –1 : les essais ne contiennent pas de bromures

Niveau +1 : la concentration en ions bromures est de 100 mg/L, ce qui correspond à la concentration maximale utilisée sur le terrain. La solution de dopage est préparée à partir de Bromure de Potassium (KBr, Chempur, pureté 99,5 %).

✓*Protocole expérimental*

Les expériences sont identiques à celles présentées dans le paragraphe C.I.4.2. L'agitation douce (50 tours/min) est maintenue pendant 24 h à température ambiante. La surnageant est dosé, puis la quantité d'herbicides adsorbée est déduite par l'Equation C-1.

C.II – Résultats et discussion

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats obtenus suite à l'application des méthodes précédemment décrites pour, *in fine*, tenter de mettre en relation les caractéristiques des substrats « références » étudiés avec leurs capacités d'adsorption.

C.II.1. Caractérisation des matrices

C.II.1.1. Estimation de la surface d'échange

On rappelle que les mesures d'adsorption BET sont calculées sur la masse du substrat traité 2 heures sous vide à 50 ou 100 °C, respectivement pour les feuilles mortes et les sédiments.

Substrat	Perte en masse (%)	Aire BET (m²/g sec)
Sédiment Roujan	11 ± 2	24 ± 3
Mélange de feuilles entières	8 ± 3	0,56 ± 0,07
Mélange de feuilles broyées	13 ± 3	0,60 ± 0,10

Tableau C-10 : mesure de l'aire BET (n=3)

La perte de masse correspond à la variation de masse observée entre le début et la fin du traitement sous vide.
Les végétaux morts développent une aire bien moins importante que les sédiments (environ 40 fois moindre) pour une masse égale. Ceci s'explique par la différence de texture entre ces matrices (le sédiment est composé de multiples particules qui augmentent la surface de contact).
L'aire mesurée sur des échantillons de feuilles finement découpées au laboratoire n'a pas abouti à des résultats différents de ceux sur les mêmes feuilles entières. Cela confirme bien que la technique de mesure employée tient compte de toutes les aspérités présentes à la surface de la matrice et que le fractionnement ne rajoute pas beaucoup de surface, car les feuilles sont minces.
Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas testé d'autres méthodes de mesure de surface qui pourraient consister à analyser l'image du végétal pour mesurer sa surface foliaire. Cette technique est employée pour l'étude du dépôt de gouttelettes lors de la pulvérisation des phytosanitaires au cours du traitement, mais elle ne tient pas compte de la surface développée par les pores qui, dans le cas de l'adsorption de molécules phytosanitaires, pourrait être importante.

C.II.1.2. Composition élémentaire des différentes matrices

C.II.1.2.1. Teneurs en carbone et en azote

Substrat	Cendres (%)	% C	% N	C/N
Sédiments Roujan	96,4	0,98	0,10	9,8
Feuilles mortes	4,8	48,2	0,93	52

Tableau C-11 : teneurs en carbone et azote des substrats modèles

Une nette différence est observée entre la composition en carbone et azote des deux substrats retenus. La teneur en C est nettement plus élevée dans les feuilles mortes, il en résulte un rapport C/N plus important aussi. Ce constat a été fait sur d'autres types de matrices végétales prélevées en zone boisée ou issues de bandes enherbées (Margoum *et al.*, 2001).

Ainsi, d'après ces seules caractéristiques, on pourrait s'attendre à une capacité d'adsorption plus grande des feuilles.

C.II.1.2.2. Degré d'humification des végétaux

Nous avons cherché à savoir si l'état de dégradation des végétaux pouvait être appréhendé par une caractérisation physico-chimique.

La composition élémentaire des feuilles à différents stades de dégradation est présentée dans le Tableau C-12 et sur la Figure C-2. La fraction minérale de ces substrats étant très faible, la teneur totale a été assimilée à la teneur organique.

Substrat	Cendres (%)	% C	% N	% H	% O	C/N	O/C	H/N	H/O	H/C
Feuilles mortes (automne)	4,8	48,2	0,93	5,6	40,5	52	0,84	6,0	0,138	0,115
Feuilles mortes (printemps)	6,7	46,8	1,12	5,6	39,8	42	0,85	5,0	0,141	0,120
Feuilles décomposées	6,3	47,4	1,41	5,7	39,2	34	0,83	4,0	0,145	0,119
Humus	12,7	43,5	1,84	5,3	36,7	24	0,84	2,9	0,144	0,121

Tableau C-12 : caractéristiques des feuilles mortes à différents états de décomposition

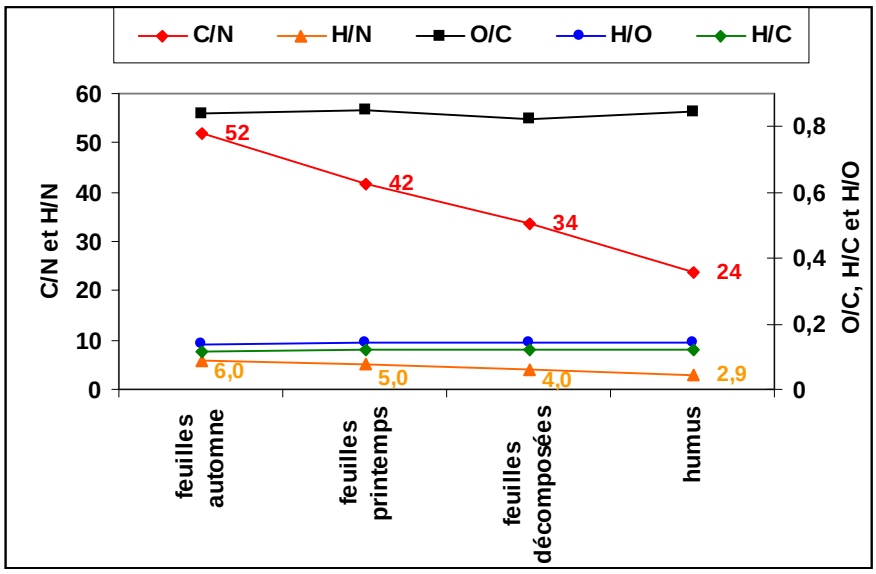


Figure C-2 : évolution des rapports C/N, H/N, O/C, H/C et H/O pour les feuilles mortes (chênes et châtaigniers) à divers états de décomposition

La teneur en azote tend à augmenter avec la dégradation des feuilles, ce qui entraîne une diminution des rapports C/N et H/N, représentant le degré d'aromatisation de la matrice. En effet, au cours de l'humification des végétaux, le carbone part sous forme de CO_2 et l'azote est incorporé dans le polymère. L'incorporation d'azote est une caractéristique générale de l'humification (Benoit, 1994).

En revanche, il n'a pas pu être mis en évidence une relation directe entre l'évolution des rapports O/C et H/C et respectivement la polarité et l'aromaticité des substrats (Huc *et al.*, 1974). La notion de polarité peut aussi être approchée par le ratio (O+N)/C (Rutherford *et al.*, 1992). La comparaison de ce rapport calculé pour les feuilles mortes entières (0,86) et l'humus (0,89) indique une très légère augmentation de la polarité du substrat au cours de sa dégradation, mais que l'on ne peut cependant pas considérer comme significative.

Comme l'ont souligné certains auteurs (Smith *et al.*, 1998), nous avons constaté une diminution du rapport C/N. Cette donnée paraît être le seul indicateur du niveau de décomposition des végétaux car les autres rapports n'évoluent quasiment pas.

C.II.1.3. Analyse des groupements fonctionnels par spectroscopie

L'objectif était de caractériser, par une analyse spectroscopique, les caractères polaire et/ou hydrophobe des matrices. Nous avons testé deux méthodes : l'analyse infrarouge et la RMN ^{13}C.

C.II.1.3.1. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge des sédiments de La Jaillière et des feuilles mortes ramassées au printemps, des feuilles décomposées et de l'humus sont présentés sur les Figures C-3 et C-4.

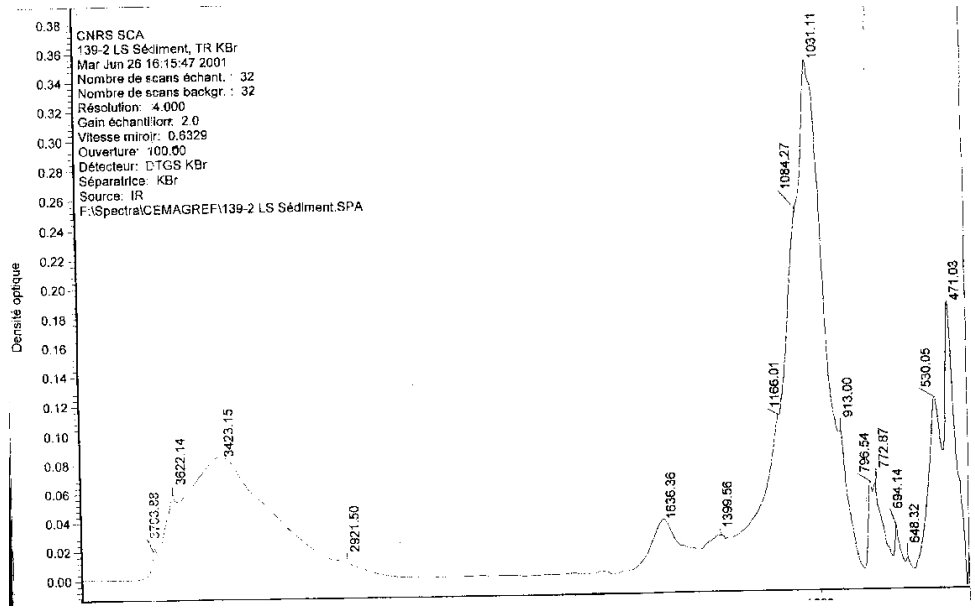


Figure C-3 : spectre infrarouge des sédiments

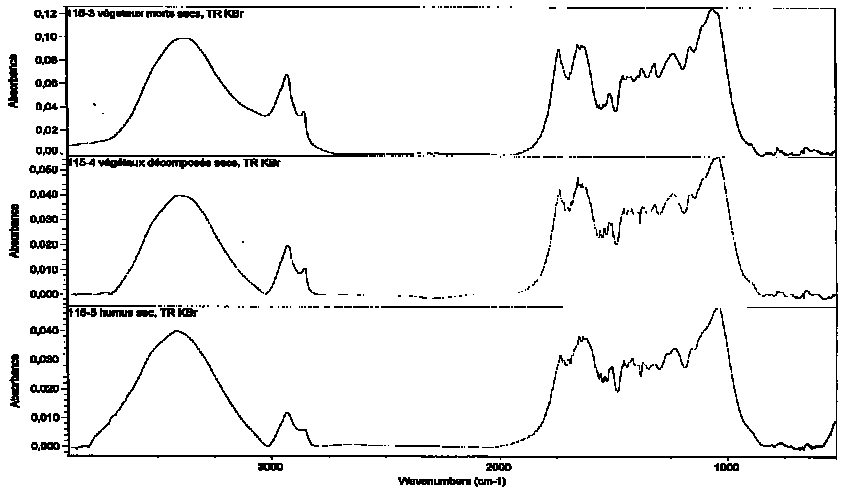


Figure C-4 : spectre infrarouge des échantillons de végétaux

Le spectre infrarouge du sédiment (Figure C-3) est relativement pauvre en pics, car l'échantillon est très minéral (la fraction organique ne représente que 8% de l'échantillon). Ainsi, la majorité des bandes sont caractéristiques

de la partie minérale : 712, 875, 1427, 1801 et 2509 cm^{-1} pour les carbonates, 694, 777, 800, 1031 et 1880 cm^{-1} pour le quartz et 3622 et 3704 cm^{-1} pour la kaolinite.

L'observation qualitative des spectres d'analyse infrarouge (Figure C-4) sur les végétaux à différents états de décomposition ne montre pas d'évolution significative des différents groupements fonctionnels. Nous pouvons toutefois noter, pour l'humus, une diminution de l'intensité des bandes alkyles et des bandes esters ou acides (1734 cm^{-1} et 1160 cm^{-1}), ainsi que des bandes situées vers 1375 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} qui pourraient être attribuées à des vibrations de déformation symétrique d'une liaison C-H d'un carbone tertiaire, et à des vibrations de valence d'une liaison C-O.
Les pics caractéristiques des structures aromatiques situées au-delà de 3000 cm^{-1} sont vraisemblablement masqués par la large bande des O-H.

Pour compléter ces analyses, des essais en diffusion RAMAN ont également été réalisés mais les échantillons ont été détruits par le LASER.

Le suivi par spectroscopie infrarouge de la décomposition des végétaux ne fournit quasiment pas d'informations sur l'évolution des propriétés physico-chimiques. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de l'analyse élémentaire. Aucune nouvelle bande susceptible d'être liée à la lignine n'apparaît.

C.II.1.3.2. Spectroscopie RMN ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C fournissent de plus amples informations sur les structures aromatiques, car ces carbones ont des déplacements chimiques connus (Tableau C-3).

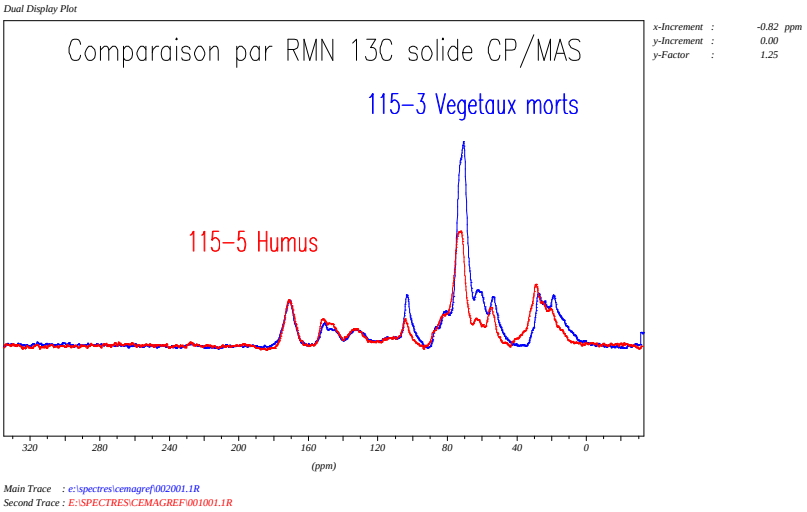


Figure C-5 : spectres RMN ^{13}C des feuilles mortes collectées au printemps et de l'humus

Sur la Figure C-5, nous observons une différence significative entre les deux spectres. Les feuilles mortes du printemps ont une teneur en carbones aliphatiques plus élevée que l'humus (zone entre 0 et 80 ppm) notamment au niveau des carbones de types O-alkyl et di-O-alkyl provenant des cellulose et hémicellulose.

Concernant la zone des carbones aromatiques (au-delà de 110 ppm), nous ne notons pas de nette différence entre les deux spectres. On pouvait s'attendre à une augmentation de la teneur en C aromatique pour l'humus plus décomposé. Toutefois, il faut noter que la lignine n'est pas le seul composé des feuilles à avoir des structures aromatiques. En effet, les tannins, les protéines et la cutine en possèdent également. Aussi, le dosage des carbones aromatiques en RMN ^{13}C ne permet pas de doser la lignine seule (Preston *et al.*, 1998).

Les résultats précédents nous amènent à supposer que l'humus est un substrat plus hydrophobe que les feuilles mortes du printemps. L'hydrophobicité a été mise en relation avec l'augmentation du caractère aliphatique des substrats (Capriel *et al.*, 1995), mais ce résultat n'était pas prévisible avec l'analyse élémentaire seule.

C.II.1.4. Dosage de la lignine des végétaux

La teneur en lignine a été estimée selon la norme AFNOR V 18-115 (1993) sur deux échantillons extrêmes : les feuilles mortes recueillies à l'automne et l'humus (Tableau C-13).

Echantillon	% de lignine
Feuilles mortes (automne)	29
Humus	40

Tableau C-13 : teneur en lignine totale

La composition des feuilles entre les deux stades étudiés (feuilles mortes et humus) n'évolue pas significativement au niveau de l'analyse de la teneur en lignine. Ceci contribuerait d'une part à expliquer que l'analyse élémentaire et la spectroscopie Infrarouge ne soient pas discriminantes pour ces échantillons, et d'autre part tendrait à montrer que, même si le rapport C/N diminue, le taux de dégradation de la matière organique n'est pas nécessairement très élevé.

Certaines réserves peuvent cependant être émises concernant les éléments qui sont réellement dosés par cette méthode car la norme AFNOR V 18-115 définit le terme "lignine" par le résidu organique de l'échantillon obtenu après attaque par l'acide sulfurique concentré. Or Preston *et al.* (1998) remarquent que dans ce résidu, d'autres composants comme la cutine et les tannins sont présents.

C.II.1.5. Conclusion sur la caractérisation des matrices

Les différentes techniques appliquées aux sédiments et aux végétaux morts à différents états de décomposition ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- la mesure BET est une méthode difficilement comparable entre des substrats de texture différente ;
- l'analyse élémentaire semble être la méthode la plus simple et la plus adaptée pour caractériser globalement tout type de substrat. L'évaluation de la teneur en carbone organique permet de bien différencier les sédiments et des végétaux (entre 25 et 40 fois plus de C dans la deuxième matrice). L'évolution du rapport C/N a été mise en évidence lors de la décomposition des végétaux ;
- les méthodes spectroscopiques (Infrarouge et RMN du solide) sont des méthodes de mesures globales de l'échantillon plus délicates à mettre en œuvre et plus onéreuses. Elles n'apportent pas beaucoup plus d'informations, si ce n'est que l'humus semble plus hydrophobe que les feuilles mortes non décomposées ;
- l'ensemble de ces méthodes globales ne permettent pas de répondre à notre objectif initial qui était d'étudier des caractéristiques de surface ;
- enfin, le dosage de la lignine sur les végétaux n'a pas abouti aux résultats escomptés, sans doute à cause des substrats qui ne présentaient pas de différences notables sur l'état de dégradation.

Nous avons néanmoins pu vérifier que les végétaux morts à différents états de décomposition ont des caractéristiques bien différentes des sédiments, ce qui laisse supposer des capacités de fixation des produits phytosanitaires plus élevées. En particulier, l'humus présente un caractère plus hydrophobe que les feuilles mortes non décomposées.

C.II.2. Etude cinétique de l'adsorption

C.II.2.1. Adsorption sur les deux grands types de substrats « références » retenus

L'évolution de la concentration adsorbée (en µg/kg sec) sur chaque substrat en fonction du temps de contact est présentée sur les graphiques suivants.

Les cinétiques des deux urées (IPU et DIU) ont été obtenues à partir de molécules marquées à une concentration initiale dans l'eau de 5 µg/L, tandis que les données du DFF proviennent d'expériences avec des molécules froides à 4 µg/L. L'ensemble des résultats présentés Figures C-6 et C-7 est obtenu sur des substrats initialement secs.

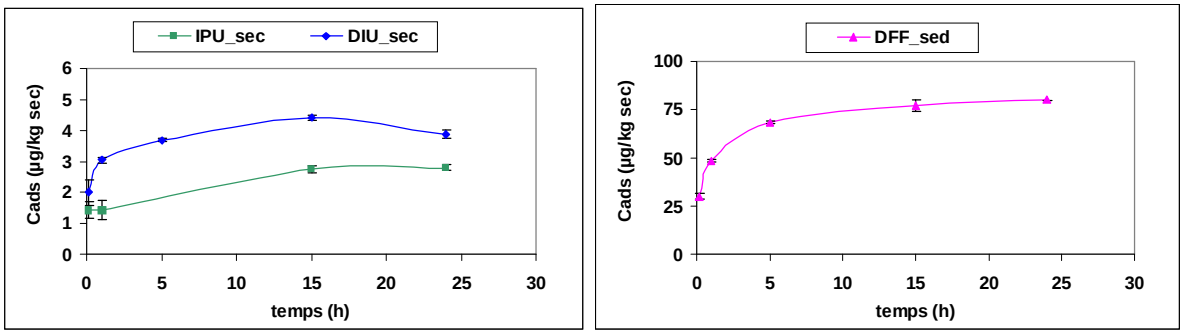


Figure C-6 : cinétiques d'adsorption des 3 herbicides sur les sédiments

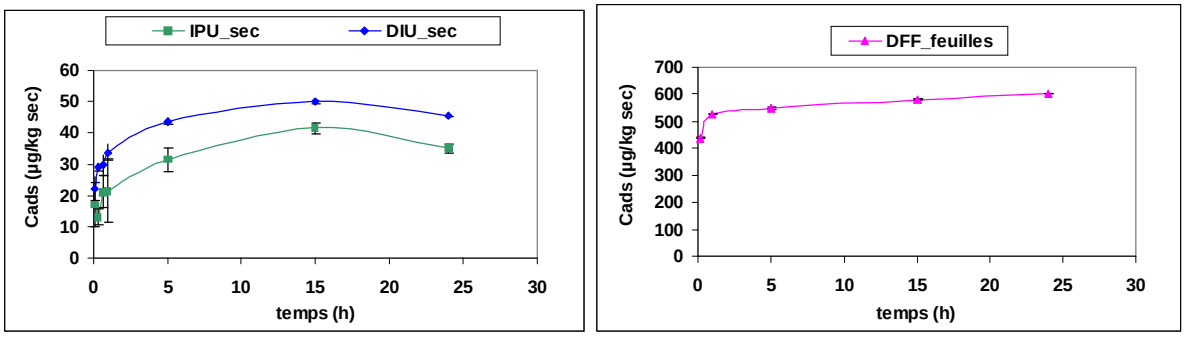


Figure C-7 : cinétiques d'adsorption des 3 herbicides sur les feuilles mortes

✓*Comparaison entre substrats*

Malgré le nombre de points expérimentaux limité pour des temps de contact faibles, il semblerait que les cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU soient plus rapides sur le sédiment. L'équilibre d'adsorption est atteint en quelques heures sur ce substrat, alors que, pour ces produits, il faut attendre 15 à 20 h pour obtenir la concentration maximale adsorbée sur les feuilles mortes. Néanmoins, au bout de 24 h, on peut considérer que l'équilibre est atteint dans tous les cas, ce qui a été confirmé par quelques essais complémentaires réalisés pour

un temps de contact de 48 h. Le temps de contact de 24h fixé pour estimer les capacités d'adsorption des différents substrats à l'équilibre (C.II.3) est donc acceptable.

✓*Comparaison entre produits*

Les cinétiques d'adsorption sur les différents substrats montrent des allures distinctes pour les trois molécules. L'équilibre est atteint plus rapidement avec le DFF, surtout sur les feuilles. Ces résultats confirment les données obtenues sur d'autres types de substrats organiques issus de bandes enherbées ou boisées (Margoum *et al.*, 2001; Madrigal *et al.*, 2002), et peuvent s'expliquer par des caractéristiques physico-chimiques distinctes, en particulier par la solubilité des composés non ioniques dans l'eau (Barriuso *et al.*, 1991).

Le DIU et l'IPU présentent une adsorption rapide, puis plus lente au cours du temps. Ces expériences ne permettent cependant pas de mettre en évidence une nette différence de comportement entre ces deux produits, contrairement à Gaillardon *et al.* (1995) qui ont montré que le DIU atteignait plus vite l'équilibre.

C.II.2.2. Rôle de divers paramètres sur la cinétique d'adsorption

Nous avons réalisé plusieurs expériences avec les matières actives froides ou marquées, et dans des conditions initiales différentes (humidité du substrat, vitesse d'agitation, fractionnement des feuilles). Ceci nous a permis d'estimer l'influence de ces divers facteurs sur les cinétiques d'adsorption des trois herbicides étudiés.

✓*Humidité initiale*

Nous avons réalisé, avec les molécules radioactives d'IPU et de DIU, des cinétiques d'adsorption sur des substrats initialement secs ou humides (Tableau C-8, Figures C-8 et C-9).

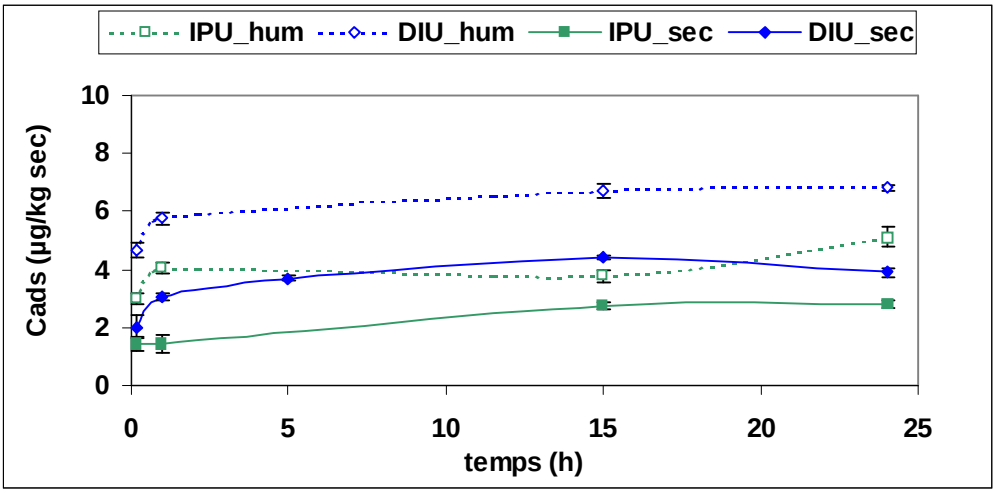


Figure C-8 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur les sédiments à divers états d'humidité initiale

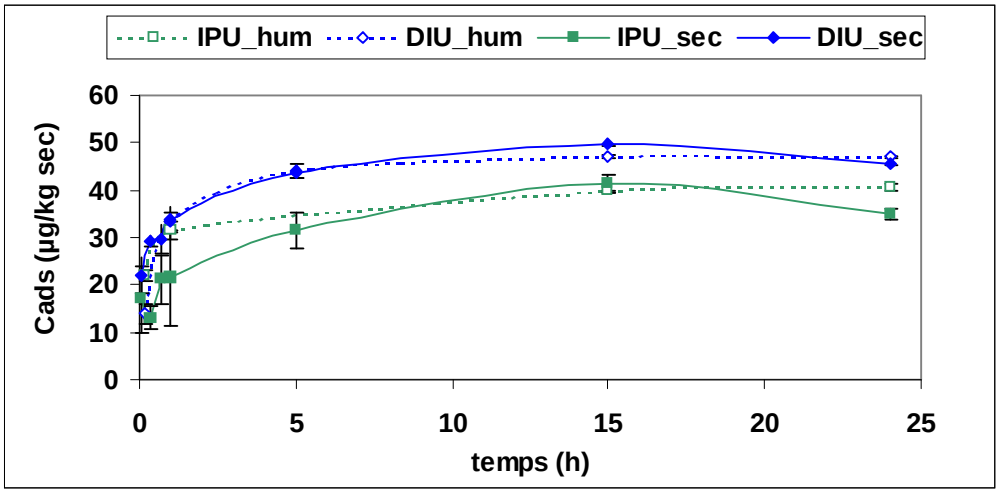


Figure C-9 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur les feuilles mortes à divers états d'humidité initiale

Les expériences avec les molécules radioactives sur des substrats initialement secs et humides permettent de dégager les conclusions suivantes :

- le comportement sur les feuilles ne peut pas être différencié suivant l'état d'humidité initial de cette matrice. Pour les deux herbicides, les courbes de cinétiques sur les feuilles sont globalement confondues (variations sur les réplicats très importantes pour les faibles temps de contact).
- pour le sédiment, la cinétique semble varier avec le taux d'humidité du substrat pour l'IPU seulement. La vitesse de fixation de l'IPU est plus grande sur le substrat initialement humide. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Gaillardon *et al.* (1995). Les auteurs ont démontré qu'en batch, un fort taux d'humidité du sol tend à augmenter la vitesse d'adsorption du DIU et de l'IPU ; la diffusion au sein des agrégats étant favorisée dans ces conditions. Néanmoins, en contrepartie, le substrat initialement sec est imprégné par la solution concentrée.

✓*Vitesse d'agitation*

On rappelle que deux vitesses d'agitation ont été utilisées pour l'obtention des cinétiques avec des molécules froides (Figures C-10 et C-11).

Pour ces expérimentations, des niveaux de concentrations légèrement différents ont été utilisés, c'est pourquoi nous présentons les résultats suivants en pourcentages adsorbés en fonction du temps pour les différents composés. Ce mode de présentation permet aussi de comparer directement le comportement du DFF par rapport aux autres produits qui, rappelons-le, ont une concentration initiale dans l'eau 5 fois plus élevée.

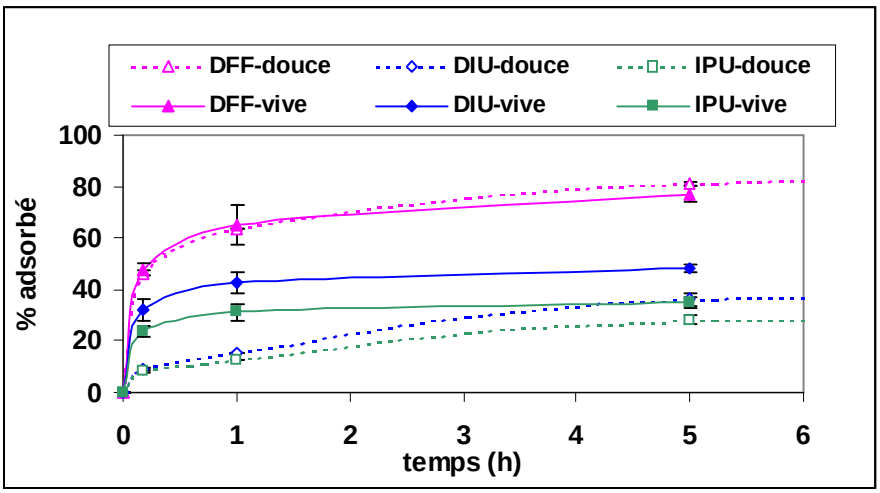


Figure C-10 : cinétiques d'adsorption sur les sédiments initialement humides (exprimé en % d'herbicide adsorbé) sous différentes vitesses d'agitation, en fonction du temps de contact (température ambiante)

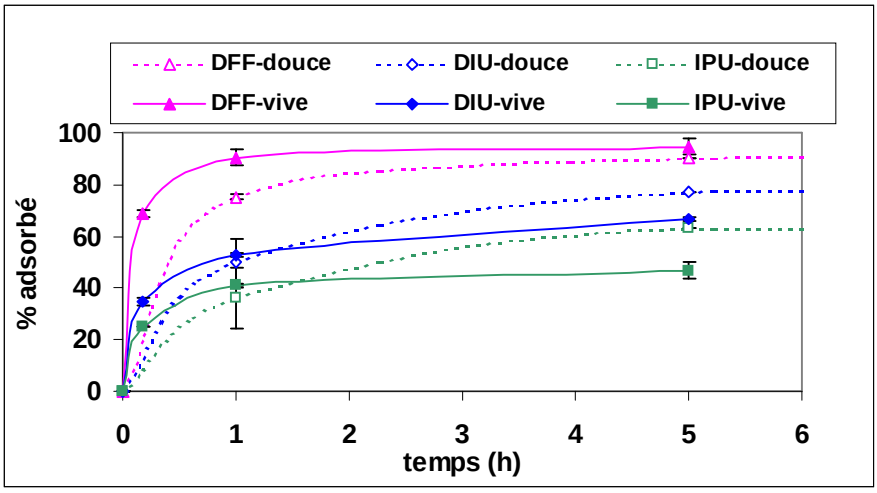


Figure C-11 : cinétiques d'adsorption sur les feuilles mortes initialement humides (exprimé en % d'herbicide adsorbé) sous différentes vitesses d'agitation, en fonction du temps de contact (température ambiante)

Les figures précédentes indiquent que les cinétiques d'adsorption sont plus lentes en présence d'agitation douce ; l'équilibre n'est pas atteint au bout de 5h sur les feuilles mortes, sauf pour le DFF (ce qui confirme les résultats du paragraphe C.II.2.1.).

Les pourcentages adsorbés, pour des temps de contact relativement longs et proches de l'équilibre, ne sont pas significativement différents suivant le niveau d'agitation auquel est soumis l'échantillon.

En définitive, quel que soit le composé étudié, le mode d'agitation semble avoir une nette influence sur la cinétique dans les premiers temps de contact, mais très peu sur les capacités finales d'adsorption du substrat à l'équilibre.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, de données qui permettraient de conforter les phénomènes observés. Certains auteurs (Charnay, 1998; Ying *et al.*, 2000; Chaplain *et al.*, 2001) ont estimé au laboratoire l'adsorption sur des substrats en conditions statiques et dynamiques. Les capacités d'adsorption au bout d'un temps de contact identique pour les deux situations (en général 24 h) sont plus faibles en l'absence d'agitation. Toutefois, aucune de ces études ne traite de cinétique. Notre travail permet de démontrer que l'équilibre est plus long à obtenir sous agitation lente (il n'est pas atteint en 24 h pour les deux urées), ce qui conduit à s'interroger sur les mesures de la littérature en conditions statiques qui ne sont certainement pas réalisées en conditions d'équilibre.

D'autre part, Walker *et al.* (1998) ont mis en évidence que l'adsorption (en masse de pesticide adsorbé par masse de substrat) du DIU et de l'IPU est plus faible lorsque le milieu est peu agité et lorsque le rapport solide/eau est plus élevé. Il est cependant difficile de conclure sur le facteur prédominant responsable, puisque l'on sait par ailleurs que le ratio solide/liquide peut largement influer sur l'adsorption dans ce sens (Boesten, 1990; Brouard, 1995; Crum *et al.*, 1999).

✓*Etat des feuilles*

On rappelle que des feuilles mortes entières ont été broyées finement (% humidité : 12 ± 2 %) et ont subi le même protocole que les mêmes feuilles entières. La cinétique d'adsorption de l'IPU et du DIU est présentée Figure C-12. Nous ne disposons pas de données pour le DFF, car cette étude a été menée avec des molécules radioactives seulement (cf. partie C.I).

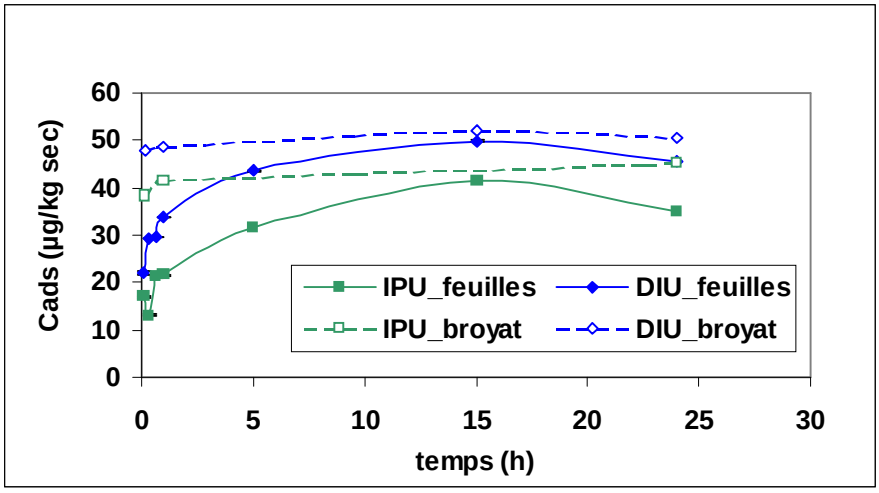


Figure C-12 : cinétiques d'adsorption de l'IPU et du DIU sur des feuilles entières et finement découpées

L'équilibre est atteint presque instantanément avec les feuilles finement découpées mais plus lentement avec les feuilles entières. A ce sujet, Gaillardon *et al.* (1978) précisent que, si les herbicides diffusent à l'intérieur des végétaux, alors la surface externe en contact avec les produits influence peu l'adsorption, sinon en modifiant la cinétique.

Nous remarquons par ailleurs que la fragmentation des feuilles mortes étudiées n'a pas d'influence sur les quantités finales adsorbées pour le DIU. Or, la capacité d'adsorption d'un matériau peut être liée à la surface d'échange ou aux constituants responsables du phénomène d'adsorption. Nous avons démontré que la surface spécifique des feuilles entières ou fractionnées est proche (Tableau C-10). Le résultat présenté Figure C-12 pourrait donc aussi signifier que, dans notre cas, le broyage n'a pas entraîné de modifications significatives de la nature des constituants responsables de l'adsorption du DIU. Une observation dans le même sens a été faite par Gaillardon *et al.* (1978) pour l'adsorption de cette même matière active sur de la paille entière et broyée. En revanche, Dao (1991) a étudié l'adsorption de la métribuzine (composé très soluble) sur les mêmes substrats que Gaillardon, et il a observé que l'adsorption augmentait pour le broyat, en mettant en avant le fait que la surface était plus importante pour ce substrat.

Le comportement de l'IPU que nous constatons sur les deux types de feuilles peut s'apparenter aux résultats observés par ce dernier auteur avec un composé moins hydrophobe. On pourrait alors expliquer le phénomène observé par une mise à disposition de fonctions plus hydrophiles lors du broyage, qui favoriserait la fixation de l'IPU par rapport au DIU.

En outre, ces diverses expériences tendent bien à prouver que, pour un même type d'adsorbant, la surface développée ou la nature différente des composés mis à disposition pour l'adsorption peut jouer un rôle important dans l'adsorption des produits phytosanitaires.

C.II.2.3. Conclusion sur l'aspect cinétique

Nous avons mis en évidence l'influence des paramètres suivants sur la cinétique d'adsorption des trois herbicides :

- la cinétique d'adsorption des 2 urées semble plus rapide sur un sédiment initialement humide,
- l'agitation accroît la vitesse de fixation de tous les composés,
- l'adsorption est plus rapide sur des feuilles finement broyées, comparativement aux mêmes feuilles entières, mais le broyage a peu d'influence sur les capacités d'adsorption finales du substrat.

D'une manière générale, quelles que soient les conditions, la cinétique d'adsorption du DFF sur le sédiment et les feuilles mortes est plus rapide que pour les deux autres composés.

C.II.3. Evaluation des capacités d'adsorption du sédiment et des feuilles mortes

C.II.3.1. Isothermes et coefficients d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisés à partir de molécules froides, sous agitation douce pendant 24h, les concentrations en DFF s'étendent de 0,2 à 20 µg/L et pour les autres composés de 1 à 100 µ/L.
Les coefficients d'adsorption (Tableau C-14) sont ceux du modèle de Freundlich (Equation A-2). L'adsorption des molécules sur les substrats peut aussi être décrite par un coefficient d'adsorption ponctuel Kd (L/kg) (Equation A-3), calculé à partir des concentrations dans l'eau (Ce, µg/L) et dans le substrat (Cs, µg/kg), soit $Kd = \frac{Cs}{Ce}$.

Produit	Sédiments			Feuilles mortes		
	Coefficients de Freundlich		Kd(L/kg)	Coefficients de Freundlich		Kd(L/kg)
	n	Kf		n	Kf	
IPU	1,18	1,2	2,0	0,96	61	62
DIU	0,96	4,5	3,9	0,91	253	207
DFF	0,71	42	28	0,96	1095	1136

Tableau C-14 : coefficients d'adsorption à l'équilibre à 24 h (sédiments et feuilles mortes)

La plupart des coefficients n de Freundlich sont très proches de l'unité. Ce type d'isotherme laisse supposer une adsorption linéaire sur l'adsorbant quel que soit le niveau de concentration du composé (isotherme de type C, d'après la classification présentée par Calvet, 1989). Des composés hydrophobes, un substrat poreux, une affinité du soluté plus grande pour l'adsorbant, et plus particulièrement la matière organique, que pour la phase liquide sont des conditions qui favorisent l'obtention de ce type d'isotherme.
Deux cas se distinguent néanmoins : l'isotherme d'adsorption du DFF sur le sédiment est de type L (avec $n<1$), tandis que celle de l'IPU sur ce même substrat est de type S ($n>1$). La forme L exprime une plus forte affinité du DFF pour les substances adsorbantes que pour les molécules d'eau de solvatation, et une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration augmente. *A contrario*, le type S indique une compétition entre les molécules d'eau et l'IPU pour les sites d'adsorption. L'adsorption de molécules neutres comme les urées substituées donne des isothermes de ce type sur les argiles (Brouard, 1995).
La comparaison des coefficients Kf et Kd confirme que la linéarité des isothermes pour l'intervalle de concentration considéré est globalement vérifiée, à l'exception du DFF et de l'IPU sur le sédiment.

