



HAL
open science

Etude de l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles. Approches expérimentale et numérique

O. Boutron

► **To cite this version:**

O. Boutron. Etude de l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles. Approches expérimentale et numérique. Sciences de l'environnement. Thèse, spécialité "chimie de l'environnement", université Claude Bernard, Lyon I, 2009. Français. NNT : . tel-02592162

HAL Id: tel-02592162

<https://hal.inrae.fr/tel-02592162v1>

Submitted on 15 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.

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Spécialité « Chimie de l'environnement »

Présentée et soutenue publiquement le 26 Mars 2009

par

Olivier BOUTRON

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HYDRODYNAMIQUE SUR LE TRANSFERT DES
PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LES FOSSES AGRICOLES.
APPROCHES EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE**

Directeur de thèse :
M. Jean-Marc CHOVELON

JURY

Nicolas RIVIERE	Prof., INSA Lyon	Président
Enrique BARRIUSO	Dir. de Recherches, INRA-AgroParisTech	Rapporteur
Caroline GREGOIRE-HIMLER	IDAE HDR, ENGEES, Univ. Strasbourg (LHYGES)	Rapporteur
Jean-Marc CHOVELON	Prof., Univ. Claude Bernard, Lyon	Dir. de thèse
Ettore CAPRI	Prof., Univ. Cattolica del Sacro Cuore, Piacenza	Examineur
Véronique GOUY	IDAE, Cemagref Lyon	Co-encadrante
Christelle MARGOUM	IR, Cemagref Lyon	Co-encadrante

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de trois années de travail durant lesquelles j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été possible.

En premier lieu je tenais à remercier M. Jean-Marc Chovelon pour avoir accepté d'encadrer cette thèse, ainsi que pour ses nombreux conseils, notamment au niveau de la chimie. Au Cemagref de Lyon, Véronique Gouy et Christelle Margoum ont assuré l'encadrement au quotidien de mon travail. L'encadrement d'une thèse est un aspect primordial et je peux dire que j'ai eu beaucoup de la chance de travailler avec vous : un énorme merci à vous deux pour votre enthousiasme, votre soutien et votre disponibilité, à la fois sur les plans scientifiques et humains !

J'ai eu la chance au cours de cette thèse de bénéficier des conseils éclairés de mon comité de suivi dont je remercie les différents membres : Nathalie Touze-Foltz, Michel Esteves, Jean-Baptiste Faure, Pierre Benoît, Yves Nedelec, François Birgand, Richard Martinetti et Xavier Normand. Un grand merci pour votre aide !

Enfin je tenais à grandement remercier Caroline Grégoire-Himler, Enrique Barriuso, Nicolas Rivière et Ettore Capri, les membres de mon jury de thèse, pour avoir jugé mon travail. Un merci tout particulier aux rapporteurs Caroline Grégoire-Himler et Enrique Barriuso pour leur lecture attentive de mon mémoire et la pertinence de leurs remarques.

Un grand merci également à Yves Confesson, directeur régional du Cemagref Lyon, et à Pascal Boistard qui m'a accueilli dans son unité et a fait en sorte que ma thèse se déroule dans de très bonnes conditions, notamment d'un point de vue matériel. Un très grand merci également à Chantal Joubert et Noëlle Morand, mes voisines de bureau lors de la rédaction, pour leur gentillesse et leur aide pour tous les aspects logistiques ! Merci également à l'équipe des informaticiens, Sébastien, Antoine et Yves pour leur aide au cours des trois années de thèse.

Une pensée particulière à toute l'équipe Pollutions Diffuses pour m'avoir accueilli durant ces trois années! Merci donc à Véronique, Nadia, Claire, Jean-Joël, Guy et Nathalie, pour votre bonne humeur et pour m'avoir initié au monde des pesticides! Un grand merci également à mes différents collègues de bureau : Arnaud merci pour ta bonne humeur et ton amitié! Claire : merci beaucoup pour ta gentillesse et pour ton aide sur la partie modélisation ! Enfin je voulais remercier les différents stagiaires pour les bons moments passés ensemble : Myriam, Francis, Charlotte, Taha, Bastien, Lucile, Karine, Gaëlle, et le champion qui se reconnaîtra ! Une pensée

Remerciements

particulière pour Myriam Le Normand et Francis Bereiziat dont les stages ont grandement contribué à la réussite de la thèse!

Mon travail expérimental n'a pu être possible que grâce à l'aide du laboratoire des micro-polluants organiques et du laboratoire de chimie générale du Cemagref de Lyon. Je voulais ainsi dire un énorme merci à Céline Guillemain et Christelle Margoum pour les analyses des divers pesticides, et à Hélène Sanejouand, Ghislaine Grisot et Paul Le Pimpec pour les analyses bromure. Par ailleurs, les nombreuses et fastidieuses expérimentations en canal n'ont pu être menées que grâce à l'aide de nombreuses personnes, un grand merci à tous pour votre aide lors des prélèvements et des diverses mesures! Enfin, un merci particulier à Anne-Laure Achard pour son aide pour la version finale de mon mémoire de thèse! Je n'oublie pas non plus Rolland Gallo et Nathalie Touze-Foltz pour leur aide sur les différentes mesures réalisées sur les rouleaux de chanvre-polyester. Une pensée spéciale à Nathalie pour ton soutien permanent, et pour le prix scientifique de l'International Geosynthetics Society!

J'ai pu apprécier au cours de ces trois années passées au Cemagref la bonne ambiance qu'il y existe, un grand merci à tous : Arnaud, Nathalie, Steph, Manu, Laurence, Clément, Pascal, Virginie, les chimistes Céline, Corinne, Josiane, Virginie, Cécile, Marina, Romain, Philippe (merci pour le thé !), Marion, Mathieu, Lysianne, Loïc, Hélène, Ghislaine, les HHciens Benjamin, Yann, Aurélien, Eric, Sébastien, Bernard, Jérôme, Benoît, Jean-Marie, Judicaël, Isabelle, Sandhya, Flora, Clotilde, Charly, Alex, et forcément tous ceux que j'oublie ! Une pensée toute particulière à « l'India team » d'Eric, Anne-Laure, Elo, Aziz, Ben, Sandhya et Samuël pour le séjour fort sympathique passé en votre compagnie ! Un grand merci également aux passionnés de badminton au cours de ces trois ans, que ce soit au Cemagref ou en dehors, avec une spéciale dédicace aux joueurs "pros" Elo, Sandhya et Eric !

Une pensée également pour tous les gens que j'ai rencontré par Aegee Lyon et le volley ! Merci aussi aux « profs d'espagnol » Judith, Sophie, Andréa, Soledad et Sammy ! Merci enfin à tous ceux pour qui j'ai eu moins de temps ces derniers mois : les potes de toujours Ben et Marie, Sly, Jimmy, Py, les pharmas, Renette, Jo, Pascal, Benoît, Deborah, Cyril, Fanny et Lia, Luc, Florence, Nath et Yvon, Lulu et Mimi, Vincent, Benji, Anthony!

Pour terminer je voudrais grandement remercier mes parents, mes soeurs et mon beau-frère, qui m'ont toujours soutenu dans mes choix, et pour être une famille si unie et si géniale! Une pensée particulière pour mes chers grands parents pour être venus à la soutenance de thèse et tout simplement pour être de si bons grands-parents! Enfin, une grande pensée à ma filleule Anne qui nous a rejoins il y a peu!

Résumé

Titre : Etude de l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert de produits phytosanitaires en fossés agricoles. Approche expérimentale et numérique.

L'étude présentée a pour objectif de mieux comprendre l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert de produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés agricoles. Quatre paramètres ont plus particulièrement été étudiés : i) la vitesse de l'écoulement de surface ; ii) la submergence, définie comme le rapport moyen entre la hauteur des formes du lit et la hauteur d'eau ; iii) la forme du lit et iv) le degré de saturation en eau du lit avant la contamination par les produits phytosanitaires. L'influence de ces paramètres a été étudiée en conditions semi-contrôlées à travers la mise en œuvre d'expérimentations en canal expérimental, au fond duquel a été fixé pour chaque expérimentation un substrat type constitué d'un assemblage de fibres de chanvre utilisé pour approcher de manière simplifiée un système naturel relativement complexe et hétérogène (en considération des nombreux substrats rencontrés dans le lit des fossés naturels : herbes, feuilles mortes, végétation en décomposition, paille, sédiments, ...). Les fibres de chanvre ont été choisies après une étude préliminaire en laboratoire visant à comparer les possibilités d'adsorption et de désorption des produits phytosanitaires sélectionnés sur diverses fibres couramment utilisées dans l'industrie géotextile (jute, lin, chanvre, polyamide, polypropylène et polyester). Les expérimentations en canal expérimental ont été menées de manière à tester l'influence spécifique des paramètres étudiés. La comparaison des différentes expérimentations indique qu'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface augmente la quantité de produits phytosanitaires transférés de l'écoulement de surface vers le lit, ainsi que la cinétique de ce transfert. Le constat est le même lorsqu'on augmente la submergence, ou bien lorsqu'on passe d'une géométrie de petites formes en « dunes » à une géométrie de grandes formes en « créneau ». Enfin, le fait que le lit soit saturé en eau en début d'expérimentation réduit fortement le transfert de la lame d'eau vers le lit. On observe également que l'influence de chaque paramètre semble être interdépendante. Devant le coût en temps et en argent de ces expérimentations, un modèle a été sélectionné dans la littérature, codé et utilisé pour conforter et compléter l'interprétation des données expérimentales.

Mots-clés : produits phytosanitaires, fossés agricoles, canal expérimental, adsorption, transfert advectif, zone hyporhéique, géotextile, modélisation.

Abstract

Title : Study of the influence of hydrodynamics on the transfer of pesticides in agricultural ditches.

Experimental and modeling approaches.

The aim of this work was to better understand the influence of hydrodynamics on the transfer of pesticides in water flows in agricultural ditches. Special attention was given to four parameters: i) the speed of the surface water flow, ii) the submergence, defined as the mean ratio between the height of the bedforms and the water depth, iii) the shape of the bedforms and iv) the water content of the bed substrate before contamination by pesticides. The influence of these various parameters was investigated with an experimental flume, using a standard of substrate made of hemp fibres. Hemp fibres were chosen as a simplified model of natural substrates such as grass, dead leaves, decaying vegetation, straw and sediments, which are rather complex and heterogeneous. Hemp fibres were selected from preliminary laboratory studies which allowed to compare the adsorption and desorption characteristics of various pesticides for different fibres often used in the geotextile industry (jute, linen, hemp, polyamide, polypropylene and polyester). The flume experiments were designed in order to assess the influence of the four parameters mentioned above. The comparison between the different experiments shows that an increase in surface water speed results in an increase in the amount of pesticides transferred from the water to the bed substrate and the transfer kinetics. A similar result is observed when increasing the submergence, or when going from small sinusoidal bedforms to larger rectangular bedforms. In addition, the data show that the transfer of pesticides from surface water to the bed substrate is strongly decreased when the substrate was saturated with water at the beginning of the experiments. Also, it appears that there is a link between the influence of the different parameters. When considering the long time duration and the cost of the experiments, it was decided to use a model from the literature which was adapted and used to confirm and extend the interpretation of the experimental data.

Key words : pesticides, agricultural ditches, experimental flume, adsorption, advective transfer, hyporheic zone, geotextile, modeling.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	2
Chapitre A : Etat de l'art sur les propriétés des produits phytosanitaires et leurs modes de transfert dans les fossés agricoles	6
A.I Produits phytosanitaires : définitions et caractéristiques générales	6
A.II Transfert des produits phytosanitaires dans l'environnement	8
A.II.1 Transfert vers l'atmosphère	9
A.II.2 Devenir dans le sol	10
A.II.3 Transfert vers les eaux souterraines	12
A.II.4 Transfert vers les eaux de surface	13
A.II.5 Données quantitatives des différents modes de transfert à partir des parcelles	15
A.III Méthodes de réduction de la contamination des eaux par les produits phytosanitaires	15
A.III.1 Les actions de lutte contre les pollutions ponctuelles	16
A.III.2 Les actions de lutte contre les pollutions diffuses à la parcelle	16
A.IV Les fossés d'assainissement agricoles	21
A.IV.1 Le rôle des fossés d'assainissement agricoles	21
A.IV.2 Comportement des fossés vis à vis des phytosanitaires	22
A.V Conclusions sur l'état de l'art et positionnement du projet de thèse	29
A.V.1 Fossés étudiés	29
A.V.2 Processus pris en compte	30
A.V.3 Paramètres hydrodynamiques considérés	33
A.V.4 Méthodologie	34
A.V.5 Solutés étudiés et méthodes d'analyse	35
Chapitre B : Choix d'un substrat pour constituer le lit du canal expérimental	40
B.I Quels sont les substrats composant le lit des fossés agricoles?	40
B.II Critères de choix du substrat pour le canal expérimental	43
B.III Les géotextiles : présentation succincte	44
B.III.1 Définition	44
B.III.2 Principales utilisations	44

Table des matières

B.IV	Choix d'un géotextile comme substrat simplifié pour représenter le mélange de végétaux constituant le lit des fossés	45
B.IV.1	Démarche générale du choix	45
B.IV.2	Géotextiles étudiés	45
B.IV.3	Etude des possibilités d'adsorption des fibres vis-à-vis des produits phytosanitaires	47
B.IV.4	Choix d'une des fibres de géotextile comme constituant simplifié du substrat du canal	59
B.V	Caractérisations "chimique" et "physique" du rouleau de chanvre-polyester	60
B.V.1	Etude des capacités d'adsorption du rouleau vis-à-vis des produits phytosanitaires testés	61
B.V.2	Détermination des conductivités hydrauliques et de la porosité du rouleau	66
B.VI	Conclusion	71
Chapitre C : Etude du transfert des phytosanitaires en conditions hydrodynamiques contrôlées : utilisation d'un canal expérimental		74
C.I	Introduction	74
C.I.1	Présentation générale de la version initiale du canal	74
C.I.2	Modes d'injection des produits dans le canal	77
C.II	Adaptations du canal expérimental pour répondre aux objectifs de la thèse	78
C.II.1	Vitesse de l'écoulement de surface	79
C.II.2	Fixation du rouleau sur le fond du canal	79
C.II.3	Système de prélèvement d'eau dans le rouleau	80
C.II.4	Pouvoir tampon de l'eau du canal	82
C.II.5	Écoulement de subsurface	83
C.III	Choix du mode d'injection	88
C.IV	Protocole expérimental final	90
C.IV.1	Présentation du dispositif et du protocole	90
C.IV.2	Mesure de la hauteur d'eau, de la vitesse de l'écoulement de surface et de la topographie	92
C.V	Essais préliminaires	93
C.V.1	Etude préliminaire de la disparition des produits phytosanitaires due au système expérimental	93
C.V.2	Reproductibilité des expérimentations	94
C.VI	Expérimentations réalisées en re-circulation	97
C.VII	Résultats et synthèse sur l'influence de la présence initiale d'eau dans le rouleau	101
C.VII.1	Comparaison des cinétiques au cours des 7 heures d'expérimentation	101
C.VII.2	Comparaison des adsorptions obtenues au bout des 7 heures d'expérimentation	102

Table des matières

C.VII.3 Conclusion sur la présence initiale d'eau dans le rouleau	103
C.VIII Résultats et synthèse sur l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence et de la forme du lit	104
C.VIII.1 Résultats des expérimentations 3 et 4	104
C.VIII.2 Définition de grandeurs pour l'étude de l'influence des différents paramètres testés	113
C.VIII.3 Etude du temps de dilution	116
C.VIII.4 Etude de l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface sur le transfert du bromure et des produits phytosanitaires	117
C.VIII.5 Etude de l'influence de la submergence sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires	129
C.VIII.6 Etude de l'influence de la forme du lit (regroupant l'influence de l'espacement des formes et de leur géométrie) sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires	136
C.VIII.7 Bilan des 5 expérimentations en re-circulation	142
C.IX Conclusions	147
Chapitre D : Modélisation du transfert des produits phytosanitaires de l'écoulement de surface vers le lit du canal	151
D.I Introduction	151
D.II Modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles : modèles existants	152
D.II.1 Le modèle TOXSWA (Adriaanse, 1997; Beltman and Adriaanse, 1999)	152
D.II.2 Conclusion sur les modèles existants	154
D.III Bref historique de la modélisation du transport de solutés dans les cours d'eau	155
D.III.1 Première approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert des solutés du premier ordre	156
D.III.2 Deuxième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par diffusion	157
D.III.3 Troisième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par advection des solutés	158
D.IV Justification du choix du modèle advectif dans le contexte de cette thèse	160
D.V Description du modèle utilisé dans le projet de thèse	161
D.V.1 L'échange de soluté par advection : observations par différents auteurs	161
D.V.2 Présentation du modèle utilisé (Elliott, 1990; Elliott and Brooks, 1997b)	163
D.V.3 Calcul de $\Phi_B(t)$, $R(t)$ et $m(t)$ dans le cadre d'expérimentations canal avec un lit à formes	168
D.V.4 Cas des solutés réactifs	178

Table des matières

D.V.5 Quelques remarques sur la pertinence et les limites du modèle d'Elliott au regard des objectifs de la thèse	181
D.V.6 Application du modèle au canal expérimental	182
D.VI Résultats des simulations	183
D.VI.1 Bromures	183
D.VI.2 Produits phytosanitaires	193
D.VII Conclusions quant à l'application du modèle	196
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	198
BIBLIOGRAPHIE	205
ANNEXES	212

INTRODUCTION

Introduction

L'intensification de l'agriculture a engendré, dès la fin de la seconde 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). Or, actuellement, les pays pratiquant une agriculture intensive font face à d'importants problèmes de contamination par les produits phytosanitaires des eaux de surface et souterraines (Castillo et al., 2000 ; Dabrowski et al., 2002 ; Gerecke et al., 2002 ; Gfrerer et al., 2002 ; Guo et al., 2007 ; IFEN, 2004 ; Jergentz et al., 2005 ; Neumann et al., 2002 ; Zhou et al., 2008). Bien que les impacts associés à cette contamination sur la santé humaine ou sur l'intégrité des écosystèmes aquatiques ne soient pas clairement connus, en raison de la grande complexité des processus en jeu et des facteurs de confusion possibles, cette situation s'est traduite par une prise en compte accrue des aspects environnementaux liés aux produits phytosanitaires au sein des politiques et législations européennes et nationales. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) impose ainsi aux états membres d'obtenir des eaux de qualité « bonne » dans tous les districts hydrographiques avant 2015, à travers la mise en œuvre d'actions pertinentes en termes de diagnostics des causes et de réduction de la contamination.

Les contaminations des eaux par les produits phytosanitaires sont cependant très difficiles à prévoir et à maîtriser. En effet, outre les contaminations ponctuelles qui peuvent survenir au cours de la préparation de la bouillie avant application ou de l'élimination du fond de cuve et du rinçage du matériel ayant servi à l'application, le transfert de ces produits de la parcelle traitée vers les eaux de surface ou souterraines peut se faire à travers de nombreux processus : par dérive de pulvérisation pendant l'application, par re-déposition indirecte après transport atmosphérique, par ruissellement de surface, par des écoulements de sub-surface naturels ou artificiels (liés au drainage artificiel des sols) ou bien encore par des échanges entre une nappe contaminée (nappe superficielle notamment) et les cours d'eau environnants. La contamination des eaux est également liée aux pratiques agricoles (quantités de produits apportées, dates d'application, travail du sol), aux propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires (coefficient d'adsorption, demi-vie), du sol (texture, teneur en matière organique, pH, présence de macropores, état hydrique au moment de l'application) ainsi qu'aux conditions climatiques et hydrologiques (intensité et durée des pluies, température, ...) qui interviennent tant sur les possibilités de dégradation ou de rétention des substances dans le sol que sur l'évolution spatio-temporelle de leur disponibilité au transfert. Ce grand nombre de paramètres intervenant dans le comportement des produits phytosanitaires au niveau des bassins versants agricoles fait que, à partir du moment où un produit est appliqué, il est impossible de garantir une émission nulle vers les milieux non cibles. Or, même un faible transfert de phytosanitaires (moins de 1% de la quantité appliquée), suffit à engendrer une contamination.

Pour espérer atteindre les objectifs de la DCE, il semble ainsi important d'agir à la fois au niveau de la réduction des apports de produits phytosanitaires sur les parcelles (actions « à la source », mises en avant dans les objectifs du Grenelle de l'Environnement et du plan Ecophyto 2018) et au niveau des voies de transfert de ces produits vers les eaux de surface et souterraines, afin de minimiser les quantités transportées. C'est sur ce dernier niveau d'intervention que l'on s'est focalisé.

Outre les actions à la parcelle (travail du sol, paillage, enherbement ...), à l'échelle des petits bassins versants agricoles, des aménagements comme les bandes enherbées peuvent réduire d'une manière significative le transfert des produits phytosanitaires (Boivin et al., 2007 ; Lacas et al., 2005, Reichenberger et al., 2006). Cependant, ce type de dispositif n'est pas envisageable dans toutes les situations et il est, en particulier, inefficace au sein des territoires agricoles où l'organisation des circulations d'eau génère des écoulements concentrés en rigoles (ruissellement concentré de surface court-circuitant les différents aménagements, écoulements dans les drains enterrés ou les fossés de drainage).

Devant ce constat, plusieurs auteurs se sont intéressés au rôle que pouvaient jouer les fossés de drainage agricole dans le transfert des produits phytosanitaires, et notamment à leur capacité d'atténuation de ce transfert (Bennett et al., 2005; Bouldin et al., 2004; Brock et al., 1992; Cooper et al., 2002; Cooper et al., 2004; Crum et al., 1998; Dabrowski et al., 2005; Margoum, 2003; Margoum et al., 2003; Moore et al., 2001; Needeman et al., 2007; Van Wijngaarden et al., 2006). De fait, ces fossés de drainage sont des objets incontournables du paysage agricole, de par leur rôle de lutte contre l'engorgement des parcelles agricoles. Or, lors de leur application ou lors de fortes pluies générant une importante infiltration et/ou un fort ruissellement, une partie des produits phytosanitaires initialement appliqués sur les parcelles peut être transférée dans ces fossés, où ils sont soumis à différents processus de dilution, diffusion, adsorption - dégradation et de transfert vers les eaux de surface en aval du bassin versant. Les travaux menés par les auteurs précédemment cités montrent que, pour des débits relativement faibles et des fossés dont le lit est fortement végétalisé, une grande partie des produits phytosanitaires transités peut être retenue par adsorption sur les matières organiques composant le lit. Ces travaux ont, pour certains, également mis en évidence l'importance du débit sur cette rétention, sans pouvoir conclure sur l'influence spécifique des différents paramètres physiques en jeu. En particulier, la vitesse du courant, la hauteur d'eau et l'encombrement spatial du fond des fossés par des végétaux ou les résidus organiques semblent des éléments importants, susceptibles d'influer sur la dissipation et l'adsorption des produits phytosanitaires. On note par ailleurs que certains de ces paramètres (comme l'encombrement) dépendent des techniques d'aménagement et d'entretien des fossés.

L'objectif de cette thèse est ainsi de mieux comprendre l'influence de ces paramètres sur le transfert de produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés de drainage agricole. Dans ce sens, une première étape a consisté en la réalisation d'un état de l'art des processus de transfert des produits phytosanitaires vers les fossés et au sein de ces derniers afin d'en dégager un état des connaissances sur l'influence des paramètres clés du transfert, et de préciser le cadre et les objectifs spécifiques de la thèse, au regard de l'existant. Cette analyse fait l'objet du premier chapitre.

Dans un second temps, on présente la démarche mise en œuvre pour répondre aux objectifs spécifiques, à savoir, la conduite d'expérimentations au laboratoire et sur un canal expérimental, complétée par un travail de modélisation visant à mieux interpréter les résultats expérimentaux acquis.

Ainsi, le deuxième chapitre présente les études de laboratoire menées en vue de sélectionner un substrat suffisamment homogène et stable dans le temps, pour la réalisation des expérimentations en canal, à travers l'évaluation préalable de ses propriétés d'adsorption et de désorption en conditions contrôlées.

Le troisième chapitre expose l'étude menée en canal expérimental avec ce substrat type pour déterminer l'influence sur le transfert de quatre produits phytosanitaires, des paramètres physiques sélectionnés : i) la vitesse de l'écoulement de surface ; ii) la submergence, définie comme le rapport moyen entre la hauteur d'eau et la hauteur des formes du lit ; iii) la forme du lit et iv) le degré de saturation en eau du lit avant la contamination par les produits phytosanitaires.

Devant le coût en temps et en argent des expérimentations en canal expérimental, l'approche numérique a été explorée pour aller plus loin dans l'interprétation des données expérimentales. Le modèle utilisé et les résultats obtenus sont présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, les principales conclusions de ce travail sont mises en avant et des perspectives sont proposées, tant en terme d'expérimentations futures à réaliser que d'amélioration du modèle numérique pour, d'une part, compléter la compréhension et la hiérarchisation de l'influence des paramètres clés et, d'autre part, tendre vers le développement d'outils et méthodes opérationnelles d'aménagement des fossés en vue de limiter les contaminations.

CHAPITRE A

Chapitre A : Etat de l'art sur les propriétés des produits phytosanitaires et leurs modes de transfert dans les fossés agricoles	6
A.I Produits phytosanitaires : définitions et caractéristiques générales	6
A.II Transfert des produits phytosanitaires dans l'environnement	8
A.II.1 Transfert vers l'atmosphère	9
A.II.2 Devenir dans le sol	10
A.II.3 Transfert vers les eaux souterraines.....	12
A.II.4 Transfert vers les eaux de surface.....	13
A.II.5 Données quantitative des différents modes de transfert à partir des parcelles.....	15
A.III Méthodes de réduction de la contamination des eaux par les produits phytosanitaires	15
A.III.1 Les actions de lutte contre les pollutions ponctuelles	16
A.III.2 Les actions de lutte contre les pollutions diffuses à la parcelle.....	16
A.IV Les fossés d'assainissement agricoles.....	21
A.IV.1 Le rôle des fossés d'assainissement agricoles	21
A.IV.2 Comportement des fossés vis à vis des phytosanitaires	22
A.V Conclusions sur l'état de l'art et positionnement du projet de thèse.....	29
A.V.1 Fossés étudiés.....	29
A.V.2 Processus pris en compte	30
A.V.3 Paramètres hydrodynamiques considérés.....	33
A.V.4 Méthodologie	34
A.V.5 Solutés étudiés et méthodes d'analyse	35

Chapitre A : Etat de l'art sur les propriétés des produits phytosanitaires et leurs modes de transfert dans les fossés agricoles

A.I Produits phytosanitaires : définitions et caractéristiques générales

Les produits phytosanitaires sont définis par la directive du conseil européen (91/414/CEE) comme étant les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives destinées à :

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

Devant le nombre considérable de produits phytosanitaires, les fabricants et utilisateurs les classent suivant la nature de l'espèce nuisible qu'ils visent. Les trois principales classes sont :

- les fongicides : servant à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes.
- les insecticides : destinés à détruire les insectes nuisibles.
- les herbicides : servant à éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures.

Les produits phytosanitaires ne sont jamais commercialisés à l'état pur (i.e. sous forme de matières actives seules) (Fournier, 1988). Que ce soit individuellement ou, comme très souvent, en association, ils sont vendus sous forme diluée (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 qui diminuent les pertes par lessivage, les épaississants, les moussants, ...
- 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. Environ 420 matières actives sont actuellement répertoriées en France et commercialisées sous la forme de 2100 spécialités commerciales (ACTA, 2009). En dépit d'une baisse depuis 2001, la consommation de substances actives de synthèses était encore de 59 000 tonnes en 2007 (www.uipp.org).

Les produits phytosanitaires sont employés dans une grande variété de domaines relatifs à plusieurs aspects des activités humaines, comme par exemple la protection des végétaux et de leurs produits, les aspects sanitaires liés aux organismes nuisibles et l'entretien des espaces non agricoles. Le Tableau A - 1 présente un éventail des principales utilisations.

Herbicides	
Modalités d'utilisation	Exemples de substance active
Désherbage des cultures	Isoproturon, chlorprophame, <i>diuron</i>
Défanage	Diquat
Débroussaillage	2,4-D, piclorame, trichlopyr
Désherbage des zones non cultivées	Glyphosate, aminotriazole, <i>diuron</i>
Destruction des mauvaises herbes aquatiques et semi-aquatiques	Dichlobényl
<i>Remarque</i> : certains herbicides peuvent avoir plusieurs usages. C'est le cas, entre autres, du 2,4-D qui est aussi utilisé comme désherbant des cultures de céréales et du glyphosate qui est utilisé sur de nombreuses cultures.	
Fongicides	
Modalités d'utilisation	Exemples de substance active
Traitements des parties aériennes des végétaux	Azoxystrobine, mancozèbe, éthyrimol, tébuconazole, cuivre, soufre
Traitements des semences et des plants	Captane, iprodione, azoxystrobine, tébuconazole
Traitements des sols	Carbendazime, métalaxyl, manèbe, azoxystrobine
Traitements des denrées entreposées	Diphénylamine, thiabendazol
Traitements des locaux, de divers matériels et des bâtiments d'élevage	Alcools, acides, ammoniums quaternaires divers
Bactéricides	Solutions acides, cuivre
<i>Remarque</i> : certains fongicides ont plusieurs usages comme par exemple, le carbendazime qui peut aussi être utilisé sur les parties aériennes des végétaux.	

Insecticides-acaricides	
Modalités d'utilisation	Exemples de substance active
Traitements des parties aériennes des végétaux	Deltaméthrine, pyrimicarbe
Traitements des semences	Fipronyl
Traitement des sols	Chlorméphos, diazinon
Traitements des denrées entreposées	Dichlorvos, deltaméthrine
Traitements des locaux de stockage	Dichlorvos, perméthrine
Traitements des bâtiments d'élevage	Cyperméthrine, trichlorfon
Lutte contre les fourmis	Diazinon
Lutte contre les moustiques	Diflubenzuron, fénitrothion
<i>Remarque</i> : certains insecticides ont plusieurs usages.	

Tableau A - 1 : Modalités d'utilisation des produits phytosanitaires, inspiré de Calvet et al. (2005). On note que le diuron a été interdit d'utilisation fin 2008.

Toutefois, en France, plus de 80% des produits phytosanitaires sont utilisés à des fins agricoles, avec, notamment, les traitements effectués sur les céréales, la vigne, le maïs et le colza (Morin, 2002). C'est pourquoi, dans ce travail de thèse, nous avons décidé de nous placer plus particulièrement dans le cadre de l'utilisation des produits phytosanitaires dans les bassins versants agricoles.

Les produits phytosanitaires sont appliqués 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, son stade de croissance et la pression parasitaire. Les traitements peuvent être uniques à un certain stade de croissance, 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.II Transfert des produits phytosanitaires dans l'environnement

Une fois appliqué sur la culture, le produit phytosanitaire est soumis à différents processus. Ceux-ci peuvent l'entraîner hors de la parcelle (transfert vers l'atmosphère, les eaux souterraines ou les eaux de surface) ou bien le retenir au niveau des plantes ou du sol (rétention), ou encore le dégrader (formation de métabolites), comme indiqué Figure A - 1.

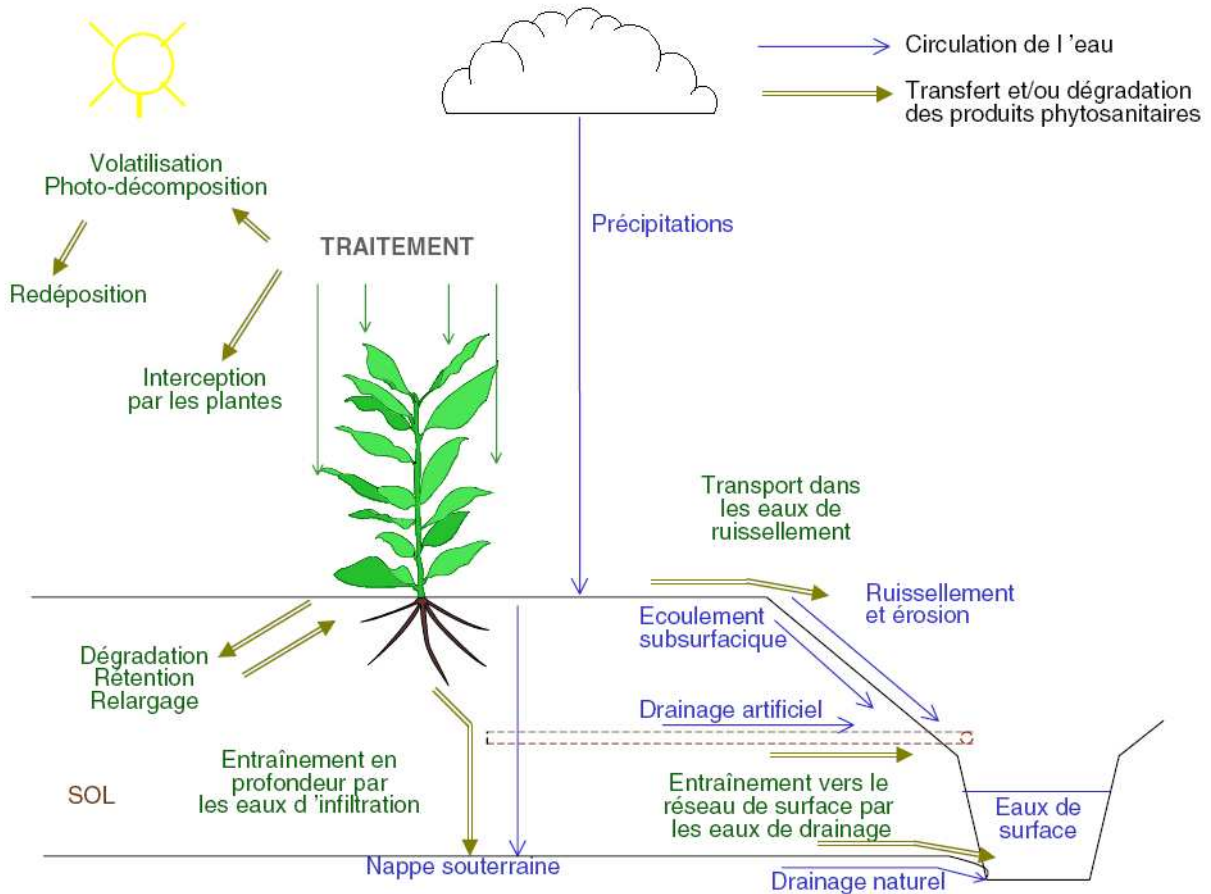


Figure A - 1 : Schéma du devenir et du transfert des produits phytosanitaires appliqués au niveau des parcelles, d'après Kao and Vernet (2002).

A.II.1 Transfert vers l'atmosphère

Il existe de nombreuses voies de transfert des produits phytosanitaires vers l'atmosphère. Le mode de transfert dépend de la formulation du produit (granulés, enrobage de semence, solution, émulsion, ...) et de la surface traitée (sol nu, couvert végétal, ...).

A.II.1.1 Emission lors des traitements

Dans les cas des traitements par pulvérisation de la solution de phytosanitaires vers le sol ou la plante, une partie de la quantité pulvérisée n'atteint pas la cible et reste dans le compartiment atmosphérique. Lors de la pulvérisation, les gouttelettes s'évaporent et la diminution de leur masse les conserve à l'état d'aérosol liquide. Elles peuvent alors passer progressivement en phase gazeuse avant d'être adsorbées par les particules atmosphériques ou les aérosols liquides constituant les masses nuageuses. Ces pertes par « dérive » sont estimées comme représentant entre 1 et 30% de la quantité appliquée pour une rampe de pulvérisation, et

jusqu'à 50% pour un épandage aérien (Werf, 1996). Le pourcentage de perte par dérive par rapport à la parcelle traitée est inversement proportionnel à sa surface, une grande partie de ces pertes se dépose à sa périphérie (Epple et al., 2002; Siebers et al., 2003).

A.II.1.2 Réémission après traitement

Après pulvérisation de la solution de phytosanitaires vers le sol ou la plante, peut avoir lieu une volatilisation des phytosanitaires depuis ces surfaces vers les eaux superficielles. Plusieurs études ont montré que la volatilisation à partir des plantes est plus élevée que celle pour les sols (Boehncke et al., 1990; Rudel, 1997). La volatilisation à partir des eaux de surface reste négligeable en milieu continental (hors riziculture) les concentrations y étant plus faibles.

A.II.1.3 Dégradation atmosphérique

Dans l'atmosphère, les produits phytosanitaires peuvent être dégradés par transformation chimique (oxydo-réduction et réactions d'hydrolyse) ou photodécomposition (Munoz, 1992).

A.II.2 Devenir dans le sol

Le devenir des produits phytosanitaires dans les sols met en jeu trois grands types de processus : la rétention, la dégradation et les transferts vers d'autres systèmes (volatilisation vers l'atmosphère, comme décrit dans le paragraphe précédent, passage vers les eaux souterraines ou les eaux superficielles).

A.II.2.1 Processus de rétention

❖ Rétention

Le terme de rétention recouvre l'ensemble des phénomènes qui contribuent au passage des molécules de produits phytosanitaires de la phase liquide à la phase solide (Barriuso *et al.*, 2000). Les mécanismes impliqués lors des processus de rétention sont multiples et peuvent être d'origine physico-chimique et/ou biologique. Ainsi la rétention renvoie prioritairement au processus d'adsorption, qui est le mécanisme dominant. La rétention prend également en compte les processus de diffusion des produits à l'intérieur d'espaces du sol difficilement ou non accessibles à l'eau (micro porosité des agrégats de sol). Par ailleurs, la rétention peut également avoir une origine biologique résultant de l'activité des microorganismes du sol ou de plantes qui peuvent absorber les molécules (Dakhel, 2001). Dans ce cas, le processus est nommé biosorption. Le terme de rétention est consacré

lorsque, dans le cas de systèmes complexes comme le sol, la description des mécanismes mis en jeu n'est pas connu.

✓ **Adsorption**

L'adsorption est l'adhésion d'ions ou de molécules sur une couche extrêmement fine de la surface d'un solide avec lequel ils sont mis en présence (Ellis and Knezek, 1972). Dans des termes plus pratiques, "adsorption" fait référence à la présence de plus fortes concentrations de composés à la surface de la phase solide que dans la solution du sol. Ainsi les phénomènes d'adsorption correspondent à la condensation de substances au niveau des surfaces de contact. L'adsorption est le mécanisme majeur de rétention pour beaucoup de composés organiques ou inorganiques dans les sols. Ainsi, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle important en régulant entre autre le lessivage ou encore la volatilisation des pesticides organiques. Au final, les phénomènes d'adsorption participent ainsi à la protection des ressources eau et des autres compartiments environnementaux (nappes souterraines, atmosphère, ...) en retenant de nombreux polluants potentiels tels que les produits phytosanitaires (Hassett and Banwart, 1989; Koskinen and Harper, 1990).

✓ **Désorption**

La désorption correspond à la libération dans la phase liquide ou gazeuse, d'ions ou de molécules préalablement adsorbés à la surface d'un solide. D'une manière générale, elle se définit comme étant le phénomène inverse de l'adsorption entraînant le re-largage des molécules dans la solution du sol. La caractérisation du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus de liaison (Patakioutas and Albanis, 2002). La désorption est un processus critique qui affecte le devenir des produit phytosanitaires dans les sols. En effet, les molécules qui sont adsorbées aux particules de sol ne sont pas instantanément disponibles pour une biodégradation, alors que leur désorption dans la solution les rend accessibles pour les microorganismes du sol (Fernandes et al., 2002; Guo et al., 2000). La désorption d'un composé influence également la mobilité du produit au cours du temps (Dur *et al.*, 1998). En effet, si l'adsorption d'un composé réduit son transport *via* l'eau mobile du sol, la désorption de cette molécule favorisera son transfert à travers le profil de sol (Pignatello and Huang, 1991; Shelton and Doherty, 1997).

Ainsi, les sols peuvent se comporter comme des systèmes capables de retenir les pesticides (fonction de puits), mais également comme des réservoirs temporaires re-larguant ces produits chimiques dans la solution du sol (Ding et al., 2002; Gao et al., 1998)

Pour décrire la capacité d'adsorption des produits phytosanitaires sur le sol, ou tout autre substrat, le coefficient d'adsorption sur le carbone organique, Koc, est couramment utilisé. Il permet d'évaluer l'affinité d'une substance pour la matière organique du sol, ou tout autre substrat.

A.II.2.2 Processus de transformation/dégradation

Dans le sol, les molécules de produits phytosanitaires peuvent subir une dégradation. Cette dégradation est due à de nombreuses transformations chimiques qui modifient la composition et la structure des molécules. Ces modifications peuvent être limitées à l'élimination d'un groupe fonctionnel, conduire à divers produits de transformation et aller jusqu'à une dégradation complète avec la production de molécules minérales. Toute une série de molécules intermédiaires entre la molécule initiale et les molécules minérales finales peuvent ainsi être produites. Les molécules intermédiaires engendrées ne sont pas nécessairement moins polluantes et moins toxiques que les molécules initiales. Seule la minéralisation des produits phytosanitaires conduit à leur élimination totale.

Les transformations chimiques responsables de la dégradation sont de nature abiotique ou biotique. Les transformations abiotiques sont dues à des réactions chimiques qui ne sont pas catalysées par des systèmes enzymatiques. Ce sont les réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, de conjugaison et de photoréactions. Les transformations biotiques résultent de l'action de divers organismes vivants et résulte de transformations chimiques dues à des systèmes enzymatiques. Dans les sols, les micro-organismes impliqués dans la dégradation biotique des produits phytosanitaires sont principalement des bactéries et des champignons.

D'une manière plus générale, la rétention et les processus de transformation des molécules sont interdépendants :

La demi-vie, DT50, qui représente le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité de produit initialement appliquée, est couramment utilisée pour estimer la capacité d'une substance à se dissiper.

A.II.3 Transfert vers les eaux souterraines

Les produits phytosanitaires peuvent être entraînés dans le sol par infiltration des eaux de pluies et ainsi atteindre la nappe phréatique dans certains cas. Lorsque les molécules entraînées sont en solution, on parle généralement de lixiviation. Si elles sont associées à la phase solide, on parle de lessivage (Calvet and Charnay, 2002). Le transfert par infiltration ou lixiviation est à relier à des phénomènes élémentaires de transport comme la diffusion moléculaire, la convection et la dispersion hydrodynamique.

A.II.4 Transfert vers les eaux de surface

A.II.4.1 Transfert des produits phytosanitaires à l'état dissous

Les produits phytosanitaires à l'état dissous peuvent être transférés vers les eaux de surface suivant trois voies principales (Calvet et al., 2005):

- par ruissellement, lorsqu'un excès d'eau apparaît à la surface du sol, soit à cause d'une infiltration limitée (situation A de la Figure A - 2), soit par la remontée d'une nappe d'eau souterraine peu profonde (situation B de la Figure A - 2, correspondant à un débordement de nappe). La première situation correspond à des sols dont l'infiltrabilité ne permet pas une infiltration des pluies suffisamment rapide, la deuxième à des sols hydromorphes.
- par écoulement subsurfacique, lorsqu'un horizon peu perméable ou imperméable est présent à faible profondeur (situation C de la Figure A - 2). Dans ce cas, l'eau peut ensuite s'exfiltrer dans un fossé ou un cours d'eau et y transporter des produits phytosanitaires.
- par drainage agricole (réseau de drains). L'eau et les produits phytosanitaires associés s'infiltrent dans le sol jusqu'à un drain (situation D de la Figure A - 2). Ils sont alors acheminés par le réseau de drainage jusqu'à son exutoire, un fossé ou un cours d'eau, en général.

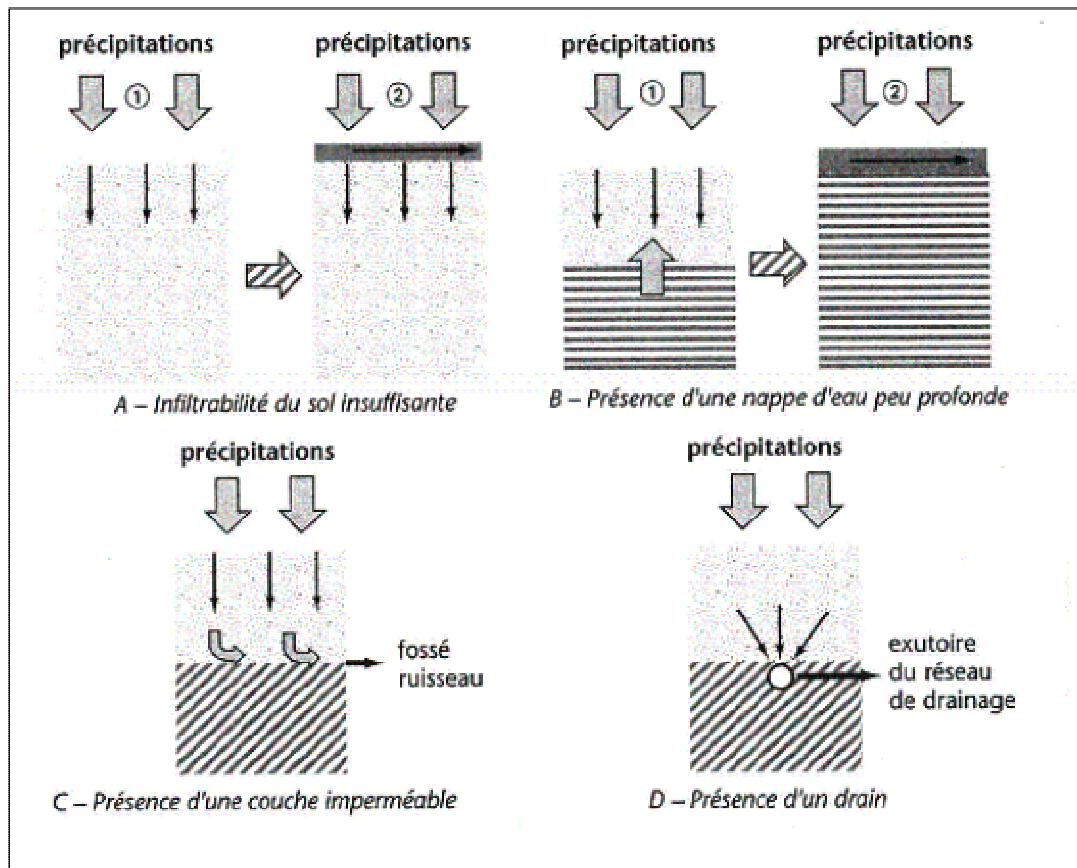


Figure A - 2 : Principales voies de transfert vers les eaux de surface des produits phytosanitaires à l'état dissous. La situation ② succède à la situation ① au cours des précipitations. D'après Calvet et al. (2005).

Plusieurs auteurs ont montré que les produits phytosanitaires étaient majoritairement transportés sous la forme dissoute. Le transport particulaire peut toutefois devenir conséquent dans les situations de forte érosion (charges en matières en suspension du cours d'eau supérieures à 10 g/L) ou dans le cas de substances présentant un coefficient d'adsorption très élevé (Gouy and Roulier, 2003; Louchart, 1999; Penven et al., 1998).

A.II.4.2 Transfert des produits phytosanitaires à l'état particulaire

Les produits phytosanitaires peuvent se trouver dans le sol à l'état particulaire soit à l'état de cristaux en fonction de leur formulation, soit retenus sur les constituants minéraux et organiques. Dans ce dernier cas, ils peuvent être transférés par érosion et transport des particules terreuses. C'est le cas lorsque les pluies et les propriétés de la surface du sol sont favorables à la destruction des agrégats terreux et aux déplacements de leurs fragments par le ruissellement. A noter que ce transfert est en général moins important que le transfert à l'état dissous. Par ailleurs, on note que, pour des produits très peu solubles et appliqués sous la forme de poudres ou de granulés,

les pluies sont parfois insuffisantes pour les dissoudre complètement ; il en résulte des petits cristaux qui restent à la surface du sol et qui sont facilement transportés par ruissellement.

A.II.4.3 Transfert par dérive lors de l'application

Lorsque les cours d'eau ou les fossés ne sont pas trop éloignés des parcelles, des produits phytosanitaires peuvent les atteindre directement par dérive lors de l'application (voir paragraphe A.II.1).

A.II.5 Données quantitative des différents modes de transfert à partir des parcelles

Il existe peu de données quantitatives sur les transferts des produits phytosanitaires hors des parcelles, étant donné les difficultés rencontrées pour en estimer les différents termes. Des ordres de grandeurs moyens (en pourcentages des quantités appliquées) trouvés dans la littérature scientifique sont les suivants (Calvet et al., 2005) :

- ruissellement et érosion : 0 à 5%,
- volatilisation : 0 à 90%,
- lixiviation : 1 à 5%,
- absorption par les plantes : 1 à 10%.

A.III Méthodes de réduction de la contamination des eaux par les produits phytosanitaires

Depuis plusieurs années, des études font état d'une contamination quasi-généralisée des eaux souterraines et de surface par une ou plusieurs substances phytosanitaires (IFEN, 2007). Ainsi, l'IFEN relève pour 2005 que les substances actives recherchées ont été quantifiées au moins une fois dans respectivement 91 % des points de mesure des cours d'eau et dans 55 % des points de mesure des nappes souterraines. Trente six pour cent des points de mesure en eaux de surface ont une qualité moyenne à mauvaise. Pour 10 % des points d'observation, les teneurs en pesticides observées peuvent affecter de manière importante les équilibres écologiques ou ne peuvent permettre l'utilisation de la ressource pour l'approvisionnement en eau potable. Vingt cinq pour cent des points de mesure en eaux souterraines ont une qualité médiocre à mauvaise.

L'ampleur de cette situation s'est traduite par une prise en compte accrue des facteurs environnementaux liés aux produits phytosanitaires au sein des politiques et législations européennes et nationales. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) impose ainsi aux états membres d'obtenir des eaux de qualité « bonne » dans tous les districts hydrographiques avant 2015, à travers la mise en œuvre d'actions pertinentes en termes de diagnostics des causes et de réduction de la contamination. Face à ces enjeux, différentes solutions ont été proposées ou sont à l'étude (certaines sont encore au stade de recherches).

A.III.1 Les actions de lutte contre les pollutions ponctuelles

Dans le cas de pollutions ponctuelles liées à de mauvaises manipulations (mauvais stockage des solutions concentrées, débordement lors de la préparation, lavage des fonds de cuve sans récupération des effluents), des actions d'information et/ou d'investissement en matériels d'épandage ou de récupération et de traitement des effluents ont déjà permis de diminuer la fréquence et l'ampleur des accidents.

A.III.2 Les actions de lutte contre les pollutions diffuses à la parcelle

Dans le cas des pollutions diffuses, des actions doivent être menées conjointement au niveau des pratiques agricoles à la parcelle et au niveau de la limitation du transfert hors des parcelles en agissant sur les connexions entre les parcelles et les cours d'eau ou les nappes (actions au niveau du bassin versant).

A.III.2.1 Les actions au niveau des pratiques agricoles

Plusieurs types d'actions peuvent être menées pour lutter contre les pollutions diffuses. Ces actions s'organisent autour de trois grand axes :

- la mise en œuvre de pratiques qui réduisent, voire qui évitent l'usage des produits phytosanitaires,
- lorsque le recours à la lutte chimique s'avère nécessaire, la mise en œuvre d'une démarche raisonnée,
- la mise en œuvre de techniques spécifiques (travail du sol, ...) visant à limiter les transferts d'eau et de produits en dehors de la parcelle.

❖ Méthodes complémentaires ou alternatives à la lutte chimique

Ces méthodes consistent à limiter voire supprimer l'usage des produits phytosanitaires par la mise en œuvre de pratiques limitant l'apparition ou le développement des nuisibles tout en réduisant la surface potentiellement concernée par les traitements de type chimiques.

Pour cela on mène une réflexion sur le choix de la culture (en fonction des caractéristiques locales de chaque parcelle (sol, pente, microclimat, orientation, ...)), afin de favoriser la mise en place de cultures adaptées et compétitives dont on augmentera la vigueur par des pratiques culturales soignées (au moment de l'implantation notamment). Parallèlement, une fois que le nuisible est installé, il existe diverses méthodes de lutte non chimiques. Pour ce qui est des mauvaises herbes, on peut avoir recours aux techniques de désherbage mécanique ou thermique, de couverture du sol, de faux semis, d'enherbement ou de lutte biologique.

On essaye également dans la mesure du possible de favoriser les traitements localisés. Par exemple on pourra faire du désherbage mixte, pour lequel le désherbage chimique est limité au rang de semis ou au rang de la culture pérenne et pour lequel les zones inter-rangs seront travaillées mécaniquement, désherbées thermiquement ou encore protégées par l'implantation volontaire d'une plante peu concurrente (Ravanel and Tissut, 2002).

La plupart de ces techniques sont décrites plus en détail dans le manuel "désherbage" du (CORPEN, 1999). L'extension de leur usage est limitée du fait de prix de revient et de besoin de main d'œuvre parfois élevés. Ainsi, elles sont le plus souvent envisagées de façon complémentaire à la lutte chimique.

❖ Raisonnement du traitement chimique

Lorsque l'on a recours aux traitements chimiques, on tente de raisonner au mieux leur utilisation pour limiter les transferts vers les eaux. En particulier, on essaye de limiter les traitements systématiques au profit d'une stratégie de traitement prenant le plus en compte possible les spécificités pédo-climatiques de la parcelle, de la culture et de la nature du nuisible dans le choix des produits, dates, doses et modes de traitement. Les produits utilisés doivent être adaptés au type de nuisible, à son niveau de présence et à son stade de développement pour une meilleure efficacité du traitement. On essaye également d'adapter les doses au type de sol, à sa nature et à sa texture, celles-ci pouvant modifier l'efficacité du traitement.

Un autre levier sur lequel on peut agir est l'adaptation des traitements en fonction du niveau de risque de transfert identifié sur chaque parcelle. Pour cela, on doit réaliser un diagnostic préalable des voies de circulation de l'eau. Sur les parcelles à risque, on peut ainsi être amené à modifier de façon notable les stratégies de traitement (voire les rotations) afin de permettre des traitements en dehors des périodes critiques.

Au niveau des molécules appliquées, l'alternance des familles chimiques est une nécessité pour prévenir les phénomènes de résistance ou pour éviter les inversions de flore. Il faut également affiner le choix des produits appliqués en fonction de certaines caractéristiques des matières actives (Koc, solubilité, demi-vie...) prédisposant ou non un produit à un transfert non désiré.

Enfin, il est indispensable de prendre en compte les conditions météorologiques au moment du traitement afin de limiter les risques de transfert (par dérive, par écoulements des excès d'eau), mais également de favoriser l'action des produits (humidité du sol suffisante pour traitement du sol, hygrométrie et température favorables pour traitement du feuillage).

❖ Limitation du transfert au sein des parcelles

On peut aussi agir par des techniques de travail du sol appropriées afin de diminuer les transferts en modifiant la capacité de stockage du sol et en augmentant le temps de séjour des molécules dans les couches superficielles du sol biologiquement plus actives.

Enfin, dans le cas où le ruissellement est une cause principale de la contamination, on essaiera d'augmenter la rugosité par un travail de surface adapté (labour, binage, paillage pour les cultures pérennes...) et on limitera les possibilités de tassement du sol en choisissant un matériel approprié (pneus basse pression).

A.III.2.2 Les actions au niveau du bassin versant

Les actions au niveau des pratiques agricoles ont pour objectif de minimiser les taux de transfert de produits hors de la parcelle. Cependant, le grand nombre de paramètres intervenant dans les transferts diffus des produits phytosanitaires font, qu'à partir du moment où on les applique sur une parcelle, on ne peut pas assurer un risque nul de transfert hors de celle-ci, même dans le cas d'une agriculture raisonnée. Il s'avère donc important de recourir en complément à des solutions limitant les transferts entre les parcelles et les cours d'eau, en raisonnant judicieusement l'aménagement des espaces non traités localisés entre les deux. Nous aborderons dans ce

mémoire les zones d'interface les plus fréquemment citées, à savoir les bandes enherbées, les zones humides, ou encore les haies, les talus et les fossés.

❖ Bandes enherbées

Il a été largement démontré l'impact positif des aménagements enherbés sur les transferts de surface (Benoit et al., 2002; CORPEN, 1997; Lee et al., 2000; Patty et al., 1997). Ces dispositifs sont en effet particulièrement efficaces pour réduire le ruissellement, l'érosion et l'exportation de produits phytosanitaires par dérive de pulvérisation et pour accélérer la dégradation de ceux-ci. Patty et al. (1997) ont montré que des bandes enherbées peuvent retenir de 60 à 90% des volumes de ruissellement issus des parcelles cultivées, et réduire les flux de produits phytosanitaires de 60 à 98%. Les travaux de Lacas et al. (2005) ont permis de préciser les processus : l'importante rétention des produits phytosanitaires observée est essentiellement due au processus d'infiltration favorisé par les caractéristiques structurales du sol enherbé (forte perméabilité) et à l'adsorption des produits infiltrés sur la matière solide du sol (15 premiers centimètres notamment). En revanche, l'adsorption des produits sur le substrat de surface semble limitée du fait du temps de séjour très court des eaux de ruissellement (Souiller et al., 2002).

L'efficacité des bandes enherbées sera d'autant plus importante que leur capacité d'infiltration sera grande. Dans ce sens, de tels aménagements auront une efficacité limitée lorsque l'on sera en présence de situations limitant cette infiltration. On citera en premier lieu, les situations très fréquentes où se forment des chemins préférentiels d'écoulement de l'eau issue des parcelles. Dans ce cas, le ruissellement diffus se concentre rapidement en écoulements concentrés à la surface du sol pouvant générer des rigoles, voire des ravines, et alimenter des fossés, tout en court-circuitant les bandes enherbées. Le tassement du sol (passage d'engins, piétinement du bétail), et les situations de saturation en eau du sol, notamment pendant la période des transferts limitent également l'efficacité des bandes enherbées. Cette dernière peut, en particulier, rapidement devenir nulle en milieu hydromorphe, sujet à la formation de nappes superficielles, notamment en bas de vallon. La présence de drains enterrés va également court-circuiter le pouvoir épurateur des bandes enherbées.