D'une manière générale, on note des coefficients d'adsorption entre 30 et 50 fois plus élevés sur les feuilles mortes que sur le sédiment. Cette différence peut s'expliquer par la teneur en matière organique (Tableau C-11).

L'adsorption du DFF est beaucoup plus forte que celle des autres composés sur les deux matrices. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (Tableau B-3), et confirment le comportement observé sur le terrain (partie B). Le DFF est une molécule dont le comportement a été peu étudié au laboratoire, mais les résultats acquis aboutissent toujours à des conclusions similaires (Main *et al.*, 1995; Madrigal *et al.*, 2002).

C.II.3.2. Comparaison des capacités d'adsorption à masse égale

Les essais d'adsorption présentés précédemment ont été réalisés avec des masses différentes suivant le substrat étudié : environ 50 g de sédiments et 8 g de feuilles. On peut alors suspecter que ce paramètre pourrait avoir une influence sur les mesures d'adsorption précédemment décrites. Nous avons donc réalisé une série d'expériences avec la même prise d'essai en masse pour les deux substrats (8 g). Dans le cas du sédiment, cela revient aussi à estimer l'influence du rapport solide/eau (1/5 ou 1/31) sur les capacités d'adsorption du substrat.
La Figure C-13 représente les capacités d'adsorption des différentes matrices au bout de 24 h de contact entre la solution contaminée en pesticides (20 ng/mL pour le DFF et 100 ng/mL pour IPU et DIU) et chaque prise d'essai de substrat.

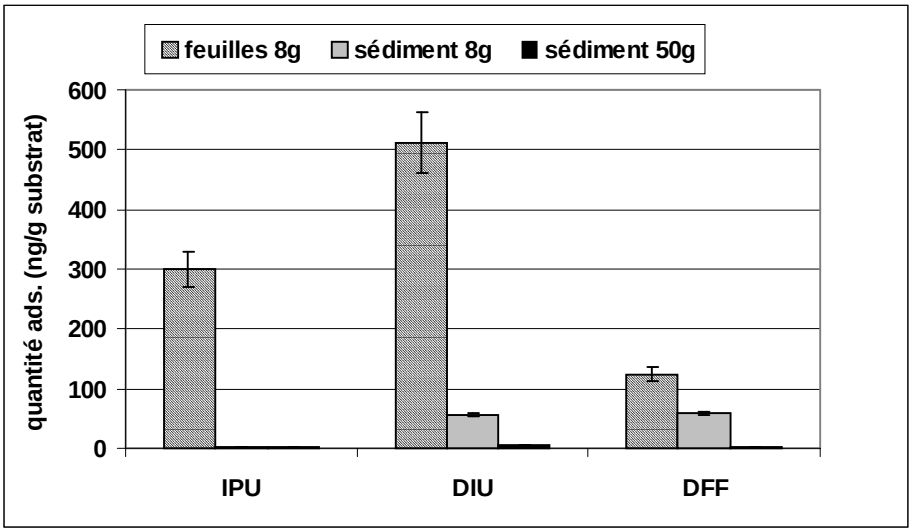


Figure C-13 : comparaison du pouvoir adsorbant des substrats

✓*Comparaison entre substrat*

Les quantités de produits phytosanitaires fixées par masse unitaire de substrat sont largement supérieures pour les feuilles mortes, comparativement au sédiment. Pour le DFF, deux fois plus de produit s'adsorbe sur les feuilles, et ce rapport peut augmenter jusqu'à 70 dans le cas de l'IPU. Les expériences avec une prise d'essai identique pour tous les adsorbants étudiés ne modifient pas les conclusions affichées au paragraphe précédent, mais atténuent cependant l'écart entre substrats pour le DFF notamment (écart qui reste encore important).

La nature et la teneur en matière organique sont les principaux facteurs qui déterminent la différence d'adsorption constatée sur les substrats (Doherty *et al.*, 1969; Gaillardon *et al.*, 1978; Dell *et al.*, 1994; Lickfeldt *et al.*, 1995). Si l'on considère la surface de contact développée (mesure BET), l'écart entre le pouvoir adsorbant des feuilles mortes et du sédiment par unité de surface s'accentue considérablement. Par exemple, pour le DFF, on obtient un rapport de 100 entre ces deux substrats.

✓***Effet du rapport solide/eau***

L'adsorption mesurée à l'équilibre sur des échantillons de sédiment de masses différentes indique que la capacité d'adsorption (exprimée comme la quantité de produit adsorbée par masse de substrat) diminue lorsque le rapport solide/liquide augmente de 1/31 à 1/5. Walker *et al.* (1998) sont arrivés aux mêmes conclusions pour l'adsorption du DIU et de l'IPU sur les sols.

Le rapport solide/liquide peut en outre générer des erreurs différentes sur l'estimation des coefficients d'adsorption (Boesten, 1990). Dans la mesure du possible, le ratio solide/liquide doit être choisi le plus grand possible pour limiter les erreurs expérimentales. Nous avons vérifié que tous les essais réalisés dans cette étude répondent aux exigences présentées dans l'article précédemment cité. En particulier, les coefficients d'adsorption calculés et le facteur P (Equation C-2) sont toujours supérieurs à la limite imposée de 0,3.

$$P = \frac{M \times K}{V} \qquad \textit{Equation C-2}$$

avec : M : masse sèche (kg)

K : coefficient d'adsorption (L/kg)

V : volume du liquide (L)

C.II.3.3. Rôle de la matière organique

Comme indiqué dans la partie bibliographique de ce mémoire, le coefficient d'adsorption Kd peut être normalisé par rapport à la teneur en carbone organique. Les Koc estimés pour les différents substrats sont présentés sur la Figure C-14.

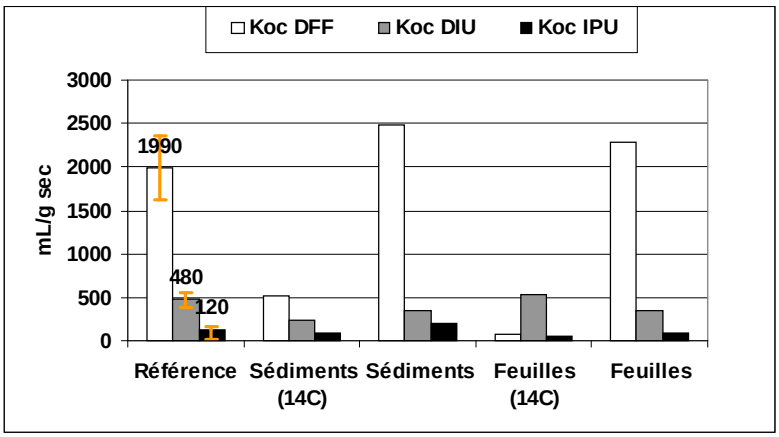


Figure C-14 : comparaison des Koc obtenus sur les substrats par différentes méthodes

Les valeurs de Koc obtenues avec les molécules froides sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (notée référence dans la Figure C-14), ce qui confirme bien le rôle primordial de la matière organique dans l'adsorption des molécules phytosanitaires (Dell *et al.*, 1994).

En outre, ces résultats confirment le problème soulevé précédemment avec le DFF marqué (les concentrations initiales utilisées impliquant un faible taux de solubilisation), puisque dans ce cas, les coefficients sont nettement plus faibles (sédiments et feuilles ^{14}C).

C.II.3.4. Analyses complémentaires sur d'autres substrats

Pour compléter les expérimentations précédentes, nous avons estimé l'adsorption sur de l'humus et du sédiment de La Jaillière (Tableau C-1) initialement secs. Les prises d'essais sont respectivement les mêmes que pour les feuilles mortes et le sédiment de Roujan. Les valeurs des Kd mesurés à partir de matières actives froides et après 24 h de contact sont présentés dans le Tableau C-15.

Substrat	IPU	DIU	DFF
Humus	22 ± 2	113 ± 5	2613 ± 350
Sédiment La Jaillière	7,5 ± 1	10 ± 2	48 ± 5

Tableau C-15 : Kd (L/kg) de l'humus et du sédiment prélevé sur le site de La Jaillière (n=2)

La forte variabilité des résultats lors de la détermination du coefficient d'adsorption du DFF sur l'humus est liée au niveau de concentration résiduel dans l'eau très faible (proche de la limite de quantification), qui entraîne de fortes variations sur la détermination du Kd.

Substrat	IPU	DIU	DFF
Feuilles mortes (OC : 48,2%)	128	430	2360
Humus (OC : 43,5 %)	51	260	6000

Tableau C-16 : comparaison des Koc (L/kg) sur les feuilles à différents états de décomposition

Les données d'adsorption obtenues sur l'humus permettent de vérifier que les différents états de dégradation des végétaux peuvent effectivement entraîner de fortes variations sur l'adsorption des composés phytosanitaires. Ceci peut être mis en relation avec les caractéristiques mesurées en partie C.II.1.3.2, qui montrent que l'humus présente un caractère plus hydrophobe que les feuilles mortes. Ses capacités d'adsorption sont largement plus importantes pour le DFF qui est d'ailleurs le composé le plus hydrophobe (Tableau C-16).

Des valeurs de Koc différentes suivant l'état du substrat traduisent l'effet de l'évolution qualitative des matières organiques sur l'adsorption des herbicides. Dao (1991) a observé le même comportement de la métribuzine sur de la paille plus ou moins dégradée : l'adsorption du composé s'accroît avec la décomposition de l'adsorbant, liée à l'augmentation de la teneur en lignine par rapport à la cellulose.

Sédiments	IPU	DIU	DFF
Roujan (OC : 0,98 %)	240	420	2480
La Jaillière (OC : 2,1 %)	360	480	2290

Tableau C-17 : comparaison des Koc (L/kg) sur les différents types de sédiments

Les mesures faites sur le sédiment de La Jaillière offre la possibilité de comparer les résultats obtenus avec le sédiment de Roujan. Les valeurs des Kd sont entre 2 et 3 fois plus élevées pour le sédiment prélevé sur le site de La Jaillière. La normalisation de ce coefficient par rapport au taux de carbone organique permet d'obtenir des Koc sur les sédiments du même ordre de grandeur pour tous les produits, avec néanmoins une plus grande différence pour l'IPU, composé le moins hydrophobe (Tableau C-17).

Des mesures complémentaires sur le sédiment de la Jaillière avec une prise d'essai de substrat plus grande (50 g), ont permis de confirmer les conclusions du paragraphe C.II.3.2 : nous avons observé une plus faible capacité d'adsorption par masse unitaire lorsque la prise d'essai du solide augmente.

C.II.3.5. Conclusion sur les capacités d'adsorption à l'équilibre

L'adsorption des produits phytosanitaires dépend des interactions mises en jeu, donc de la nature des molécules et de celle des adsorbants.

Nous avons confirmé que pour tous les produits et à l'équilibre (24h), les capacités d'adsorption des feuilles mortes sont nettement supérieures à celles du sédiment. En outre, les coefficients d'adsorption estimés pour le DFF sont plus grands que pour le DIU et l'IPU.

C.II.4. Evaluation de la désorption

Le degré de réversibilité de la rétention des produits phytosanitaires sur les matrices solides, et donc leur disponibilité potentielle de re-mobilisation dans l'écoulement a été évaluée pour des temps de contact initiaux différents (de 5 min à 24 h) (Figure C-15).

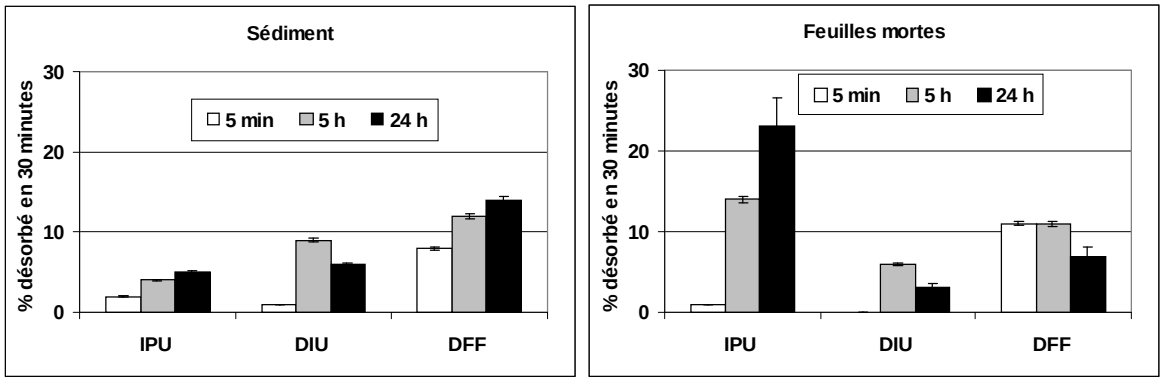


Figure C-15 : % de produit désorbé (exprimé par rapport à la quantité adsorbée pour chaque durée d'adsorption) en 30 min, suite à des temps de contact différents

Dans la plupart des cas, moins de 15 % du produit initialement fixé sur l'adsorbant est désorbé après 30 min d'agitation dans de l'eau claire, et peut être restitué au milieu. Cette désorption semble plus importante lorsque le temps de contact initial est plus grand. Dans le cas de l'IPU sur les feuilles mortes, l'influence du temps de contact initial est difficile à expliquer.

C.II.5. Estimation du rôle de certains paramètres sur l'adsorption : application des plans d'expériences

Un plan d'expériences a été mis en place afin d'estimer qualitativement l'influence des quatre paramètres présentés dans le paragraphe C.I.6.2.1., sur l'adsorption des herbicides (matières actives froides) sur les feuilles mortes et le sédiment. Les concentrations initiales dans l'eau sont fixées à 4 µg/L pour le DFF et à 20 µg/L pour les deux autres composés. Le pourcentage de produit adsorbé sur le substrat considéré est déterminé pour chacun des 16 essais (Tableau C-8).

Expériences	% adsorbé sur le sédiment			% adsorbé sur les feuilles mortes		
	IPU	DIU	DFF	IPU	DIU	DFF
1et 9	19	36	85	55	80	96
2 et 10	15	27	75	70	86	97
3 et 11	23	31	75	45	62	79
4 et 12	23	30	66	67	79	90
5 et 13	35	0	84	65	87	89
6 et 14	13	0	83	63	90	90
7 et 15	24	8	66	50	68	87
8 et 16	13	0	64	50	73	87

Tableau C-18 : adsorption évaluée pour un temps de contact de 24 h (n=2) sur chaque substrat

Une première série d'expériences avec les quatre facteurs considérés a permis de faire ressortir deux paramètres qui pourraient avoir une influence sur l'adsorption : le taux d'humidité initial et la forme des pesticides.

Ces premiers résultats sont en accord avec les travaux de Beck *et al.* (1996) qui ont mis en évidence que l'adsorption de l'IPU est influencée par le taux de matière organique du substrat, mais pas par la matière organique dissoute de la phase liquide.

Grâce à ces essais, nous avons confirmé que la présence des ions bromures et des cations compensateurs n'affecte pas l'adsorption des substances phytosanitaires, comme cela peut être le cas avec d'autres traceurs tels que la Rhodamine WT, s'ils sont utilisés conjointement (Allaire-Leung *et al.*, 1999).

Les expériences précédentes ont été réalisées avec une masse identique de substrat quel que soit le taux d'humidité initial de celui-ci. Aussi, le facteur (n°1 du Tableau C-6) que nous souhaitions tester comprenait en définitive le taux d'humidité et la masse de substrat. Or, nous avons vu précédemment que le rapport masse de substrat/volume de solution influence l'adsorption.

Dans un deuxième temps, nous avons donc réalisé d'autres essais avec une masse de substrat sec identique et en ne prenant en compte que les deux facteurs (n°1 et 2 du Tableau C-6) que nous avons identifié comme significatifs (Tableau C-19 et Figure C-16). Le plan d'expériences se réduit à $2^2=4$ essais, que nous doublons pour avoir une estimation des erreurs (Annexe C-1).

Expériences	Forme des pesticides		Etat d'humidité du substrat	
	code	niveau	code	niveau
1 et 5	-1	matière active	-1	sec
2 et 6	+1	spécialité commerciale	-1	sec
3 et 7	-1	matière active	+1	humide
4 et 8	+1	spécialité commerciale	+1	humide

Tableau C-19 : matrice d'expériences avec les deux facteurs supposés influents suite à la première série

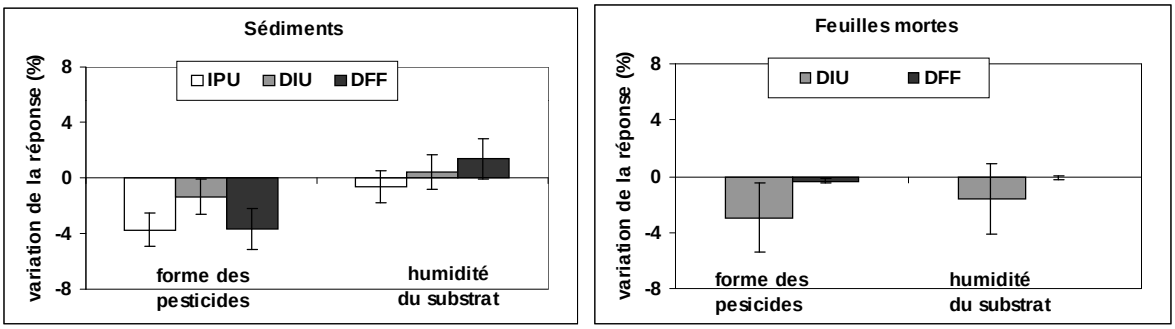


Figure C-16 : représentation de l'effet des facteurs

Nous rappelons ici que, pour l'interprétation des plans d'expériences, l'effet des facteurs est schématisé par la variation moyenne de la réponse lorsque le facteur considéré passe du niveau –1 au niveau +1. Lorsque cette variation (aussi appelée contraste) est positive, cela signifie que la réponse augmente.

Par exemple, nous observons sur la Figure C-16, que l'adsorption des produits phytosanitaires sous forme de spécialités commerciales est plus faible qu'avec des substances actives pures. En revanche, cette deuxième série d'essais n'a pas permis de confirmer l'influence du facteur humidité sur l'adsorption à 24 h, car l'erreur dépasse la valeur du contraste. L'effet de ce facteur déterminé initialement était en fait lié à la seule prise d'essai. Gaillardon *et al.* (1995) ont étudié l'adsorption de l'IPU et du DIU sur des sols avec des taux d'humidité différents. Ils ont conclu que, même si l'adsorption est accrue par un forte teneur en eau pour des temps de contact courts et inférieurs à 30 min, l'augmentation du taux d'humidité n'a en définitive que peu d'influence sur les capacités globales d'adsorption du sol.

Concernant la forme du pesticide, nos conclusions sont similaires à celles de Lickfeldt *et al.* (1995). La formulation contenue dans les spécialités commerciales utilisées forme des micelles qui solubilisent les composés organiques et qui augmente partiellement la solubilité apparente de ceux-ci dans l'eau (Chamel, 1997; Chaplain *et al.*, 2001). Pour compléter, nous pouvons citer des essais réalisés au laboratoire sur l'humus avec les deux types de pesticides (sous forme de spécialités commerciales et de matière active) et pour lesquels nous avons aussi obtenu des coefficients d'adsorption plus importants avec le produit pur.

C.III – Résumé et conclusions de la partie C

Nous souhaitons revenir ici sur les principaux résultats acquis grâce aux expérimentations en laboratoire et leur implication vis-à-vis des données de terrain (partie B).

Nous avons mis en évidence le rôle de nombreux paramètres sur les différents aspects de l'adsorption (Tableau C-20).

Paramètre	Rôle sur la cinétique d'adsorption	Rôle sur les coefficients Kd estimés après 24h de contact
Nature du produit phytosanitaire	adsorption + rapide du DFF	Kd DFF>Kd DIU>Kd IPU
Forme des produits	-	Kd Matières actives > Kd Spécialités commerciales
Type de substrat	+ rapide sur sédiment que sur feuilles mortes	Kd feuilles > Kd sédiment (à relier à la teneur en C organique)
Humidité initiale du substrat	sédiment : + rapide si humide feuilles : 0	0
Etat des feuilles	+ rapide si finement découpées	0
Décomposition des feuilles	-	Kd humus >Kd feuilles pour DFF
Masse substrat/volume d'eau	-	Kd diminue quand rapport augmente
Vitesse d'agitation	+ rapide si forte agitation	0

Le signe (-) signifie que nous n'avons pas testé le paramètre, et le symbole (0) indique que nous n'avons pas constaté d'influence du facteur dans les conditions testées.

Tableau C-20 : influence de paramètres liés aux substrats, aux composés ou aux conditions ambiantes sur l'adsorption

La différence de comportement des trois produits phytosanitaires étudiés est reliée au caractère hydrophobe des molécules. Ainsi, le DFF qui est le composé le plus hydrophobe (log P = 4,9) est aussi celui qui est le plus fortement adsorbé sur tous les substrats, et plus particulièrement sur les plus hydrophobes tels que l'humus.

Les distinctions entre substrats peuvent, quant à elles, être mises en relation avec la teneur en carbone organique et le rapport C/N, comme le montrent les valeurs de Koc similaires obtenues sur le sédiment et les feuilles mortes. En revanche, lorsqu'il s'agit de comparer les capacités d'adsorption du même matériau à différents états de décomposition, cette mesure quantitative ne suffit pas. Par exemple, dans le cas des feuilles mortes et de l'humus, il faut aussi tenir compte de la nature de la matière organique pour caractériser l'hydrophobicité de la matrice (cf. résultats obtenus par RMN).

A ce stade du travail, nous pouvons mettre en parallèle les paramètres testés en conditions normalisées de laboratoire avec les résultats acquis sur le terrain :

- sur le terrain, les temps de transfert dans les fossés s'étalent de quelques minutes pour le fossé CHARME à gros débit, à quelques heures dans le cas de FROUST. Les cinétiques d'adsorption au laboratoire confirment que, dans ces conditions, seul le DFF est susceptible d'atteindre l'équilibre lors de son transfert dans les fossés étudiés. Cette observation, associée au fait que le DFF est le composé dont le coefficient d'adsorption est le plus élevé, peut contribuer à expliquer que les taux de rétention évalués en conditions naturelles d'écoulement soient nettement plus importants pour ce composé, comparativement aux deux autres herbicides étudiés.
- en outre, les expérimentations de terrain sont réalisées avec des pesticides sous forme de spécialités commerciales, et nous avons montré que l'adsorption est moindre qu'avec les matières actives pures. Aussi, les résultats obtenus *in situ* peuvent être plus faibles que ceux auxquels on pourrait s'attendre si le produit était sous forme de matière active pure en solution vraie.
- un autre point important à soulever ici est le fait que la capacité d'adsorption totale est équivalente sur substrat sec et humide. On peut alors supposer que les Kd estimés par la méthode des batches sur substrats initialement secs sont utilisables, dès lors que l'équilibre est atteint dans les fossés.
- la désorption potentielle des composés immédiatement après sorption a été évaluée à 15 % maximum, ce qui implique que les produits phytosanitaires fixés sur les deux matrices testées ne sont pratiquement pas relargués, même après quelques minutes de contact seulement.

En définitive, il est bien difficile d'extrapoler l'ensemble des résultats obtenus au laboratoire aux fossés naturels, car ce milieu est très complexe : la nature et la quantité d'adsorbant ne peuvent pas être simplement estimées dans les fossés. Les phénomènes mis en jeu ne se réduisent pas à la seule adsorption et enfin, il ne faut pas négliger l'influence de l'écoulement sur les processus physico-chimiques.

C'est pourquoi, l'emploi d'un maillon intermédiaire pour lier et contrôler la physico-chimie et l'hydrodynamique est indispensable à ce stade de l'étude. Pour répondre à cet objectif, la conception et l'utilisation d'un canal expérimental sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE D

SOMMAIRE DU CHAPITRE D – Etude de la rétention en conditions hydrodynamiques contrôlées : conception et utilisation d'un canal expérimental

D.I – Conception du canal et mises au point 169

D.I.1. Positionnement du problème 169

D.I.2. Conception de base du canal 171

D.I.3. Evolution du système 174

D.I.3.1. Prélèvements au sein du substrat 174

D.I.3.2. Recirculation de l'eau en sortie de canal 176

D.I.4. Tests et essais préliminaires 177

D.I.4.1. Stabilité des débits 178

D.I.4.2. Contrôle des concentrations injectées (créneau long) 179

D.I.4.3. Pénétration au sein du substrat 181

D.II – Mise en œuvre du canal expérimental 184

D.II.1. Méthode 184

D.II.1.1. Substrats et eau utilisés 184

D.II.1.2. Produits 184

D.II.1.3. Protocole expérimental 185

D.II.2. Etude du transfert du traceur 186

D.II.2.1. Calage hydrodynamique avec les feuilles mortes 187

D.II.2.2. Hydrodynamique avec les sédiments 191

D.II.2.3. Bilan matière du traceur 192

D.II.3. Etude de la rétention des phytosanitaires en conditions dynamiques 192

D.II.3.1. Fonctionnement en système ouvert (pulse et créneau) 192

D.II.3.2. Fonctionnement en système fermé avec les feuilles mortes 195

D.III – Bilan et conclusions de la partie D 205

Pour, d'une part, pallier la faiblesse principale des expérimentations au champ (hétérogénéité du milieu, conditions hydrodynamiques difficilement contrôlables, échanges possibles au niveau des parois et du fond du fossé, d'où une difficulté pour établir des bilans), et d'autre part compléter les expériences au laboratoire (qui ne prennent pas en compte l'influence de l'écoulement), une solution retenue est l'étude combinée du transfert et de la rétention des produits phytosanitaires au sein d'un canal expérimental.

L'objet de ce chapitre est d'exposer la démarche depuis la conception jusqu'à la mise en œuvre et les travaux réalisés sur ce pilote. A notre connaissance, il n'existe pas de tels outils conçus dans le but d'étudier le comportement et la rétention potentielle de produits réactifs vis à vis de substrats naturels. Aussi, la première partie est entièrement consacrée à l'exposition du cahier des charges, à la description du système et aux divers tests réalisés lors des mises au point. Ensuite, nous présentons la méthodologie adoptée pour répondre aux objectifs et, dans une dernière partie, les résultats obtenus grâce à ce pilote.

D.I – Conception du canal et mises au point

D.I.1. Positionnement du problème

Devant les aléas des expérimentations *in situ*, et dans le but d'évaluer l'influence du transfert sur la rétention des produits phytosanitaires dans les fossés, nous avons conçu et réalisé un pilote expérimental assurant un écoulement contrôlé par la maîtrise de divers paramètres tels que le débit, la hauteur d'eau, la nature et la quantité de substrat.

Dans cet objectif, nous nous centrons sur l'étude des interactions des produits phytosanitaires au sein de substrats homogènes, au cours de leur transfert sur une durée équivalente à un événement court (quelques heures). En particulier, nous ne souhaitons pas étudier les processus de dégradation, ni reproduire les mécanismes de transfert avec les parois et le fond du fossé, dont nous voulons, au contraire, nous affranchir. Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons à l'étude des deux grands types de substrats déjà présentés dans la partie C : sédiments et feuilles mortes, considérés comme matériaux références dans notre travail.

La mise en oeuvre du pilote doit faciliter la compréhension des mécanismes de rétention en présence d'un écoulement et permettre de transposer, qualitativement au moins, les résultats et les hypothèses retenues, aux conditions réelles.

Afin de répondre aux objectifs fixés, l'outil mis en place devra prendre en compte les critères et contraintes suivants :

- étude de la rétention des produits phytosanitaires en conditions d'écoulement sur une distance suffisamment longue pour limiter les erreurs,
- contrôle des conditions d'entrée et de sortie, c'est à dire conditions initiales et aux limites,
- écoulement à surface libre homogène,
- débit d'entrée constant contrôlé en continu, et pouvant de surcroît être modulé,
- mise en solution des produits phytosanitaires, notamment les moins solubles,
- mode d'injection instantanée ou continue avec, dans ce dernier cas, un volume de solution à injecter important,
- divers niveaux de concentrations stables sur toute la durée d'une expérimentation,
- hauteur d'eau constante dans le canal, pouvant être modulée entre deux expériences,
- substrat homogène et caractérisé au niveau de ses capacités de fixation,
- possibilité de visualiser le transfert au sein du substrat.

Trois modes d'injections (Figure D-1), utilisant toutes les fonctionnalités de l'outil, ont été retenus. Ils répondent à des objectifs bien distincts et ciblés :

- injection **pulse**, pour quantifier les paramètres hydrodynamiques, en particulier la vitesse de transfert,
- injection en **créneau**. En allongeant la durée de passage du flot de polluants, nous augmentons la quantité de produits retenue au sein du substrat et pouvons ainsi réduire les incertitudes liées à l'échantillonnage, comparativement au type d'injection précédent. A ce sujet, Pallud (2000) et Novy Quadri (1993) n'ont pas observé d'effet significatif de la taille du créneau d'injection sur l'allure des courbes de sortie lors d'études de transfert sur colonnes de sol. En revanche, ils ont noté une diminution des erreurs sur les taux de récupération du soluté réactif lorsque la taille du créneau augmente.
- injection en circuit fermé par **recirculation** de l'eau, afin d'accroître artificiellement le temps et la distance de contact et d'approcher une cinétique de rétention, voire un équilibre. Cette méthode permet en outre de pallier la faible longueur du canal liée à des contraintes techniques de conception.

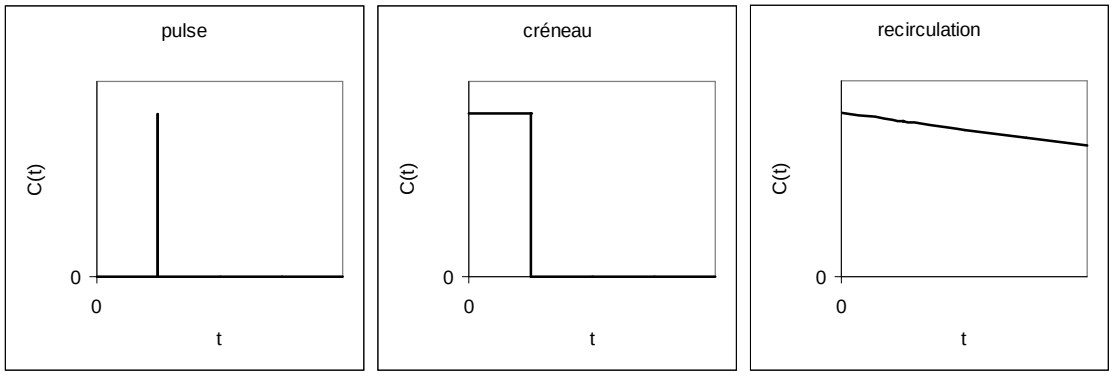


Figure D-1 : différents types de signaux injectés à l'entrée du canal

Il existe peu de références dans la littérature, concernant l'utilisation d'un canal expérimental pour l'étude du transfert et de la rétention de produits réactifs en conditions d'écoulements. La plupart des références bibliographiques exposent des études en microcosmes réalisées en conditions statiques.

Crum et al. (1994, 1998) ont étudié la dissipation de produits phytosanitaires dans des microcosmes disposés à l'intérieur ou en extérieur. Ce dispositif leur a permis de comprendre et d'évaluer en conditions statiques la diffusion et la rétention des composés au sein de sédiments ou de macrophytes.

Koster *et al.* (1999) ont présenté la conception d'un canal pour étudier l'impact des PCB (polychlorobiphényles) sur le développement du périphyton lors d'un écoulement continu. L'amont est constitué d'une plaque verticale percée sur toute la surface pour augmenter le contact de l'eau avec le substrat. En aval, ils proposent d'installer une grille pour retenir le sédiment puis un seuil pour contrôler le débit et la hauteur d'eau. De même, Godillot (1998) a utilisé un dispositif expérimental de laboratoire pour reproduire le phénomène de remontée de nappe alluviale et son influence sur le développement du périphyton.

D.I.2. Conception de base du canal

Le canal expérimental est schématisé Figure D-2. Il est constitué d'une section rectangulaire lisse de longueur totale 8,6 m, de largeur 38,5 cm et de hauteur 30 cm. L'ensemble est en PVC gris d'épaisseur 9 mm, avec une face transparente pour suivre visuellement l'écoulement. La pente est faible (< 1 %), de manière à garder une hauteur d'eau sensiblement identique sur l'ensemble du canal. Cette pente peut toutefois être modifiée en cas de besoin grâce à des pieds réglables.

Le PVC a été choisi comme matériau principal car il est facile à travailler. Une étude d'adsorption des produits phytosanitaires sur cette matière pendant des temps de contact correspondant aux durées maximales des

expérimentations n'a pas abouti à des résultats significatifs en terme d'adsorption ou d'interférences lors des dosages par chromatographie.

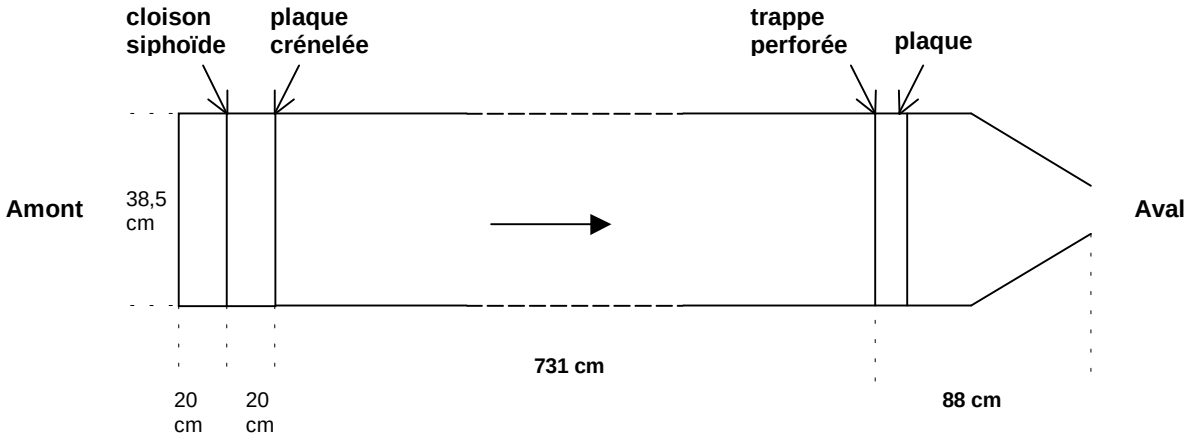


Figure D-2 : corps du canal, coupe vue de dessus

Le principe de fonctionnement du canal est représenté Figure D-3.

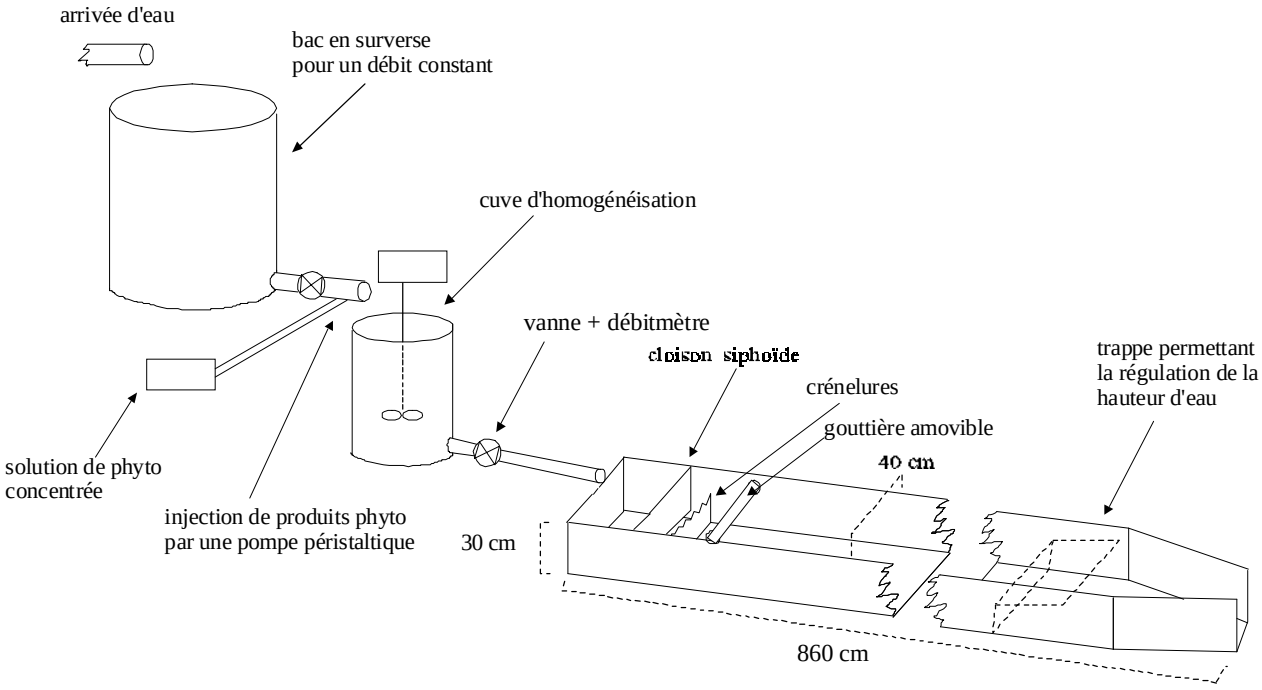


Figure D-3 : schéma du canal expérimental

Les principales composantes du système sont respectivement de l'amont vers l'aval :

- un **bac en surverse**, pour réguler l'alimentation en eau du canal à partir du réseau d'Alimentation en Eau Potable, dont le débit n'est pas stable au cours d'une expérimentation.

Ainsi, le débit en sortie de ce bac, directement proportionnel à la hauteur de ce récipient et à la section du tuyau de sortie, est maintenu constant quelles que soient les fluctuations dans le réseau.

- une **cuve d'homogénéisation** de 200 L, alimentée de manière continue en eau claire par la sortie du bac précédent et, parallèlement, en solution concentrée de produits par une pompe péristaltique (EasyLoad 7518-10 Masterflex, débits de 0,1 à 2,5 L/min, précision inférieure à 1% sur l'ensemble de la gamme, tube Masterflex en silicone peroxyde, taille 82). Ce système d'homogénéisation a été prévu pour permettre les injections en créneau sur des durées suffisamment longues. Il n'était en effet pas envisageable de construire une réserve de solution de produits suffisamment importante pour alimenter le canal pendant plusieurs heures avec un débit pouvant atteindre 20 L/min. Une agitation permanente est assurée dans cette cuve par un agitateur mécanique.
- la **partie amont du corps du canal** composée d'une cloison siphoïde et d'une plaque crénelée pour stabiliser l'écoulement et assurer une bonne répartition de l'eau sur toute la largeur du canal. Lors d'injections ponctuelles (pulse), une gouttière en aluminium de longueur égale à la largeur du canal est positionnée juste après la plaque crénelée. L'injection est alors effectuée par renversement de cette gouttière.
- la **partie aval du canal** constituée d'une plaque perforée surmontée d'une trappe inclinable permettant de faire varier la hauteur d'eau au-dessus du substrat, et amovible pour permettre un bon nettoyage du canal entre chaque expérimentation. Cet équipement maintient le substrat en place dans le canal tout en permettant le passage de l'eau. Initialement, une deuxième plaque située juste à l'aval assurait une hauteur d'eau constante. Cependant, on a observé qu'en l'absence de substrat, son influence était importante puisqu'elle créait une zone d'eau morte caractérisée par un très lent retour des concentrations en bromures à leur valeur initiale (Figure D-4). Aussi, pour les essais ultérieurs sans substrat, cette même plaque a été très légèrement soulevée, de manière à ce que l'écoulement s'effectue aussi par dessous. Dans ces conditions, une nette amélioration de la restitution des bromures est constatée (Figure D-4). Cet effet n'est pas observé lorsque le canal est rempli de feuilles mortes, même avec la plaque non soulevée. Nous avons vérifié, à l'aide de colorant et en présence de substrat, que s'il existe tout de même une zone morte, elle est limitée à l'amont immédiat de la plaque, ce qui est confirmé sur la Figure D-12.

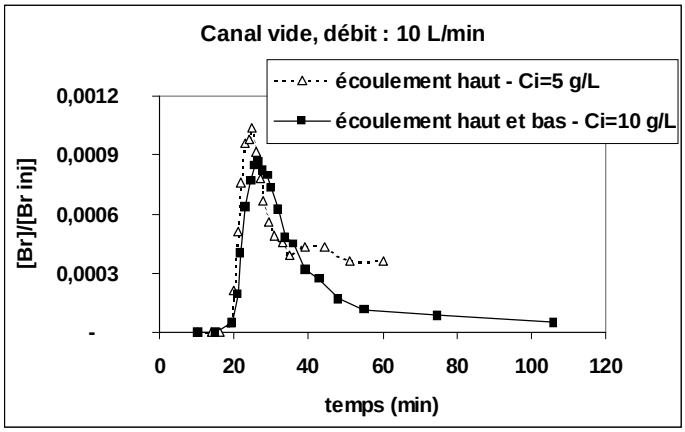


Figure D-4 : influence de l'écoulement au niveau de la plaque située à l'aval du canal sur le transfert des bromures

Dans l'ensemble du système, le débit est régulé au moyen de vannes positionnées en sortie des deux bacs. Il est par ailleurs contrôlé grossièrement par la hauteur d'eau dans la cuve d'homogénéisation, puis plus finement par un débitmètre à turbine positionné juste à l'entrée du canal.

Des photos du canal sont présentées en Annexe D-1.

Dans la suite du travail ne seront présentées que des expériences réalisées avec environ 10 cm de substrat et une hauteur d'eau à affleurement de celui-ci pour maximiser le contact avec les produits (pas de lame d'eau sus-jacente). Dans ces conditions, le volume occupé par le substrat positionné entre la cloison crénelée à l'amont et la trappe aval est d'environ 275 L. Le volume total du canal est de 300 L.

Ce qui est décrit précédemment concerne le principe général de fonctionnement du canal. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous attacher à présenter les adaptations du système qui ont été réalisées pour, dans un premier temps, suivre la progression des produits au sein du substrat. On peut en effet se demander si les composés se distribuent de manière homogène dans l'ensemble du substrat lors de l'écoulement ou s'il existe une couche limite de mélange. Dans un second temps, nous indiquons comment nous avons adapté le canal et son fonctionnement pour parvenir à une recirculation de la solution injectée.

D.I.3. Evolution du système

D.I.3.1. Prélèvements au sein du substrat

Le canal a été adapté afin de permettre la mesure des concentrations de produits au sein du substrat (sédiment, végétaux morts) dans l'écoulement, par prélèvements d'eau à différentes profondeurs. L'objectif est d'approcher

le degré de pénétration des polluants dans la couche limite d'interface colonne d'eau/colonne de substrat, et donc la part de substrat pouvant participer à la rétention des composés réactifs. Pour toutes ces expériences, nous avons seulement analysé le traceur ionique afin de limiter le volume d'eau prélevé.

Des séries de tubes verticaux pénétrant dans le substrat à une profondeur variable ont été installées. Au total, 4 sections transversales de canal (A, B, C et D) ont été équipées de 3 tubes crépinés à deux profondeurs différentes (soit à 2 cm, soit à 8 cm par rapport à la surface du substrat) (Figures D-5 et D-6).

Pour permettre les prélèvements, chaque tube se compose de deux parties en PVC concentriques et fermées à la base (épaisseur du PVC de 2,5 mm). Des ouvertures dans les tubes sont réalisées dans le sens de l'écoulement et peuvent être contrôlées. On procède à l'ouverture ou à la fermeture du système par rotation du tube interne. Les diamètres intérieurs des tubes externes et internes sont respectivement de 33 et 27 mm (Annexe D-2). Pour favoriser l'étanchéité et limiter les écoulements préférentiels le long des tubes, ceux-ci ont été collés sur le fond du canal et entourés de bentonite.

Le protocole suivant est adopté pour les prélèvements au sein du substrat : le tube est fermé pendant l'écoulement, puis ouvert 5 secondes avant le prélèvement (phase de remplissage du système) et refermé au moment de l'aspiration à la seringue (phase de prélèvement). Les prélèvements sont effectués dans l'ensemble des tubes quasi au même instant par quatre opérateurs.

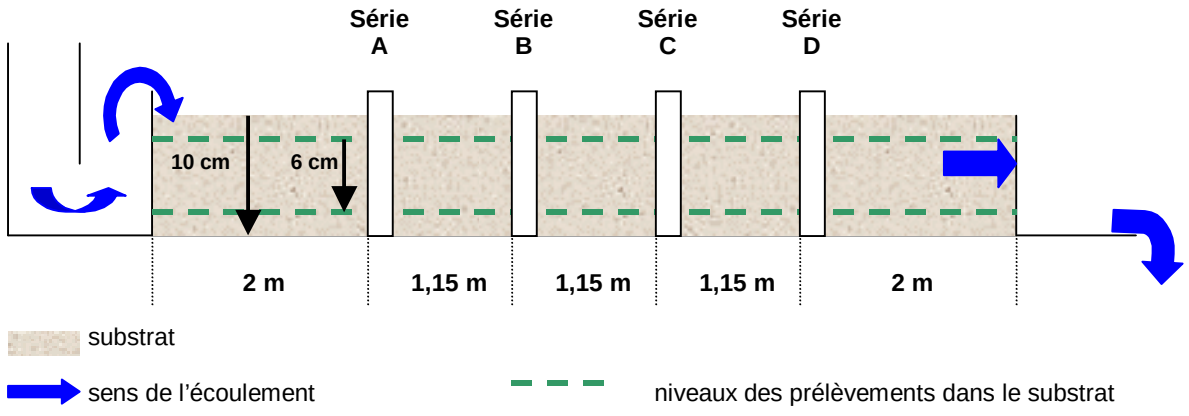


Figure D-5 : coupe longitudinale du canal avec le dispositif de tubes permettant le suivi des produits au sein du substrat

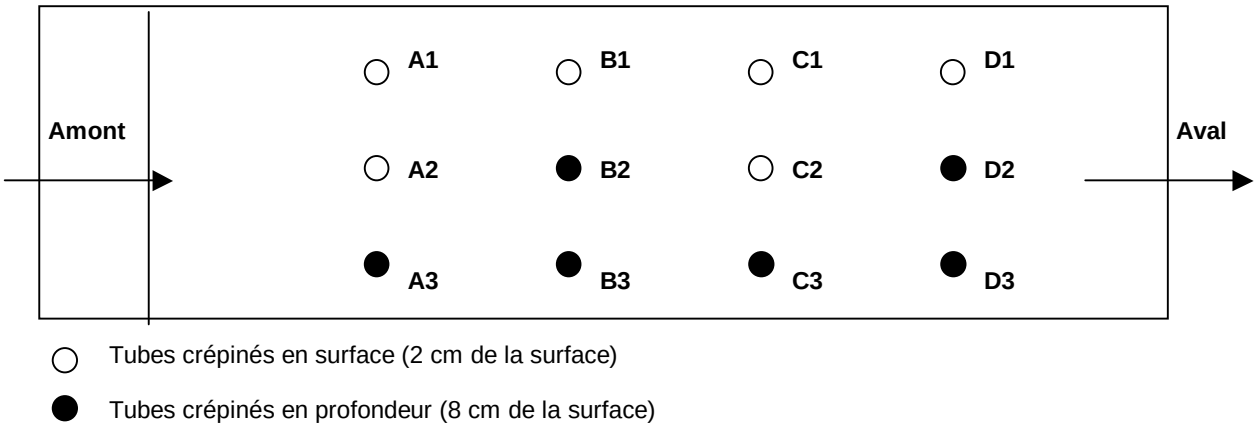


Figure D-6 : positionnement des tubes dans le canal

Ce type de dispositif a été mis en œuvre et testé avec le substrat sédiment (cf. paragraphe D.I.4.3) pour estimer la distribution des produits selon la profondeur et la distance. Le système permet d'aboutir à des résultats exploitables. Malgré tout, nous avons noté certaines limites, telles qu'un transfert préférentiel possible au voisinage des tubes, lié à un problème d'étanchéité de ceux-ci lorsqu'ils sont fermés pendant le prélèvement (d'où un risque de pompage direct, même faible, au sein du substrat).

Pour les feuilles mortes, substrat macroporeux, nous avons simplifié le système dans l'objectif de minimiser le volume prélevé (quelques mL d'eau sont suffisants pour le dosage des traceurs) et les risques de transferts préférentiels. Pour ce faire, nous avons utilisé des tubes capillaires de 25 cm de long et 2 mm de diamètre interne sans crépines. Nous avons positionné ces tubes fins à deux profondeurs (1 cm de la surface ou du fond du canal) et à 4 distances (de 50 à 650 cm) de la plaque crénelée située à l'amont du canal. Après vidange du tube (environ 1 mL), quelques millilitres de solution sont aspirés à l'aide d'une seringue de 5 mL insérée à l'extrémité de chaque tube. 3 prélèvements sont effectués pour chaque point (le repérage des pics de concentrations étant réalisé au moyen d'un sonde conductimétrique) : au début des pics dans la lame d'eau au niveau des sections étudiées, au sommet et à la fin du passage du pic.

D.I.3.2. Recirculation de l'eau en sortie de canal

Le canal étant installé dans un local fermé, nous avons été contraints de limiter sa longueur totale à 9 m. Cette valeur est faible par rapport à la longueur réelle des fossés étudiés sur le terrain et aux taux de rétention linéaire des produits phytosanitaires pas toujours très élevés. Le dispositif expérimental a donc été conçu de manière à

permettre une recirculation de la solution injectée pour augmenter artificiellement la distance de contact entre les polluants et le matériau adsorbant.

Pour cela, un volume d'environ 400 L de solution est préparé aux niveaux de concentrations souhaitées en phytosanitaires et traceurs dans une cuve de 600 L. Cette solution aqueuse est homogénéisée pendant au minimum une heure puis introduite à l'entrée du canal à l'aide d'une pompe péristaltique (modèle Easyload de Masterflex, 20-650 tr/min) via le débitmètre. A la suite de premiers essais avec des tuyaux en plastique, nous avons opté pour une tuyauterie en téflon de manière à limiter l'adsorption du DFF sur les matériaux du système. Dès que le canal est rempli, l'eau s'écoule dans une bonbonne en verre de 25 L. Les tuyaux de la pompe péristaltique sont alors précautionneusement transférés de la cuve à ce récipient en verre. Ainsi, la recirculation est créée, puisque la pompe réinjecte à l'entrée du canal ce qui en sort. Cette recirculation est maintenue pendant cinq à six heures.

Après changement de la tuyauterie pour du matériel en téflon, un essai sans substrat a permis de vérifier que les produits utilisés ne se fixent pas sur l'ensemble des composants du dispositif (Tableau D-1). Après 6 h de recirculation, la diminution de la concentration en DFF comparativement à sa valeur initiale est seulement de 15%. Si l'on tient compte des capacités de ce produit à se fixer, et des conclusions de divers essais avec d'autres types de matériaux, on peut considérer que ces résultats sont tout à fait satisfaisants. Pour les deux autres pesticides (IPU et DIU) et le traceur bromure, nous ne notons pas de diminution de concentration au cours de ce même contrôle.

Tuyauterie	Q (L/min)	Temps (min)	Volume écoulé (L)	[Br]/[Br°]	[DFF]/[DFF°]	[DIU]/[DIU°]	[IPU]/[IPU°]
plastique	5,3	361	1820	0	47 %	3 %	2 %
téflon	10	369	3672	0	15 %	0	0

Tableau D-1 : mise au point de la recirculation dans le canal (vérification de l'inertie des matériaux vis-à-vis des composés)

D.I.4. Tests et essais préliminaires

La mise en œuvre du canal expérimental a nécessité des mises au point et contrôles préliminaires qui sont présentés ci-dessous. Ils ont consisté à contrôler :

- la stabilité des débits à l'entrée et à la sortie du canal,
- l'homogénéité des solutions injectées,
- la possibilité de prélever de l'eau au sein des substrats étudiés pour suivre l'évolution des concentrations en traceurs dans le milieu.

D.I.4.1. Stabilité des débits

Nous avons vu dans le chapitre B consacré aux expérimentations *in situ*, que la maîtrise du débit est un paramètre essentiel pour l'estimation des flux et des bilans matière. Rappelons que la conception du canal avait entre autre pour but d'affiner ces calculs tout en réduisant les incertitudes.

La gamme de débits envisageables sur le canal s'étend d'environ 5 L/min à 20 L/min. La limite inférieure est fixée par la précision du débitmètre et les difficultés à stabiliser le débit dans les faibles valeurs, tandis que la limite supérieure est établie au regard du débit maximal produit par le réseau d'eau potable.
Ces débits sont de 3 à 30 fois plus faibles que ceux des fossés étudiés sur le terrain, pour lesquels une rétention a pu être observée. On se place donc *a priori* dans des conditions plus favorables pour l'étude de l'adsorption. Il faudra toutefois être vigilent lors de l'utilisation des résultats à des fins de compréhension des phénomènes de terrain.

Plusieurs techniques ont été testées afin de contrôler la mesure du débit dans le canal :

1 – Dans un premier temps, nous avons vérifié la stabilité des débits en entrée et sortie de canal par volumétrie, technique présentée dans le chapitre B. Une série de mesures préliminaires a fait ressortir l'influence des prélèvements amont sur la stabilité de la mesure en aval (Figure D-7). On note une forte perturbation engendrée par le volume prélevé à l'entrée du canal ; les variations sur la mesure en sortie de canal pouvant atteindre près de 20 %. En l'absence de prélèvements amont, les variations du débit mesuré à l'aval toutes les 2 minutes sur une période de 90 min sont seulement de l'ordre de 6 %.

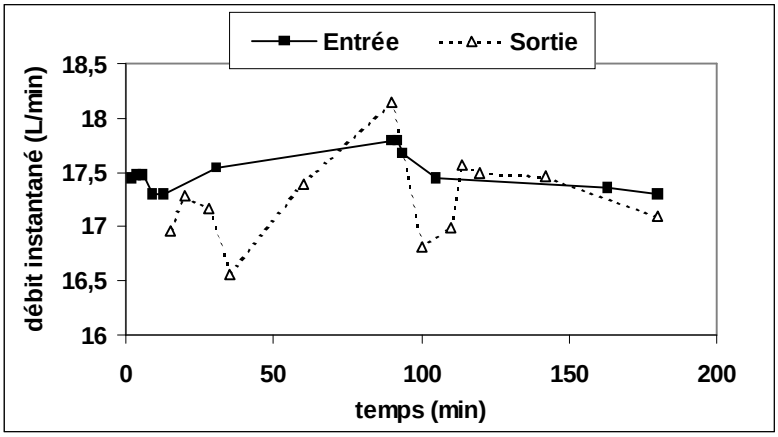


Figure D-7 : mesure des débits par volumétrie à l'entrée et à la sortie du canal

2 – Par la suite, nous avons installé un débitmètre à turbine à l'entrée du canal (KOBOLD, TUK-2101 ; 2-150 L/min ; précision : 2% de l'étendue de mesure - afficheur numérique PAX P) pour le contrôle en continu du débit instantané et du volume cumulé. Les valeurs affichées ont été calibrées comparativement à des mesures par volumétrie ; l'écart maximal est de 3%. La stabilité de la mesure a été vérifiée sur une gamme de débits de 5 à 20 L/min.

D.I.4.2. Contrôle des concentrations injectées (créneau long)

D.I.4.2.1. Homogénéisation

L'homogénéité et la stabilité des concentrations injectées dans le canal ont été vérifiées à l'aide de la Rhodamine WT, colorant très soluble (ICSC, 2003), puis avec les traceurs ioniques et les produits phytosanitaires étudiés, en particulier le DFF dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,05 mg/L. Il s'agissait notamment de contrôler que le mode d'agitation et la durée de contact entre l'eau claire et la solution concentrée étaient suffisants dans la cuve d'homogénéisation de 200 L pour assurer l'homogénéisation de la solution injectée ensuite continuellement dans le canal. Ces essais ont été réalisés avec des injections continues de produits dans le canal initialement rempli d'eau à 10 cm de hauteur et en l'absence de substrat pour obtenir des mesures de référence pour caractériser le dispositif. Le débit est contrôlé régulièrement par volumétrie à l'aval du canal ou grâce au débitmètre installé à l'amont. Les concentrations sont mesurées dans le tuyau à l'entrée du canal et en sortie.

✓*Essais avec le colorant Rhodamine WT*

Pour cette expérience, le débit d'eau claire est fixé à 15 L/min et celui de la pompe péristaltique (solution concentrée de produit) est réglé à 0,17 L/min. La progression du flux de polluants dans le canal est observée visuellement.

Des échantillons de 20 mL d'eau sont prélevés en flacons verre toutes les 5 à 10 min pendant 2 heures. La concentration en Rhodamine WT est établie, après étalonnage du spectrophotomètre UV-visible (Kontron Uvikon 860) par mesure de la densité optique de chaque solution à 555 nm (Figure D-8).

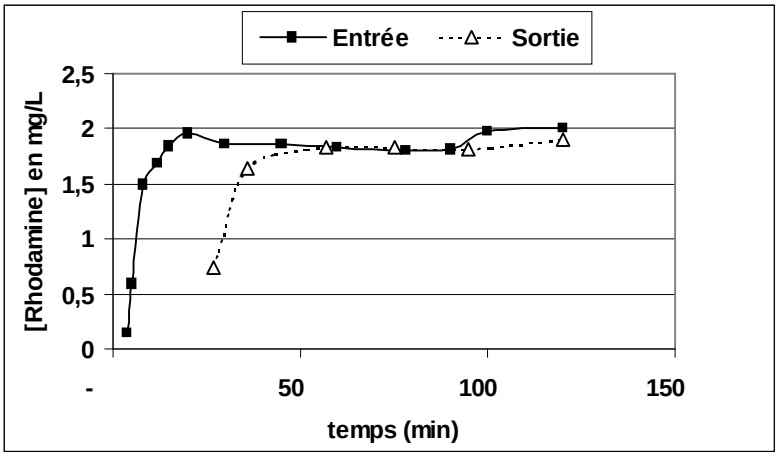


Figure D-8 : vérification de la stabilité de la concentration en Rhodamine WT dans le canal sans substrat

La concentration en Rhodamine se stabilise à l'amont en 22 min, tandis qu'elle atteint sa valeur maximale au bout de 45 minutes à l'aval. Les durées de stabilisation à l'amont et à l'aval s'expliquent par la dilution liée respectivement au volume d'eau initialement présent dans la cuve d'homogénéisation et dans le canal. On ne peut s'affranchir de ces volumes d'eau, puisque un débit constant doit être préalablement établi dans le système. Ainsi, dans les conditions de débits testées, nous avons montré que la concentration d'une solution de composés très soluble dans l'eau est homogène dès lors que l'effet de dilution est atténué.

✓*Essais avec traceur et produits phytosanitaires*

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié que les conditions précédentes étaient acceptables dans le cas des produits phytosanitaires IPU, DIU et DFF et des ions chlorures utilisés en tant que traceurs. Les concentrations testées sont celles qui seront utilisées pour toutes les expériences suivantes, soit 20 µg/L pour IPU et DIU, 4 µg/l pour le DFF et 100 mg/L pour les ions chlorures.

L'arrivée du flux de polluants à l'amont et à l'aval a été repérée par la hausse de la conductivité électrique. Les teneurs en produits ont été déterminées à partir d'un litre d'eau prélevé en flacons PET bruns toutes les 5 à 10 minutes après la hausse de la conductivité, conformément aux protocoles présentés dans le chapitre B.

L'évolution des concentrations normées par rapport à la concentration théorique (C_0) pour chaque composé est représentée sur la Figure D-9.

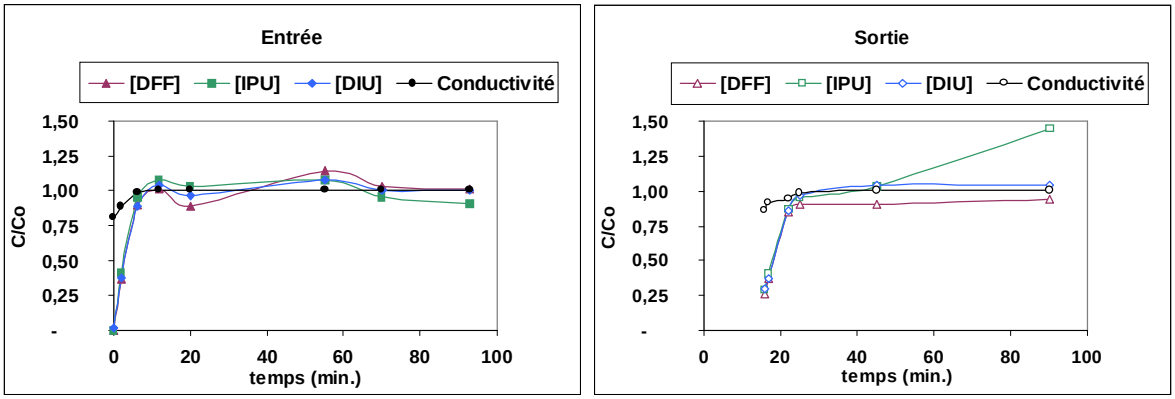


Figure D-9 : évolution des concentrations en phytosanitaires dans le canal sans substrat

Ces expériences ont permis de montrer que le système d'agitation mis en place est suffisamment efficace, puisque la concentration en produits et notamment en DFF (produit le moins soluble) reste stable au cours de l'expérimentation. L'expérience a été menée à un débit de 20 L/min, soit une valeur proche du maximum permis par le système. Dans ces conditions, l'homogénéisation de la solution est atteinte au bout de 6 min à l'entrée du canal. La stabilisation à l'aval est observée après 25 min. Les fluctuations de concentrations en fin d'expérience (pour l'IPU en particulier) sont liées à l'arrêt involontaire du système d'agitation.

D.I.4.2.2. Forme des produits

Le niveau de concentration et les conditions de mélange utilisées pour les expériences répondent bien aux critères et contraintes mentionnés dans le chapitre précédent (paragraphe C.I.4.2.1). En effet, quel que soit le mode d'injection (créneau ou recirculation), la concentration en DFF est fixée à environ 4 µg/L.

Dans le cas des injections en créneau, cas le plus critique puisque le mélange se fait en continu dans la cuve d'homogénéisation, la durée estimée du mélange est comprise entre 10 et 20 min en fonction du débit utilisé. Dans ces conditions, le DFF est injecté majoritairement sous forme dissoute vraie (70 % du DFF à 4 µg/L est solubilisé en 10 min sous agitation douce au laboratoire, paragraphe C.I.4.2.1).

Pour les injections en recirculation, les 400 L de solutions préparées dans une cuve sont homogénéisés pendant au moins 1h de manière à assurer une solubilisation complète de tous les composés.

D.I.4.3. Pénétration au sein du substrat

Des injections de bromures ont été réalisées avec 10 cm de sédiments prélevés sur le site de Roujan (34) ou de feuilles mortes ; l'eau s'écoulant à affleurement du substrat dans les deux cas. Les caractéristiques de ces substrats ont été présentées dans le chapitre C. Des prélèvements ont été réalisés à deux profondeurs dans le substrat, à l'aide des systèmes présentés dans le paragraphe D.I.3.1.

✓ *Avec les sédiments*

La méthode consiste à injecter dans le canal rempli de sédiments préalablement saturés en eau, une solution de bromures à environ 30 mg/L sous forme de LiBr, puis de suivre l'évolution de sa concentration au sein du substrat tout au long du canal. L'injection se fait de façon continue pendant 110 min, le débit du canal est fixé à 9 L/min.

La mesure de la conductivité électrique en entrée et en sortie du canal ainsi que dans les tubes s'est avérée insuffisante. En effet, la charge ionique des sédiments créait une interférence forte lors de la mesure. Néanmoins, le contrôle de la conductivité dans l'eau surnageant le système est conservé afin de donner une approximation de la progression des bromures dans la colonne d'eau.

La Figure D-10 reprend l'évolution des concentrations de bromures dans les tubes en surface et en profondeur pour les différentes séries.

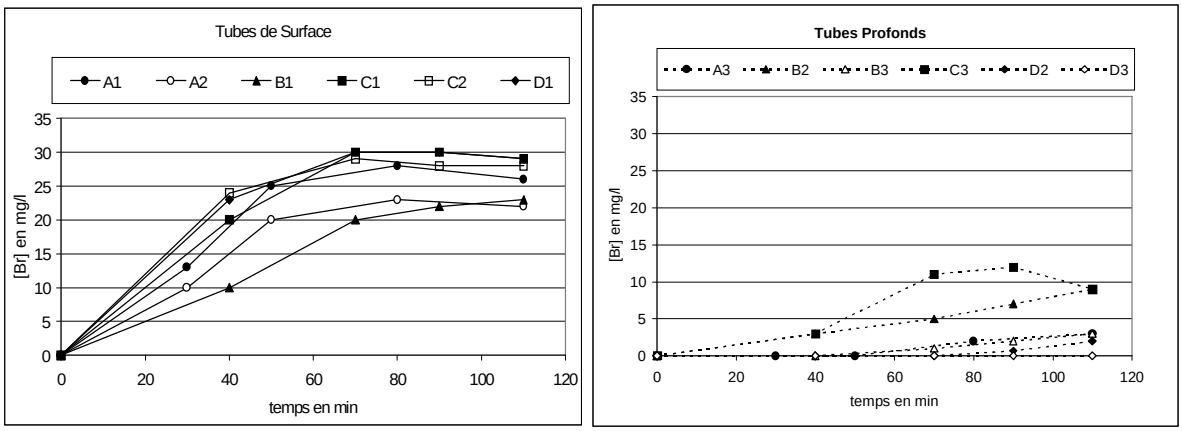


Figure D-10 : évolution des concentrations en bromures à deux profondeurs au sein des sédiments

La faible concentration initiale est due à la dilution par l'eau initialement présente dans le canal. L'augmentation progressive est liée aux phénomènes de diffusion/dispersion du produit dans le canal. En surface, l'équilibre est atteint après une heure d'injection : la concentration est alors proche de sa valeur initiale dans presque tous les tubes de surface. En revanche, à 8 cm de profondeur on note un très faible niveau de contamination même après 1h30 d'injection continue de la solution. Ceci peut s'expliquer par une lente diffusion au cœur des sédiments. L'homogénéité de la concentration sur une même série est globalement démontrée. Les fluctuations observées en profondeur sont causées par des fuites le long des tubes, et ce malgré la présence de bentonite. Grâce à ce protocole, nous pouvons avoir une vision qualitative du transfert au sein du substrat.

Sur chaque profondeur, nous ne pouvons pas dissocier les séries entre elles. Ceci implique donc que le transfert se fait par diffusion verticale lente tout au long du canal et qu'il n'y a pas, pendant la durée de l'expérimentation, de transfert horizontal prédominant qui serait créé par l'écoulement de l'eau.

D'autres expérimentations ont été réalisées sur le canal avec des conditions expérimentales différentes (Grellier, 2002) : des débits variant de 10 à 20 L/min, un sédiment beaucoup plus grossier (93 % de sable >200 µm) et une solution de LiBr à 100 mg/L injectée pendant au moins 1h. Pour le débit le plus élevé, la stabilisation de la concentration dans les tubes de surface est observée en 10 min. Les prélèvements dans les tubes profonds après 60 min montrent une contamination de l'ordre de 10 mg/L seulement. En outre, l'auteur a noté une variation de la pénétration des ions bromures dans les sédiments suivant le débit. En surface comme en profondeur, les concentrations en bromures évoluent plus rapidement lorsque le débit dans le canal augmente de 10 à 20 L/min. L'auteur explique ce phénomène par une turbulence plus importante dans ce milieu très poreux.
Une telle stratification de concentrations au sein du sédiment et de la colonne d'eau surnageante a déjà été mise en évidence par Crum *et al.* (1998) en conditions statiques.

✓*Avec les feuilles mortes*

Une expérience a été réalisée avec les feuilles selon la méthodologie simplifiée décrite en D.I.3.1.
La porosité des feuilles entassées étant beaucoup plus élevée que celle des sédiments, une injection ponctuelle a été suffisante pour juger de la distribution très rapide de la solution dans ce substrat. Ainsi, 250 mL de solution de LiBr à 1750 mg/L ont été injectés sous forme d'un pulse dans le canal rempli de feuilles mortes, et dont le débit d'écoulement était de 17 L/min. On rappelle que des prélèvements ponctuels ont été effectués à quatre distances comprises entre 50 et 650 cm du point d'injection, en surface et au fond du canal.
Dans ces conditions, les concentrations sont homogènes en surface et en profondeur à partir d'une distance de 100 cm du point d'injection.

En conclusion, les mises au point sur le canal ont permis de vérifier :

- la stabilité des débits en entrée et en sortie du système,
- l'homogénéité des concentrations injectées dans le canal pour tous les produits,
- la dissolution effective du DFF lors de la préparation de la solution injectée, quelle que soit le mode d'injection utilisé par la suite,
- la possibilité de faire des prélèvements d'eau au sein du substrat pour le dosage de traceur qui nécessite un volume réduit d'échantillon.

D.II – Mise en œuvre du canal expérimental

D.II.1. Méthode

D.II.1.1. Substrats et eau utilisés

On rappelle que les expérimentations sur canal expérimental ont été réalisées avec les substrats étudiés et caractérisés parallèlement au laboratoire (chapitre C). Il s'agit de sédiments prélevés en fond de fossés sur le site de Roujan (34), pour les raisons déjà évoquées dans le chapitre précédent, et de feuilles mortes.

L'alimentation du canal étant assurée par le réseau d'eau potable, le Tableau D-2 présente les principales caractéristiques physico-chimiques de cette eau.

Paramètre	Teneur	Paramètre	Teneur
pH	7.1	Nitrites	<0.02 mg/L
conductivité	380 ± 10 µS/cm	Nitrates	6.5 ± 0.5mg/L
Carbone Organique Total	1 ± 0.1 mg/L	Calcium	73 ± 5mg/L
Carbone minéral	41 ± 2 mg/L	Magnésium	6.2 ± 0.2 mg/L
Hydrogénocarbonates	210 ± 7mg/L	Sodium	6.6 ± 1 mg/L
Chlorures	12 ± 1 mg/L	Potassium	1.5 ± 0.1 mg/L

Tableau D-2 : caractéristiques de l'eau à l'entrée de canal (réseau AEP)

D.II.1.2. Produits

Les produits utilisés sont les trois herbicides étudiés précédemment (IPU, DIU et DFF) sous forme de spécialités commerciales comme lors des campagnes de terrain.

Pour les premières expériences, nous avons utilisé les ions chlorures (KCl) en tant que traceurs. Toutefois, comme sur le terrain, leur emploi a engendré des complications dans la mesure où le substrat et l'eau contiennent déjà un part non négligeable de chlorures qui interfèrent lors des expérimentations. Il est alors bien difficile de faire un bilan en terme de flux. Pour cette raison, le choix s'est ensuite porté sur les bromures (LiBr).

Pour toutes les expériences, les niveaux de concentrations sont respectivement d'environ 20 µg/l pour IPU et DIU, 4 µg/L pour le DFF et 30 à 100 mg/L pour le traceur. On rappelle que ce niveau faible de concentration pour le DFF, permet d'être majoritairement sous forme dissoute quel que soit le mode d'injection (cf. C.I.4.2.1 et D.I.4.2.2).

D.II.1.3. Protocole expérimental

Nous avons choisi de garder constants les paramètres suivants pour toutes les expérimentations :

- hauteur de substrat : 10 cm,
- niveau d'eau juste au-dessus du substrat, avec un très faible tirant d'eau.

Les conditions expérimentales particulières des trois modes d'injection exposés en début de chapitre sont présentées ici :

✓*Injection pulse*

Toutes les injections ponctuelles ont été réalisées avec des feuilles mortes uniquement. Comme nous l'avons déjà indiqué suite aux résultats obtenus lors du suivi de la pénétration au sein du sédiment, une simple injection ponctuelle ne permettrait pas d'assurer un contact suffisant entre les polluants et ce type de substrat. Dans ce cas, les résultats acquis en terme d'hydrodynamique (vitesse de transfert en particulier) seraient seulement représentatifs de l'écoulement en surface.

La masse de feuilles humides déposées dans le canal est d'environ 33 kg avec un taux d'humidité initial de 79 % ± 3 % et une porosité comprise entre 90 et 95 %.
Le débit du canal est préalablement stabilisé à la valeur souhaitée (environ 10 ou 17 L/min). Comme décrit en D.I.2., 200 ou 250 mL de solution concentrée sont ensuite transvasés à l'aide d'une gouttière sur toute la largeur du canal en amont du substrat. La conductivité est contrôlée à l'exutoire.

Des prélèvements d'eau (10 mL pour le traceur ou 500 mL pour les phytosanitaires) sont effectués dans des flacons en verre à pas de temps fins et réguliers dès que la valeur de la conductivité augmente, et sont prolongés au moins 30 minutes après le retour de la conductivité à sa valeur initiale.

✓*Injection en créneau*

Une seconde série d'expérimentations a consisté à faire transiter dans le canal une solution contaminée en produits phytosanitaires et traceurs pendant une durée déterminée, s'étalant de 25 à 105 min. La nature du substrat, les conditions d'écoulement et de rinçage éventuel après l'injection sont précisés dans le Tableau D-3.
Le taux d'humidité initial des substrats n'est pas pris en compte ici, puisque nous avons déjà montré, lors des études au laboratoire (chapitre C), que ce paramètre a peu d'influence sur l'adsorption des composés phytosanitaires.

Exp. n°	Substrat	Produits	Débit du canal	Durée de l'injection	Durée du rinçage
1	Sédiments	KCl et phytos.	21 L/min	105 min	sans
2	Sédiments	KCl et phytos.	22 L/min	25 min	35 min
3	Feuilles mortes	KCl et phytos.	21 L/min	85 min	sans
4	Feuilles mortes	LiBr et phytos.	17 L/min	60 min	90 min

Tableau D-3 : bilan des expérimentations avec injection en créneau

Des échantillons d'eau sont collectés régulièrement à l'entrée et à la sortie du canal pour déterminer les teneurs en composés.

✓*Injection en recirculation*

La dernière série d'expérimentations s'est appuyée sur des injections en circuit fermé uniquement avec des feuilles mortes et des solutions de LiBr et phytosanitaires. Les expériences se sont déroulées dans un canal initialement vide d'eau. Pour chaque expérimentations, de 33 à 38 kg de feuilles mortes humides (pourcentage d'humidité de 80 ± 2 %) ont été déposés dans le canal sur une hauteur d'environ 10 cm. Le protocole expérimental décrit au paragraphe D.I.3.2 a été suivi. Trois débits différents ont été testés : environ 5, 10 et 17L/min.

Au cours de chaque essai, le débit instantané et le volume total écoulé sont fréquemment relevés sur l'écran du débitmètre. Des prélèvements d'eau sont réalisés toutes les heures environ à l'aval du canal.

✓*Traitement des échantillons d'eau*

Les échantillons d'eau prélevés lors de chaque expérimentation sont stockés au réfrigérateur et sont extraits dans les 24 h pour le dosage des composés phytosanitaires (Annexe B-6), ou bien sont conservés dans ces conditions de température jusqu'à l'analyse des ions bromures par chromatographie ionique.

D.II.2. Etude du transfert du traceur

La présente section expose les résultats des expériences réalisées suivant les différents modes d'injection présentés ci-dessus. Comme dans le cas des expérimentations de terrain, nous nous intéressons d'abord au transfert du traceur et aux caractéristiques hydrodynamiques associées.

D.II.2.1. Calage hydrodynamique avec les feuilles mortes

Comme il a déjà été mentionné, les injections ponctuelles réalisées avec les feuilles mortes permettent d'estimer, dans des conditions bien définies de débit, de hauteur d'eau et de substrat, les paramètres hydrodynamiques tels que la vitesse de transfert et les phénomènes de dispersion liés au système. Les expériences présentées ci-après ont pour objectif d'évaluer l'influence de la quantité de produit injectée, de la présence de substrat dans le canal ou de la vitesse sur les caractéristiques de transfert du traceur bromure.

D.II.2.1.1. Effet de la masse injectée

Deux injections ponctuelles de Bromure de Lithium ont été réalisées dans le canal rempli de feuilles mortes selon le protocole exposé en partie D.II.1.3. 200 mL de solution à 5 g/L, puis à 10 g/L ont été injectés : le débit étant fixé à 17 L/min.

L'évolution des concentrations en bromures normalisées par rapport à la concentration de la solution injectée (Figure D-11) montre une parfaite cohérence des expérimentations, tant au niveau du temps de transfert que de la dispersion du pic à l'exutoire du canal. Ceci indique clairement que la quantité injectée n'a pas d'influence sur le comportement hydrodynamique, dans le cas de traceur de l'eau. Ce phénomène a déjà été observé par Novy Quadri, 1993 pour du transfert de solutés sur des colonnes de sol.
Comme ces expériences étaient indépendantes (renouvellement des feuilles et nouveau réglage du débit), les résultats obtenus montrent une bonne reproductibilité des mesures hydrodynamiques grâce au pilote mis en place.

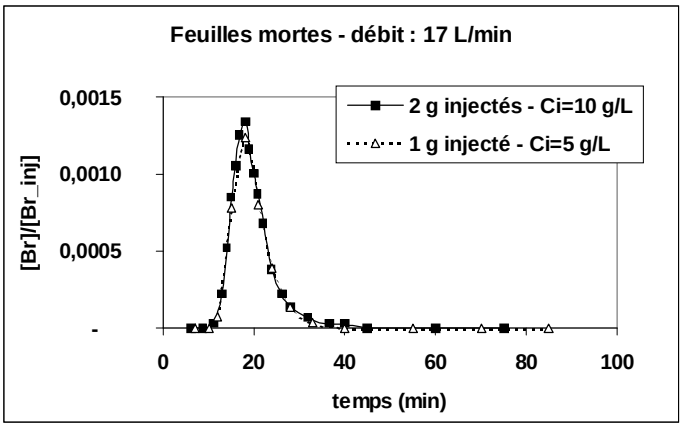


Figure D-11 : effet de la quantité de traceur injectée

D.II.2.1.2. Effet de la présence de substrat

Des injections ponctuelles de traceur (200 mL de LiBr à 10 g/L) ont été effectuées dans le canal vide, puis en présence de feuilles mortes (Figure D-12) avec un débit d'entrée respectivement en moyenne de 10 et 10,2L/min.

Pour l'expérience en canal vide, nous avons laissé s'écouler l'eau en sortie de canal par dessus et dessous la plaque positionnée à l'aval du canal (Figure D-2), pour limiter la zone morte comme observé lors des mises au point (Figure D-4).