❖ Zones humides

Dans les situations où une capacité d'infiltration satisfaisante ne peut être garantie (milieux hydromorphes, drainage agricole, forte concentration du ruissellement), d'autres dispositifs peuvent alors apporter des solutions, comme les zones tampons humides. Ces dispositifs ont été étudiés et mis en œuvre dans divers pays, surtout hors d'Europe mais sont encore très peu connus en France. Par ailleurs, un certain nombre de leviers restent à

lever quant à leur rôle dans la dissipation des produits phytosanitaires. Les processus impliqués dans leur dissipation (adsorption, dégradation, transfert d'un compartiment à un autre) ainsi que les conditions à favoriser (choix du substrat, du type de végétaux, de la configuration de la zone humide...) sont encore à l'étude. Dans ce sens, le Cemagref, dans le cadre d'un projet LIFE (LIFE06 ENV/F/000133-ArtWet) piloté par l'ENGEES, (en collaboration la Chambre d'Agriculture d'Indre-et-Loire, le Groupement Développement Agricole de Loches-Montrésor, le BURGEAP, l'Université de Haute Alsace et des centres de recherche européens) tente de mieux définir leur domaine d'application et leur faisabilité.

❖ Haies/talus et fossés

Dans les milieux tempérés, et plus particulièrement dans le Grand Ouest de la France, le bocage fait partie intégrante du paysage rural. Il est constitué de parcelles agricoles entourées d'un réseau de talus surmontés de haies, qui peuvent être bordés de fossés. Concernant ces structures bocagères, une étude a montré un certain rôle protecteur vis-à-vis des dérives de pulvérisation des produits phytosanitaires et des transferts par volatilisation (Davis et al., 1994). En revanche, les transferts au niveau du sol ont peu été étudiés. On notera tout de même que la présence d'une haie favorise l'infiltration du fait d'une plus grande porosité et d'une humidité plus faible du sol sous la haie (évapotranspiration importante). Elle entraîne aussi l'accumulation de carbone organique dans les couches supérieures du sol, ce qui peut favoriser l'adsorption des produits phytosanitaires (Walter et al., 2003). Follain (2005) a aussi observé une augmentation significative des teneurs en carbone organique dans et au voisinage immédiat du talus, à l'amont comme à l'aval, jusqu'à 55 cm de profondeur. En ce qui concerne les fossés, les informations ne sont pas aussi nombreuses que pour les bandes enherbées. Les études se sont développées à partir de la fin des années 90. Elles montrent que ces systèmes sont susceptibles, dans certaines conditions, d'atténuer les concentrations de produits phytosanitaires. Cet aspect sera développé plus en détail, ci-après, en partie A.IV.

❖ Efficacité et applicabilité des diverses méthodes d'action au niveau du bassin versant

Les différents dispositifs présentés auparavant ne sont pas applicables dans toutes les situations. Par exemple, la mise en place de bandes enherbées ou de zones humides nécessite un certain espace non cultivé disponible, ce qui n'est pas toujours le cas. Par ailleurs, leur efficacité est très variable suivant les situations et les produits considérés (Reichenberger et al., 2007; Schulz, 2004). En particulier, la limitation du transfert des produits phytosanitaires dans le cas des territoires agricoles drainés artificiellement et/ou marqués par une forte densité de fossés reste délicate (bandes enherbées court-circuitées, zones humides encore à l'étude, mais à capacité volumique forcément limitée). Face à ce constat, plusieurs auteurs se sont intéressés au rôle que pouvaient jouer

les fossés agricoles, eux-mêmes, dans le transfert des produits phytosanitaires, et, notamment, à leur possible utilisation, complémentaire des autres dispositifs cités ci-dessus, pour le limiter (Bennett et al., 2005; Bouldin et al., 2004; Brock et al., 1992; Cooper et al., 2002; Cooper et al., 2004; Crum et al., 1998; Dabrowski et al., 2005; Margoum, 2003; Margoum et al., 2003; Moore et al., 2001; Moore et al., 2008; Needeman et al., 2007). Leurs travaux montrent que, pour des débits relativement faibles et des fossés dont le lit est fortement végétalisé, une grande partie des produits phytosanitaires transités peut être retenue par adsorption sur les matières composant le lit, entraînant suivant les produits considérés des diminutions de plus de 50% des concentrations dans l'écoulement de surface. Il n'existe cependant pas assez de références à ce jour pour définir leur réelle efficacité ni les conditions d'une gestion adaptée pour limiter le transfert.

Nous nous sommes ainsi intéressés de plus près, dans le cadre de cette thèse, au devenir des produits phytosanitaires et aux processus majeurs prenant place au sein des fossés de drainage agricole.

A.IV Les fossés d'assainissement agricoles

A.IV.1 Le rôle des fossés d'assainissement agricoles

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. Les fossés agricoles sont des tranchées réalisées autour des parcelles pour les assainir en évacuant les excédents (Figure A - 3):

- des eaux des circulations superficielles issues des parcelles : ruissellement de surface, écoulement subsurfacique, drainage naturel,
- des eaux provenant du drainage agricole : panneaux de drains et collecteurs primaires et secondaires.

L'évacuation de l'eau excédentaire vers les fossés favorise l'aération et le réchauffement du sol, ce qui permet une meilleure pénétration des racines et une activité biologique plus importante, améliorant ainsi la structure du sol. Cela favorise également la nitrification, la décomposition et l'utilisation des fumures azotées, et exerce une véritable épuration mécanique et chimique qui limite le développement des mauvaises herbes et des maladies.

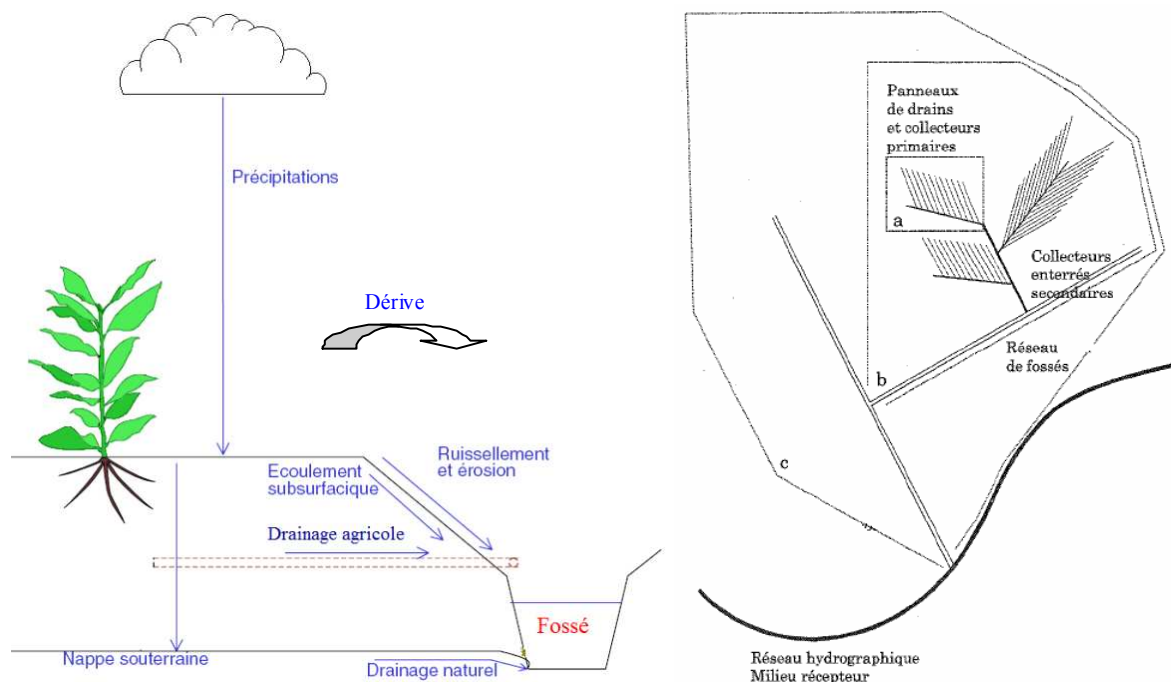


Figure A - 3 : A gauche : voies de transfert des eaux et des produits phytosanitaires associés de la parcelle vers les fossés agricoles (inspiré de (Kao and Vernet, 2002)) ; A droite : Transfert dans les fossés des écoulements provenant du drainage agricole (panneaux de drains et collecteurs primaires et secondaires - (Nédélec, 1999))

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

Comme on l'a vu précédemment, les fossés agricoles réceptionnent les eaux en excès des parcelles et les polluants associés. De surcroît, il peut également y avoir un apport par dérive lors du traitement des parcelles (Figure A - 3).

Une fois le fossé atteint, les produits phytosanitaires vont dans des proportions variables (Figure A - 4):

- être transférés à l'aval du fossé,
- s'adsorber sur les matières constitutives du lit et les matières en suspension,
- être soumis à des processus de transformation/dégradation,

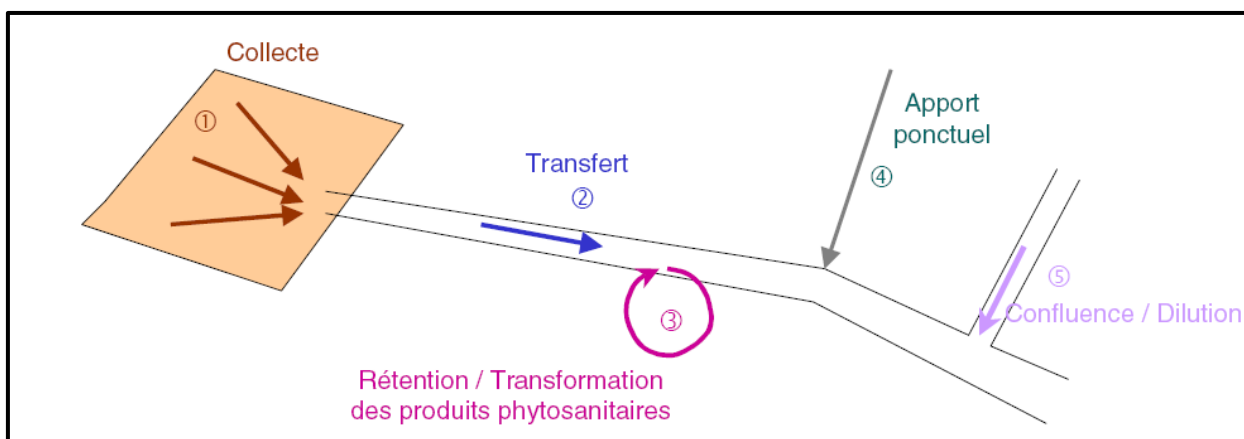


Figure A - 4 : Schéma des processus mis en jeu lors d'un transfert dans les fossés (d'après (Kao and Vernet, 2002))

Sur le linéaire du fossé, des apports ponctuels (accidentels par exemple) vont également pouvoir venir s'ajouter aux quantités déjà présentes dans le fossé, et des phénomènes de dilution vont apparaître à la confluence des différents fossés du réseau. Une infiltration des produits dans les couches profondes du lit peut également avoir lieu dans le cas d'une perméabilité importante.

A.IV.2.1 Possibilités « d'abattement » des flux de produits phytosanitaires dans les fossés de drainage

Concernant le devenir des produits phytosanitaires dans les fossés, les références bibliographiques sont relativement pauvres (Needeman et al., 2007; Schulz, 2004).

Historiquement, le rôle des fossés agricoles dans le transfert des polluants a été négligé, leur rôle d'évacuation de l'eau excédentaire des parcelles étant étudié en priorité. De premières études ont porté sur les pratiques d'entretien (notamment par dragage) et de gestion de fossés de drainage aux Pays-Bas avec en particulier leur influence sur la quantité de sédiments et de végétation que l'on pouvait y trouver, ces deux substrats limitant l'efficacité du drainage (Crum et al., 1998; Meuleman and Beltman, 1993; Strien et al., 1989; Strien et al., 1991).

Il a ensuite été proposé d'utiliser ces espaces colonisés par la végétation comme des moyens simples et peu chers de retenir les phytosanitaires provenant du ruissellement ou du drainage artificiel des parcelles, ainsi que ceux atteignant les fossés lors de la pulvérisation. Crum et al. (1998) ont dans un premier temps étudié aux Pays-Bas le devenir de l'herbicide linuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-méthylurée) introduit par pulvérisation dans 8 fossés expérimentaux (longueur de 40 m ; largeur de 2,5 m et hauteur d'eau de 50 cm) dont le lit était constitué de sédiments et de végétaux (*Myriophyllum spicatum*, *Elodea nuttallii* et *Sagittaria sagittifolia*). Ces auteurs ont montré que plus les fossés étaient contaminés avec des doses de linuron importantes, plus la

diminution de la concentration de celui-ci dans l'écoulement de surface était faible. Par ailleurs, cette diminution de concentration était plus faible pour de basses températures de l'eau des fossés. Les résultats ont aussi montré que trois semaines après l'injection il y avait une présence maximale de 6% du linuron initial dans les sédiments et de 1% sur les végétaux, le reste ayant été évacué du fossé par l'écoulement.

Plusieurs auteurs ont ensuite simulé aux Etats-Unis des ruissellements chargés en produits phytosanitaires pénétrant dans divers fossés du delta du Mississippi en un point donné et ont étudié leur transfert (Bennett et al., 2005; Cooper et al., 2002; Cooper et al., 2004; Moore et al., 2001; Moore et al., 2008). Ces études ont montré une sorption conséquente de l'atrazine, du lambda-cyhalothrin, du bifenthrin, et de l'esfenvalerate. Par exemple, une heure après le début de la simulation de ruissellement sur un fossé de 50 m, Moore et al. (2001) ont déterminé que 61% de l'atrazine et 72% du lambda-cyhalothrin étaient retrouvés sur la végétation du fossé, tandis que 2% de l'atrazine et 1% du lambda-cyhalothrin étaient retrouvés dans les sédiments du lit du fossé. De même, 12 heures après le début du ruissellement, Bennett et al. (2005) ont observé sur un fossé de 650 m que plus de 93% du lambda-cyhalothrin et du bifenthrin étaient associés à la végétation. Enfin, 3 heures après le début du ruissellement, Cooper et al. (2004) ont observé sur un fossé de 600 m que 98% de l'esfenvalerate étaient retenus par la végétation.

Margoum et al. (2003) ont étudié le devenir de trois herbicides : l'isoproturon, le diuron et le diflufenicanil injectés dans 4 fossés ayant des caractéristiques physiques et hydrodynamiques variées, sur le site de la Jaillière (Ouest de la France). Ces fossés présentaient des encombrements et des débits différents aux moments des expérimentations (Tableau A - 2).

FOSSE (saison)	Encombrement : matières minérales et organiques	Débits moyen et extrêmes ⁽¹⁾	Vitesse (m/s)	Pente (%)	Largeur (cm)	Hauteur d'eau ⁽¹⁻²⁾ (cm)
CHARM (hiver)	Très peu herbacé Sédiments grossiers (sable)	44 (de 42 à 45)	1,5	1	70 à 130	12 à 35
CORAU (hiver)	Alternance végétation et sédiments fins (limons)	2,5 (de 2 à 4,6)	0,1	3 à 4	30 à 65	3 à 10
ERINE (hiver)	Végétaux Sédiments grossiers	1 (0,5 à 1,4)	0,03	2	30 à 50	4 à 6
FROUST (été)	Végétaux Feuilles mortes sur 250 à 300 m	10 (4 à 16)	0,1	< 0,5	130 à 260	20 à 35

(1) mesurés lors des campagnes.

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

Tableau A - 2 : Principales caractéristiques des 4 fossés étudiés par Margoum et al. (2003)

Les résultats de rétention des trois produits phytosanitaires sont donnés dans le tableau A-3. Ils montrent une absence de rétention pour le fossé le moins herbacé avec la vitesse d'écoulement de surface la plus importante (CHARME). Suivant les produits phytosanitaires, les auteurs ont observé de faibles rétentions pour les fossés CORAUX et ERINE, bien que ces fossés soient végétalisés et les vitesses d'écoulement relativement faibles (0,03-0,1 m/s). La rétention la plus importante a été observée pour le fossé FROUST, pour lequel il y avait dans le lit des végétaux mais également des feuilles mortes.

Fossé	Débit	Distance	DFF	DIU	IPU
Charme	44 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	-	-	-
Coraux	2,5 L/s	50 m	-	-	-
		100 m	17 %	6 %	< 1 %
Érine	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 A - 3 : Rétention observée pour chaque produit phytosanitaire injecté (DFF : diflufénicanil ; DIU : diuron et IPU : isoproturon) pour une distance donnée du point d'injection. Les (-) indiquent une absence de rétention.

Les résultats des expérimentations sur ces 4 fossés sont difficilement comparables du fait de conditions expérimentales différentes (hauteur d'eau, vitesse de l'écoulement, nature du lit, distance par rapport au point d'injection). Nous en retiendrons néanmoins que la présence de feuilles mortes (autrement dit des substrats en état de décomposition à forte teneur en matière organique) associé à une vitesse d'écoulement de surface proche de 10 cm/s permettent d'obtenir une rétention conséquente pour les trois produits testés. De plus, la rétention observée est cohérente avec les coefficients d'adsorption (Koc) des substances étudiées (DFF>DIU>IPU).

Bouldin et al. (2004) se sont intéressés au potentiel de fossés végétalisés à réduire la toxicité de l'esfenvalerate. Ils ont donc injecté par ruissellement simulé de l'esfenvalerate dans un fossé de 650 m de long et ont étudié son transfert ainsi que son influence sur la mortalité de divers organismes (*Ceriodaphnia dubia* ; *Pimephales promelas* et *Chironomus tentans*). Sur les 28 jours suivant l'injection de l'esfenvalerate, une mortalité conséquente des organismes étudiés n'a été observée que sur les 200 premiers mètres du fossé, en lien avec une très forte diminution des concentrations d'esfenvalerate dans l'écoulement de surface sur cette distance (diminution de 99,7%). Ces auteurs ont observé que cette diminution de concentration dans l'écoulement de surface était liée à une augmentation de la concentration à la surface des sédiments et des végétaux, les concentrations sur ces deux substrats décroissant fortement de l'amont vers l'aval.

Le mode de contamination des fossés par les produits phytosanitaires peut aussi avoir une influence sur la dissipation observée. Ainsi Dabrowski et al. (2005) ont étudié la dissipation de l'azinphos-méthyl dans un fossé végétalisé pour, d'une part, une contamination par ruissellement et, d'autre part, une contamination par pulvérisation. Ces résultats montrent que la dissipation de l'azinphos-méthyl est plus importante pour une contamination par pulvérisation que pour une contamination par ruissellement. Les comparaisons pulvérisation/ruissellement ont cependant été faites pour des conditions de vitesse d'écoulement et de hauteur d'eau différentes, les résultats étant donc à nuancer.

Il ressort au vu des travaux présentés ci-dessus qu'il existe un réel potentiel des fossés à limiter le transfert de certains produits phytosanitaires. Bien que ces travaux ne se soient pas toujours attachés à dégager quels étaient les paramètres majeurs influençant ce transfert, il semble toutefois se dégager que la présence de végétaux (notamment en décomposition comme les feuilles mortes) et le débit jouent un rôle important.

C'est pourquoi, nous essayons, dans la suite, de mieux mettre en exergue l'état des connaissances visant à mieux cerner l'influence de ces éléments, et à les préciser.

A.IV.2.2 Rôle de la végétation sur la fixation des produits phytosanitaires retenus

❖ Influence de la présence de végétation

Moore et al. (2008) ont simulé des ruissellements chargés en produits phytosanitaires pénétrant dans deux fossés construits pour l'occasion à Yolo County, en Californie, l'un des fossés étant végétalisé et l'autre non. Les produits phytosanitaires étaient du diazinon et de la perméthrine. Dans des conditions expérimentales identiques, ces auteurs ont relevé des différences de la demi-distance (i.e. la distance nécessaire pour réduire de 50% les concentrations en diazinon et en *cis* et *trans*-perméthrine) suivant le fossé et le phytosanitaire considéré : pour le *cis*-perméthrine et le *trans*-perméthrine les demi-distances étaient respectivement de 22 mètres et de 21 mètres pour le fossé végétalisé contre 50 et 55 mètres pour le fossé non végétalisé, tandis que pour le diazinon elle était de 55 mètres pour le fossé végétalisé contre 158 mètres pour le fossé non végétalisé. Il semble donc que la rétention soit bien augmentée en présence de végétaux au sein des fossés et qu'elle dépende aussi des propriétés des substances (le Koc de la perméthrine étant 150 fois plus élevé que celui du diazinon).

❖ Influence de la densité de la végétation

Leistra et al. (2004) ont étudié aux Pays-Bas le devenir du lambda-cyhalothrin injecté par pulvérisation dans des fossés de la station expérimentale de Renkum (Drent and Kersting, 1993). Leur lit était constitué d'une couche de sédiments recouverte de végétaux en plus ou moins grande quantité suivant les fossés. Les concentrations en lambda-cyhalothrin dans l'écoulement de surface ont pour tous les fossés diminué rapidement : 1 jour après l'application, il ne restait plus dans l'eau qu'entre 24% (fossés avec la densité de végétation la plus grande) et 40% (densité la plus petite) de la dose initialement introduite et, après 3 jours, il n'y restait plus qu'entre 1,8% pour la densité la plus grande et 6,5% pour la densité la plus faible. Les résultats de ces auteurs montrent ainsi que la diminution de concentration dans l'écoulement de surface est plus importante pour les fossés avec la densité de végétation la plus forte.

❖ Répartition des produits phytosanitaires entre les végétaux et les sédiments

Pour les études précédemment citées (Bennett et al., 2005; Bouldin et al., 2004; Cooper et al., 2002; Cooper et al., 2004; Crum et al., 1998; Dabrowski et al., 2005; Leistra et al., 2004; Moore et al., 2001; Moore et al., 2008), lors de la diminution des concentrations en produits phytosanitaires dans l'écoulement de surface les auteurs ont observé une augmentation des concentrations sur les végétaux et les sédiments. La répartition entre ces deux compartiments dépend de nombreux paramètres, mais en règle générale on observe :

- une augmentation des concentrations sur les végétaux et sur les sédiments lors des premiers jours suivant la contamination. Cette augmentation est beaucoup plus rapide et marquée pour les végétaux que pour les sédiments et aboutit à des concentrations nettement supérieures sur les végétaux.
- une décroissance des concentrations sur les végétaux dans les semaines suivant la contamination. Cette décroissance fait qu'on aboutit au final à des concentrations sur les végétaux égales ou inférieures à celles sur les sédiments. Pour les sédiments, les concentrations diminuent très faiblement comparé aux végétaux sur les temps des expérimentations (jusqu'à 112 jours).

Ainsi si on s'intéresse à des pollutions sur des pas de temps courts (pour l'étude de pics de pollutions par exemple), les végétaux semblent avoir une influence prédominante sur les transferts des produits, comparés aux sédiments. En revanche, si on s'intéresse au devenir des produits à plus long terme, l'influence des sédiments devra être prise en compte précisément.

A.IV.2.3 Influence du débit sur la dissipation des produits phytosanitaires

La plupart des études sur les possibilités de dissipation des produits phytosanitaires dans les fossés ont été menées pour une seule valeur de débit (Bennett et al., 2005; Cooper et al., 2002; Cooper et al., 2004; Moore et al., 2001; Moore et al., 2008). Les seuls travaux que nous avons trouvés s'intéressant à l'influence que pouvait avoir le débit sur la dissipation sont ceux de Margoum (2003) et Dabrowski et al. (2005).

Au cours de son doctorat, Margoum (2003) a mené des expérimentations dans un canal expérimental au fond duquel étaient déposées des feuilles mortes. Le canal étant initialement sans eau, une solution de diuron, d'isoproturon et de diflufénicanil y était injectée et le système était mis en re-circulation durant 6 heures. Deux expérimentations ont été réalisées avec respectivement des débits de 10,1 et 16,6 L/min (soit de 0,5 à 0,75 cm/s), les autres paramètres étant dans la mesure du possible laissés constants. Les résultats ont montré une augmentation de la cinétique de rétention du diuron seulement, les deux autres produits ne paraissant pas influencés par cette faible élévation de débit.

Par ailleurs, Dabrowski et al. (2005) ont comparé la dissipation de l'azinphos-méthyl injecté par ruissellement dans un fossé végétalisé de 180 m de long et de 2,4 m de large pour :

- une vitesse de l'écoulement dans le fossé de 0,09 m/s et une hauteur d'eau de 33 cm, soit un débit d'environ 70 L/s.
- une vitesse de l'écoulement dans le fossé de 1,23 m/s et une hauteur d'eau de 41 cm, soit un débit d'environ 1210 L/s.

Pour l'expérimentation avec le plus petit débit, les résultats indiquent une diminution de 61% des concentrations en azinphos-méthyl, tandis que pour le débit de 1210 L/s les auteurs n'ont observé aucune diminution des concentrations. Une augmentation du débit dans une gamme de 100 à 1000 L/s semble ainsi diminuer la dissipation des produits phytosanitaires dans les fossés.

Remarque : dans leurs travaux, Dabrowski et al. (2005) ont raisonné en terme d'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, sans tenir compte de la variation simultanée qu'ils avaient imposé à la hauteur d'eau. Il n'est, en effet, pas facile de cerner l'influence respective de ces deux paramètres et, finalement, c'est plutôt l'influence du débit qui a été testée.

Au total, lorsqu'on s'intéresse à l'influence de l'hydraulique sur la dissipation dans les fossés, les références sont trop rares pour aller plus loin dans l'interprétation.

A.V Conclusions sur l'état de l'art et positionnement du projet de thèse

Il ressort de l'étude bibliographique précédente que, pour des débits relativement faibles, des fossés dont le lit est fortement végétalisé et pour des produits phytosanitaires avec de forts Koc, on observe une rétention conséquente de ces produits. Ainsi, sous certaines conditions a priori favorables, les fossés de drainage semblent pouvoir significativement réduire le transfert des produits phytosanitaires. La principale difficulté est, cependant, de définir précisément quelles sont ces « conditions favorables ». Concernant les constituants du lit, il semble important de favoriser la présence de végétaux à forte teneur en matière organique (par exemple des feuilles mortes) pour augmenter la rétention. Concernant les conditions hydrodynamiques, on est quasiment dans l'inconnu, une augmentation du débit, dans des gammes de variations très différentes, conduisant à des conclusions inverses (Dabrowski et al., 2005).

Nous nous proposons donc dans le cadre de cette thèse d'étudier qu'elle est l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert et la rétention des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles, afin de déterminer quelles seront les conditions favorables à cette rétention.

A.V.1 Fossés étudiés

Au vu du rôle important semblant être joué par la végétation, nous nous intéresserons dans ce projet de thèse à des fossés dont le lit est fortement végétalisé (herbes, végétaux en désomposition, ...). En ce qui concerne les dimensions des fossés ciblés, on constate que les auteurs qui se sont intéressés à la capacité des fossés à limiter le transfert ont étudié des systèmes de dimension variables. D'une part on trouve des travaux portant sur des fossés de grandes dimensions (largeur supérieure à 3 m, longueur supérieure à 600 m), situés notamment dans le Delta du Mississippi (Bennett et al., 2005; Bouldin et al., 2004; Cooper et al., 2004; Moore et al., 2001) Mississippi, d'autre part, on trouve des fossés de dimensions plus petites (largeur de quelques dizaines de centimètres, longueur allant de 50 à 300 m) appartenant à de petits bassins versants agricoles français (Margoum, 2003; Margoum et al., 2003) ou sud-africains (Dabrowski et al., 2005). Nous citerons également Leistra et al. (2004) et Moore et al. (2008) qui ont construit des fossés « artificiels » spécialement pour leur étude, avec des largeurs variables, comprises entre 1,5 et 3 m.

Si l'on se réfère à la synthèse de Schulz (2004) sur les problématiques de pollutions diffuses par les insecticides dans les bassins versants agricoles, il ressort que les pollutions que l'on retrouve dans les cours d'eau à l'aval de ces bassins sont principalement générées au niveau des sous bassins versants agricoles amont, de petites dimensions (<100 km²). Dans l'objectif d'utiliser les fossés pour retenir les produits phytosanitaires lors de leur

transfert, nous nous sommes ainsi plutôt intéressés aux fossés que l'on peut rencontrer dans de tels bassins versants, pour favoriser la compréhension et les actions « à la source ». Nous ciblerons donc des fossés avec des dimensions semblables à celles des fossés étudiés par Margoum (2003), Margoum et al. (2003) et Dabrowski et al. (2005). Nous nous baserons également sur ces études pour fixer les intervalles de variation des vitesses et hauteurs des écoulements testés. Ainsi, en se basant sur les cas pour lesquels ces auteurs ont observé une rétention, nous travaillerons avec des vitesses maximales de 10 cm/s et des hauteurs d'eau comprises entre 3 et 35 cm (voir le Tableau A - 2 et (Dabrowski et al., 2005)).

A.V.2 Processus pris en compte

A.V.2.1 Objectifs spécifiques de la thèse

Lorsque l'on s'intéresse à la limitation du transfert des produits phytosanitaires dans les fossés, deux objectifs peuvent être visés :

1/ La diminution des pics de concentration dans l'écoulement de surface pour des événements relativement rapides, suite à des pluies par exemple. Les temps de transfert des produits le long du fossé vont alors être de quelques minutes pour des écoulements très rapides, à plusieurs heures pour des écoulement plus lents. Sur ces échelles de temps les phénomènes qui vont régir le transport des produits dans le fossé vont principalement être les processus hydrauliques et les possibilités de rétention par les matériaux constitutifs du lit ou les matières en suspension.

2/ La diminution de la quantité totale de produit transférée vers l'aval du fossé pour des échelles de temps beaucoup plus longues, pouvant aller à plusieurs mois. Sur ces échelles de temps les phénomènes de dégradation et de transformation des produits sont à considérer avec la plus grande attention.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au premier objectif, à savoir la réduction des concentrations et des flux en produits phytosanitaires lors d'écoulements sur une échelle de temps de quelques heures, correspondant aux épisodes d'apport des produits à forte concentration suite à une dérive de pulvérisation ou à un apport hydrique (ruissellement ou drainage). On vise, ainsi, à réduire les niveaux d'exposition maximaux au sein des cours d'eau.

A.V.2.2 Processus pris en compte vis-à-vis de l'objectif choisi

Lors de leur transfert dans les fossés, les produits phytosanitaires sont soumis à un ensemble de processus physico-chimiques et hydrauliques complexes, sur des échelles de temps différentes. Ces processus sont schématisés Figure A - 5.

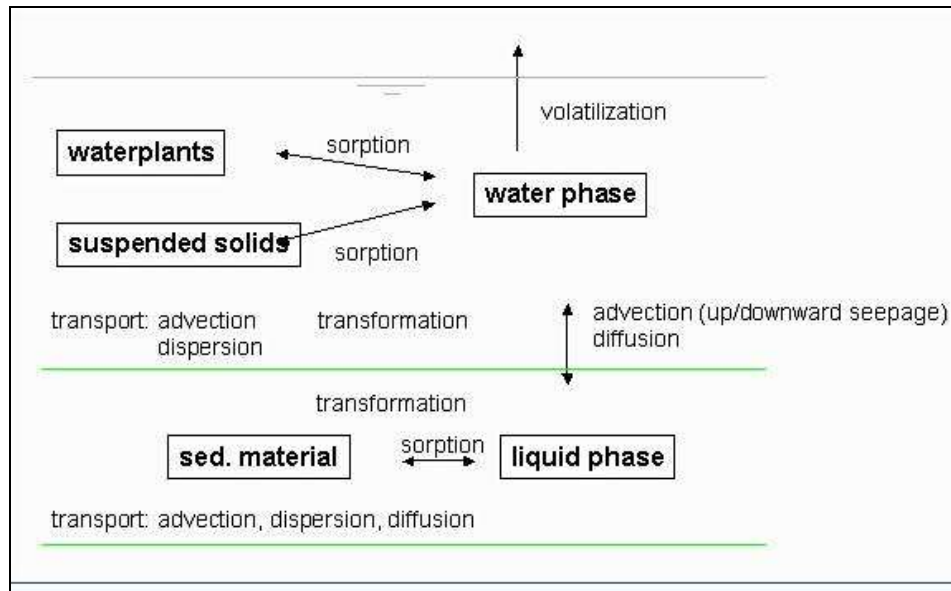


Figure A - 5 : Processus physico-chimiques et hydrauliques mis en jeu lors du transfert des phytosanitaires dans les fossés (Adriaanse, 1997)

❖ Processus dans l'écoulement de surface

Le transport des produit dans l'écoulement de surface est régi par :

- l'advection,
- la dispersion,
- les transformations (hydrolyse, biodégradation, photodégradation, ...)
- la rétention sur les matières en suspension ou les plantes,
- la volatilisation.

Pour les échelles de temps de quelques heures que nous considérons, on peut penser que les réactions de transformation ainsi que la volatilisation seront négligeables. Cette hypothèse devra cependant être vérifiée au cours des expérimentations qui seront mises en œuvre au cours de cette thèse. Par ailleurs, dans un souci de simplification, nous ne nous intéressons qu'aux produits phytosanitaires transportés dans la phase dissoute, dont on a vu qu'ils étaient prépondérants par rapport aux produits transportés sur la phase particulaire.

❖ Processus de transport dans le lit

Le transport des phytosanitaires dans le lit est influencé par :

- L'advection,
- la dispersion,
- la diffusion,
- les transformations,
- la rétention sur les matériaux du lit.

Comme pour l'écoulement de surface, nous considérerons que les réactions de transformation sont négligeables sur le temps de l'étude.

❖ Processus d'échange entre l'écoulement de surface et le lit

La plupart des auteurs considèrent que les échanges des produits phytosanitaires entre l'écoulement de surface et le lit sont principalement régis par les phénomènes d'advection et de diffusion moléculaire. Nous n'avons cependant pas trouvé de travaux portant sur une description physique de l'échange que l'on pouvait avoir par advection, et n'avons trouvé qu'une seule référence sur la description physique de l'échange par diffusion (Allan et al., 2004).

Pour les fossés, les conditions hydrauliques et les échelles de temps que nous considérons dans cette thèse, l'échange advectif peut être considéré comme prédominant par rapport à l'échange diffusif. Cette hypothèse a été vérifiée par plusieurs auteurs avec des solutés autres que les phytosanitaires (Elliott, 1990; Reible and Savant-Malhiet, 1993; Thibodeaux and Boyle, 1987).

❖ Récapitulatif des processus pris en compte dans la thèse

Les processus prépondérants au sein des fossés ciblés par cette thèse sont récapitulés Figure A - 6.

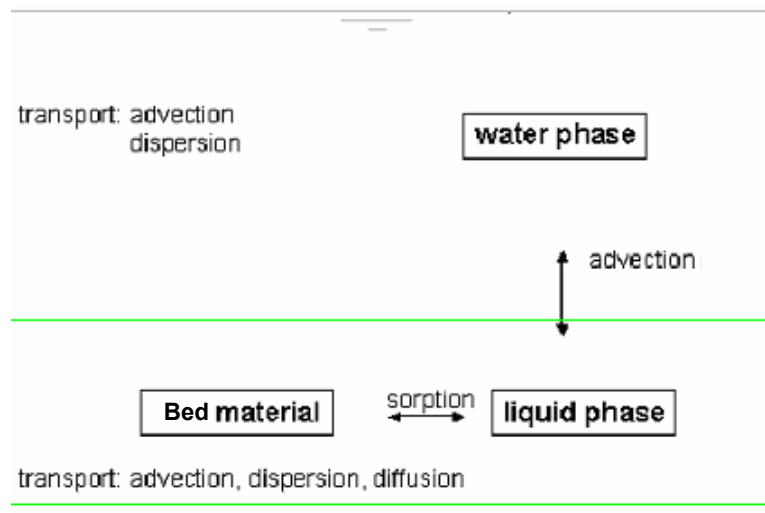


Figure A - 6 : Processus dominants au sein des fossés ciblés dans cette thèse (Adriaanse, 1997)

A.V.3 Paramètres hydrodynamiques considérés

Nous justifions ici le choix des paramètres hydrodynamiques dont nous allons étudier l'influence sur le transfert des produits phytosanitaires. Pour cela nous nous sommes principalement appuyés sur les travaux suivants :

- Elliott (1990) qui a mené des expérimentations en canal expérimental avec deux colorants (« Amino G Acid » (7-amino, 1,3 naphthalene disulphonic acid) et « Lissamine FF » (Brilliant Sulphaflavine)) pour essayer de relier l'échange advectif entre l'écoulement de surface et le lit à des grandeurs hydrodynamiques. Le lit du canal était formé de sédiments et la surface du lit était composée de formes régulières. Les deux colorants étaient non réactifs vis-à-vis des sédiments (pas de possibilité d'adsorption).
- Eylers (1994) et Forman (1998) qui ont réalisé des expérimentations similaires mais avec respectivement des métaux (à adsorption linéaire sur les sédiments utilisés) et des composés organiques (tensio-actifs à adsorption non linéaire sur les sédiments utilisés). Nous n'avons trouvé aucun travaux similaires portant sur le comportement de produits phytosanitaires.

Il ressort de ces travaux que les paramètres ayant une influence sur l'échange advectif des solutés entre l'écoulement de surface et le lit sont :

- la vitesse de l'écoulement de surface,
- la submergence, définie comme le rapport entre la hauteur des formes du lit et la hauteur d'eau,
- l'espacement des formes,
- la géométrie des formes,
- la vitesse de l'écoulement dans le lit,

- les caractéristiques hydrauliques et chimiques des matériaux constituant le lit (porosité, conductivité hydraulique, teneur en matière organique, ...),
- les propriétés physico-chimiques des solutés.

Du fait du temps imparti pour réaliser la thèse, nous n'avons pas pu étudier l'influence de tous ces paramètres.

Nous en avons donc choisi trois :

- la vitesse de l'écoulement de surface,
- la submergence,
- l'espacement des formes.

Ce choix a été fait car ces paramètres semblent, d'une part jouer un rôle important et, d'autre part, être les plus facilement modifiables sur des fossés naturels lors d'éventuels futurs aménagements pour limiter le transfert des phytosanitaires. Par ailleurs, on a évalué conjointement l'influence des propriétés physico-chimiques des produits en choisissant des substances actives relativement différenciées du point de vue de leurs coefficients d'adsorption et de leur solubilité (cf partie A.V.5.1, ci-dessous).

A.V.4 Méthodologie

Pour étudier l'influence des trois paramètres précédemment cités, nous avons mené des expérimentations en canal expérimental, afin de s'affranchir de la principale faiblesse des expérimentations in-situ (hétérogénéité du milieu, conditions hydrauliques difficilement contrôlables, échanges possibles au niveau des parois et du fond du fossé, d'où une difficulté pour établir des bilans). De plus, on a choisi de travailler avec un substrat simplifié afin de disposer d'un matériau homogène et stable dans le temps. Son choix est argumenté et ses propriétés sont présentées dans le chapitre B. Les expérimentations en canal expérimental ont été réalisées de manière à ce que seulement un des paramètres étudiés varie d'une expérimentation à l'autre, pour faciliter l'interprétation (chapitre C). Enfin, un modèle numérique a été codé pour aller plus loin dans l'interprétation des données expérimentales (chapitre D).

A.V.5 Solutés étudiés et méthodes d'analyse

A.V.5.1 Produits phytosanitaires

Mis à part Margoum (2003) qui a utilisé de l'isoproturon, les auteurs qui se sont intéressés au transfert de produits phytosanitaires dans les fossés ont travaillé avec des produits qui présentaient des coefficients d'adsorption Koc relativement importants. Or, mis à part les apports par dérive de pulvérisation, ce sont le plus souvent des substances ayant un Koc faible à modéré qui sont entraînées et retrouvées dans les eaux de surface. Nous avons donc pour notre étude décidé de travailler avec 4 produits phytosanitaires présentant des caractéristiques physico-chimiques différenciées, notamment au niveau de leurs capacités d'adsorption (Koc) et des solubilités dans l'eau. Dans la sélection définitive, deux autres critères ont été considérés : i) le fait que ces substances soient couramment quantifiées dans les eaux de surface et, pour certaines, soient incluses dans la liste des substances prioritaires de la DCE, ii) qu'elles ne posent pas de difficulté analytique majeure et puissent être analysées par une même technique, afin de limiter les incertitudes sur les résultats et de faciliter la mise en oeuvre. Notre choix s'est porté sur les deux herbicides diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurea), isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-diméthylurea) et les deux fongicides tébuconazole ((RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-diméthyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol) et azoxystrobine (methyl(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate), dont les différentes caractéristiques de mobilité sont indiquées dans le Tableau A - 4. Ces substances sont notamment retrouvées de façon récurrentes dans les eaux des bassins agricoles (Domange, 2005; Louchart, 1999; Maillet-Mézeray et al., 2007; Moreau, 2007; Rabiet et al., 2007). On note que le diuron et l'isoproturon sont inscrits sur la liste prioritaire de la DCE.

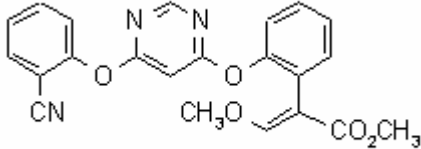
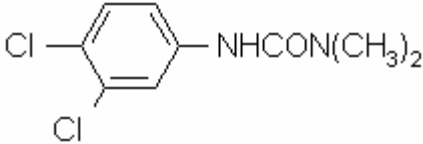
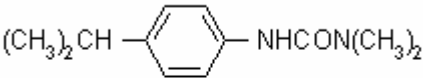
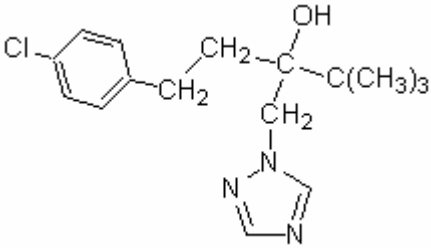
	Structure chimique	Solubilité			
		dans l'eau (mg/L) (20°C)	Koc (L kg ⁻¹) (20 °C)	log Kow (20°C)	DT50 (j)
Azoxystrobine		7	423	2.5	8,7- 13,9
Diuron		36	480	2.9	90 - 180
Isoproturon		70	120	2.5	6 - 28
Tébuconazole		36	1554	3,7	43 - 170

Tableau A - 4 : Quelques propriétés des quatre produits phytosanitaires étudiés (Afssa, 2008; FOOTPRINT, 2008; Tomlin, 2000).

A.V.5.2 Bromure

En complément des 4 produits phytosanitaires, nous avons utilisé des ions bromures, sous forme de bromure de potassium (KBr). Ce soluté, non réactif vis-à-vis des fibres constitutives du rouleau, a été utilisé comme traceur de l'écoulement.

A.V.5.3 Méthodes d'analyse

Ci-dessous on précise les méthodes analytiques utilisées pour les expérimentations au laboratoire et sur le canal expérimental (respectivement chapitres B et C).

❖ Analyse des produits phytosanitaires

Les concentrations en diuron, isoproturon, azoxystrobine et tébuconazole dans les échantillons d'eau ont été déterminées par analyse en chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem, en injection directe. Pour chaque échantillon, un volume de 0,99 mL a été filtré à 0,2 µm (filtres chromafil PET 20/15 MS, Macherey Nagel) et mis dans un vial avec 10 µL de diuron deutéré D6, utilisé comme standard interne. Chaque échantillon a été dosé par chromatographie liquide haute performance (Série 1100, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) équipée d'une colonne 125-2 RP18e 5 µm LichroCART (Merck, Whitehouse Station, NJ, USA) et couplée à un spectromètre de masse triple quadripôle en tandem (API 4000, Applied Biosystems, Foster City, CA, USA) avec source ESI. Le volume d'injection est de 100 µL.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- température du four : (30 ± 5)°C
- débit de la phase mobile : 0,3 mL/min
- gradient de phase mobile eau acidifiée/acétonitrile

Deux transitions distinctes sont utilisées pour la quantification et la confirmation des composés.

Dans ces conditions d'analyse, les limites de quantification des composés sont 0,02 µg/L pour le diuron, 0,05 µg/L pour l'azoxystrobine et 0,2 µg/L pour l'isoproturon et le tébuconazole.

Les incertitudes analytiques sont estimées à environ 10%. L'analyse par injection directe permet de minimiser le volume de prélèvement (1 mL) et de réduire considérablement les incertitudes analytiques car on ne passe pas par une phase d'extraction/concentration avant l'analyse.

Les 4 produits phytosanitaires ont été analysés au « Laboratoire d'Analyses Physico-chimiques des Milieux Aquatiques » du Cemagref de Lyon, par Céline Guillemain et Christelle Margoum.

❖ Analyse des bromures

Les ions bromures sont analysés par chromatographie ionique sur un appareil DIONEX ICS 1500 (pompe isocratique à double piston, détecteur conductimétrique). La méthode utilisée est normalisée : NF EN ISO 10304-2 « Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous, par chromatographie des ions en phase liquide- partie 2 : Dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfate dans les eaux usées », AFNOR (1996).

Environ 5ml de chaque échantillon sont transvasés dans un vial fermé avec un bouchon muni d'un filtre en polyéthylène. Ils sont injectés, via le passeur automatique AS 40 de DIONEX.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- colonne anionique (Ion Pak AS9-HC : 4x250mm), température régulée à 35°C équipée d'une pré-colonne (Ion Pak AG9-HC : 4x50)
- éluant : carbonate de sodium anhydre à 9mM
- débit de la phase mobile : 1ml/min
- volume injecté : 25µl
- détection conductimétrique (0-3200µs , résolution <0,1nS) après suppression chimique (ASRS -300) auto régénérant.

La limite de quantification est de 0.18 mg/L. L'incertitude de mesure est estimée à 7%

Le bromure a été analysé au « Laboratoire d'Analyses Physico-chimiques des Milieux Aquatiques » du Cemagref de Lyon, par Ghislaine Grisot, Hélène Sanejouand et Paul Le Pimpec.

CHAPITRE B

Chapitre B : Choix d'un substrat pour constituer le lit du canal expérimental.....	40
B.I Quels sont les substrats composant le lit des fossés agricoles ?.....	40
B.II Critères de choix du substrat pour le canal expérimental.....	43
B.III Les géotextiles : présentation succincte.....	44
B.III.1 Définition.....	44
B.III.2 Principales utilisations	44
B.IV Choix d'un géotextile comme substrat simplifié pour représenter le mélange de végétaux constituant le lit des fossés	45
B.IV.1 Démarche générale du choix.....	45
B.IV.2 Géotextiles étudiés	45
B.IV.3 Etude des possibilités d'adsorption des fibres vis-à-vis des produits phytosanitaires.....	47
B.IV.4 Choix d'une des fibres de géotextile comme constituant simplifié du substrat du canal.....	59
B.V Caractérisations « chimique » et « physique » du rouleau de chanvre-polyester.....	60
B.V.1 Etude des capacités d'adsorption du rouleau vis-à-vis des produits phytosanitaires testés	61
B.V.2 Détermination des conductivités hydrauliques et de la porosité du rouleau	66
B.VI Conclusion.....	71

Chapitre B : Choix d'un substrat pour constituer le lit du canal expérimental

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, nous avons fait le choix de réaliser des expérimentations en canal expérimental pour étudier l'influence sur le transfert dans un fossé de i) la vitesse de l'écoulement de surface ; ii) la submergence ; iii) la forme du lit et iv) son degré de saturation en eau avant la contamination par les produits phytosanitaires. Pour mettre en œuvre de telles expérimentations, il nous a fallu choisir un substrat pour constituer le lit du canal. Ce chapitre présente la démarche suivie pour un tel choix.

B.I Quels sont les substrats composant le lit des fossés agricoles ?

Pour orienter notre choix, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux substrats qui composent le lit des différents fossés que l'on peut rencontrer dans les petits bassins versants agricoles. Si l'on excepte les fossés bétonnés ou enrochés, le lit des fossés est souvent formé d'un grand nombre de substrats différents (plantes, feuilles mortes, végétation en décomposition, paille, sédiments, ...) comme peuvent l'illustrer les photographies de la Figure B - 1.



Figure B - 1 : photographies de divers fossés de la région Lyonnaise. On note la grande diversité des substrats composant le lit (sédiments, plantes herbacées, feuilles mortes, etc...)

Les auteurs qui se sont intéressés à la composition de ces lits on proposé de classer les substrats en trois catégories (Margoum, 2003):

- les sédiments,

- les végétaux verts,
- les végétaux morts.

Certains auteurs rajoutent une quatrième catégorie constituée des pierres (Carluer, 2004; Kao and Vernet, 2002; Lagacherie et al., 2006).

La plupart du temps le lit des fossés est constitué d'un mélange de substrats appartenant à ces quatre catégories, avec des proportions plus ou moins importantes pour chacune suivant le fossé considéré (Figure B - 2).



Figure B - 2 : Exemples de substrats naturels prélevés dans le lit de fossés du bassin versant de La Jaillière à la Chapelle Saint Sauveur (Loire Atlantique). On observe un mélange de sédiments, de végétaux verts ainsi que de végétaux morts en état de décomposition.

En général les auteurs prennent en compte le lit des fossés de manière uniquement descriptive (Margoum et al., 2003) ou bien comme des pourcentages des quatre catégories précédemment citées (Carluer, 2004; Kao and Vernet, 2002; Lagacherie et al., 2006; Moore et al., 2008). D'autres auteurs, comme Bennett et al. (2005), Bouldin et al. (2004b), Brock et al. (1992), Cooper et al. (2002), Cooper et al. (2004), Crum et al. (1998), Dabrowski et al. (2005), Moore et al. (2001), Van Wijngaarden et al. (2006) décrivent le lit des fossés par le binôme « sédiments – espèce(s) végétale(s) dominante(s) ». Enfin certains auteurs se sont attelés à regarder de manière plus précise les différentes espèces végétales de lit de fossés, comme par exemple Bouldin et al. (2004a) qui ont décrit les espèces présentes sur 36 fossés situés dans le delta du Mississippi ou encore Twisk et al. (2003) qui ont étudié sur un total de 240 fossés l'influence que pouvaient avoir les différentes manières d'entretenir les fossés sur le nombre de végétaux présents dans le lit.

B.II Critères de choix du substrat pour le canal expérimental

Etant donné le grand nombre de substrats composant le lit des fossés, il nous a paru utopique d'essayer de reconstituer dans le canal expérimental un lit composé d'un mélange réaliste des 4 catégories précédemment décrites.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre A, si on s'intéresse à des transferts sur des pas de temps courts (quelques heures), les végétaux semblent avoir une influence prédominante sur le transfert des produits comparé aux sédiments. Nous avons donc décidé de choisir notre substrat parmi les végétaux (vivants ou morts).

Cependant, même en se limitant aux végétaux, il existe encore une grande diversité de constituants présents sous une forme plus ou moins hétérogène (plantes, feuilles mortes, paille). Par ailleurs, ces végétaux peuvent évoluer en nature et en structure au cours du temps (dégradation). Ainsi, il est difficilement envisageable de les utiliser dans l'objectif fixé dans cette thèse. En effet, cela nécessite le recours à des expérimentations avec des lits semblables d'une expérimentation à l'autre, condition indispensable si on veut pouvoir étudier l'influence sur le transfert des paramètres physiques choisis.

Face à ce constat nous avons décidé de travailler avec un substrat simplifié utilisé comme représentation de ces végétaux, ce substrat devant satisfaire 4 critères:

- Critère n°1 : Il doit être constitué de fibres à forte teneur en matière organique (caractère commun avec les végétaux verts ou morts). Ces fibres ne doivent pas se dégrader sur les intervalles de temps des expérimentations,
- Critère n°2 : Il doit pouvoir adsorber les produits phytosanitaires étudiés, dans des ordres de grandeurs similaires à ceux des végétaux,
- Critère n°3 : Il doit avoir une structure dans l'espace permettant de simuler de manière simplifiée un lit de fossé et une certaine consistance/rigidité dans l'espace, afin de que l'on puisse établir diverses géométries de formes à l'interface « substrat / écoulement de surface »,
- Critère n°4 : Il doit pouvoir être caractérisé par des grandeurs physiques qu'on utilise habituellement lorsqu'on étudie les milieux poreux (porosité, conductivité hydraulique, ...).

Pour répondre à toutes ces contraintes une idée a été de choisir notre substrat parmi les géotextiles, ceux-ci étant constitués de fibres à teneur en matière organique (critère n°1) pouvant symboliser les fibres végétales, Figure B - 3, et étant disponibles dans le commerce sous forme de rouleaux dont les caractéristiques physique et chimique sont mesurables selon des normes existantes (critère n°4).

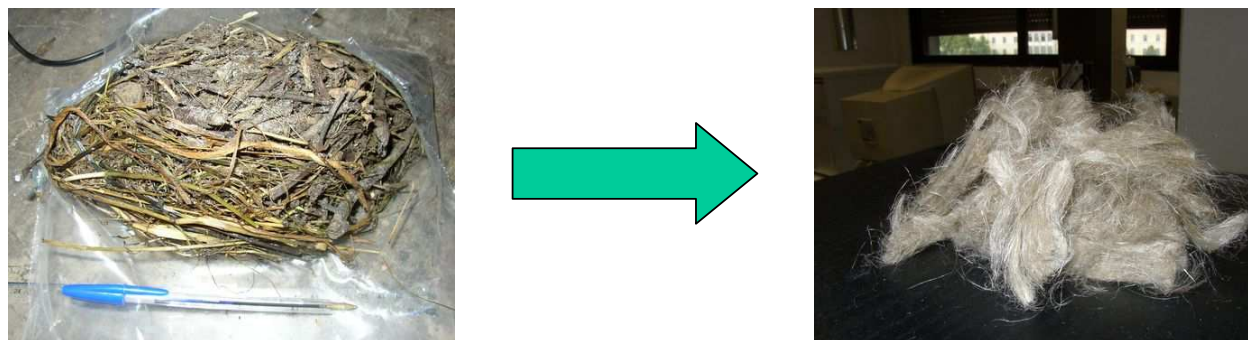


Figure B - 3 : Méthodologie adoptée : choix de fibres de géotextiles (image de droite) comme substrat simplifié pour représenter les mélanges de végétaux (vivants ou morts ; image de gauche) qui constituent généralement le lit des fossés.

Le choix d'utiliser des géotextiles a également été fait pour une raison annexe : étudier l'intérêt de ces matériaux pour limiter le transfert des produits phytosanitaires dans les bassins versants agricoles (utilisation dans les fossés bétonnés par exemple ou bien en amont des zones humides).

B.III Les géotextiles : présentation succincte

B.III.1 Définition

Un géotextile est une matière textile plane, perméable, à base de fibres de polymères naturels ou synthétiques, utilisée en contact avec les sols ou avec d'autres matériaux dans les domaines de la géotechnique et du génie civil (ISO, 2005; Koerner, 2005; Matichard et al., 1993; Ortego et al., 1995). Les fibres constitutives peuvent être assemblées de diverses manières pour aboutir à des géotextiles de différentes structures : tissée, non-tissée ou tricotée.

B.III.2 Principales utilisations

Le principal domaine d'application des géotextiles est le génie civil. Les géotextiles sont ainsi souvent utilisés en association avec les sols pour séparer, filtrer, renforcer, protéger ou drainer dans de nombreux domaines, comme les routes (Freeman and Bowders, 2007), les voies ferrées (Brown et al., 2007), les talus (Sarsby, 2007), les ouvrages de rétention et les réservoirs (Barrington et al., 1991; Benjamim et al., 2007), les canaux (von Maubeuge et al., 2000), les barrages (Saathoff et al., 2007), la protection de berges (Sanyal and Chakraborty, 1994), les applications géo-environnementales (Rowe, 2007) et l'ingénierie côtière (Liu et al., 2005).

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune référence sur le comportement des géotextiles vis-à-vis des produits phytosanitaires.

B.IV Choix d'un géotextile comme substrat simplifié pour représenter le mélange de végétaux constituant le lit des fossés

B.IV.1 Démarche générale du choix

Dans un premier temps, en collaboration avec l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH), six fibres de géotextiles couramment utilisés dans le milieu industriel ont été sélectionnées parmi celles facilement disponibles en vue d'une application à grande échelle.

Parmi ces 6 géotextiles, le choix de celui utilisé comme substrat simplifié pour représenter le lit des fossés a été fait en deux temps :

- une première sélection a été faite selon le critère n°2 (paragraphe B.II) en favorisant les géotextiles pour lesquels les possibilités d'adsorption des produits phytosanitaires étaient suffisamment conséquentes. Cette sélection a été faite en considérant les fibres constitutives des 6 géotextiles sous forme brute, afin de s'affranchir des éventuels effets sur l'adsorption des différentes structures des géotextiles manufacturés (structure tissée, non-tissée ou tricotée).

- dans une deuxième étape nous avons sélectionné parmi les géotextiles présentant des possibilités d'adsorption satisfaisantes celui qui convenait le mieux aux critères n°3 et 4.

- on note que l'ensemble des géotextiles testés remplissent les exigences du critère n°1.

B.IV.2 Géotextiles étudiés

Parmi les 6 fibres sélectionnées, trois étaient des fibres synthétiques (polyamide, polyester et polypropylène) et les trois autres des fibres naturelles (chanvre, jute et lin) (Figure B - 4).



Figure B - 4 : Exemple de fibres de géotextiles utilisées. A gauche : fibres synthétiques de polyamide. A droite : fibres naturelles de chanvre.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des fibres utilisées ont été déterminées à l'aide des investigations suivantes :

- détermination de la surface spécifique par la méthode BET,
- analyse élémentaire,
- spectroscopie infra-rouge.

Pour la détermination de la surface spécifique, des échantillons de fibres ont été dégazés pendant 3 heures sous vide à 85°C avec un VacPrep 061, et analysés ensuite avec un Tristar 3000 (Micromeritics). L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a été faite par combustion à 1050°C sous courant oxygène/hélium, transformation du carbone en CO₂, des oxydes d'azote en azote moléculaire et de l'hydrogène en eau, puis détection par catharométrie. L'analyse de l'oxygène a été faite par pyrolyse à 1080°C sous courant d'azote, formation de CO après passage sur du charbon actif à 1120°C puis détection par infrarouge.

Pour l'analyse en spectroscopie infra-rouge, les échantillons sont analysés par Réflexion Totale Atténuée sur cristal de germanium en monoréflexion à 45 degrés (appareil Nexus ; cristal Thunderdome ; source globar (Csi) ; séparatrice KBr/Ge ; Détecteur DTGS ; Résolution 4cm⁻¹ ; Apodisation HAPP-GENZEL ; Accumulation 256 scans). Le mode en Réflexion Totale Atténuée permet de déterminer la nature des fonctions chimiques présentes à la surface des fibres.

Toutes ces analyses ont été faites par le service central d'analyse de Solaize, à Vernaison (69390 France).

B.IV.3 Etude des possibilités d'adsorption des fibres vis-à-vis des produits phytosanitaires

B.IV.3.1 Produits phytosanitaires considérés

Nous considérons dans cette partie les herbicides diuron, isoproturon, et les fongicides azoxystrobine et tébuconazole.

B.IV.3.2 Protocole expérimental

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 (OECD, 2000). Ce dispositif standardisé est cependant loin de ressembler parfaitement aux conditions réelles de contact entre des substrats de fond de fossés et un écoulement chargé en produits phytosanitaires. Cette méthode génère en effet une dispersion importante du substrat dans l'eau, dispersion non représentative du contact que l'on peut avoir dans un écoulement naturel entre le lit et l'écoulement de surface. Les expérimentations d'adsorption et de désorption ont ainsi été menées suivant la méthode batch modifiée décrite par Margoum et al. (2006) qui se rapproche plus des conditions d'écoulement que l'on peut rencontrer dans les fossés. Pour chaque géotextile, 5 grammes de fibres ont été mis dans un cristalliseur en verre avec 250 mL d'eau (eau d'Evian® avec 0,01 M de CaCl₂) contenant chacun les trois produits phytosanitaires à des concentrations de 100 µg/L (ce qui est un bon compromis entre les concentrations mesurées *in situ* en sortie de parcelles agricoles (Domange, 2005; Louchart et al., 2001) et la minimisation des incertitudes analytiques). Les cristallisoirs ont ensuite été recouverts de boîtes de Pétri pour éviter les phénomènes d'évaporation et ont été mis sous agitation douce pendant 48 heures (vitesse de rotation de 50 tr/min – rotateur orbital STR, Stuart Scientific) à température ambiante (Figure B - 5). Pour chaque géotextile les expérimentations ont été triplées.



Figure B - 5 : Protocole expérimental décrit par Margoum et al. (2006). Fibres de polyamide.

Des échantillons d'eau ont été prélevés à différents temps sur les 48 heures pour déterminer les cinétiques d'adsorption. A chaque temps un échantillon a été prélevé dans chaque cristalliseur. La température et le pH de l'eau ont été contrôlés au cours du temps. Des échantillons témoins avec produits phytosanitaires mais sans fibres ainsi que des blancs avec fibres mais sans produits phytosanitaires ont été étudiés. Pour ces échantillons témoins nous n'avons pas observé de diminution des concentrations dans l'eau sur les 48 heures d'expérimentation, indiquant ainsi une absence de volatilisation, de dégradation et d'adsorption des produits phytosanitaires sur les parois des cristalliseurs.

B.IV.3.3 Résultats et discussion sur les possibilités d'adsorption

❖ Cinétique d'adsorption des produits phytosanitaires sur les fibres

Les quantités adsorbées sur les fibres de géotextiles ont été évaluées par dosage des phytosanitaires restant dans l'eau, comme recommandé dans le guide de l'OECD (OECD, 2000). Les résultats sont exprimés en pourcentage de la masse initiale en produits phytosanitaires présents dans l'eau au début de l'expérimentation d'adsorption, selon la formule :

$$Q_{ads}(t) = 100 \left(1 - \frac{C(t)}{C_0} \right) \quad \text{Equation B - 1}$$

Où Q_{ads} représente la masse adsorbée au temps t (en heures), C(t) la concentration en produit phytosanitaires dans l'eau au même temps (en µg/L) et C_0 la concentration initiale en produits phytosanitaires dans l'eau (µg/L).

La Figure B - 6a,b montre les cinétiques d'adsorption déterminées pour le diuron pour les six fibres sur 48 heures et sur les 8 premières heures (zoom). Les cinétiques d'adsorption pour l'isoproturon et l'azoxystrobine sont données Figure B - 7a,b et Figure B - 8a,b.

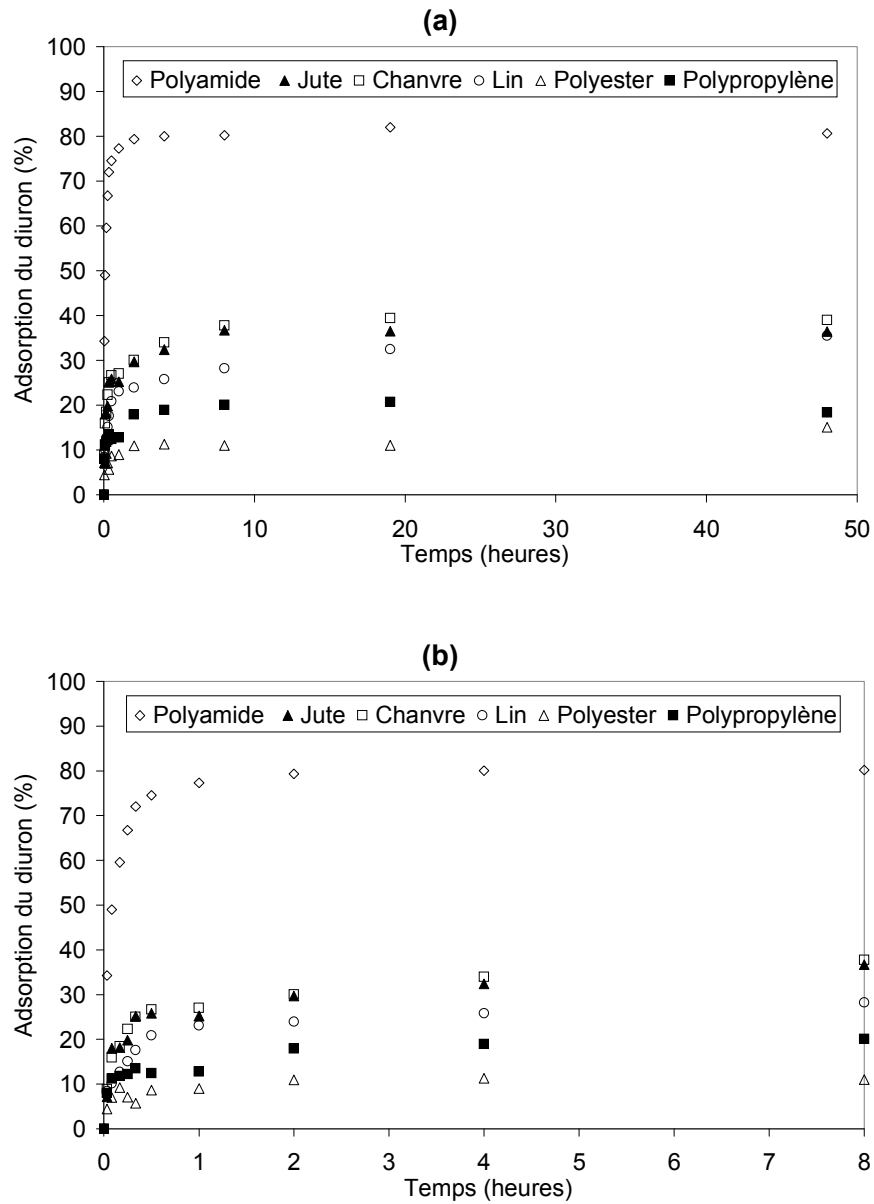


Figure B - 6 : Diuron : cinétique d'adsorption pour les six fibres de géotextile. L'adsorption est exprimée en pourcentage de la masse initiale de diuron dans l'eau en début d'expérimentation. L'écart type sur les trois cristallisoirs pour chaque fibre est d'environ 3%. (a) cinétiques sur toute la durée de l'expérimentation (48 heures). (b) zoom sur les 8 premières heures.

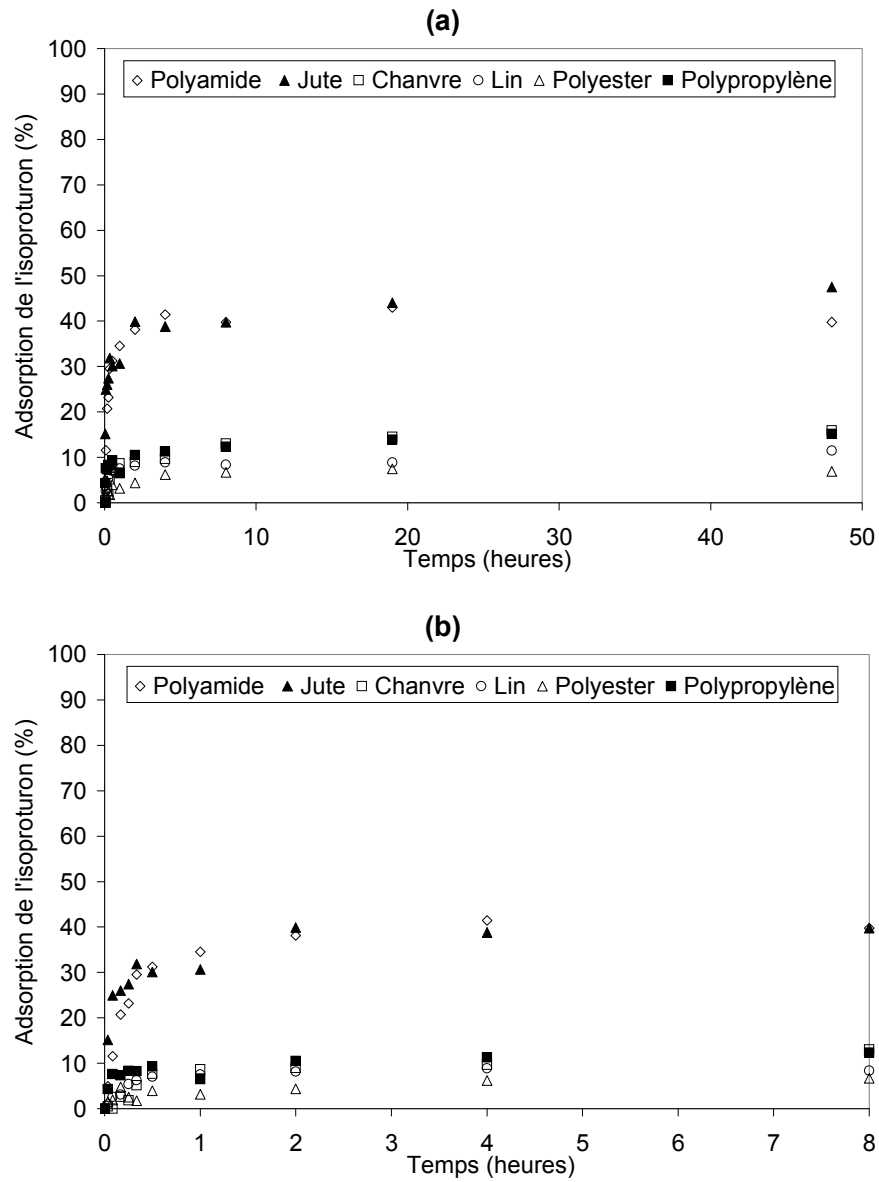


Figure B - 7 : Isoproturon : cinétique d'adsorption pour les six fibres de géotextile. L'adsorption est exprimée en pourcentage de la masse initiale d'isoproturon dans l'eau en début d'expérimentation. L'écart type sur les trois cristalliseurs pour chaque fibre est d'environ 3%. (a) cinétiques sur toute la durée de l'expérimentation (48 heures). (b) zoom sur les 8 premières heures.

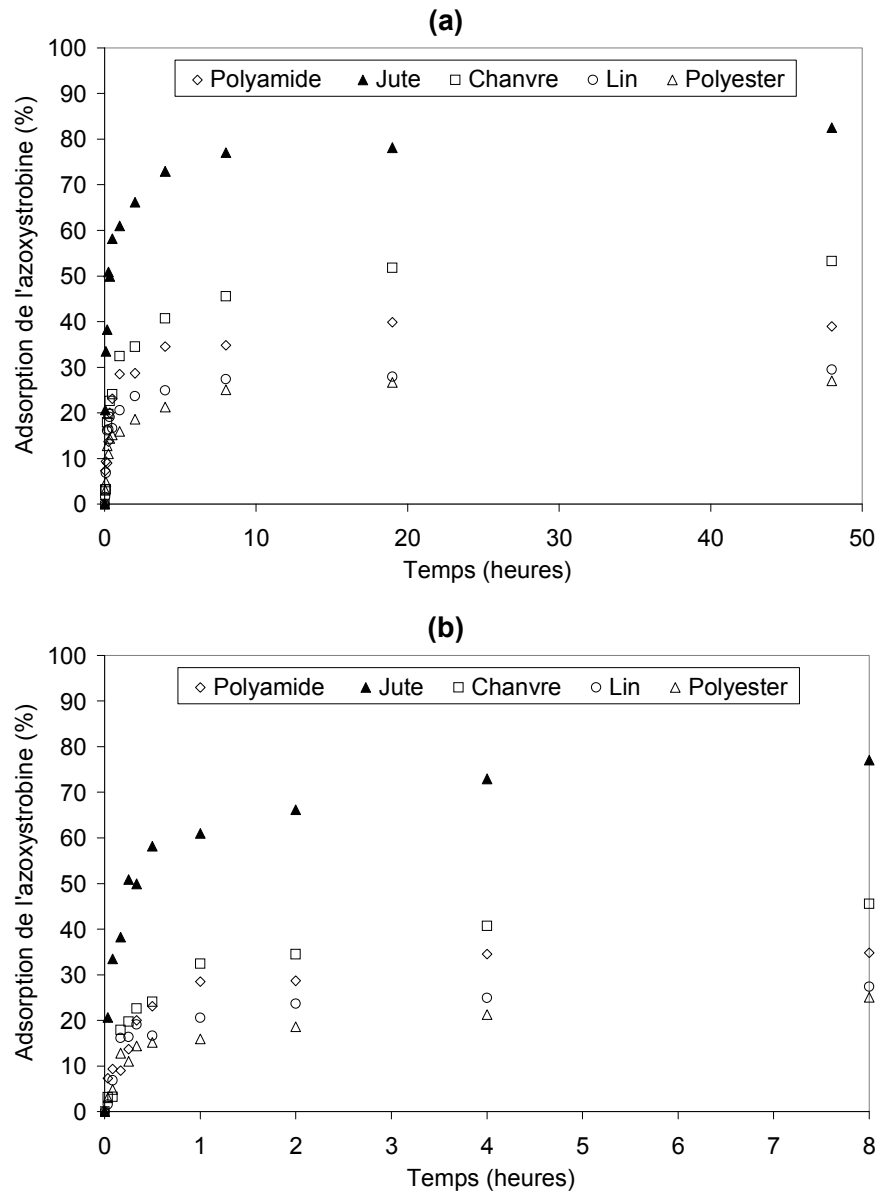


Figure B - 8 : Azoxystrobine : cinétique d'adsorption pour les six fibres de géotextile. L'adsorption est exprimée en pourcentage de la masse initiale d'azoxystrobine dans l'eau en début d'expérimentation. L'écart type sur les trois cristallisoirs pour chaque fibre est d'environ 8%. (a) cinétiques sur toute la durée de l'expérimentation (48 heures). (b) zoom sur les 8 premières heures.

Les données indiquent une augmentation rapide de l'adsorption durant les premières heures de contact pour toutes les paires « phytosanitaire-fibre », ensuite suivie d'une augmentation moins marquée puis d'une stabilisation des quantités adsorbées. En général, les quantités adsorbées semblent être relativement constantes après environ 10 heures.

Pour pouvoir comparer les différentes cinétiques entre elles, nous avons utilisé le modèle hyperbolique précédemment décrit par Jamet et al. (1985). Dans ce modèle, la masse adsorbée Q_{ads} est donnée en pourcentage de la masse initiale dans l'eau par :

$$Q_{ads} = \frac{Q_{max} t}{k + t} \quad \text{Equation B - 2}$$

Où Q_{max} , t et k représentent respectivement la masse adsorbée à l'équilibre (en % de la masse initiale dans l'eau), le temps (en heures) et une constante (de la dimension d'un temps, en heures). Dans ce modèle, plus la valeur de k est petite, et plus la cinétique est rapide.

Le paramètre k est obtenu par calage du modèle hyperbolique sur les courbes expérimentales par minimisation des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau B - 1.

	<i>Diuron</i>		<i>Isoproturon</i>		<i>Azoxystrobine</i>	
	<i>k</i>	<i>r</i>	<i>k</i>	<i>r</i>	<i>k</i>	<i>r</i>
<i>Polyamide</i>	0.06	0.99	0.17	0.99	0.42	0.98
<i>Jute</i>	0.17	0.95	0.12	0.92	0.15	0.98
<i>Chanvre</i>	0.20	0.96	0.58	0.95	0.59	0.97
<i>Lin</i>	0.33	0.94	0.19	0.98	0.25	0.95
<i>Polyester</i>	0.08	0.85	0.43	0.79	0.38	0.95
<i>Polypropylène</i>	0.15	0.87	0.27	0.79	ND	ND

Tableau B - 1 : Modèle hyperbolique pour les cinétiques d'adsorption : valeurs de la constante k et coefficients de corrélation pour les 6 géotextiles et les 3 produits phytosanitaires. Nous n'avons pas de données pour l'azoxystrobine avec le polypropylène suite à des problèmes analytiques. ND : non déterminé

Suivant le géotextile et le produit phytosanitaire considérés, les valeurs de k sont très variables. Elles sont comprises entre 0,06 pour le polyamide avec le diuron et 0,59 pour le chanvre avec l'azoxystrobine. Si l'on fait une moyenne par substance des coefficients k sur les 5 géotextiles, les plus petites valeurs de k sont obtenues pour le diuron (valeur moyenne de 0,17), suivi de l'isoproturon (valeur moyenne de 0,29) et de l'azoxystrobine (valeur de 0,36).

Si on compare les cinétiques des 6 géotextiles en calculant une moyenne par géotextile des coefficients k pour les trois produits phytosanitaires (Tableau B - 2), on observe qu'en moyenne la cinétique la plus rapide est obtenue pour le jute, et la moins rapide pour le chanvre. Ces résultats sont cependant à nuancer de part les écarts-types relativement importants.

	Polyamide	Jute	Chanvre	Lin	Polyester	Polypropylène
Valeur moyenne de k	0,22 ± 0,18	0,15 ± 0,03	0,46 ± 0,22	0,26 ± 0,07	0,30 ± 0,19	0,21 ± 0,08

Tableau B - 2: Valeurs moyennes et écarts-types des coefficients k pour chaque géotextile (calculés sur les 3 produits phytosanitaires).

❖ Adsorption à l'équilibre

Les quantités totales de produits phytosanitaires adsorbées à l'équilibre sont données Figure B - 9.

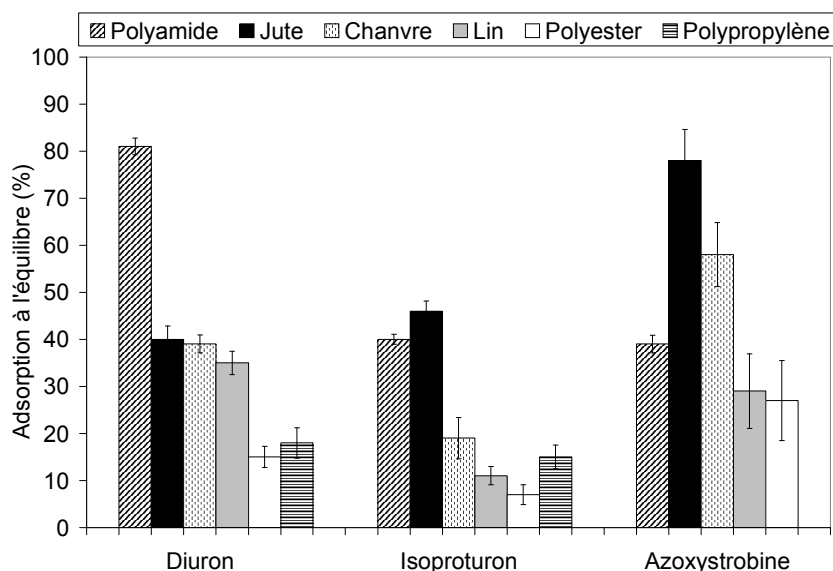


Figure B - 9: Diuron, isoproturon et azoxystrobin : adsorption à l'équilibre pour les six fibres de géotextiles, estimée à partir des valeurs d'adsorption à 48h. L'adsorption est exprimée en pourcentage de la masse initiale de phytosanitaires dans l'eau. Pas de données disponibles pour le polypropylène avec l'azoxystrobin.

On observe que le diuron et l'azoxystrobin sont généralement plus adsorbés à l'équilibre que l'isoproturon, en accord avec leurs Koc respectifs (Tableau A - 4). Le polyamide, le jute et le chanvre sont les matériaux qui présentent l'adsorption la plus grande pour tous les phytosanitaires (supérieure à 35% excepté pour le chanvre avec l'isoproturon). Lorsque l'on regarde plus en détail les données, on voit qu'il existe des différences significatives de comportement entre les différentes paires « phytosanitaire-fibre ». En effet, pour le diuron, le polyamide est la fibre qui adsorbe le plus, suivie du jute et du chanvre, tandis que pour l'isoproturon la fibre de jute est celle qui adsorbe le plus, suivie par le polyamide et le chanvre. Enfin, le jute est la fibre qui adsorbe le

plus l'azoxystrobine, comme cela était déjà le cas pour l'isoproturon, mais elle est cette fois suivie du chanvre puis du polyamide.

Les coefficients de partage K_d ont été calculés selon la relation :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Equation B - 3}$$

Où Q_e est la concentration de produits phytosanitaires sur les fibres à l'équilibre (exprimée en $\mu\text{g}/\text{kg}$) et C_e est la concentration en phytosanitaires dans l'eau à l'équilibre (exprimée en $\mu\text{g}/\text{L}$). Les valeurs de K_d (L/kg) ainsi obtenues sont indiquées dans le Tableau B - 3.

	<i>Polyamide</i>	<i>Jute</i>	<i>Chanvre</i>	<i>Lin</i>	<i>Polyester</i>	<i>Polypropylène</i>
<i>Diuron</i>	196	29	28	24	4	8
<i>Isoproturon</i>	29	38	9	4	2	6
<i>Azoxystrobine</i>	28	176	65	18	16	ND

Tableau B - 3 : *Diuron, isoproturon et azoxystrobine: valeurs de K_d pour les six géotextiles (exprimé en L/kg). ND : non déterminé*

La diversité des comportements observés confirme l'intérêt de travailler avec plusieurs produits phytosanitaires présentant des propriétés physico-chimiques variées lorsque l'on veut appréhender leurs interactions avec un matériau particulier (dans notre cas des fibres de géotextiles).

Pour essayer d'aller un peu plus loin dans l'interprétation, nous avons ensuite cherché à relier les adsorptions observées aux propriétés physico-chimiques des 6 fibres de géotextiles (détermination de l'aire spécifique, analyse élémentaire (C,H,N,O) et spectroscopie infra-rouge, comme indiqué Tableau B - 4). Il est cependant à noter que de nombreuses interactions peuvent survenir simultanément, comme la formation de liaisons hydrogène, d'interactions de Van der Waals ou hydrophobes, qui conduisent bien souvent à des réactions complexes (Calvet et al., 2005). Il est donc délicat avec les mesures que nous avons faites de vouloir comprendre les mécanismes avec précision (ce qui n'était pas l'objectif de ce travail de thèse). Au vu des caractérisations que nous avons mises en œuvre sur les fibres (Tableau B - 4), nous avons cherché à dégager des hypothèses qui pourraient expliquer les résultats observés.

	Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	% C	% H	% N	% O	Groupes identifiés par spectroscopie infrarouge
Polyamide	2.44	62	10	12	15	Amide
Jute	2.01	45	6	< 0.3	45	Cellulose Alkyl
Chanvre	2.02	42	6	0.4	48	Cellulose Alkyl Carbonyl
Lin	ND	43	6	0.3	48	Cellulose Alkyl Carbonyl
Polyester	ND	62	4	< 0.3	33	Alkyl Carbonyl
Polypropylène	ND	85	14	< 0.3	< 0.3	Poly dimethyl siloxane Carbonyl Alkyl

ND : L'aire spécifique n'a pas été déterminée pour le lin, le polyester et le polypropylène du fait de la faible adsorption observée

Tableau B - 4 : Quelques caractéristiques physico-chimiques des six fibres de géotextile (voir paragraphe B.III.1 pour plus de détails)

L'aire spécifique est très similaire pour le jute, le chanvre et le polyamide (Tableau B - 4), bien que les adsorptions observées pour ces trois fibres soient différentes (Figure B - 9). Ceci suggère que les différences d'adsorption sont probablement majoritairement dues à des différences de type d'interaction entre les molécules de produits phytosanitaires et les fibres.

L'analyse élémentaire et la spectroscopie infra-rouge révèlent la présence quasi exclusive de fonctions amides à la surface des fibres de polyamide tandis que les trois fibres naturelles (jute, chanvre et lin) sont caractérisées par une structure cellulosique, avec des chaînes alkyles plus longues pour le chanvre et le lin. Pour le polypropylène et le polyester, les chaînes alkyles et carbonyles sont prédominantes. Du poly dimethyl siloxane (PDMS) est détecté pour les fibres de polypropylène.

Des hypothèses simples peuvent ainsi être proposées au vue de ces caractérisations. Les fibres de polyamide, de part leurs fonctions amides pourraient former des liaisons hydrogène avec les fonctions carbonyle des trois

phytosanitaires. La plus grande adsorption observée pour le diuron comparée à celle pour l'isoproturon pourrait être expliquée par la présence de deux atomes de chlore pour le diuron au lieu d'un isopropyle pour l'isoproturon, (voir Tableau A – 4). L'adsorption sur les fibres de jute pour les trois phytosanitaires est généralement supérieure à celles sur les fibres de chanvre et de lin (Figure B - 9). Ceci pourrait être dû à la présence de chaînes alkyles plus longues pour le chanvre et le lin, chaînes qui sont peu réactives. Pour le polypropylène et le polyester, la faible adsorption observée pourrait s'expliquer par l'absence de chaînes réactives, les réactions d'adsorption possibles entre les phytosanitaires et les groupes alkyles et le PDMS étant limitées. De même, pour le polyester, le groupe carbonyle ne peut pas facilement former des liaisons avec les trois phytosanitaires.

B.IV.3.4 Sélection de 3 fibres selon le critère n°2 et comparaison de leurs possibilités d'adsorption avec celles de substrats naturels

Au vu des résultats des expérimentations d'adsorption, nous avons fait le choix en regard du critère n°2 de sélectionner notre substrat simplifié parmi les trois fibres présentant les adsorptions les plus élevées (polyamide, jute et chanvre). Pour déterminer si notre choix était réaliste du point de vue des possibilités d'adsorption, nous avons cherché à comparer le comportement de ces trois types de fibres avec celui de substrats typiques de fossés agricoles. Nos résultats ont ainsi été comparés avec ceux obtenus par Margoum (2003) et Margoum et al. (2006) pour le diuron et l'isoproturon. Les substrats étudiés par ces auteurs consistaient en des sédiments à faible teneur organique prélevés dans le lit de fossés du Roujan (Louchart et al., 2001) et des feuilles mortes en décomposition (feuilles de chêne et de châtaignier) prélevées dans des fossés agricoles proches de Lyon (Margoum, 2003; Margoum et al., 2006).

Les résultats publiés par ces auteurs ont été obtenus par le même protocole expérimental que le nôtre. La seule différence porte sur le ratio solide/liquide utilisé qui dans le cas de l'estimation de la capacité d'adsorption à l'équilibre était égal à 2,5g/250mL pour les feuilles mortes et 8g/250mL pour les sédiments. Ces auteurs ont également étudié les cinétiques d'adsorption pour les feuilles mortes mais avec un ratio de 8g/250mL.

Afin d'avoir des données comparables, nous avons donc mis en œuvre des expérimentations supplémentaires d'étude de capacité d'adsorption et de cinétique pour les fibres de polyamide, de jute et de chanvre avec un ratio de 2,5g/250mL (pour les autres paramètres le protocole est le même que celui décrit dans la section B.IV.3.2.). Pour les cinétiques, nous n'avons en effet pas pu atteindre le même ratio que Margoum (2003) de 8g/250mL, du fait d'une trop faible densité des fibres (8g des fibres étudiées ne peuvent pas tenir dans un volume de 250mL). Ainsi nous avons comparé les taux d'adsorption à l'équilibre pour le même ratio que les feuilles mortes, et pour

des ratios différents pour les cinétiques ; ce ratio pouvant influencer les cinétiques, les résultats seront à considérer avec précaution.

La Figure B - 10 compare pour le diuron et l'isoproturon les adsorptions obtenues à 48 heures pour le polyamide, le jute et le chanvre avec les données publiées par Margoum (2003) et Margoum et al. (2006) pour les feuilles mortes et les sédiments.

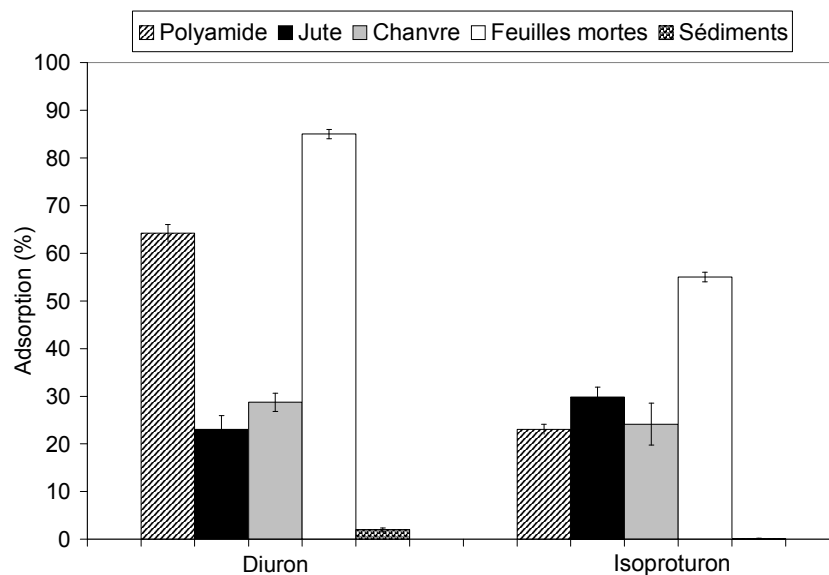


Figure B - 10 : Comparaison des résultats d'adsorption obtenus dans notre étude pour le polyamide, le jute et le chanvre avec les données publiées par Margoum (2003) et Margoum et al. (2006) pour des feuilles mortes et des sédiments. Les deux produits phytosanitaires considérés sont le diuron et l'isoproturon.

L'adsorption sur les trois fibres de géotextile se situe entre celle observée pour les sédiments et les feuilles mortes. Pour les deux phytosanitaires, l'adsorption sur les fibres est nettement supérieure à celle sur les sédiments (bien que le ratio solide/liquide pour les sédiments soit plus grand que le ratio pour les fibres, comme indiqué dans le paragraphe précédent). A l'inverse, l'adsorption sur les fibres de géotextiles est plus petite que sur les feuilles mortes.

La figure Figure B - 11a,b compare les cinétiques d'adsorption du diuron et de l'isoproturon obtenues pour les trois fibres sélectionnées avec les données publiées par Margoum (2003) et Margoum et al. (2006) pour les feuilles mortes (pas de données de cinétiques disponibles pour les sédiments).

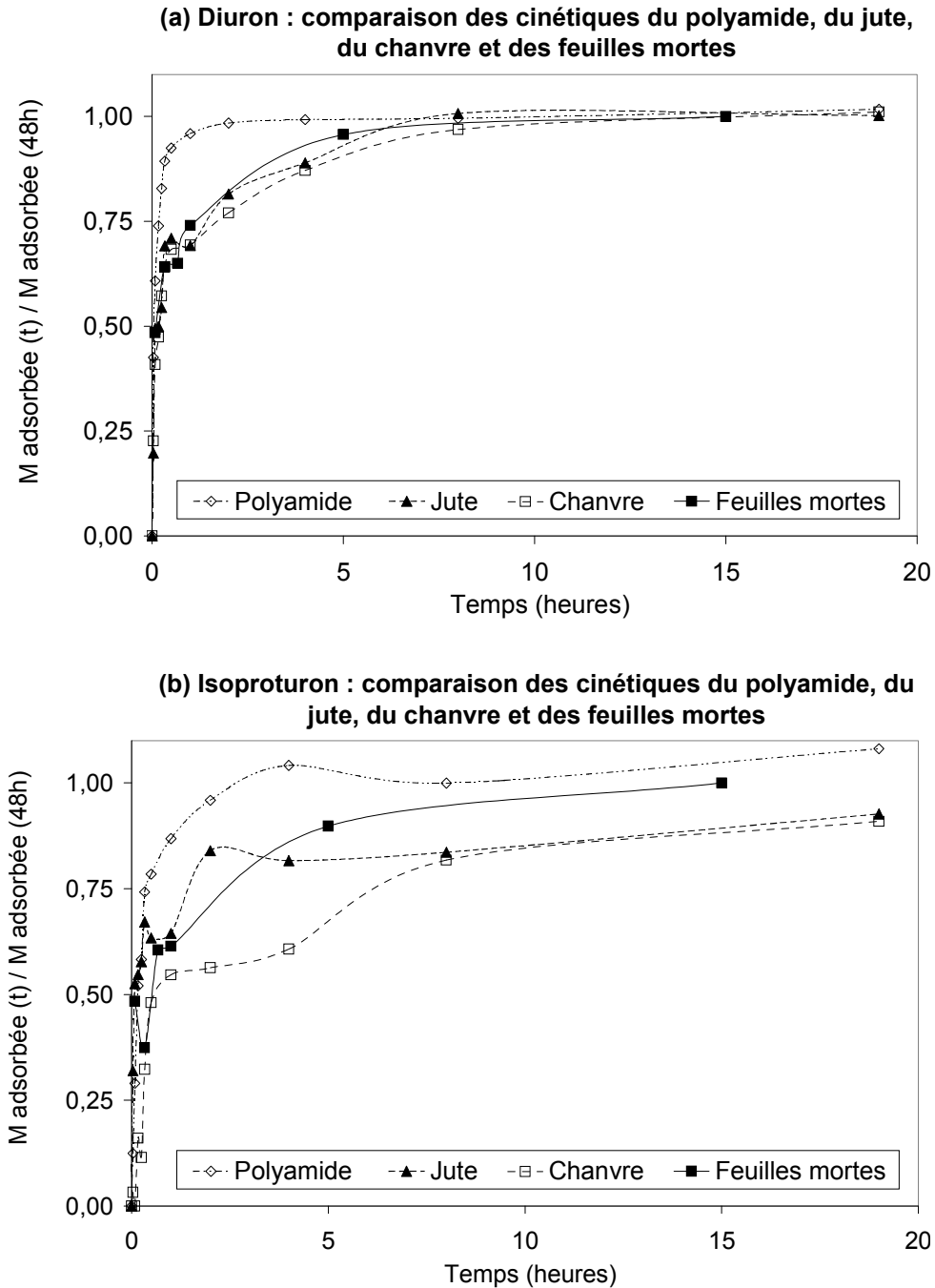


Figure B - 11 : Comparaison des cinétiques d'adsorption du diuron (a) et de l'isoproturon (b) sur les fibres de polyamide, de jute, de chanvre et les feuilles mortes. Les données sont tracées en terme de $M \text{ adsorbée}(t) / M \text{ adsorbée}(48h)$. La figure présente un zoom sur les 19 première heures.

Si l'on regarde l'allure générale des courbes, on peut voir que concernant le diuron les cinétiques semblent être similaires pour le jute, le chanvre et les feuilles mortes, la cinétique avec le polyamide étant quant à elle plus rapide. Pour l'isoproturon, les comportements sont moins tranchés. De manière générale on peut dire que le

chanvre semble être le géotextile dont la cinétique est la plus proche de celle des feuilles mortes, les cinétiques observées pour le polyamide le jute semblant être plus rapides.

Concernant le critère n°2 de l'adsorption, les fibres de polyamide, de jute et de chanvre donnent des résultats qui, bien que différents de ceux obtenus avec des feuilles mortes, et, dans une moindre mesure avec des sédiments, restent quand même dans les mêmes ordres de grandeur. Nous pouvons donc considérer que le choix d'un substrat simplifié parmi ces 3 types de fibres n'est pas aberrant du point de vue de ce critère.

B.IV.4 Choix d'une des fibres de géotextile comme constituant simplifié du substrat du canal

Au vu des résultats concernant les possibilités d'adsorption des trois phytosanitaires sur les fibres, nous avons choisi de sélectionner notre modèle de substrat parmi les fibres de polyamide, de jute et de chanvre (critère n°2).

Pour choisir un type de fibres parmi ces trois nous nous sommes intéressés aux deux derniers critères de sélection que nous avons définis (paragraphe B.II), et selon lesquels le substrat sélectionné devait :

- avoir une structure dans l'espace permettant de simuler de manière simplifiée un lit de fossé et avoir une certaine consistance/rigidité dans l'espace, afin que l'on puisse établir diverses géométries de formes à l'interface « substrat / écoulement de surface » : critère n°3
- pouvoir être caractérisé par des grandeurs physiques que l'on utilise habituellement pour décrire les milieux poreux (porosité, conductivité hydraulique, ...) : critère n°4

Pour les fibres de polyamide, de chanvre et de jute, il est possible d'obtenir, après assemblage, des géotextiles sous forme de rouleaux, pour lesquels il existe des méthodes normalisées pour déterminer les grandeurs physiques usuelles comme la porosité ou la conductivité hydraulique. Le critère n°4 n'a donc pas été discriminant pour choisir un type de fibre par rapport à un autre.

Le critère n°3 nous a orienté dans notre choix. En effet, le polyamide et le jute sont uniquement disponibles sur le marché sous forme de rouleaux de faible épaisseur (1 à 2 cm au maximum). Cette épaisseur était insuffisante pour pouvoir simuler la pénétration au sein d'un lit de fossé. Le chanvre est quant à lui facilement disponible sous forme de rouleaux de différentes épaisseurs pouvant aller jusqu'à 10 cm. C'est donc vers ce type de fibres que nous nous sommes orientés. Par ailleurs nous recherchions une certaine consistance/rigidité du substrat dans l'espace. Pour cela notre choix final de substrat s'est porté sur un rouleau fait d'un assemblage de fibres de chanvre et de polyester ; ces dernières permettant au rouleau de garder une certaine rigidité dans l'espace et le temps en accord avec nos exigences.

Le substrat sélectionné est donc un rouleau de laine de chanvre de la société « Technichanvre » (Figure B - 12). Ce rouleau est constitué de 85% de fibres de chanvre et de 15% de fibres bicomposantes thermoliantes en polyester. Il est disponible sous diverses épaisseurs allant jusqu'à 10 cm, et a une densité de 25 kg/m³ (références du produit disponibles sur <http://www.technichanvre.com/technilaine.htm>).



Figure B - 12 : Photographie du substrat retenu : rouleau d'un assemblage de fibres de chanvre et de polyester

B.V Caractérisations « chimique » et « physique » du rouleau de chanvre-polyester

Une fois le substrat simplifié sélectionné, nous avons cherché à déterminer :

- ses capacités d'adsorption finales pour les produits phytosanitaires étudiés, en réalisant cette fois des isothermes,

- quelques unes des caractéristiques propres à la description des milieux poreux, à savoir la porosité et les conductivités hydrauliques.

B.V.1 Etude des capacités d'adsorption du rouleau vis-à-vis des produits phytosanitaires testés

Après avoir étudié l'adsorption de manière générale (pas de prise en compte des isothermes) pour classer les six fibres de géotextiles les unes par rapport aux autres vis-à-vis des phytosanitaires, nous avons étudié de manière plus poussée les capacités d'adsorption du rouleau sélectionné vis-à-vis des quatre produits phytosanitaires. Par rapport aux expérimentations précédentes, le fongicide tébuconazole a été ajouté aux produits phytosanitaires étudiés (Tableau A – 4) afin de disposer d'une plus large gamme de comportement (Koc plus élevé que les autres). Contrairement aux expérimentations précédentes pour lesquelles nous avons utilisé des fibres, nous avons cette fois-ci travaillé avec le rouleau sous sa forme structurée pour prendre en compte l'influence de la structure sur les possibilités d'adsorption.

B.V.1.1 Protocole expérimental

Nous avons étudié pour le rouleau de chanvre-polyester :

- les cinétiques d'adsorption,
- les isothermes d'adsorption.

Les expérimentations ont été faites avec le même protocole que celui décrit pour les six fibres de géotextiles (sections B.IV.3.2).

Pour les isothermes d'adsorption les concentrations initiales étudiées étaient de 0,5 ; 5 ; 25 ; 50 et 100 µg/L.

B.V.1.2 Résultats et discussion

❖ Cinétiques d'adsorption

Comme pour les expérimentations sur les 6 fibres, les quantités adsorbées ont été évaluées par dosage des phytosanitaires restant dans l'eau. Les résultats sont à nouveau exprimés en pourcentage de la masse en produits phytosanitaires présents dans l'eau en début d'expérimentation. Les cinétiques d'adsorption pour les quatre phytosanitaires sont données Figure B - 13.

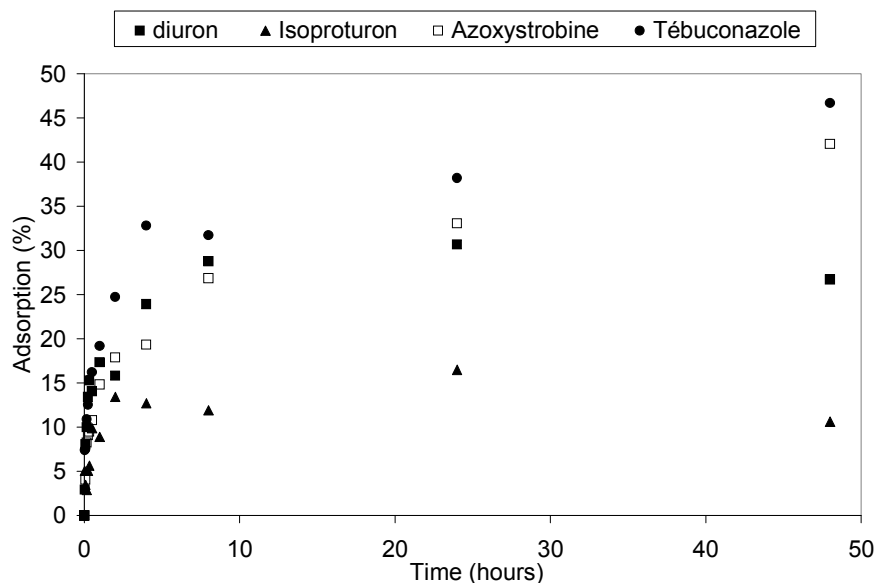


Figure B - 13 : Cinétiques d'adsorption sur 48 heures pour les quatre phytosanitaires.

Les données indiquent une augmentation rapide de l'adsorption durant les premières heures des expérimentations pour tous les phytosanitaires. Nous observons ensuite des différences de comportement suivant les phytosanitaires. Pour l'isoproturon et le diuron, on atteint une stabilisation des quantités adsorbées dès 24h. Pour l'azoxystrobine et le tébuconazole, l'augmentation rapide des premières heures est suivie d'une augmentation moins marquée mais qui reste conséquente. Au bout de 48h, nous ne sommes toujours pas à l'équilibre pour ces deux phytosanitaires.

❖ Isothermes d'adsorption

L'évolution de Q_e (concentration à l'équilibre du phytosanitaire adsorbé sur le rouleau de chanvre-polyester ; $\mu\text{g/g}$) en fonction de C_e (concentration à l'équilibre du phytosanitaire en solution ; $\mu\text{g/L}$) est donnée Figure B - 14 pour les 4 produits phytosanitaires.

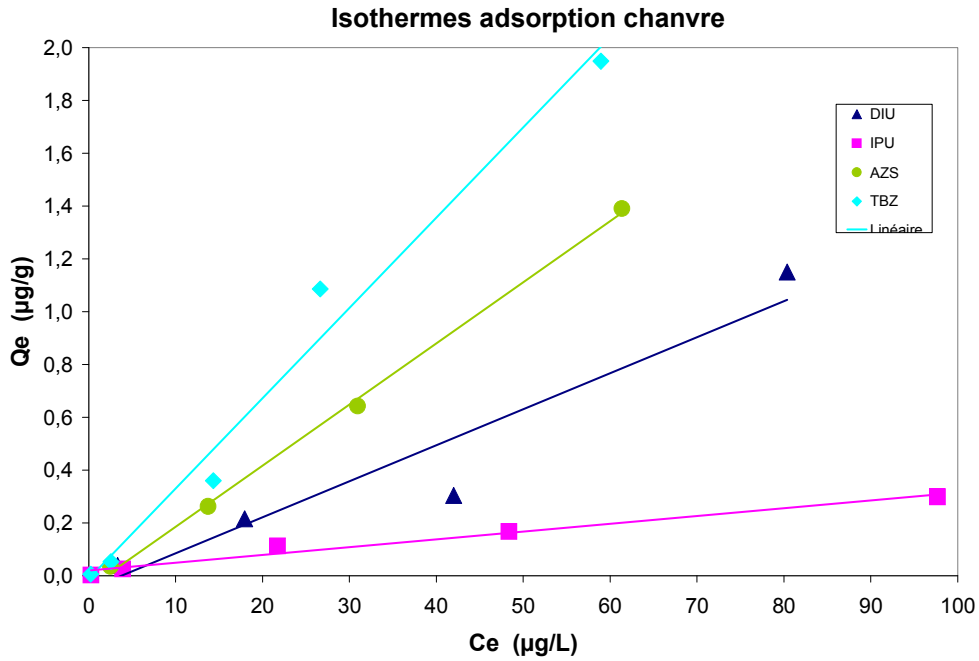


Figure B - 14 : Isothermes d'adsorption pour les 4 produits phytosanitaires.

Ces isothermes ont été traités suivant les deux formalismes les plus utilisés : le formalisme de Freundlich (Equation B – 4) et le modèle linéaire (Equation B – 5).

$$Q_e = K_f C_e^{n_f} \quad \text{Equation B - 4}$$

Avec :

- K_f : coefficient de Freundlich (L/kg),
- n_f : constante indiquant la « force » de la relation (-).

$$Q_e = K_d C_e \quad \text{Equation B - 5}$$

Les coefficients K_f et n_f sont déterminés après linéarisation de l'équation sous la forme :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + n_f \ln(C_e)$$

Les coefficients ainsi obtenus sont donnés Tableau B - 5.

Phytosanitaire	K_f	n_f	Coefficient corrélation	K_d	Coefficient corrélation
Diuron	10	0,99	0,96	13	0,91
Isoproturon	2	0,79	0,99	3	0,94
Azoxystrobine	34	1,14	0,99	22	0,99
Tébuconazole	41	1,07	0,99	34	0,98

Tableau B - 5 : Coefficients K_f et n_f du modèle de Freundlich pour les 4 produits phytosanitaires

Les deux modèles donnent de bons ajustements. Les produits phytosanitaires sont pour l'adsorption classés selon l'ordre décroissant : tébuconazole > azoxystrobine > diuron > isoproturon. On constate que contrairement aux données de la littérature (Koc – voir tableau A - 4), l'azoxystrobine est ici plus adsorbée que le diuron. On a vérifié par ailleurs que la capacité d'adsorption sur le rouleau de chanvre-polyester se situe entre celles des deux fibres constitutives.

B.V.1.3 Comparaison des d'adsorption du rouleau avec les données de substrats naturels

Pour finir, les résultats d'adsorption sur le rouleau de chanvre ont été comparés avec ceux obtenus avec des feuilles mortes par Margoum (2003) et Margoum et al. (2006). Dans ce cas, compte tenu de la plus grande densité du rouleau par rapport aux fibres (cf. B.IV.3.4), nous avons pu mener des expérimentations complémentaires pour le rouleau au ratio de 8g/250mL, pour comparer les cinétiques.

La Figure B - 15 indique l'évolution au cours du temps de la masse adsorbée sur le rouleau et sur les feuilles mortes pour le diuron et l'isoproturon.

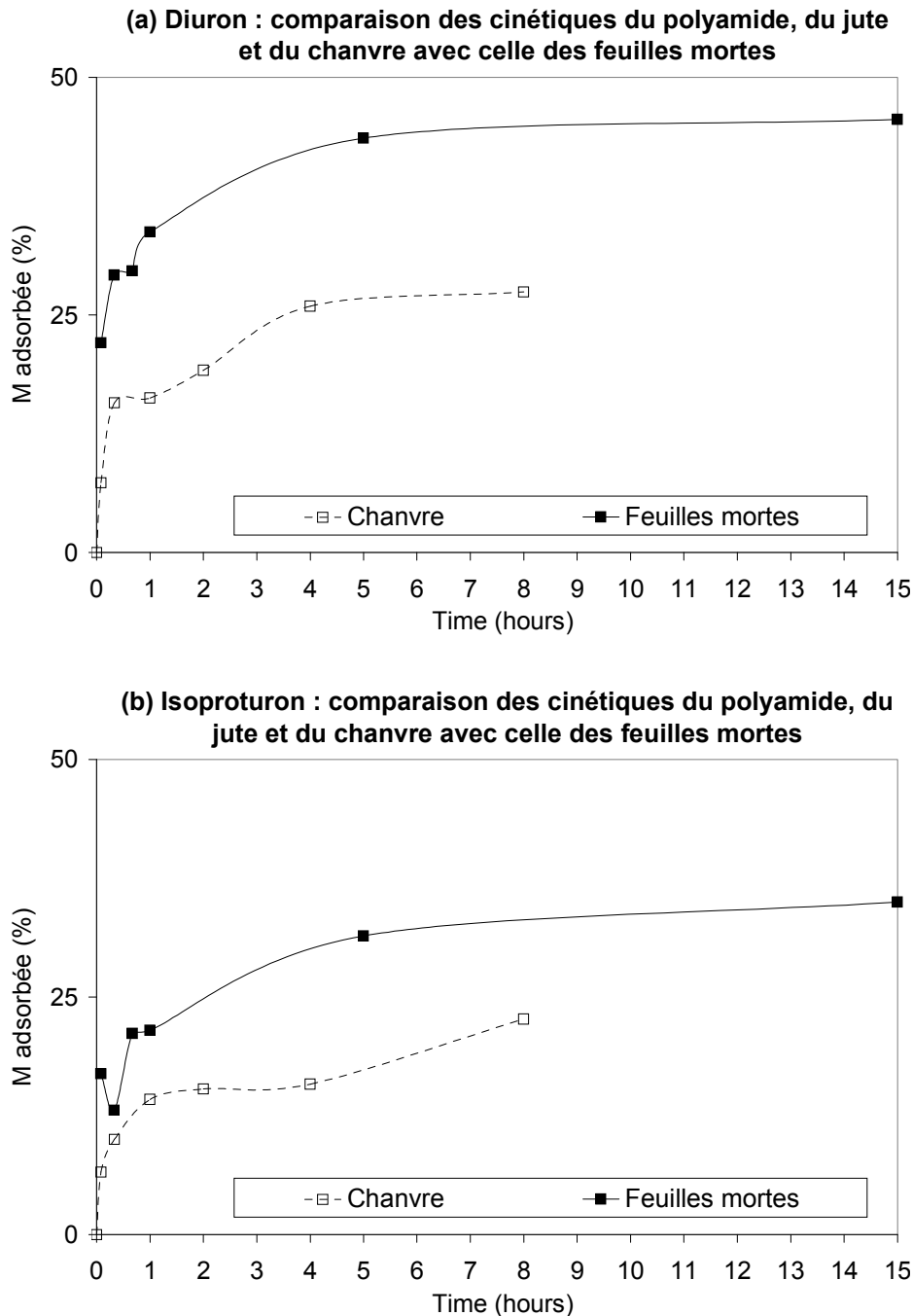


Figure B - 15 : évolution au cours du temps de la masse adsorbée sur le rouleau et sur les feuilles mortes pour le diuron et l'isoproturon. Les points ont été reliés pour faciliter la lecture.

Comme précédemment observé pour les fibres, les cinétiques sont similaires pour le diuron et l'isoproturon. La masse adsorbée à l'équilibre est cependant un peu moins de 2 fois supérieure pour les feuilles comparativement au rouleau.

Nous n'avons pas pu comparer les valeurs de coefficients d'adsorption à l'équilibre K_d , car nous ne disposons pas de mesures à ce temps pour le chanvre ; la durée de l'expérimentation ayant été fixée à 7h.

B.V.2 Détermination des conductivités hydrauliques et de la porosité du rouleau

Après avoir étudié le comportement du rouleau vis-à-vis des 4 produits phytosanitaires, nous avons déterminé :

- les conductivités hydrauliques à saturations verticales K_v et horizontales K_h ,
- la porosité.

Ces deux grandeurs nous permettront d'estimer les vitesses de l'écoulement dans le rouleau ainsi que de calculer des grandeurs utiles pour étudier le comportement des produits phytosanitaires qui auront pénétré dans le rouleau (temps de retard notamment). Leurs mesures ont été faites en collaboration avec Nathalie Touze-Foltz et Roland Gallo de l'unité « Hydrosystèmes et Bioprocédés » du Cemagref d'Antony.

B.V.2.1 Détermination de la conductivité hydraulique à saturation verticale K_v

La conductivité hydraulique à saturation verticale K_v a été mesurée à partir de l'expérimentation indiquée Figure B - 16. Cette expérimentation a été faite selon la norme AFNOR (1999a).

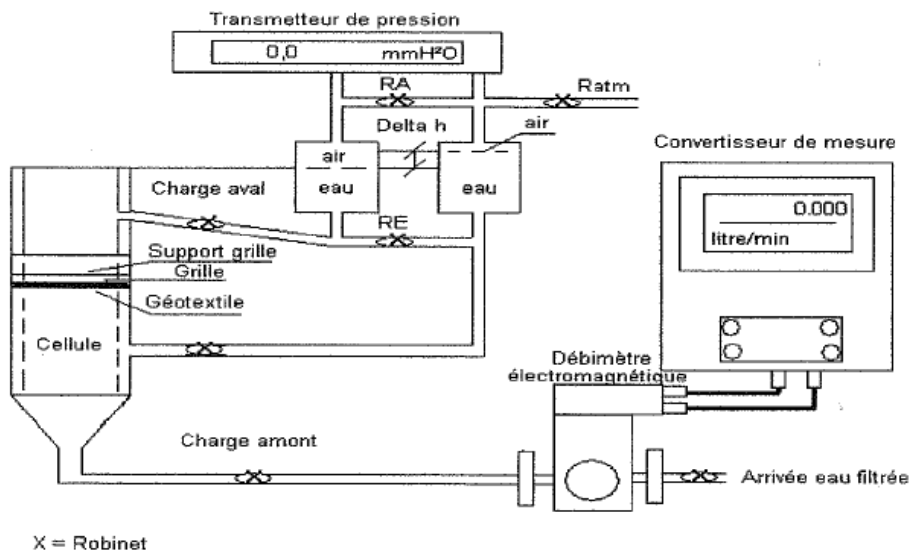


Figure B - 16 : Mesure de la conductivité hydraulique à saturation verticale K_v : schéma de l'expérimentation



Figure B - 17 : Mesure de la conductivité hydraulique à saturation verticale K_v : photographies de l'expérimentation

Lors de cette expérimentation, un échantillon de rouleau est inséré dans une cellule et saturé en eau. On impose alors un flux d'eau ascendant dans la cellule, flux dont on contrôle le débit. Des points de mesure de pression en entrée et en sortie de la cellule nous permettent de déterminer la différence de charge imposée.

On étudie alors l'évolution du débit Q à travers l'échantillon en fonction du gradient de charge Δh (Figure B - 18).

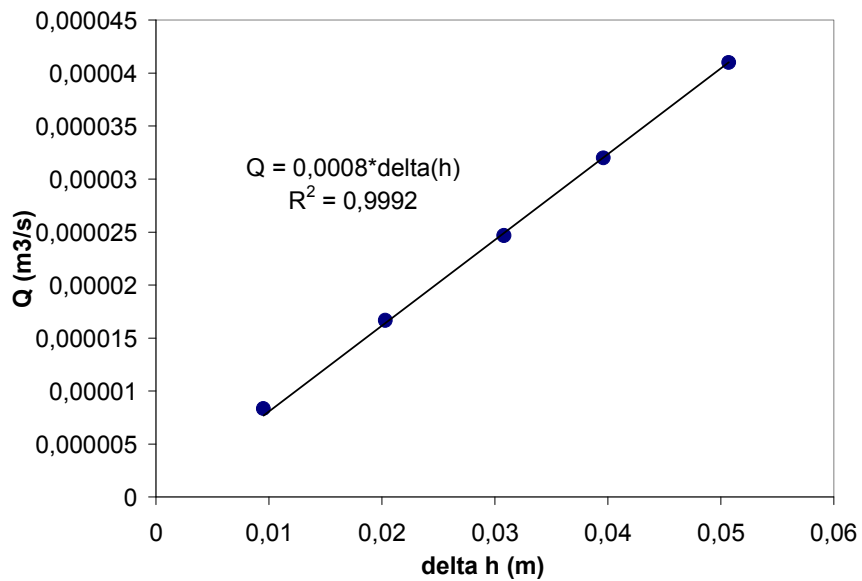


Figure B - 18 : l'évolution du débit Q en fonction du gradient de charge Δh

La conductivité à saturation verticale K_v est calculée selon :

$$K_v = \frac{Q^* e}{S^* \Delta h} \quad \text{Equation B - 6}$$

Avec :

- e : épaisseur de l'échantillon du rouleau (m),
- S : section de l'échantillon du rouleau (m²).