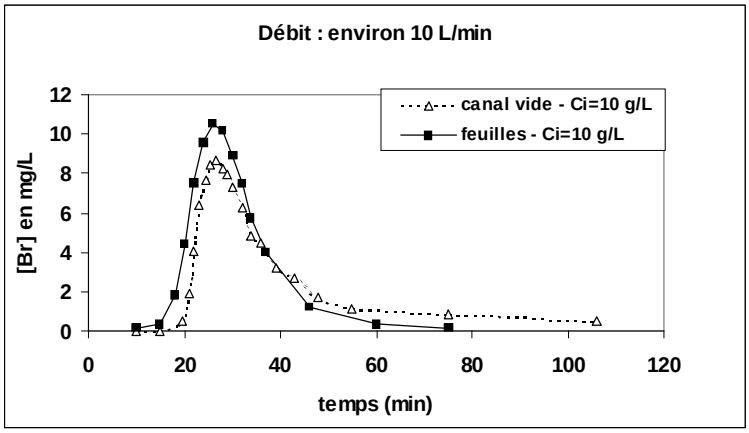


Figure D-12 : effet du substrat sur le transfert du bromure

Ces essais n'ont pas permis de dégager des conclusions probantes sur l'influence du substrat sur les temps de transfert du bromure (ce qui peut s'expliquer par le fait que le substrat est très poreux) ni sur l'étalement du pic. La valeur de concentration maximale légèrement plus faible dans le canal vide peut s'expliquer en partie par une dilution plus grande liée à un volume d'eau plus important en l'absence de substrat.

D.II.2.1.3. Effet du débit

L'influence du débit sur le temps de transfert et sur l'étalement des pollutogrammes a été mise en évidence grâce à des injections indépendantes de bromures (200 mL de solution à 10 g/L) dans le canal rempli de feuilles mortes. Deux débits ont été testés (10 L/min et 17 L/min), et l'expérience au plus faible débit a été dupliquée (Figure D-13).

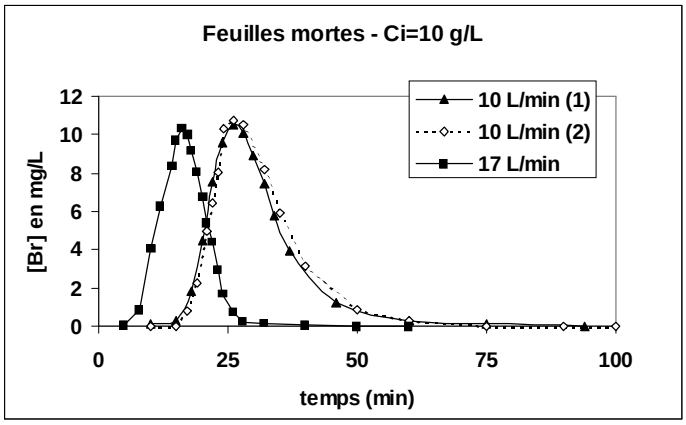


Figure D-13 : effet du débit sur le transfert du bromure

Les deux expériences réalisées au même débit présentent des graphes superposables, ce qui renforce les conclusions précédentes sur la reproductibilité des mesures obtenues grâce au canal.

En faisant varier le débit, on met en évidence des différences de comportement du traceur lors de son transfert au sein du canal, notamment en terme de dispersion, liées aux vitesses de transfert différentes. Nous vérifions bien que les vitesses de transfert moyennes calculées à partir des temps de transfert sont proportionnelles au débit d'entrée dans le canal.

En appliquant la théorie des moments présentée dans le chapitre B (B.II.1.2), nous obtenons les valeurs suivantes pour les temps de transfert moyen du traceur et l'étalement des pics. Nous pouvons alors en déduire la vitesse de transfert moyenne dans le canal en fonction du débit d'entrée. Nous pouvons aussi estimer la section correspondante du canal qui contribue à l'écoulement pour chaque débit (Equation B-10). L'ensemble de ces données est regroupé dans le Tableau D-4.

Débit (L/min)	Temps de transfert moyen (min)	Etalement du pic (min)	Vitesse de transfert moy (cm/s)	Section moyenne (m²)
10,2 L/min	26	45	0,53	$3{,}6.10^{-2}$
17,2 L/min	16	23	0,76	$3{,}8.10^{-2}$

Tableau D-4 : données hydrodynamiques en fonction du débit (feuilles mortes)

Parallèlement, nous avons calculé la section mouillée théorique du canal (qui, on le rappelle, est occupée par les feuilles en présence d'un très faible tirant d'eau au dessus). Celle-ci est constante le long du canal et identique pour toutes les expérimentations. Sa valeur est de 4.10^{-2} m².

Cette section « géométrique » est très voisine des sections estimées à partir des données hydrodynamiques (Tableau D-4). La différence peut s'expliquer par l'incertitude sur la mesure du débit et du temps de transfert qui a été établi à la minute près. Ceci montre que globalement toute la partie occupée par les feuilles participe à l'écoulement. L'absence de couche limite au sein du substrat est donc confirmée, ce qui est cohérent avec les mesures d'homogénéité des concentrations vérifiée dans les feuilles auparavant (D.I.4.3).

✓*Evaluation des coefficients de dispersion*

L'estimation des coefficients de dispersion, suite à une injection pulse de bromures dans le canal rempli de feuilles mortes, a été abordée par l'équation de convection/dispersion.

$$\bar{c}(x,t)=\frac{M}{2A\sqrt{\pi Kt}}\exp\left[-\frac{(x-\bar{u}t)^2}{4Kt}\right]$$ *Équation 0-1*

où : M : masse injectée (kg)

A : surface mouillée (m²)

K : coefficient de dispersion longitudinal (m²/s)

t : temps (s)

x : abscisse (m)

$\bar{u}$: vitesse moyenne (m/s)

avec les hypothèses de validité suivantes :

- le nuage a évolué pendant un temps suffisamment long,
- la turbulence est statistiquement stationnaire dans le temps,
- le champ de vitesses est statistiquement stationnaire,
- la section en travers de l'écoulement est constante,
- le soluté est passif.

La possibilité d'appliquer l'équation générale de convection/diffusion pour un transfert dans ce milieu (écoulement à surface libre, Young *et al.*, 1993) a été vérifiée. La comparaison des concentrations mesurées en sortie de canal avec celles calculées par le modèle est présentée sur les graphiques de la Figure D-14, pour lesquels le coefficient de dispersion K a été calé manuellement.

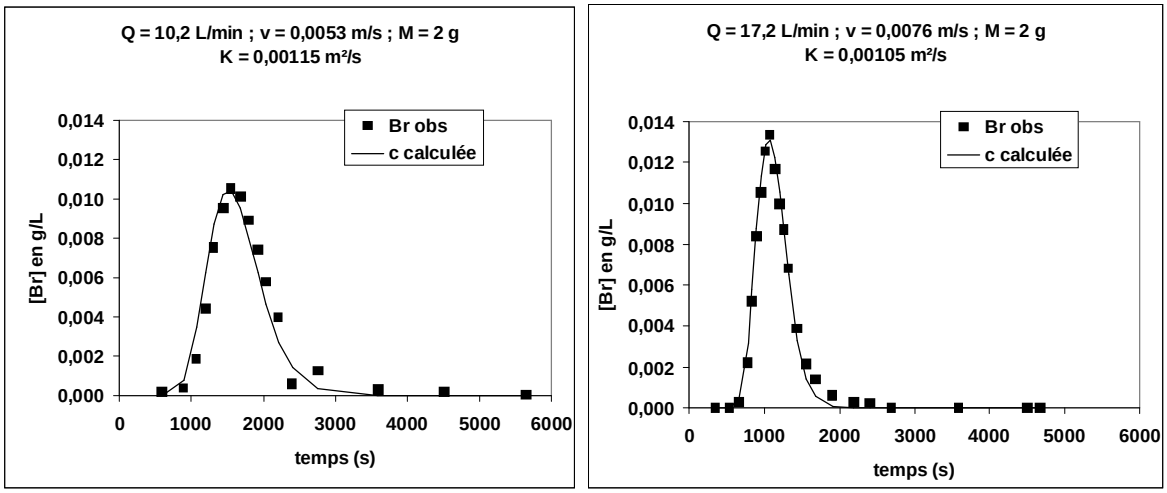


Figure D-14 : application de l'équation de convection/dispersion lors d'un écoulement dans le canal rempli de feuilles mortes et pour deux débits différents.

D'après ces résultats, nous constatons une bonne adéquation entre le modèle et l'observation. La présence de feuilles mortes dans la colonne d'eau n'induit pas un écart significatif des données observées par rapport au modèle. Ceci implique que ce substrat a peu d'effet sur l'écoulement, et n'entraîne pas une dispersion significativement différente dans les conditions testées (vitesse de transfert et distance en particulier).

D.II.2.1.4. Conclusion sur l'aspect dynamique en présence de feuilles mortes

Les injections sous forme de pulse avec les feuilles mortes, substrat très poreux, ont permis de dégager les conclusions suivantes, relatives au transfert des composés non interactifs dans le canal :

- le mode de transfert est identique en terme de durée et de dispersion, quelle que soit la quantité de traceur injectée,
- dans le canal avec substrat, nous avons vérifié que la vitesse de transfert moyenne est directement proportionnelle au débit. La présence de feuilles mortes n'induit pas une différence significative de l'écoulement (section participant à l'écoulement très proche de la section mouillée totale, peu d'effet sur la dispersion),
- la totalité des feuilles mortes déposées dans le canal est susceptible d'être en contact avec les polluants lors de l'écoulement.

D.II.2.2. Hydrodynamique avec les sédiments

Les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dans les sédiments n'ont pas pu être estimées à partir d'injections ponctuelles. Néanmoins, le temps de transfert moyen dans le canal rempli de sédiments peut être approché au moyen des expérimentations en créneau, et du décalage du pic de concentrations dans le temps, observé entre l'amont et l'aval du canal (expériences 1 et 2 du Tableau D-3). Pour un débit de l'ordre de 21 L/min, le temps de transfert moyen est alors évalué à environ 4 min, si l'on considère le décalage en début de pic. Pour l'expérience n°2 à 22 L/min, le décalage est estimé en fin de pic, après 25 min d'injection du traceur. Le temps de transfert moyen est alors d'environ 3,5 min.

Avec cette première estimation, nous pouvons calculer la section mouillée qui contribue à l'écoulement (Tableau D-5).

Exp.	Débit (L/min)	Vitesse de transfert moyenne (cm/s)	Section moyenne (m²)
1	21	3	$1{,}16.10^{-2}$
2	22	3,5	$1{,}05.10^{-2}$

Tableau D-5 : données hydrodynamiques avec les sédiments

Les sédiments sont déposés dans le canal sur une hauteur de 10 cm avec un très faible tirant d'eau (environ 0,5 cm), ce qui correspond à la même section que pour les feuilles mortes (4.10^{-2} m²). La section calculée dans le Tableau D-5, pour permettre la comparaison avec les feuilles mortes, doit être considérée comme un ordre de grandeur seulement car son estimation est liée à un certain nombre d'incertitudes sur l'évaluation de la vitesse par le décalage des courbes entrée/sortie.

Cette section prend bien évidemment en compte la hauteur d'eau qui s'écoule au dessus du substrat. Ainsi, nous vérifions bien, que dans le cas des sédiments, une faible part du substrat est en contact avec la solution qui circule dans le canal (le calcul précédent indique une hauteur d'environ 2 cm de sédiments).

En définitive, il est pas possible d'estimer la part réelle de substrat contributive au cours d'une expérimentation, car celle-ci varie dans le temps puisque la mise en contact du produit avec le sédiment se fait par diffusion relativement lente (D.I.4.3).

D.II.2.3. Bilan matière du traceur

Le taux de récupération moyen du bromure pour toutes les injections pulse avec les feuilles est de 0,92 ± 0,04 (n=6). Dans le cas des injections en créneau, le bilan matière moyen du traceur, quelle que soit sa nature ou celle du substrat utilisé, est de 0,93 ± 0,11 (n=9).

Nous pouvons considérer que le bilan matière du traceur est très correct, et donc nous appuyer sur les résultats obtenus avec ce composé pour comparer avec les produits phytosanitaires interactifs.

D.II.3. Etude de la rétention des phytosanitaires en conditions dynamiques

Dans ce paragraphe, nous nous baserons sur le bilan matière de chaque composé pour exprimer des taux de récupération et, par conséquent, de rétention au sein du substrat étudié.

D.II.3.1. Fonctionnement en système ouvert (pulse et créneau)

D.II.3.1.1. Injection ponctuelle

Une injection pulse a été réalisée sur le canal avec le traceur, les produits phytosanitaires et les feuilles mortes. Les conditions et taux de récupération des différents composés sont présentés dans le Tableau D-6.

Substrat	Débit	Composé	Bilan matière	Rétention *
Feuilles mortes	17,2 ± 0,2 L/min	Bromures	0,93	-
		DFF	0,60	35 %
		DIU	1,1	-
		IPU	0,94	-

(*) comparativement au traceur

Tableau D-6 : injection pulse de traceur et phytosanitaires

Lors de l'injection pulse, on met en évidence que seul le DFF est retenu au sein du canal, comparativement au traceur.

Comme indiqué précédemment (D.II.1.3), ce type d'injection ne permet pas d'estimer de façon précise la rétention des produits lors de leur transfert ; les quantités retenues étant très faibles du fait d'un pic de polluants fugace et d'un temps de contact très court.

D.II.3.1.2. Injection créneau

Evaluation de la rétention globale

L'ensemble des injections réalisées sous forme de créneau est présenté dans le Tableau D-7.

Exp. n°	Substrat	Débit (L/min)	Durée d'injection	Durée du rinçage	Produit	Rétention (*)
1	Sédiment	20,9 ± 0,7	105 min	-	DFF	25 %
					DIU	8 %
					IPU	8%
2	Sédiment	21,7 ± 0,4	25 min	35 min	DFF	-
					DIU	-
					IPU	-
3	Feuilles	21,1 ± 0,7	85 min	-	DFF	35 %
					DIU	2 %
					IPU	1 %
4	Feuilles	17,1 ± 0,7	60 min	90 min	DFF	21 %
					DIU	-
					IPU	8 %

(*) comparativement au traceur

Tableau D-7 : expérimentations avec injection des produits sous forme de créneau

De ces injections en circuit ouvert, on peut tirer les conclusions générales suivantes, qui confortent les résultats obtenus sur le terrain et en laboratoire :

- les capacités d'adsorption des feuilles mortes sont plus importantes que celles des sédiments surtout pour le DFF,
- l'adsorption est corrélée aux caractéristiques physico-chimiques des composés (le DFF est le produit qui se fixe le plus),
- le passage d'eau claire dans le canal suite à l'injection des polluants semble désorber une majeure partie des composés, plus particulièrement sur le sédiment. On peut rapprocher ce résultat des travaux au laboratoire (paragraphe C.II.4.).

✓*Estimation des coefficients d'adsorption Kd*

Nous avons estimé, pour les produits les plus adsorbés DFF et DIU, les coefficients d'adsorption en fin d'expérimentation, à partir de la quantité de chaque pesticide supposée retenue par le substrat pendant l'expérimentation (calculée à partir du défaut de bilan en solution).

Pour ces expérimentations en canal, les Kd ont été estimés soit à partir de la masse totale de substrat déposée dans le canal (Kd global), soit à partir de la masse de substrat correspondant à la section effective qui est en contact avec l'écoulement (Kd effectif). Rappelons que cette section a été globalement évaluée à 20 % de la masse déposée dans le canal pour les sédiments et à 100 % pour les feuilles (cf. D.II.2).

Les Kd ainsi calculés sont comparés aux valeurs obtenues au laboratoire sous agitation douce (Tableau D-8).

Exp. n°	Composé	Substrat	**Canal**		Laboratoire		
			Kd global (L/kg)	**Kd effectif (L/kg)**	Kd à l'équilibre	Kd à 10 min	Kd à 1 h
1	DFF	Sédiment	**3**	**16**	28	6	11
3		Feuilles	**109**	**109**	1136	61	290
1	DIU	Sédiment	**2**	**6**	4	2	2
3		Feuilles	**7**	**7**	207	6	20

Tableau D-8 : comparaison des Kd obtenus dans le canal avec ceux du laboratoire sous agitation douce

Les coefficients d'adsorption mesurés sur les feuilles mortes en conditions d'écoulement dans le canal sont comparables à ceux que nous avons obtenus préalablement en batch sous agitation douce pour différents temps de contact. Par ces mesures sous écoulement, nous confirmons le rôle primordial de la cinétique et du temps de contact sur l'adsorption des composés phytosanitaires lors d'un transfert dans les fossés. En outre, nous tenons à signaler ici que le rapport entre la masse de feuilles déposées et le volume de liquide présent dans le canal est identique aux conditions de laboratoire (entre 1/30 et 1/40).

En revanche, dans le cas des sédiments (rapport substrat/eau de 1), l'estimation de la valeur des Kd varie en fonction de la fraction de substrat que l'on suppose être en contact avec les polluants, et qui serait donc responsable de l'adsorption. Nous notons que les coefficients d'adsorption mesurés au laboratoire présentent des valeurs intermédiaires entre les Kd issus du canal (global et effectif). En théorie, ceci impliquerait donc, que la masse de substrat responsable de l'adsorption est supérieure à 20% sur toute la durée de l'expérimentation.
Inversement, en prenant comme référence les données d'adsorption du laboratoire (Kd à 1h), il est possible d'estimer la proportion de substrat du canal qui participerait aux phénomènes d'adsorption. D'après ces calculs, 52 % de la masse de substrat introduite dans le canal contribuerait à la rétention du DFF et 84 % pour le DIU. La différence constatée entre les deux composés paraît logique au regard de la plus grande capacité d'adsorption et de la plus faible solubilité du DFF.

Ces expérimentations réalisées avec une injection en créneau ne permettent pas de conclure de manière certaine sur les capacités de rétention des substrats étudiés en conditions d'écoulement. Nous avons toutefois démontré que les possibilités de fixation des produits phytosanitaires sont, comme pour les études en laboratoire, nettement plus élevées sur les feuilles mortes. Par la suite, nous focaliserons donc nos recherches sur ce dernier type de substrat.
Pour que l'adsorption globale puisse être quantifiable, il est nécessaire d'augmenter le temps de contact entre polluants et matrices adsorbantes. Le paragraphe suivant expose les résultats d'expérimentations en boucle, qui ont pour objectif d'accroître artificiellement le contact entre la solution de phytosanitaires et des feuilles mortes disposées dans le canal, et ainsi de se rapporcher des coefficients d'adsorption à l'équilibre.

D.II.3.2. Fonctionnement en système fermé avec les feuilles mortes

D.II.3.2.1. Evolution des concentrations dans l'eau

✓*Abattement global des concentrations dans l'eau*

On rappelle que, lors de la recirculation de la solution injectée dans le canal, des prélèvements d'eau sont effectués en sortie toutes les heures environ (protocole complet au paragraphe D.II.1.3.). Ces expérimentations ont été réalisées avec des débits d'environ 10 L/min et 17 L/min. Un exemple de courbe d'évolution de la concentration en fonction du temps est présenté Figure D-15 ; les autres graphiques peuvent être visualisés en Annexe D-3. Les niveaux de réduction des concentrations à la fin des essais sont regroupés dans le Tableau D-9. Pour faciliter la comparaison, nous avons veillé à ce que les durées de chaque expérimentation soient du même ordre de grandeur (entre 310 et 340 min) et nous avons calculé les volumes passés correspondant.

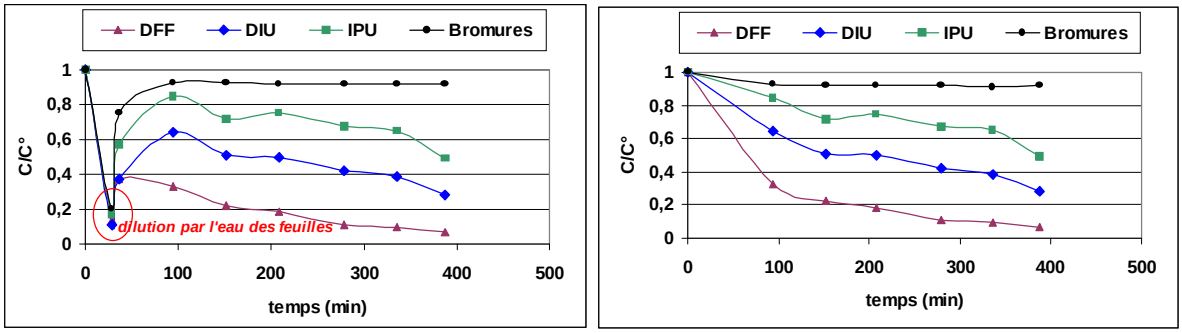


Figure D-15 : évolution des concentrations dans le canal en recirculation à 9,8 L/min (graphiques avec et sans l'effet dilution pour l'expérience n°6)

Exp. n°	Q (L/min)	Durée (min)	Volume écoulé (L)	([Br]-[Br°])/ [Br°] (%)	([DFF]-[DFF°])/ [DFF°] (%)	([DIU]-[DIU°])/ [DIU°] (%)	[IPU]-[IPU°])/ [IPU°] (%)
5	10,1	317	3145	0	- 66 %	- 71 %	- 59 %
6	9,8	336	3272	- 8 %	- 90 %	- 61 %	- 35 %
7	16,6	311	5048	- 5 %	- 91 %	- 74 %	- 37 %

Tableau D-9 : taux de diminution des concentrations dans l'eau en fin d'expérimentation

Pour tous les composés, y compris l'IPU, nous observons une diminution notable et constante des concentrations dans l'eau au cours du temps. Pour toutes les expérimentations, la hiérarchisation des comportements des 3 composés est confirmée. En effet, nous observons un abattement plus important des concentrations pour le DFF, puis pour le DIU et enfin l'IPU.

La cinétique de « disparition » est d'abord rapide pendant les deux premières heures, puis plus lente ; l'abattement pour le DFF étant toujours plus rapide que pour les autres composés. Toutefois, dans tous les cas, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint au terme de l'expérimentation.

✓*Comparaison de la cinétique de disparition des herbicides dans l'eau*

1) Pour un abattement de concentration donné

Afin de comparer la cinétique de disparition des trois composés, nous pouvons évaluer le temps et le volume d'eau écoulée nécessaires pour atteindre une concentration telle que $C=0,6xC_0$, soit une diminution de 40 % par rapport à la valeur initiale dans l'eau. Dans la mesure où l'équilibre n'est jamais atteint, nous avons choisi un taux de décroissance tel que nous puissions obtenir des données pour tous les produits, y compris pour l'IPU.

Dans le Tableau D-10, nous avons reporté la durée et le volume correspondant à cette diminution de concentration, que nous avons estimés graphiquement à partir des courbes C(t)=f(t) présentés en Annexe D-3.

Exp. n°	Débit (L/min)	DFF		DIU		IPU	
		Temps (min)	Volume (L)	Temps (min)	Volume (L)	Temps (min)	Volume (L)
5	10,1	55	550	100	1000	145	1500
6	9,8	60	450	110	1100	360	3500
7	16,6	50	1000	60	1000	> 320	4800

Tableau D-10 : estimation graphique du temps nécessaire (min) et du volume d'eau écoulé (L) pour que la concentration dans l'eau soit égale à 60 % de sa valeur initiale C_0

Pour les deux expérimentations réalisées à un débit d'environ 10 L/min (exp. n°5 et 6 du Tableau D-10), les valeurs obtenues permettent de réaffirmer la répétabilité des mesures, à l'exception de l'IPU (qui est aussi, on le rappelle, le produit le moins adsorbé).

Pour un même débit, nous confirmons bien que la cinétique de disparition du DFF est plus rapide que pour les 2 autres produits.

Dans le cas du DFF, nous observons que le temps nécessaire pour atteindre la diminution de concentration fixée est équivalent quel que soit le débit (environ 1h). Il semblerait donc que le temps de contact soit le facteur prépondérant lors des phénomènes d'adsorption sur les feuilles après 1 h de recirculation.
En revanche, pour le DIU, l'abattement de concentration de 40 % est atteint plus tôt pour le plus fort débit. Ainsi, lorsque le débit augmente, la cinétique est plus rapide, mais le volume passé reste identique dans les deux cas. On peut alors suspecter une influence du débit par le biais du volume passé ou de la distance parcourue sur l'adsorption de ce composé (la distance parcourue étant directement proportionnelle au volume passé dans le canal).
L'IPU s'adsorbant moins sur les substrats, nous avons quelques difficultés pour interpréter les résultats obtenus avec les deux débits. En effet, les deux mesures effectuées à environ 10 L/min aboutissent à des résultats contradictoires, et il nous est impossible, à ce stade, de privilégier l'une ou l'autre des expériences (même si le comportement de l'IPU sur l'expérience n°5 pourrait paraître suspect, car lié à un forte adsorption de ce composé). Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour s'affranchir de la variabilité observée entre les essais.

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats obtenus sur le canal à ceux du terrain, nous exprimons le volume passé en distance parcourue. En effet, à partir des données du Tableau D-10, nous pouvons calculer le nombre de passages dans le canal correspondant à chaque expérience (sachant que le volume d'eau dans le canal est

en moyenne de 275 ± 7 L pour les 3 expériences), et ainsi en déduire la distance de contact effective (Tableau D-11) pour atteindre la même diminution de concentration dans l'eau que celle fixée précédemment.

Exp. n°	DFF		DIU		IPU	
	Volume écoulé (L)	Distance (m)	Volume écoulé (L)	Distance (m)	Volume écoulé (L)	Distance (m)
5	550	15	1000	27	1500	40
6	450	12	1100	29	3500	93
7	1000	27	1000	27	4800	128

Tableau D-11 : estimation de la distance parcourue par chaque polluant (en m), pour atteindre une diminution de concentration dans l'eau égale à 40% de sa valeur initiale

Nous constatons tout d'abord que les distances parcourues au sein du canal sont du même ordre de grandeur que celles relevées sur le terrain.

Pour un débit de 10 L/min dans le canal, la distance de contact nécessaire pour obtenir une diminution de 40 % de la concentration initiale est d'environ 15 m pour le DFF, 30 m pour le DIU et 50 m pour l'IPU.

Le rapport des distances pour obtenir le même abattement aux deux débits différents est égal au rapport des débits dans le cas du DFF et de l'IPU, alors qu'il est égal à 1 pour le DIU.

Ces résultats confirment les hypothèses formulées précédemment.

2) Par l'analyse des évolutions au cours du temps des courbes C(t) et C(d)

Nous observons les mêmes tendances sur la Figure D-16, qui présente l'évolution des concentrations de chaque produit phytosanitaire en fonction du temps de contact et de la distance parcourue (pour comparaison avec les données de terrain du chapitre B) pour deux expérimentations à débits différents.

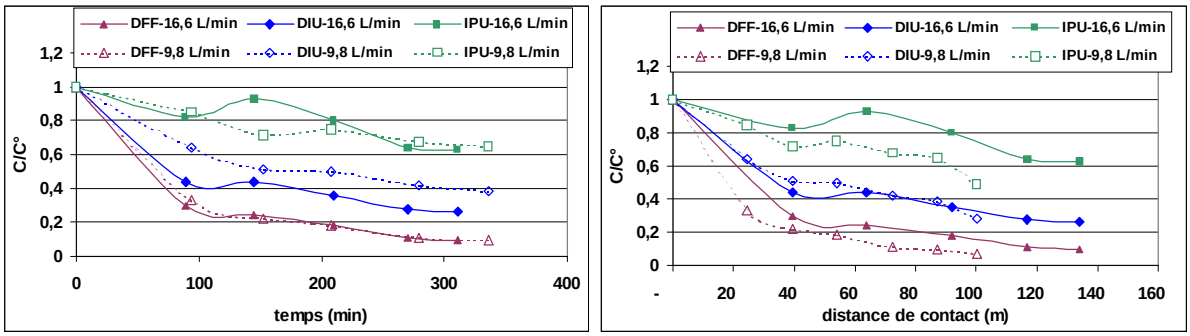


Figure D-16 : évolution des concentrations dans l'eau en fonction du temps et de la distance de contact (exp. n°6 à 9,8 L/min et n°7 à 16,6 L/min)

Nous vérifions bien que :

- pour un temps de contact donné, la diminution de concentration en DFF et en IPU est quasiment identique quel que soit le débit.
- pour une même distance (ou un même volume écoulé), l'abattement de concentration en DIU est indépendant du débit.

Toutefois, quel que soit le paramètre considéré (temps ou distance), les courbes d'évolution des concentrations sont relativement proches pour un même composé. Aussi, pour confirmer ces premières hypothèses, il faudrait :

- tester des variations de débits plus importantes pour que ce facteur devienne discriminant par rapport aux incertitudes expérimentales et analytiques,
- faire des prélèvements supplémentaires pour des temps de contact plus courts (surtout pour le DFF dont la concentration semble atteindre un palier assez rapidement).

3) Conclusion sur les cinétiques en canal

Dans tous les cas, l'équilibre n'est pas atteint en fin de recirculation. Une expérience plus longue (jusqu'à 24 h par exemple, pour se rapprocher des conditions d'équilibre au laboratoire) serait nécessaire pour vérifier si un état d'équilibre peut être obtenu dans les conditions d'écoulement du canal.

Le calcul des distances parcourues lors du transfert dans le canal en recirculation fait apparaître des valeurs du même ordre de grandeur que ce que l'on peut rencontrer dans les fossés naturels étudiés dans le chapitre B. Ainsi, dans la dernière partie de ce travail (E) nous pourrons plus facilement comparer les données obtenues en conditions d'écoulement naturelles et contrôlées sur le canal.

Comme dans le cas des fossés naturels (chapitre B), nous allons traiter des bilans matière à partir des quantités initiales et résiduelles dans l'eau pour comparer les flux transférés de chaque composé et en particulier évaluer les quantités retenues par le substrat disposé dans le canal.

D.II.3.2.2. Evaluation des taux de rétention globaux

Le bilan matière de chaque composé a été calculé pour toutes les expérimentations (Tableau D-12), à partir des défauts de masses en produits à la fin de chaque expérimentation (la distance parcourue correspondante est mentionnée dans le tableau). Pour les composés phytosanitaires, nous avons estimé la rétention spécifique sur le substrat seul, en s'affranchissant, dans le cas du DFF, de la quantité pouvant être fixée sur le reste de l'équipement (cf. mise au point D.I.3.2).

Exp. n°	Q (L/min)	Durée (min)	Distance parcourue (m)	Bilan Bromures	Rétention DFF	Rétention DIU	Rétention IPU
5	10,1	317	80	0,96	*52 %*	71 %	*59 %*
6	9,8	336	100	0,95	80 %	61 %	35 %
7	16,6	311	130	0,92	82 %	74 %	37 %

Tableau D-12 : bilan matière du traceur et taux de rétention de chaque herbicide sur les feuilles mortes en fin de recirculation

Dans la suite de ce travail, nous ne tiendrons pas compte des valeurs obtenues pour le DFF et l'IPU lors de l'expérience avec les feuilles à 10,1 L/min (exp. n°5). En effet, la figure relative à cette expérience (Annexe D-3) montre une évolution très irrégulière et peu logique des concentrations en DFF et IPU au cours du temps. La rétention calculée résultante est significativement différente des autres valeurs observées pour les expériences 6 et 7.

Les taux de rétention globaux estimés sont cohérents avec les abattements de concentrations constatés dans le paragraphe précédent. Nous observons en outre que :

- pour le DFF et l'IPU, aucune variation significative de la rétention globale en fin d'expérience n'est observée en présence d'une augmentation conjointe du débit et la distance de contact,
- la rétention globale du DIU est plus grande (environ 13%) pour un débit plus élevé et une distance de contact plus importante.

Grâce à ces quelques expérimentations en conditions contrôlées, nous avons aussi pu vérifier que la rétention globale des produits est corrélée à leurs caractéristiques physico-chimiques. Pour chaque expérimentation, le DFF est le produit le plus retenu sur les feuilles, et l'IPU celui qui l'est le moins.

Nous allons tenter d'expliquer et de relier l'évolution de la rétention observée sur les feuilles mortes en conditions de recirculation à des paramètres hydrodynamiques simples.

D.II.3.2.3. Evolution de la rétention au cours des expérimentations

Les taux de rétention de chaque composé ont pu être estimés au cours du temps à partir de chaque prélèvement d'eau effectué en sortie de canal. L'évolution pour chaque produit est reportée sur les graphiques suivants, en fonction du temps et de la distance de contact parcourue pour des expériences à débits différents.

✓*Evolution de la rétention totale*

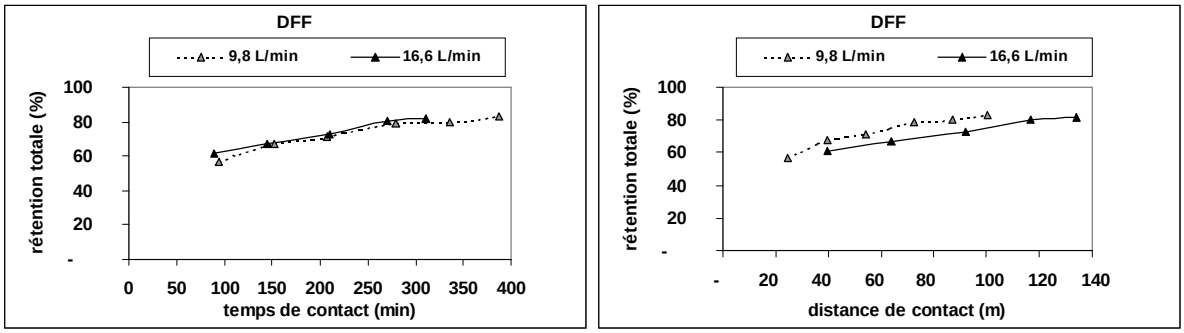


Figure D-17 : évolution de la rétention du DFF en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue

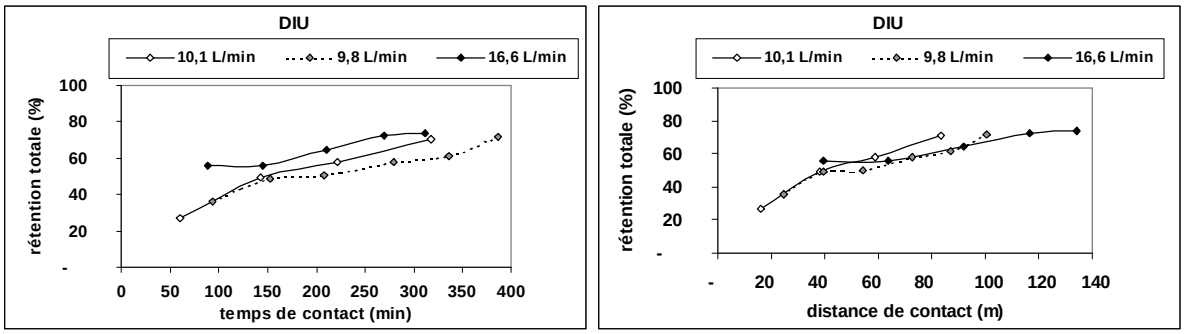


Figure D-18 : évolution de la rétention du DIU en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue

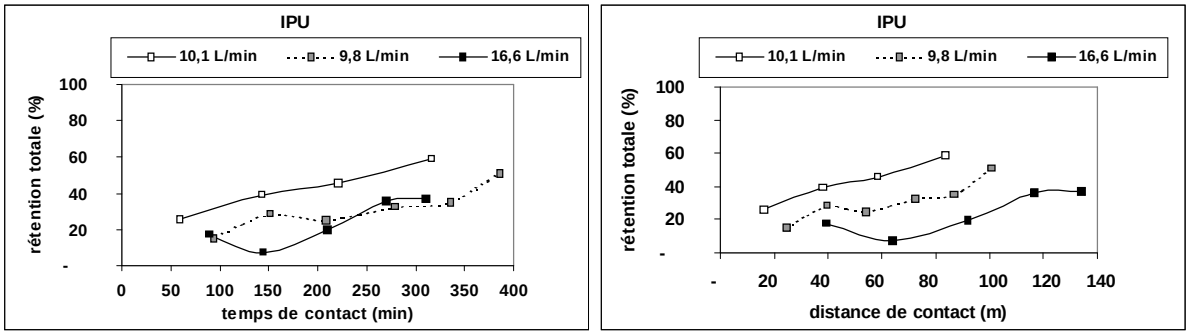


Figure D-19 : évolution de la rétention de l'IPU en fonction du temps de contact ou de la distance parcourue

En résumé, la rétention de chaque composé varie au cours de chaque expérimentation et peut être liée soit :

- au temps de contact entre soluté et substrat (cas du DFF et de l'IPU),
- au volume d'eau passé dans le canal, caractérisé dans les graphiques précédents par la distance de contact correspondante (cas du DIU)
- au débit dans le canal (cas du DIU).

Au cours de chaque expérimentation (intervalle de temps d'observation entre 1 h et 5 h après le début de la recirculation), la rétention du DFF varie globalement de 55 à 80 %, celle du DIU de 30 à 75 % (55 à 75 pour le plus fort débit) et celle de l'IPU de 20 à 50 %. L'écart étant relativement faible (de l'ordre de 15 à 20 %) pour le DFF et le DIU à un débit élevé, on peut supposer que, pour ces produits et ces débits, on est plus proche de l'équilibre au moment des mesures que pour l'IPU.

Ces hypothèses sont cohérentes avec l'évolution de la rétention unitaire présentée en Annexe D-4.

D.II.3.2.4. Estimation des coefficients d'adsorption en fin d'expérimentation

De la même manière que pour les injections créneau, nous avons estimé un coefficient d'adsorption Kd pour chaque composé en fin d'expérimentation (Tableau D-13). Les pourcentages adsorbés correspondants sont repris pour mémoire.

Exp. n°	Q (L/min)	Temps de contact (h)	% DFF adsorbé	**Kd DFF (L/kg)**	% DIU adsorbé	**Kd DIU (L/kg)**	% IPU adsorbé	**Kd IPU (L/kg)**
5	10,1	5,3	52	**18**	71	**27**	59	**16**
6	9,8	6,5	80	**94**	61	**18**	35	**6**
7	16,6	6,3	82	**107**	74	**35**	37	**7**

Tableau D-13 : coefficients d'adsorption estimés en conditions dynamiques de recirculation

Comme dans le cas des injections en créneau, le rapport substrat/eau dans le canal est compris entre 1/30 et 1/40 pour toutes les expérimentations, ce qui correspond approximativement au rapport utilisé lors des expériences en batch au laboratoire avec les feuilles mortes.

Les mesures de coefficients d'adsorption confirment le comportement anormal des produits lors de l'expérimentation à 10,1 L/min. En effet, pour cette expérience, la valeur du Kd du DFF est très faible et celle de l'IPU forte comparativement aux données acquises lors des autres expérimentations.

Les valeurs des coefficients d'adsorption estimées après 5 à 7 h de recirculation sont, pour tous les composés, du même ordre de grandeur que celles obtenues au laboratoire sous agitation lente pour seulement 1 h de contact (Figure D-20). En revanche, les Kd mesurés en conditions d'écoulement sont nettement plus faibles que ceux du laboratoire pour des temps de contact équivalents (environ 5h), ce qui indique que la cinétique d'adsorption est plus lente dans le canal.

Par ailleurs, on note une réelle influence du débit sur l'adsorption du DIU ; l'adsorption finale (après environ 5 h de recirculation) étant plus élevée lorsque le débit augmente.