On obtient ainsi la valeur de K_v pour le rouleau:

$$K_v = 3,4 \text{ cm/s}$$

B.V.2.2 Détermination de la conductivité hydraulique à saturation horizontale K_h

La conductivité à saturation horizontale K_h a été mesurée à partir de l'expérimentation indiquée Figure B - 19.

Cette expérimentation a été faite selon la norme AFNOR (1999b).

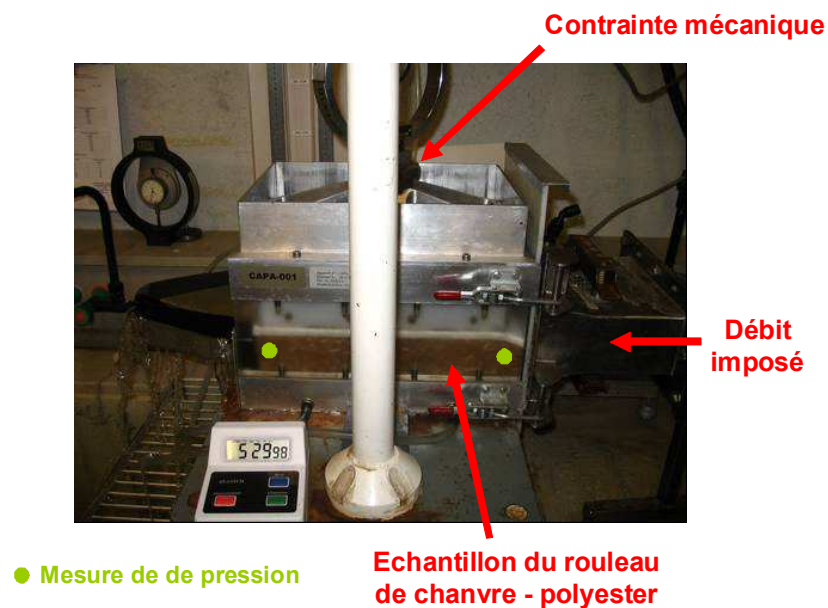


Figure B - 19 : Dispositif expérimental utilisé pour déterminer la conductivité hydraulique à saturation horizontale K_h .

Un échantillon de rouleau est inséré dans une cellule et saturé en eau. On impose alors un flux d'eau transversal dans la cellule, flux dont on contrôle le débit. Des points de mesure de pression en entrée et en sortie de la cellule nous permettent de déterminer la différence de charge imposée.

On étudie alors l'évolution du débit Q en fonction du gradient de charge Δh (Figure B - 20).

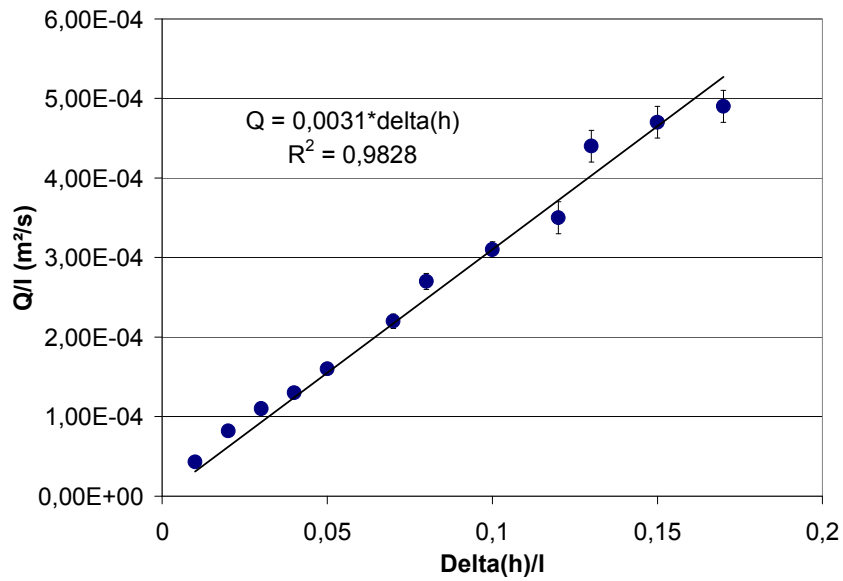


Figure B - 20 : Evolution du débit Q en fonction du gradient de charge Δh (Q et h sont ramenés à la longueur de l'échantillon l)

La conductivité hydraulique à saturation horizontale Kh est calculée selon :

$$Kh = \frac{Q}{e * \Delta h}$$

Equation B - 7

Avec :

- e : épaisseur de l'échantillon du rouleau (m),
- S : section de l'échantillon du rouleau (m²).

On obtient ainsi la valeur de Kh :

$$Kh = 3,1 \text{ cm / s}$$

B.V.2.3 Détermination de la porosité

La porosité θ est donnée par :

$$\theta = \frac{(\rho_{fibres} * e) - m_s}{e * \rho_{fibres}} \quad \text{Equation B - 8}$$

Avec :

- ρ_{fibres} : masse volumique des fibres de chanvre-polyester (kg/m^3),
- e : épaisseur du rouleau (m),
- m_s : masse surfacique du rouleau (kg/m^2).

Détermination de la masse surfacique :

La masse surfacique a été mesurée sur 7 échantillons. La valeur moyenne obtenue est égale à $2878 \pm 102 \text{ g/m}^2$.

Le fournisseur indique une valeur moyenne de 60 kg/m^3 pour la masse volumique des fibres.

Nous obtenons ainsi la porosité :

$$\theta = 0,5$$

Cette valeur de porosité est un ordre de grandeur. En effet, la valeur moyenne de 60 kg/m^3 indiquée par le fournisseur est relativement variable : $\rho_{fibres} = 60 \pm 30 \text{ kg/m}^3$.

B.V.2.4 Quelques remarques concernant les résultats de conductivité hydraulique et de porosité

- Les conductivités hydrauliques à saturation verticale et horizontale ont des valeurs très proches ($K_v = 3,4 \text{ cm/s}$ et $K_h = 3,1 \text{ cm/s}$). Nous pourrions donc, pour la modélisation des phénomènes, considérer en première approximation la même conductivité hydraulique à saturation dans tout le rouleau.
- Les mesures de conductivité hydraulique et la détermination de la porosité ont été faites dans des conditions particulières (produit mis dans une cellule et donc soumis à une faible compression notamment), ces conditions ne seront plus les mêmes dans le canal expérimental. Les grandeurs déterminées devront donc être considérées comme donnant des ordres de grandeur lors de l'étude en canal expérimental.
- Nous n'avons pas pu comparer les valeurs de conductivité et de porosité avec celles de végétaux par manque de travaux précis sur le sujet dans la littérature.

B.VI Conclusion

Les différentes expérimentations présentées dans ce chapitre ont conduit au choix du substrat résulte d'un compromis entre différents critères, notamment :

- les possibilités d'adsorption de celui-ci, en considérant les aspects capacité globale d'adsorption et cinétiques,
- la faisabilité de mise en œuvre pratique et de réalisation des expérimentations futures dans le canal.

Ainsi, compte tenu de ces éléments de choix, le chanvre-polyester a été retenu, même si, au final, il n'est pas apparu comme celui qui présentait la capacité d'adsorption la plus proche des feuilles mortes. En revanche, il présente une cinétique d'adsorption proche de celle des feuilles mortes en plus de l'intérêt majeur d'être constitué principalement de fibres naturelles de chanvre (contrairement au polyamide). En outre, il est facilement disponible en rouleau de 10 cm d'épaisseur manufacturés ; ce qui constitue un grand avantage pour la reproductibilité des expérimentations en canal.

Il faudra cependant garder à l'esprit, pour l'extrapolation des résultats des expériences en canal, que si ce substrat est supposé réagir de façon similaire à un substrat organique comme les feuilles mortes, sur les aspects cinétiques d'adsorption, il sous-estime a priori la capacité d'adsorption totale par rapport à ce même type de substrats naturels.

Enfin, parallèlement aux objectifs affichés en début de chapitre, ce travail en laboratoire nous a permis de comparer la capacité de différents géotextiles à adsorber les phytosanitaires, dans l'objectif d'une utilisation possible de ces matériaux pour limiter le transfert de ces produits dans les bassins versants agricoles. Pour compléter cette analyse, une étude a été menée pour cerner les possibilités de désorption à court terme des produits phytosanitaires adsorbés sur les fibres de polyamide, de jute et de chanvre. Cette étude a nécessité un nombre conséquent d'expérimentations, non présentées dans le corps du mémoire, et a abouti à l'élaboration d'un article publié dans le journal « Geotextiles and Geomembranes » (Boutron et al., 2009) et présenté dans l'annexe B-1.

CHAPITRE C

Chapitre C : Etude du transfert des phytosanitaires en conditions hydrodynamiques contrôlées : utilisation d'un canal expérimental.....	74
C.I Introduction	74
C.I.1 Présentation générale de la version initiale du canal.....	74
C.I.2 Modes d'injection des produits dans le canal	77
C.II Adaptations du canal expérimental pour répondre aux objectifs de la thèse.....	78
C.II.1 Vitesse de l'écoulement de surface	79
C.II.2 Fixation du rouleau sur le fond du canal	79
C.II.3 Système de prélèvement d'eau dans le rouleau.....	80
C.II.4 Pouvoir tampon de l'eau du canal.....	82
C.II.5 Ecoulement de subsurface	83
C.III Choix du mode d'injection	88
C.IV Protocole expérimental final	90
C.IV.1 Présentation du dispositif et du protocole	90
C.IV.2 Mesure de la hauteur d'eau, de la vitesse de l'écoulement de surface et de la topographie	92
C.V Essais préliminaires.....	93
C.V.1 Etude préliminaire de la disparition des produits phytosanitaires due au système expérimental...	93
C.V.2 Reproductibilité des expérimentations	94
C.VI Expérimentations réalisées en re-circulation	97
C.VII Résultats et synthèse sur l'influence de la présence initiale d'eau dans le rouleau.....	101
C.VII.1 Comparaison des cinétiques au cours des 7 heures d'expérimentation	101
C.VII.2 Comparaison des adsorptions obtenues au bout des 7 heures d'expérimentation.....	102
C.VII.3 Conclusion sur la présence initiale d'eau dans le rouleau	103
C.VIII Résultats et synthèse sur l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence et de la forme du lit	104
C.VIII.1 Résultats des expérimentations 3 et 4.....	104
C.VIII.2 Définition de grandeurs pour l'étude de l'influence des différents paramètres testés	113
C.VIII.3 Etude du temps de dilution	116
C.VIII.4 Etude de l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface sur le transfert du bromure et des produits phytosanitaires.....	117

C.VIII.5	Etude de l'influence de la submergence sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires	129
C.VIII.6	Etude de l'influence de la forme du lit (regroupant l'influence de l'espacement des formes et de leur géométrie) sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires	136
C.VIII.7	Bilan des 5 expérimentations en re-circulation	142
C.IX	Conclusions	147

Chapitre C : Etude du transfert des phytosanitaires en conditions hydrodynamiques contrôlées : utilisation d'un canal expérimental

C.I Introduction

Lors de son doctorat, Margoum (2003) a étudié le comportement de trois produits phytosanitaires (diuron, isoproturon, diflufenicanil) injectés ponctuellement dans des fossés agricoles situés en Loire Atlantique (France). Afin de mieux cerner le devenir des produits au cours de leur transfert dans ces systèmes et devant la complexité des expérimentations en fossés naturels, cet auteur a mis en place un canal expérimental pouvant être rempli de différents substrats et y a étudié le transfert des produits phytosanitaires précédemment cités lors d'écoulements à faible vitesse en présence d'un substrat naturel. Ce canal a été choisi comme base d'expérimentation, dans cette thèse, dans la mesure où :

- il a déjà été utilisé pour des expérimentations similaires aux nôtres mettant en jeu des produits phytosanitaires. On dispose donc de références préalables sur l'hydrodynamique de plusieurs produits phytosanitaires au sein de ce canal,
- les matériaux constitutifs du canal (principalement du PVC) n'ont pas montré de rétention significative de ces produits lors des expérimentations faites par Margoum (2003),
- il permet de générer des débits relativement constants sur plusieurs heures,
- il permet de réaliser des expérimentations en re-circulation, et donc d'augmenter le temps de contact entre les produits et le substrat.

Par ailleurs nous avons déjà un retour d'expérience sur la stratégie et la méthodologie d'échantillonnage de produits phytosanitaires pour ce canal.

C.I.1 Présentation générale de la version initiale du canal

Le corps du canal expérimental développé par Margoum (2003) est indiqué Figure C - 1 et Figure C - 2. Il est constitué d'une section rectangulaire lisse d'une longueur totale de 8,6 m, d'une largeur de 38,5 cm et d'une hauteur de 30 cm. L'ensemble est en PVC gris d'épaisseur 9 mm, avec une face transparente qui permet de suivre visuellement l'écoulement. La pente peut être ajustée grâce à des pieds réglables.

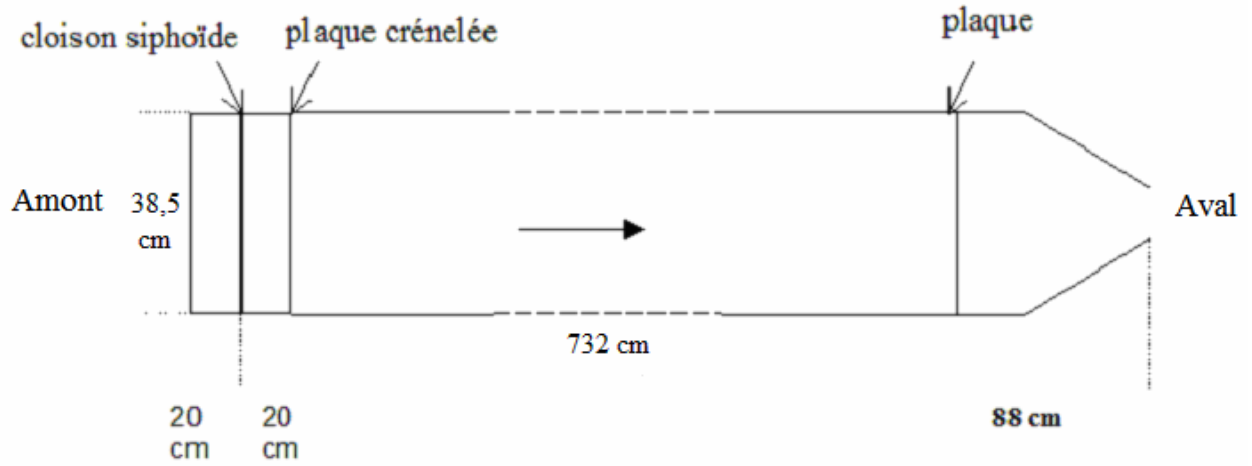


Figure C - 1 : Schéma du corps du canal expérimental (vue du dessus)



Figure C - 2 : Photographie du corps du canal expérimental

Le principe de fonctionnement du canal est représenté Figure C - 3.

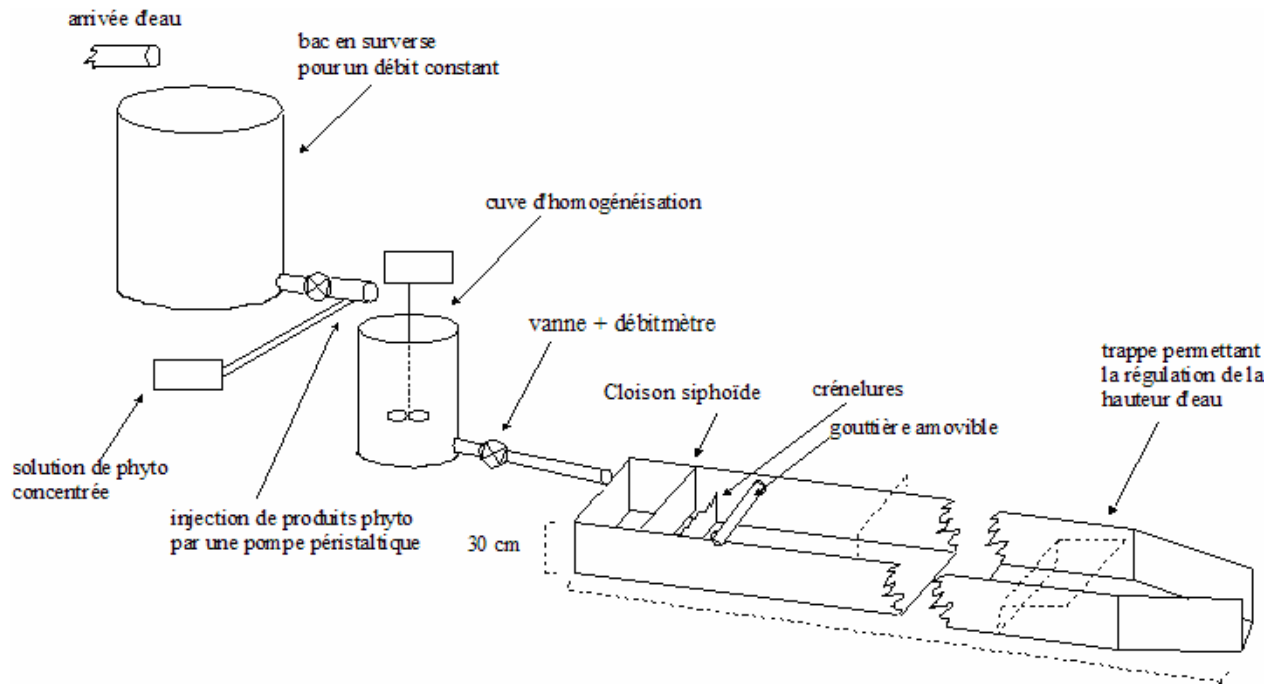


Figure C - 3 : Schéma général du canal expérimental

Les principales composantes du système sont respectivement de l'amont vers l'aval :

- Un **bac en surverse** (Figure C - 4), 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 d'eau de ce récipient et à la section du tuyau de sortie, est maintenu constant pour la plupart des fluctuations dans le réseau.

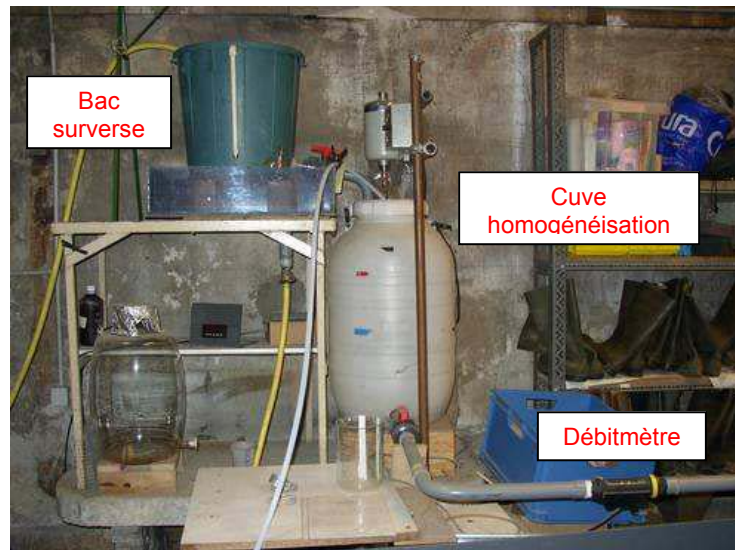


Figure C - 4 : Bac de surverse, cuve d'homogénéisation et débitmètre

- Une **cuve d'homogénéisation** de 200L (Figure C - 4), alimentée de manière continue par la sortie du bac précédent en eau non contaminée en phytosanitaires et, parallèlement, en solution chargée en phytosanitaires par une pompe péristaltique. Une agitation permanente est assurée dans cette cuve par un agitateur mécanique.
- La **partie amont du corps du canal** composée d'une cloison siphonide et d'une plaque crénelée pour stabiliser l'écoulement et assurer une bonne répartition de l'eau sur toute la largeur du canal (Figure C - 5).



Figure C - 5 : Partie amont du corps du canal : débitmètre, cloison siphonide et crénelures.

- **L'aval du canal** constitué d'une plaque imperméable. Celle-ci maintient le substrat dans le canal tout en régulant la hauteur d'eau.

Dans l'ensemble du système, le débit est régulé au moyen de vannes positionnées en sortie des deux bacs. Il est mesuré par un débitmètre à turbine (KOBOLD, TUK-2101, 2-150 L/min, précision 2%, afficheur numérique PAX P) positionné à l'entrée du canal (Figure C - 5). La pente du canal est très faible, de l'ordre de 1‰.

C.1.2 Modes d'injection des produits dans le canal

Le dispositif initial permet trois modes d'injection pour les solutés:

- Injection en pulse, pour quantifier les paramètres hydrodynamiques, en particulier la vitesse de transfert. Lors d'injections 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.
- Injection en créneau. En allongeant la durée de passage du flot de solutés, la quantité retenue au sein du substrat augmente, ce qui permet de réduire les incertitudes liées à l'échantillonnage.

- Injection en circuit fermé par recirculation de l'eau: l'eau est récupérée à l'aval du canal et ré-injectée à l'amont de celui-ci. Ce type de fonctionnement permet de simuler une grande distance de canal et d'accroître artificiellement le temps de contact entre les solutés injectés dans le canal et le substrat disposé au fond de celui-ci. Il permet ainsi dans certains cas d'approcher une cinétique de rétention, voire un équilibre.

C.II Adaptations du canal expérimental pour répondre aux objectifs de la thèse

Lors de son doctorat Margoum (2003) avait pour objectif de mieux cerner la capacité d'adsorption de différents produits phytosanitaires sur des substrats naturels variés (sédiments ou feuilles mortes) disposés dans le canal initialement vide d'eau, selon les différentes modalités d'injection citées plus haut.

Dans le cadre de cette thèse, on souhaite aller plus loin dans l'étude de l'influence de paramètres physiques de l'écoulement ou de la forme du lit sur le transfert et la rétention des produits phytosanitaires, ce qui nécessite certaines modifications du canal et du protocole. En particulier, comme on l'a évoqué en partie B, on préfère utiliser un substrat simplifié pour éviter des sources de variabilité liées à la nature et à la structure de substrats comme des herbes ou des feuilles mortes. Par ailleurs, la circulation d'eau dans le canal est assurée par une pompe péristaltique permettant d'atteindre un débit maximal de 18 L/min, ce qui est trop limitatif pour notre étude où on souhaite tester des débits supérieurs, de l'ordre de 1 L/s. De même, on a souhaité changer le système de prélèvement d'échantillons d'eau dans les feuilles et les sédiments mis en place par Margoum (2003) à l'aide de tubes perforés, dans la mesure où l'amélioration des techniques d'analyse au sein du laboratoire permet désormais de descendre beaucoup plus bas en terme de limite de quantification à partir de plus faibles volumes d'échantillons. On a donc mis en place un dispositif de capillaires afin de minimiser la perturbation du milieu au cours du prélèvement. Par ailleurs, l'eau utilisée par Margoum (2003) était celle du réseau d'alimentation de la ville de Lyon. Cette eau pouvant varier en composition suivant le moment où on la prélève, nous avons préféré utiliser de l'eau déminéralisée dopée en NaCl pour stabiliser la force ionique et en NaHCO₃ pour stabiliser le pH. Enfin, la présence en fin de canal d'une plaque aval pleine contraint fortement l'écoulement dans le canal, influence que nous avons cherché à atténuer.

Au final, nous avons ainsi apporté des modifications au canal expérimental pour :

- être capable de simuler des vitesses d'écoulements de surface plus importantes que celles considérées par Margoum (2003),

- créer un lit plus homogène (du point de vue de sa structure et de sa nature) et stable dans le temps avec une géométrie régulière à sa surface, dont on puisse mesurer la topographie,
- prélever des échantillons d'eau à faible volume d'eau à diverses profondeurs du rouleau,
- tenter de limiter l'influence de la plaque aval, notamment au niveau des écoulements au sein du substrat.

C.II.1 Vitesse de l'écoulement de surface

Dans les conditions initiales testées par Margoum (2003) les vitesses d'écoulement, induites par le débit maximal de 18 L/min et pour les hauteurs d'eau testées, étaient très faibles (inférieures à 1 cm/s). Or comme nous l'avons vu dans le chapitre A, la plupart des auteurs qui ont travaillé sur les problématiques de rétention de produits phytosanitaires dans les fossés ont considéré des vitesses allant jusqu'à 10 cm/s, aucune rétention n'ayant été observé pour des vitesses supérieures. Nous avons donc décidé de travailler à des vitesses d'écoulement de l'ordre de 10 cm/s. Le canal a ainsi été équipé d'une nouvelle pompe (pompe centrifuge inox, 6 m³/h, 8 CE, Fisher Bioblock Scientific) permettant d'atteindre les vitesses voulues. Un nouveau système de conduites en PVC a été mis en place pour acheminer l'eau.

C.II.2 Fixation du rouleau sur le fond du canal

Les rouleaux choisis comme substrat simplifié (voir chapitre B) sont très poreux. Ils ont donc tendance à flotter lorsqu'on remplit le canal expérimental d'eau. Pour éviter ce phénomène, nous avons utilisé des tringles auto-fixantes de longueur ajustable pour retenir les rouleaux au fond du canal et y établir les formes voulues à la surface (Figure C - 6).



Figure C - 6 : Système de tringles utilisé pour pouvoir fixer les rouleaux de chanvre-polyester au fond du canal.

Ce système de fixation a été validé par des expérimentations avec un colorant, la Rhodamine WT, qui ont montré que les tringles empêchaient la formation d'un écoulement d'eau parasite entre le fond du canal et le rouleau (Figure C - 7a,b,c).

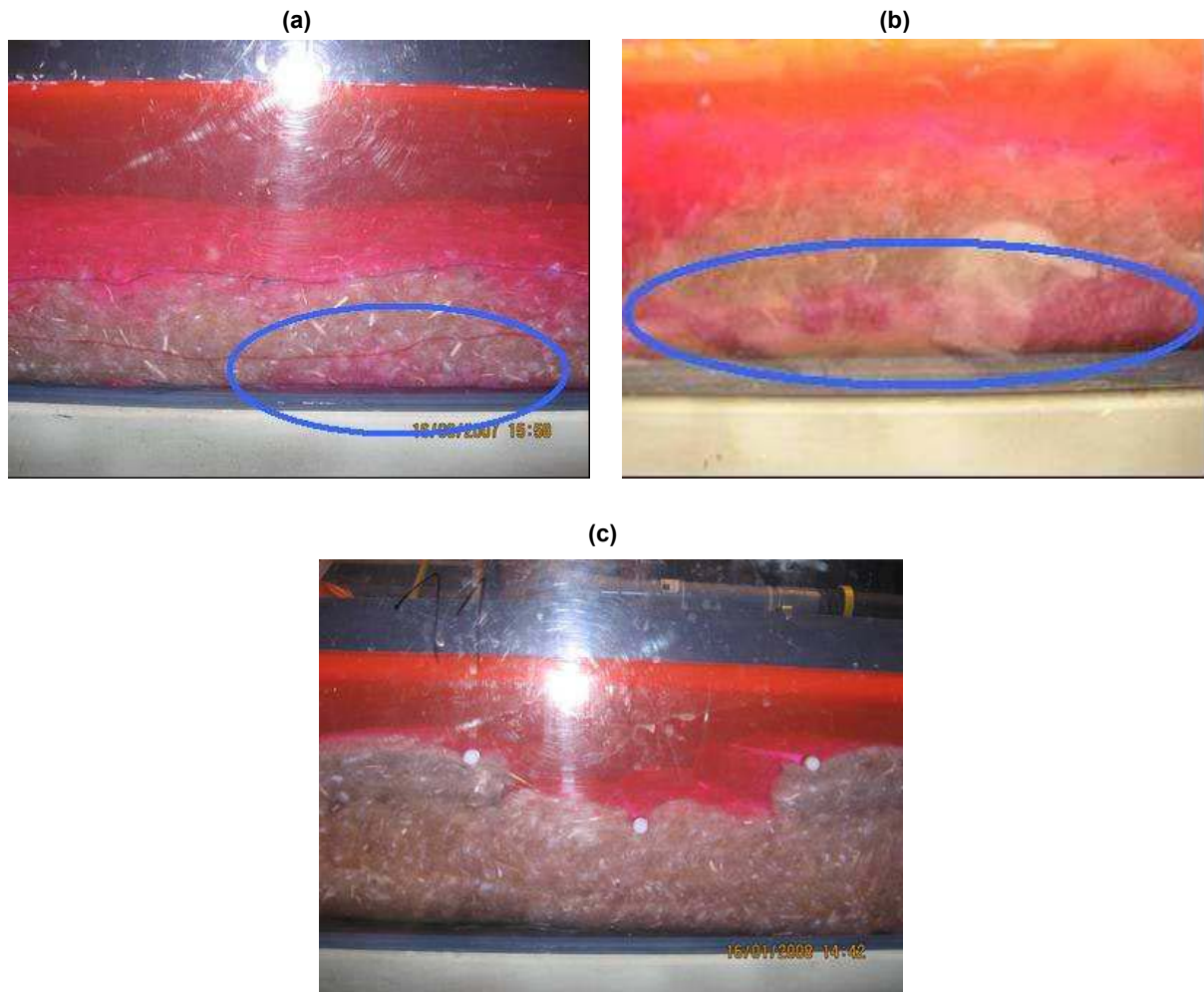


Figure C - 7 : Expérimentations avec Rhodamine WT sans (images a et b) ou avec (image c) tringles pour fixer le rouleau. En l'absence de tringles (images a et b), un écoulement d'eau s'établit entre le rouleau et le fond du canal du fait de la tendance du rouleau à flotter. Cet écoulement peut entraîner artificiellement le colorant au niveau de l'amont du canal, d'où sa présence dans les basses couches du rouleau (indiquée en bleu). Ce phénomène n'est pas observé avec l'emploi des tringles (image c).

C.II.3 Système de prélèvement d'eau dans le rouleau

Pour étudier la pénétration au cours du temps des solutés dans le rouleau, nous avons installé un système de capillaires permettant de prélever quelques mL de solution à différentes profondeurs du rouleau. Ce système de prélèvement est constitué de micropréleveurs Rhizon (SDEC ; $\varnothing 2,5\text{mm}$; longueur 5 cm) reliés à des capillaires

de 50 cm, eux mêmes reliés à des seringues (SDEC, seringues complètes pr 19.21, capacité 10 mL) (Figure C - 8).

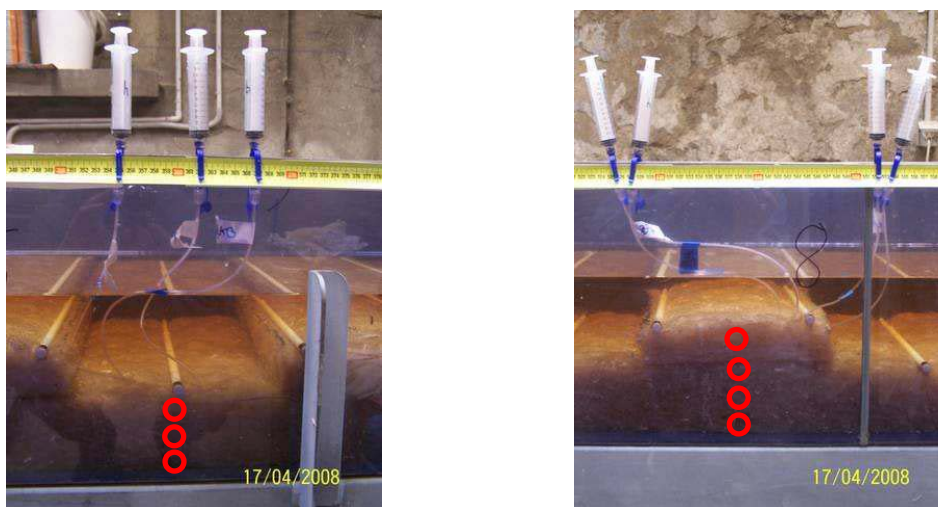


Figure C - 8 : Système de capillaires insérés à différentes profondeurs du rouleau pour étudier la pénétration des phytosanitaires au cours du temps

Pour déterminer l'emplacement des capillaires dans le rouleau, 4 expérimentations en re-circulation de 7 heures avec la Rhodamine WT ont été réalisées. On a notamment veillé à les positionner suffisamment à l'aval du point d'injection et suffisamment à l'amont de la plaque aval, pour limiter les « effets de bord ».

C.II.3.1 Positionnement latéral

Deux expérimentations en re-circulation de 7 heures avec de la Rhodamine WT ont été menées pour choisir l'emplacement latéral des capillaires dans le rouleau. L'objectif de ces expérimentations était d'étudier s'il y avait une bonne répartition latérale des solutés (en l'occurrence de la Rhodamine WT) dans le rouleau. Plusieurs capillaires ont donc été placés sur deux verticales de la largeur de plusieurs sections. Les expérimentations ne montrent pas de différences de comportement sur la largeur du canal (Figure C - 9). Pour chaque section équipée nous avons donc décidé de ne mettre des capillaires qu'au milieu du canal (à égale distance des deux parois latérales).

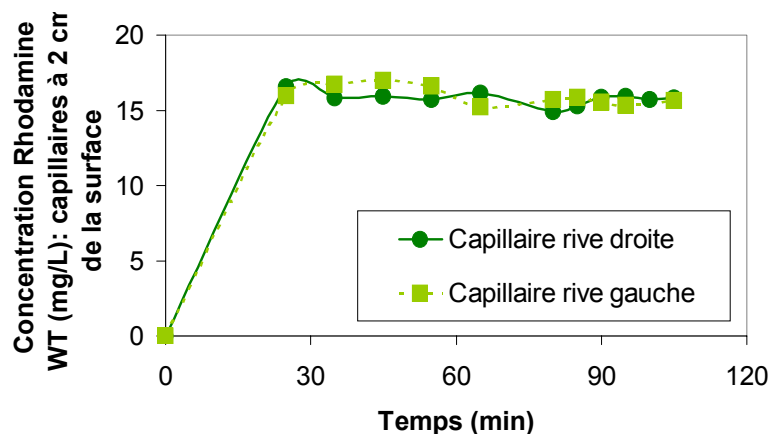


Figure C - 9 : Exemple d'évolution de la concentration en Rhodamine WT sur une largeur de section, à une profondeur de 2 cm par rapport à la surface du rouleau. Zoom sur les deux premières heures d'expérimentation.

C.II.3.2 Positionnement vertical

La répartition verticale des capillaires a été délicate à déterminer. Pour pouvoir réaliser les analyses des phytosanitaires et des bromures nous avons besoin de prélever au moins 3 mL de solution dans chaque capillaire. Si l'on considère que l'on aspire l'eau de manière isotrope dans le rouleau au niveau de chaque capillaire, alors l'aspiration dans chaque capillaire a une influence sur une sphère d'un rayon d'environ 10 cm, soit l'épaisseur du rouleau. Il nous a cependant paru dommage de ne pas étudier l'évolution de la pénétration des solutés dans le rouleau au cours du temps. Nous avons donc décidé, tout en connaissant l'existence d'interférences entre les différents capillaires, de placer trois capillaires sur la verticale du rouleau, à 2 ; 4,5 et 7 cm de la surface du rouleau. Pour atténuer l'influence des capillaires les uns par rapport aux autres, les prélèvements des solutions dans les capillaires ont été effectués simultanément et lentement. Lorsque les résultats des pénétrations révèlent une interférence évidente des capillaires les uns par rapport aux autres, il en a été tenu compte dans les conclusions.

C.II.4 **Pouvoir tampon de l'eau du canal**

Le pH et la force ionique sont des facteurs qui peuvent avoir une influence sur l'adsorption et la désorption de phytosanitaires (Calvet et al., 2005). Nous avons donc décidé de toujours travailler avec les mêmes valeurs de pH et de force ionique, en utilisant dans le canal une eau déminéralisée dopée en NaCl pour stabiliser la force ionique et en NaHCO₃ pour stabiliser le pH, selon la même méthodologie que Forman (1998). Après plusieurs essais de mélanges préliminaires menés en cristallisor sur des durées de 48 heures, les concentrations de 5 mM en NaCl et de 4 mM en NaHCO₃ ont été choisies.

C.II.5 Ecoulement de subsurface

C.II.5.1 Expérimentation préliminaire

Pour avoir une idée de la pénétration des solutés dans le rouleau, une première expérimentation en re-circulation de 7 heures a été réalisée. L'expérimentation est décrite Figure C - 10 et les paramètres expérimentaux sont donnés Tableau C - 1. Le rouleau est initialement saturé en eau, avec une hauteur d'eau au dessus du rouleau de 10 cm environ. Une solution de produits phytosanitaires et de bromure est injectée dans le canal ainsi saturé en eau et une re-circulation est mise en oeuvre pendant 7 heures.

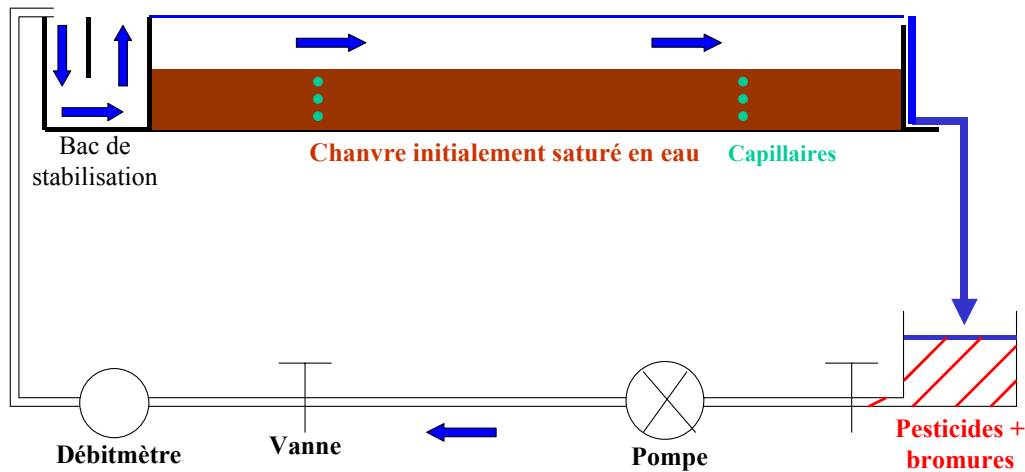


Figure C - 10 : Schéma de l'expérimentation initiale réalisée

Hauteur d'eau (cm)	Vitesse écoulement de surface (cm/s)	Hauteur des formes (cm)	Épaisseur du rouleau sous les formes (cm)
10,3 (0,9 ; n=36)	4,3 (0,8 ; n=27)	2 (0,4 ; n=36)	7,8 (1,0 ; n=72)

Tableau C - 1 : Expérimentation initiale réalisée : paramètres expérimentaux (entre parenthèse est indiqué l'écart-type mesuré sur n valeurs).

On définit $C(t)$ comme la concentration en soluté dans l'écoulement de surface au temps t et C_{dilution} comme la concentration que l'on devrait obtenir après une dilution complète dans l'écoulement de surface. La Figure C - 11 donne l'évolution au cours du temps du rapport $C(t)/C_{\text{dilution}}$ pour les 4 phytosanitaires et le bromure.

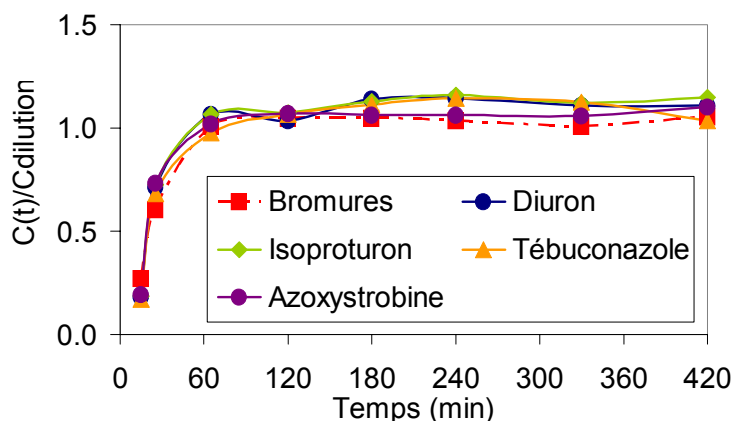


Figure C - 11 : Evolution dans le temps du rapport $C/C_{dilution}$.

On constate que les différentes courbes tendent vers 1 après une heure de re-circulation, ce qui laisse supposer que le phénomène majeur en jeu dans l'évolution de la concentration au cours du temps est la dilution dans l'écoulement de surface.

Ce transfert très faible n'est, en fait, pas surprenant. La plaque aval contraint fortement l'écoulement, notamment au sein du substrat. Dans un tel écoulement, le passage de soluté de l'écoulement de surface vers le matériau constituant la subsurface ne se fera que sur des durées allant de plusieurs jours à plusieurs semaines (Elliott, 1990). Ainsi, sur des expérimentations de 10 heures menées dans des conditions similaires aux nôtres dans un canal en re-circulation rempli de sable, Marion et al. (2003) ont observé une diminution des concentrations dans la lame d'eau inférieure à 15% pour une solution de NaCl injectée dans l'écoulement de surface. Des diminutions plus conséquentes ont été obtenues par des auteurs comme Elliott (1990) pour des expérimentations menées sur deux semaines.

Le système n'apparaît donc pas adapté à l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert des produits phytosanitaires au sein du substrat sur des courtes durées (<24h). Or, mener des expérimentations sur des durées plus importantes, pouvant aller jusqu'à une ou deux semaines, ne paraît pas pertinent dans la mesure où, à ces échelles de temps, nous sommes confrontés aux possibilités de dégradation des phytosanitaires qui, si elles ne sont pas bien prises en compte, peuvent fausser les bilans de transfert. La solution retenue a ainsi été de générer un écoulement de subsurface grâce à un système de re-circulation d'eau dans le rouleau. Cet écoulement permet d'accélérer artificiellement la pénétration des solutés dans le rouleau. Cette condition peut aussi mieux correspondre aux situations naturelles d'écoulement de subsurface au sein des fossés, notamment au sein des substrats organiques relativement poreux pouvant occuper leur fond.

C.II.5.2 Mise en place d'un système d'écoulement de subsurface (i.e. d'une re-circulation additionnelle dans le rouleau)

Le système de re-circulation de subsurface est constitué (Figure C - 12 et Figure C - 13) :

- d'une « boîte aval » permettant de récupérer à l'aval du canal l'eau contenue dans le rouleau,
- d'une « boîte amont » permettant d'injecter en profondeur du rouleau l'eau récupérée dans la boîte aval,
- d'une pompe péristaltique reliant les deux boîtes (« pompe subsurface »).

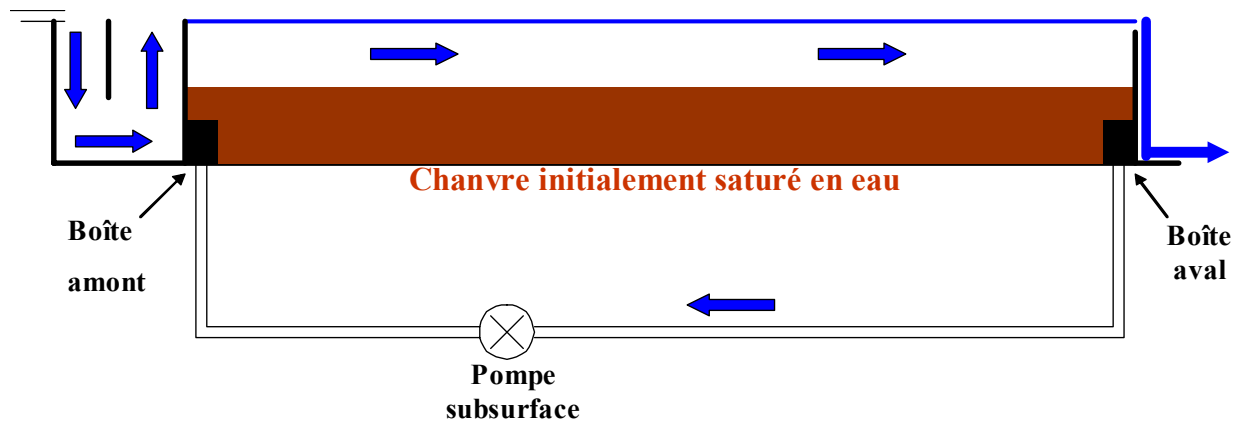


Figure C - 12 : Système de re-circulation de subsurface : deux boîtes sont placées en profondeur du rouleau à l'amont et à l'aval du canal. Une pompe péristaltique relie les deux boîtes.



Figure C - 13 : Boîtes utilisées, constituées d'une paroi perméable, les autres étant imperméables. Une ouverture sur la partie supérieure permet l'aspiration et l'injection d'eau par la pompe péristaltique. Les boîtes sont placées en profondeur du rouleau à l'amont (photo de droite, écoulement de la droite vers la gauche) et à l'aval du canal.

Pour appréhender l'influence de ce débit de subsurface sur la pénétration des solutés dans le rouleau, deux expérimentations en recirculation ont été faites avec bromures sur une durée de 7 heures (une expérimentation sans débit de subsurface et l'autre avec). Les paramètres sont donnés dans le Tableau C - 2. Le système expérimental est celui décrit Figure C - 10, auquel nous avons rajouté le système de recirculation d'eau dans le rouleau décrit Figure C - 12.

Exp. n°	Hauteur d'eau (cm)	Vitesse écoulement de surface (cm/s)	Hauteur des formes (cm)	Épaisseur du rouleau sous les formes (cm)	Débit imposé dans le rouleau (L/min)
A	9,95 (0,4 ; n=36)	3,2 (0,5 ; n=36)	1,8 (0,5 ; n=36)	8,3 (0,5 ; n=72)	0
B	10,1 (0,6 ; n=36)	3 (0,3 ; n=36)	2,1 (0,4 ; n=36)	8,8 (0,4 ; n=72)	1,7

Tableau C - 2 : paramètres des deux expérimentations en re-circulation avec bromures et avec (Exp. A) ou sans (Exp. B) débit de subsurface (entre parenthèse est indiqué l'écart-type mesuré sur n valeurs) .

La Figure C - 14 présente l'évolution au cours du temps de la pénétration des bromures (i.e de la grandeur

$$\frac{C_{bromures_profondeur}}{C_{bromures_surface}})$$

dans le rouleau.

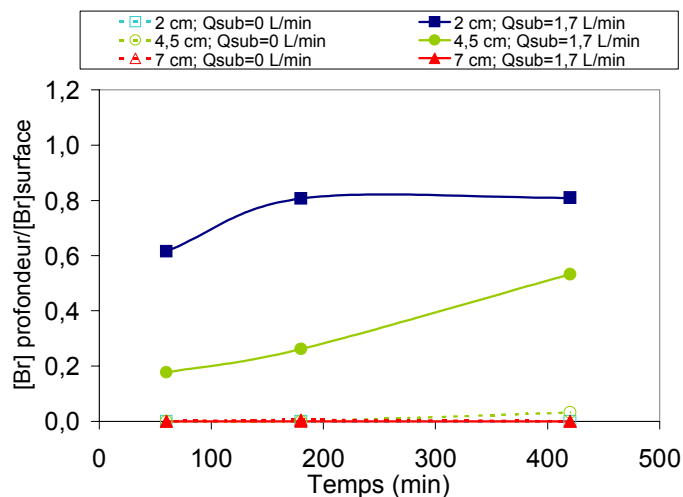


Figure C - 14 : évolution au cours du temps de la pénétration des bromures (i.e de la grandeur $C_{bromure_profondeur}/C_{bromure_surface}$) pour les profondeurs 2 ; 4,5 et 7 cm de la surface, dans un cas sans débit de subsurface ($Q_{sub}=0$ L/min) et dans l'autre avec ($Q_{sub}=1,7$ L/min). Les concentrations en profondeur sont mesurées à partir d'échantillons prélevés dans les capillaires.

On constate que le débit de subsurface a une influence importante sur la pénétration des solutés dans le rouleau. De fait, pour les conditions de vitesse testées (proche de 3 cm/s), le fait d'imposer une hauteur de 10 cm au dessus du rouleau à l'aide d'une plaque imperméable à l'aval contraint de manière drastique l'écoulement. Ceci entraîne une quasi-immobilité de l'eau contenue dans le rouleau en l'absence de débit de subsurface, cette immobilité rendant difficile la pénétration de l'eau de l'écoulement de surface dans le rouleau. Cette eau passe

alors prioritairement au dessus de la plaque à l'aval. A l'inverse, le fait d'imposer un mouvement à l'eau contenue dans le rouleau favorise la pénétration, l'eau provenant de l'écoulement de surface n'étant alors pas « stoppée » par une masse d'eau immobile (Figure C - 14).

Pour l'expérimentation avec débit de subsurface, on atteint très vite la valeur « d'équilibre » pour la profondeur de 2 cm, tandis que la pénétration à la profondeur de 4,5 cm augmente tout au long des 7 heures d'expérimentation. Que ce soit avec ou sans débit de subsurface, nous n'avons pas de pénétration des solutés à 7 cm de profondeur au bout des 7 heures d'expérimentation. La pompe de subsurface permet donc de favoriser la pénétration, sans que celle-ci soit totale, et va donc nous permettre de comparer l'influence des divers paramètres étudiés sur la pénétration des solutés au sein du substrat.

C.II.5.3 Signification physique de l'écoulement de subsurface imposé

Dans les écoulements naturels il existe un écoulement longitudinal de subsurface, généré par la variation de la charge hydraulique à la surface du lit. La valeur de ce débit de subsurface peut être approximée par :

$$Q_{\text{subsurface}} = K_h * S * i \quad \text{Equation C - 1}$$

Avec :

- K_h : conductivité hydraulique à saturation (m/s),
- S : section de la subsurface (m^2),
- i : gradient hydraulique (-).

Nos expérimentations sur canal expérimental ont été faites à faible pente (proche de 1/1000). Pour cette pente, le débit de subsurface donné par l'équation (C-1) est très faible (proche de 0,2 L/min). Un des objectifs de cette thèse étant d'étudier l'influence de divers paramètres sur le transfert des phytosanitaires, nous avons travaillé avec un débit de subsurface volontairement élevé (égal à 1,7 L/min, soit équivalent à un écoulement avec une pente de 20%). Par ailleurs, les substrats naturels simulés sont, comme on l'a dit plus haut, des assemblages organiques relativement poreux amassés à la surface du lit du fossé : il est donc probable que l'équation (C-1) ne s'applique pas forcément à ce type de matériau. On ne dispose malheureusement pas de mesures de vitesse d'écoulement de subsurface au sein de ces systèmes. Pour notre étude expérimentale, on est resté sur ce débit de 1,7 L/min dans la mesure où il accélère la pénétration des phytosanitaires sur les 7 heures d'expérimentation, et permet ainsi une meilleure différenciation de l'influence d'une variation des paramètres considérés, tout en travaillant sur une durée limitée en minimisant les risques de dégradation.

C.III Choix du mode d'injection

Une fois les moyens expérimentaux mis en place pour assurer la vitesse de l'écoulement voulue, une fixation correcte du rouleau dans le canal, le suivi de la pénétration des solutés dans le lit et un écoulement de subsurface, nous nous sommes intéressés au mode d'injection à considérer pour le projet de thèse (injection en pulse, en créneau ou en re-circulation).

Lors de son doctorat, Margoum (2003) n'a pas observé de rétention du diuron, de l'isoproturon ni du diflufenicanil lors d'expérimentations avec injection en pulse dans le canal rempli de sédiments ou de feuilles mortes. Nous avons donc choisi notre mode d'injection parmi celui en créneau ou en re-circulation.

Dans un premier temps nous avons estimé l'adsorption obtenue pour une injection en créneau (donc sur une seule longueur de canal, soit 7,32 mètres). Une expérimentation créneau a ainsi été réalisée. Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le Tableau C - 3).

Substrat	Débit de l'écoulement de surface (L/min)	Hauteur d'eau moyenne au dessus du rouleau (cm)	Durée de l'injection en créneau (min)	Produits injectés	Concentrations de la solution d'injection
Rouleau saturé en eau en début d'expérimentation	21,1	1,1	85	Diuron Isoproturon Azoxytrobine Tébuconazole Bromure	20 µg/L 20 µg/L 20 µg/L 20 µg/L 100 mg/L

Tableau C - 3 : Paramètres de l'expérimentation créneau pour l'étude de l'adsorption avec une injection en créneau

Les résultats finaux d'adsorption pour cette expérimentation sont donnés Tableau C - 4.

Produit	Rétention physique dans le rouleau (%)	Rétention physique + adsorption chimique (%)	Adsorption chimique (%)
Diuron		12	8
Isoproturon		6	2
Azoxystrobine		15	11
Tébuconazole	4	17	13
Bromures		4	0

Tableau C - 4 : Adsorption chimique et rétention physique des 4 phytosanitaires et des bromures à la fin de l'expérimentation créneau

Le bromure ne s'adsorbant pas sur les fibres de chanvre et de polyester constitutives du rouleau, nous avons fait l'hypothèse que la quantité de bromure non récupérée en fin d'expérimentation était celle piégée par rétention physique. Pour l'expérimentation présentée, elle correspond à 4% de la quantité injectée dans le canal en début d'expérimentation (Tableau C - 4).

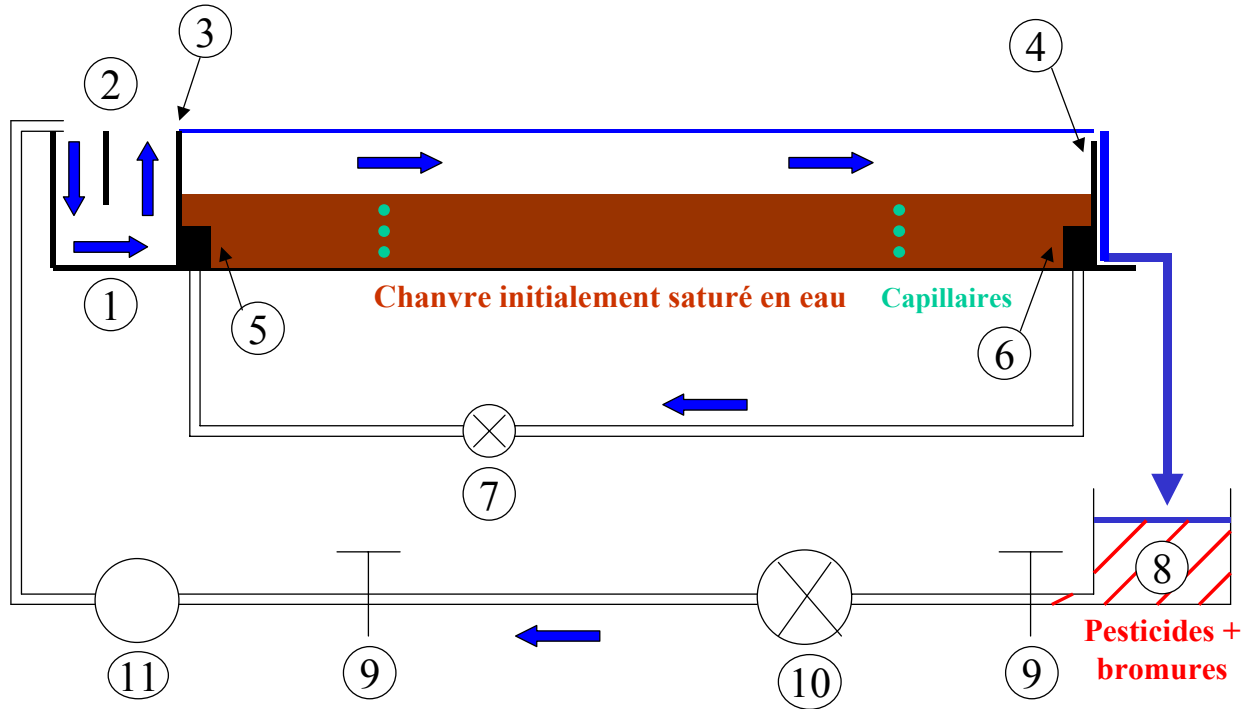
Pour les 4 produits phytosanitaires, la quantité non récupérée en fin d'expérimentation (2^{ème} colonne du Tableau C - 4) correspond à la partie de produit piégés « physiquement » dans le rouleau à laquelle s'ajoute la partie piégée « chimiquement » par adsorption sur les fibres du rouleau. La quantité de produit phytosanitaire retenue par adsorption est ainsi obtenue par la différence entre la quantité de phytosanitaire manquante et la quantité de bromure manquante en fin d'expérimentation (3^{ème} colonne du Tableau C - 4). Cette interprétation des données repose sur l'hypothèse que la seule différence de comportement entre le bromure et les produits phytosanitaires est due au phénomène d'adsorption.

Pour les quatre phytosanitaires, l'adsorption est comprise entre 2 et 13% de la masse initiale (3^{ème} colonne du Tableau C - 4). Cette adsorption, bien que relativement importante pour une longueur d'un peu plus de 7 mètres, ne nous a pas paru être suffisamment significative pour pouvoir étudier l'influence des paramètres retenus. Nous avons donc décidé de procéder avec des expérimentations en re-circulation, afin d'accroître artificiellement le temps et la distance de contact entre les solutés et le rouleau. Le protocole expérimental final utilisé est présenté dans le paragraphe suivant. Etant donné la linéarité des isothermes d'adsorption on peut raisonnablement penser que la présence de produit dans le canal à chaque nouveau passage de la re-circulation ne devrait pas influencer fortement l'adsorption sur le substrat.

C.IV Protocole expérimental final

C.IV.1 Présentation du dispositif et du protocole

Le dispositif expérimental final utilisé pour l'étude de l'influence des trois paramètres est décrit Figure C - 15.