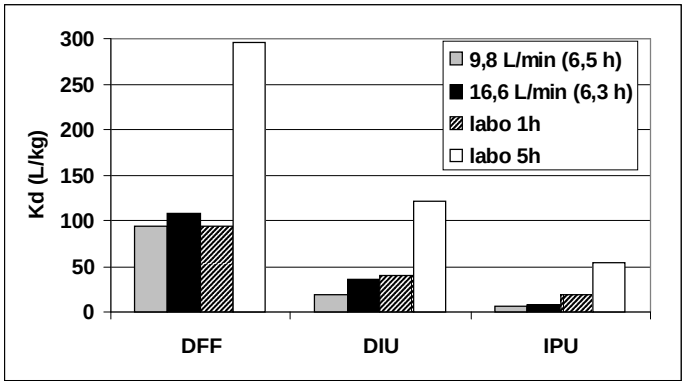


Figure D-20 : comparaison des Kd obtenus sur le canal en fin de recirculation et au laboratoire pour des temps de contact équivalents (5 à 6 h)

D.II.3.2.5. Comparaison des cinétiques avec celles obtenues en batch au laboratoire

Dans ce dernier paragraphe, nous avons souhaité comparer les cinétiques de disparition des concentrations dans l'eau obtenues sur le canal en recirculation avec celles qui ont été acquises au laboratoire sur les feuilles mortes sous différents modes d'agitation (C.II.2) (Figure D-21).

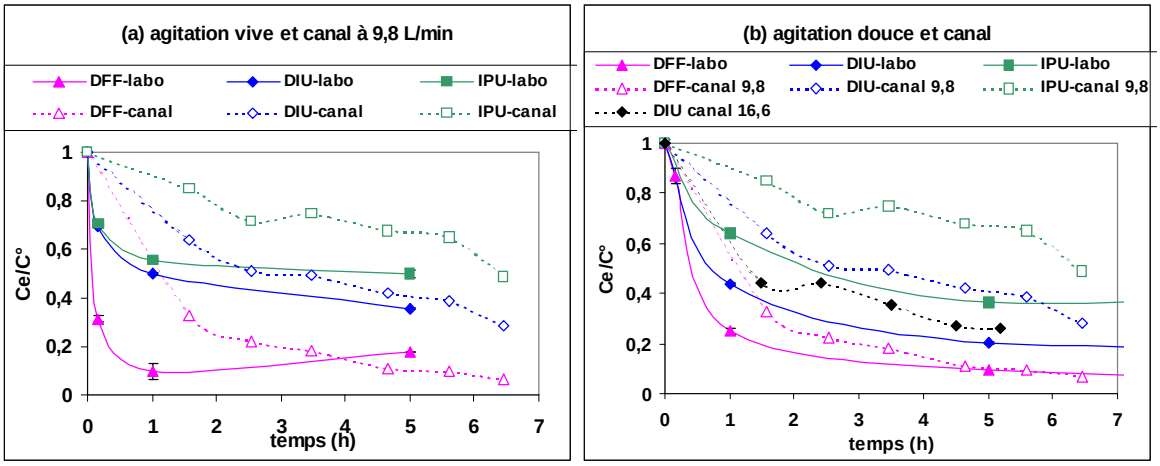


Figure D-21 : comparaison des cinétiques de disparition de la concentration dans l'eau du canal en recirculation (débit de 9,8 L/min) et au laboratoire (a) sous agitation vive et (b) sous agitation douce.

Sur le graphique (a), nous observons de grandes différences en terme de cinétique entre les mesures du canal et du laboratoire sous agitation vive ; la vitesse de disparition des produits dans l'eau étant nettement plus rapide avec une forte agitation. Rappelons que ce mode d'agitation est celui régulièrement utilisé par les laboratoires

pour l'obtention de cinétiques d'adsorption (OCDE, 2000). Les résultats ainsi obtenus ne reflètent donc pas nécessairement le comportement et le devenir des composés dans le milieu naturel soumis à un écoulement, mais permettent néanmoins de comparer l'adsorption à l'équilibre de divers composés sur un même substrat.

Sur le graphique (b) nous avons représenté l'évolution des concentrations dans l'eau du canal à 9,8 L/min et à 16,6 L/min pour le DIU seulement. Nous avions en effet remarqué précédemment (Figure D-16) que les courbes relatives au DFF et à l'IPU étaient superposées quel que soit le débit du canal.
Il ressort de ce graphique que l'abattement de concentration évalué grâce au mode d'agitation douce mis en oeuvre dans le cadre de cette thèse (C.I.4.2.2.) paraît plus approprié pour approcher la cinétique de disparition des composés phytosanitaires dans l'eau lors d'écoulements dans un fossé, même si l'agitation semble encore jouer un rôle important dans le cas des composés peu adsorbé comme l'IPU. La courbe obtenue pour le DIU avec un plus fort débit dans le canal se rapproche nettement des résultats de laboratoire. Par ailleurs, nous notons que pour tous les produits et dans les conditions de débits testés, l'état d'équilibre semble plus long à atteindre dans le canal.

Ces résultats justifient pleinement l'utilisation du dispositif d'agitation utilisé lors des expériences en laboratoire (chapitre C), puisque notre objectif était de se rapprocher de conditions réelles de contact entre soluté et substrat lors d'un écoulement dans un fossé, pour *in fine* estimer la rétention possible dans ce milieu.

D.III – Bilan et conclusions de la partie D

A travers ce chapitre, nous nous sommes efforcés de décrire le dispositif expérimental réalisé dans le cadre de ce travail, qui permet de recréer des conditions contrôlées de transfert de produits au sein d'un fossé artificiel.

Nous avons répondu au cahier des charges que nous nous étions fixé :

- en assurant un débit d'entrée modulable et néanmoins stable pendant la durée des expérimentations,
- en permettant divers types d'injections : du pulse à la recirculation en continu,
- en garantissant l'homogénéité des concentrations des solutions injectées dans le canal et leur forme dissoute majoritaire,
- en vérifiant le bilan matière des traceurs (toujours compris entre 0,9 et 1,1, quelles que soient les conditions d'injection, de débit ou de substrat),
- en observant une bonne reproductibilité et une cohérence des mesures hydrodynamiques et de rétention avec le canal expérimental.

Des essais réalisés avec un traceur de l'eau (les ions bromures) ont permis de dégager les points suivants concernant plus particulièrement les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dans le canal :

- même en présence de substrat, la vitesse de transfert dans le canal varie proportionnellement au débit d'entrée,
- la présence de feuilles mortes modifie guère l'écoulement (dispersion du pic de polluants) et le temps de transfert,
- le transfert du traceur n'est pas modifié quelle que soit la quantité injectée.

Lors de l'injection de produits phytosanitaires sous forme de créneau et en circuit fermé, nous avons pu noter :

- une rétention des produits corrélée à leurs caractéristiques physico-chimiques,
- une fixation globale plus importante sur les feuilles mortes que sur les sédiments, et une possibilité de désorption notable avec ces derniers (cf. Tableau B-7),
- que la totalité des feuilles et une partie seulement des sédiments (20 % dans les conditions testées) semblent être en contact avec la solution de produits lors de l'écoulement dans le canal, et donc pouvent être impliquées dans la rétention observée,
- une cinétique d'adsorption plus rapide pour le DFF que pour les autres composés, et influencée par le débit dans le cas du DIU
- des taux de rétention (estimé en recirculation sur les feuilles mortes, entre 1 h et 5 h de contact) qui :

a. pour le DFF, sont liés au temps de contact,

b. pour le DIU, sont fonction du volume écoulé dans le canal,

c. pour l'IPU, ne peuvent pas être facilement corrélés à des caractéristiques hydrodynamiques (trop forte variabilité des mesures liée à une faible rétention et à une cinétique d'adsorption très lente).

- des coefficients d'adsorption sur les feuilles en accord avec les valeurs mesurées au laboratoire sous agitation douce,
- une cinétique de disparition des composés dans l'eau qui s'approche de conditions de laboratoire sous agitation douce ; la cinétique dans ce dernier cas étant toutefois encore plus rapide pour une durée inférieure à 5 heures de contact.

CHAPITRE E

SOMMAIRE DU CHAPITRE E – Synthèse des travaux et discussion

E.I – Fossés agricoles : fonction de transfert des produits phytosanitaires 209

E.I.1. Intérêts et limites du canal expérimental 210

E.I.2. Etude des temps de transfert dans un fossé 211

E.II. Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés 211

E.II.1. Etude cinétique de l'adsorption 212

E.II.2. Capacité d'adsorption des substrats présents dans les fossés 212

E.II.2.1. Intérêt et limites des coefficients d'adsorption normalisés obtenus au laboratoire 213

E.II.2.2. Comparaison de la rétention observée sur le terrain et en canal 214

E.II.2.3. Caractérisation globale de la rétention 215

E.III. Conclusion du chapitre E 223

L'objet de ce dernier chapitre est de synthétiser les résultats acquis aux trois échelles d'études présentées dans ce rapport, et d'évaluer l'apport de chacune dans la compréhension de la dissipation des produits phytosanitaires dans les fossés :

- les expérimentations réalisées *in situ*, consistant en l'injection d'un traceur ionique et de trois produits phytosanitaires (Diflufénicanil, Diuron et Isoproturon) dans des fossés naturels, afin d'évaluer la dissipation des composés dans ce milieu ; les concentrations utilisées étant compatibles avec d'une part les niveaux de contamination que l'on peut relever dans ce milieu, et d'autre part les limites de quantification analytiques,
- les études de caractérisation de substrats de référence et d'adsorption menées en conditions standardisées au laboratoire,
- la mise en œuvre d'un pilote expérimental pour estimer la rétention des trois herbicides étudiés, sous diverses conditions d'écoulements contrôlées.

Les conclusions de la partie B consacrée aux expériences de terrain ont montré l'importance du temps et de la surface de contact dans la fixation des produits phytosanitaires. Dans un premier temps, nous reprendrons les données hydrodynamiques du terrain et du canal, qui caractérisent le transfert dans les fossés. La deuxième partie de ce chapitre traitera plus particulièrement de l'aspect physico-chimique de la rétention, abordé aux 3 trois niveaux d'étude.

E.I – Fossés agricoles : fonction de transfert des produits phytosanitaires

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre A (A.IV), les fossés d'assainissement agricole ont pour fonction principale l'évacuation des eaux provenant des parcelles sous forme de ruissellement ou de drainage, qui sont plus ou moins contaminées en produits phytosanitaires.
Les expérimentations réalisées au champ et en canal expérimental ont permis d'aborder la notion de transfert des composés véhiculés par l'eau, dans ce milieu interface entre la zone d'épandage et le cours d'eau.

E.I.1. Intérêts et limites du canal expérimental

Dans le Tableau E-1, sont regroupées les gammes de caractéristiques physiques et hydrodynamiques des expérimentations sur le terrain (chapitre B, à l'exception du fossé FROUST qui présentait des zones d'eaux mortes) et testées sur le canal expérimental (chapitre D).

Paramètre	Fossés naturels (site de La Jaillière)	Canal expérimental
Section mouillée moyenne (m²)	0,02 à 0,3	0,04
Hauteur d'eau au dessus du substrat (cm)	4 à 25	0,5 à 1
Pente (%)	1 à 4	< 1
Distance de contact (m)	50 à 200	8 (et jusqu'à 130 m en recirculation)
Débit (L/s)	1 à 44	0,08 à 0,33
Temps de transfert (min)	6 à 50	10 à 30 (et jusqu'à 300 min en recirculation)
Vitesse de transfert (m/min)	1 à 17	0,3 à 1

Tableau E-1 : données physiques ou hydrodynamiques des fossés sur le terrain et du canal expérimental

On rappelle que l'objectif principal du canal était de permettre l'étude de la rétention des composés phytosanitaires lors d'un écoulement contrôlé se rapprochant de conditions observées en milieu naturel.
La conception de cet outil étant sujette à des contraintes techniques, nous avons dû restreindre les dimensions du canal et le débit, tout en assurant un écoulement de nature identique à ce que l'on peut rencontrer sur le terrain. A ce niveau, les ordres de grandeur des variables liées au transfert présentées dans le tableau précédent, et l'application possible des lois d'écoulement (équation de convection/dispersion appliquée dans le chapitre D) ont permis de vérifier le bon fonctionnement du pilote par rapport au terrain et à la théorie.
Néanmoins, on souligne ici que lors des expérimentations en canal nous nous sommes volontairement placés dans des conditions optimales pour observer la rétention des produits phytosanitaires, avec une hauteur d'eau réduite par rapport au substrat et des débits faibles, pour (i) limiter la part directement transportée dans la lame d'eau (ayant un contact limité avec le substrat), (ii) travailler à faible vitesse et augmenter le temps de contact. Des conditions plus proches de la réalité pourraient être testées ensuite au moyen du canal, pour apprécier par exemple l'influence de la hauteur d'eau sur les flux transférés. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la composante de rétention qu'il semble important de mieux cerner avant d'aller plus loin.

E.I.2. Etude des temps de transfert dans un fossé

D'un point de vue hydrodynamique, l'étude du comportement du traceur et des produits phytosanitaires lors d'un écoulement dans un fossé naturel ou artificiel a permis de dégager les hypothèses suivantes, concernant les temps de transfert au sein des fossés :

- ils sont courts (quelques heures au maximum dans les fossés naturels étudiés), sont influencés par le type d'écoulement, mais ont cependant pu être reliés à des caractéristiques simples telles que le débit ou la section mouillée (B.II.2), et
- ils sont identiques pour tous les composés : aucun retard par rapport au traceur n'est observé pour les produits phytosanitaires réactifs (Tableau B-17), même dans le cas d'une densité élevée de substrat et d'une lame d'eau sus-jacente faible (cas du canal). Ceci laisse supposer que le transfert des produits dans les fossés se caractérise par un écoulement dans la lame d'eau, avec un niveau d'interaction faible. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre D avec (i) pour les feuilles, une porosité très importante (90 %) et une circulation de l'eau facilitée, et (ii) pour les sédiments, une circulation très rapide en surface liée à une faible pénétration au sein du substrat (environ 20 % en moyenne). Il faut toutefois bien noter ici qu'un facteur de retard non décelable à l'échelle d'un temps de transfert, ne signifie pas forcément une rétention nulle des composés dans les fossés, comme cela a pu être démontré dans les parties expérimentales. D'après ces résultats, nous pouvons alors présumer que si une part des produits interagit avec les substrats, la désorption est soit inexistante, soit très faible ou très lente [dans le cas contraire, et d'après la théorie, nous observerions un dédoublement du pic et/ou un retard conséquent des produits réactifs comparativement au traceur (Schweich et Sardin (1986) cité par Novy-Quadri, 1993 ; Pallud, 2000)]. Ces conclusions sont conformes aux données de laboratoire sur l'estimation de la désorption (C.II.4).
- néanmoins, les temps de transferts peuvent jouer un rôle important dans la rétention des produits phytosanitaires (voir paragraphe suivant).

E.II. Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés

La caractérisation physico-chimique de la rétention a été abordée aux différentes échelles d'étude (terrain, canal et laboratoire), et les résultats présentés dans les trois chapitres expérimentaux sont complémentaires.

E.II.1. Etude cinétique de l'adsorption

Dans les fossés étudiés, les temps de transfert étant en général inférieurs à 1 h, il nous a semblé indispensable de considérer les cinétiques d'adsorption qui, abordées selon 3 méthodes exposées en partie C (batch agitation vive et douce) et en partie D (au sein du canal en recirculation), permettent de dégager les conclusions suivantes :

- on vérifie grâce au canal que l'équilibre n'est pas atteint même après 5h de contact ;
- le niveau de contact différent généré par des modes d'agitation variés en batch conduit à des cinétiques distinctes (Figure D-21). Les cinétiques étant bien plus rapides sous agitation vive, on peut supposer que dans ces conditions, les échanges entre solutés et substrats sont facilités (diminution de la couche limite) ;
- le mode d'agitation douce permet néanmoins de se rapprocher des cinétiques observées lors d'un écoulement en canal.

Le travail présenté dans ce mémoire a en outre mis l'accent sur le rôle prépondérant de la cinétique lors de l'adsorption des produits phytosanitaires de nature différente. Ainsi, nous avons pu vérifier, au laboratoire comme sur le canal, que l'adsorption du DFF est très rapide et indépendante des conditions d'écoulement. En revanche, l'équilibre d'adsorption des deux autres herbicides étudiés (DIU et IPU) est beaucoup plus long à atteindre. Ainsi, lors d'un transfert dans les fossés, l'augmentation du temps de contact, par exemple en ralentissant l'écoulement, pourrait favoriser l'adsorption de ces derniers composés.

E.II.2. Capacité d'adsorption des substrats présents dans les fossés

Lors des expérimentations de terrain, nous avons constaté une forte hétérogénéité des surfaces d'échanges entre soluté et substrat, liée à la nature des matériaux et au niveau d'encombrement des fossés. On peut alors s'interroger sur le sens des coefficients d'adsorption déterminés au laboratoire sur des substrats bien définis, et sur l'extrapolation éventuelle de ces résultats au terrain.

Les capacités de rétention des produits phytosanitaires étudiés sur les substrats présents dans les fossés ont été estimés par le biais de divers paramètres (Tableau E-2). Les pourcentages de rétention ont été évalués à partir des défauts de masses entre quantités initiales injectées et récupérées au cours du temps ou en fin d'expérimentation. Les coefficients d'adsorption, quant à eux, prennent aussi en compte le volume d'eau et la masse de substrat présents dans le système, c'est pourquoi ils ne peuvent pas être mesurés sur le terrain.

Paramètre	Fossé naturel	Laboratoire	Canal
% de rétention globale	X	X	X
% de rétention au cours du temps		X	X
Coefficient d'adsorption à l'équilibre		X	
Coefficient d'adsorption au cours du temps		X	X

Tableau E-2 : paramètres de caractérisation de la rétention aux trois échelles d'étude

E.II.2.1. Intérêt et limites des coefficients d'adsorption normalisés obtenus au laboratoire

Comme pour les cinétiques (Figure D-21), nous avons noté une forte disparité entre les coefficients d'adsorption obtenus en conditions d'écoulement dans le canal et les données du laboratoire qui sont, rappelons-le, classiquement considérées comme des références. Cependant, nous avons remarqué que le mode d'agitation douce permet de s'approcher des conditions d'écoulement dans le canal, même si les valeurs acquises dans ce cas sont encore entre 2 et 7 fois supérieures à celles obtenues lors des expérimentations sur le canal. A titre d'exemple, nous avons constaté que les expériences réalisées sur le canal permettent d'aboutir en 5 heures de recirculation à une rétention équivalente à une heure de contact seulement en batch (Figure D-20). Au laboratoire, l'agitation est assurée par un agitateur orbital qui secoue le système eau/substrat dans les 3 dimensions, tandis que l'écoulement dans le canal impose un sens de circulation de l'amont vers l'aval, crée de ce fait des chemins préférentiels de l'eau et engendre une surface de contact nettement plus faible.

Dans les fossés, les temps de transfert sont en général courts. Aussi, pour s'approcher d'un temps de contact réaliste, nous avons repris sur la Figure E-1 les données d'adsorption (Kd) acquises au laboratoire et sur le canal pour des durées de contact d'environ 1 h.

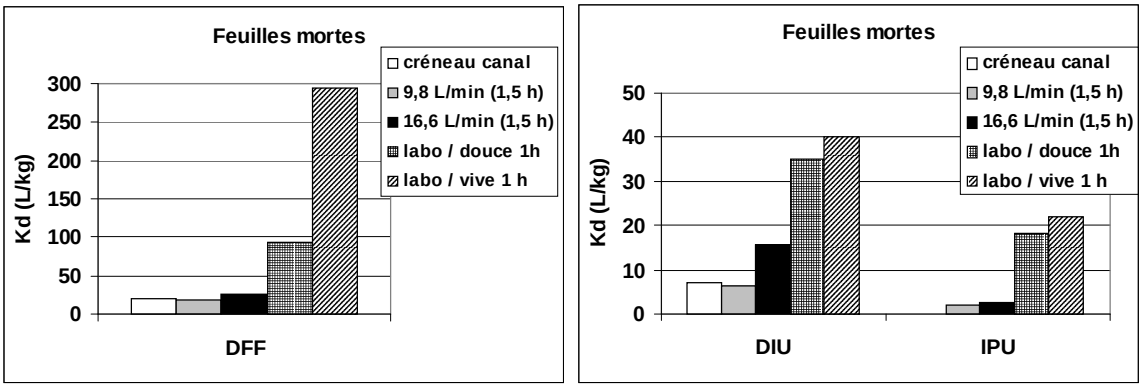


Figure E-1 : comparaison des coefficients d'adsorption (Kd) sur les feuilles mortes lors d'un écoulement dans le canal (injection créneau, ou en recirculation pendant 1h30) ou obtenus au laboratoire (1h) sous différentes agitations

Les constatations suivantes peuvent être faites pour ce temps de contact relativement faible :

- les différences observées entre les deux modes d'agitation au laboratoire sont plus importantes dans le cas du DFF, ce qui montre que la cinétique de ce produit est plus influencée par le mode d'agitation que les autres produits. On rappelle que pour ce temps de contact, on se situe dans la partie la plus pentue de la cinétique pour le DFF,
- lors d'un écoulement dans le canal, la vitesse de transfert influence significativement l'adsorption du DIU seulement ; celle-ci étant plus importante pour un débit plus élevé (cf. Figure D-18),
- le « Kd agitation douce » est en général plus proche du « Kd canal » que celui obtenu sous agitation vive (surtout pour le DFF),
- les taux de rétention obtenus au laboratoire sont plus élevés que lors d'un écoulement dans le canal (pour un ratio solide/volume d'eau équivalent), car la cinétique de fixation est plus rapide. Ainsi, les données du laboratoire risquent de surestimer le niveau d'adsorption auquel on peut s'attendre sur le terrain.

On voit bien, d'après toutes ces observations, que l'exploitation des données obtenues au laboratoire (en terme de cinétique et de capacité d'adsorption des produits phytosanitaires) n'est pas simple, et peut même aboutir à des ordres de grandeur non comparables à ce qui peut effectivement se produire lors d'un transfert dans le milieu naturel.

Les outils développés au laboratoire permettent néanmoins une première approche pour classer les composés entre eux, et hiérarchiser leur comportement vis-à-vis de substrats divers bien ciblés. Toutefois, la transposition des résultats du laboratoire au canal et *a fortiori* au terrain, en terme de taux de rétention prévisible, devient limitée et requiert, pour chaque situation, une étude particulière pour tenter d'approcher les conditions réelles de contact et de transfert, via un système d'agitation approprié et des niveaux de concentrations adaptés par exemple.

E.II.2.2. Comparaison de la rétention observée sur le terrain et en canal

A chaque niveau d'étude, les pourcentages de produits adsorbés ont été estimés comparativement au traceur et de manière globale au cours (cas du canal seulement) ou à la fin de chaque expérimentation. L'exemple du DFF est donné dans le Tableau E-3.

Taux de rétention du DFF	Terrain – injection créneau	Canal - injection créneau	Canal - recirculation
Distance de contact (m)	25 à 100	8	jusqu'à 130
Temps de contact (min)	6-130	3,5-4,5	90-400
Taux global (%)	0-40	0-35	60-80
Taux unitaire (%/m)	0 à 1	0-4,5	0,6-2,3

Tableau E-3 : gamme de taux de rétention du DFF (en % de la quantité injectée) estimés sur le terrain et sur le canal dans diverses conditions

Les rétentions globales sont difficilement comparables entre terrain et canal dans la mesure où :

- les surfaces de contact et la nature des substrats sont bien différentes,
- les débits et les vitesses de transfert sont plus élevés sur le terrain (mais les temps de contact sont néanmoins équivalents),
- les quantités de produits injectées ne sont pas du même ordre de grandeur (contrairement aux niveaux de concentrations aux points de prélèvements),
- les hauteurs d'eau au dessus du substrat varient de quelques cm à quelques dizaines de cm sur le terrain, contre 1 cm maximum dans le canal.

La rétention unitaire (exprimée en %/m) permet une première approche des capacités de rétention d'une portion linéaire de fossé. Toutefois, cette notion ne tient pas compte de la part de substrat ni d'écoulement réellement en contact avec le polluant. Il faudrait pour cela avoir une estimation de la masse de matériau par unité de surface dans les fossés naturels et du niveau de pénétration du polluant au sein du substrat, comme nous avons pu le faire sur le canal expérimental (soit environ 20 % pour le sédiment et 100 % pour les feuilles mortes). Ces considérations reviennent aussi à mettre en avant les problèmes d'hétérogénéité du substrat rencontrés *in situ*.

Ainsi, dans le paragraphe E.II.2.3., nous développerons la mise en oeuvre d'un indicateur basé sur des investigations de terrain et des études de laboratoire, qui permette d'approcher l'estimation de la rétention globale des produits phytosanitaires pour des conditions très hétérogènes de substrats.

E.II.2.3. Caractérisation globale de la rétention

Pour les fossés naturels étudiés, compte tenu de la diversité des substrats rencontrés et de la variabilité de l'adsorption des composés phytosanitaires sur ces matériaux (cf. § C.II.3.4, Crum *et al.*, 1999), il est bien difficile d'établir le rôle que joue précisément la nature de chaque substrat dans la rétention des produits étudiés.

Dans ce travail, nous avons adopté une approche élémentaire qui consiste à classer les matériaux en trois grandes catégories : sédiments (S), végétaux verts (VV) et végétaux morts (VM). C'est à partir de cette classification que nous avons tenté de développer un indicateur (noté I_R, par la suite) pour caractériser de manière globale la rétention observée dans les fossés naturels étudiés (Chapitre B).

L'indicateur présenté ici doit permettre, dans un objectif très global de typologie, d'approcher les capacités maximales de rétention théorique d'une portion de fossé. Par son intermédiaire, il sera aussi possible de comparer des tronçons de fossés du point de vue de leurs capacités de rétention respectives, bien que la construction ne tienne pas compte de considérations hydrodynamiques.

E.II.2.3.1. Construction de l'indicateur de rétention globale I_R

Le développement de cet indicateur est basé :

- sur des observations de terrain, pour estimer la proportion relative de chacune des grandes classes de substrats rappelées précédemment,
- et sur des résultats de laboratoire, afin d'évaluer les capacités d'adsorption spécifiques de ces mêmes matériaux.

Une hypothèse forte qui soutient la mise en œuvre de l'indicateur repose sur le fait que la capacité d'adsorption globale estimée sur une portion de fossé est liée à la rétention sur chaque substrat. Elle peut être assimilée à la somme des adsorptions mesurées sur chaque matériau indépendamment, et ainsi être approchée par I_R.

L'indicateur proposé est alors de la forme :

$$I_R = a.S + b.VV + c.VM \qquad \text{Équation E-1}$$

où :

- S, VV et VM représentent respectivement la part relative (en surface) de chaque catégorie de substrats fréquemment rencontrés dans les fossés agricoles étudiés,
- a, b et c sont des coefficients déterminés à partir des données d'adsorption au laboratoire.

✓*Proportion de chaque grande classe de substrats (S, VV, VM)*

Lors des investigations de terrain, nous avons relevé, pour chaque portion de fossé étudiée, la part relative en surface des trois catégories de substrats (Tableau E-4).

Fossé	CHARME		CORAUX 99		CORAUX 02		ERINE		FROUST		
Portion (m)	0-50	50-100	0-50	50-100	0-100	100-200	0-25	25-50	0-100	100-200	200-300
S	0,7	0,6	0,5	0,4	0,25	0,1	0	0	0,1	0,2	0,1
VV	0,3	0,3	0,25	0,3	0,5	0,5	1	0,5	0,7	0,6	0,2
VM	0	0,1	0,25	0,3	0,25	0,4	0	0,5	0,2	0,2	0,7

Tableau E-4 : proportion relative des 3 catégories de substrats (S : sédiments ; VV : végétaux vivants ; VM : végétaux morts) dans les fossés naturels étudiés en partie B

✓*Détermination des coefficients a, b, c*

Dans l'objectif de développer un indicateur général représentatif du pouvoir adsorbant de portions de fossés bien différentes, nous avons, dans la suite, intégré les données issues d'une expérimentation de terrain, réalisée antérieurement à ce travail sur un fossé dont le fond était fortement encombré de végétaux morts (Charnay, 1998), et pour lequel nous avions relevé une adsorption importante du DFF.

1 – Données générales

Dans un premier temps, nous avons tenté de mettre en relation la rétention du DFF (en %/m) relevée lors des simulations de terrain (Tableau B-22) avec la part relative de chaque type de substrat (Figure E-2).

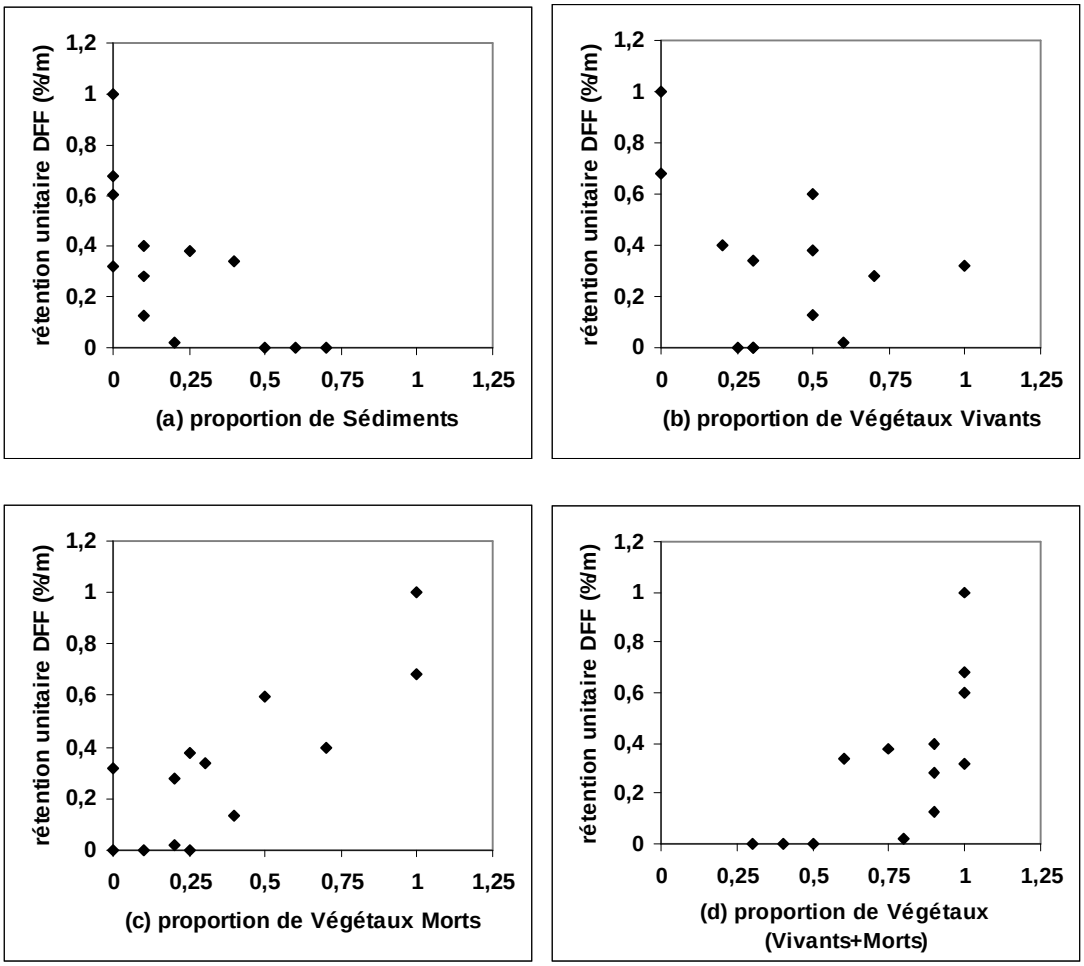


Figure E-2 : relation entre la rétention unitaire du DFF et la proportion de chaque substrat

Nous confirmons bien que la rétention du DFF observée dans les fossés naturels ne s'explique pas par la présence de sédiments. Sur le graphique (b), nous n'observons pas de corrélation nette avec le pourcentage de végétaux vivants, même si le point avec une rétention unitaire de 0,3 %, qui correspond à des taux de végétaux morts et de sédiments nuls, ne peut *a priori* s'expliquer que par la présence de végétaux vivants. En revanche, nous constatons une rétention plus élevée lorsque le taux de végétaux morts augmente. Inversement, les portions de fossés pour lesquelles nous avons relevé une rétention du DFF quasiment nulle ont un taux de végétaux morts inférieur à 10 %. Le dernier graphique, qui relie la rétention du DFF avec la proportion totale de végétation (vivante et morte), confirme cette tendance mais ne permet pas de l'améliorer.

En outre, dans la mesure où, dans le milieu naturel, il existe des fossés avec seulement une catégorie de substrat, et même si la rétention semble beaucoup plus liée à la présence de végétaux morts, nous ne pouvons pas nous permettre de construire un indicateur général de rétention basé uniquement sur ces derniers.

Compte tenu du faible nombre de données expérimentales, nous ne pouvons pas appliquer des méthodes statistiques descriptives telles que l'Analyses en Composantes Principales pour conforter ces résultats.

2 – Adsorption sur les différents substrats

Les coefficients a, b et c de l'Equation E-1 sont à relier aux capacités d'adsorption des substrats correspondants. Dans le chapitre C, nous avons déterminé les coefficients d'adsorption de chaque composé phytosanitaire étudié sur les sédiments et les végétaux morts. En revanche, l'adsorption de ces produits sur les végétaux verts n'a pas été abordée dans notre travail. Nous nous sommes donc appuyés sur les travaux de Crum *et al.* (1999) qui, à partir de l'étude d'adsorption de 9 produits phytosanitaires sur 3 types de macrophytes, ont proposé des équations générales permettant d'avoir une première estimation de l'adsorption :

log Kd = 3,20 - 0,65 log S (avec S en mg/L, solubilité du composé dans l'eau)

(ou) log Kd = 1,27 log Kow – 2,82 (avec Kow, coefficient d'adsorption octanol/eau)

En appliquant ces 2 formules, les coefficients d'adsorption des trois produits phytosanitaires étudiés sur les végétaux verts sont estimés à :

Composé	S (mg/L)	**Kd (L/kg)**	Log Kow	**Kd (L/kg)**
DFF	0,05	**11110**	4,9	**2530**
DIU	36,4	**153**	2,85	**6,3**
IPU	65	**105**	2,5	**2,3**

Tableau E-5 : évaluation des Kd des trois pesticides étudiés sur les macrophytes, d'après les formules de Crum et al. (1999)

Nous constatons une forte dispersion des données suivant l'équation utilisée, ce qui confirme nos propos précédents sur la variabilité des résultats lors d'études d'adsorption sur des matrices naturelles.

En réalité, comme le montrent les références de la littérature (Chamel, 1997) et les données acquises sur le terrain (chapitre B), il est peu probable que l'adsorption sur les végétaux vivants soit plus importante que sur les végétaux morts. Par conséquent, nous retiendrons plutôt les valeurs de Kd calculées à partir du log Kow (Tableau E-5), et ceci bien que le coefficient d'adsorption pour le DFF nous paraisse encore élevé comparativement à celui que nous avons obtenu sur les feuilles mortes.

3 – Détermination des coefficients a, b, c

Dans le Tableau E-6, nous avons rassemblé les coefficients d'adsorption Kd estimés à l'équilibre pour tous les composés sur chacun des substrats, dans le but de comparer les capacités d'adsorption de chaque matériau et de relier ces valeurs entre elles.

Composé	Sédiment	Végétaux vivants	Végétaux morts	**[VV/S]**	**[VM/S]**
DFF	28	2530	436	**90**	**40**
DIU	4	6,3	207	**1,6**	**53**
IPU	2	2,3	62	**1,2**	**31**

Tableau E-6 : récapitulatif des coefficients d'adsorption Kd (L/kg) pour chaque type de substrat, et du rapport entre chacun (en prenant comme référence les données sur le sédiment)

Nous remarquons que, pour les 3 composés, les rapports obtenus entre les Kd sur le sédiment et sur les végétaux morts sont du même ordre de grandeur (entre 30 et 50). Dans le cas des végétaux verts, nous arrivons à la même constatation pour DIU et IPU (entre 1 et 2). Mais, comme nous l'avons déjà signalé, la valeur calculée précédemment pour l'adsorption du DFF sur les végétaux verts paraît nettement trop élevée.

E.II.2.3.2. Mise en oeuvre de l'indicateur

Dans un premier temps, pour caler les paramètres de l'Equation E-1, nous nous sommes appuyés sur les valeurs moyennes arrondies des rapports du Tableau E-6.

Nous proposons donc l'équation empirique suivante :

$$I_R = S + 2VV + 40VM.$$

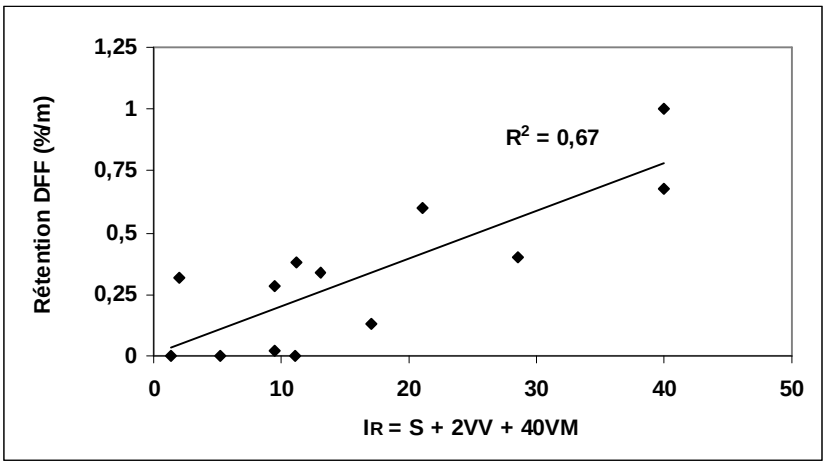


Figure E-3 : relation entre la rétention unitaire du DFF dans les différentes portions de fossés naturels étudiés et l'indicateur I_R, avec I_R = S + 2VV + 40 VV

Malgré le nombre de données restreint, la Figure E-3 permet de dégager une corrélation entre la rétention du DFF sur chaque portion de fossé et l'indicateur mis en place.

Néanmoins, compte tenu des incertitudes sur la détermination des coefficients liés à l'adsorption, nous avons tenu à juger de l'influence de ceux-ci sur la qualité de la relation obtenue. Plus particulièrement, nous souhaitons tester la sensibilité de l'indicateur I_R à des variations du coefficient « b » (végétaux vivants), pour lequel nous ne disposons pas de données mesurées au laboratoire pour les trois produits phytosanitaires étudiés (Figure E-4). Dans ce cas, les coefficients « a » et « c » sont fixés aux valeurs précédemment définies, soit 1 et 40 respectivement.