- ① Bac de stabilisation aval
- ② Cloison siphonide
- ③ Plaque imperméable amont avec crénelure en partie supérieure
- ④ Plaque imperméable aval
- ⑤ Boîte amont de re-circulation de subsurface
- ⑥ Boîte aval de re-circulation de subsurface
- ⑦ Pompe de re-circulation de subsurface
- ⑧ Bac de re-circulation
- ⑨ Vanne de régulation du débit
- ⑩ Pompe de recirculation
- ⑪ Débitmètre

Figure C - 15 : Dispositif expérimental final en re-circulation

Le protocole expérimental est le suivant :

1. Le rouleau de chanvre-polyester est fixé sur le fond du canal expérimental vide à l'aide des tringles ajustables.
2. Le canal expérimental est rempli jusqu'au niveau souhaité (régi par la hauteur de la plaque imperméable à l'aval) avec une solution d'eau déminéralisée dopée à 5 mM de NaCl et à 4 mM de NaHCO₃. Le remplissage se fait à l'aide d'arrosoirs que l'on verse à la surface du rouleau afin de favoriser la saturation en eau de celui-ci. Une fois le niveau voulu atteint, on laisse le système au repos pendant 24h. Le volume d'eau total mis dans le canal est déterminé par pesée systématique de chaque arrosoir avant qu'il ne soit versé dans le canal.
3. Une solution de bromure et des 4 produits phytosanitaires est préparée dans le bac de re-circulation (dans de l'eau déminéralisée à 5 mM de NaCl et 4 mM de NaHCO₃). Cette solution est préparée de manière à obtenir une concentration dans l'écoulement de surface proche de 20 µg/L pour les produits phytosanitaires et de 100 mg/L pour le bromure en début d'expérimentation (les concentrations exactes sont déterminées par dosage au laboratoire).
4. Les pompes de re-circulation de l'écoulement de surface et de l'écoulement de subsurface sont démarrées simultanément aux débits voulus.
5. Des prélèvements de 5 mL de solutions sont faits à divers temps durant les 7 heures d'expérimentation :
 - à l'amont du canal (en tout début d'expérimentation),
 - à l'aval du canal,
 - dans l'écoulement de surface au niveau des deux sections équipées en capillaires,
 - dans les différents capillaires situés à 2 ; 4,5 et 7 cm de la surface du rouleau.
6. La hauteur d'eau et la vitesse de l'écoulement de surface sont mesurées à divers endroits du canal et à plusieurs temps.
7. Le pH et de la force ionique sont mesurés à l'aval du canal tout au long de l'expérimentation.
8. La topographie de la surface du rouleau est mesurée tout le long du canal.

Des illustrations de ce protocole expérimental sont données (Figure C - 16).



Figure C - 16 : Illustrations du protocole expérimental final

Chaque expérimentation a un coût conséquent en temps et en argent. Une seule expérimentation nécessite en tout un peu plus d'un mois de travail, en comptabilisant le temps de préparation, l'expérimentation proprement dite et l'analyse du bromure et des 4 produits phytosanitaires. Pour chaque expérimentation on prélève environ 110 échantillons. C'est pourquoi leur nombre n'a pas pu être élevé. En tout 6 expérimentations ont ainsi été réalisées avec les produits phytosanitaires (auxquelles il faut ajouter les mises au point préalables avec traceur et colorants).

C.IV.2 Mesure de la hauteur d'eau, de la vitesse de l'écoulement de surface et de la topographie

La hauteur d'eau est mesurée tous les 20 cm sur toute la longueur du canal à l'aide d'un chariot amovible (Figure C - 17, photo de gauche). La vitesse de l'écoulement de surface est mesurée sur quatre sections du canal à différents temps par courantométrie (Figure C - 17, photo de droite). Deux des quatre sections sont choisies au niveau d'une « bosse » et les deux autres au niveau d'un « creux ». La topographie du rouleau de chanvre est mesurée tous les 10 cm le long du canal à l'aide d'un réglet à partir de la paroi transparente du canal.



Figure C - 17 : A gauche : chariot utilisé pour la mesure de la hauteur d'eau. A droite : Mesure de la vitesse de l'écoulement de surface par courantométrie.

C.V Essais préliminaires

C.V.1 Etude préliminaire de la disparition des produits phytosanitaires due au système expérimental

Le système expérimental (canal vide) utilisé peut induire une disparition intrinsèque des produits phytosanitaires au cours des expérimentations qu'il convient d'examiner en préalable afin de ne pas l'attribuer à l'effet du substrat et de réaliser au mieux les bilans de masse. En premier lieu, une adsorption des phytosanitaires peut prendre place sur les parois du canal, le corps de pompe ou bien le système de re-circulation (bac de re-circulation, tuyauterie). Par ailleurs, il est aussi possible qu'une partie des substances se dégrade (par hydrolyse notamment) ou se volatilise durant la durée de l'expérimentation. Nous avons donc menée une expérimentation préliminaire avec une solution contenant les 4 produits phytosanitaires injectée et mise en re-circulation au sein du canal initialement vide (sans rouleau de chanvre-polyester) pendant 7 heures. Pour cette expérimentation, les baguettes utilisées dans le protocole finale pour fixer le rouleau ont été placées en travers de l'écoulement pour tenir compte de l'éventuelle adsorption qu'elles pourraient créer.

Les résultats de l'expérimentation au bout de 7 heures sont donnés Tableau C - 5 ci-dessous.

	Diuron	Isoproturon	Azoxystrobine	Tébuconazole
Dissipation (%)	0	0	2	4

Tableau C - 5 : Dissipation au bout de 7 heures pour le système expérimental sans rouleau. La dissipation est donnée en pourcentage de la masse de produits phytosanitaires injectée dans le canal en début d'expérimentation.

On constate une très faible disparition des substances de la solution. On peut donc considérer que les matériaux qui ont été utilisés pour la conception du canal n'induisent pas d'adsorption notable et que les phénomènes de dégradation et de volatilisation sont minimes.

C.V.2 Reproductibilité des expérimentations

Une fois le protocole expérimental défini, une première étape a été d'étudier la reproductibilité des expérimentations, en en dupliquant une (cela n'a pas été fait sur plus d'une expérimentation de part la lourdeur et le coût d'une seule expérimentation). Les paramètres de cette répétition sont donnés Tableau C - 6.

Exp.	Hauteur d'eau au dessus du rouleau (cm)	Vitesse d'écoulement de surface (cm/s)	Hauteur des formes (cm)
Essai 1	3,3 (1,0 ; n=36)	2,1 (1,3 ; n=36)	4,8 (1,15 ; n=36)
Essai 2	3,6 (1,0 ; n=36)	2,2 (1,3 ; n=36)	5 (1,1 ; n=36)

Tableau C - 6 : paramètres de l'expérimentation dupliquée pour l'étude de la reproductibilité. Le débit de la pompe de subsurface est égal à 1,7 L/min pour les deux essais. Entre parenthèses sont indiqués les écarts-types calculés sur n valeurs.

Pour les deux expérimentations, l'évolution des concentrations dans l'écoulement de surface a été normalisée par C_{dil} ($\mu\text{g/L}$), la concentration que l'on devrait avoir si tout le soluté injecté dans le canal était dilué dans l'écoulement de surface et l'eau du système de recirculation (pompe, tuyauterie, cuve) :

$$C_{dil} = \frac{\text{Masse soluté injectée dans canal}}{V_{dil}}$$

Equation C - 2

V_{dil} (L) est le volume de l'écoulement de surface auquel on a rajouté le volume contenu dans le système de recirculation (pompe, tuyauterie, cuve).

Cette normalisation a été faite pour faciliter la comparaison avec les différentes expérimentations présentées ci-après qui ont des volumes V_{dil} légèrement différents.

Les Figure C - 18 et Figure C - 19 présentent l'évolution au cours du temps du rapport $C(t)/C_{dilution}$ pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires.

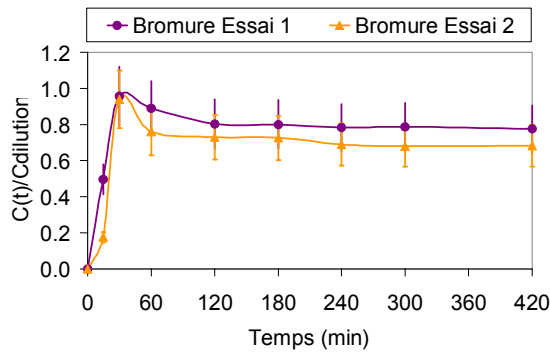


Figure C - 18 : Bromure : évolution du rapport $C(t)/C_{dilution}$ pour les deux essais. $C(t)$ est la concentration en bromure dans l'écoulement de surface et $C_{dilution}$ est la concentration que l'on devrait avoir après une dilution complète dans l'écoulement de surface.

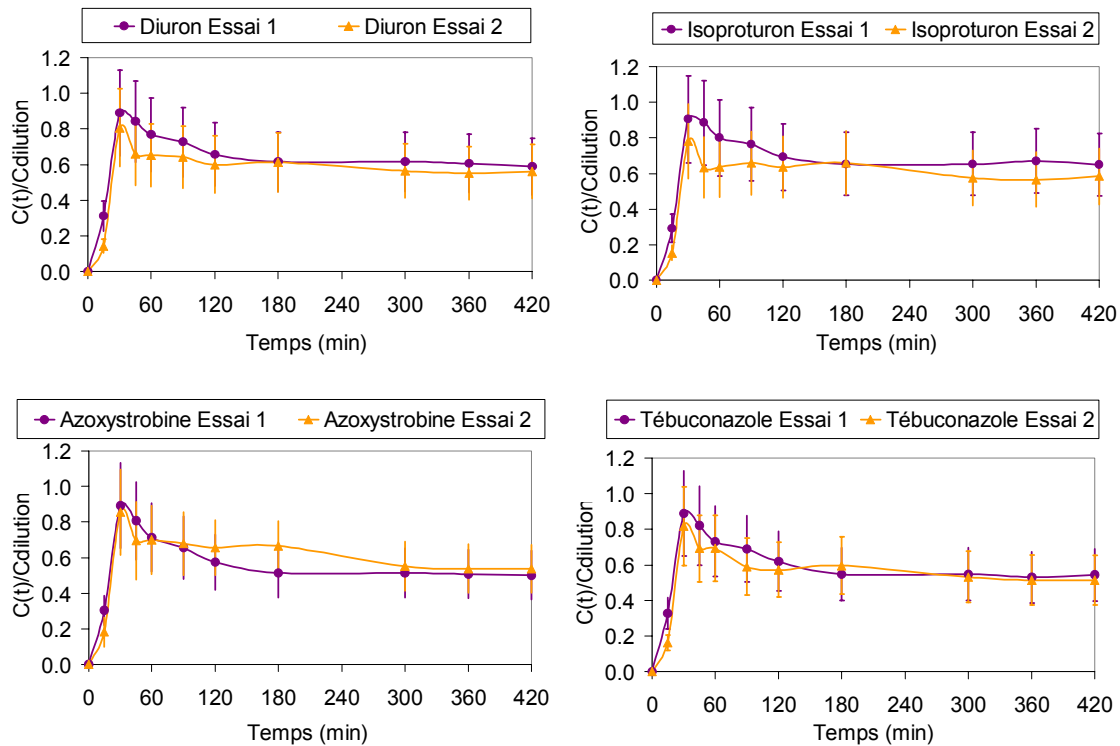


Figure C - 19 : Phytosanitaires : évolution du rapport $C(t)/C_{dilution}$ pour les deux essais. $C(t)$ est la concentration en produit phytosanitaire dans l'écoulement de surface et $C_{dilution}$ est la concentration que l'on devrait avoir après une dilution complète dans l'écoulement de surface.

Les barres verticales sur les Figure C - 18 et Figure C - 19 représentent l'incertitude absolue sur le rapport $C(t)/C_{dilution}$. Le calcul de ces incertitudes est donné dans l'annexe C – 1 et fournit une incertitude relative de 17% pour le bromure et de 27% pour les produits phytosanitaires. Cette faible valeur pour les produits phytosanitaires s'explique en partie par l'analyse en injection directe.

On constate que les résultats sont relativement proches pour les deux expérimentations, notamment lorsqu'on prend en compte les incertitudes absolues. La reproductibilité nous semble être satisfaisante au vue des objectifs de la thèse.

On note qu'il est très délicat de mener un calcul exhaustif des incertitudes car il est d'une part difficile de répertorier tous les éléments qui vont jouer sur l'incertitude totale et d'autre part certaines incertitudes sont difficilement mesurables (incertitude due à l'opérateur...). Nous avons donc décidé de travailler avec une incertitude déterminée expérimentalement, définie comme le double de l'écart moyen entre les courbes obtenues pour les deux essais. Pour le rapport $C(t)/C_{dilution}$, l'incertitude déterminée avec cette méthode est de 20%.

C.VI Expérimentations réalisées en re-circulation

Pour étudier l'influence sur le transfert des 4 produits phytosanitaires de i) la vitesse de l'écoulement de surface, ii) la submergence et iii) l'espacement des formes du lit, 5 expérimentations ont été faites selon le protocole décrit paragraphe C.IV. Les notations utilisées pour les paramètres des expérimentations sont celles de la Figure C - 20. Dans un souci de simplification nous avons considéré un lit (symbolisé par le rouleau) avec des formes périodiques.

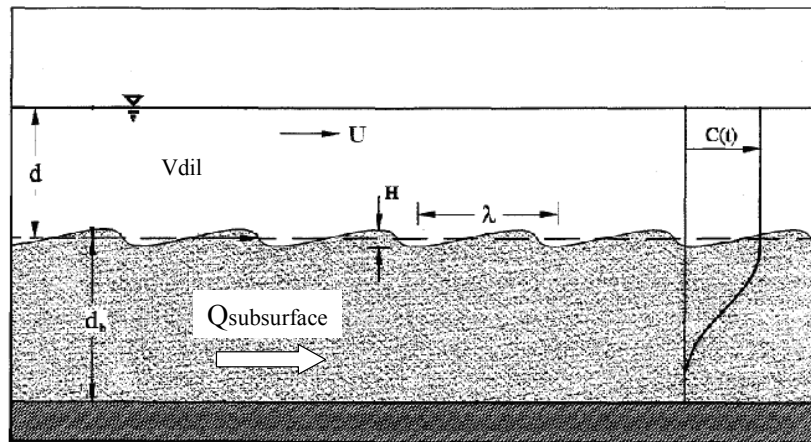


Figure C - 20 : Notations utilisées pour les paramètres expérimentaux

Avec :

- $C(t)$: concentration moyenne des solutés dans l'écoulement de surface au temps t ,
- d : hauteur d'eau moyenne dans le canal,
- d_b : épaisseur moyenne du rouleau,
- H : Hauteur moyenne des formes,
- $Q_{\text{subsurface}}$: débit imposé dans le rouleau par la pompe de subsurface,
- U : vitesse moyenne de l'écoulement de surface,
- V_{dil} : volume de dilution, i.e. volume d'eau dans le système expérimental (canal + système de re-circulation) excluant l'eau contenue dans le rouleau,
- λ : longueur d'onde moyenne des formes du rouleau (formes périodiques par construction).

Pour ces 5 expérimentations les températures de l'eau et de l'air ainsi que le pH sont donnés Tableau C - 7. Le Tableau C - 8 indique les valeurs des grandeurs hydrauliques testées ainsi que les submergences (H/d) et la longueur d'onde des formes pour chaque expérimentation. Une solution de bromure et des 4 produits phytosanitaires est injectée dans le canal de manière à avoir une concentration dans l'écoulement de surface

proche de 20 µg/L pour les produits phytosanitaires et de 100 mg/L pour le bromure après dilution dans l'eau de surface. Dans tous les cas la pente du canal est d'environ 1‰. Le débit de subsurface est fixé à 1,7 L/min.

Expérimentation	T ^{air} début (°C)	T ^{air} fin (°C)	T ^{eau} début (°C)	T ^{eau} fin (°C)	pH début	pH fin
1	13	14	13	13	7,1	7,9
2	12	13	11	12	7,1	7,7
3	15	15	14	15	7,5	8,1
4	14	14	13	14	7,6	8,2
5	16	17	14	16	7,5	7,9

Tableau C - 7 : Températures de l'air et de l'eau et pH lors des expérimentations en re-circulation

On remarque de petites variations des températures de l'air, de l'eau et du pH. L'augmentation du pH au cours des expérimentations est probablement due à une décarbonatation naturelle de l'eau. Nous avons considéré que ces variations étaient cependant satisfaisantes pour nos objectifs scientifiques.

Expérimentation	d (cm)	U (cm/s)	H (cm)	λ (cm)	Submergence (H/d)
1	3 (0,6)	1,6 (1,1)	1,8 (0,5)	20	0,6
2	3,3 (1,0)	2,1 (1,3)	4,8 (1,15)	40	1,4
3	3,3 (0,4)	7 (1,7)	1,7 (0,45)	20	0,5
4	3,9 (1,0)	7,6 (2,7)	5,1 (0,7)	40	1,3
5	6,6 (0,5)	1,5 (0,1)	4,5 (0,6)	40	0,7

Tableau C - 8 : Hauteur d'eau, vitesse de l'écoulement de surface, hauteur et longueur d'onde des formes, et submergence pour les expérimentations en re-circulation

Les paramètres des expérimentations décrites Tableau C - 8 ont été choisis afin d'évaluer l'influence de U, λ (liée à l'espacement des formes) et de la submergence (H/d) sur le transfert du bromure et des 4 produits phytosanitaires. Pour cela nous les avons fait varier d'une expérimentation à l'autre, en essayant, dans la limite des contraintes expérimentales, de maintenir les autres paramètres constants.

Remarque sur l'influence de la longueur d'onde du lit λ :

Au cours des expérimentations, étant donné la structure du rouleau de chanvre-polyester qui donne à celui-ci une certaine rigidité dans l'espace, il n'a pas été possible de faire varier la longueur d'onde du lit sans en faire varier en même temps la géométrie. Les expérimentations avec une longueur d'onde de 20 cm ont donc des formes de géométrie différente de celles pour les expérimentations avec une longueur d'onde de 40 cm, comme indiqué Figure C - 21.



Figure C - 21 : Différences de formes pour les expérimentations avec longueurs d'ondes différentes. Image de gauche : forme en « dune » pour une longueur d'onde de 20 cm. Image de droite, forme en « créneau » pour une longueur d'onde de 40 cm.

Par voie de conséquence nos expérimentations induisent un certain biais : nous ne testons pas seulement l'influence de la longueur d'onde des formes mais également le changement de géométrie associé. A une longueur d'onde de 20 cm sera associée une géométrie en « dune » et à une longueur d'onde de 40 cm sera associée une géométrie en « créneau ». La comparaison des expérimentations n°1 et 5 permet ainsi d'étudier l'influence de l'espacement des formes (variation de la longueur d'onde) ET du passage d'une forme géométrique en « dune » à une forme géométrique en « créneau ». C'est pourquoi nous parlerons plutôt d'influence de la forme du lit, ce terme renvoyant à la géométrie et à l'espacement des formes.

Le Tableau C - 9 indique les paramètres qui ont varié d'une expérimentation à l'autre, les autres paramètres étant considérés comme constants.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Exp. 1		H/d, Forme du lit	U	H/d, U, Forme du lit	Forme du lit
Exp. 2	H/d, λ		H/d, U, Forme du lit	U	H/d
Exp. 3	U	H/d, U, Forme du lit		H/d, Forme du lit	U, Forme du lit
Exp. 4	H/d, U, Forme du lit	U	H/d, Forme du lit		H/d, U
Exp. 5	Forme du lit	H/d	U, Forme du lit	H/d, U	

Tableau C - 9 : Tableau récapitulatif des paramètres variant d'une expérimentation à l'autre. Les notations sont celles de la Figure C - 20. Lorsque le paramètre est indiqué en rouge, cela signifie qu'il a augmenté lors du passage de l'expérimentation indiquée en ligne à l'expérimentation indiquée en colonne.

La comparaison de ces différentes expérimentations doit donc permettre d'évaluer l'influence de :

- la vitesse de l'écoulement de surface U, par comparaison des expérimentations n°1 et 3 d'une part, et n°2 et 4 d'autre part.
- la submergence (H/d), par comparaison des expérimentations n°2 et 5.
- la forme du lit, par comparaison des expérimentations n°1 et 5.

Etude de l'influence du degré de saturation en eau du rouleau en début d'expérimentation :

Avant de mener les expérimentations ci-dessus, nous avons souhaité étudier l'influence sur le transfert des 4 phytosanitaires et du bromure de la présence initiale d'eau au sein du substrat comparativement à un canal initialement occupé par un substrat sec. Pour cela une expérimentation complémentaire a été menée en recirculation sur 7 heures en suivant le protocole décrit dans le paragraphe C.IV, à la différence que le rouleau était initialement sec (canal vide d'eau avant l'injection de la solution des solutés). Les autres paramètres de cette expérimentation (nommée « expérimentation n°6 ») sont les mêmes que ceux de l'expérimentation n°1 décrite dans le Tableau C – 8.

C.VII Résultats et synthèse sur l'influence de la présence initiale d'eau dans le rouleau

Dans ce paragraphe nous comparons les résultats obtenus pour les expérimentations n°1 et 6.

C.VII.1 Comparaison des cinétiques au cours des 7 heures d'expérimentation

Nous avons dans un premier temps comparé les cinétiques de l'évolution des concentrations en bromure et en produits phytosanitaires dans l'écoulement de surface, comme indiqué Figure C - 22.

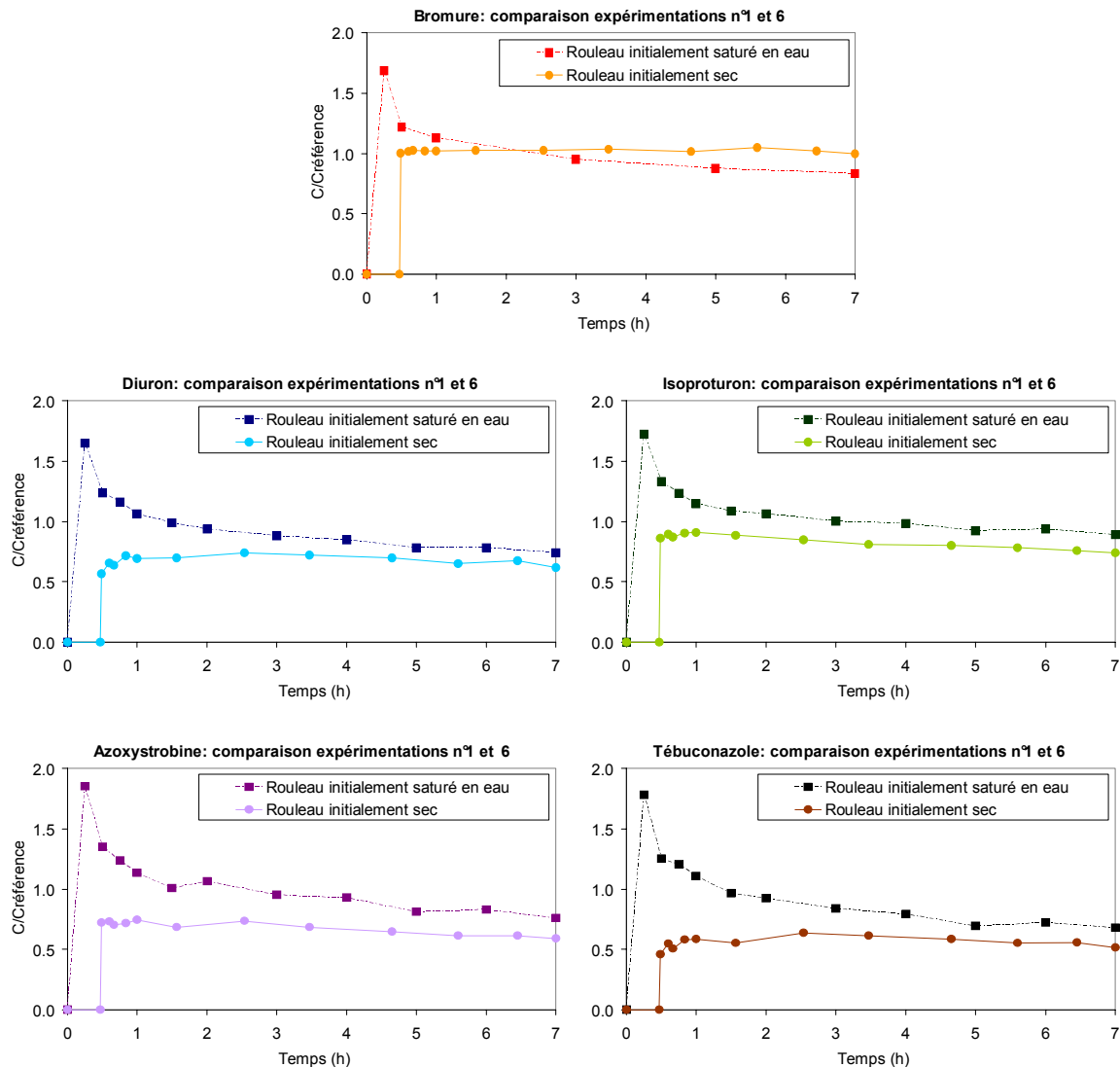


Figure C - 22 : Evolution au cours du temps du rapport des concentrations $C(t)/C_{référence}$ pour le rouleau avec ou sans eau en début d'expérimentation, les graphes sont tracés séparément pour le bromure, le diuron, l'isoproturon, le tébuconazole et l'azoxystrobine. $C(t)$ est la concentration moyenne dans l'écoulement de surface. Cette concentration est divisée par une concentration de référence $C_{référence}$. Dans le cas d'un rouleau

initialement saturé en eau, $C_{référence}$ est la concentration que l'on devrait avoir après dilution totale dans l'écoulement de surface des solutés injectés dans le canal. Dans le cas d'un rouleau initialement sans eau, $C_{référence}$ est la concentration en solutés de la solution injectée dans le canal.

Les graphiques de la Figure C - 22 permettent de comparer les cinétiques d'évolution des concentrations dans l'écoulement de surface pour le rouleau avec ou sans eau en début d'expérimentation. Les valeurs des rapports à un temps donné ne peuvent cependant pas être comparés entre eux car la concentration $C_{référence}$ n'est pas la même dans les deux cas.

On observe dans le cas de l'expérimentation n°6 que la solution injectée met plus de temps à arriver au bout du canal (temps de remplissage), mais, dès que l'eau passe au dessus de la plaque à l'aval (au bout d'environ 30 minutes), le rapport $C(t)/C_{référence}$ est très proche de sa valeur d'équilibre pour les 5 solutés, ce qui témoigne d'une cinétique de distribution dans le rouleau très rapide. Les solutés en solution sont en effet en contact avec l'ensemble du volume du rouleau dès le premier passage de la re-circulation. La situation est différente pour le rouleau initialement saturé en eau (expérimentation n°1) où on observe que les cinétiques sont plus lentes. En effet, la diminution des concentrations dans l'écoulement de surface est principalement liée à la dilution et à la pénétration des solutés dans le rouleau, celle-ci n'étant pas instantanée comme dans le cas du rouleau initialement sans eau, mais augmentant progressivement au cours du temps.

C.VII.2 Comparaison des adsorptions obtenues au bout des 7 heures d'expérimentation

On s'intéresse à présent à l'adsorption obtenue au bout des 7 heures d'expérimentation pour le rouleau avec ou sans eau en début d'expérimentation. Nous comparons deux systèmes similaires en termes de ratio (volume de substrat / volume d'eau), de masses totales de solutés injectées et de volume d'eau total, selon deux mises en contact différentes : « quasi-instantanée » pour l'expérimentation n°6 et « progressive » dans l'expérimentation n°1. Pour estimer la masse de produits phytosanitaire adsorbée, nous nous sommes appuyé sur l'hypothèse forte et relativement simple que la seule différence de comportement entre le bromure et les produits phytosanitaires dans le rouleau était la capacité qu'ont les phytosanitaires à s'adsorber sur les fibres de chanvre et de polyester. Avec cette hypothèse, la masse est calculée comme étant la différence entre les rapports $C(t)/C_{référence}$ des produits phytosanitaire et le $C(t)/C_{référence}$ du bromure (les volumes étant les mêmes pour les deux expérimentations).

Les résultats sont donnés dans les deux premières colonnes du Tableau C - 10.

Produit phytosanitaire	Expérimentation n°1 (rouleau initialement saturé en eau)	Expérimentation n°6 (rouleau initialement sec)	Expérimentation en cristallisoir (chapitre B)
Diuron	9	44	29
Isoproturon	0	29	12
Tébuconazole	15	49	32
Azoxystrobine	7	44	27

Tableau C - 10 : Adsorption des différents produits phytosanitaires au bout des 7 heures d'expérimentation. L'adsorption est donnée en pourcentage de la quantité initiale de produits phytosanitaires injectés dans le canal.

On constate que l'adsorption au bout des 7 heures est toujours nettement plus importante lorsque le rouleau est initialement sec, ce qui est cohérent avec le fait que dans ce cas tout le volume du rouleau a été exploré par la solution injectée alors que dans le cas du rouleau initialement saturé en eau, on suspecte que seulement une fraction l'est.

Nous avons tenté de comparer les masses finales adsorbées à 7 heures pour ces deux expérimentations avec celles obtenues lors des expérimentations en cristallisoir présentées dans le chapitre B, les ratios (masse de substrat / volume d'eau) étant similaires. Les masses adsorbées au bout de 7 heures pour les expérimentations en cristallisoir sont indiquées dans la troisième colonne du Tableau C - 10.

Pour les 4 produits phytosanitaires, elles sont supérieures à celles obtenues pour le canal avec rouleau initialement saturé en eau ce qui a nouveau peut s'expliquer par le fait que en cristallisoir tout le volume du substrat a été exploré par la solution des phytosanitaires.

A l'inverse l'adsorption en cristallisoir est inférieure à celle obtenue dans le canal avec rouleau initialement sec. Ce constat met en évidence que la capacité des produits à explorer le plus grand volume possible du substrat ne va pas être le seul élément jouant sur l'adsorption, la manière dont se fait le mouvement des produits au sein du chanvre ayant également son importance (agitation orbitale en cristallisoir par rapport à un écoulement de subsurface créé par les pompes dans le canal). La comparaison des expérimentations n°1 et 6 avec celle en cristallisoir a fait l'objet d'une publication soumise dans « International Journal of Environmental Analytical Chemistry » en décembre 2008.

C.VII.3 Conclusion sur la présence initiale d'eau dans le rouleau

La comparaison des deux expérimentations avec rouleau initialement saturé en eau ou bien initialement sec amène à penser que toute condition qui favorisera le transfert de la solution de solutés au sein du substrat sera a

priori propice à une adsorption plus conséquente. La présence initiale d'eau dans le substrat apparaît comme un élément limitant (pour les cinétiques et l'adsorption finale). Or c'est une situation très courante dans les bassins versants agricoles d'où l'intérêt des expérimentations menées ci-après avec rouleau initialement saturé en eau pour évaluer en quelle mesure les différents paramètres mis en exergue précédemment vont pouvoir influencer le transfert des solutés vers le lit du substrat.

C.VIII Résultats et synthèse sur l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence et de la forme du lit

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus pour les 5 expérimentations avec rouleau initialement saturé en eau (Tableau C - 8). Dans un premier temps sont donnés pour exemple les résultats obtenus pour deux expérimentations bien différenciées, à savoir les expérimentations n°3 et 4 (différences de submergence et de forme du lit) afin d'illustrer le type de comportement observé dans la lame d'eau et au sein du substrat. Nous définissons ensuite à partir de ces exemples 4 grandeurs physiques que nous avons utilisées pour étudier l'influence de U , H/d , et de la forme du lit. Enfin, l'influence de ces 3 paramètres à proprement parlée est abordée.

C.VIII.1 Résultats des expérimentations 3 et 4

Sur l'échelle de temps de ces expérimentations, la concentration en solutés (bromure et produits phytosanitaires) dans l'écoulement de surface peut varier de part :

- La dilution et la dispersion dans tout le volume de l'écoulement de surface,
- Le passage des solutés de l'écoulement de surface dans le rouleau,

On rappelle que la volatilisation et l'hydrolyse sont a priori négligeables (partie C.V.1).

On peut donc faire l'hypothèse que lors de l'injection des solutés dans le canal, ils sont essentiellement l'objet d'une dilution dans l'écoulement de surface et, plus ou moins rapidement suivant les expérimentations, d'un passage de l'écoulement de surface vers le rouleau. Une fois cette dilution terminée seul l'échange des solutés entre l'écoulement de surface et le rouleau intervient. Pour estimer la durée de dilution des solutés lors des expérimentations, nous avons fait à différents temps 3 prélèvements dans l'écoulement de surface : un prélèvement à l'aval et deux prélèvements au niveau des sections équipées en capillaires. Nous avons considéré que la dilution était terminée lorsque l'écart de concentration entre ces trois échantillons était inférieur à 2%.

Il est important de noter que nous désignons par le terme de « dilution » l'ensemble des phénomènes (advection, dispersion) qui vont tendre à atteindre une concentration relativement homogène dans l'écoulement de surface.

On note également que l'égalité des concentrations d'amont en aval du canal n'exclue pas qu'il y ait déjà eu un transfert de masse avec le substrat avant que la dilution complète ne soit effective.

C.VIII.1.1 Présentation détaillée de résultats pour l'expérimentation n°3

✓ **Détermination du temps de dilution**

La Figure C - 23 donne les concentrations en bromure des échantillons prélevés dans l'écoulement de surface à l'aval et au niveau des deux sections équipées en capillaires pour l'expérimentation n°3.

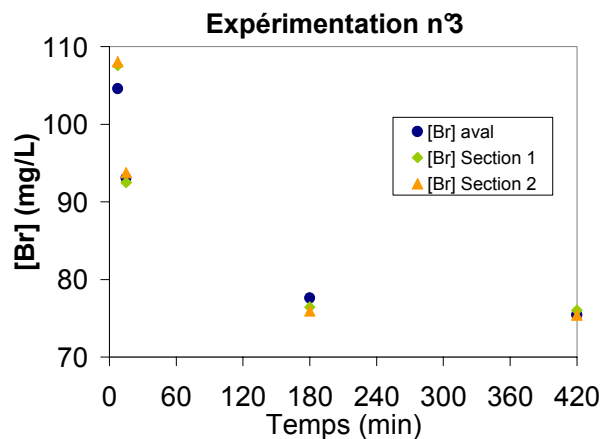


Figure C - 23 : Expérimentation n°3 : concentrations en bromure des échantillons prélevés dans l'écoulement de surface à l'aval et aux deux sections équipées en capillaires.

Pour cette expérimentation, les prélèvements faits à 8 minutes ont un écart supérieur à 2% tandis que ceux faits à 15 minutes ont un écart inférieur à 2%. Selon notre critère le temps de dilution pour cette expérimentation est donc compris entre 8 et 15 minutes (pas de prélèvements réalisés entre ces deux temps).

✓ **Evolution au cours du temps des concentrations dans l'écoulement de surface**

Pour toutes les expérimentations, l'évolution des concentrations dans l'écoulement de surface a été suivie à intervalles de temps réguliers. Afin de pouvoir comparer les différentes expérimentations entre elles, les concentrations de surface ont été normalisées par C_{dil} , comme définie équation C - 2.

La Figure C - 24 présente l'évolution du rapport $C(t)/C_{dil}$ pour les bromures et les 4 phytosanitaires au cours des 7 heures de l'expérimentation n°3 au niveau de la première section suivie du canal, tandis que la Figure C - 25 en présente un zoom sur les 20 premières minutes.

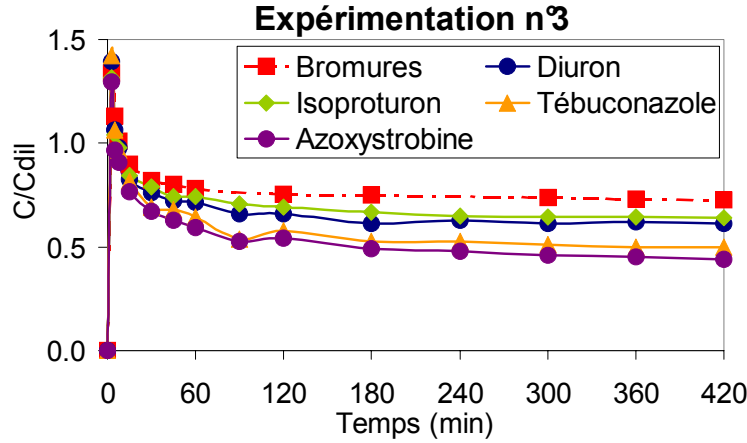


Figure C - 24 : Expérimentation n°3 : Evolution du rapport $C(t)/C_{dil}$ pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires (sur les 7 heures de l'expérimentation).

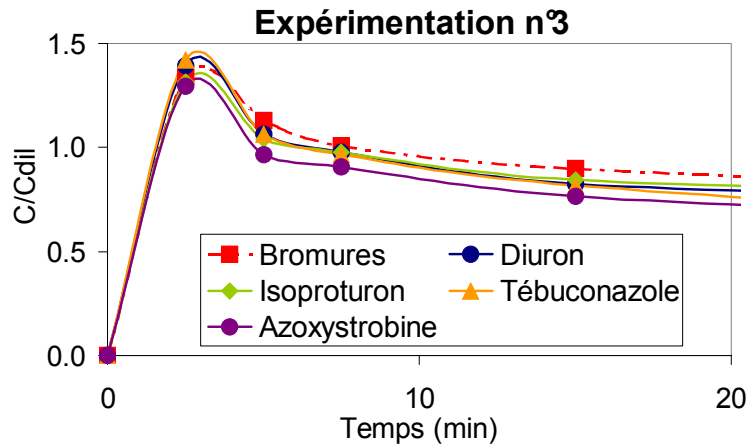


Figure C - 25 : Expérimentation n°3 : Evolution du rapport $C(t)/C_{dil}$ pour les bromures et les 4 phytosanitaires sur les 20 premières minutes de l'expérimentation.

Le rapport $C(t)/C_{dil}$ est supérieur à 1 dès le premier prélèvement fait au bout de 3 minutes. Ce résultat indique que très rapidement une partie des solutés injectés a atteint la première section équipée en capillaires. Cela n'est pas surprenant étant donné la faible hauteur d'eau au dessus du rouleau (Tableau C - 8) qui favorise le transfert latéral des solutés dans la lame d'eau par advection et dispersion. Le rapport reste supérieur à 1 au

cours des 8 premières minutes puis devient inférieur à 1 entre la 8^{ème} et la 15^{ème} minute (pas de prélèvements entre ces deux instants). Il reste ensuite inférieur à 1 jusqu'à la fin de l'expérimentation. Cette observation est cohérente avec l'estimation du temps de dilution réalisée par comparaison des prélèvements à l'aval et au niveau des deux sections équipées en capillaires (Figure C - 23). Afin de préciser ce temps de dilution, on l'a estimé graphiquement à partir de la Figure C - 25, le temps de dilution correspondant au temps pour lequel $C(t)/C_{dil} = 1$. On obtient ainsi graphiquement un temps de dilution très proche de 9 minutes.

Ainsi, du point de vue des processus, on estime qu'avant le temps de dilution estimé, ($C(t)/C_{dil} > 1$), on a une dilution progressive des solutés dans l'écoulement de surface, et potentiellement le début de la pénétration des solutés dans le rouleau. Le seul suivi des concentrations dans l'écoulement de surface ne permet pas de dégager durant cette période le processus dominant entre la dilution et la pénétration. Ensuite, lorsqu'on dépasse ce temps ($C(t)/C_{dil} < 1$), la dilution des solutés dans l'écoulement de surface ne peut suffire à elle seule à expliquer la diminution de concentration dans l'écoulement de surface. La diminution du rapport $C(t)/C_{dil}$ est alors supposée principalement due à la pénétration des solutés dans le rouleau.

On observe que la diminution des concentrations des quatre phytosanitaires suit l'ordre des Koc sauf pour l'azoxystrobine. Nous avons en effet dans l'ordre pour la diminution de concentration : Isoproturon < Diuron < Tébuconazole < Azoxystrobine, alors que les Koc se classent selon : Isoproturon < Azoxystrobine < Diuron < Tébuconazole. Le Koc ne permet donc pas à lui seul de prédire le comportement des 4 produits phytosanitaires sélectionnés dans un écoulement couplé « surface-subsurface ».

✓ **Suivi des concentrations en profondeur**

En complément du suivi des concentrations dans l'écoulement de surface, l'évolution des concentrations en solutés dans les différents capillaires a été analysée au cours du temps. La Figure C - 27 indique cette évolution pour l'expérimentation n°3. Pour chaque profondeur (2 ; 4,5 et 7 cm de la surface), les valeurs indiquées sont une moyenne des valeurs des capillaires des deux sections équipées. Pour cette expérimentation comme pour toutes celles réalisées avec les formes en « dunes », les profondeurs sont données par rapport à un niveau de référence, comme défini (Figure C - 26).

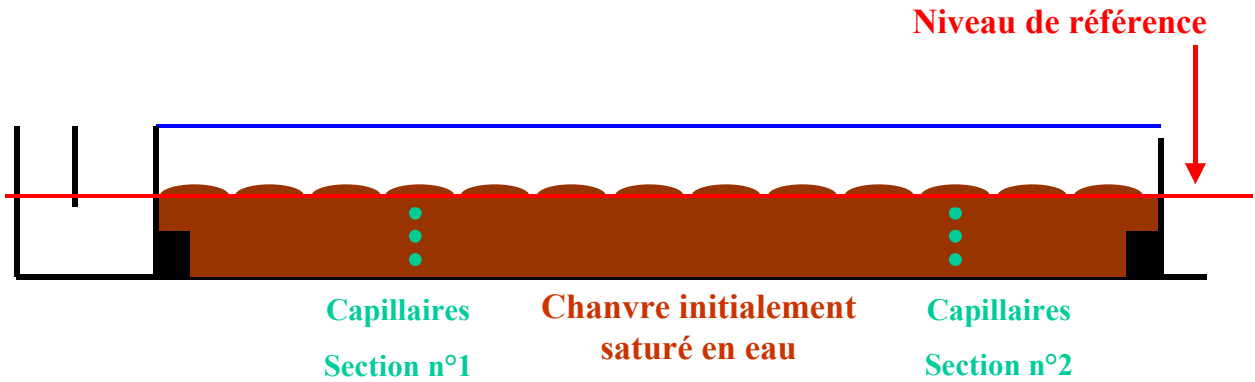


Figure C - 26 : Niveau de référence par rapport auquel les profondeurs des capillaires sont données

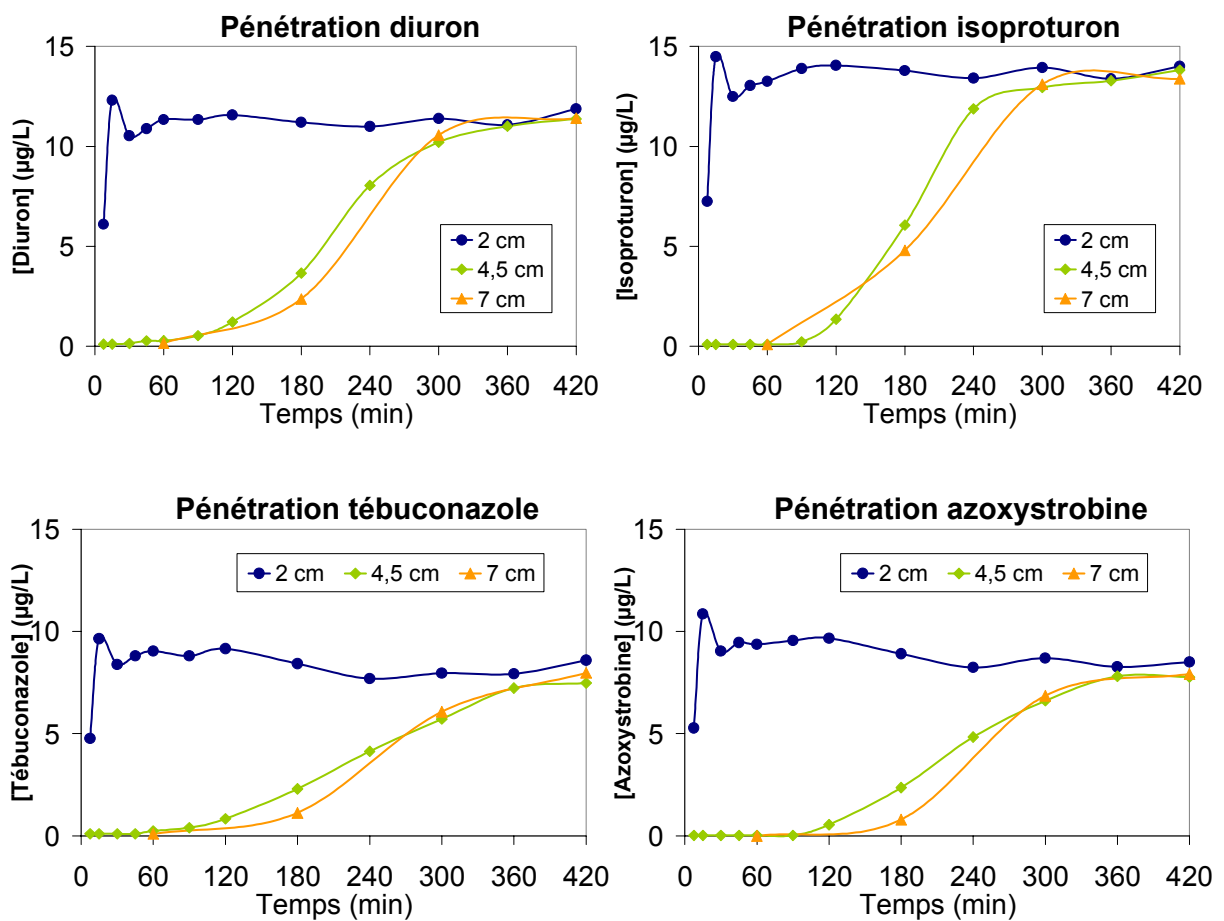


Figure C - 27 : concentrations en produits phytosanitaires dans les différents capillaires au cours du temps. Pour chaque capillaire, les valeurs indiquées sont une moyenne des valeurs des capillaires des deux sections équipées.

Tous les produits phytosanitaires pénètrent très rapidement dans les 2 premiers centimètres du rouleau. Dès les 15 premières minutes, on atteint pour cette profondeur une valeur qui varie peu par la suite. Pour les capillaires

des profondeurs inférieures, on note la présence de phytosanitaires généralement après une heure d'expérimentation. De manière surprenante les courbes des profondeurs à 4,5 et 7 cm sont relativement proches, voir identiques. Ce résultat interpelle dans le sens où lorsque les soluté atteignent la profondeur de 7 cm, leur quantité à la profondeur de 4,5 cm devrait logiquement continuer à augmenter et rester supérieure à la quantité présente à 7 cm, ce qui n'est pas le cas. On peut donc soupçonner un biais induit par l'aspiration générée par les capillaires, ou bien par l'existence d'une voie préférentielle dans le rouleau. Face à ce constat nous avons quand même décidé d'exploiter pour cette expérimentation les données des capillaires mais en gardant un certain recul vis-à-vis des conclusions.

Pour l'expérimentation n°3, les concentrations aux profondeurs 2 ; 4,5 et 7 cm sont similaires à partir de 360 minutes pour les 4 produits phytosanitaires, signe a priori d'une pénétration complète des solutés dans le rouleau.

Remarque générale sur l'étude de la pénétration des solutés dans le rouleau : les résultats obtenus concernant la pénétration des solutés doivent être interprétés avec prudence. En effet, ils soulèvent plusieurs interrogations :

- Comme nous l'avons déjà souligné, il peut exister un biais dû à l'aspiration dans les capillaires au moment du prélèvement des échantillons.
- Lorsque les solutés atteignent le fond du canal, on suppose qu'ils vont avoir tendance à se répartir latéralement, étant bloqués par la paroi du fond. Ce phénomène induit par le dispositif expérimental peut fausser les interprétations, lorsque, comme certains auteurs (Elliott and Brooks, 1997), on étudie la pénétration de solutés dans un lit de grande épaisseur surplombant une zone perméable. Ces auteurs ont d'ailleurs stoppé leurs expérimentations lorsque les solutés étudiés atteignaient le fond du canal. Dans notre cas, nous avons considéré que ce phénomène pouvait être représentatif de fossés agricoles avec une infiltration très faible dans les couches situées sous la proche subsurface. En effet, un des objectifs élargi de la thèse est de déterminer les facteurs qui vont favoriser la rétention de produits phytosanitaires dans les fossés de drainage agricole, en particulier par adsorption sur les matériaux constitutifs du lit. Pour cela on cherche à favoriser la pénétration des solutés dans le lit. Cette solution sera cependant plutôt à privilégier pour des fossés à faible infiltration (dans les couches inférieures du sol) afin d'éviter une contamination des eaux souterraines. Concernant cet aspect, notre dispositif expérimental nous paraît être satisfaisant.

C.VIII.1.2 Présentation détaillée de résultats pour l'expérimentation n°4

Nous présentons dans un second temps quelques résultats obtenus pour l'expérimentation n°4, celle-ci ayant des paramètres expérimentaux similaires à ceux de l'expérimentation n°3, à la différence que cette fois-ci les formes du rouleau ont une géométrie en créneau et sont plus espacées que celles de l'expérimentation n°3 (formes en dunes - voir Figure C - 8).

✓ **Détermination du temps de dilution**

La Figure C - 28 indique pour l'expérimentation n°4 les concentrations en bromure des échantillons prélevés dans l'écoulement de surface à l'aval et aux deux sections équipées de capillaires.

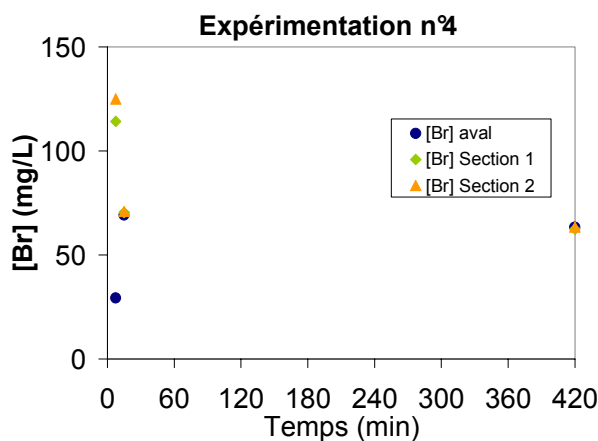


Figure C - 28 : Expérimentation n°4 : concentrations en bromure des échantillons prélevés dans l'écoulement de surface à l'aval et aux deux sections équipées en capillaires.

Pour cette expérimentation, les prélèvements faits à 8 minutes ont un écart largement supérieur à 2% tandis que ceux faits à 15 minutes ont un écart légèrement supérieur à 2%. Selon notre critère le temps de dilution pour cette expérimentation est supérieur à 15 minutes, mais doit cependant en être assez proche (nous n'avons malheureusement pas de prélèvements faits juste après 15 minutes pour le confirmer).

✓ **Evolution des concentrations dans l'écoulement de surface**

La Figure C - 29 présente l'évolution du rapport $C(t)/C_{dil}$ pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires au cours des 7 heures d'expérimentation pour l'expérimentation n°4.

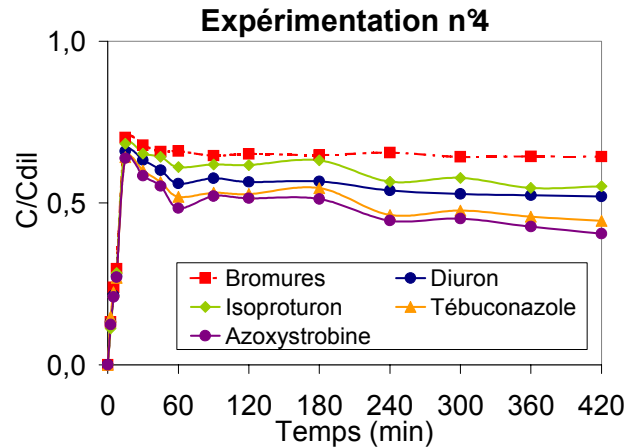


Figure C - 29 : Expérimentation n°4 : évolution du rapport $C(t)/C_{dil}$ pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires.

Tout le long de l'expérimentation le rapport $C(t)/C_{dil}$ est inférieur à 1. Il y a sûrement plusieurs explications à cela. Tout d'abord, comparé à l'expérimentation n°3, la submergence est ici très importante ($H/d=1,3$ voir Tableau C - 9). On peut donc penser que les solutés sont « freinés » par les premières formes dès leur injection dans le canal. Dans les premiers instants on ne mesure donc que très peu de solutés au niveau de la première section équipée en capillaire, ce qui favorise les faibles valeurs de $C(t)/C_{dil}$. On peut ensuite penser que les solutés pénètrent très rapidement dans le rouleau de part cette submergence importante, ce que nous avons vérifié par le suivi des concentrations dans les capillaires. Ces deux phénomènes cumulés peuvent donc bien expliquer que le rapport $C(t)/C_{dil}$ soit toujours inférieur à 1 lors de cette expérimentation.

Comme pour l'expérimentation n°3 l'évolution des concentrations en solutés dans les différents capillaires a été suivie au cours du temps aux profondeurs de 2 ; 4,5 et 7 cm. Pour cette expérimentation comme pour toutes celles réalisées avec des formes en « créneau », les profondeurs sont définies par rapport au niveau de référence indiqué Figure C - 30.

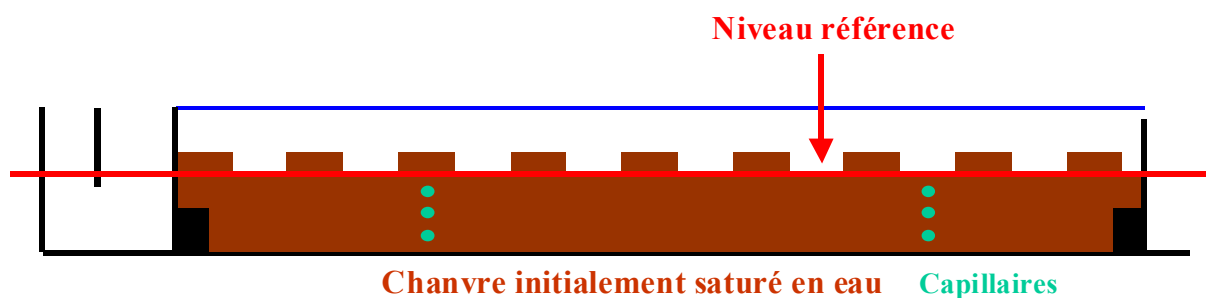


Figure C - 30 : Niveau de référence par rapport auquel sont données les profondeurs des capillaires dans le cas d'une expérimentation avec formes en créneaux.

L'évolution de la pénétration des solutés au cours du temps est donnée Figure C - 31.

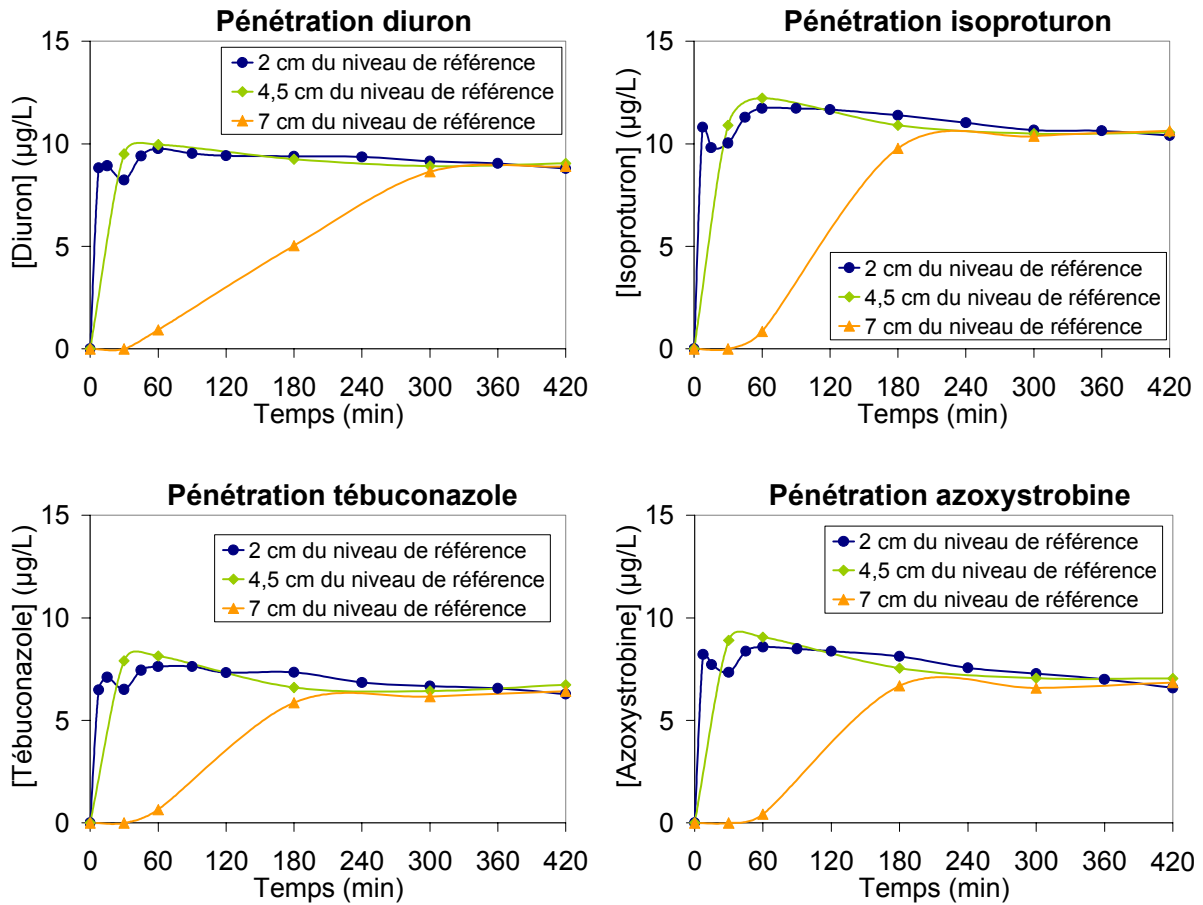


Figure C - 31 : Evolution de la concentration pour les quatre phytosanitaires aux profondeurs 2 ; 4,5 et 7 cm du rouleau pour l'expérimentation n°4. Les valeurs indiquées sont une moyennes des valeurs des capillaires des deux sections équipées. Les profondeurs sont données par rapport à un niveau de référence, comme défini (Figure C - 30).