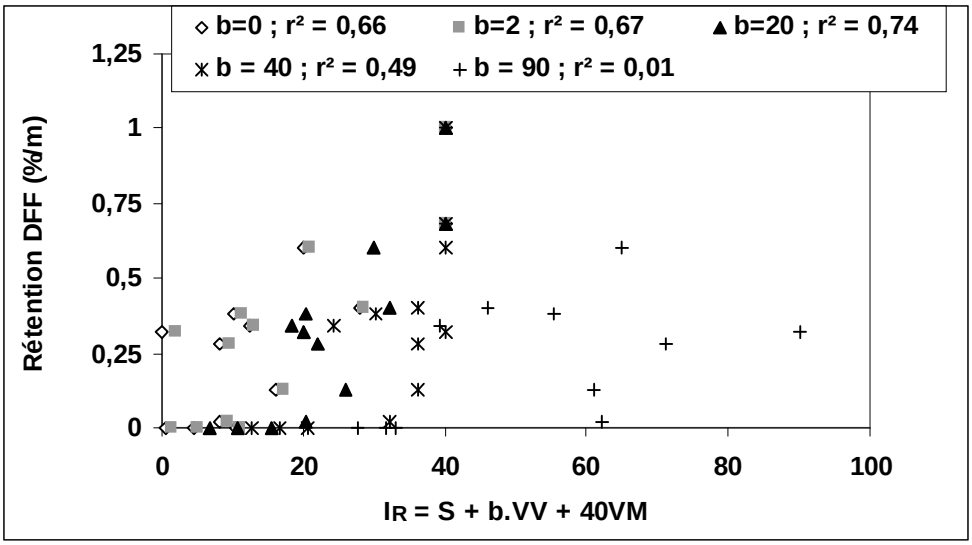


Figure E-4 : influence du facteur b (VV) sur la qualité de la distribution des données de rétention du DFF en fonction de l'indicateur I_R

La dernière série de données avec b = 90, correspond au rapport que nous avons calculé pour le DFF dans le Tableau E-6, et permet de confirmer que cette valeur est aberrante et ne peut pas être prise en compte.

Le taux de végétaux morts étant le paramètre principal responsable de la rétention (Figure E-2), nous avons ensuite considéré l'effet du coefficient « c » (Figure E-5). Ainsi, pour la figure suivante, nous avons gardé le paramètre « a » égal à 1 et fixé le coefficient « b » à la valeur qui donne une meilleure corrélation, soit b = 20.

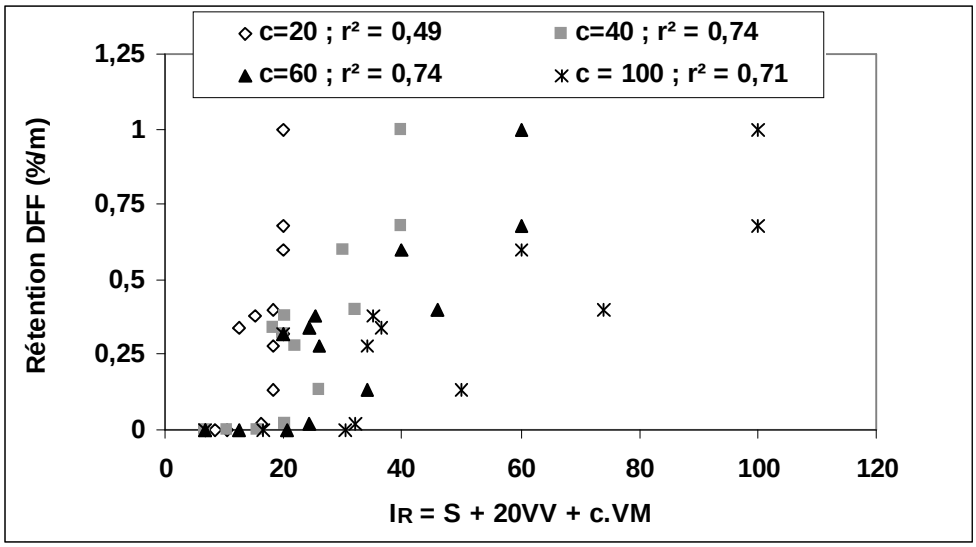


Figure E-5 : influence du facteur c (VM) sur la qualité de la distribution des données de rétention du DFF en fonction de l'indicateur I_R

Des deux graphiques précédents, il ressort que la rétention du DFF pourrait être mieux expliquée pour un indicateur de la forme : IR = S + 20 VV + 40 VM (Figure E-6).

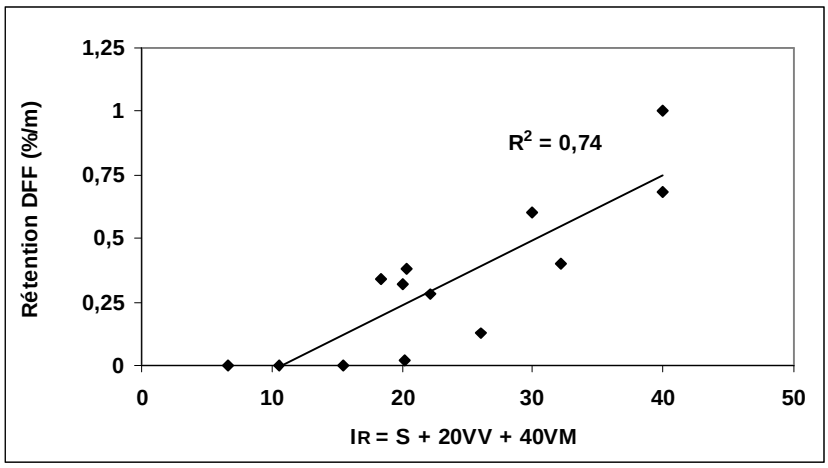


Figure E-6 : relation entre la rétention du DFF et l'indicateur I_R après calage, avec IR = S + 20VV + 40VM

La démarche adoptée dans ce paragraphe fait ressortir que la corrélation entre la rétention du DFF observée sur le terrain et l'indicateur I_R est améliorée pour un coefficient représentatif du pouvoir adsorbant sur les végétaux verts, comparativement aux sédiments, 10 fois plus élevé que celui que nous avions estimé à partir des seules données de la littérature.

Ceci peut s'expliquer :

- du fait d'une estimation très grossière de ce paramètre à partir de la littérature (Tableau E-5) ;

- par le fait que l'indicateur, tel qu'il a été construit initialement, n'intégrait que l'aspect physico-chimique de la rétention, sans tenir compte du rôle de l'hydrodynamique. En effet, on peut penser que la présence de végétation vivante dans les fossés ralentit l'écoulement et ainsi augmente le temps de contact entre polluants et substrats, ce qui favorise *in fine* la rétention. Par conséquent, ces résultats confirment ce que nous avons mentionné au début du chapitre C, dans le sens où l'influence des végétaux vivants sur la rétention des composés phytosanitaires ne doit pas simplement se réduire à la composante physico-chimique (qui, d'après la littérature, est limitée) mais doit aussi tenir compte du ralentissement de l'écoulement.

Ces hypothèses nécessiteraient bien sûr d'être confirmées par des mesures adéquates au laboratoire et sur le canal par exemple.

E.III – Conclusion du chapitre E

La synthèse des travaux réalisée dans ce chapitre a permis de comparer les résultats obtenus aux 3 échelles d'études. Ainsi, nous avons mis en évidence l'influence des conditions hydrodynamiques et des caractéristiques physico-chimiques des substrats présents dans les fossés sur la rétention des composés phytosanitaires.

En effet, le type d'écoulement et le débit agissent directement sur le temps de contact et sur les échanges au sein de la colonne d'eau et à l'interface solide/liquide. Nous avons néanmoins relevé que lors d'un transfert dans un fossé, aucun retard n'est constaté entre les temps de transfert des différents composés.

Si l'on considère désormais l'adsorption, les différentes expérimentations ont permis de différencier le comportement des 3 herbicides étudiés :

- pour le DFF, la cinétique est très rapide et les coefficients d'adsorption élevés
- pour le DIU et l'IPU, la cinétique est nettement plus lente et les capacités d'adsorption réduites.

En outre, nous avons noté que l'équilibre n'est pas atteint au cours d'un transfert dans un fossé, ce qui renforce l'idée de bien prendre en compte la cinétique.

L'indicateur I_R mis en place dans ce chapitre a permis d'approcher les capacités maximales de rétention théorique d'une portion de fossé, en s'appuyant sur des observations de terrain, et des données obtenues au laboratoire. La calage de ce paramètre a mis en évidence l'influence des végétaux morts, par l'intermédiaire d'une modification de l'écoulement.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude du devenir des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés agricoles implique d'adopter une approche pluridisciplinaire, et nécessite la mise en œuvre de dispositifs expérimentaux appropriés aux phénomènes que l'on souhaite aborder.

Pour répondre aux objectifs fixés dans ce travail, nous avons sélectionné trois herbicides aux caractéristiques physico-chimiques distinctes : Diflufénicanil (DFF), Diuron (DIU) et Isoproturon (IPU), associés à un traceur ionique de l'eau (les ions chlorures puis les bromures). Nous avons constaté que le choix de molécules correspondant à une large gamme de caractéristiques physico-chimiques est délicat, en particulier lorsque celles-ci présentent des propriétés extrêmes en terme de solubilité (cas du DFF).

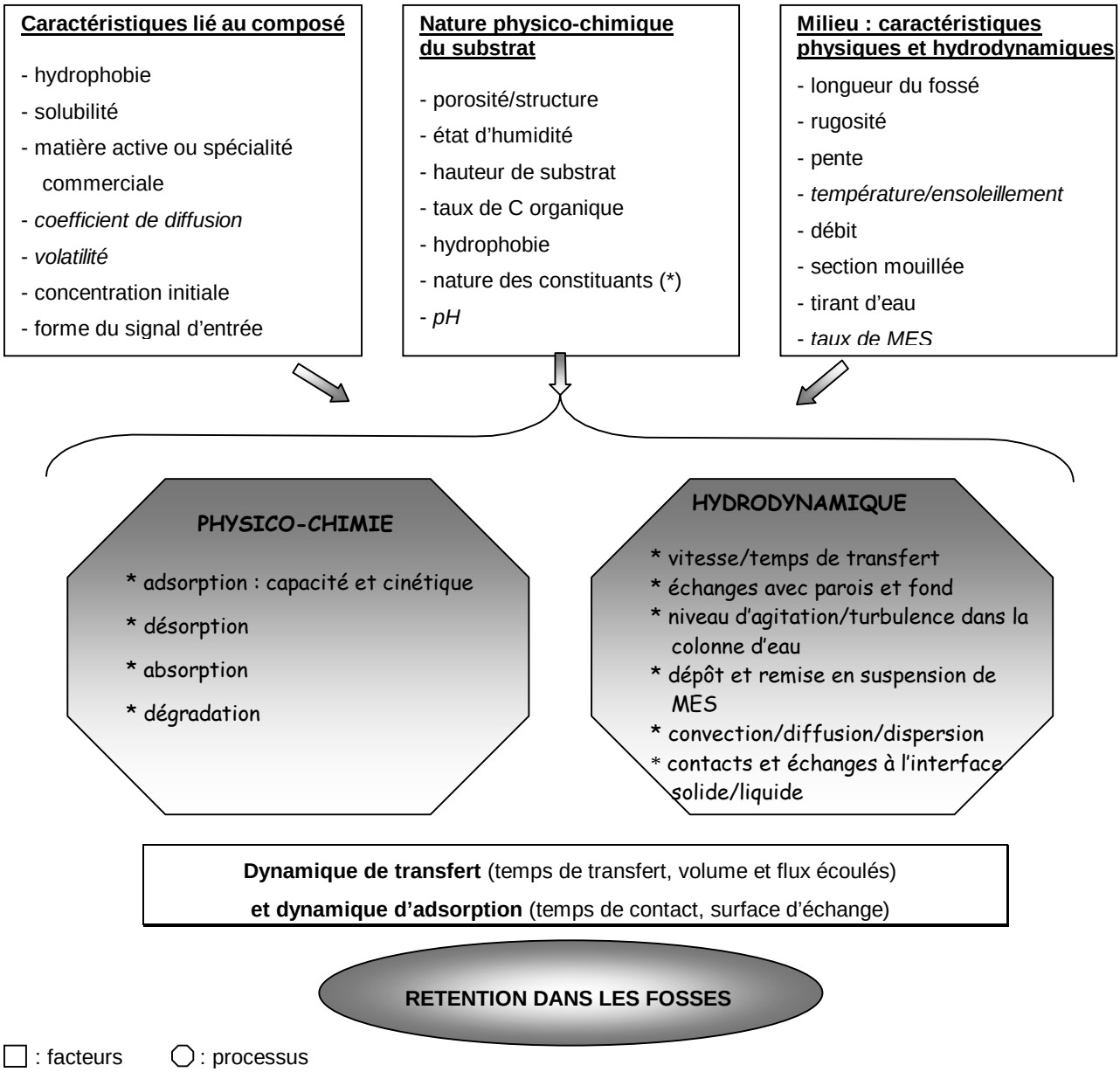
Une méthodologie d'étude à trois échelles différentes, mais néanmoins complémentaires a été développée :

- dans un premier temps, des simulations d'écoulement ont été réalisées dans des fossés agricoles naturels pour (i) acquérir des données de référence sur le fonctionnement hydraulique et physico-chimique des systèmes naturels étudiés, (ii) avoir une première approche de la dissipation des produits phytosanitaires et des capacités de rétention dans ce milieu jusqu'alors très peu étudié (Chapitre B) ;
- des essais plus ciblés ont ensuite été menés au laboratoire sur deux grands types de substrats fréquemment rencontrés dans les fossés (sédiments et végétaux morts), afin d'évaluer en conditions standardisées les cinétiques et capacités d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis des trois molécules phytosanitaires choisies (Chapitre C) ;
- enfin, un canal expérimental a été construit, qui permet d'étudier la rétention en conditions d'écoulement contrôlées (vitesse de transfert et niveaux de concentrations maîtrisés, substrats bien identifiés) (Chapitre D).

Les travaux réalisés au laboratoire et sur le pilote ont permis, pour partie, de s'affranchir de la complexité et de l'hétérogénéité du milieu naturel étudié. Toutefois, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre E, il convient d'être vigilent pour la transposition éventuelle au terrain des résultats acquis dans des conditions expérimentales maîtrisées. Par exemple, nous avons mis en évidence l'influence particulière du mode d'agitation lors de la détermination au laboratoire des cinétiques d'adsorption. Le système d'agitation douce que nous avons mis en œuvre permet de s'approcher de conditions de contact entre solutés et substrats plus réalistes que les techniques en batch classiquement employées au laboratoire. Par ailleurs, nous avons souligné les limites du modèle physique (canal) mis en œuvre dans ce travail. En effet, malgré l'applicabilité des lois de l'hydraulique, les

conditions aux limites qui ont été imposées au système lors des expérimentations sont parfois éloignées du terrain (vitesse de transfert, tirant d'eau au dessus du substrat). Par la suite, il conviendra donc de veiller, dans la mesure du possible, à se rapprocher de conditions réelles de transfert (si on veut faciliter la transposition), surtout lorsque le comportement des produits est influencé par ce dernier (cas du DIU).

Les différentes expérimentations présentées dans ce mémoire ont permis (i) de dégager un certain nombre de facteurs impliqués dans la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés d'assainissement agricole, et (ii) d'aboutir à des conclusions générales cohérentes sur le rôle de ces fossés.



(*) : pour les végétaux morts : degré de minéralisation (C/N), lignine ; pour les sédiments (granulométrie, CEC, argile) ;pour les végétaux vivants : lignine, cutine.

Facteurs et processus impliqués dans la rétention des produits phytosanitaires lors de leur transfert dans les fossés d'assainissement agricole (en italique, les facteurs non abordés dans cette thèse)

La présence de fossés entre la parcelle agricole et le cours d'eau peut permettre d'atténuer les concentrations et de limiter les flux transférés de l'amont vers l'aval, notamment pour les produits ayant un fort coefficient d'adsorption et/ou une cinétique d'adsorption rapide. En milieu naturel, les taux de rétention maximaux qui ont été observés lors d'un transfert dans les conditions les plus favorables (tirant d'eau et vitesse de transfert limités, fond de fossé fortement encombré de végétaux morts) sont de l'ordre de 50 % de la quantité injectée pour le DFF. Pour les deux autres herbicides DIU et IPU, ces valeurs sont beaucoup plus faibles (la rétention de l'IPU est négligeable dans la plupart des cas), et varient largement en fonction des conditions d'écoulement.

L'utilisation du canal a confirmé les résultats de terrain et a permis d'approfondir les comportements des 3 produits étudiés, et leur différentiation en accord avec leur coefficient d'adsorption respectif :

- affinité des composés bien supérieure pour les feuilles,
- vérification de l'adsorption rapide et importante du DFF,
- rôle essentiel des conditions hydrodynamiques (débit, volume écoulé) sur l'adsorption du DIU,
- adsorption faible de l'IPU lors du transfert dans un fossé (capacité d'adsorption limitée et cinétique lente).

Des améliorations et des compléments restent à apporter à ce travail, notamment au niveau de la caractérisation des matrices abordée au chapitre C, et des expérimentations sur le canal que nous avons mis au point et dont nous avons vérifié le bon fonctionnement (stabilité et répétabilité des conditions hydrodynamiques). Dans le chapitre D, nous avons déjà signalé un certain nombre d'essais en recirculation qu'il serait intéressant de réaliser pour confirmer et compléter les conclusions.

(1) la tentative de caractérisation des substrats en vue d'identifier les constituants responsables de la rétention des phytosanitaires n'a pas abouti à des résultats très pertinents. Nous nous sommes heurtés à la complexité des matériaux étudiés ; une telle étude demande en définitive une investigation plus poussée et spécifique qui dépasse le cadre de cette thèse.

(2) nous pouvons néanmoins élargir le spectre de substrats étudiés (sédiments, végétaux verts), et en particulier diversifier les stades de dégradation des feuilles mortes. A ce sujet, on rappelle que les premiers essais d'adsorption au laboratoire ont montré des capacités d'adsorption de l'humus différente des végétaux morts : pour le DFF, le Koc est plus important sur le substrat dégradé, mais il est plus faible pour les autres herbicides étudiés.

(3) l'utilisation de nouvelles matières actives phytosanitaires à fort coefficient d'adsorption mais plus solubles que le DFF peut aussi être envisagée.

(4) au niveau du canal, il conviendrait de répéter quelques expérimentations pour s'affranchir de la variabilité des résultats (liée aux conditions d'expérimentation, à l'hétérogénéité de la prise d'essai d'une manipulation à l'autre), que nous avons pu observer, en particulier lors des deux expériences réalisées en recirculation avec un débit de 10 L/min (données qui sont aussi, rappelons-le, fortement influencées par l'incertitude sur les mesures analytiques).

(5) des expérimentations sur le canal en recyclage, avec des prélèvements plus précoces et plus rapprochés pendant la première heure (pour vérifier la cinétique du DFF) et des durées plus importantes (24 h par exemple) pour tenter de s'approcher de l'équilibre, devraient permettre de compléter les résultats déjà acquis . Mais il faut bien noter qu'un temps de contact encore plus long pourrait, de surcroît, engendrer des phénomènes de dégradation qu'il serait difficile de prendre en compte. De plus, on s'éloigne des conditions de terrain pour lesquelles les temps de transfert en petits fossés sont souvent courts (inférieurs à quelques heures).

(6) après avoir résolu les contraintes d'ordre technique sur le canal, nous pourrons aussi tester l'influence, sur la rétention des composés, des paramètres clés identifiés pour des valeurs plus proches de la réalité (hauteurs d'eau plus importantes, débits plus élevés).

En outre, dans un objectif à plus long terme, nous devons envisager une poursuite de ce travail aux 3 échelles d'étude présentées dans ce mémoire :

- par un approfondissement et une validation plus poussés de l'indicateur de rétention proposé dans le dernier chapitre,
- par la prise en compte des autres processus importants relatifs au devenir des matières actives dans le milieu (possibilité de désorption, de dégradation, d'infiltration),
- en considérant les différentes origines de la contamination des fossés (évaluation sur le terrain de la part du ruissellement, du drainage et des dérives de pulvérisation), dont les variations en terme de charge en polluants, d'occurrence et de dynamique peuvent influer sur le devenir des produits.

Par ailleurs, il parait indispensable, au delà de l'expérimentation, d'appliquer ou de développer des modèles de transfert, afin de mieux comprendre et d'expliquer le fonctionnement des fossés et leur rôle dans la dissipation des polluants.

En effet, compte tenu de la complexité du milieu, de la lourdeur et du coût des expérimentations à mettre en place, la modélisation doit être envisagée de façon complémentaire pour fournir des éléments qui permettent de simuler et voire de prédire le comportement des phytosanitaires dans ce milieu. A ce sujet, l'application d'un

modèle de transfert dans les fossés (TOXSWA, Adriaanse (1997)) fait actuellement l'objet d'un travail commun entre le Cemagref et d'autres Centres de Recherches européens (Alterra, Hollande, Centre for Ecology and Hydrology et DEFRA, Royaume Uni). Les premiers résultats montrent une adéquation correcte entre les prévisions du modèle et les observations de terrain, pour les fossés avec un pouvoir adsorbant non significatif. En revanche, dans le cas des fossés très végétalisés, dont le présent travail a montré les fortes capacités de rétention, il semble nécessaire de développer la prise en compte de l'aspect cinétique de l'adsorption ; les coefficients d'adsorption à l'équilibre surestimant largement la part adsorbée. Ces conclusions renforcent l'intérêt d'essais complémentaires au laboratoire ou sur le pilote.

Enfin, l'étude que nous avons menée ici constitue une première base de travail dans un objectif de prise en compte combinée du rôle des fossés en tant qu'interface parcelle-cours d'eau dans un contexte agronomique et environnemental.

En effet, la fonction initiale et principale des fossés agricoles est de faciliter les transferts de l'eau vers les cours d'eau. *Clément et al. (2000*) ont rappelé les effets néfastes de la proximité des parcelles traitées du réseau hydrographique. Ainsi, une augmentation combinée de l'encombrement des fossés (pour augmenter les capacités de rétention des produits exportés de la parcelle) et de la distance de contact pourrait favoriser une réduction de la contamination par les produits phytosanitaires à l'exutoire du bassin versant, dans la mesure où, bien entendu, ces aménagements restent compatibles avec leur fonction initiale d'évacuation de l'eau en excès.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

Aaron J.-J., Pernot P., Quisefit J.-P., Tessier D. and Pinart J. (2001). *Mise en évidence du transfert de pesticides d'origine agricole dans l'atmosphère de deux sites urbain et rural en région Ile de France*. In: XXXI° Congrès du Groupe Français des Pesticides, Lyon, 15-17 mai 2001

ACTA (1977). *Les herbicides et le sol*, Groupe de travail "Evolution des herbicides dans les sols"**:** 143 p.

ACTA (2000). *Index Phytosanitaire*. 644 p.

Adamiade C.V. (2004). *Influence d'un fossé sur les écoulements rapides au sein d'un versant. Application au transfert des produits phytosanitaires*. Thèse de troisième cycle. Université Paris VI. Paris: 215 p.

Adriaanse P.I. (1997). *Exposure assessment of pesticides in field ditches : the TOXSWA model*. Pesticide science, **49**: 210-212.

Agnihotri N.P. and Barooah A.K. (1994). *Bound residues of pesticides in soil and plant - a review*. Journal of scientific and industrial research, **53**: 850-861.

AFNOR (1983). *X10-311 N. Mesure de débit de l'eau dans les canaux découverts au moyen de déversoirs en paroi mince***:** 37 p.

AFNOR (1993). *V-18-115. Détermination de la lignine insoluble dans l'acide sulfurique 72%***:** 5 p.

AFNOR (1994). *NF ISO 9555-1. Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Méthodes de dilution en régime permanent utilisant des traceurs - Partie 1 : généralités.*: 53 p.

AFNOR (1995). *NF EN ISO 10304-1. Qualité de l'eau - Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées*: 19 p.

AFNOR (2000). *NF EN ISO 10695. Qualité de l'eau - Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés - Méthodes par chromatographie en phase gazeuse*: 30 p.

AFNOR (2003). *XP-T90-220. Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques***:** 74 p.

Allaire-Leung S.E., Gupta S.C. and Moncrief J.F. (1999). *Dye adsorption in a loam soil as influenced by potassium bromide*. Journal of environmental quality, **28**: 1831-1837.

Andreux F., Schiavon M., Munier-Lamy C., Mansour M. and Scheunert I. (1995). *Factors affecting the movements, reactions, and biotransformations of xenobiotics*. In: Environmental impact of soil component interactions. Natural and anthropogenic organics. B.R. Lewis Publisher. **1:** 383-408.

Arlot M.-P. (1999). *Nitrates dans les eaux. Drainage acteur, drainage témoin ?* Thèse de doctorat. Université Paris VI: 374 p.

Babut M., Flammarion P. and Garric J. (2001). *Les conséquences biologiques des produits phytosanitaires dans les cours d'eau*. Ingénieries - EAT, (N° spécial): 5-13.

Bach M., Müller K. and Frede H.G. (2003). *Pesticide pollution from point and nonpoint sources in a small river catchment in Germany*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie, 4-6 juin 2003: 801-809.

Baize D. (1988). *Guide des analyses courantes en pédologie*. INRA.

Barak E., Dinoor A. and Jacoby B. (1983). *Adsorption of systemic fungicides and a herbicide by some components of plant tissues, in relation to some physicochemical properties of the pesticides*. Pesticide science, **14**: 213-219.

Barr D.P. and Aust S.D. (1994). *Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants*. Environmental science and technology, **28**(2): 79A-87A.

Barriuso E., Baer U. and Calvet R. (1991*a*). *Effets de matières organiques solubles sur la rétention d'herbicides par les sols*. In: XXI° Congrès du Groupe Français des Pesticides, Vandoeuvre les Nancy, 22-23 mai 1991

Barriuso E., Calvet R., Schiavon M. and Soulas G. (1996). *Les pesticides et les polluants organiques des sols*. Etude et gestion des sols, **3-4**: 279-296.

Barriuso E., Houot S. and Serra-Wittling C. (1997). *Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides*. Pesticide science, **49**: 65-75.

Barriuso E., Schiavon M. and Andreux F. (1991*b*). *Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions*. Chemosphere, **22**(12): 1131-1140.

Beck A.J. and Jones K.C. (1996). *The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil*. Chemosphere, **32**(12): 2345-2358.

Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E. and Gabrielle B. (2002). *Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview*. Agronomie, **22**(1): 21-33.

Beernaerts S., Debongnie P., de Vleeschouwer C., Delvaux A. and Pussemier L. (2001). *Réduction de la présence de résidus de produits phytosanitaires dans un petit bassin agricole belge*. Ingénieries - EAT, (n° spécial): 135-142.

Benoit P. (1994). *Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols*. Thèse de troisième cycle. INA-Paris Grignon: 194 p.

Benoit P., Real B. and Barriuso E. (1998). *Efficacité des dispositifs enherbés et rôle des matières organiques dans la rétention et la dégradation des herbicides*. In: ANPP - XVII eme conférence du Columa. Journées Internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes, Dijon, 9-11 décembre 1998: 249-256.

Benoit P., Souiller C. and Réal B. (2003). *MEDD-programme Gessol - fonctions environnementales des sols et gestion du patrimoine sol. Etude des fonctions environnementales des zones tampon en vue de la gestion et de*

la maîtrise des impacts d'origine agricole : application aux micro-polluants organiques, INRA-Cemagref-ITCF**:** 99 p.

Bernhard-Reversat F. and Schwartz D. (1997). *Change in lignin content during litter decomposition in tropical forest soils (Congo): comparison of exotic plantations and native stands*. C.R. Acad. Sci. Paris, **325**: 427-432.

Bibard V., Thierry J., Marquet N., Tournayre J.-C., Cambon B., Gril J.-J., Guyot C. and Réal B. (2001). *Mise en oeuvre des recommandations du CORPEN à l'échelle d'un bassin versant : premiers résultats obtenus sur le site de la Fontaine du Theil*. Ingénieries - EAT, (n° spécial): 99-108.

Bischoff G., Rodemann B. and Pestemer W. (2003). *Entry of pesticides into surface waters - new results of the Lamspringe run-off monitoring project 1999-2001*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italie: 849-856.

Bischoff G., Stähler M., Ehlers K. and Pestemer W. (2003). *Chemical-biological monitoring in drainage ditches in the orcharding region "Altes land". Part I: Application of pesticides and residues of active ingredients in surface water*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie, 4-6 juin 2003: 831-840.

Blanc S. (2001). *Identification et évaluation de méthodes simples de caractérisation de la matière organique vis-à-vis de son pouvoir adsorbant*. Mémoire de projet de fin d'études. Cemagref - CPE. Lyon: 34 p.

Boesten J.J.T.I. (1990). *Influence of solid/liquid ratio on the experimental error of sorption coefficients in pesticide/soil systems*. Pesticide science, **30**: 31-41.

Bonneau M. and Souchier B. (1994). *Pédologie - 2. Constituants et propriétés du sol. Deuxième Edition*. Masson Editions. 667 p.

Bowman R.S. and Gibbens J.F. (1992). *Diflorobenzoates ad nonreactive tracers in soil and ground water*. Ground Water, **30**(1): 8-14.

Briand O., Seux R., Millet M. and Clément M. (2001). *Utilité du suivi de la contamination des eaux de pluie pour l'étude de la contamination de l'atmosphère par les pesticides*. In: La pluridisciplinarité dans les problèmes de l'environnement : les interactions Air Sol Eau, Québec, 14-16 mars 2001: 261-277.

Brouard C. (1995). *Contribution à l'étude de la rétention de phénylurées (herbicides) par des adsorbants modèles et des sols*. Thèse de troisième cycle. Université d'Angers. Angers: 200 p.

Calvet (1981). *Adsorption-desorption phenomena*. In: Interactions between herbicides and the soils. R.J. Hance**:** 1-29.

Calvet R. (1989). *Adsorption of organic chemicals in soils*. Environmental Health Perspectives, **83**: 145-177.

Calvet R., Tercé M. and Arvieu J.C. (1980). *Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. III - Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides*. Ann. Agron., **31**(3): 239-257.

Calvet R., Tercé M. and Arvieu J.C. (1980). *Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. V - Les méthodes d'étude de l'adsorption*. Ann. Agron., **31**(4): 413-427.

Capriel P., Beck T., Borchert H., Gronholz J. and Zachmann G. (1995). *Hydrophobicity of the organic matter in arable soils*. Soil Biol. Biochem., (27): 1453-1458.

Carluer N. (1998). *Vers une modélisation hydrologique adaptée à l'évaluation des pollutions difuses : prise en compte du réseau anthropique. Adaptation au bassin versant du Naizin (Morbihan)*. Thèse de troisième cycle. Université Pierre et Marie Curie. Spécialité Sciences de la Terre. Paris: 383 p.

Carluer N. and Marsily G.D. (2004). Assessment and modelling of the influence of man-made networks on the hydrology of a small watershed: implications for fast flow components, water quality and landscape management. Journal of Hydrology, 285(1-4): 76-95.

Carter A. (2000). *How pesticides get into water - and proposed reduction measures*. Pesticide Outlook, **11**: 149-156.

Cellier P. (1999). *Processus de transfert atmosphérique de polluants dans les agrosystèmes*. La Houille Blanche, (5): 70-75.

Cemagref (1990). *Guide pratique d'Hydrométrie. Application de l'Article "L 232-5" du code rural***:** 114 p.

Chamel A. (1997). *La cuticule des plantes. Rôle dans les transferts de produits phytosanitaires dans l'environnement*. Phytoma, (491): 11-15.

Chaplain V., Barriuso E., Dur J.C. and Vergnet C. (2001). *Influence of the formulation on the sorption and the mobility of diuron in soils*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, **66**: 664-670.

Charnay L. (1998). *Etude de la capacité de rétention des produits phytosanitaires par les fossé : rôle des sédiments*. DEA Chimie Analytique. Cemagref - Université Claude Bernard, Lyon: 53 p.

Chassin P. and Calvet R. (1984). *Rétention des molécules herbicides dans les sols. Réflexions sur le rôle des matières organiques*. In: Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol, Versailles, 4-8 juin: 125-133.

Chiou C.T., Peters L.J. and Freed V.H. (1979). *Partition coefficients and bioaccumulation of selected organic chemicals*. Environmental science and technology, **11**: 475-478.

Clément M., Seux R. and Orhon L. (2000). *Influence de la distance sur le transfert de quelques substances phytosanitaires*. Revue des Sciences de l'Eau, **13**(1): 55-73.

CORPEN (1996). *Qualité des eaux et produits phytosanitaires. Propositions pour une démarche de diagnostic*, Groupe diagnostic du CORPEN**:** 120 p.

CORPEN (1997). *Produits phytosanitaires et dispositif enherbé. Etat des connaissances et propositions de mise en oeuvre*, Groupe "dispositif enherbé" du CORPEN**:** 88 p.

CORPEN (1999). *Désherbage - Elements de raisonnement pour une maitrise des adventices limitant les risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires***:** 161 p.

Coulouma G. (2000). *Etude de la contamination en diuron des eaux souterraines : suivi expérimental dans un bassin versant viticole méditerranéen*. DEA Science de l'eau dans l'environnement continental. INRA Science du Sol, Montpellier: 53 p.

Crawford C.G. (2001). *Factors affecting pesticide occurence and transport in a large midwestern river bassin*. Journal of The American Water Ressources Association, **37**(1): 1-15.

Crum S.J.H., Aalderink G.H. and Brock T.C.M. (1998). *Fate of the herbicide linuron in outdoor experimental ditches*. Chemosphere, **36**(10): 2175-2190.

Crum S.J.H. and Brock T.C.H. (1994). *Fate of chlorpyriphos in indoor microcosms and outdoor expérimental ditches*. In: Freshwater fields tests for hazard assessment of chemicals. C. Press. **chap 18:** 315-322.

Crum S.J.H., Van Kammen-Polman A.M.M. and Leistra M. (1999). *Sorption of nine pesticides to three aquatic macrophytes*. Archive of environmental contamination and toxicology, (37): 310-316.

CSP (2001). *Conseil Supérieur de la Pêche - Protection des Milieux Aquatiques*, [Online] **http://www.csp.environnement.gouv.fr/**.

Dabène E., Marié F. and Smith C. (1995). *Substances actives phytosanitaires. Guides de lecture et recueil de fiches synthétiques*.

Dao T.H. (1991). *Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and s-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues*. Journal of environmental quality, (20): 203-208.

Dell C.J., Throssell C.S., Bischoff M. and Turco R.F. (1994). *Estimation of sorption coefficients for fungicides in soil and turfgrass thatch*. Journal of environmental quality, **23**: 92-96.

Deroux J.-M. (1996). *Caractérisation et évolution de la matrice organique des eaux de surface : approche méthodologique et analytique*. Thèse de troisième cycle. Université de Pau et des pays d'Adour. Pau.

Detoc S. (2001). *Contamination des eaux par les pesticides : bilan national des données 1998-1999*. Ingénieries - EAT, (n° spécial): 15-21.

Dierksmeier G., Martinez K., Ricardo C., Garcia M., Orta L., Moreno P. and B. S. (2002). *Behaviour of pesticides in a water/sediment system under laboratory and field conditions*. Environmental Technology, **23**: 1303-1307.

Doherty P.J. and Warren G.F. (1969). *The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and a bentonite clay*. Weed Research, **9**: 20-26.

Flury M. and Papritz A. (1993). *Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity*. Journal of environmental quality, **22**(4): 747-758.

Fortin J., Gagnon-Bertrand E., Vezina I. and Rompre M. (2002). *Preferential bromide and pesticide movement to tile drains* . Journal of environmental quality, **31**(6): 1940-1952.

Fournier J. (1988). *Chimie des pesticides*. Lavoisier. 351 p.

Gaillardon P., Calvet R., Rougetet E. and Gaudry J.C. (1978). *Etudes préliminaires du rôle de la nature des matières organiques dans les phénomènes d'adsorption des herbicides*. Ann. Agron., **29**(3): 243-256.

Gaillardon P. and Dur J.C. (1995). *Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil*. Pesticide science, **45**: 297-303.

Gaillardon P., Gaudry J.C. and Calvet R. (1983). *Effet des matières organiques ajoutées au sol sur l'adsorption des herbicides. Influence de la composition des matières organiques*. Weed Research, **23**: 333-338.

Gao J.P., Maguhn J. and Spitzauer P. (1997). *Sorption of pesticides in the sediment of Teufelsweiher pond (South Germany).* Water Research, **31**(11): 2811-2819.

Gao J.P., Maguhn J. and Spitzauer P. (1998). *Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (South Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH*. Water Research, **32**(5): 1662-1672.

Garbarini D.R. and Lion L.W. (1986). *Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene*. Environmental science and technology, **20**: 1263-1269.

Garmouma M., Blanchard M., Chesterikoff A., Ansart P. and Chevreuil M. (1997). *Seasonal transport of herbicides (triazines and phenyluresa) in a small stream draining an agricultural basin : Mélarchez (France)*. Water Research, **31**(6): 1489-1503.

Garon-Boucher C. (1998). *Rétention des produits phytosanitaires par les végétaux des fossé : mises au point analytiques et expérimentations de terrain*. DEA Chimie analytique. Cemagref - Université Claude Bernard, Lyon: 43 p.

Garon-Boucher C. and Laillet B. (1998). *Analyse d'herbicides dans le ruissellement. Protocole expérimental de séparation des phases dissoute et particulaire. Validation des méthodes d'analyse (rapport interne)*. Lyon, Cemagref**:** 71 p.

Gerecke A.C., Schärer M., Singer H.P., Müller S.R., Schwarzenbach R.P., Sägesser M., Ochsenbein U. and Popow G. (2002). *Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potential*. Chemosphere, **48**: 307-315.

Gevao B., Semple K.T. and Jones K.C. (2000). *Bound pesticide residues in soils: a review*. Environmental pollution, **108**: 3-14.

Gillet H. and Dabène E. (1994). *Contamination des eaux superficielles par les produits phytosanitaires*. Bulletin Technique d'Information, (17-19): 34-50.

Godillot R. (1998). *Etude expérimentale des interactions écoulement-périphyton en canal de laboratoire*. Thèse de troisième cycle. Institut National Polytechnique. Toulouse: 176 p.

Gottesbüren B., Grote C., Hassink J., Pestemer W., Richter T., Schmidt H., Stadler R. and Zangmeister W. (2003). *Deposition of volatilised pesticides on non-target areas*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza, Italie, 4-6 juin 2003: 247-256.

Goupy J. (2001). *Introduction aux plans d'expériences. 2° édition*. DUNOD - Coll. Technique et Ingénierie, Série conception. 293 p.

Gouy V. (1993). *Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles*. Thèse de troisième cycle. Université Louis Pasteur. Strasbourg: 350 p.

Gouy V., Dur J.C. and Chaplain V. (1997). *Mécanismes de transfert dans les eaux de ruissellement de l'isoproturon et du diuron au cours d'une pluie artificielle*. In: Actes du XXVIIème congrès du GFP, BRGM-Orléans, 21-22 mai: 307-310.

Gouy V. and Gril J.-J. (2001). *Diagnostic de la pollution diffuse par les produits phytosanitaires et solutions correctives*. In: XXXI° congrès du Groupe Français des Pesticides, Lyon: 61-76.

Gouy V., Gril J.-J., Laillet B., Garon-Boucher C., Dubernet J.-F. and Cann C. (1998). *Suivi du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et exemple de modélisation globale*. Ingénieries - EAT, (13): 3-14.

Gouy V., Masse J., Réal B. and Dubernet J.F. (2000). *Transfert des produits phytosanitaires : expérimentation en milieu naturel*. Hydrogéologie, (1): 57-65.

Grébil G., Novak S., Perrin-Ganier C. and Schiavon M. (2001). *La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol*. Ingénieries - EAT, (n° spécial): 31-44.

Grellier N. (2002). *Etude des transferts entre un écoulement de surface libre et la proche subsurface du sol*. Mémoire de fin d'études. Cemagref Lyon. INSA, Toulouse: 60 p.

Gril J.J., Gouy V. and Carluer N. (1999). *Processus de transfert superficiel des produits phytosanitaires, de la parcelle au bassin versant*. La Houille Blanche, (5): 76-80.

Gril J.-J., Mailloux-Jaskulke E. and Fauchon N. (1992). *Ruissellement et transfert dans les bassins versants*. In: Colloque Phyt'eau eau-produits phytosanitaires - usages agricoles et connexes, Versailles, 21-22 octobre 1992: 95-121.

Guimont S., Perrin-Ganier C., Réal B. and Schiavon M. (2003). *Distribution de la bentazone dans les différents compartiments d'eau du sol au cours de sa migration : effet de l'humidité initiale du sol*. In: XXXIII° Congrès du Groupe Français des Pesticides, Aix en Provence, 20-24 mai 2003

Hance R.J. (1965). *Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent*. Weed Research, **5**: 108-114.

Hayo M.G.V.d.W. (1997). *Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnemnt*. Courrier de l'environnemnt de l'INRA, (31): 5-22.

Hengel M.J., Mourer C.R. and Shibamoto T. (1997). *New method for analysis of pyrethroid insecticides : esfenvalerate, cis-permethrien and trans-permethrin, in surface waters using solid-phase extraction and gas chromatography*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, **59**: 171-178.

Hospitalier J. (2000). *Mise au point d'expérimentation d'infiltration sur colonnes de sol en conditions non saturées*. Rapport de stage 2ème année. Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Limoges. INRA.

Huc A.Y., Durand B. and Jacquin F. (1974). *Caractérisation des acides humiques de sédiments marins récents et comparaison avec leurs homologues terrestres*. Bulletin ENSAIA, **XVI**(I-II): 59-75.

ICSC (2003). *Rhodamine WT*, [Online] **http://www.itcilo.it/english/actrav/telearn/osh/ic/37299898.htm**. [1993].

IFEN (2000). *Les pesticides dans les eaux. Bilan des données 1998 et 1999***:** 74 p.

IRACE S. (1998). *Comportement des triazines et des phénylurées dans les eaux de surface : étude des interactions herbicides-colloïdes*. Thèse de troisième cycle. Hydrologie, hydrogéologie et géochimie. Université Paris 6: 213 p.

ITCF (1999). *10 ans d'expérimentaions qualité des eaux. Nitrate et phytosanitaires dans les eaux de drainage et de ruissellement. Compte rendu d'essais - La Jaillière (44)***:** 28 p.

Johnson A.C., Worrall F., White C., Walker A., Besien T.J. and Willimas R.J. (1997). *The potential of incorporated organic matter to reduce pesticide leaching*. Toxicological and Environmental Chemistry, **58**: 47-61.

Jordan-Meille L., Dorioz J.-M. and Wang D. (1998). *Analysis of the export of diffuse phosphorus from a small rural watershed*. Agronomie, **18**: 5-26.

Jouany C., Chenu C. and Chassin P. (1992). *Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angle de contact : revue bibliographique*. Science du Sol, **30**(1): 33-47.

Juhler R.K. and Mortensen A.P. (2002). *Analysing fluorobenzoate tracers in ground water samples using liquid chromatography - tandem mass spectrometry. A tool for leaching studies and hydrology*. Journal of chromatography A, (957): 11-16.

Kao C., Vernet G., Le Filleul J.-M., Nédélec Y., Carluer N. and Gouy V. (2002). *Elaboration d'une méthode de typologie des fossés d'assainissement agricole et de leur comportement potentiel vis-à-vis des produits phytosanitaires*. Ingénieries - EAT, (29): 49-65.

Karickhoff S.W. (1981). *Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic polluants on natural sediments and soils*. Chemosphere, **10**(8): 833-846.

Karickhoff S.W. (1984). *Organic pollutant sorption in aquatic system*. Journal of Hydraulic Engineering, **110**(6): 707-735.

Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A. (1979). *Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments*. Water Research, **13**: 241-248.

Korom S.F. (2000). *An adsorption isotherm for bromide*. Water Resources Research, **36**(7): 1969-1974.

Koster J.A., Wang H., St. Amant A.L. and Gray K.A. (1999). *1 - Use of a novel laboratory stream system to study the ecological impact of PCB exposure in a periphytic biolayer*. Water Research, **33**(18): 3735-3748.

Kreuger J. (1998). *Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996*. The science of the total environment, **216**: 227-251.

Kung K.-J.S. (1990). *Influence of plant uptake on performance of bromide tracer*. Soil Sci. Soc. Am. J., **54**: 975-979.

Lacas J.-G., Gouy V., Voltz M., Carluer N. and Gril J.-J. (2003). *Pesticide transfers trough grassed strips : state of the art and present questions.* In: XXXIII° Congrès du Groupe Français des Pesticides, Aix en Provence, 20-24 mai 2003

Lecomte V. (1999). *Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Processus, déterminisme et modélisation spatiale*. Thèse de troisième cycle. Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts. Paris: 213 p.

Lennartz B., Louchart X., Voltz M. and Andrieux P. (1997). *Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards*. Journal of environmental quality, **26**: 1493-1502.

Lickfeldt D.W. and Branham B.E. (1995). *Sorption of nonionic organic compounds by Kentchuky bluegrass leaves and thatch*. Journal of environmental quality, **24**: 980-985.

Louchart X., Voltz M., Andrieux P. and Moussa R. (2001). *Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area*. Journal of environmental quality, **30**: 982-991.

Madrigal I. (1999). *Potentialités de stockage et d'épuration des pesticides par différentes zones tampon : caractérisation de la rétention et de la dégradation de l'isoproturon*. DEA Sciences et techniques du déchet. INRA Paris Grignon. Ecole Nationale des Mines de Saint Etienne - INSA Lyon: 32 p.

Madrigal I., Benoit P., Barriuso E., Etiévant V., Souiller C., Réal B. and Dutertre A. (2002). *Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Deuxième partie : propriétés de rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufénicanil dans différents sols de bandes enherbées*. Etude et gestion des sols, **9**(4): 287-302.

Main D.S., Kirkwood R.C., Gettinby G. and Smith C.A. (1995). *The fate of the isoproturon and diflufenican in an agricultural sandy loam soil under laboratory and field conditions including simulation modelling*. In: BCPC Monograph N° 62: Pesticide movement to water, University of Warwick: 287-294.

Malessard C. (2002). *Etude de l'adsorption de produits phytosanitaires sur des substrats naturels*. Mémoire de fin d'étude - Cemagref Lyon. DESS Analyse Biologique et Chimique. Université Louis Pasteur, Strasbourg: 25 p.

Manninen P. (1998). *Effects of forestry ditch cleaning and supplementary ditching on water quality*. Boreal Environment Research, **3**: 23-32.

Marchand M. and Kantin R. (1996). *Contaminants chimiques en milieux aquatiques - 2eme partie : comportement des substances selon les modes de contamination*. Institut Océanographique. 125 p.

Margoum C., Gouy V., Madrigal I., Benoit P., Smith J., Johnson A.C. and Williams R.J. (2001). *Sorption properties of isoproturon and diflufenican on ditch bed sediments and organic matter rich materials from ditches, grassed strip and forest soils*. In: BCPC Symposium Proceedings n° 78 : pesticide behaviour in soils and water, Brighton: 183-188.

Margoum C., Gouy V., Williams R. and Smith J. (2001). *Le rôle des fossés agricoles dans la dissipation des produits phytosanitaires*. Ingénieries - EAT, (n° spécial): 55-65.

Margoum C., Malessard C. and Gouy V. (2003). *Use of experimental design to investigate pesticide adsorption on ditch bed sediment and leaves in decay*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie, 4-6 juin 2003: 175-183.

Margoum C., Laillet B., Dramais G. and Gouy V. (2004). *Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d'eau*. Revue des Sciences de l'Eau, **16**(4): 389-406.

Martin D., Srivastava P.C., Ghosh D. and Zech W. (1998). *Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim*. Geoderma, (84): 345-362.

Martins J. (1993). *Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : application au transfert du pentachlorophénol en colonnes*. Thèse de troisième cycle. Université Joseph Fourier. Grenoble I: 305 p.

Maury A. (2000). *Dosage de produits phytosanitaires. Validation d'une méthode analytique d'extraction. Application à une étude sur la conservation d'échantillons*. IUT Chimie 2ème année. Cemagref. Lyon.

Meyer-Windel S., Lennartz B. and Widmoser P. (1999). *Bromide and herbicide transport under steady-state and transient flow conditions*. European Journal of Soil Science, **50**(1): 23-33.

Miles J.R.W. and Harris C.R. (1971). *Insecticide residues in a stream and a controlled drainage system in agricultural areas in Southwestern Ontario*. Pesticides Monitoring Journal, **5**(3): 289-294.

Mingelgrin U. and Gerstl Z. (1983). *Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils*. Journal of environmental quality, **12**(1): 1-11.

Moore M.T., Bennett E.R., Cooper C.M., Smith Jr. S., Shields Jr. F.D., Milam C.D. and Farris J.L. (2001). *Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalotrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA*. Agriculture, Ecosystems and Environment, **87**: 309-314.

Mouvet C., Jeannot R., Riolland H. and Maciag C. (1997). *Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions*. Chemosphere, **35**(5): 1083-1097.

Munoz J.-F. (1992). *Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole : l'Ardières. Mise au point de méthodes analytiques de pesticides*. Thèse de troisième cycle. Université Claude Bernard. Lyon I: 175 p.

Nédélec Y. (1999). *Activités rurales et inondations. Connaissances et bonnes pratiques*. Cemagref Ed. 140 p.

Neumann M., Schulz R., Schäfer K., Müller W., Mannheller W. and Liess M. (2002). *The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams*. Water Research, **36**: 835-842.

Novak S., Portal J.M. and Schiavon M. (2001). *Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage*. Chemosphere, **42**: 235-244.

Novy Quadri M.G. (1993). *Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachlorophénol*. Thèse de troisième cycle. Université Joseph Fourier. Grenoble I: 175 p.

OCDE (2000). *106 - Ligne directrice pour les essais de produits chimiques. Adsorption-désorption selon une méthode d'équilibre successifs***:** 51 p.

Padilla I.Y., Yeh T.-C.J. and Conklin M.H. (1999). *The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media*. Water Resources Research, **35**(11): 3303-3313.

Pallud C. (2000). *Etude multi-echelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis a un apport de solutés*. Thèse de troisième cycle. Université Joseph Fourier. Grenoble: 259 p.

Patty L. (1997). *Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides. Méthodologie analytique et étude de l'efficacité de bandes enherbées*. Thèse de troisième cycle. Université Joseph Fourier. Grenoble: 217 p.

Patty L. and Guyot C. (1995). *Analytical methods for the determination of isoproturon and diflufenican residues in runoff and soil*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, **55**: 802-809.

Poletika N.N., Jury W.A. and Yates M.V. (1995). *Transport of bromide, simazine, and MS-2 coliphage in a lysimeter containing undisturbed, unsaturated soil*. Water Resources Research, **31**(4): 801-810.

Preston C.M., Trofymow J.A., Niu J. and Fyfe C.A. (1998). *13CPMAS-NMR spectroscopy and chemical analysis of coarse woody debris in coastal forests of Vancouver Island*. Forest Ecology and Management, (111): 51-68.

Pussemier L. (1978). *Interactions des pesticides avec la matière organique du sol*. Revue de l'Agriculture, **31**(3): 405-411.

Ramade F. (1995). *Eléments d'écologie. Ecologie Appliquée*. Ediscience International. 200 p.

Ramade F. (2000). *Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Les polluants : de l'environnement à l'homme*. Ediscience international. 690 p.

Réal B., Patty L. and Masson E. (1997). *Bandes enherbées. Un frein au ruissellement des produits phytosanitaires.* Perspectives Agricoles, (221).

Rivière J.-L. (2001). *Ecotoxicologie et toxicologie des produits phytosanitaires. De l'obligation réglementaire à la protection des milieux*. Ingénieries - EAT, (N° spécial): 23-27.

Rutherford D.W., Chiou C.T. and Kile D.E. (1992). *Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds*. Environmental science and technology, (26): 336-340.

Schiavon M., Jacquin E. and Goussault C. (1977). *Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique*. Soil Organic Matter Studies: 328-337.

Schiavon M., Perrin-Ganier C. and Portal J.M. (1995). *La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine*. Agronomie, **15**: 157-170.

Schoen R., Gaudet J.P. and Bariac T. (1999). *Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions*. Journal of hydrology, **215**: 70-81.

Schulz R. (2001). *Comparison of spray drift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa*. Chemosphere, **45**: 543-551.

Sebetich M.J., Kennedy V.C., Zand S.M., Avanzino R.J. and Zellweger G.W. (1984). *Dynamics of added nitrate and phosphate compared in a northern California woodland stream*. Water Resources Bulletin, **20**(1): 93-101.

Senesi N. (1992). *Binding mechanisms of pesticides to soils humic substances*. The science of the total environment, (123-124): 63-76.

Skaggs R.W., Breve M.A. and Gilliam J.W. (1994). *Hydrologic and water quality impacts of agricultural drainage*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **24**(1): 1-32.

Smart P.L. and Laidlow I.M.S. (1977). *An evaluation of some fluoresent dyes for water tracing*. Water Resources Research, **13**(1): 15-33.

Smelt J.H., Scorza Junior R.P., Hendriks R.F.A. and Boesten J.J.T.I. (2003). *Preferential transport of imidacloprid in a cracking clay soil*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie, 4-6 juin 2003: 319-326.

Smith C.K., Gholz H.L. and De Assis Olivieira F. (1998). *Fine litter chemistry, early-stage decay, and nitrogen dynamics under plantations and primary forest in Lowland Amaziona*. Soil Biol. Biochem., **30**(14): 2159-2169.

Souiller C., Coquet Y., Pot V., Benoit P., Réal B., Margoum C., Laillet B., Labat C., Vachier P. and Dutertre A. (2002). *Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Première partie : Dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé; mise en évidence des processus mis en jeu par ruissellement et infiltrométrie*. Etude et gestion des sols, **9**(4): 269-285.

Sposito G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. 277 p.

Stange Jr. R.R. and McDonald R.E. (1999). *A simple and rapid method for determination of lignin in plant tissues - its usefulness in elicitor screening and comparison to the thioglycolic acid method*. Postharvest Biology and Technology, (15): 185-193.

Tomlin C.D.S. (2000). *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council. 1250 p.

Triska F.J., Kennedy V.C. and Avanzo R.J. (1989). *Retention and transport of nutrients in a third-order stream : channel processes*. Ecology, **70**(6): 1877-1892.

UIPP (2003). *Union des Industries de la Protection des Plantes*, [Online] **http://www.uipp.org/**. [30.04.2003].

Vaillant M., Jouany J-M. and J. D. (1995). *A multicriteria estimation of the environmental risk of chemicals with the SIRIS method*. Toxicology Modeling, (1): 57-72.

Voice T.C. and Weber Jr W.J. (1983). *Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids*. Water Research, **17**(10): 1433-1441.

Voltz M. (2001). *Facteurs clés du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux superficielles*. In: Colloque du SIMA

Walker A. (2003). *Adsorption and degradation: from the laboratory to the real world*. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie, 4-6 juin 2003: 1-6.

Walker A. and Jurado-Exposito M. (1998). *Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil : solution ratios*. Weed Research, **38**: 229-238.

Wauchope R.D. (1978). *The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review*. Journal of environmental quality, **7**(4): 459-472.

Williams R.J., White C., Dreymann S., Gouy V., Garon-Boucher C. and Souiller C. (1999). *Fate and behaviour of pesticides in farm ditches*. In: The 1999 Brighton conference - Weeds, Brighton, octobre 1999: 675-680.

Woods N., Craig I.P., Dorr G. and Young B. (2001). *Spray drift of pesticides arising from aerial application in cotton*. Journal of environmental quality, **30**(3): 697-701.

Ying G.-G. and Williams B. (2000). *Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems*. Environmental pollution, **107**: 399-405.

Young P.C. and Wallis S.G. (1993). *Solute transport and dispersion in channel*. In: Channel Network Hydrology. J. Wiley**:** 129-173.

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A-1 : Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (directive 2000/60.CE) 1

ANNEXE B-1 : Caractéristiques des fossés naturels 3

ANNEXE B-2 : Modes d'action des pesticides utilisés dans l'étude 5

ANNEXE B-3 : Adsorption de la Rhodamine WT sur différents substrats 6

ANNEXE B-4 : Préparation des solutions injectées dans les fossés naturels 8

ANNEXE B-5 : Etude de conservation des échantillons 9

ANNEXE B-6 : Méthodes de dosages des produits phytosanitaires dans l'eau 11

ANNEXE B-7 : Méthodes de dosages des produits phytosanitaires dans les matrices solides 14

ANNEXE C-1 : Rappels sur la théorie des plans d'expériences 16

ANNEXE C-2 : Comparaison des cinétiques (molécules froides et marquées) 22

ANNEXE D-1 : Photos du canal expérimental 23

ANNEXE D-2 : Système de prélèvement au sein des sédiments 25

ANNEXE D-3 : Expérimentations en recirculation avec les feuilles mortes 26

ANNEXE D-4 : Expérimentations en recirculation avec les feuilles mortes 28

ANNEXE A-1 : Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau

(directive 2000/60.CE, décision n° 2455/2001/CE du 20 novembre 2001)

N°	Nom de la substance	N° CAS[1]	Substance dangereuse prioritaire
1	Alachlore	15972-60-8	
2	Anthracène	120-12-7	X
3	Atrazine	1912-24-9	X
4	Benzène	71-43-2	
5	Diphényléthers bromés (*)	-	X
6	Cadmium et ses composés	7440-43-9	X
7	C_{10-13}-Chloroalcanes (*)	85535-84-8	X
8	Chlorfenvinphos	470-90-6	
9	Chlorpyriphos	2921-88-2	X
10	1,2-dichloroéthane	107-06-2	
11	Dichlorométhane	75-09-2	
12	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	117-81-7	X
13	Diuron	330-54-1	
14	Endosulfan	115-29-7	X
	(α-endosulfan)	959-98-8	
15	Hexachlorobenzène	118-74-1	X
16	Hexachlorobutadiène	87-68-3	X
17	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	X
	(γ-isomère, lindane)	58-89-9	
18	Isoproturon	34123-59-6	
19	Plomb et ses composés	7439-92-1	X
20	Mercure et ses composés	7439-97-6	X
21	Naphtalène	91-20-3	X
22	Nickel et ses composés	7440-02-0	
23	Nonylphénols	25154-52-3	X
	(4-(para)-nonylphénol)	104-40-5	
24	Octylphénols	1806-26-4	X
	(para-tert-octylphénol)	140-66-9	
25	Pentachlorobenzène	608-93-5	X
26	Pentachlorophénol	87-86-5	X
27	Hydrocarbures aromatiques policycliques	-	X
	(benzo(a)pyrène)	50-32-8	
	(benzo(b)fluoranthène)	205-99-2	
	(benzo(g,h,i)perylène)	191-24-2	
	(benzo(k)fluoranthène)	207-08-9	

[1] Chemical Abstract Service

	(fluoranthène)	206-44-0	
	(indéno(1,2,3-cd)pyrène)	193-39-5	
28	Simazine	122-34-9	
29	Composés du tributylétain	688-73-3	X
	(tributylétain-cation)	36643-28-4	
30	Trichlorobenzènes	12002-48-1	X
	(1,2,4-trichlorobenzène)	120-82-1	
31	Trichlorométhane (Chloroforme)	67-66-2	
32	Trifluraline	1582-09-8	X

ANNEXE B-1 : Caractéristiques des fossés naturels

1. Description

Nom	Pente moyenne	Distance du point d'injection	Largeur	Hauteur d'eau au centre	Encombrement
CHARME	1 %	0 m 25 m 50 m 75 m 100 m	70 cm 90 cm 100 cm 120 cm 130 cm	35 cm 20 cm 27 cm 12 cm 30 cm	- Très peu herbacé surtout dans la 1ère moitié. - Sédiments parfois limoneux, mais en général sableux et grossiers.
ERINE	2 %	0 m 20 m 25 m 40 m 50 m	32 cm 45 cm 32cm 50 cm 30 cm	5 cm 5 cm 4 cm 6 cm 6 cm	- Fossé bordé d'arbres, très végétalisé (herbe vivante et feuilles mortes) - Sédiments en général sableux et grossiers
CORAUX 1999	3 – 4 %	0 m 20 m 50 m 70 m 100 m	36 cm 30 cm 30 cm 45 cm 65 cm	5 cm 3,5 cm 4,5 cm 10 cm 7 cm	- Fossé bordé d'arbres, alternance végétation (vivante et morte) et sédiments - Sédiments plutôt fins et limoneux.
CORAUX 2002	3 – 4 %	0 m 25 m 50 m 100 m 125 m 150 m 190 m	50 cm 45 cm 60 cm 30 cm 50 cm 35 cm 30 cm	10 cm 10 cm 5 cm 7 cm 10 cm 6 cm 5 cm	- Présence de feuilles mortes en alternance avec végétaux verts et sédiments - Sédiments grossiers dans la partie aval
FROUST	< 0,5 %	0 m 50 m 100 m 150 m 200 m 250 m 300 m	215 cm 210 cm 140 cm 130 cm 175 cm 260 cm 135 cm	36 cm 37 cm 25 cm 23 cm 30 cm 27 cm 22 cm	- Végétation vivante implantée de manière irrégulière - Entre 250 m et 300 m, présence importante de feuilles mortes

Note : le point d'injection (point 0) n'était pas positionné au même endroit pour les expérimentations sur CORAUX en 1999 et 2002. En 2002, le point d'injection était situé juste à l'aval du venturi amont et le point 200 m était positionné à l'amont du venturi aval (Figure B-6). Ceci explique les différences observées sur les dimensions des portions de fossés.

2. Caractéristiques de chaque portion de fossé étudiée

Les caractéristiques moyennes de chaque portion de fossés ont été estimées à partir de mesures ponctuelles et régulières relevées sur le terrain.

Fossé	Points considérés pour la portion	Distance (m)	Largeur moyenne (cm)	Hauteur d'eau moyenne (cm)	Section moyenne (m²) (1)	Rugosité (K) (2)
CHARME	0-50	50	81	25,0	0,20	9,6
	50-100	50	116	23,6	0,27	9,1
ERINE	0-25	25	37	4,5	0,017	1,7
	25-50	25	51	6,3	0,032	0,8
CORAUX 99	0-50	50	35	4,7	0,016	5,1
	50-100	50	50	8,2	0,041	1,9
CORAUX 02	0-100	100	50	7,6	0,038	2,7
	100-200	100	36	7,7	0,028	2,3
FROUST	0-100	100	194	33,8	0,66	0,4
	100-200	100	145	25,3	0,37	0,7
	200-300	100	207	26,5	0,55	0,5

(1) pour les calculs, nous avons considéré une section rectangulaire.

(2) coefficient de Strickler, estimé à partir de la formule de Manning (voir ci-dessous)

✓***Estimation de la rugosité***

Nous avons appliqué la formule suivante (Manning-Strickler) pour chaque portion de fossé étudiée :

$$v=\frac{1}{n}\times\sqrt{I}\times(Rh)^{2/3}$$

où : v : vitesse (m/s)

n : coefficient de Manning ($s/m^{1/3}$), et $\frac{1}{n}=K$: coefficient de Strickler ($m^{1/3}/s$)

I : pente (m/m)

Rh : rayon hydraulique (m)

Les valeurs de K obtenues, qui sont pour la plupart inférieures à 10, démontrent que la formule de Manning n'est en définitive pas applicable pour les petits fossés à faibles tirant d'eau et vitesse.

ANNEXE B-2 : Modes d'action des pesticides utilisés dans l'étude (ACTA, 2000)

Le Diflufénicanil [N-(2,4 difluorophényl)-2-(3-trifluorométhylphénoxy) pyridine-3-3-carboxamide] est un herbicide sélectif de contact. Peu volatil et pratiquement insoluble, il agit en pré ou en post-levée des mauvaises herbes. En pré-levée, fortement adsorbé par les 2 premiers centimètres du sol, il pénètre dans l'adventice par la tigelle. En post-levée, son action de contact est meilleure sur tissus jeunes, jusqu'au stade 4 feuilles. C'est un herbicide antidicotylédones annuelles des céréales (véroniques, pensée, renouées…), avec une action complémentaire sur certaines graminées (pâturin, vulpin…). Le Diflufénicanil est doté d'une certaine persistance d'action et manifeste une indépendance vis-à-vis des conditions météorologiques. Il est utilisé sur céréales en association avec d'autres substances actives (isoproturon, chlortoluron, ioxynil, bromoxynil…)

L'Isoproturon [N-(isopropyl-4-phényl)-N',N'-diméthylurée] est un herbicide sélectif systémique stable à la lumière en conditions acides ou alcalines. Il est adsorbé par la plante, principalement par les racines. Véhiculé par la sève, il s'accumule dans les feuilles où il inhibe la photosynthèse. Il agit essentiellement sur les graminées annuelles (folles avoines, vulpin, ray-grass) et possède une certaines action sur dicotylédones. L'Isoproturon est utilisé seul ou en association sur céréales d'hiver (blé tendre, orge) à la dose de 1800 g/ha.

Le Diuron [dichloro-3,4 phényl)-3 diméthyl-1,1 urée] est un herbicide sytémique, qui inhibe la photosynthèse. Il pénètre dans le végétal par les racines. Il fait preuve d'une assez longue persistance d'action dans le sol (demi-vie estimée de 90 à 180 jours). Il peut être facilement hydrolysé à la chaleur et en conditions alcalines ou fortement acides. Le Diuron est appliqué sur luzerne, sur vigne, en arboriculture et sur cultures léguminières et tropicales (bananier, canne à sucre…) ; son apport ne peut excéder 1800 g/ha traité et par an. Il est applicable pendant le repos végétatif à la sortie de l'hiver, lorsque les mauvaises herbes sont encore à l'état de plantules.

ANNEXE B-3 : Adsorption de la Rhodamine WT sur différents substrats

Des essais d'adsorption de la Rhodamine WT sur différents sols ont été réalisés au laboratoire. Il s'agissait de mettre en contact une solution dopée en Rhodamine avec le substrat considéré. L'agitation a été maintenue pendant des durées variant de 10 min à 5 h. L'analyse de l'eau a été ensuite réalisée par détection spectrométrique à 555 nm.

L'influence de divers paramètres a aussi été testée :

- le niveau de concentration en Rhodamine,
- le rapport solide / eau,
- la présence de bromures.

Chaque essai a été effectué en double. Des blancs matrices (c'est à dire sans ajout de Rhodamine) et des témoins Rhodamine (sans substrat) n'ont révélé aucune interférence lors du dosage, ni aucune perte en Rhodamine pour le temps de contact le plus long.
Les substrats retenus sont un sol prélevé en zone boisée et un sol provenant d'un bassin versant viticole. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant.

Caractéristiques	Sol « bois »	Sol « viticole »
Granulométrie (g/kg) :		
- argile :< 2 µm	234	35
- limon fin :2-20 µm	192	1
- limon grossier :20-50 µm	181	8
- sable fin :50-200 µm	144	28
- sable grossier : 200-2000 µm	249	928
pH eau	5,0	7,5
Capacité d'Echange Cationique (cmol/kg)	13,0	2,3
Carbone organique (g/kg)	27,4	0,80
C/N	10,6	6,15

Tableau 1 : Caractéristiques des sols

La prise d'essai est de 6 g de substrat humide (ou 15 g dans le cas du rapport 1/2) auxquels sont ajoutés 30 mL d'eau.

Le plan d'expérience suivant a été suivi.

Substrat	[Rhodamine] (mg/L)	Rapport substrat/eau	[Bromures] (mg/L)	Temps de contact (min)	% Rhodamine fixée (*)
Sol « bois »	10	1/2	0	60	55
Sol « bois »	10	1/5	100	60	47
Sol « bois »	10	1/5	0	10	27
				20	27
				60	34
				300	40
Sol « bois »	3	1/5	0	10	38
				20	39
				60	45
				300	43
Sol « vignoble »	10	1/5	100	60	11
Sol « vignoble »	10	1/5	0	10	2
				20	2
				60	2,5
				300	4,5
Sol « vignoble »	3	1/5	0	10	6,5
				20	7
				60	7
				300	9

(*) : moyenne sur 2 essais

Tableau 2 : résultats de l'étude d'adsorption de la Rhodamine

Les principaux résultats démontrent l'influence de certains paramètres. L'adsorption de la Rhodamine augmente avec :

- le taux de matière organique du substrat,
- le niveau de concentration,
- le rapport solide/eau,
- la présence de bromure.

ANNEXE B-4 : Préparation des solutions injectées dans les fossés naturels

Pour la préparation des solutions injectées dans les fossé naturels, le raisonnement suivant a été suivi pour l'Isoproturon et le Diuron (le Diflufénicanil étant cinq fois moins concentré dans la solution initiale) :

On veut :

- un niveau de concentration dans le fossé au point d'injection de l'ordre de 500 µg/L pour les deux urées ;
- un ratio entre débit d'injection et débit d'écoulement du fossé d'environ 1/10 minimum ;

➔ d'où une concentration de la solution d'injection dans la cuve de 5 mg/L.

On doit donc avoir, pour 100 L d'eau, 500 mg de chaque produit dans la cuve, ce qui détermine la concentration de chaque dose de 1 L : 500 mg/L

Sur le terrain, on verse le nombre adéquat de doses dans la cuve, en fonction du volume injecté, qui est un multiple de 100 L.

En ce qui concerne les ions chlorures, un raisonnement analogue est appliqué.

On veut :

- un niveau de concentration dans le fossé au point d'injection de l'ordre de 200 mg/L ;
- un ratio entre débit d'injection et débit d'écoulement du fossé d'environ 1/10 ;

➔ d'où une concentration de la solution dans la cuve de 2 g/L.

Pour 100 L d'eau, 200 g d'ions chlorures doivent être introduits dans la cuve, ce qui représente 5,63 moles.

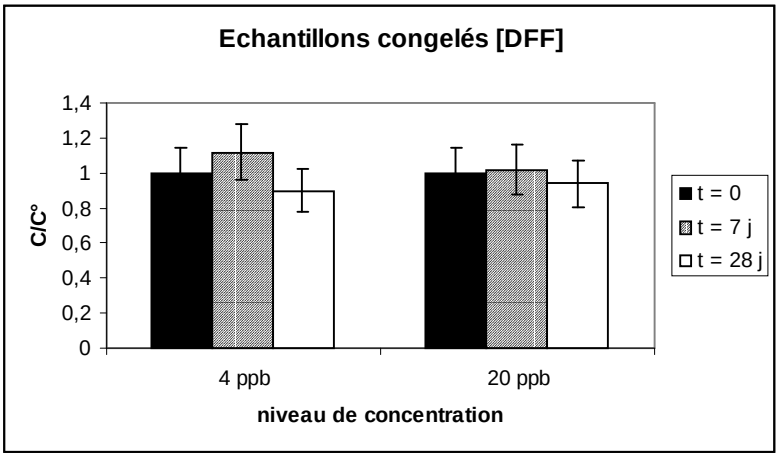
Or M_{KCl} = 76,4 g/moL d'où : 76,4 x 5,63 = 420 g de KCl à dissoudre dans un litre d'eau.

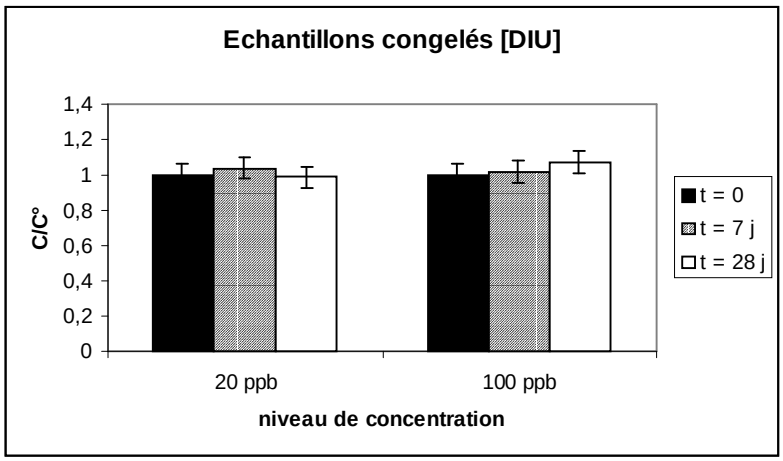
En réalité, comme la solubilité du KCl est de 350 g/L environ, les doses unitaires pour 100 L d'eau dans la cuve sont préparées en dissolvant 400 g de KCl dans 2 L d'eau. Ceci correspond à une concentration d'environ 190 mg/L au point d'injection dans le fossé.

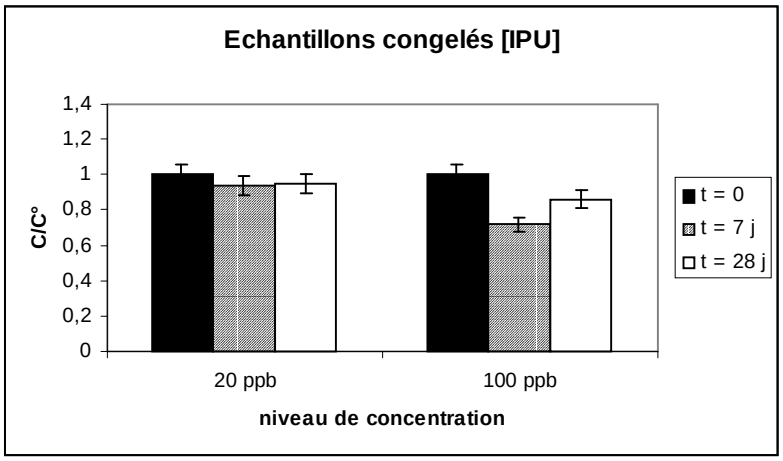
Pour les ions bromures utilisés en 2002, environ 109 g de KBr sont dissous dans 2 L d'eau, pour 100 L de solution à injecter.

ANNEXE B-5 : Etude de conservation des échantillons

Echantillons d'eau réels prélevés sur le terrain et analysés après différentes durées de stockage au congélateur







Echantillons d'eau dopés : évolution des rendements d'extraction en herbicides dans diverses conditions de stockage

Nature de l'eau	**Rendements (%) à +4 °C**				**Rendements (%) à –18 °C**		
	J = 0	J = 1	J = 3	J = 7	J = 3	J = 7	J = 28
EAU ULTRAPURE							
IPU à 0,2 µg/l	87 ± 6	92 ± 0	-	87 ± 1	-	95 ± 30	95 ± 10
IPU à 10 µg/L	88 ± 1	89 ± 3	-	83 ± 7	-	88 ± 1	121 ± 3
DIU à 0,2 µg/l	115 ± 8	99 ± 2	-	98 ± 3	-	115 ± 0	117 ± 12
DIU à 10 µg/L	94 ± 2	96 ± 3	-	90 ± 6	-	93 ± 1	129 ± 1
DFF à 1 µg/L	97 ± 0	101 ± 1	91 ± 1	-	78 ± 4	-	95 ± 1
DFF à 10 µg/L	102 ± 2	-	-	-	-	-	79 ± 1
EAU NATURELLE							
IPU à 0,2 µg/l	175 ± 6	137 ± 4	-	139 ± 1	-	142 ± 1	144 ± 4
IPU à 10 µg/L	92 ± 2	94 ± 1	-	89 ± 0	-	92 ± 2	93 ± 0
DIU à 0,2 µg/l	130 ± 6	112 ± 5	-	100 ± 0	-	94 ± 1	108 ± 2
DIU à 10 µg/L	96 ± 2	97 ± 0	-	95 ± 1	-	97 ± 1	98 ± 0
DFF à 1 µg/L	118 ± 2	103 ± 11	90 ± 1	-	79 ± 3	-	110 ± 1
DFF à 10 µg/L	108 ± 2	-	-	-	-	-	89 ± 9

ANNEXE B-6 : Méthodes de dosages des produits phytosanitaires dans l'eau

Extraction liquide-liquide au dichlorométhane

Prise essai : environ exactement 500 ml eau + 5 % NaCl en masse

Extraction : 3 x 50 ml de dichlorométhane de qualité pesticides
agitation : 15 min
décantation : 30 min
récupération de la phase organique et séchage sur Na_2SO_4 anhydre
combinaison des extraits dans un ballon de 250 ml (ajout de 20 µL de dodécane pour l'extrait CPG)

Evaporation à l'évaporateur rotatif à 40 °C juste à sec

⇩ ⇩

Analyse CPG/ECD (DFF)	**Analyse HPLC/DAD** (DIU et IPU)
⇩	⇩
Reprise dans 2 ml d'isooctane	*Reprise* dans 2 ml d'eau/acétonitrile (80/20)
Injection 1 µL (splitless)	*Filtration* 0,22 µm
	Injection : 50µL
	λ = 245 nm

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Dosage du DFF par CPG :

Chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400, équipé d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) et d'un passeur d'échantillons VARIAN 8200.

Colonne capillaire peu polaire DB1701 (JW)	longueur : 30 m
	diamètre : 0,32 mm
	épaisseur du film : 0,25 µm

Gaz vecteur : azote HP, débit : environ 1,5 mL/min

Injecteur split/splitless, utilisé en mode splitless (température : 250°C, volume injecté : 1 µL)

Programmation de température du four :	80°C
	20°C/min. jusqu'à 200°C
	10°C/min jusqu'à 280°C
	280°C pendant 6 min.

Détecteur ECD, source 63Ni (température : 300°C)

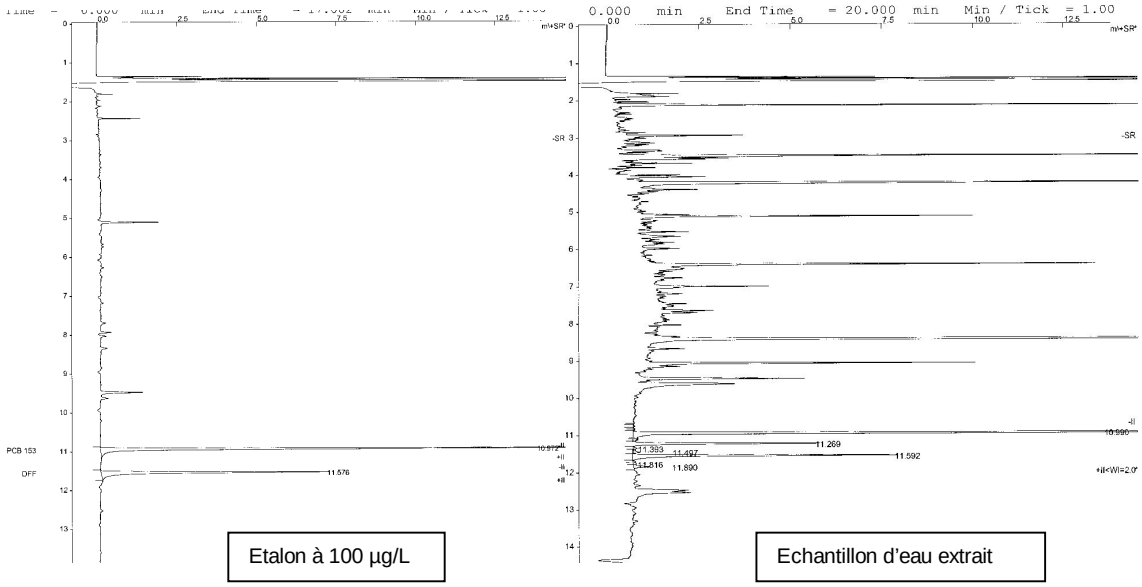
Temps de rétention :	Diflufénicanil : environ 12 min

Etalonnage externe :

Solutions mères (DFF et PCB 153) à 100 mg/L dans l'acétone (conservation 2 mois à 4°C).

Solutions filles de 10 à 100 µg/L dans l'isooctane (conservation 2 semaines à 4°C).

Linéarité sur la gamme 10-100 µg/L.



Chromatogrammes (CPG) d'un étalon à 100 µg/l et d'un échantillon d'eau extrait

Dosage du DIU et de l'IPU par HPLC :

Chromatographe en phase liquide WATERS Alliance 2690, équipé d'un four pour colonne, d'un détecteur UV à barrettes de diodes 996 et d'un passeur d'échantillons.