La pénétration des solutés jusqu'à la profondeur de 4,5 cm est très rapide (environ 20 minutes), comparé à ce qu'on avait pour l'expérimentation n°3 pour laquelle la pénétration à 4,5 cm se faisait au bout de plusieurs heures. Les transferts de solutés vers le substrat semblent donc un peu plus importants et rapides que dans le cas de l'expérimentation n°3. Entre ces deux expérimentations, les facteurs qui ont varié sont la submergence, la géométrie des formes et leur espacement. Les observations montrent bien que ces différents paramètres jouent un rôle dans le transfert des solutés étudiés.

C.VIII.2 Définition de grandeurs pour l'étude de l'influence des différents paramètres testés

Pour pouvoir étudier l'influence sur le transfert des produits phytosanitaires de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence, ainsi que de la forme du lit, il nous a fallu dégager une méthodologie. Pour cela nous avons choisi 4 grandeurs qui nous paraissaient être appropriées pour évaluer l'influence de ces différents paramètres. Il s'agit i) du temps de dilution ; ii) de la masse transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau au cours du temps ; iii) de la pénétration au cours du temps des solutés dans le rouleau et iv) de la masse totale de phytosanitaires adsorbée en fin d'expérimentation. Ces grandeurs sont présentées en détails dans les paragraphes suivants.

C.VIII.2.1 Grandeur n°1 : temps de dilution

La première grandeur que nous avons considérée est le temps de dilution, comme défini auparavant pour les expérimentations n°3 et 4.

C.VIII.2.2 Grandeur n°2 : Masse transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau au cours du temps

La deuxième grandeur que nous avons choisi d'étudier est la masse de soluté transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau au cours du temps (masse qui passe du compartiment « écoulement de surface » au compartiment « rouleau » au cours du temps). Cette grandeur est relativement compliquée à déterminer finement car la dilution et le transfert des solutés dans le rouleau peuvent avoir lieu simultanément (Figure C - 32).

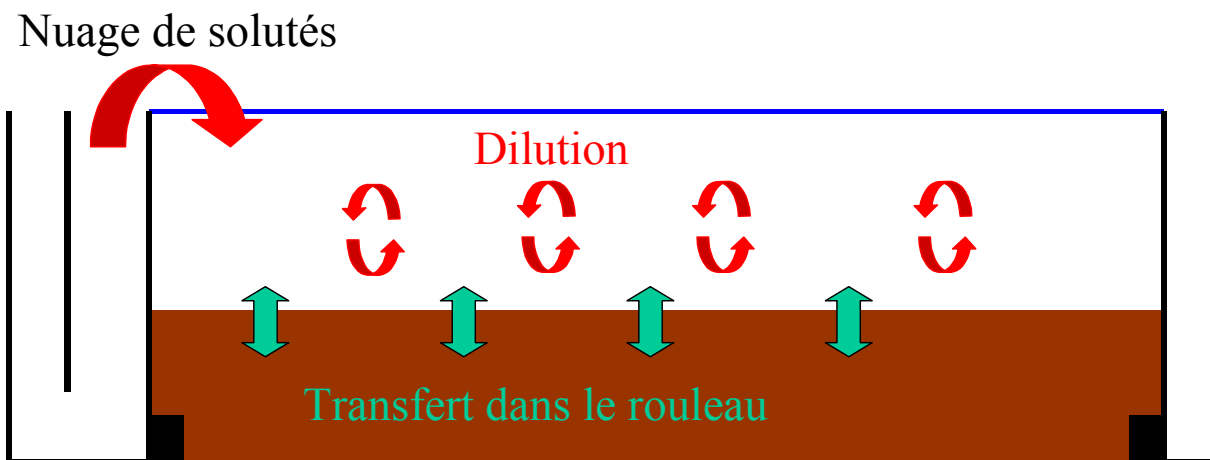


Figure C - 32 : Schématisation du devenir d'un nuage de soluté injecté dans le canal initialement rempli d'eau. D'une part le soluté se dilue dans l'écoulement de surface et d'autre part une partie est transférée dans le rouleau.

Nous avons donc considéré une approche simplifiée pour définir cette masse, en supposant que le transfert de solutés dans le rouleau commençait lorsque le rapport $C(t)/C_{dil}$ devenait inférieur à 1. Cette approche simplifiée est une approximation car le transfert de soluté dans le rouleau peut débuter avant que $C(t)/C_{dil}$ ne devienne inférieur à 1, de même que la dilution peut continuer à se faire lorsque $C(t)/C_{dil}$ est inférieur à 1.

On peut ainsi par ce modèle simplifié sous-estimer dans certains cas la pénétration des solutés dans le rouleau lors des premiers instants des expérimentations. Le suivi des concentrations dans les capillaires permet cependant de donner des indications sur l'acceptabilité ou non de cette hypothèse.

Ce modèle simple a été choisi car il nous permet de comparer les différentes expérimentations entre elles, et de dégager de manière qualitative l'influence des paramètres qui nous intéressent.

❖ Calcul de la masse transférée

Soit t_0 le temps de dilution des bromures pour lequel $C(t_0)/C_{dil} = 1$.

A partir de t_0 on calcule la masse de solutés transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau $M_{transférée}$ selon :

$$M_{transférée} = M_{injectée} - (C(t) * V_{dil}) \quad \text{Equation C - 3}$$

Avec :

- $M_{injectée}$: masse initiale de soluté injectée dans le canal (μg),
- $C(t)$: concentration dans l'écoulement de surface ($\mu\text{g/L}$),
- V_{dil} : Volume d'eau comprenant l'eau de l'écoulement de surface ainsi que celle dans le système de recirculation (L) (i.e. le volume de dilution défini Figure C - 20).

Remarque : Le calcul de la masse dissipée selon l'équation C – 6 fait l'hypothèse forte d'une concentration $C(t)$ spatialement uniforme. Durant les expérimentations à faible submergence, nous avons réalisé sur plusieurs temps deux prélèvements sur la verticale de deux sections du canal. Les résultats pour les temps supérieurs au temps de dilution ne montrent pas d'écarts significatifs entre le prélèvement proche de la surface libre et les prélèvements proches de la surface du rouleau. Il serait cependant nécessaire de faire de telles mesures pour les expérimentations à forte submergence, celle-ci pouvant éventuellement aboutir à des différences de concentration dans la lame d'eau.

Dans la suite de ce rapport et dans un souci de lisibilité nous exprimerons la masse transférée dans le rouleau en tant que pourcentage de la masse initiale injectée dans le canal.

❖ Incertitude sur les masses transférées au cours du temps :

La comparaison des masses transférées obtenues pour l'expérimentation dupliquée (Tableau C - 6) donne une incertitude de 20% (égale au double de l'écart entre les courbes expérimentales pour chacun des 2 essais).

C.VIII.2.3 Grandeur n°3 : pénétration au cours du temps des solutés dans le rouleau

En complément de la masse transférée dans le rouleau, nous avons choisi de comparer pour les différentes expérimentations la manière dont se faisait la pénétration des solutés dans le rouleau. Pour cela on étudie l'évolution au cours du temps de la grandeur :

$$\frac{C_{\text{capillaire}}(t)}{C(t)} \quad \text{Equation C - 4}$$

$C_{\text{capillaire}}(t)$ est la concentration du soluté prélevé dans les capillaires à 2 ; 4,5 ou 7 cm du niveau de référence (en $\mu\text{g/L}$). $C(t)$ est la concentration du soluté dans l'écoulement de surface ($\mu\text{g/L}$).

Les niveaux de référence sont définis, on le rappelle, Figure C - 26 et Figure C - 30.

C.VIII.2.4 Grandeur n°4 : masse totale adsorbée en fin d'expérimentation

La quatrième grandeur sélectionnée est la masse de produit phytosanitaire adsorbée sur la totalité du rouleau à la fin de chaque expérimentation. Comme déjà évoqué plus haut, les phytosanitaires sont retenus dans le rouleau soit par des phénomènes physiques (rétention physique) soit par des phénomènes chimiques (adsorption), nous nous intéressons ici à la masse adsorbée car cette fraction de produit phytosanitaire sera a priori moins facilement remobilisable dans l'écoulement de surface que la fraction retenue physiquement..

Comme expliqué dans la partie C.III, pour déterminer la masse de produits phytosanitaire adsorbée nous nous sommes appuyé sur l'hypothèse que la seule différence de comportement entre le bromure et les produits phytosanitaires dans le rouleau de chanvre est la capacité qu'ont les phytosanitaires à s'adsorber sur les fibres du rouleau.

La masse adsorbée est ainsi déterminée selon :

$$M_{\text{phytosanitaire adsorbée}} = M_{\text{phytosanitaire transférée}} - M_{\text{bromure transférée}} \quad \text{Equation C - 5}$$

$M_{\text{phytosanitaire adsorbée}}$ est la masse de produit phytosanitaire adsorbée sur les fibres du rouleau à la fin de l'expérimentation (en μg). $M_{\text{phytosanitaire transférée}}$ est la masse de produit phytosanitaire transférée dans le rouleau en fin d'expérimentation. $M_{\text{bromure transférée}}$ est la masse de bromure transférée dans le rouleau en fin d'expérimentation.

Les masses adsorbées ainsi définies sont comparées pour les différentes expérimentations.

Les 4 grandeurs définies précédemment seront utilisées dans la suite du mémoire pour comparer les expérimentations entre elles.

C.VIII.3 Etude du temps de dilution

La première grandeur dont nous avons étudié les variations lors des 5 expérimentations est le temps de dilution. La précision de sa détermination est tributaire de l'espacement temporel des prélèvements aux trois différentes sections de l'écoulement de surface. A partir des observations, nous ne pouvons ainsi que donner des intervalles de temps auxquels le temps de dilution appartient. Nous avons cependant estimé graphiquement, lorsque c'était possible, une valeur plus précise, selon la méthode présentée pour l'expérimentation 3 en partie C.VIII.1.1.

Pour les 5 expérimentations (Tableau C - 8), les intervalles pour les temps de dilution sont donnés Tableau C - 11.

	Exp n°1	Exp n°2	Exp n°3	Exp n°4	Exp n°5
Intervalle auquel appartient le temps de dilution	30 – 60 min (60 min)	15 – 30 min	8 – 15 min (9 min)	~ 15 min	5 - 15 min (7 min)

Tableau C - 11 : Intervalles pour les temps de dilution pour les 5 expérimentations. Figurent entre parenthèses les valeurs estimées graphiquement.

On constate que le temps de dilution est de l'ordre de la dizaine de minutes pour les expérimentations 2 à 5, alors qu'il est de l'ordre de l'heure pour l'expérimentation n°1, réalisé avec le plus petite vitesse et les petites formes en dunes.

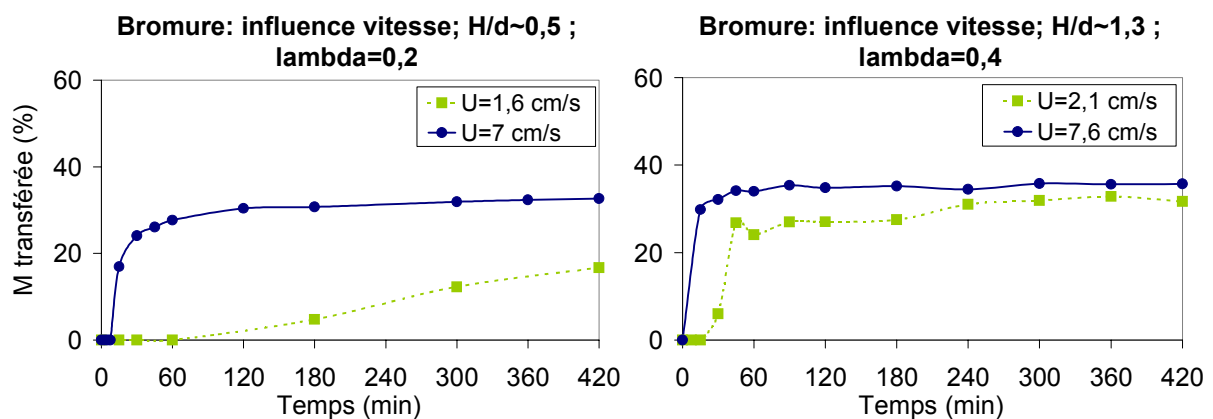
C.VIII.4 Etude de l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface sur le transfert du bromure et des produits phytosanitaires

Nous nous intéressons à présent de plus près au premier des trois paramètres dont on étudie l'influence sur le transfert : la vitesse de l'écoulement de surface. Pour cela nous comparons les expérimentations (voir Tableau C - 9):

- n°1 et 3 (Exp 1: $U = 1,6$ cm/s ; $H/d = 0,6$; formes en dunes ; $\lambda = 20$ cm et Exp 3: $U = 7$ cm/s ; $H/d = 0,5$; formes en dunes ; $\lambda = 20$ cm),
- n°2 et 4 (Exp 2: $U = 2,1$ cm/s ; $H/d = 1,4$; formes en créneau ; $\lambda = 40$ cm et Exp 4: $U = 7,6$ cm/s ; $H/d = 1,3$; formes en créneau ; $\lambda = 40$ cm).

C.VIII.4.1 Influence de la vitesse sur la masse transférée dans le rouleau au cours du temps (grandeur n°2)

La Figure C - 33 indique l'évolution au cours du temps des masses de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférées dans le rouleau pour les 4 expérimentations étudiées. Les graphiques de gauche correspondent à une submergence proche de 0,5 ; des formes en dune et une longueur d'onde de 20 cm (comparaison des expérimentations n°1 et 3). Ceux de droite correspondent à une submergence proche de 1,3 ; des formes en créneau et une longueur d'onde de 40 cm (comparaison des expérimentations n°2 et 4). On rappelle que la masse transférée est donnée en pourcentage de la masse injectée dans le canal en début d'expérimentation.



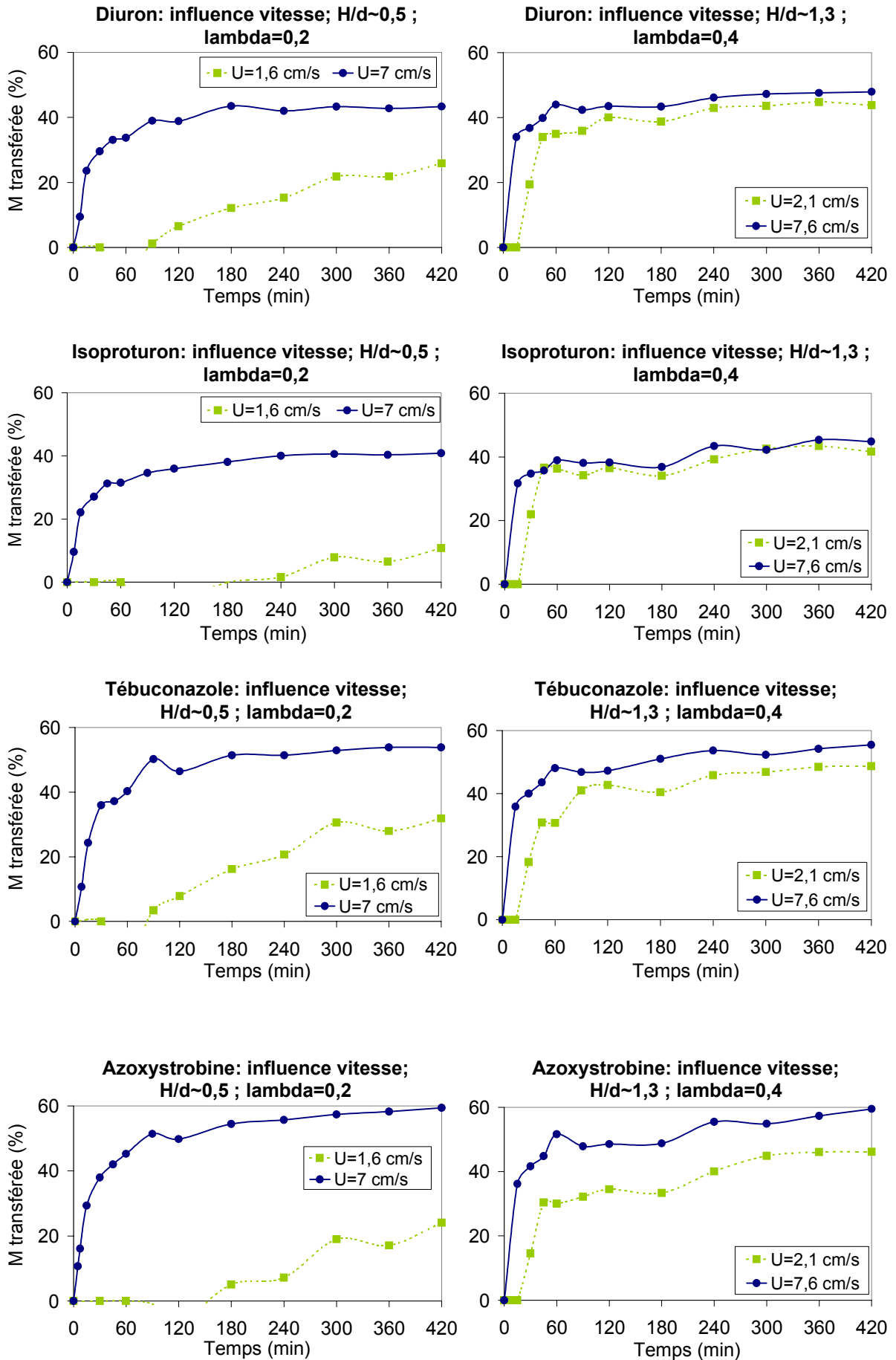


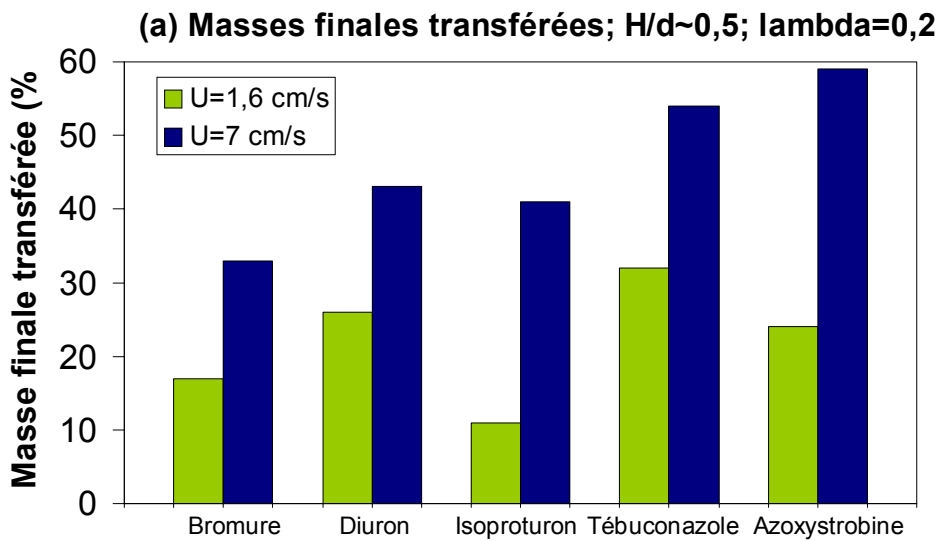
Figure C - 33 : évolution au cours du temps des masses de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférées dans le rouleau pour deux vitesses d'écoulement de surface U . Les graphiques de gauche correspondent à une submergence proche de 0,5 ; des formes en dune et une longueur d'onde de 20 cm (comparaison des expérimentations n°1 et 3). Les graphiques de droite correspondent à une submergence proche de 1,3 ; des formes en créneau et une longueur d'onde de 40 cm (comparaison des expérimentations n°2 et 4).

Pour tous les solutés et dans les deux configurations (submergence de 0,5 avec formes en dunes et submergence de 1,3 avec formes en créneau), une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface semble augmenter la masse transférée dans le rouleau. On remarquera cependant que cette influence est beaucoup moins marquée dans le cas de la submergence de 1,3 avec formes en créneau dans la mesure où même à la vitesse la plus faible on observe déjà une masse transférée conséquente. Par ailleurs, on observe une masse transférée moindre de l'isoproturon et de l'azoxystrobine, comparativement aux autres substances, dans la configuration des formes en dunes avec la longueur d'onde de 20cm à faible vitesse, ce qui exacerbe l'influence de l'augmentation de ce paramètre pour ces deux substances.

Pour essayer de quantifier de manière sommaire l'influence de la vitesse, nous nous sommes intéressés à la masse transférée au bout de 7 heures ainsi qu'à la cinétique du transfert.

❖ Comparaison de la masse transférée au bout de 7 heures (fin de l'expérimentation)

La Figure C - 34a,b indique les masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour deux vitesses d'écoulement de surface U , dans le cas de la submergence proche de 0,5 avec les formes en dunes (Figure C - 34a) et dans celui de la submergence proche de 1,3 avec les formes en créneau (Figure C - 34b).



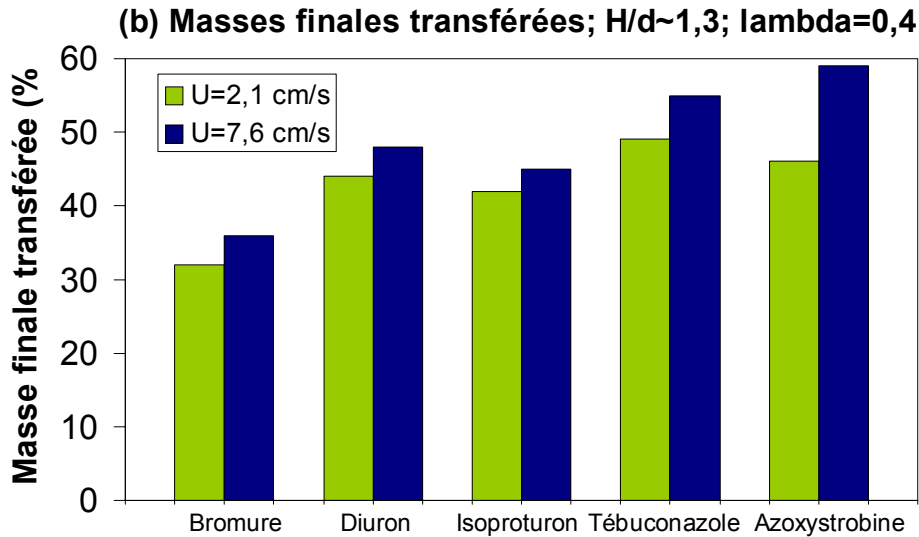


Figure C - 34 : Comparaison des masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour deux vitesses d'écoulement de surface U . (a) $H/d \sim 0,5$; formes en dunes et $\lambda = 0,2$ m. (b) $H/d \sim 1,3$; formes en créneaux et $\lambda = 0,4$ m.

On constate que la masse transférée dans le rouleau au bout de 7 heures est significativement plus importante pour la vitesse la plus élevée lorsque l'on est en présence d'une faible submergence avec des formes en « dunes », avec une nette différenciation des comportements de l'isoproturon et de l'azoxystrobine par rapport aux autres solutés. En revanche, dans le cas d'une submergence plus importante avec des formes en « créneau », l'effet à 7 heures de l'augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface est relativement faible, voire négligeable. Pour chaque soluté nous avons calculé la différence des masses finales transférées pour les deux vitesses, que l'on a moyennée sur l'ensemble des 5 solutés. Ce calcul simple montre que lorsqu'on augmente la vitesse d'environ 5,5 cm/s, on augmente en moyenne la masse finale transférée de 24% dans le cas de la submergence de 0,5 (dunes) et de 6% dans le cas de la submergence de 1,3 (créneaux). Pour une même augmentation de la vitesse U , on augmente ainsi en moyenne 4 fois plus la masse transférée dans le lit au bout de 7 heures d'expérimentations avec de petites dunes ($H/d=0,5$) qu'avec de grands créneaux ($H/d=1,3$). Une possible explication de cette différence pourrait être que dans le cas d'une submergence importante, la lame d'eau au dessus des formes est très petite comparée à la hauteur des formes. Ainsi, même à faible vitesse, une majorité de l'écoulement va se heurter aux formes, favorisant la pénétration. Une augmentation de vitesse aura donc moins d'influence que dans un cas où la lame d'eau au dessus des formes est au moins équivalente à la hauteur des formes et où une partie de l'écoulement passera en priorité au dessus des formes. La fraction qui pénétrera dans le rouleau sera alors en majorité due aux différences de pressions de part et d'autres des formes (Elliott, 1990), cette différence de pressions augmentant avec la vitesse.

❖ Comparaison des cinétiques de transfert

Pour comparer les cinétiques de transfert vers le rouleau, nous avons en première approximation utilisé le modèle hyperbolique déjà utilisé pour décrire les cinétiques d'adsorption dans le chapitre B. On rappelle que dans ce modèle la masse transférée M est donnée (en pourcentage de la masse initiale dans l'écoulement) par :

$$M = \frac{M_{\max} t}{k + t} \quad \text{Equation C - 6}$$

Avec :

- M_{\max} : masse transférée dans le lit au bout des 7 heures d'expérimentation (% de la masse initiale),
- t : temps (h),
- k : constante du modèle (dimension d'un temps (h)).

Dans ce modèle, plus la valeur de k est petite, et plus la cinétique est rapide.

Le paramètre k est obtenu par calage du modèle hyperbolique sur les courbes expérimentales par minimisation des moindres carrés. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau C - 12. Le calage a été réalisé en faisant démarrer le modèle hyperbolique au début du transfert de masse dans le rouleau.

	U=1,6 cm/s H/d~0,5 Formes "dunes" $\lambda = 20$ cm		U=7 cm/s H/d~0,5 Formes "dunes" $\lambda = 20$ cm		U=2,1 cm/s H/d~1,3 Formes "créneau" $\lambda = 40$ cm		U=7,6 cm/s H/d~1,3 Formes "créneau" $\lambda = 40$ cm	
	k	n	k	n	k	n	k	n
	Bromure	76	0,96	8	0,99	14	0,95	9
Diuron	103	0,96	14	0,99	13	0,99	5	0,99
Isoproturon	83	0,89	14	0,99	10	0,97	6	0,97
Tébuconazole	87	0,95	17	0,99	20	0,99	7	0,98
Azoxystrobine	107	0,89	15	0,99	26	0,97	9	0,97

Tableau C - 12 : coefficients k du modèle hyperbolique décrit par l'équation C - 9, pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires. n est le coefficient de corrélation.

Comme le montre le Tableau C - 12, dans le cas de la submergence proche de 0,5 et des formes en dunes, une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface augmente nettement la cinétique (valeurs de k de 5 à 9 fois plus petites pour la vitesse à 7 cm/s que pour la vitesse de 1,6 cm/s).

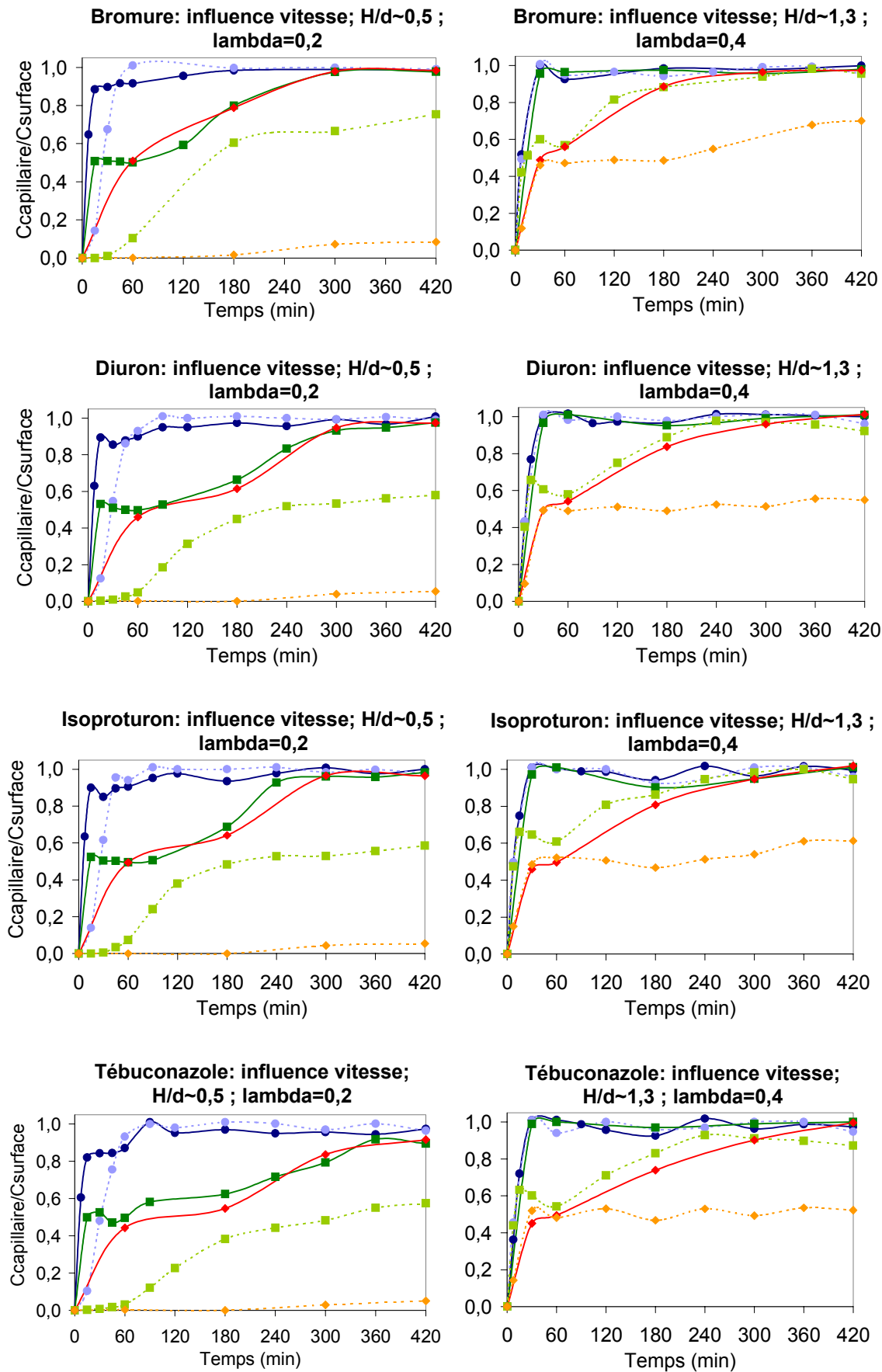
Dans le cas de la submergence proche de 1,3 et des formes en créneaux, la valeur de k est toujours plus petite pour la vitesse de 7,6 cm/s que pour la vitesse de 2,1 cm/s, mais les écarts sont dans cette configuration beaucoup plus faibles (valeurs de 2 à fois 3 plus petites pour U=7,6 cm/s).

Il semble ainsi qu'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface augmentait les cinétiques de transfert de la masse de soluté dans le rouleau. Cependant, cette augmentation est bien plus importante dans le cas d'une faible submergence avec formes en dunes que dans le cas d'une submergence supérieure à 1 dans le cas des formes en créneau. On pourrait faire la même hypothèse que celle présentée pour la masse finale transférée pour expliquer ces observations.

Par ailleurs, on constate qu'il n'est pas aisé de classer les substances selon leurs cinétiques respectives de transfert dans le rouleau dans la mesure où il ne semble pas se dégager de tendance générale sur les 4 expérimentations présentées. Il semblerait toutefois que sur les expérimentations à faible submergence (formes en dune) le bromure soit transféré plus vite que les substances phytosanitaires. Ce n'est plus le cas pour les expérimentations avec la submergence élevée (formes en créneaux) où les cinétiques paraissent très proches quelque soit le soluté (si ce n'est pour le tébuconazole et l'azoxystrobine qui montrent une cinétique un peu plus lente, dans le cas de la plus faible vitesse d'écoulement de surface).

C.VIII.4.2 Influence de la vitesse sur la pénétration au cours du temps des solutés dans le rouleau (grandeur n°3)

Nous nous sommes ensuite intéressés à la manière dont la vitesse de l'écoulement de surface allait jouer sur la profondeur et la cinétique de pénétration des solutés sur l'ensemble de l'épaisseur du rouleau. La Figure C - 36 montre la pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires mesurée aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm. Les graphiques de gauche portent sur les cas avec submergence proche de 0,5 et formes en dunes. Ceux de droite présentent les résultats pour la submergence de 1,3 avec formes en créneaux.



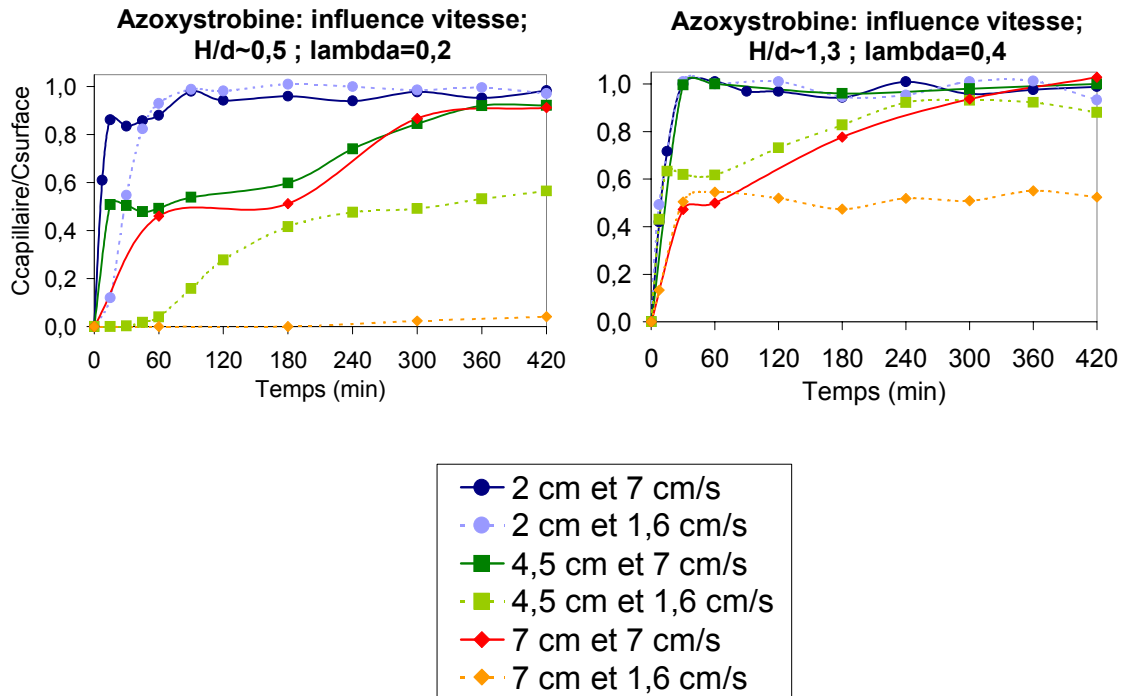


Figure C - 35 : Pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires mesurée aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm. Les données sont tracées en terme de $C_{capillaire}/C_{surface}$. $C_{capillaire}$ est la concentration au temps t en soluté mesurée à la profondeur 2 ; 4,5 ou 7 cm. $C_{surface}$ est la concentration en soluté dans l'écoulement de surface au même instant. Les graphiques de gauche donnent les résultats pour la submergence de 0,5 avec les formes en dunes et ceux de droites les résultats pour la submergence de 1,3 avec formes en créneau. Les graphes sont obtenus par moyenne des données sur les deux sections du rouleau équipées en capillaires. Pour une meilleure lisibilité les couleurs foncées en trait plein correspondent à la vitesse d'écoulement de surface la plus importante.

Si l'on considère les expérimentations une à une, on peut voir que :

- Pour les expérimentations à submergence de 0,5 avec formes en dunes, lorsque l'on est à la vitesse de 1,6 cm/s (graphiques de gauche, couleurs claires), les courbes de pénétration aux profondeurs 2 ; 4,5 et 7 cm sont bien distinctes, signe d'une pénétration progressive des solutés a priori sans biais induit par le système de capillaires. Pour l'expérimentation équivalente mais avec une vitesse de 7 cm/s (graphiques de gauche, couleurs foncées), on remarque que les courbes augmentent plus vite aux profondeurs 4,5 et 7 cm mais que les résultats à ces profondeurs sont rapidement relativement proches. Comme évoqué en partie C.VIII.1.1 (commentaire de la figure C-27), ce résultat fait soupçonner soit un biais induit par l'aspiration générée par les capillaires à 7 cm, soit l'existence d'une voie préférentielle dans le rouleau. Si on limite donc la comparaison des courbes à 2 et 4,5 cm on observe bien toutefois qu'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface se traduit par une augmentation de la vitesse de pénétration.

- Pour les expérimentations à submersion de 1,3 avec formes en créneau, lorsque l'on est à la vitesse de 2 cm/s (graphiques de droite, couleurs claires), les courbes de pénétration aux profondeurs 2 ; 4,5 et 7 cm sont bien distinctes en début d'expérimentation puis évoluent vers un palier, signe d'une pénétration progressive des solutés dans le rouleau. Ces résultats sont cohérents et ne montrent a priori pas d'effet de l'aspiration des capillaires sur les résultats. Pour l'expérimentation équivalente mais avec une vitesse de 7,6 cm/s (graphiques de gauche, couleurs foncées), on observe que au moins à partir de 30 minutes (pas de données disponibles pour les premières 30 minutes pour la profondeur de 4,5 cm), les rapports pour les profondeurs à 2 et 4,5 cm sont similaires et proches de 1, tandis que le rapport des concentrations à la profondeur de 7 cm est rapidement proche de 0,5 puis augmente progressivement pour égaler 1 seulement au bout de 300 minutes, indiquant a priori une pénétration des solutés sur toute l'épaisseur du rouleau. Cette similitude des rapports aux profondeurs de 2 et 4,5 cm est cohérente avec une pénétration plus rapide de par la vitesse de l'écoulement de surface plus importante. L'effet est atténué mais également observable pour la profondeur de 7 cm.

Nous avons considéré que dans l'ensemble les biais pouvant être créés par l'aspiration dans les capillaires n'empêchaient pas l'interprétation des données pour dégager de grandes tendances.

- ❖ Influence de la vitesse sur la pénétration à 7h pour les expérimentations à submersion de 0,5 avec formes en dunes (Figure C - 35 - graphiques de gauche):

L'influence de la vitesse sur le profil de pénétration est encore visible au bout de 7 heures, temps au bout duquel la pénétration est bien plus importante pour la vitesse de 7 cm/s pour le bromure et les substances phytosanitaires. Pour ne pas sur-charger le rapport on a choisi de ne représenter que le cas de l'azoxystrobine Figure C - 36

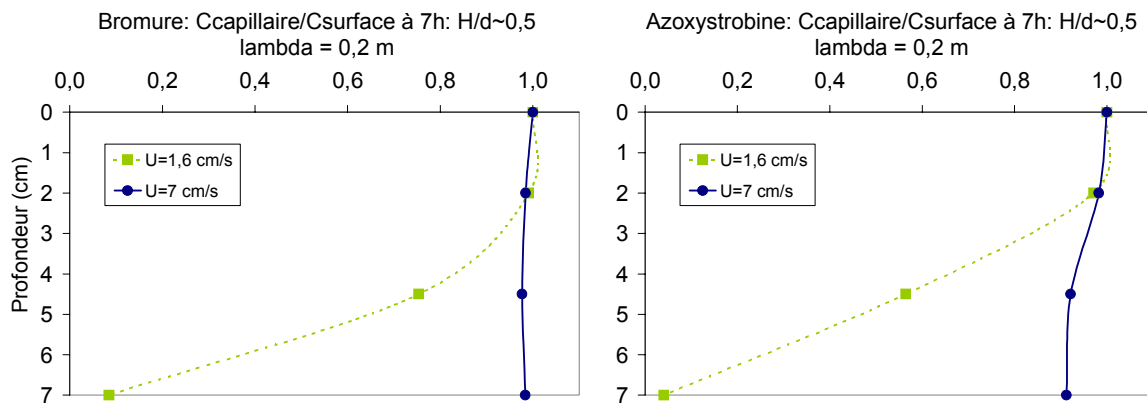


Figure C - 36 : Pénétration au bout de 7 heures du bromure et de l'azoxystrobine dans le rouleau pour deux vitesses d'écoulement de surface U. Cas d'une submersion de 0,5 avec formes en dunes et une longueur

d'onde de 20 cm. Les points des courbes sont reliés dans un soucis de lisibilité mais il ne reflètent pas forcément le profil de concentration réel.

On remarque sur cette figure que les quantités de bromure sont légèrement plus importantes en profondeur que celles d'azoxystrobine. On constate également un très léger décalage entre les phytosanitaires en cohérence avec leur Koc, mais le plus souvent dans les incertitudes analytiques.

❖ Influence de la vitesse sur la pénétration à 7h pour les expérimentations à submergence de 1,3 avec formes en créneaux (Figure C - 35 - graphiques de droite):

Comme pour le cas des formes en « dunes », l'influence de la vitesse est encore visible au bout de 7 heures, temps au bout duquel la pénétration est plus importante pour la vitesse de 7,6 cm/s, comme indiqué Figure C - 37.

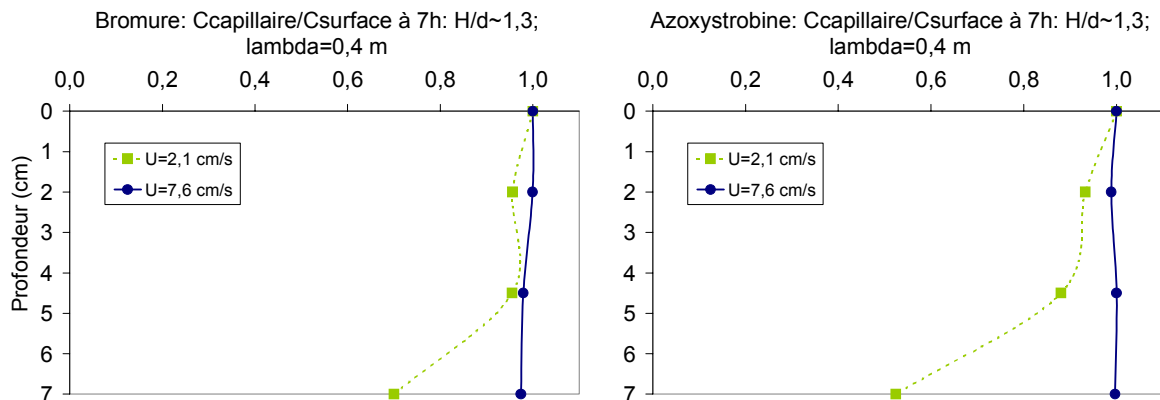


Figure C - 37 : Pénétration au bout de 7 heures du bromure et de l'azoxystrobine dans le rouleau pour deux vitesses d'écoulement de surface U. Submergence de 1,3 avec formes en créneau et longueur d'onde de 40 cm. Les données sont obtenues par moyenne des données sur les deux sections du rouleau équipées en capillaires.

On observe à nouveau pour la vitesse de 2,1 cm/s une différence des rapports de concentration entre le bromure et les substances phytosanitaires illustrée ici dans le cas de l'azoxystrobine. Là encore cette différence est probablement due aux phénomènes d'adsorption auxquels sont soumis les produits phytosanitaires lors de leur mouvement dans le rouleau. Par ailleurs il n'y a pas de différence de concentration avec la profondeur à 7 h pour la vitesse de 7,6 cm/s : dans ce cas, il est probable que l'atteinte de la paroi du fond du canal par tous les solutés masque les éventuels retards des produits phytosanitaires par rapport au bromure.

Si l'on compare les Figure C - 36 et Figure C - 37, on confirme, en cohérence avec les conclusions sur les masses transférées, que l'influence d'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface semble être plus importante dans le cas de la submergence de 0,5 avec les formes en dunes.

C.VIII.4.3 Influence de la vitesse sur la masse adsorbée sur tout le canal en fin d'expérimentation (grandeur n°4)

Après avoir étudié la quantité de soluté transférée dans le rouleau et l'évolution de la pénétration au cours du temps, on évalue ici la capacité des solutés à s'adsorber sur les fibres du rouleau pendant leur « temps de séjour » dans celui-ci. La Figure C - 38 indique les masses adsorbées pour chaque produit phytosanitaire en fin d'expérimentation. Les masses sont données en pourcentage de la masse introduite dans le canal en début d'expérimentation.

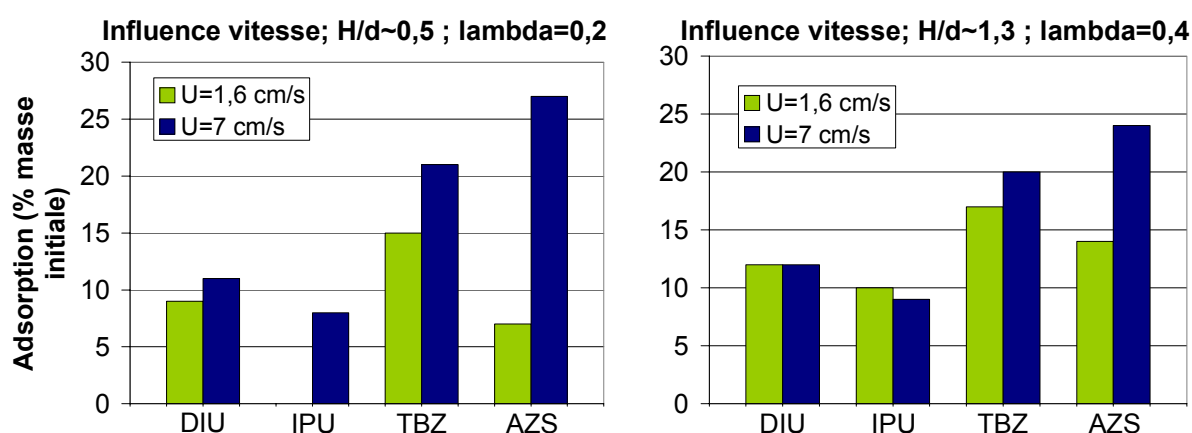


Figure C - 38 : Masses adsorbées pour chaque produit phytosanitaire en fin d'expérimentation pour les deux vitesses d'écoulement U. Figure de gauche : submergence de 0,5 avec formes en dunes. Figure de droite : submergence de 1,3 avec formes en créneaux. Dans un souci de lisibilité les noms des produits phytosanitaires ont été mis en abréviation : DIU pour diuron, IPU pour isoproturon, TBZ pour tébuconazole et AZS pour azoxystrobine. Sur la figure de gauche, la masse finale adsorbée pour l'isoproturon avec U=1,6 cm/s est nulle.

Tout d'abord on observe que les taux d'adsorption sont dans l'ensemble cohérents avec les valeurs de Koc (à l'exception de l'azoxystrobine pour les formes en dunes et la vitesse de 7 cm/s). On observe ensuite des comportements très différents suivant les produits phytosanitaires considérés. Par exemple, dans le cas du diuron, une augmentation de la vitesse ne semble pas avoir une influence importante sur la masse finale adsorbée, que l'on soit avec des formes en dunes (Figure de gauche) ou bien avec des formes en créneaux (Figure de droite). A l'inverse, pour l'isoproturon, la vitesse semble jouer un rôle important sur l'adsorption finale dans le cas des formes en dunes. Par contre, comme pour le diuron, une augmentation de la vitesse n'entraîne pas une augmentation de l'adsorption finale de l'isoproturon dans le cas des formes en créneaux. Enfin, pour le tébuconazole et l'azoxystrobine, une augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de l'adsorption finale dans les deux configurations (formes en dunes ou en créneaux). Cependant cette influence est plus faible dans le

cas des formes en créneaux pour ces deux produits phytosanitaires. Pour le tébuconazole lorsque l'on augmente la vitesse on passe d'une adsorption de 15 à 21% pour les formes en dunes et de 17 à 20% (écart non significatif au vu des incertitudes) pour les formes en créneaux. Dans le cas de l'azoxystrobine on passe de 7 à 27% dans le cas des formes en dunes et de 14 à 24% pour les formes en créneau. Bien qu'ayant le même comportement général, le tébuconazole et l'azoxystrobine ne réagissent ainsi pas quantitativement de la même manière à l'augmentation de la vitesse.

Ces résultats montrent que la vitesse de l'écoulement de surface et la valeur du coefficient d'adsorption, bien que jouant un rôle important, ne suffisent pas à totalement expliquer les différences d'adsorption observées entre les 4 produits phytosanitaires. D'autres paramètres, probablement liés aux propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires, doivent également jouer un rôle.

C.VIII.4.4 Conclusions sur l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface

L'influence d'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface sur les grandeurs étudiées est récapitulée de manière simplifiée dans le Tableau C - 13.

	Influence de l'augmentation sur la masse transférée dans le rouleau		Influence de l'augmentation sur la pénétration sur toute la profondeur du rouleau	Influence de l'augmentation sur la masse finale adsorbée
	Valeur finale à 7 h	Cinétiques		
Submergence de 0,5 Formes en dunes Lambda = 0,2 m Augmentation de U de 1,6 à 7cm/s	++	++	++	~ 0 (DIU) + (IPU, TBZ) ++ (AZS)
Submergence de 1,3 Formes en créneaux Lambda = 0,4 m Augmentation de U de 1,6 à 7cm/s	+	+	+	~ 0 (DIU, IPU) + (TBZ) ++ (AZS)

Tableau C - 13 : Tableau récapitulatif de l'influence d'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface. Pour chaque paramètre, « ~0 » indique une stagnation (voir une légère diminution) ; « + » une augmentation et « ++ » une augmentation plus importante d'une expérimentation comparée à l'autre ou d'un soluté comparé à l'autre. DIU : diuron, IPU : isoproturon, TBZ : tébuconazole et AZS : azoxystrobine

C.VIII.5 Etude de l'influence de la submergence sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires

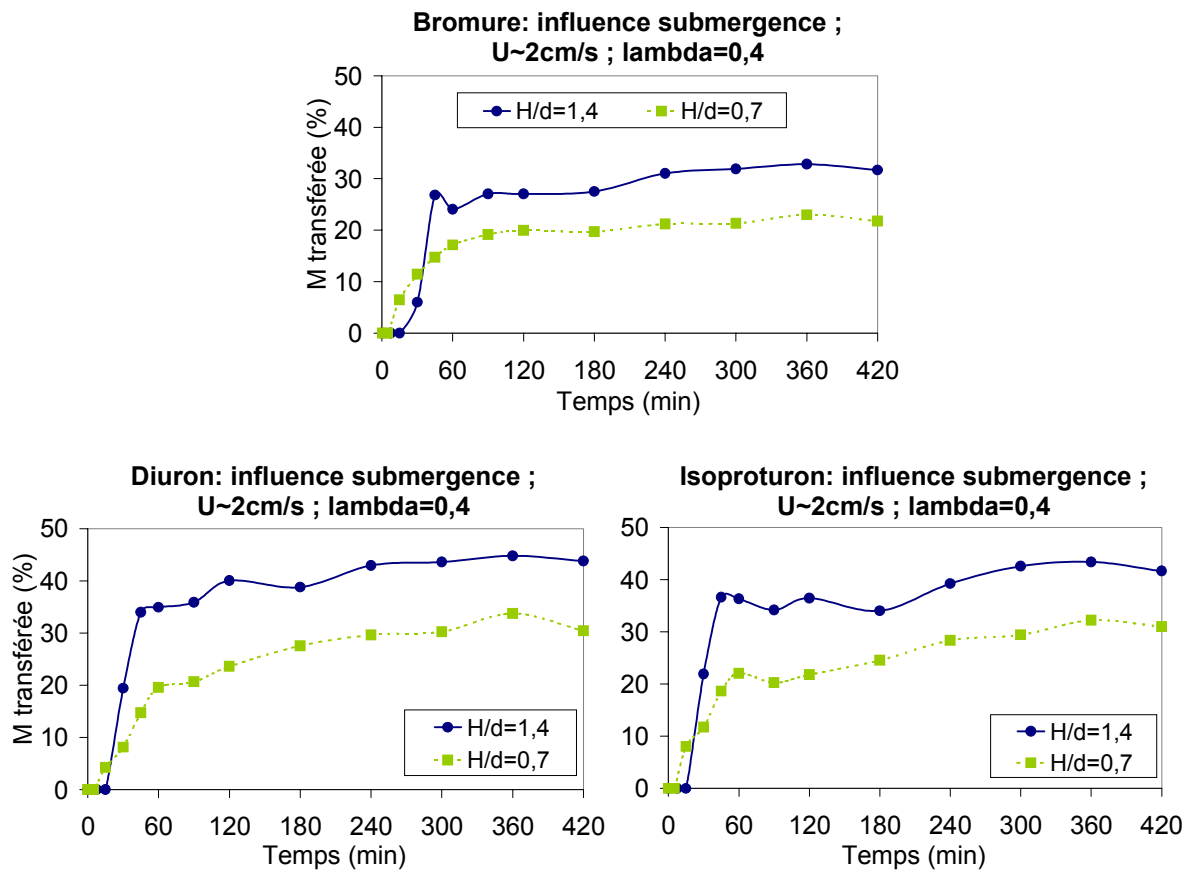
Nous nous intéressons à présent au second des trois paramètres dont on étudie l'influence : la submergence.

Pour cela, nous comparons les expérimentations n°2 et 5 (voir Tableau C - 9):

- Expérimentation n°2: $H/d = 1,4$; $U = 2,1$ cm/s ; formes en créneaux et $\lambda = 40$ cm.
- Expérimentation n°5: $H/d = 0,7$; $U = 1,5$ cm/s ; formes en créneaux et $\lambda = 40$ cm.

C.VIII.5.1 Influence de la submergence sur la masse transférée dans le rouleau au cours du temps (grandeur n°2)

La Figure C - 39 montre l'évolution au cours du temps de la masse de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférée dans le rouleau pour les deux valeurs de submergence testées. La vitesse de l'écoulement de surface est proche de 2 cm/s, les formes sont en créneaux et la longueur d'onde est de 40 cm.



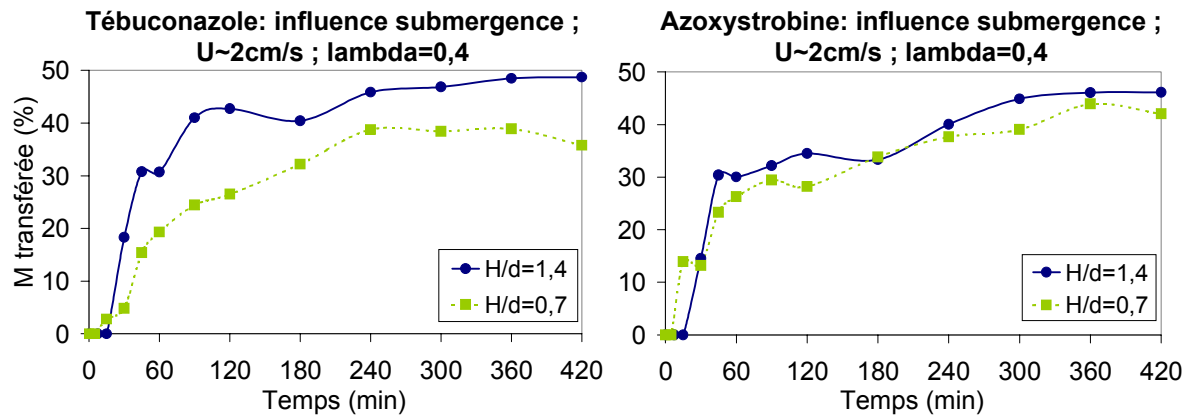


Figure C - 39 : Evolution au cours du temps de la masse de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférée dans le rouleau pour les deux valeurs de submergence testées (vitesse de l'écoulement de surface proche de 2 cm/s, formes en créneaux et longueur d'onde de 40 cm).

Pour tous les solutés on observe que la masse transférée la plus importante est obtenue pour la submergence la plus grande. Ce résultat semble logique. Comme on l'a déjà évoqué dans la partie précédente, plus la submergence est grande plus les formes vont faire obstacle à l'écoulement et ainsi favoriser le transfert. On remarque cependant que l'augmentation de masse engendrée par l'augmentation de la submergence semble être moins marquée (voir négligeable) pour l'azoxystrobine. A nouveau il serait intéressant de mener des études sur les propriétés chimiques des molécules pour essayer d'expliquer les différences observées pour ce produit.

Pour l'expérimentation considérée, une augmentation de la submergence favorise donc, en général, le transfert des solutés. Pour mieux cerner cette influence, nous nous sommes intéressés à la masse transférée au bout de 7 heures ainsi qu'à la cinétique de transfert.

❖ Comparaison de la masse transférée au bout de 7 heures

La Figure C - 40 indique les masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour les deux submersions H/d testées.

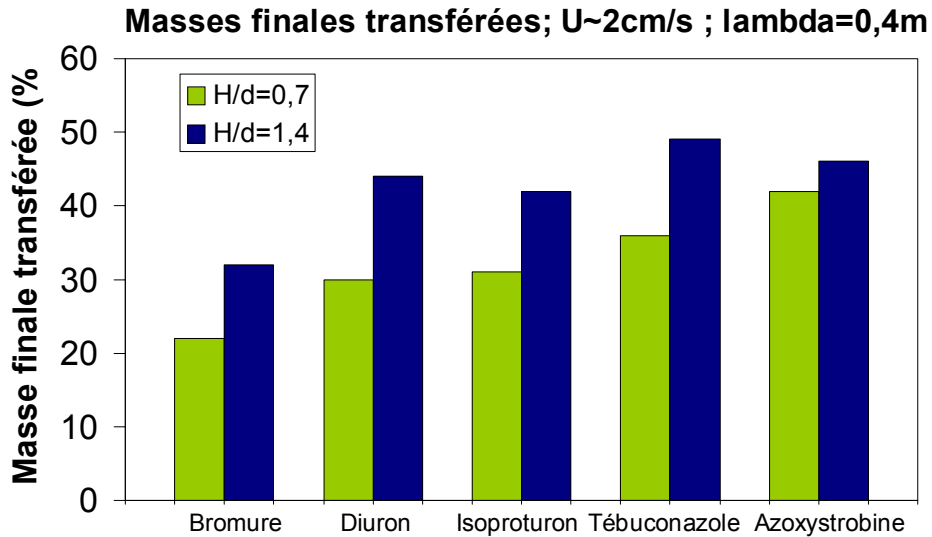


Figure C - 40 : Comparaison des masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour deux submersions H/d différentes. Expérimentations avec une vitesse d'écoulement de surface de 2 cm/s environ, des formes en créneaux et une longueur d'onde de 40 cm .

Pour le bromure, le diuron, l'isoproturon et le tébuconazole, la masse finale transférée augmente entre 10 et 14% lorsqu'on passe d'une submergence de 0,7 à une submergence de 1,4. Pour l'azoxystrobine on a seulement une augmentation non significative de 4%, soit environ deux fois moins.

❖ Comparaison des cinétiques de transfert

Pour comparer les cinétiques entre elles, nous avons comme lors de l'étude de l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface utilisé le modèle hyperbolique décrit par l'équation C - 9. Les valeurs obtenues pour k après calage sont données dans le Tableau C - 14.

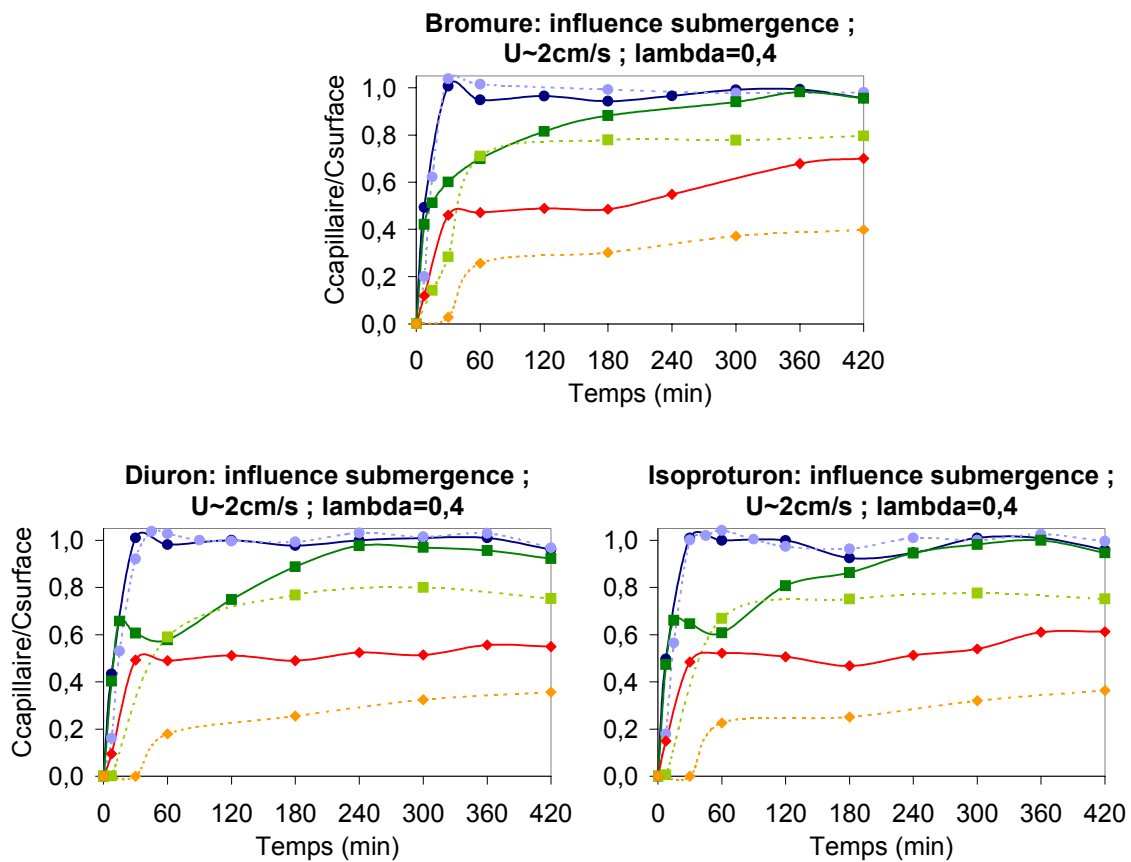
	H/d=1,4		H/d=0,7	
	k	n	k	n
Bromure	14	0,95	24	0,99
Diuron	13	0,99	34	0,98
Isoproturon	10	0,97	30	0,98
Tébuconazole	20	0,99	40	0,97
Azoxystrobine	26	0,97	33	0,97

Tableau C - 14 : coefficients k du modèle hyperbolique décrit par l'équation C - 9, pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires. $U \sim 2 \text{ cm/s}$, $\lambda = 40 \text{ cm}$ et formes en créneaux. n est le coefficient de corrélation.

On observe pour tous les solutés que les coefficients k sont plus petits pour la submergence de 1,4. La comparaison des deux expérimentations semble donc indiquer qu'une submergence plus importante favorise les cinétiques de transfert des solutés de l'écoulement de surface vers le rouleau. Dans l'ensemble, k est environ 2 fois plus petit pour la submergence de 1,4 que pour la submergence de 0,7.

C.VIII.5.2 Influence de la submergence sur la pénétration des solutés au cours du temps

La Figure C - 41 montre la pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm pour les deux valeurs de submergence testées.



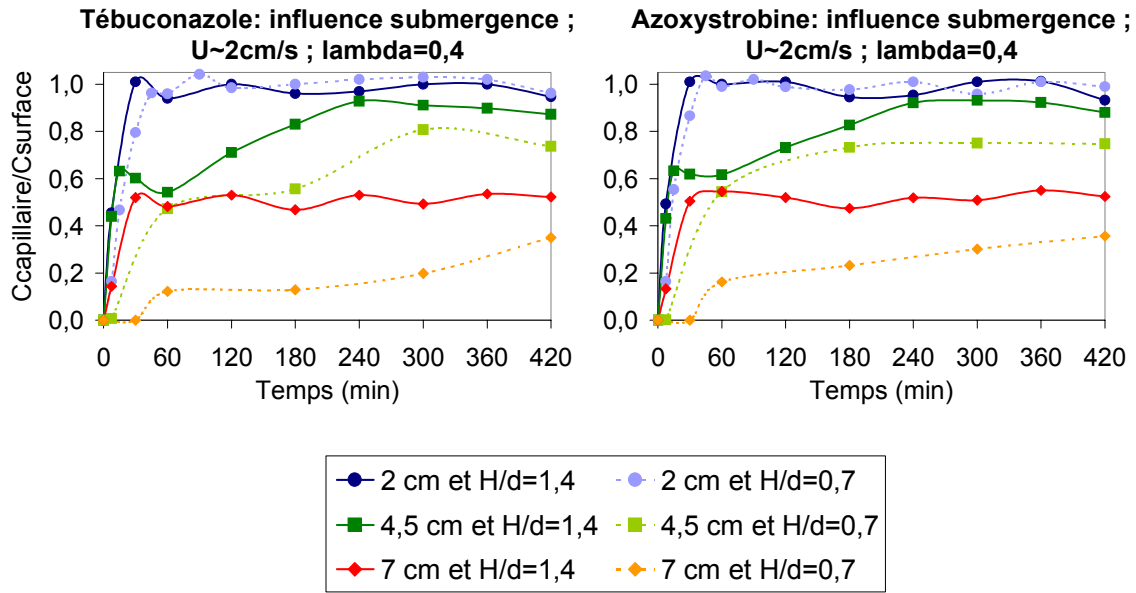


Figure C - 41 : Pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm pour les deux submersions testées. Les données sont tracées en terme de $C_{capillaire}/C_{surface}$. $C_{capillaire}$ est la concentration au temps t mesurée à la profondeur 2 ; 4,5 ou 7 cm. $C_{surface}$ est la concentration dans l'écoulement de surface au même instant. Les données sont obtenues par moyenne des données sur les deux sections du rouleau équipées en capillaires. Pour une meilleure lisibilité les couleurs sombres correspondent à la submergence la plus importante.

L'influence de la submergence sur la pénétration des solutés est bien visible aux profondeurs de 4,5 et 7 cm, où dès le début des expérimentations on observe une pénétration plus importante pour l'expérimentation avec la plus grande submergence (1,4). Ces observations sont en accord avec ce qui a été observé pour la masse transférée de l'écoulement de surface vers le lit (Figure C - 39) pour les 5 solutés.

❖ Influence sur la pénétration à 7h

L'influence de la submergence sur la pénétration est encore visible au bout de 7 heures, temps au bout duquel la pénétration est plus importante pour la submergence de 1,4 que pour celle de 0,7 (Figure C - 42).

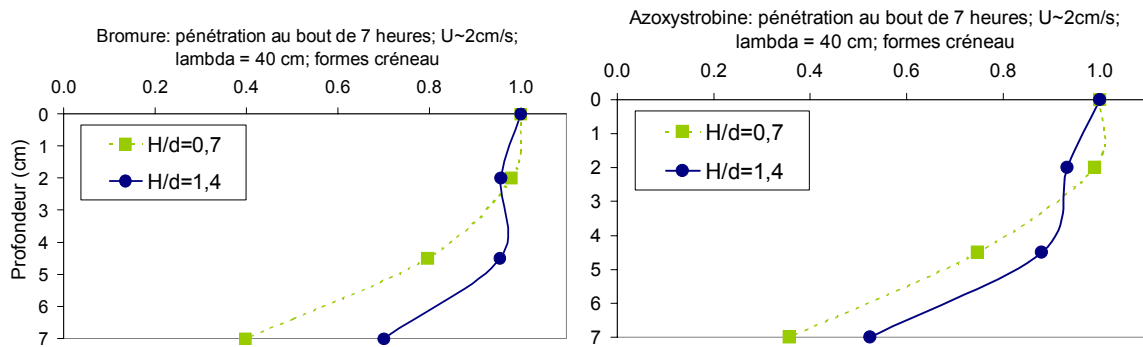


Figure C - 42 : Pénétration au bout de 7 heures du bromure et de l'azoxystrobine dans le rouleau pour les deux submersions testées.

A nouveau on remarque que les concentrations en bromure sont plus importantes en profondeur que celles en azoxystrobine (c'est également le cas pour les autres produits phytosanitaires). Comme déjà évoquée précédemment, cette différence est probablement due aux phénomènes d'adsorption auxquels sont soumis les produits phytosanitaires lors de leur mouvement dans le rouleau, et qui entraînent un retard de leur transfert par rapport au bromure.

C.VIII.5.3 Influence de la submersion sur la masse totale adsorbée en fin d'expérimentation

La Figure C - 43 présente pour les deux submersions testées les masses adsorbées pour chaque produit phytosanitaire en fin d'expérimentation. Ces masses sont données en pourcentage de la masse introduite dans le canal en début d'expérimentation.

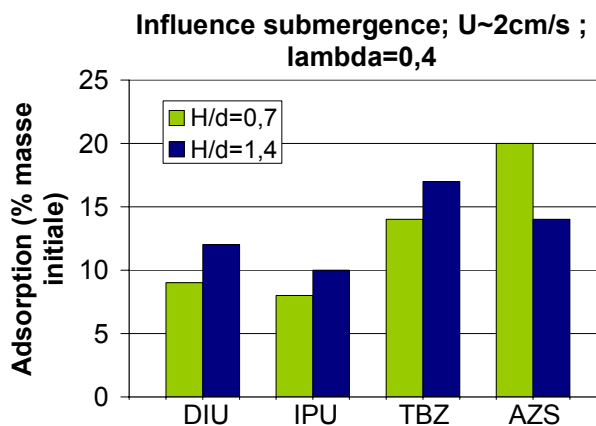


Figure C - 43 : Masses totale adsorbées à la fin des expérimentations pour les deux submersions testées.

On observe pour le diuron, l'isoproturon et le tébuconazole, que la masse adsorbée en fin d'expérimentation augmente légèrement en même temps que la submersion, même si l'on est dans la fourchette d'incertitude. A

l'inverse, la masse adsorbée diminue pour l'azoxystrobine lorsqu'on augmente la submergence. Nous n'avons pas trouvé d'explication logique à cela. Le résultat pour l'azoxystrobine doit être lié à un paramètre physique ou chimique qu'il reste à déterminer.

C.VIII.5.4 Conclusions sur l'influence de submergence

L'influence d'une augmentation de submergence sur les grandeurs étudiées est récapitulée de manière simplifiée dans le Tableau C - 15.

	Influence de l'augmentation sur la masse transférée dans le rouleau		Influence de l'augmentation sur la pénétration sur toute la profondeur du rouleau	Influence de l'augmentation sur la masse finale adsorbée
	Valeur finale à 7 h	Cinétiques		
Vitesse d'environ 2 cm/s Formes en créneaux Lambda = 0,4 m Augmentation de H/d de 0,7 à 1,4	++ (BR, DIU, IPU, TBZ) + (AZS)	+	+	~ 0 (DIU) + (IPU, TBZ) - - (AZS)

Tableau C - 15 : Tableau récapitulatif de l'influence d'une augmentation de la submergence. Pour chaque paramètre, « ~0 » indique une stagnation ; « + » une augmentation ; « ++ » une augmentation plus importante pour un soluté comparé aux autres et « - - » une diminution importante. BR : bromure, DIU : diuron, IPU : isoproturon, TBZ : tébuconazole et AZS : azoxystrobine.

Les influences positives ou négatives plus ou moins marquées de chaque paramètre représentées par des signes + ou -, simples ou doublés selon leur intensité, sont des estimations sur la base de variations relatives pour chaque paramètre. Elles ne sont donc pas comparables d'un tableau récapitulatif à l'autre (Tableau C - 13 ; Tableau C - 15 et Tableau C - 17).

C.VIII.6 Etude de l'influence de la forme du lit (regroupant l'influence de l'espacement des formes et de leur géométrie) sur le transfert des bromures et des produits phytosanitaires

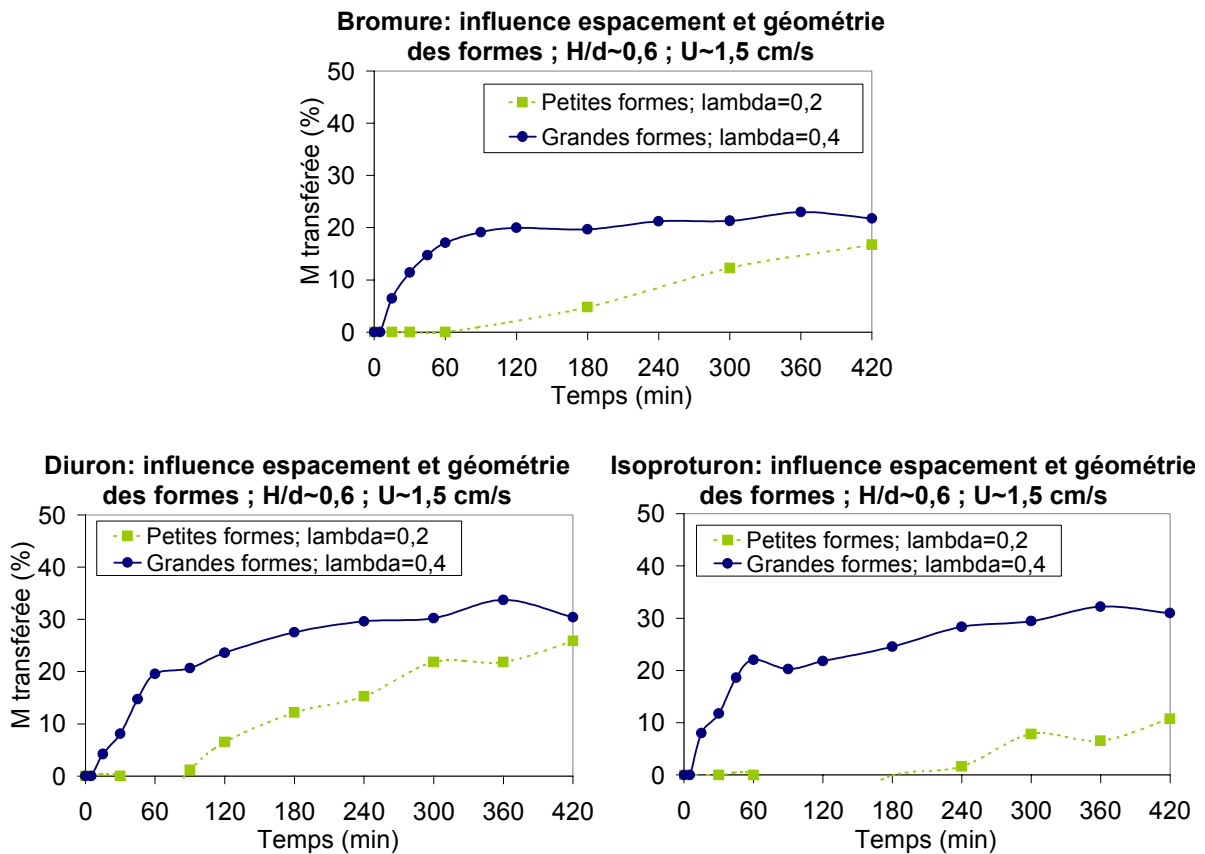
Pour étudier l'influence de la forme du lit nous comparons les expérimentations n°1 et 5 (voir Tableau C - 9) :

- Expérimentation n°1: $H/d = 0,6$; $U = 1,6$ cm/s ; $\lambda = 0,2$ m et formes en dunes.
- Expérimentation n°5: $H/d = 0,7$; $U = 1,5$ cm/s ; $\lambda = 0,4$ m et formes en créneau.

L'espacement des formes est égal à la moitié de la longueur d'onde λ .

C.VIII.6.1 Influence de la forme du lit sur la masse transférée dans le rouleau au cours du temps (grandeur n°2)

La Figure C - 44 présente l'évolution au cours du temps de la masse de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférée dans le rouleau pour les deux géométries et les deux longueurs d'onde testées. La vitesse de l'écoulement de surface est proche de 1,5 cm/s et la submergence est proche de 0,6.



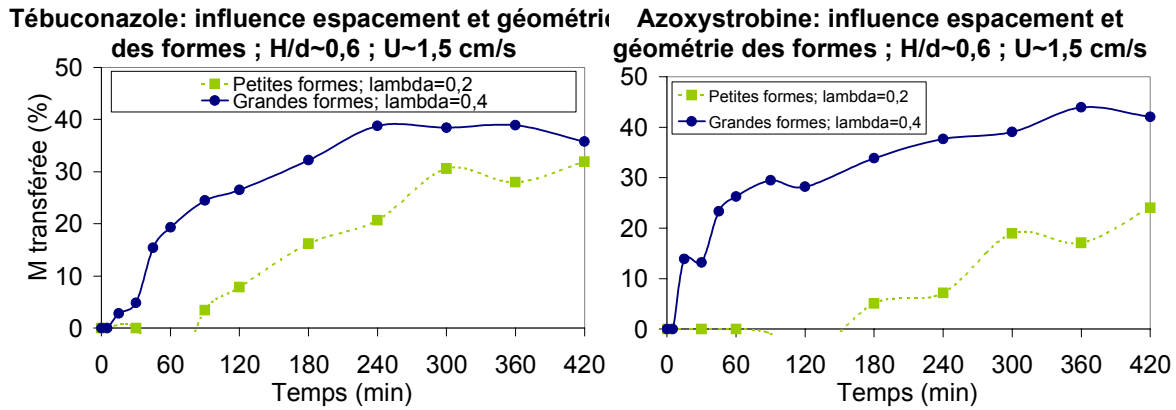


Figure C - 44 : Evolution au cours du temps de la masse de bromure et des 4 produits phytosanitaires transférée dans le rouleau pour les deux géométries et les deux longueurs d'ondes testées (vitesse de l'écoulement de surface proche de 1,5 cm/s et submergence proche de 0,6).

Pour tous les solutés la masse transférée la plus importante est obtenue avec les formes en créneau et l'espacement de 40 cm. Comme déjà évoqué précédemment (partie C.VIII.4.1), au cours de l'expérimentation avec des petites formes en dunes, l'isoproturon et l'azoxystrobine sont moins transférés au sein du substrat que les autres solutés.

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats il est important de rappeler que nos expérimentations permettent seulement de tester l'influence conjointe de la géométrie et de l'espacement des formes. L'augmentation de la masse transférée lorsque ces deux paramètres augmentent n'implique pas automatiquement que chacun des deux paramètres favorise le transfert de masse. Les travaux d'Elliott (1990) semblent indiquer qu'une augmentation de l'espacement des formes diminue au contraire la masse transférée dans le lit par advection. Dans nos expérimentations, on peut donc penser qu'une géométrie en créneau favorise le transfert de masse, alors qu'une augmentation de l'espacement des formes le réduit. Dans nos conditions expérimentales l'influence du changement de géométrie paraît donc plus important que celui de l'espacement des formes. Cela reste une hypothèse qu'il faudrait vérifier par des expérimentations pour lesquelles ces deux paramètres ne varieraient pas simultanément. On rappelle que cela n'a pas été fait dans ce projet de thèse du fait de la structure des rouleaux de chanvre qui permettait difficilement de façonner des formes régulières autres que des formes en créneaux.

❖ Comparaison de la masse transférée au bout de 7 heures

La Figure C - 45 donne les masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour les deux géométries et les deux longueurs d'onde testées.

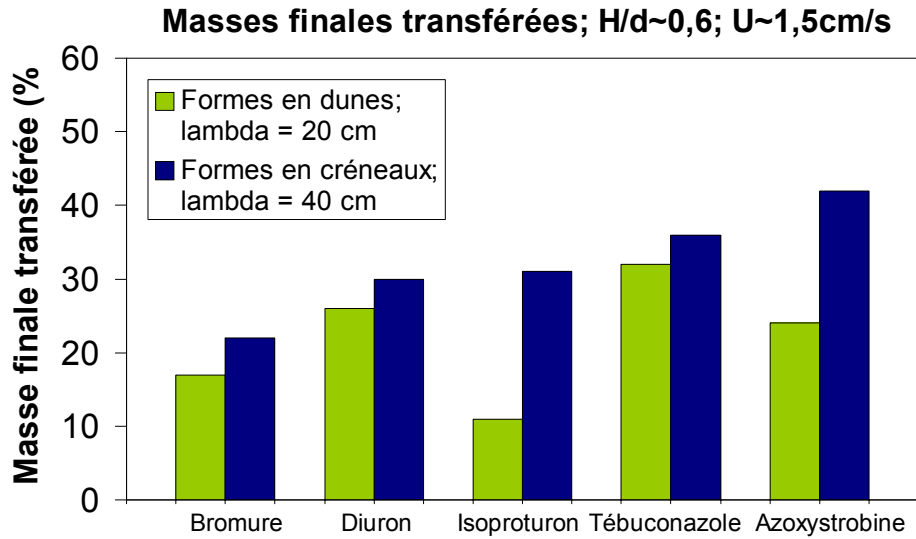


Figure C - 45 : Comparaison des masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour les deux géométries et les deux longueurs d'onde testées.

De façon cohérente avec les observations précédentes, on observe une augmentation de la masse finale transférée avec ici encore une nette différenciation des comportements de l'isoproturon et de l'azoxystrobine par rapport aux autres solutés.

❖ Comparaison des cinétiques de transfert

Comme précédemment, nous utilisons le modèle hyperbolique (équation C – 9) pour comparer les cinétiques. Les valeurs obtenues pour k après calage sont données dans le Tableau C - 16.

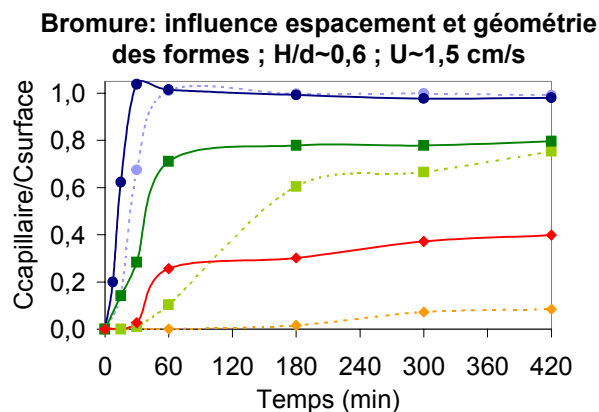
	Formes en dunes Lambda = 20 cm		Formes en créneaux Lambda = 40 cm	
	k	n	k	n
Bromure	76	0,96	24	0,99
Diuron	103	0,96	34	0,98
Isoproturon	83	0,89	30	0,98
Tébuconazole	87	0,95	40	0,97
Azoxystrobine	107	0,89	33	0,97

Tableau C - 16 : coefficients k du modèle hyperbolique pour les cinétiques de transfert du bromure et des 4 produits phytosanitaires. $H/d \sim 0,6$ et $U \sim 1,5$ cm/s. n est le coefficient de corrélation.

Pour tous les solutés les coefficients k sont plus petits pour les formes en créneaux et la longueur d'onde de 40 cm. La comparaison des deux expérimentations semble donc indiquer que la variation simultanée de la géométrie des formes et de la longueur d'onde (augmentation) favorise les cinétiques de transfert des solutés de l'écoulement de surface vers le rouleau, avec des coefficients k est entre 2 et 3 fois plus petits dans le cas des formes en créneaux.

C.VIII.6.2 Influence sur la pénétration

La Figure C - 46 présente la pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm pour les deux géométries et les deux espacements testés.



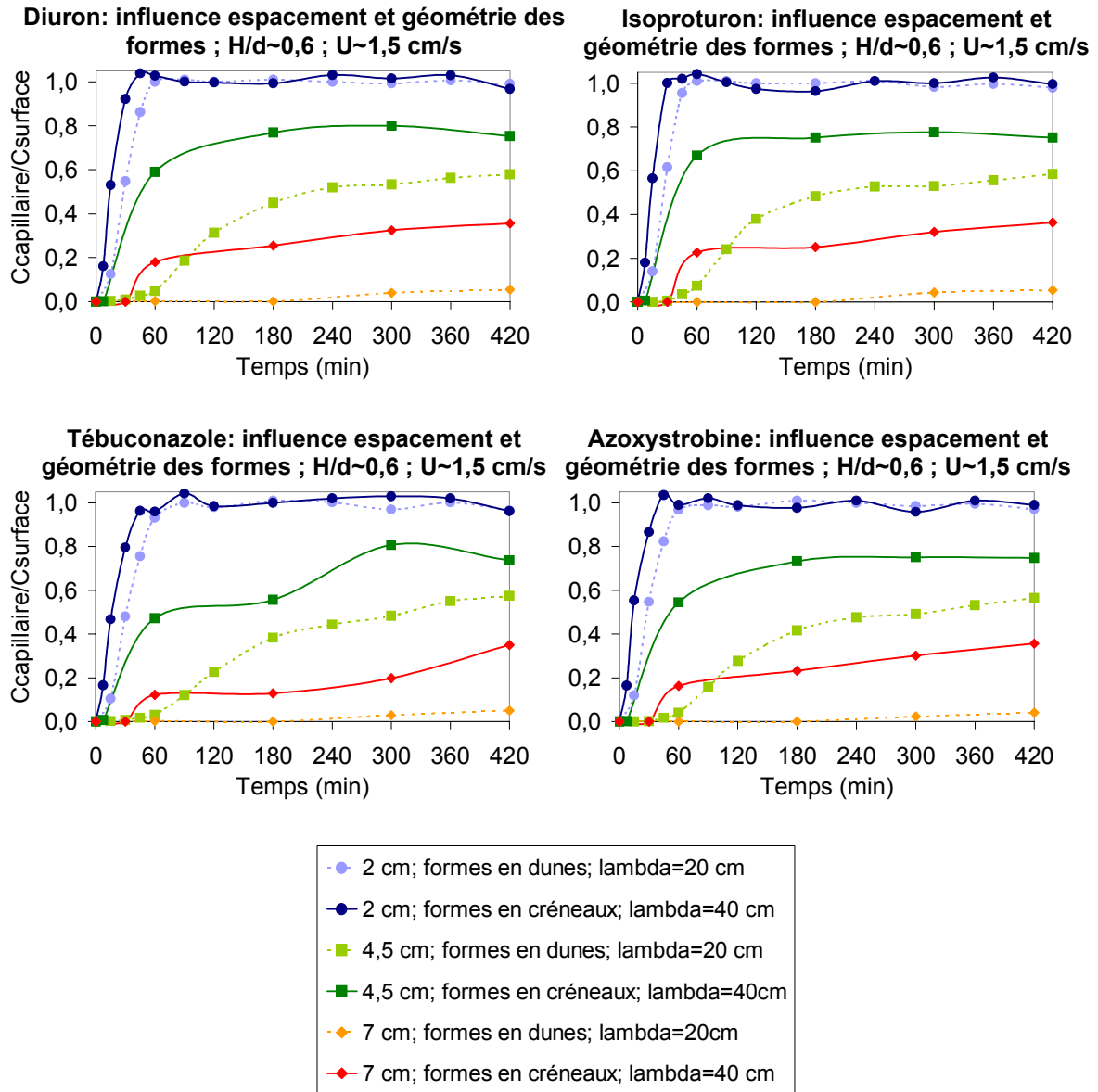


Figure C - 46 : Pénétration au cours du temps du bromure et des 4 produits phytosanitaires aux profondeurs 2 cm ; 4,5 cm et 7 cm pour les deux géométries et les deux espacements testés. Les données sont tracées en terme de $C_{capillaire}/C_{surface}$. $C_{capillaire}$ est la concentration au temps t mesurée à la profondeur 2 ; 4,5 ou 7 cm. $C_{surface}$ est la concentration dans l'écoulement de surface au même instant. Les données sont obtenues par moyenne des données sur les deux sections du rouleau équipées en capillaires. Pour une meilleure lisibilité les couleurs sombres correspondent à la géométrie en créneaux et à l'espacement le plus important.

Au vu de la Figure C - 46, on observe bien une influence conjointe sur la pénétration de la géométrie et de l'espacement des formes, comme cela avait déjà été observé pour la masse transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau. Cette influence est bien visible aux profondeurs de 4,5 et 7 cm, où dès le début des expérimentations on observe une pénétration plus importante pour l'expérimentation avec les formes en créneaux et la longueur d'onde de 40 cm. Cette influence est encore visible au bout de 7 heures, temps au bout duquel la

pénétration est toujours plus importante pour les formes en créneaux que pour les formes en dunes (Figure C - 47).

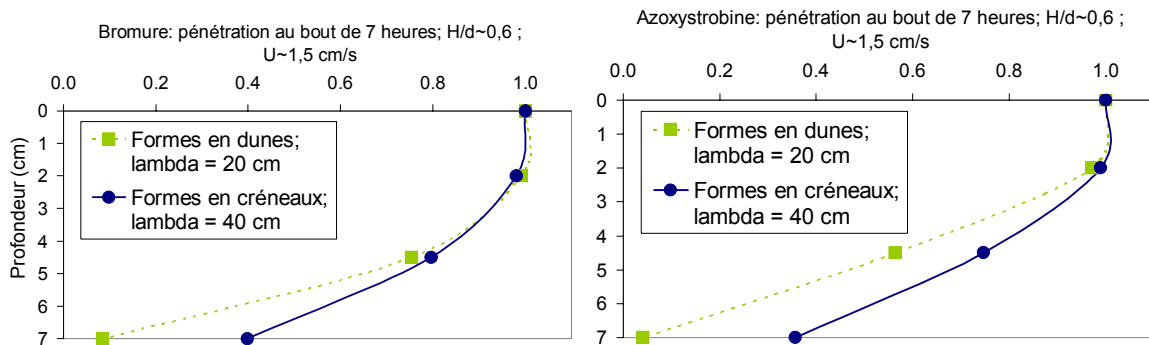


Figure C - 47 : Pénétration au bout de 7 heures du bromure et de l'azoxystrobine dans le rouleau pour les deux géométries et espacements testés.

A nouveau on remarque que les concentrations en bromure sont plus importantes en profondeur que celles en azoxystrobine (c'est également le cas pour les autres produits phytosanitaires).

C.VIII.6.3 Influence de la forme du lit sur la masse totale adsorbée en fin d'expérimentation

La Figure C - 48 indique les masses adsorbées pour chaque produit phytosanitaire en fin d'expérimentation. Les masses sont données en pourcentage de la masse introduite dans le canal en début d'expérimentation.

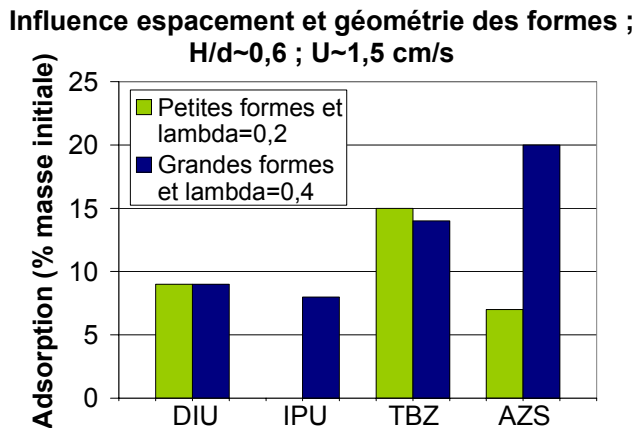


Figure C - 48 : Masses adsorbées des produits phytosanitaires à la fin des expérimentations pour les deux géométries et les espacements testés. Dans un souci de lisibilité les noms des produits phytosanitaires ont été mis en abrégé : DIU pour diuron, IPU pour isoproturon, TBZ pour tébuconazole et AZS pour azoxystrobine.

Nous observons ici encore deux sortes de comportement pour les produits phytosanitaires. Le premier concerne le diuron et le tébuconazole pour lesquels le changement de géométrie des formes ainsi que l'augmentation de la

longueur d'onde ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'adsorption. A l'inverse, pour l'isoproturon et l'azoxystrobine, le changement de ces deux paramètres entraîne une augmentation importante de l'adsorption (de 8% pour l'isoproturon et de 13% pour l'azoxystrobine), celle-ci étant au finale plus que doublée et à mettre en relation, a priori, avec la moindre adsorption de ces deux substances au sein du substrat observé dans le cas des formes en dunes, comparativement aux autres solutés.

C.VIII.6.4 Conclusions sur l'influence de la forme du lit

L'influence sur les grandeurs étudiées d'un passage d'une géométrie de formes en dunes avec une longueur d'onde de 20 cm à une géométrie en créneaux avec une longueur d'onde de 40 cm est récapitulée de manière simplifiée dans le Tableau C - 17.

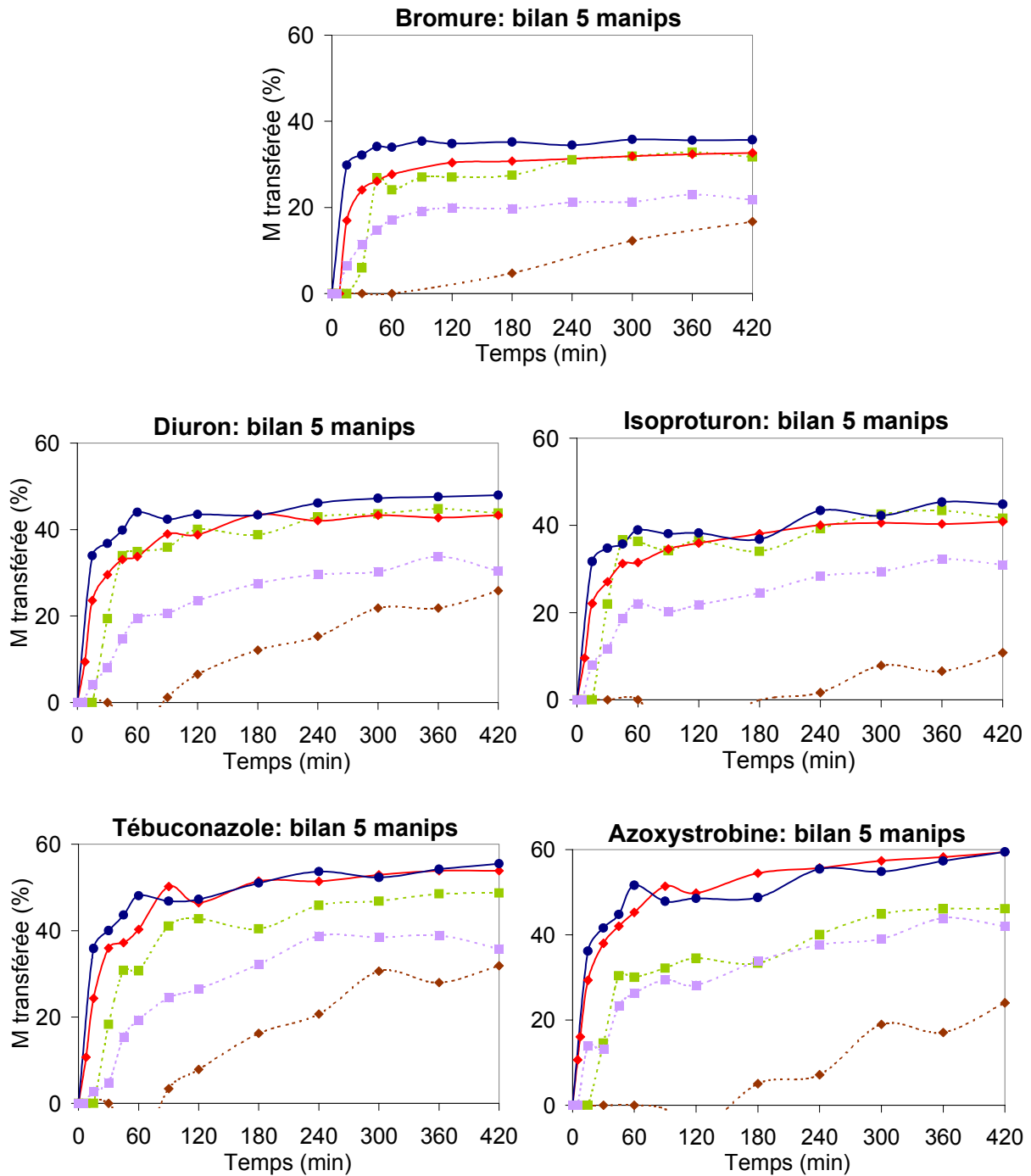
	Influence sur la masse transférée dans le rouleau		Influence sur la pénétration sur toute la profondeur du rouleau	Influence sur la masse finale adsorbée
	Valeur finale	Cinétiques		
Vitesse d'environ 1,5 cm/s H/d~0,6 Passage d'une géométrie de formes en dunes avec lambda=20 cm à une géométrie en créneaux avec lambda=40 cm	+ (BR, DIU, TBZ) ++ (IPU, AZS)	+	+	~ 0 (DIU, TBZ) + (IPU, AZS)

Tableau C - 17 : Tableau récapitulatif de l'influence d'un passage d'une géométrie de formes en dunes avec une longueur d'onde de 20 cm à une géométrie en créneaux avec une longueur d'onde de 40 cm. Pour chaque paramètre, « ~0 » indique une stagnation ; « + » une augmentation et « ++ » une augmentation plus importante pour un soluté comparé aux autres.

C.VIII.7 Bilan des 5 expérimentations en re-circulation

Dans la mesure où on a clairement mis en évidence dans les parties précédentes des effets simultanés des différents paramètres étudiés, nous avons souhaité comparer les résultats obtenus pour les 5 expérimentations prises dans leur globalité afin de dégager des tendances relatives pour chaque type de situation.

La Figure C - 49 indique l'évolution au cours du temps de la masse de bromure et de chacun des quatre produits phytosanitaires transférés dans le lit au cours des 5 expérimentations.



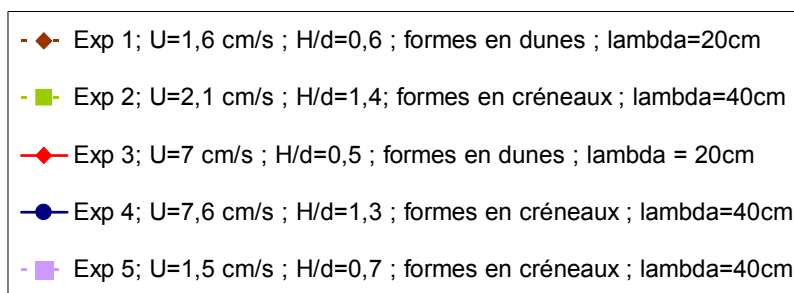


Figure C - 49 : Masse transférée dans le lit au cours du temps pour les 5 expérimentations avec le bromure et les 4 produits phytosanitaires.

Expérimentation n°1 : pour tous les solutés, la plus petite masse transférée est obtenue pour l'expérimentation n°1, celle-ci ayant été réalisée avec la plus petite vitesse de l'écoulement de surface, la plus petite submergence et des formes en dunes avec la plus petite longueur d'onde.

Expérimentation n°5 : pour tous les solutés, la seconde plus faible masse transférée est obtenue pour l'expérimentation n°5. Pour celle-ci, la submergence et la vitesse de l'écoulement de surface sont les mêmes que pour l'expérimentation n°1, mais on a changé la géométrie des formes et leur espacement. On rappelle que ce dernier paramètre est apparu comme moins influent que le changement de géométrie des formes, la géométrie en crêneaux apparaissant quant à elle plus favorable au transfert dans le rouleau que la géométrie en dunes.

Expérimentations n°3 et 4 : de manière générale, on observe que les masses transférées les plus importantes sont obtenues pour les expérimentations n°3 et 4, qui correspondent aux vitesses de l'écoulement de surface les plus élevées. Parmi ces deux expérimentations la n°4 semble permettre de transférer une masse légèrement plus importante que la n°3, cette expérimentation ayant été réalisée avec a priori les valeurs testées les plus favorables en terme de vitesse, de submergence et de forme du lit.

En revanche on note que l'expérimentation n°3 a, quant à elle, été réalisée avec les valeurs les plus défavorables en terme de submergence et de forme du lit. On en conclut ainsi que la vitesse de l'écoulement de surface joue un rôle prédominant car on obtient, au final, un transfert proche de celui de l'expérimentation n°4.

Expérimentation n°2 : Concernant l'expérimentation n°2, réalisée à la vitesse minimale d'écoulement de surface mais avec une submergence importante, des formes en crêneau et une longueur d'onde importante, on observe en simplifiant qu'elle donne des résultats compris entre ceux des expérimentations n°3 et 5 avec des fluctuations selon les solutés : pour le bromure, le diuron et l'isoproturon, l'expérimentation n°2 donne des résultats similaires à l'expérimentation n°3, tandis que pour l'azoxystrobin elle donne des résultats proches de l'expérimentation n°5. Pour le tébuconazole, les résultats sont compris entre ceux des expérimentations n°3 et 5. Pour la plus petite

vitesse testée, une augmentation de la submergence et une modification de la géométrie semblent donc dans certains cas capables de générer un transfert de masse équivalent à celui généré pour les expérimentations avec la vitesse la plus élevée (n°3 et 4).

Nous avons également tracé l'évolution de la masse transférée dans le rouleau en fonction de la distance parcourue par l'écoulement. Les observations faites amènent aux mêmes conclusions que celles données ci-dessus. Les courbes sont indiquées dans l'annexe C – 2. On note que sur les 7 heures d'expérimentation, la distance fictive parcourue varie de 400 m (faible vitesse) à 1900 m (forte vitesse) mais pour les manipulations à la plus grande vitesse, la masse transférée au sein du substrat au bout de 400 m est proche de 50% de la masse initiale.

Pour compléter ces conclusions qualitatives, on propose d'apporter quelques éléments quantitatifs, en comparant pour chaque expérimentation i) la masse finale transférée dans le rouleau (Tableau C - 18), ii) la valeur du coefficient k du modèle hyperbolique de l'équation C – 9 (Tableau C – 19) et iii) la masse totale finale adsorbée (Tableau C - 20).

Concernant la masse finale transférée dans le rouleau, on observe (dernière ligne du Tableau C - 18) qu'au bout de 7h les expérimentations n°2, 3 et 4 permettent de transférer deux fois plus de solutés dans le lit que l'expérimentation n°1. L'expérimentation n°5 permet de transférer environ 10% de solutés en plus que l'expérimentation n°1, et environ 10% de moins que les expérimentations n°2, 3 et 4.

Masse finale transférée (%)	Manip 1	Manip 2	Manip 3	Manip 4	Manip 5
Bromure	17	32	33	36	22
Diuron	26	44	43	48	30
Isoproturon	11	42	41	45	31
Tébuconazole	32	49	54	55	36
Azoxystrobine	24	46	59	59	42
Moyenne sur les 5 solutés	22	43	46	49	32

Tableau C - 18 : récapitulatif des masses transférées dans le rouleau au bout de 7 heures pour les 5 expérimentations et les 5 solutés.

Pour les cinétiques de transfert (Tableau C – 19), on a un ordre équivalent à celui des masses finales transférées. L'expérimentation pour laquelle le transfert est le moins rapide est la n°1, pour laquelle le k est en moyenne de 3 à 13 fois plus grand que pour les autres expérimentations. La seconde cinétique la plus lente est celle de l'expérimentation n°5, pour laquelle k est en moyenne 3 fois plus petit que pour l'expérimentation n°1, et est environ de 2 à 4 fois plus grand que les k des expérimentations n°2, 3 et 4. Enfin le k le plus petit (et donc la cinétique la plus rapide) et celui de l'expérimentation n°4. Les k des expérimentations n°2 et 3 sont similaires et environ 2 fois plus grands que ceux de l'expérimentation n°1.

	Exp. 1	Manip 2	Manip 3	Manip 4	Manip 5
Bromure	76	14	8	9	24
Diuron	103	13	14	5	34
Isoproturon	83	10	14	6	30
Tébuconazole	87	20	17	7	40
Azoxystrobine	107	26	15	9	33
Moyenne sur les 5 solutés	91	17	14	7	32

Tableau C – 19 : coefficients k obtenus par calage du modèle hyperbolique pour les 5 expérimentations et les 5 solutés.

Le troisième et dernier critère que nous avons étudié d'un point de vue quantitatif est la masse finale adsorbée (voir Tableau C - 20).

Masse adsorbée (%)	Manip 1	Manip 2	Manip 3	Manip 4	Manip 5
Diuron	9	12	11	12	9
Isoproturon	0	10	8	9	8
Tébuconazole	15	17	21	20	14
Azoxystrobine	7	14	27	24	20
Moyenne pour les 5 solutés	8	13	17	16	13

Tableau C - 20 : récapitulatif des masses totales adsorbées au bout de 7 heures pour les 5 expérimentations et les 5 solutés.

Les 5 expérimentations donnent des résultats similaires au vu des incertitudes. L'expérimentation n°1 semble cependant aboutir à une masse adsorbée plus faible.

❖ Conclusions sur la comparaison des 5 expérimentations

En conclusion, les classements, en fonction des paramètres expérimentaux, des masses transférées dans le rouleau (quantité, cinétique) et des masses finales adsorbées sont indiqués Figure C - 50 et Figure C - 51.

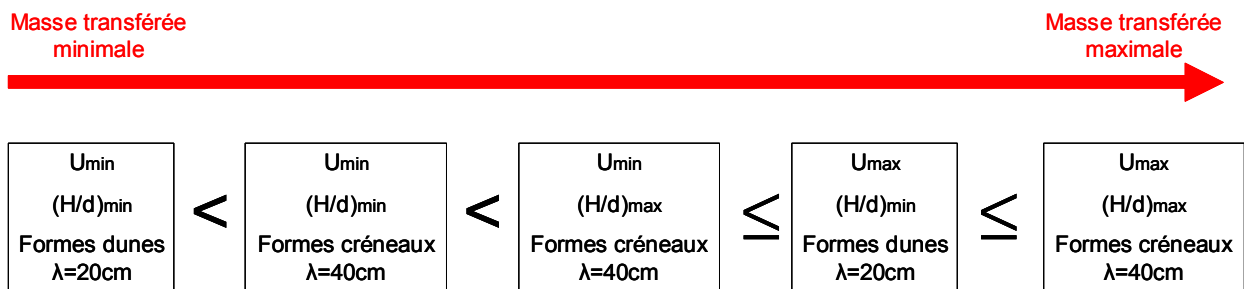


Figure C - 50 : Récapitulatif du classement des masses transférées (quantité et cinétiques) et des masses finales adsorbées en fonction des paramètres expérimentaux

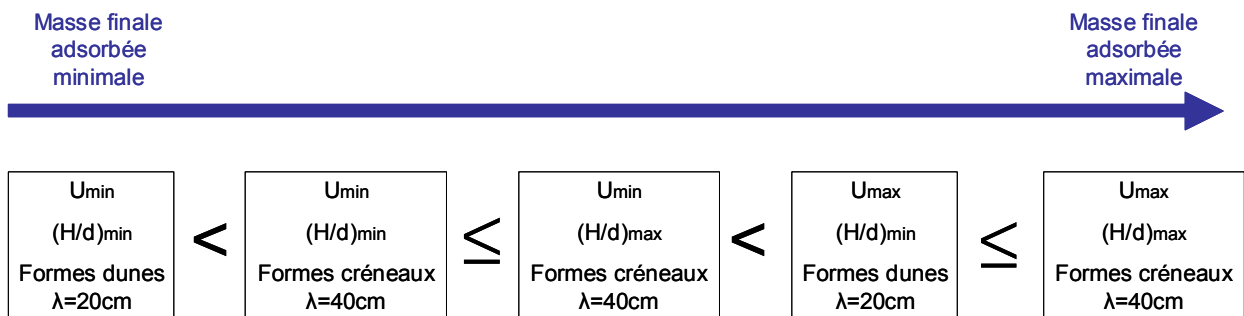


Figure C - 51 : Récapitulatif du classement des masses finales adsorbées en fonction des paramètres expérimentaux

C.IX Conclusions

Ce chapitre présentait l'approche mise en oeuvre, à savoir l'utilisation d'un canal expérimental, pour étudier l'influence sur le transfert des 4 produits phytosanitaires de :

- la présence ou non d'eau dans le rouleau en début d'expérimentation,
- la vitesse de l'écoulement de surface,

- la submergence,
- la géométrie et l'espacement des formes.

La présence d'eau dans le rouleau en début d'expérimentation est apparue comme un facteur très défavorable au transfert des produits phytosanitaires de l'écoulement de surface vers le substrat, la capacité d'adsorption pouvant être divisée par un facteur 6, toute condition égale par ailleurs, comparativement à substrat initialement sec. Par ailleurs, même au cours de l'expérimentation avec le rouleau initialement saturé en eau, pour laquelle on a observé la pénétration la plus importante (expérimentation n°4) on n'atteint pas le niveau d'adsorption observé avec le rouleau initialement sec (expérimentation n°6) (les ratios entre les masses finales adsorbées variant de 1,8 à 3,7). Pour expliquer ces résultats on peut faire l'hypothèse que l'accès des substances phytosanitaires aux sites d'adsorption est probablement moins aisé et plus lent dans le cas d'un rouleau initialement saturé en eau que dans le cas d'une mise en contact directe de la solution avec le substrat sec. Mais cela serait à confirmer.

Dans le cas d'un rouleau initialement saturé en eau, une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface ou une augmentation de la submergence sont apparues comme des éléments favorisant la pénétration des produits phytosanitaires dans le rouleau et l'adsorption subséquente.

Concernant l'influence de la géométrie et de l'espacement des formes, les conditions expérimentales ne nous ont pas permis de les étudier séparément. Cependant, en se basant sur les observations d'Elliott (1990), Elliott and Brooks (1997a) et Elliott and Brooks (1997b), on peut faire l'hypothèse vraisemblable qu'un espacement important des formes est défavorable vis-à-vis de la pénétration des solutés. Pour favoriser celle-ci, on peut donc raisonnablement penser qu'il faudra :

- privilégier les géométries qui feront le mieux « obstacle » à l'écoulement (pour nos expérimentations privilégier les formes en créneau plutôt que les formes en dunes),
- privilégier un petit espacement entre les formes.

Au vu des différentes expérimentations réalisées, on a également mis en évidence que les relations entre les masses transférées (ou adsorbées) et les paramètres testés sont complexes (non linéaires). Par exemple, si l'on considère la Figure C - 33 on voit bien que l'influence de la vitesse ne sera pas la même suivant la valeur de la submergence. Par ailleurs, même si la masse adsorbée de chaque substance semble cohérente avec sa masse transférée dans le substrat et son coefficient d'adsorption K_{oc} , ces éléments ne suffisent pas à expliquer la variation des écarts d'une expérimentation à l'autre selon la substance considérée. L'azoxystrobine en particulier se distingue des autres au cours des expérimentations 1 et 2. Cette observation confirme l'intérêt d'étudier

plusieurs substances présentant un panel de propriétés physico-chimiques pour mieux cerner la diversité des comportements.

Les expérimentations présentées dans ce chapitre ont permis d'aborder l'influence des paramètres testés sous un aspect qualitatif (l'augmentation d'un paramètre va entraîner l'augmentation ou la diminution de la masse transférée ou des cinétiques). Une première approche concernant les aspects quantitatifs a été abordée par justement de modèles simples facilitant la comparaison des influences, chaque paramètre étant analysé isolément. Au vu des résultats, il semble (sur les échelles de variation testées) que le facteur prépondérant pour favoriser la pénétration soit la vitesse de l'écoulement de surface (Figure C - 49).

Parmi les paramètres testés, deux sont facilement caractérisables par leur seule valeur numérique : la vitesse de l'écoulement de surface et la submergence. Pour comparer l'influence relative de ces deux paramètres l'un par rapport à l'autre, il faudrait réaliser de nouvelles expérimentations pour lesquelles on imposerait la même variation d'une part pour la vitesse et d'autre part pour la submergence (par exemple variation de 10%), et on comparerait les variations obtenues pour les masses transférées. Cette approche serait cependant à considérer avec précaution car, comme nous l'avons vu précédemment, l'influence de la vitesse n'est pas la même suivant la valeur de la submergence. Le nombre d'expérimentations à mener pour apporter des éléments qualitatifs serait donc probablement vite très élevé. Pour les paramètres difficilement quantifiables, tels que la présence d'eau dans le rouleau en début d'expérimentation ou la géométrie des formes, une telle approche semble, dans tous les cas, délicate.

Par ailleurs, on a essayé d'évaluer en quelle mesure les résultats en canal étaient cohérents avec les observations des auteurs cités en partie A. Il apparaît qu'un grand nombre de facteurs varient en même temps au cours des études citées, ce qui rend l'analyse peu aisée.

De ce fait, nous avons choisi de mettre en oeuvre une autre approche pour mieux cerner les aspects quantitatifs de l'influence de chaque paramètre, à savoir, la modélisation mécaniste des phénomènes. Ce travail est présenté dans le chapitre suivant.

CHAPITRE D

Chapitre D : Modélisation du transfert des produits phytosanitaires de l'écoulement de surface vers le lit du canal 151

D.I	Introduction	151
D.II	Modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles : modèles existants ..	152
D.II.1	Le modèle TOXSWA (Adriaanse, 1997; Beltman and Adriaanse, 1999)	152
D.II.2	Conclusion sur les modèles existants	154
D.III	Bref historique de la modélisation du transport de solutés dans les cours d'eau	155
D.III.1	Première approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert des solutés du premier ordre	156
D.III.2	Deuxième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par diffusion	157
D.III.3	Troisième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par advection des solutés	158
D.IV	Justification du choix du modèle advectif dans le contexte de cette thèse	160
D.V	Description du modèle utilisé dans le projet de thèse	161
D.V.1	L'échange de soluté par advection : observations par différents auteurs	161
D.V.2	Présentation du modèle utilisé (Elliott, 1990; Elliott and Brooks, 1997b)	163
D.V.3	Calcul de $\Phi_B(t)$, R(t) et m(t) dans le cadre d'expérimentations canal avec un lit à formes	168
D.V.4	Cas des solutés réactifs	178
D.V.5	Quelques remarques sur la pertinence et les limites du modèle d'Elliott au regard des objectifs de la thèse	181
D.V.6	Application du modèle au canal expérimental	182
D.VI	Résultats des simulations	183
D.VI.1	Bromures	183
D.VI.2	Produits phytosanitaires	193
D.VII	Conclusions quant à l'application du modèle	196

Chapitre D : Modélisation du transfert des produits phytosanitaires de l'écoulement de surface vers le lit du canal

D.I Introduction

Comme cela a été présenté dans le chapitre C, 5 expérimentations ont été menées pour étudier l'influence sur le transfert des produits phytosanitaires de i) la vitesse de l'écoulement de surface, ii) la submergence et iii) la forme du lit (cette dernière incluant à la fois la géométrie des formes du lit et leur longueur d'onde). Ces expérimentations ont permis de faire varier chaque paramètre étudié au moins une fois (influence de la submergence et de la forme du lit), voire deux fois (influence de la vitesse de l'écoulement de surface), ce qui nous a permis de dégager de premières tendances sur l'influence de ces trois paramètres.

Comme évoqué en conclusion de la partie C, le coût important d'analyse des échantillons et le temps nécessaire pour réaliser une seule expérimentation, ne nous ont pas permis d'en réaliser un plus grand nombre durant cette thèse. Pour conforter les tendances observées avec ces 5 expérimentations, nous avons donc fait le choix d'utiliser une modélisation mécaniste des phénomènes qui prennent en compte les trois paramètres testés et leur influence sur le transfert des phytosanitaires.

Dans un premier temps nous réalisons un état de l'art des modèles existants pour simuler le transfert des produits phytosanitaires dans les écoulements couplés « écoulement de surface / subsurface ». On met notamment en avant l'intérêt et les limites de ces modèles vis-à-vis des objectifs de la thèse. Nous présentons dans une seconde partie des approches de modélisation qui nous semblent plus appropriées à ces objectifs, bien que n'ayant pas été, à ce jour, appliquées à des produits phytosanitaires. Dans une troisième partie nous présentons plus en détails l'approche sélectionnée pour notre étude et à partir de laquelle un modèle numérique a été programmé sous Octave dans le cadre de la thèse. Ce modèle est ensuite présenté puis appliqué aux données des expérimentations en canal du chapitre C. Une analyse critique des résultats est enfin présentée au regard des objectifs fixés.