Volume d'injection : 50 µL

Colonne de type Lichrospher 60 RP Select B (Merck)	longueur : 250 mm
	diamètre interne : 4,6 mm
	granulométrie : 5 µm
Pré-colonne de type Lichrospher 60 RP Select B (Merck)	longueur : 4 mm
	diamètre interne : 4,6 mm
	granulométrie : 5 µm

Température du four : 30°C

Débit de la phase mobile : 1 mL/min.

Phase mobile : Eau / Acétonitrile : 55/45 (isocratique)

Détecteur Balayage de 200 nm à 300 nm

Détection à λ = 245 nm

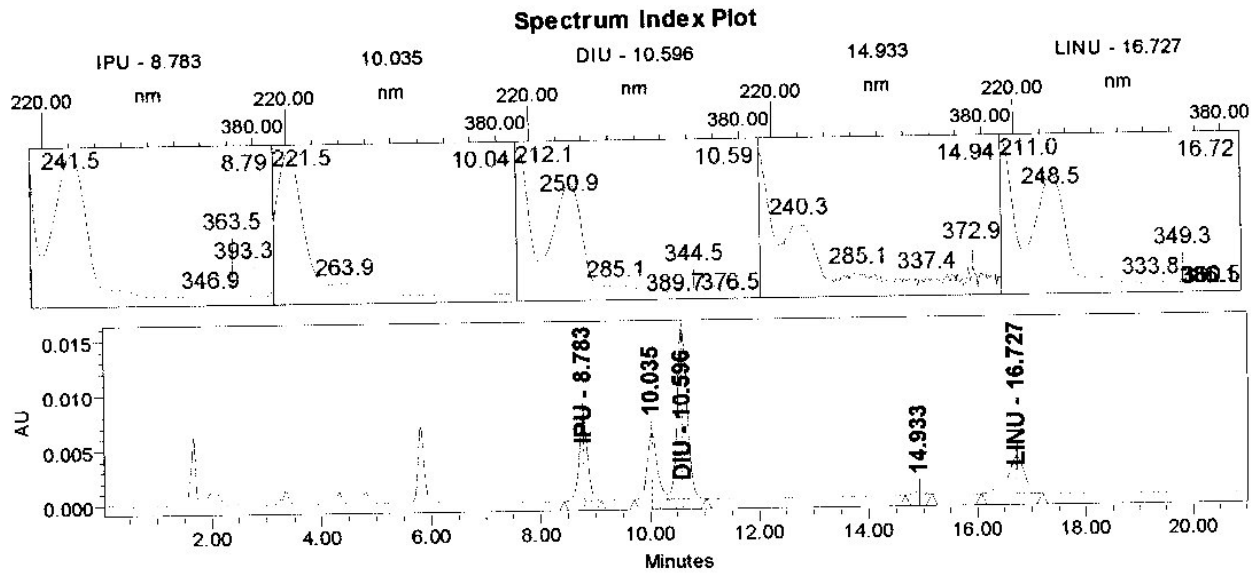
Temps de rétention :	Isoproturon : 9 min
	Diuron : 11 min

Etalonnage externe :

Solutions mères (IPU, DIU et Linuron) à 100 mg/L dans l'acétone (conservation 2 mois à 4°C)

Solutions filles de 70 à 2000 µg/L dans un mélange eau/acétonitrile (80/20, v/v) (conservation 2 semaines à 4°C)

Linéarité sur la gamme 70-2000 µg/L.



Spectres d'absorption et chromatogrammes (HPLC) d'un échantillon d'eau extrait

ANNEXE B-7 : Méthodes de dosages des produits phytosanitaires dans les matrices solides par ASE (Dionex)

L'extraction des matrices solides (sédiments et feuilles mortes) a été réalisée au moyen du système d'extraction sous pression et température ASE 200 de Dionex. Des cellules de 33 mL ont été utilisées.

Protocole

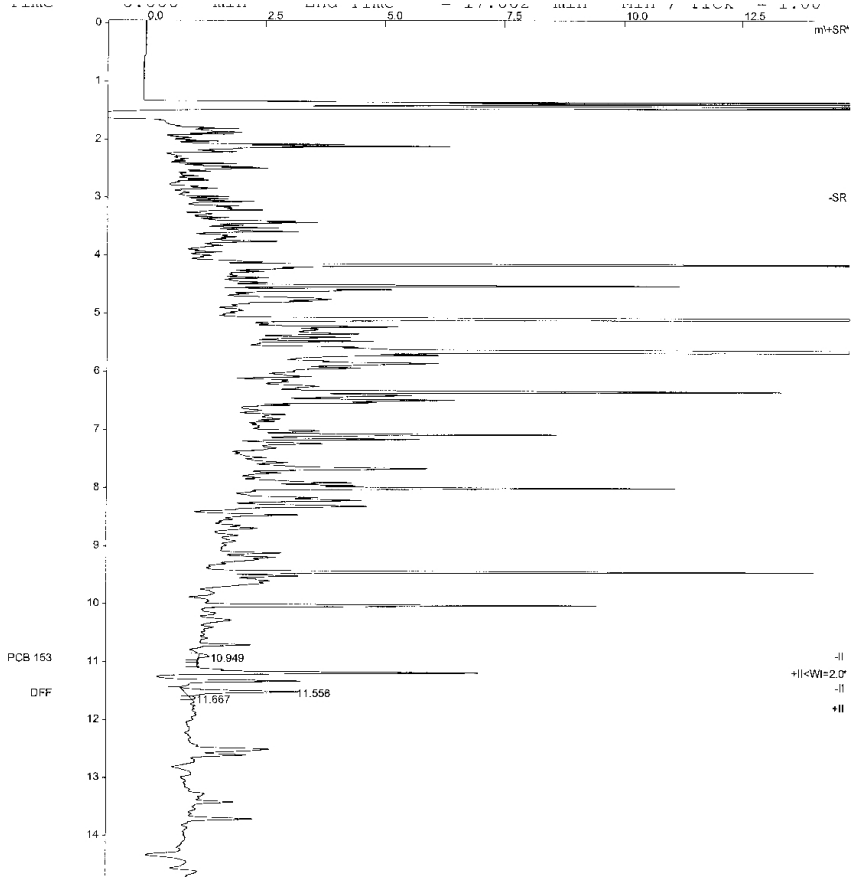
Prise d'essai : 10 g de substrat humide
+ 10 g d'hydromatrix
+ 1 g de Florisil (pour les feuilles et pour le DIU dans les sédiments)
+ complément avec sable de Fontainebleau

Extraction :
- solvant : Acétate d'Ethyle
- température : 50 °C puis 100 °C
- pression : 100 bars
- phase statique : 5 min
- flush : 60 %
- purge : 200 sec
- nombre de cycles pour chaque température : 3 pour les sédiments et 2 pour les feuilles

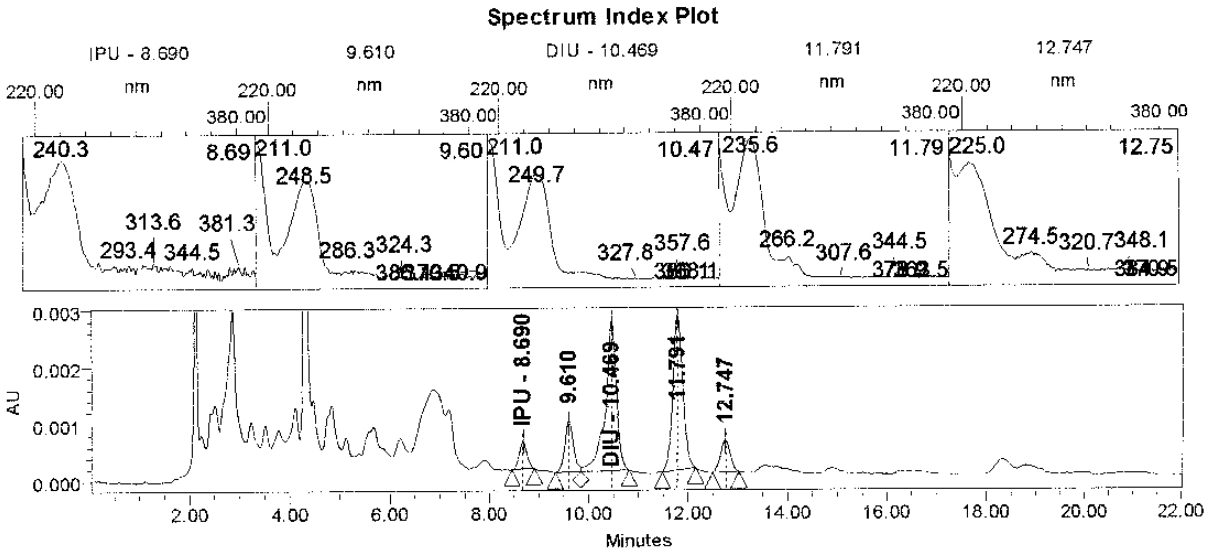
Evaporation des extraits regroupés (50 et 100 °C) juste à sec à l'évaporateur rotatif

Reprise :
- 2 mL d'isooctane pour CPG (filtration à 0,22 µm pour les extraits de feuilles)
- filtration 0,22 µm, puis reprise dans 2 mL eau/acétonitrile (80/20) pour HPLC

Les conditions chromatographiques ont été décrites précédemment dans l'annexe B-6.



Chromatogramme (CPG) d'un échantillon de sédiment extrait



Spectres d'absorption et chromatogramme (HPLC) d'un échantillon de sédiment extrait

ANNEXE C-1 : Rappels sur la théorie des plans d'expériences

1. Les plans factoriels complets

Pour étudier l'influence de plusieurs facteurs sur une réponse, la méthode la plus courante consiste à faire varier un seul facteur en gardant les autres fixes. Une autre stratégie, plus économe en expériences, peut également être envisagée : elle consiste à faire varier tous les facteurs à la fois en choisissant les valeurs extrêmes de chaque facteur pour cerner le domaine expérimental. Les codes utilisés sont alors :

- Niveau +1 pour la valeur maximale
- Niveau -1 pour la valeur minimale.

Les essais à effectuer sont ensuite représentés sous la forme d'une matrice.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'étudier l'influence de 4 facteurs sur l'adsorption d'herbicides sur des substrats naturels. Le plan factoriel complet qui en résulte est de la forme 2^4 ; le 2 représentant les 2 valeurs extrêmes des facteurs et le 4, le nombre de facteurs. On doit donc réaliser $2^4 = 16$ essais pour ce plan.

Les facteurs à étudier et leurs valeurs extrêmes sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Facteur	Niveau bas : -1	Niveau haut : +1
1 - Etat initial du substrat	Sec	Saturé en eau
2 - Forme des pesticides	Matières actives pures	Spécialités commerciales
3 - Nature de l'eau	Eau du robinet	Eau naturelle
4 - Concentration en bromures	0 mg/L	100 mg/L

Tableau 1 : facteurs étudiés

La matrice des expériences qui en découle est présentée dans le Tableau 2. La valeur de la réponse est notée pour chaque essai. Il s'agit de la quantité (ou du pourcentage) d'herbicide adsorbé sur le substrat.

N° essai	Facteurs				Réponse
	1	2	3	4	
1	-1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	-1	y_5
6	+1	-1	+1	-1	y_6
7	-1	+1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	-1	y_8
9	-1	-1	-1	+1	y_9
10	+1	-1	-1	+1	y_{10}
11	-1	+1	-1	+1	y_{11}
12	+1	+1	-1	+1	y_{12}
13	-1	-1	+1	+1	y_{13}
14	+1	-1	+1	+1	y_{14}
15	-1	+1	+1	+1	y_{15}
16	+1	+1	+1	+1	y_{16}

Tableau 2 : matrice des expériences du plan factoriel 2^4

Calcul des effets et des interactions

L'effet de chaque facteur (E_i) sur la réponse est calculé de la manière suivante.

$E_1 = 1/16 \times (-y_1+y_2-y_3+y_4-y_5+y_6-y_7+y_8-y_9+y_{10}-y_{11}+y_{12}-y_{13}+y_{14}-y_{15}+y_{16})$

$E_2 = 1/16 \times (-y_1-y_2+y_3+y_4-y_5-y_6+y_7+y_8-y_9-y_{10}+y_{11}+y_{12}-y_{13}-y_{14}+y_{15}+y_{16})$

$E_3 = 1/16 \times (-y_1-y_2-y_3-y_4+y_5+y_6+y_7+y_8-y_9-y_{10}-y_{11}-y_{12}+y_{13}+y_{14}+y_{15}+y_{16})$

$E_4 = 1/16 \times (-y_1-y_2-y_3-y_4-y_5-y_6-y_7-y_8+y_9+y_{10}+y_{11}+y_{12}+y_{13}+y_{14}+y_{15}+y_{16})$

Le calcul des effets donne un résultat numérique ; un résultat négatif indique que le passage du facteur du niveau -1 au niveau +1 diminue la valeur de la réponse. Inversement, un résultat positif indique que le passage du niveau –1 au niveau +1 augmente la valeur de la réponse

On peut également calculer les interactions entre les différents facteurs étudiés. Par exemple, l'interaction entre le facteur 1 et le facteur 2 sera notée 12 ; c'est le produit des matrices du facteur 1 et du facteur 2 (Tableau 3)..

N° essai	Facteurs				Interactions											Réponse
	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234	
1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+11	-1	-1	+1	+1	+1	y_4
5	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	y_5
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	y_8
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_9
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	61	+1	y_{10}
11	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	y_{11}
12	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	y_{12}
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	y_{13}
14	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-+1	-1	-1	y_{14}
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	y_{15}
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y_{16}

Tableau 3 : matrice des interactions

Le calcul des interactions se fait selon le même principe que celui des effets :

$E_{12} = 1/16 \times (+y_1-y_2-y_3+y_4+y_5-y_6-y_7+y_8+y_9-y_{10}-y_{11}+y_{12}+y_{13}-y_{14}-y_{15}+y_{16})$

Le calcul des interactions donne un résultat numérique. En fonction de la valeur absolue de ce résultat, on peut déduire si l'interaction entre plusieurs facteurs est significative.

2. Les plans factoriels fractionnaires

Ce type de plans d'expériences permet de réduire le nombre d'expériences réalisées par rapport à un plan factoriel classique présenté précédemment.

Les plans factoriels fractionnaires se basent sur le principe que les interactions d'ordre 3 ou plus peuvent être considérées comme négligeables. Le calcul de ces interactions apportant peu à l'étude, on leur substitue l'étude d'un facteur supplémentaire.

Pour l'étude de 4 facteurs, nous prendrons la base d'un plan factoriel complet 2^3 et nous utiliserons la colonne de l'interaction d'ordre 3 (entre les facteurs 1, 2 et 3, qui a peu de chance d'être significative) pour le facteur 4. On attribue donc à ce facteur 4 les niveaux (+1 et –1) de l'interaction 123, et on note :

4 = 123

Dans ces conditions, on obtient la matrice suivante :

N° essai	Facteur			Interaction			Facteur	Réponse
	1	2	3	12	13	23	4	
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y_2
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y_3
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y_6
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y_8

Tableau 4 : matrice des expériences du plan factoriel fractionnaire 2^{4-1}

Ce plan va permettre d'étudier 4 facteurs avec seulement 8 essais.

Calcul des contrastes

Il y a néanmoins une contrepartie à ce gain en nombre d'expériences. Dans un plan factoriel fractionnaire, les effets et les interactions sont liés, on dit qu'ils sont aliasés. On ne calculera donc non plus un effet pur mais un contraste, combinaison de l'effet et de l' (des) interaction(s) qui lui est (sont) aliasée(s). Il est donc indispensable de connaître quels effets et quelles interactions sont aliasés. Un facteur et une interaction sont aliasés lorsque, dans la matrice d'expériences, ils possèdent la même succession de signes.

On est partie de l'hypothèse : 4 = 123. Ainsi, le facteur 4 est aliasé avec l'interaction 123 ; on peut donc calculer le contracte I_4 associé au facteur 4 :

$$\mathbf{4 = 123 \leftrightarrow I_4 = E_4 + E_{123}}$$

De même, on en déduit les autres aliases en comparant les colonnes de signes :

$$1 = 234 \leftrightarrow I_1 = E_1 + E_{234}$$

$$2 = 134 \leftrightarrow I_2 = E_2 + E_{134}$$

$$3 = 124 \leftrightarrow I_3 = E_3 + E_{124}$$

$$13 = 24 \leftrightarrow I_{13} = E_{13} + E_{24}$$

$$12 = 34 \leftrightarrow I_{12} = E_{12} + E_{34}$$

$$14 = 23 \leftrightarrow I_{14} = E_{14} + E_{23}$$

L'interprétation des plans factoriels fractionnaires est plus difficile que celle des plans factoriels simples. Les hypothèses de travail que l'on retient généralement sont les suivantes :

* les interactions du troisième ordre ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables,
* si un contraste est nul, cela peut signifier :
    - que les effets aliasés sont tous nuls, ce qui est le cas le plus probable,
    - que les effets aliasés se compensent, (cas rare),
* si 2 effets sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi,
* si 2 effets sont forts, leur interaction peut aussi être forte.

Conclusion sur l'influence d'un facteur

Pour conclure sur le fait qu'un effet ou qu'une interaction sont significatifs, il convient d'estimer l'erreur Δe que l'on commet sur la détermination du contraste l et de comparer cette erreur à la valeur de ce même contraste.
Trois cas peuvent se présenter :

$l >> \Delta e$: dans ce cas, le contraste est significatif

$l << \Delta e$: dans ce cas, le contraste n'est pas significatif

$l \cong \Delta e$: on ne peut pas conclure directement, le contraste peut ne pas être significatif ou l'être légèrement

Avec : l : valeur du contraste

Δe : valeur de l'erreur

Pour connaître l'erreur Δe, il suffit d'exploiter les valeurs obtenues lors du plan d'expériences factoriel fractionnaire. En effet, les essais de ce plan ont été doublés : on dispose ainsi d'écart type pour chaque paire d'essais.

On calcule la variance si^2 de chaque essai :

$$si^2 = \frac{1}{(n-1)} \times \sum_{1}^{n} (yj - ymoy)^2$$

avec n : le nombre de mesures réalisées pour un même essai

yj : la réponse pour la mesure j

ymoy : la réponse moyenne obtenue pour l'essai

On calcule ensuite la variance moyenne des réponses sy^2:

$$sy^2 = \frac{1}{N} \times \sum_{1}^{N} si^2$$

avec : N : le nombre d'essais réalisés dans le plan d'expériences

si^2 : la variance de l'essai i

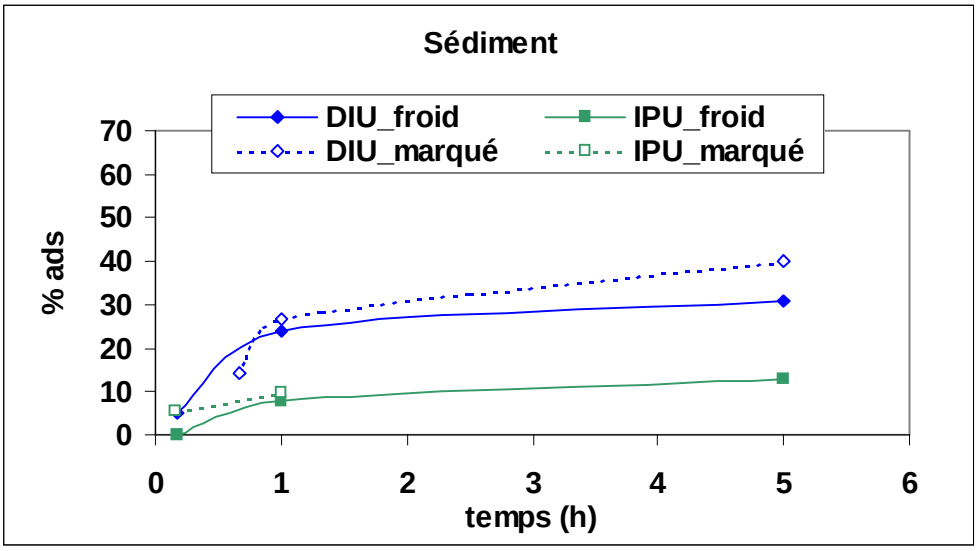
On en déduit la variance sur un contraste s_I^2:

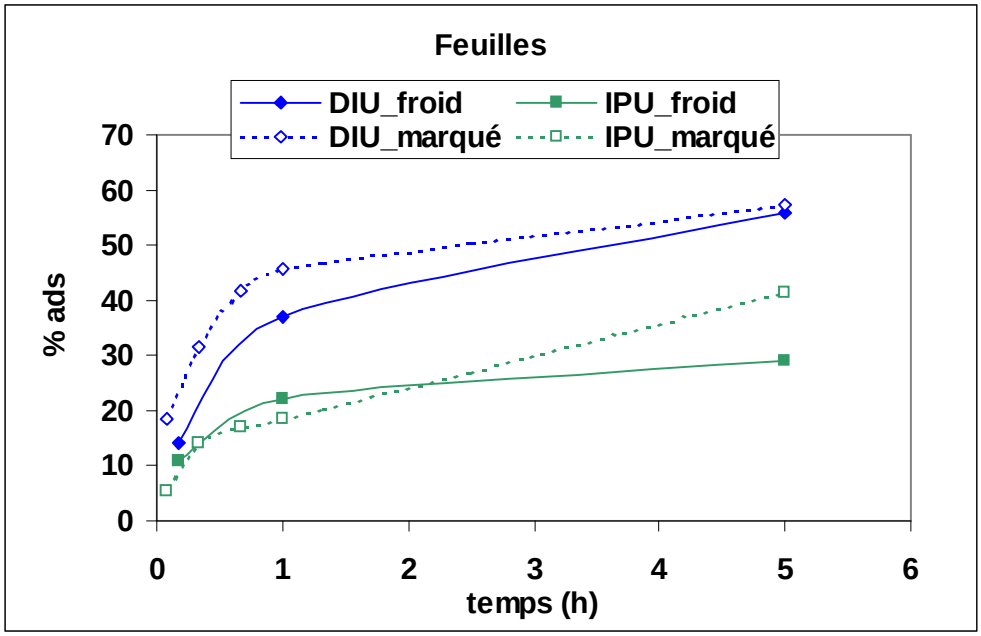
$$sI^2 = \frac{1}{N^2} \times (N sy^2)$$

Puis l'erreur-type s_I :

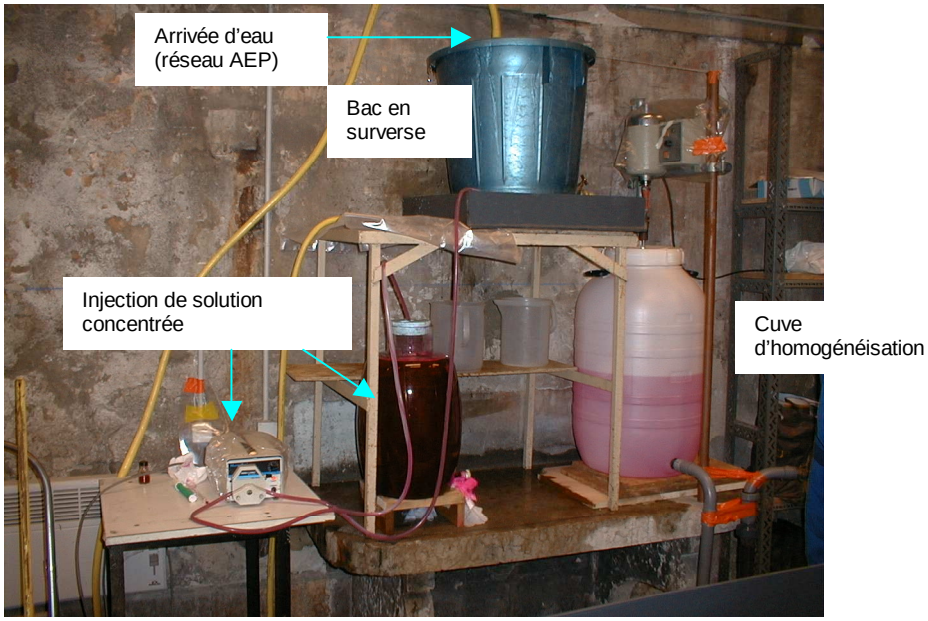
$$\Delta e = \sqrt{sI^2}$$

ANNEXE C-2 : Comparaison des cinétiques (molécules froides et marquées)

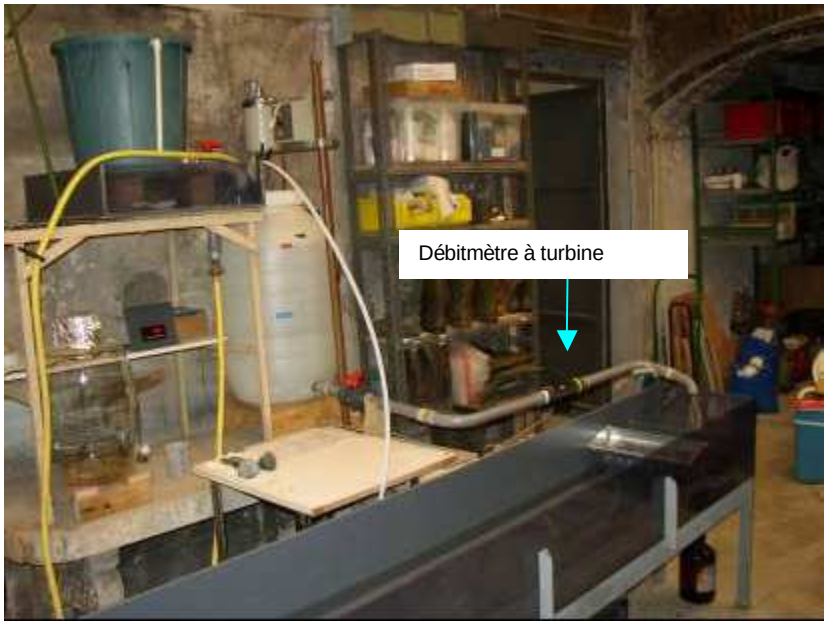




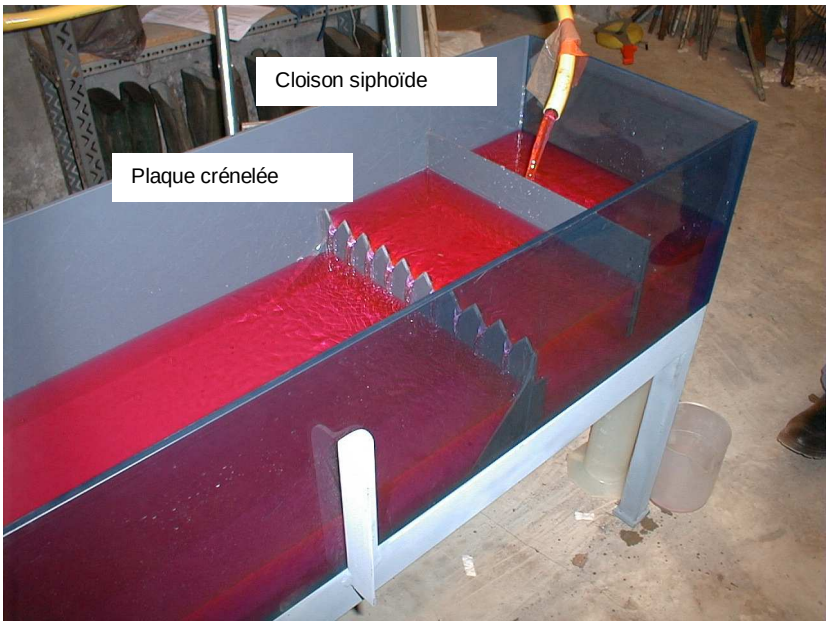
ANNEXE D-1 : Photos du canal expérimental



Préparation et homogénéisation de la solution injectée



Mesure de débit à l'entrée du canal



Amont du canal



Aval du canal

ANNEXE D-2 : Système de prélèvement au sein des sédiments





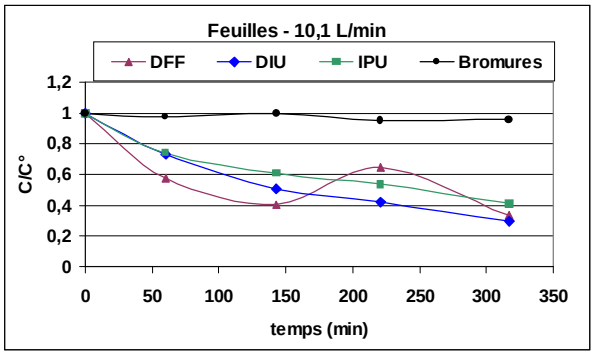


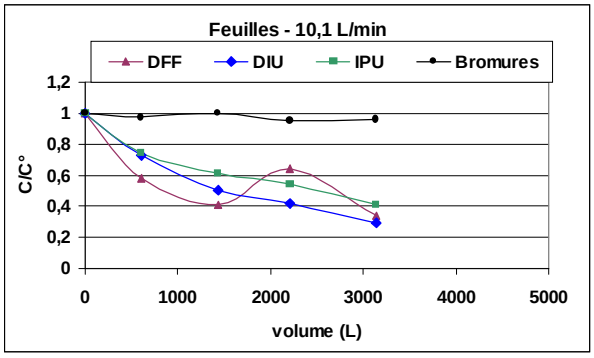


ANNEXE D-3 : Expérimentations en recirculation avec les feuilles mortes

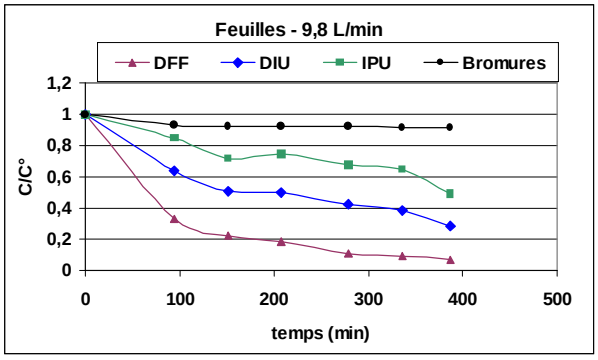
Evolution des concentrations normalisées en fonction du temps et du volume d'eau écoulé

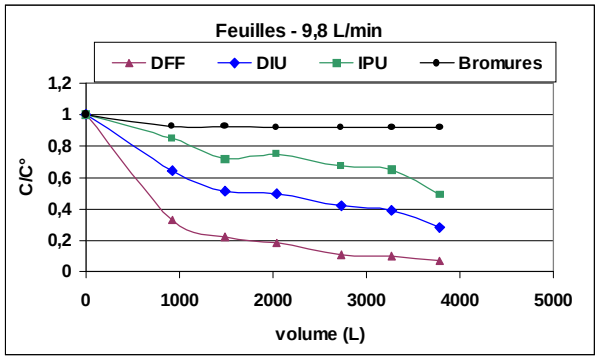
Expérience n° 5



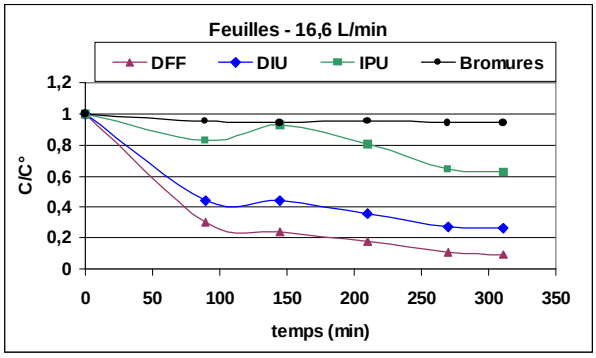


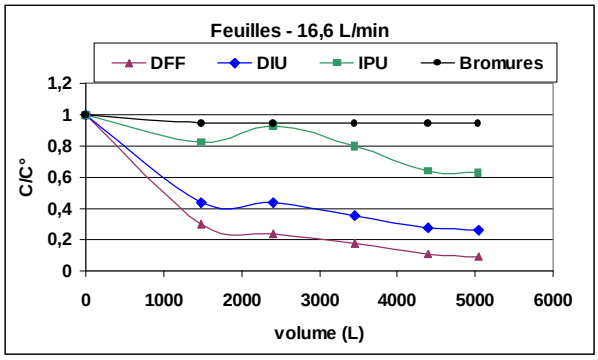
Expérience n° 6





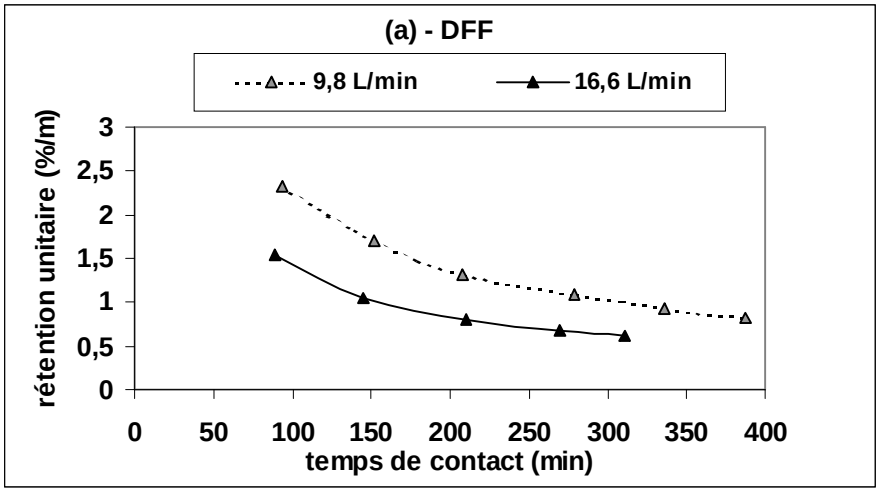
Expérience n° 7

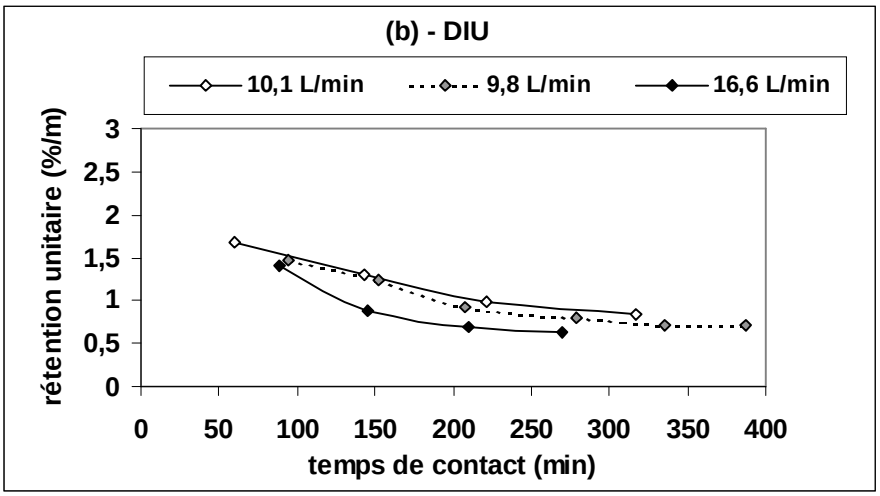


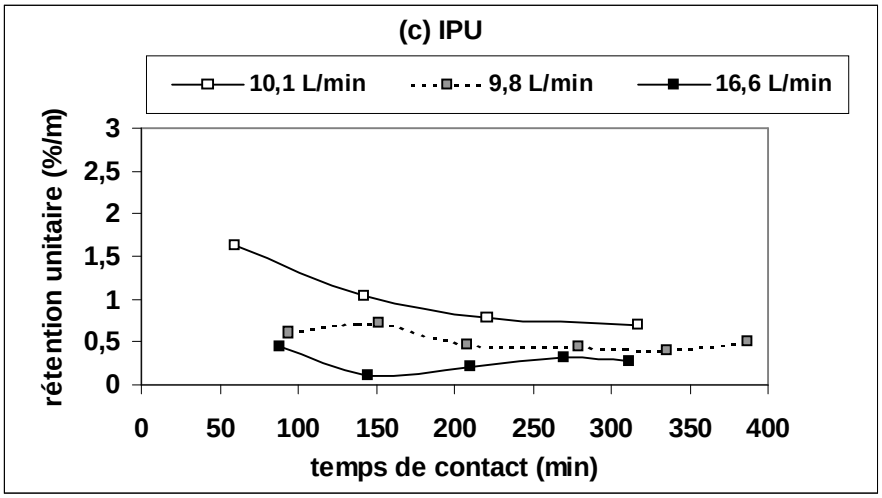


ANNEXE D-4 : Expérimentations en recirculation avec les feuilles mortes

Evolution de la rétention unitaire en fonction du temps de contact







Christelle MARGOUM

Titre : Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique

Résumé : L'étude présentée porte sur le rôle des fossés d'assainissement agricole dans la rétention de produits phytosanitaires aux propriétés distinctes, lors d'écoulements dans ce milieu. Trois niveaux d'investigations complémentaires ont été déployés pour étudier conjointement l'influence de caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques sur le comportement des composés : des simulations d'écoulements en milieu naturel, la caractérisation au laboratoire de l'adsorption sur des substrats de référence présents dans les fonds de fossés (sédiments, feuilles mortes) et la réalisation d'expérimentations mieux contrôlées dans un canal expérimental.
Les simulations d'écoulements *in situ* ont permis d'acquérir des références sur le fonctionnement hydraulique et physico-chimique des systèmes naturels étudiés, et d'aboutir à des ordres de grandeur des taux de rétention des produits. Grâce aux études en conditions standardisées de laboratoire, nous avons mis en évidence l'influence de certains paramètres liés aux produits, aux substrats ou aux conditions environnantes sur les différentes composantes de l'adsorption (cinétiques et isothermes) des produits phytosanitaires étudiés. Suite à ces deux types d'expérimentations, l'emploi d'un maillon intermédiaire est apparu indispensable pour lier et contrôler les aspects physico-chimiques et hydrodynamiques des processus impliqués. L'injection en continu de solution de produits phytosanitaires dans le canal expérimental a confirmé les comportements des matières actives observés sur le terrain et au laboratoire. La synthèse des travaux présentée dans la dernière partie du travail, a permis de mettre en relation les résultats acquis aux différentes échelles d'études, de dégager des facteurs (hydrodynamiques et physico-chimiques) impliqués dans la rétention des composés lors de leur transfert dans les fossés, et d'élaborer en parallèle un indicateur de rétention pour approcher les capacités de rétention théorique d'un fossé, en s'appuyant sur des observations de terrain et sur des mesures d'adsorption obtenues au laboratoire.
Mots-clés : produit phytosanitaire, fossé, adsorption, transfert, sédiments, végétaux, matière organique

---

Title : Contribution to the study of pesticide behaviour in farm ditches: physicochemical and hydrodynamic characterisation

Abstract : The main objective of this research is to assess the role of drainage ditches in the transport of pesticides from agricultural fields to the main river network. First, experiments have been made in natural ditches in order to get a better comprehension of the hydrochemical processes. Then, by the means of laboratory standardised measurements, we evaluated the influence of compound properties, substratum nature or environmental conditions on pesticide sorption. Finally, an experimental channel has been build, and the results confirmed the behaviour of pesticides observed at field and laboratory scales. This work allowed the comparison of the results obtained at the different investigation levels but also highlighted the relevance and limits of each scale towards the initial objectives. In conclusion, we managed to determine some hydrological and physicochemical factors that are implied in the retention of agrochemicals as they move through ditch systems. We have also developed an indicator, based on field investigations and laboratory measures, so as to approximate to the theoretical retention capacity of ditches according to substratum nature.
Keywords : pesticides, ditch, adsorption, transfer, mitigation, sediments, vegetation, organic matter

---

Adresse du laboratoire : Cemagref, 3 bis quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon Cedex 09