D.II Modélisation du devenir des produits phytosanitaires dans les fossés agricoles : modèles existants

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux modèles numériques existants qui ont été développés pour simuler le devenir des produits phytosanitaires dans les eaux de surface. Parmi ceux-ci nous citerons les deux modèles les plus utilisés : TOXSWA (Adriaanse, 1997; Beltman and Adriaanse, 1999) et EXAMS (US EPA, Burns, 2004). TOXSWA est un modèle mécaniste prenant en compte le transfert dans la lame d'eau et au sein du lit, tandis qu'EXAMS est un modèle conceptuel à compartiments, sans réelle représentation physique des phénomènes. Compte tenu de notre objectif, nous nous sommes donc plutôt intéressés au modèle TOXSWA.

D.II.1 Le modèle TOXSWA (Adriaanse, 1997; Beltman and Adriaanse, 1999)

Le modèle TOXSWA (TOXic substances in Surface WAters) a initialement été développé aux Pays Bas dans un objectif réglementaire pour estimer les concentrations d'exposition aux produits phytosanitaires des organismes aquatiques dans les fossés Néerlandais.

La modélisation est bi-dimensionnelle et utilise deux sous-systèmes (Figure D - 1):

- l'eau de surface,
- la subsurface (usuellement constituée de sédiments).

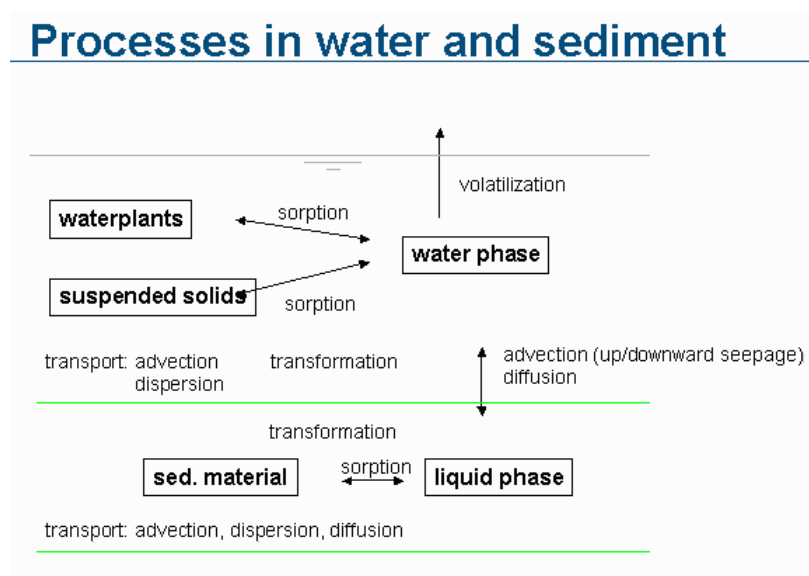


Figure D - 1: Processus considérés dans le modèle TOXSWA, voir <http://focus.jrc.ec.europa.eu/sw/index.html>.

Dans l'eau de surface, les concentrations varient uniquement dans la direction horizontale, tandis que dans la subsurface elles varient verticalement.

Dans l'eau de surface, les produits phytosanitaires issus de la dérive de pulvérisation, du ruissellement ou du drainage sont transportés par advection et dispersion. Les produits phytosanitaires sont transportés à travers l'interface « écoulement de surface – subsurface » par advection et diffusion. Dans la subsurface, les produits phytosanitaires sont transportés par advection, dispersion et diffusion. Les taux de transformation couvrent les effets combinés de l'hydrolyse, la photolyse et la biodégradation. Le modèle prend en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption des produits phytosanitaires sur les matières en suspension, les macrophytes présents dans la lame d'eau et les matériaux constitutifs de la subsurface.

Modélisation de l'échange à travers l'interface « écoulement de surface/subsurface »

On décrit dans la suite les principales équations utilisées dans TOXSWA, pour représenter le transfert des produits phytosanitaires à travers l'interface « surface-subsurface » :

$$J_{wb} = J_{wb,advection} + J_{wb,diffusion} \quad \text{Equation D - 1}$$

Avec :

- J_{wb} : flux massique d'échange de produit phytosanitaire entre l'écoulement de surface et la subsurface,
- $J_{wb,advection}$: flux massique d'échange de produit phytosanitaire par advection,
- $J_{wb,diffusion}$: flux massique d'échange de produit phytosanitaire par diffusion.

Ces deux flux sont calculés de la manière suivante :

❖ flux advectif

$$J_{wb,advection} = \frac{l}{P} \cdot q \cdot c \quad \text{Equation D - 2}$$

Avec :

- l : épaisseur de la subsurface,
- P : périmètre mouillé,
- c : concentration en phytosanitaires dans l'écoulement de surface,
- q : flux volumétrique d'eau entre l'écoulement de surface et la subsurface. Ce flux est positif lorsque l'eau passe de l'écoulement de surface vers la subsurface et est négatif lorsque l'eau passe de la subsurface vers l'écoulement de surface.

❖ Flux diffusif

$$J_{wb,diffusion} = - \left(\varepsilon \cdot \lambda \cdot D \cdot \frac{\partial c_{sub}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{Equation D - 3}$$

Avec :

- ε : rapport entre le volume de la phase liquide et le volume de la phase solide de la subsurface,
- λ : facteur de tortuosité de la subsurface,
- D : coefficient de diffusion du produit phytosanitaire dans l'eau,
- c_{sub} : concentration en produit phytosanitaire dans l'eau des pores de la subsurface.

❖ Evaluation du flux volumétrique entre l'écoulement de surface et de subsurface (q)

Sous TOXSWA, la grandeur q est renseignée par l'utilisateur et non calculée par le modèle à partir de grandeurs physiques simples. De plus ce coefficient garde la même valeur sur toute la longueur du fossé et est indépendant du temps. L'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence et de la forme du lit sur ces deux flux n'est donc pas directement prise en compte sous TOXSWA.

D.II.2 Conclusion sur les modèles existants

Parmi les modèles de simulation du devenir des produits phytosanitaires dans les écoulements de surface/subsurface, que nous avons relevés dans la littérature, seul le modèle TOXSWA est un modèle à base physique. Dans ce modèle, les flux d'échange par advection et diffusion entre l'écoulement de surface et le lit du cours d'eau sont cependant des paramètres renseignés par l'utilisateur, ce qui ne permet pas son utilisation pour répondre aux objectifs de la thèse. Nous avons donc décidé d'examiner plus largement les modèles de simulation du devenir d'autres solutés réactifs que les produits phytosanitaires en nous focalisant plus spécifiquement sur la façon dont ils décrivaient les écoulements couplés « surface/subsurface » et avons cherché à évaluer en quelle mesure on pouvait appliquer les formalismes utilisés aux produits phytosanitaires.

Les différents grands types de modèles permettant de telles simulations sont présentés dans le paragraphe suivant.

D.III **Bref historique de la modélisation du transport de solutés dans les cours d'eau**

La formulation théorique du transport de solutés telle que nous la connaissons de nos jours trouve ses origines en 1953, lorsque Geoffrey Taylor formula que l'effet combiné de la diffusion moléculaire latérale et de la variation de vitesse sur la section d'une conduite circulaire pouvait être décrit par le concept de dispersion (Taylor, 1953). Par la suite, les résultats de Taylor ont été étendus à une grande variété de problèmes de transport environnemental, la plupart des modèles développés étant basés sur la conservation de masse, sous la forme de l'équation d'advection-dispersion. Cette approche est utilisée depuis de nombreuses années (Fischer et al., 1979). Cependant, afin de mieux représenter le transfert des solutés dans des écoulements couplés surface/subsurface, des zones de stockages des solutés ont été introduites dans la modélisation par plusieurs auteurs (Bencala and Walters, 1983; Hays, 1966; Thackston and Schnelle, 1970). Ces zones de stockage peuvent être des espaces le long du cours d'eau dans lesquels l'eau a une très faible vitesse ou un mouvement de recirculation (« zones mortes »), ou bien la proche subsurface (zone hyporhéique) qui peut stocker puis relarguer les solutés provenant de l'écoulement de surface.

La modélisation repose ainsi sur l'équation d'advection-dispersion incluant un paramètre rendant compte d'un transfert du soluté entre l'écoulement de surface et les zones de stockage. Sous la forme 1D, cette modélisation est représentée par l'équation :

$$\frac{\partial(C_w A)}{\partial t} + \frac{\partial(C_w Q)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A D_L \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) - \Phi_B P \quad \text{Equation D - 4}$$

Avec :

- C_w : concentration moyenne du soluté dans l'écoulement de surface,
- A : aire de la section de l'écoulement de surface,
- Q : débit dans l'écoulement de surface,
- x : coordonnée longitudinale,
- D_L : coefficient de dispersion longitudinale,
- P : périmètre mouillé,
- t : temps,
- Φ_B : flux de soluté à travers le périmètre mouillé. Ce flux rend compte de l'échange de soluté entre l'écoulement de surface et les zones de stockage (zone hyporhéique – zones mortes).

Trois approches sont le plus souvent utilisées pour modéliser Φ_B . Elles sont détaillées ci-après dans le cas de solutés non réactifs pour lesquels on dispose de plus d'informations. Il existe beaucoup moins de références pour les solutés réactifs. On abordera ce dernier cas lors de la description de l'approche finale choisie.

D.III.1 Première approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert des solutés du premier ordre

Dans cette approche, l'échange de soluté entre l'écoulement de surface et les zones de stockage est décrit comme étant un transfert du premier ordre, avec une concentration en soluté dans la zone hyporhéique uniforme et une échange déterminé par la différence de concentration du soluté dans l'écoulement de surface et dans la zone hyporhéique (Bencala, 1983 ; Bencala and Walters, 1983 ; Schmid, 1995 ; Choi et al., 2000), comme indiqué Figure D - 2.

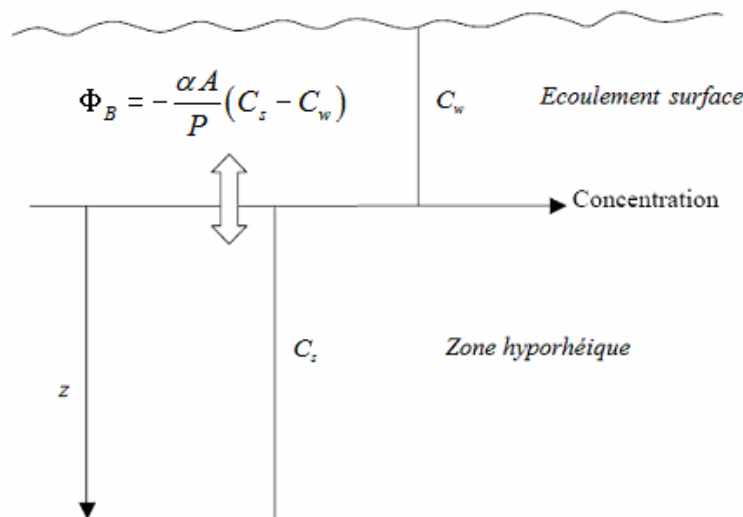


Figure D - 2 : Schématisation du transfert du soluté avec un échange du premier ordre. La concentration du soluté est supposée être uniforme dans l'écoulement de surface mais également dans la zone hyporhéique (hypothèse d'un mélange complet). Inspiré de Jonsson (2003).

Dans cette approche l'évolution de la concentration de soluté dans les pores de la subsurface C_s est donnée par l'équation D - 5 (Zaramella et al., 2006):

$$\frac{dC_s}{dt} = -\alpha \frac{A}{A_s} (C_s - C_w) \quad \text{Equation D - 5}$$

Avec :

- α : coefficient d'échange,
- A : aire de la section de l'écoulement de surface,

- A_s : aire de la section de la zone hyporhéique,
- C_s : concentration du soluté dans les pores de la zone hyporhéique,
- C_w : concentration du soluté dans l'écoulement de surface.

Et Φ_B est modélisé par l'équation D – 6 (Zaramella et al., 2006) :

$$\Phi_B = -\frac{q_L}{P}(C_L - C_w) - \frac{\alpha A}{P}(C_s - C_w) \quad \text{Equation D - 6}$$

Avec :

- q_L : éventuel débit latéral arrivant dans l'écoulement de surface,
- P : périmètre mouillé,
- C_L : concentration en soluté dans l'éventuel écoulement latéral.

Dans le cas où il n'y a pas d'apport latéral de soluté dans l'écoulement de surface :

$$\Phi_B = -\frac{\alpha A}{P}(C_s - C_w) \quad \text{Equation D - 7}$$

Dans la suite de ce mémoire nous identifierons cette approche comme la modélisation du « Transient Storage Model », notée TSM.

D.III.2 Deuxième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par diffusion

Une deuxième manière de modéliser Φ_B est de considérer que la concentration du soluté dans la zone de stockage est spatialement distribuée selon la direction verticale (Figure D - 3). Le transfert est alors décrit par un modèle de diffusion Fickéenne, en considérant que le flux de soluté qui passe de l'écoulement de surface vers la zone hyporhéique est proportionnel au gradient de concentration à l'interface « écoulement de surface / zone hyporhéique » (Forsman, 2000 ; Jackman et al., 1984 ; Wörman, 2000).

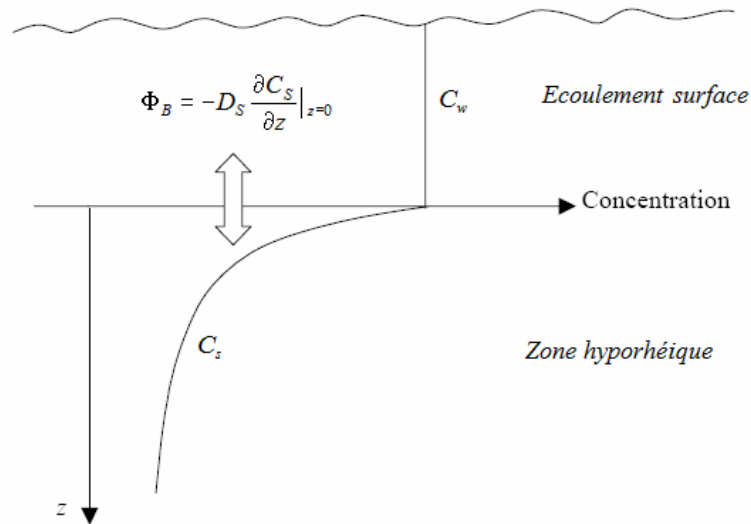


Figure D - 3 : Schématisation du transfert du soluté avec un échange diffusif. La concentration du soluté est supposée être uniforme dans l'écoulement de surface. Dans ce type de modélisation qui considère une répartition spatialisée du soluté dans la zone hyporhéique, la concentration décroît généralement avec la profondeur. Inspiré de Jonsson (2003).

Dans cette approche Φ_B est donné par l'équation D - 8 (Zaramella et al., 2005):

$$\Phi_B = -D_s \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad \text{Equation D - 8}$$

Avec :

- D_s : coefficient de diffusion vertical dans la zone hyporhéique, supposé constant sur toute la verticale,
- C_s : concentration du soluté dans les pores de la zone hyporhéique,
- z : coordonnée verticale, avec l'origine à l'interface « écoulement de surface / zone hyporhéique ».

Dans la suite de ce mémoire nous identifierons cette approche sous le nom de modèle « diffusif ».

D.III.3 Troisième approche : modélisation de Φ_B avec l'hypothèse d'un transfert par advection des solutés

Une troisième approche est de considérer que l'échange de soluté est principalement dû à un phénomène d'advection. Différentes études menées en laboratoire ont notamment mis en évidence la prédominance de l'advection sur l'échange des solutés lorsqu'on est en présence de formes à la surface de la zone hyporhéique (Elliott, 1990; Elliott and Brooks, 1997a; Elliott and Brooks, 1997b). Cette advection est due à des différences de

pression à la surface de la zone hyporhéique : on rencontre ainsi de hautes pressions au niveau des faces amont des formes du lit, tandis qu'on trouve des faibles pressions sur les faces aval (Figure D - 4).

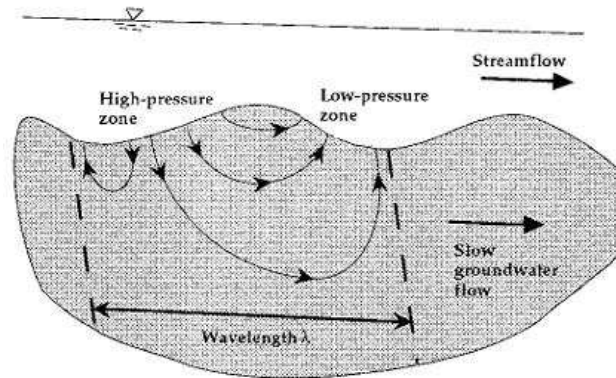


Figure D - 4 : Echange advectif de solutés dû à la présence de formes à la surface de la zone hyporhéique (d'après Worman et al. (2002)). On est en présence de hautes pressions au niveau des faces amont des formes de la zone hyporhéique, tandis qu'on trouve des faibles pressions sur les faces aval.

Ces différences de pression entraînent une accélération de l'écoulement sur les faces amont des formes et un ralentissement sur les faces aval (Thibodeaux and Boyle, 1987 ; Huettel et al., 1996 ; Elliott and Brooks, 1997b). Finalement, les hautes pressions sur les faces amont induisent un transport par advection du soluté de l'écoulement de surface vers la zone hyporhéique, tandis que les basses pressions sur les faces aval facilitent le transfert de l'eau et des solutés associés de la zone hyporhéique vers l'écoulement de surface (Figure D - 5).

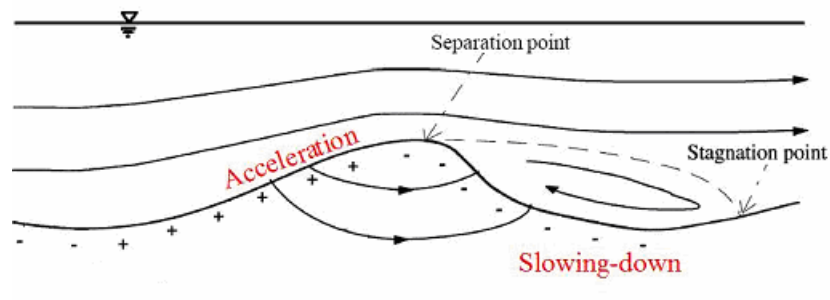


Figure D - 5 : Accélération et ralentissement de l'écoulement de surface dû à la présence de formes. Inspiré de Eylers (1994).

Dans cette approche Φ_B est donné par l'équation :

$$\phi_B = \phi_{entrant}(t) - \phi_{sortant}(t)$$

Où $\phi_{entrant}(t)$ et $\phi_{sortant}(t)$ sont respectivement les flux de soluté allant de l'écoulement de surface vers le lit et du lit vers l'écoulement de surface. Ces deux flux ont été reliés à des paramètres de l'écoulement (hauteur et vitesse de l'écoulement de surface notamment) et à la géométrie du lit (Elliott 1990 ; Elliott and Brooks, 1997b).

L'expression de Φ_B pour ce type d'approche sera donnée de manière détaillée un peu plus loin dans ce mémoire. Dans la suite de ce document nous identifierons cette approche sous le nom de modèle « advectif ».

D.IV Justification du choix du modèle advectif dans le contexte de cette thèse

Plusieurs auteurs ont cherché à comparer les résultats que pouvaient donner les trois approches décrites ci-dessus. Ainsi, Jackman et al. (1984) ont observé que le modèle diffusif donnait de meilleures prédictions que le modèle du Transient Storage pour une même expérimentation en canal expérimental, alors que pour Worman et al. (2000) ces deux modèles donnaient des résultats similaires sur les expérimentations qu'ils ont testées.

Les trois approches ont ainsi être appliquées (avec plus ou moins de succès) pour simuler des situations qui physiquement ne correspondaient pas aux hypothèses faites dans le modèle. Par exemple, le modèle diffusif a été appliqué à des cas dans lesquels l'advection était prédominante comparée à la diffusion. Les résultats des simulations, même s'ils étaient corrects, reposaient alors sur des coefficients utilisés par le modèle (dans le cas cité, le coefficient de diffusion D_s de l'équation D – 8) dont les valeurs étaient aberrantes d'un point de vue physique.

Pour éviter ce type de situation nous avons souhaité mieux cerner a priori les processus dominants dans notre cas, afin de sélectionner d'emblée le modèle le plus approprié.

Reible and Savant-Malhiet (1983) ont comparé le transport de solutés à travers l'interface « écoulement de surface / lit » pour divers types de processus :

- diffusion moléculaire,
- advection due à la présence de formes pour le lit,

- déplacement des constituants du lit (charriage, ...).

Les résultats de ces auteurs indiquent que l'advection due aux formes du lit est le processus d'échange dominant, que l'on soit en présence d'un lit stationnaire ou bien d'un lit dont les particules se déplacent du fait de l'écoulement. La diffusion moléculaire est négligeable dans la plupart des cas mis-à-part pour des lits ayant une très faible perméabilité. La même conclusion a été faite par Thibodeaux and Boyle (1987), Savant et al. (1987), Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b) qui ont étudié dans des canaux expérimentaux le transfert de solutés de l'écoulement de surface vers le lit dans des conditions semblables aux nôtres.

Sur ces bases, nous avons donc choisi la troisième approche, à savoir le modèle advectif, pour modéliser les phénomènes observés dans notre canal expérimental. C'est également cette dernière approche qui permet de faire intervenir les paramètres clés de l'hydrodynamique dans le calcul du flux à l'interface, paramètres dont on a vu dans l'étude expérimentale qu'ils avaient une importance non négligeable.

D.V Description du modèle utilisé dans le projet de thèse

Le développement du modèle « advectif » repose sur un certain nombre d'observations sur le terrain et au laboratoire avec différents solutés. On détaille certains de ces travaux avant de décrire plus précisément le modèle retenu.

D.V.1 L'échange de soluté par advection : observations par différents auteurs

D.V.1.1 Observations sur le terrain

Le transport de solutés « écoulement de surface / zone hyporhéique » dû à de l'advection a été étudié par plusieurs auteurs lors d'expérimentations terrain. Ainsi Bencala (1984) et Bencala et al. (1984) ont observé un transfert conséquent entre l'écoulement de surface et le lit d'un petit cours d'eau de montagne. Ils ont spéculé que ce transfert résultait de la turbulence générée par les irrégularités du lit et les obstacles à l'écoulement comme les galets, les petits blocs rocheux et la végétation se trouvant à la surface du lit. Ces turbulences favorisent selon ces auteurs la pénétration des solutés dans le lit. Boyle (1984) a observé les mêmes phénomènes dans plusieurs fleuves. Par ailleurs, Grimm and Fisher (1984) ont étudié par injection de colorants l'échange « écoulement de surface / subsurface » dans un petit ruisseau et ont également observé des résultats similaires. Webb and Theodor (1972) ont étudié le transfert advectif de colorants sur un fond océanique constitué

de plis de sable. Ils ont observé que les vitesses de l'eau dans les pores du sable étaient contrôlés par la hauteur d'eau au dessus des plis et par la perméabilité du sable.

D.V.1.2 Observations en laboratoire et approches de modélisation

Plusieurs expérimentations ont été menées dans des canaux expérimentaux pour étudier le transfert advectif de solutés entre l'écoulement de surface et la zone hyporhéique. Comme nous l'avons souligné précédemment, le transfert advectif est lié aux différences de pressions que l'on trouve à la surface du lit, différences dues à la présence de formes ou d'obstacles. L'amplitude de ces différences de pression a été mesurée par Vittal et al. (1977), Fehلمان (1985) et Shen et al. (1990), et la pénétration générée a été étudiée lors d'expérimentations dans des canaux expérimentaux par Thibodeaux and Boyle (1987), Savant et al. (1987), Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997a).

Thibodeaux and Boyle (1987) ont mené une série d'expérimentations en canal expérimental dont le lit était constitué de graviers d'un diamètre moyen de 8 mm. Une série de formes à la surface du lit a été faite à la main par ces auteurs sur toute la longueur du canal. Ces formes étaient constituées des mêmes graviers que ceux du lit et occupaient toute la largeur du canal. Les plus grandes formes avaient une hauteur de 5 cm et une longueur de 55 cm, tandis que les plus petites étaient hautes de 2,5 cm pour une longueur de 25 cm. Ces auteurs ont utilisé des traceurs colorés pour observer les écoulements dans le lit. Les expérimentations ont été menées avec des vitesses d'écoulements dans le lit de 10 à 20 fois plus faibles que celles de l'écoulement de surface. Thibodeaux and Boyle (1987) ont étudié la profondeur de pénétration des solutés qu'ils ont reliée à la hauteur des formes du lit. Ils ont également développé un algorithme permettant de prédire la vitesse de l'écoulement dans le lit, algorithme utilisant la loi de Darcy couplée à des évolutions de pression à la surface du lit comme celles mesurées par Vittal et al. (1977).

Savant et al. (1987) ont mis en œuvre des expérimentations en canal expérimental similaires à celles de Thibodeaux and Boyle (1987) en utilisant du sable prélevé dans le Mississippi, de diamètre moyen de 0,37 mm. Ce sable a été utilisé pour créer un lit artificiel avec des formes en dunes d'une longueur de 51 cm et d'une hauteur de 5 cm. Les lignes de courant observées avaient la même forme générale que celles mesurées par Thibodeaux and Boyle (1987) avec un lit composé de graviers. Cette fois-ci les vitesses d'écoulement dans le lit étaient de 4 à 5 fois plus faibles que celles de l'écoulement de surface. Savant et al. (1987) ont développé un modèle numérique pour simuler les transferts d'eau observés. Ce modèle résout l'équation de Laplace (dérivée de l'équation de Darcy) ainsi que l'équation de continuité des pressions à l'interface « écoulement de surface / lit », les pressions étant définies par les mesures de Vittal et al. (1977). Les simulations menées avec ce modèle ont donné des résultats proches de ceux des expérimentations. Savant et al. (1987) n'ont cependant pas simulé l'échange de soluté résultant des transferts d'eau entre l'écoulement de surface et le lit.

Elliott (1990) a également mené plusieurs expérimentations en canal expérimental pour étudier le transfert de solutés non réactifs de l'écoulement de surface vers un lit avec des formes constituées de sable siliceux. Les mouvements de l'eau au sein du lit ont été étudiés à l'aide d'injection de colorants de la même manière que Thibodeaux and Boyle (1987) et Savant et al. (1987). Un exemple de profil de colorant obtenu par Elliott (1990) est donné Figure D - 6.

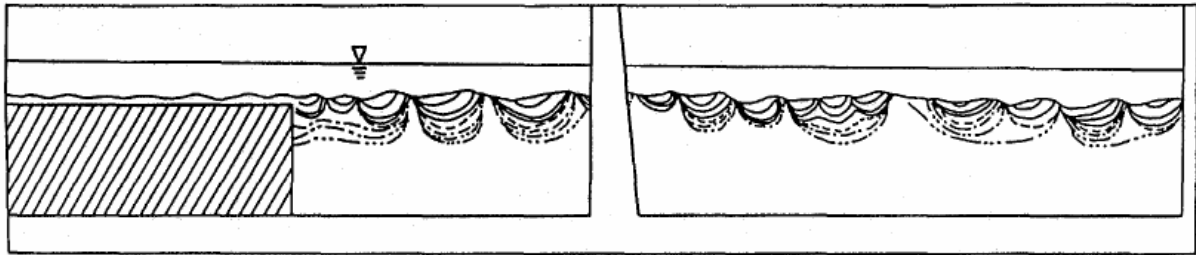


Figure D - 6 : Exemple des profils de pénétration de colorant obtenus par Elliott (1990). La partie hachurée représente l'entrée du canal. Le colorant est introduit dans l'écoulement de surface et les profils de pénétrations sont étudiés au cours du temps. Sont représentés sur la figure les profils (en partant de la surface) pour les temps 5h ; 23h ; 49h ; 101h (représenté par les tirets simple) ; 167h (tirets doubles) ; 240h (tirets triples) et 336 h (tirets quadruples)

Dans le but de développer un modèle numérique, Elliott (1990) a réalisé plusieurs expérimentations en faisant notamment varier les dimensions (hauteur des formes allant de 0,75 à 2,5 cm) et l'espacement des formes à la surface du lit (formes espacés de 4,5 à 15 cm). En s'appuyant sur ces expérimentations, Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b) ont développé un modèle permettant de simuler le transfert d'eau entre l'écoulement de surface et le lit, et de calculer l'échange de soluté correspondant. Il a été décidé d'utiliser ce modèle dans le cadre de cette thèse, celui-ci étant le plus proche de nos conditions expérimentales, et faisant intervenir comme paramètres d'entrée la vitesse et la hauteur d'eau de l'écoulement de surface, ainsi que l'épaisseur et l'espacement des formes du lit.

D.V.2 Présentation du modèle utilisé (Elliott, 1990; Elliott and Brooks, 1997b)

Nous détaillons dans cette partie le modèle utilisé dans cette thèse pour simuler les phénomènes observés dans le canal expérimental et aider à mieux cerner l'influence des paramètres testés au cours des 5 expérimentations menées en partie C. Ce modèle, établi par Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b), prédit le transfert de

solutés non-réactifs au sein d'un lit de substrat couvert de formes stationnaires. On rappelle qu'il repose sur l'hypothèse que l'advection est le processus physique dominant dans l'échange « écoulement de surface / zone hyporhéique », hypothèse étayée par les observations dont celles d'Elliott (1990). De ce fait, la dispersion dans le lit et la diffusion moléculaire à l'interface « écoulement de surface / zone hyporhéique » sont négligées. Enfin, le modèle suppose des situations avec une pente faible, un écoulement de surface à vitesse et hauteur d'eau constantes, et un lit avec des formes périodiques de dimension deux, ce qui est cohérent avec nos expérimentations.

D.V.2.1 Présentation générale du modèle

Le modèle utilise une approche similaire à celle proposée par Jury et al. (1986) pour modéliser le transport de solutés à travers des sols. Considérons un écoulement de surface au dessus d'un lit avec formes. L'eau de l'écoulement de surface est chargée en solutés, et l'eau du lit est initialement sans solutés. La quantité de soluté qui pénètre dans le lit à un instant t (correspondant à un « pulse » de soluté au temps t) est reliée à la concentration dans l'écoulement de surface et à la vitesse à laquelle le fluide entre dans le lit. Le pulse de soluté migre alors dans le lit, et une partie peut en ressortir. La fraction de soluté qui reste dans le lit au temps t' après la pénétration du pulse est définie par une fonction que l'on appellera fonction du temps de résidence, notée $R(t')$. Un flux continu de solutés pénétrant dans le lit peut être considéré comme une série de pulses : la masse totale de soluté retenue dans le lit est ainsi calculée en intégrant pour chacun des pulses la masse retenue à chaque temps.

Pour calculer la quantité de soluté qui va être transférée dans le lit, le modèle utilise trois sous-modèles :

- Sous-modèle n°1 : ce sous modèle détermine les flux de soluté vers, dans et hors du lit au temps t , qui n'est autre que le $\Phi_B(t)$ de l'équation D - 4.
- Sous-modèle n°2 : ce sous modèle détermine la fonction du temps de résidence au temps t , notée $R(t)$
- Sous-modèle n°3 : ce sous modèle utilise les résultats des sous modèles n°1 et 2 pour déterminer la quantité cumulée de soluté qui va être piégée dans le lit en fonction du temps, notée $m(t)$, avec
$$m = f(t, \Phi_B, R).$$

$\Phi_B(t)$ et $R(t)$ sont représentées Figure D - 7.

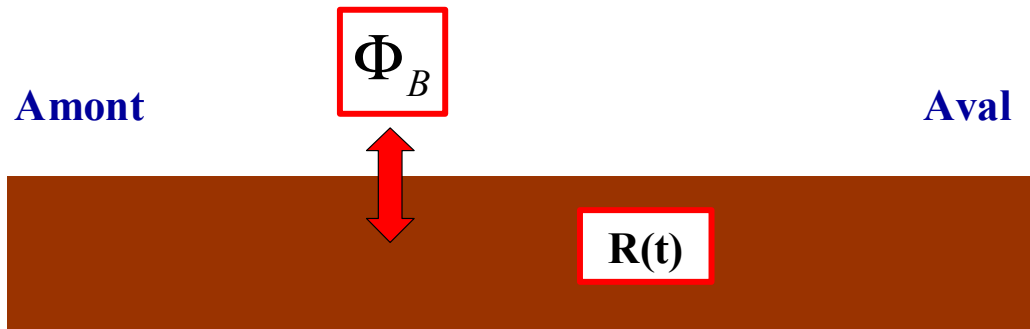


Figure D - 7 : représentation schématique des fonctions $\Phi_B(t)$ et $R(t)$ utilisées par le modèle.

❖ Sous-modèle n°1 : détermination de Φ_B

Pour simplifier l'analyse de l'échange, le modèle suppose un profil de la surface du lit de dimension deux. Il n'y a ainsi pas de variation latérale de la surface du lit et des flux. Par ailleurs le flux diffusif vers l'intérieur du lit est négligé, comme justifié précédemment.

Le flux de soluté vers l'intérieur du lit en un point de la surface du lit est alors égal à $\Phi_B(t, x) = q(x) * C(t, x)$,

avec :

- $C(t, x)$: concentration du soluté dans l'écoulement de surface,
- $q(x)$: flux volumétrique de l'écoulement de surface vers le lit au point d'abscisse x . Ce flux est indépendant du temps car on se place dans la situation d'une vitesse de l'écoulement de surface constante.

Dans de nombreuses situations le soluté est bien mélangé dans la colonne d'eau, de telle sorte que $C(t, x)$ peut être pris comme égal à la concentration moyenne dans la colonne d'eau, d'où $C(t, x) = C(t)$.

Dans le système de coordonnées de la Figure D - 8, le flux volumétrique q à l'abscisse x est donné par :

$$\begin{cases} q(x) = \vec{u} \cdot \vec{n} & \text{si } \vec{u} \cdot \vec{n} \geq 0 \\ q(x) = 0 & \text{si } \vec{u} \cdot \vec{n} < 0 \end{cases} \quad \text{Equation D - 9}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{cases} q(x) = u \frac{\partial \eta}{\partial s} - v \frac{\partial x}{\partial s} & \text{si } u \frac{\partial \eta}{\partial s} - v \frac{\partial x}{\partial s} \geq 0 \\ q(x) = 0 & \text{si } u \frac{\partial \eta}{\partial s} - v \frac{\partial x}{\partial s} < 0 \end{cases} \quad \text{Equation D - 10}$$

Avec :

- $\vec{u} = (u, v)$ vecteur de vitesse de l'eau interstitielle, régit par l'équation de Darcy.
- \vec{n} : vecteur unitaire normal dirigé vers le bas du lit.

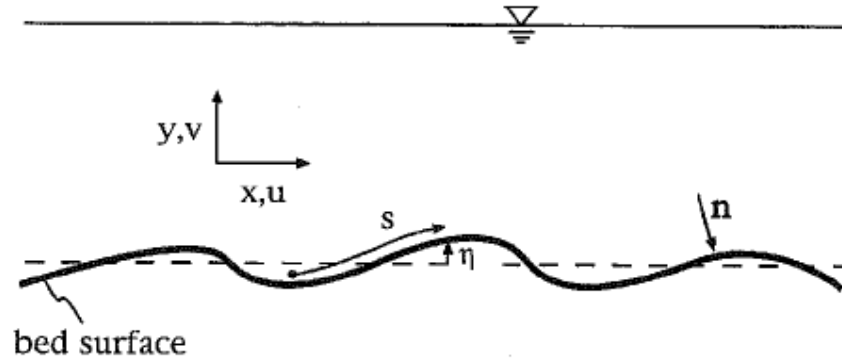


Figure D - 8 : Définition du système de coordonnées. η est la cote de la surface du lit prise par rapport au niveau moyen du lit, s est la distance prise le long de la surface du lit, x et y sont les coordonnées spatiales (horizontale et verticale), u et v sont les vitesses au sein du lit (horizontale et verticale), et n est le vecteur normal unitaire dirigé vers l'intérieur du lit.

Le modèle utilise une valeur moyenne de q sur toute la portion étudiée du cours d'eau. Si l'on note la projection plane A de l'aire du lit du cours d'eau égale à a , alors le flux moyen \bar{q} est égal à :

$$\bar{q} = \frac{1}{a} \int_A q \cdot ds \quad \text{Equation D - 11}$$

❖ Sous-modèle n°2 : détermination de $R(t)$

Considérons une certaine quantité de soluté qui pénètre dans le lit à un point précis de la surface d'abscisse x . La fraction de ce soluté qui pénètre dans le lit en x au temps t_0 et qui y reste au temps ultérieur t est noté $R(x, t_0, t)$. Il est supposé que R est indépendant du temps t_0 auquel les particules pénètrent dans le lit, soit $R=R(x, t)$. $R(x, t)$ a des valeurs comprises entre 0 et 1. Lorsque toutes les molécules qui ont pénétré dans le lit y restent, $R(x, t)=1$, et si toutes les molécules qui ont pénétré dans le lit en sont ressorties, $R(x, t)=0$. Toutes les valeurs intermédiaires de $R(x, t)$ comprises entre 0 et 1 représentent les proportions de soluté qui sont restées dans le lit après y avoir pénétré.

Le modèle utilise une valeur moyenne de $R(x, t)$ sur toute la portion étudiée du cours d'eau (moyenne sur toutes les abscisses x), notée $\bar{R}(t)$. $\bar{R}(t)$ est la probabilité qu'une molécule de soluté qui pénètre dans la portion étudiée du lit au temps $t=0$ y soit encore au temps t . D'un point de vue probabiliste, et comme le flux $q(x)$ de

soluté passant de l'écoulement de surface vers le lit varie avec la position x , $\bar{R}(t)$ est définie comme la moyenne du produit de la probabilité conditionnelle $R(x,t)$ multipliée par la probabilité que le soluté pénètre dans le lit à la position x , cette probabilité étant égale à $\frac{q}{\bar{q}}$ lorsque l'on travaille à débit constant.

$\bar{R}(t)$ est ainsi donnée par :

$$\bar{R}(t) = \frac{\overline{qR(x,t)}}{\bar{q}} = \frac{\int_A qR(x,t)ds}{a.\bar{q}} \quad \text{Equation D - 12}$$

Où A est la projection plane de l'aire du lit du cours d'eau égale à a .

Considérons un pulse de soluté qui pénètre dans le lit au temps $t=0$. Pour de petits temps, $\bar{R}(t)$ sera proche de 1 car les molécules de solutés qui ont pénétré dans le lit n'ont pas encore commencé à être remobilisées vers l'écoulement de surface. Lorsque le temps augmente, une partie du pulse de soluté sort du lit. $\bar{R}(t)$ tend donc vers 0 lorsque le temps augmente.

❖ Sous-modèle n°3 : détermination de $m(t)$

Soient σ et t deux temps donnés ($t > \sigma$). La masse de soluté $m(t - \sigma)$ qui pénètre dans le lit sur un intervalle de temps infinitésimal $d\sigma$ est égale à $\bar{q}C(t - \sigma)d\sigma$. Une fraction $\bar{R}(\sigma)$ de cette masse reste dans le lit au temps t . Ainsi la variation de la masse dans lit entre les temps $t - \sigma$ et t est :

$$\bar{q}\bar{R}(\sigma)C(t - \sigma)d\sigma$$

La masse $m(t)$ accumulée dans le lit au temps t est obtenue par intégration des quantités de solutés qui ont pénétré dans le lit pour chaque temps passé σ , multipliées par les fonctions de temps de résidence correspondantes :

$$m(t) = \bar{q} \int_{\sigma=0}^{\infty} \bar{R}(\sigma)C(t - \sigma)d\sigma \quad \text{Equation D - 13}$$

Pour calculer l'échange de masse, l'historique de la concentration dans la colonne d'eau doit être connu. Cet historique peut être mesuré lors d'expérimentations ou bien calculé en couplant l'équation D - 13 avec l'équation d'advection-dispersion pour les solutés dans l'écoulement de surface.

D.V.3 Calcul de $\Phi_B(t)$, $R(t)$ et $m(t)$ dans le cadre d'expérimentations canal avec un lit à formes

On détaille dans cette partie les calculs des trois grandeurs d'intérêt dans l'objectif d'application du modèle aux résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse.

On rappelle que le modèle a été développé pour des situations avec :

- une pente faible,
- une vitesse et une hauteur de l'écoulement de surface constantes au cours du temps,
- un lit constitué des formes périodiques de dimension deux.

D.V.3.1 Grandeurs utilisées dans le modèle

Les coordonnées et grandeurs utilisées dans le modèle d'Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997) sont décrites Figure D - 9.

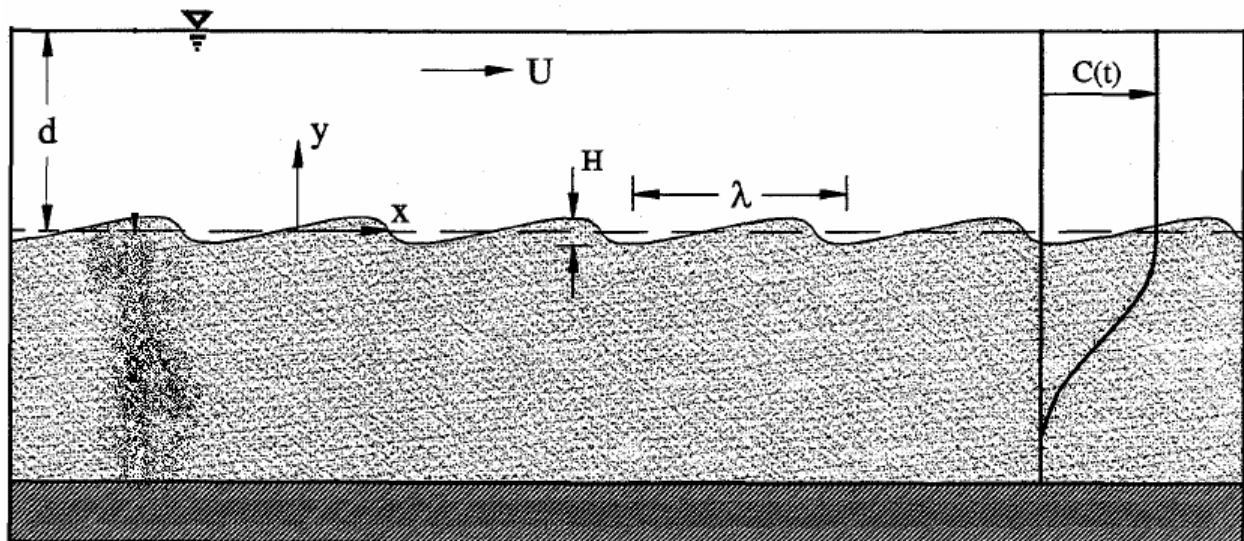


Figure D - 9 : Définition des variables utilisées dans le modèle d'Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997)

Avec :

- x : coordonnée horizontale,
- y : coordonnées verticale (comptée positivement vers le haut),
- d : hauteur d'eau moyenne dans le canal,
- U : vitesse moyenne dans l'écoulement de surface,
- λ : longueur d'onde moyenne du lit, le lit étant supposé périodique,

- H : hauteur moyenne des formes du lit,
- C : concentration dans l'écoulement de surface,
- t : temps avec origine prise en début d'expérimentation.

D.V.3.2 Démarche générale

Le démarche générale employée dans la modélisation est présentée Figure D - 10. Pour déterminer $\Phi_B(t)$ le modèle résout l'équation de Darcy dans le lit. Les conditions aux limites à l'interface avec l'écoulement de surface sont données par la relation empirique déterminée par Fehلمان (1985) relation reliant la pression à i) les formes du lit, ii) la hauteur d'eau et iii) la vitesse de l'écoulement de surface. Cette relation est donnée plus loin dans le mémoire, équation D - 14. Le modèle considère un lit de profondeur infinie. Une condition aux limites périodique (même pression) à $x=0$ et $x= \lambda$ a été utilisée (λ : longueur d'onde du lit). Les solutés non réactifs sont par définition supposés avoir le même comportement que l'eau, et obéissent donc aux même équations.

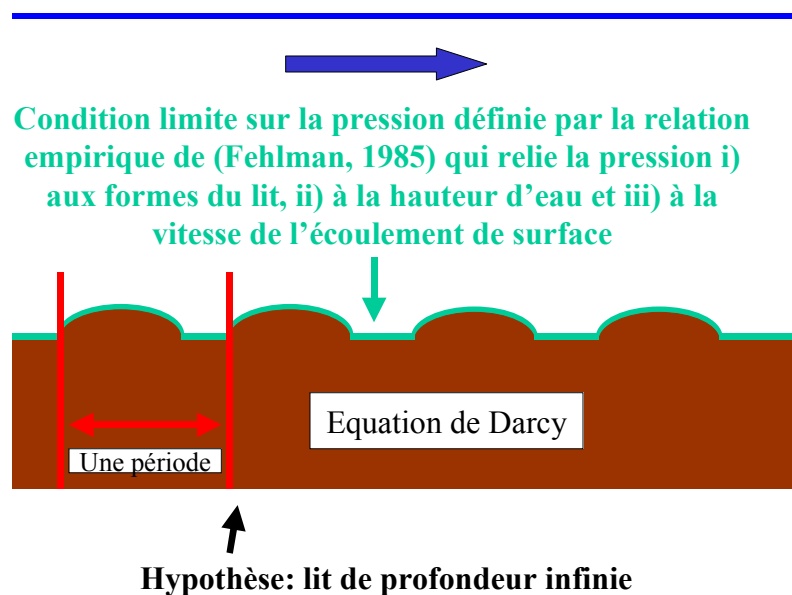


Figure D - 10 : schématisation du modèle d'Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b)

$R(t)$ est par ensuite calculée en fonction de la porosité, de la conductivité hydraulique à saturation, de la longueur d'onde du lit et de la pression à la surface du lit.

Enfin, $m(t)$ est calculée à partir de $\Phi_B(t)$ et de $m(t)$.

D.V.3.3 Mesure de pression par Fehlman (1985) à l'interface « écoulement de surface / lit »

La distribution des pressions à l'interface d'un écoulement au dessus d'un lit avec des formes triangulaires régulières de dimension deux a été mesurée par plusieurs auteurs, comme Fehlman (1985), Shen et al. (1990) et Vittal et al. (1977) - Figure D - 11.

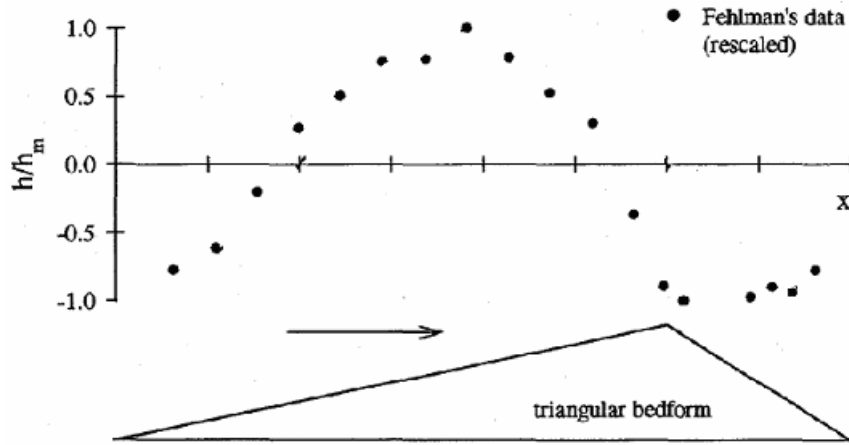


Figure D - 11 : Distribution normalisée (h/h_m) de la pression piézométrique au dessus d'un lit constitué d'une forme triangulaire (voir Fehlman (1985) pour plus de détails). h est la pression piézométrique et h_m est l'amplitude maximale de la variation de h au cours du temps.

A partir des mesures réalisées, Fehlman (1985) a établi une expression empirique pour déterminer l'amplitude h_m des variations de la pression piézométrique à l'interface « écoulement de surface / lit » :

$$\begin{cases} h_m = 0.28 * \frac{U^2}{2g} * \left(\frac{H/d}{0.34} \right)^{\frac{3}{8}} & \text{pour } (H/d) \leq 0.34 \\ h_m = 0.28 * \frac{U^2}{2g} * \left(\frac{H/d}{0.34} \right)^{\frac{3}{2}} & \text{pour } (H/d) \geq 0.34 \end{cases} \quad \text{Equation D - 14}$$

Les variables sont celles de la Figure D - 9.

Cette expression fait ainsi intervenir dans le calcul de h_m : i) les caractéristiques des formes du lit, ii) la hauteur d'eau et iii) la vitesse de l'écoulement de surface. Le rapport (H/d) est la submergence.

Mis-à-part ceux de Fehlman (1985), Shen et al. (1990) et Vittal et al. (1977), nous n'avons pas trouvé de travaux similaires portant, en particulier, sur la mesure précise de la variation de pression au dessus d'un lit avec des géométries de formes autres que triangulaires.

D.V.3.4 Approximation d'une variation sinusoïdale de la pression à l'interface «écoulement de surface / lit » au dessus d'un lit plat

Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b) ont proposé plusieurs versions du modèle d'échange de solutés. Nous utiliserons dans cette thèse l'une de ces versions, pour laquelle on considère le cas idéal d'une variation sinusoïdale de la pression au dessus d'un lit plat (équation D – 15). Le lit est de plus considéré comme homogène et isotropique. Pour ce cas idéal, des solutions analytiques existent pour les calculs de q et de R. Dans les autres cas des algorithmes numériques doivent être utilisés pour les déterminer.

$$h|_{y=0} = h_m * \sin(kx) \tag{Equation D - 15}$$

Avec :

- h_m : amplitude de la variation de la charge hydraulique (variation totale égale à $2h_m$)
- k : nombre d'onde du lit ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) avec λ longueur d'onde du lit.

Si l'on considère les mesures de Fehlman (1985), cette hypothèse semble ne pas être trop éloignée de la réalité pour un lit à formes triangulaires (Figure D - 12).

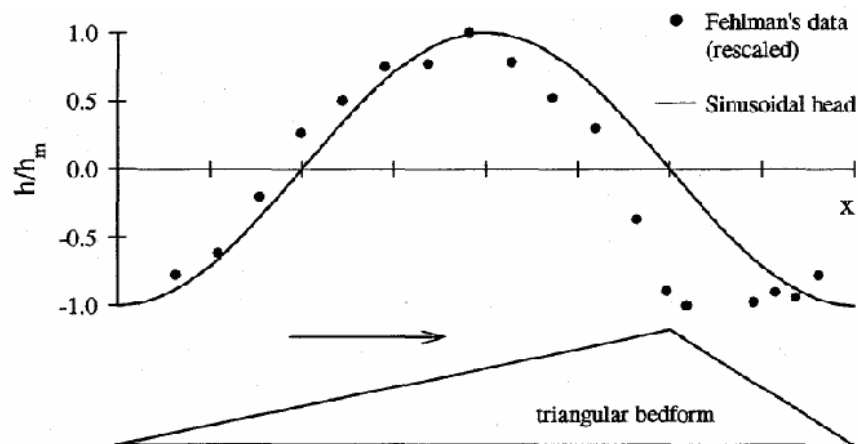


Figure D - 12 : Comparaison des variations de pression normalisée (h/h_m) mesurées au dessus d'un lit à formes triangulaires par Fehlman (1985) avec l'approximation sinusoïdale d'Elliott (1990) et Elliott and Brooks (1997b).

Le fait d'utiliser dans le modèle un lit plat pour décrire une expérimentation mettant en jeu un lit avec des formes repose sur les constatations suivantes :

- La composante verticale du flux q d'eau et de soluté vers et en dehors du lit, qui est la composante prédominante de q, est conservée si le lit est considéré comme étant plat (si l'on conserve la même

distribution de pression au dessus du lit que pour le cas d'un lit avec formes, comme décrit Figure D - 11 – Elliott 1997a).

- Les écoulements dans le lit (et plus particulièrement ceux dans les couches profondes du lit) sont peu affectés par la topographie (là encore si l'on conserve la même distribution de pression au dessus du lit que pour le cas d'un lit avec formes – Elliott and Brooks 1997b).

❖ Détermination du champ de vitesses dans la subsurface pour le modèle simplifié de variation sinusoïdale de la pression avec lit plat

Pour déterminer le champ de vitesse, on calcule tout d'abord la vitesse dans la subsurface à partir de la relation de Darcy :

$$\vec{u} = (u, v) = -K\nabla h \quad \text{Equation D - 16}$$

Avec K conductivité hydraulique du lit et h donnée par l'équation D – 15.

Pour un lit homogène et isotrope, h est donnée par l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 h = 0 \quad \text{Equation D - 17}$$

En prenant en conditions limite l'équation D-15 pour h en y=0, la résolution des équations D-16 et D-17 donne :

$$h = h_m \sin(kxe^{ky}) \quad \text{Equation D - 18}$$

$$u = -u_m \cos(kxe^{ky}) \quad \text{Equation D - 19}$$

$$v = -u_m \sin(kxe^{ky}) \quad \text{Equation D - 20}$$

Où u_m est la vitesse maximale de Darcy, calculée selon :

$$u_m = Kkh_m \quad \text{Equation D - 21}$$

❖ Normalisation des grandeurs

Le modèle utilise les grandeurs sous formes normalisées :

$$x^* = kx \quad \text{Equation D - 22}$$

$$y^* = ky \quad \text{Equation D - 23}$$

$$\frac{t^*}{\theta} = k^2 Kh_m \cdot \frac{t}{\theta} \quad \text{Equation D - 24}$$

Avec θ porosité du lit.

La normalisation suivant le temps peut être interprétée de la manière suivante : au temps $\frac{t^*}{\theta} = 1$ une particule du

fluide se déplaçant à la vitesse maximale dans le lit ($\frac{u_m}{\theta}$) se déplacera d'une distance de $\frac{\lambda}{2\pi}$. Les variables

spatiales sont normalisées selon $\frac{\lambda}{2\pi}$ (i.e. l'inverse de k).

Les vitesses normalisées sont données par :

$$u^* = -\cos x^* e^{y^*} \quad \text{Equation D - 25}$$

$$v^* = -\sin x^* e^{y^*} \quad \text{Equation D - 26}$$

❖ Lignes de courant

Les lignes de courant sont décrites par les coordonnées normalisées X^* et Y^* telles que :

$$\frac{dY^*}{dX^*} = \frac{v^*}{u^*} = \tan X^* \quad \text{Equation D - 27}$$

$$\text{Soit } Y^* = -\ln\left(\frac{\cos X^*}{\cos X_0^*}\right) \quad \text{Equation D - 28}$$

Où X_0^* est le point d'intersection entre la ligne de courant et la surface du lit. Les lignes de courant ainsi définies sont indiquées Figure D - 13.

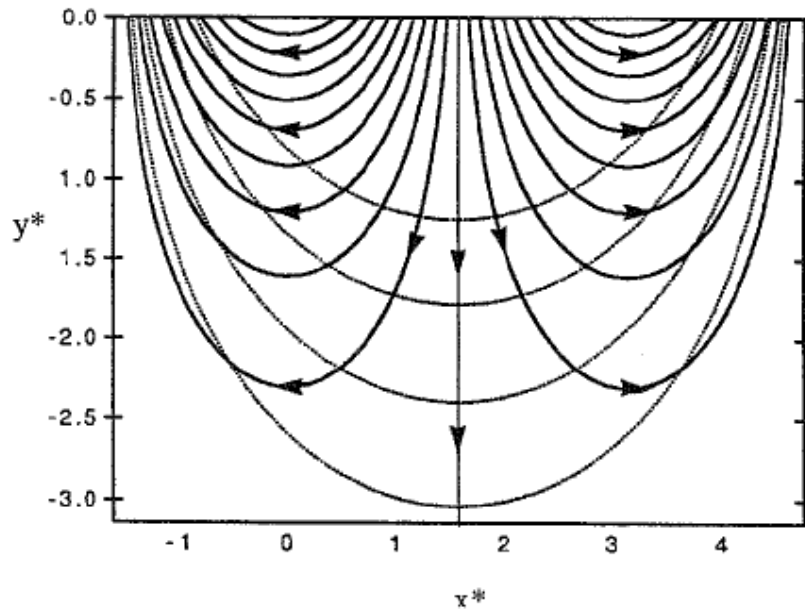


Figure D - 13 : Lignes de courant (lignes avec flèches) et positions des fronts de soluté (lignes en pointillés) pour le modèle de pression sinusoïdale avec lit plat. Les fronts sont donnés pour les temps $t^*/\theta = 2,5 ; 5 ; 10$ et 20 (les fronts les plus profonds correspondent aux temps les plus grands).

On remarquera que l'allure de ces lignes de courant est similaire à celle des Figure D - 4 et D - 5.

❖ Position du front de solutés

Considérons une particule de fluide qui pénètre dans le lit en X_0 au temps $t^*/\theta = 0$. L'évolution de la position de cette particule est déterminée à partir du champ de vitesse et des lignes de courant. Ainsi, à partir des équations D - 25, D - 26 et D - 28, on obtient :

$$\frac{dX^*}{d(t^*/\theta)} = -\cos X_0^* \quad \text{Equation D - 29}$$

Qui donne par intégration :

$$X^* = X_0^* - \frac{t^*}{\theta} \cos X_0^* \quad \text{Equation D - 30}$$

Y^* est alors obtenu avec l'équation D - 28 :

$$Y^* = -\ln \left(\frac{\cos \left(X_0^* - \frac{t^*}{\theta} \cos X_0^* \right)}{\cos X_0^*} \right) \quad \text{Equation D - 31}$$

La position au temps t d'une particule qui a pénétré dans le lit au temps t=0 et à l'abscisse $x^* = X_0^*$ est ainsi donnée par les équations D – 30 et D – 31. Les positions du front de soluté ainsi obtenues sont données Figure D - 13.

❖ Calcul de \bar{q} pour le modèle simplifié de variation sinusoïdale de pression et de lit plat

Pour déterminer \bar{q} , on détermine tout d'abord q(x). Comme le modèle fait l'hypothèse d'un lit périodique de période λ , on détermine q(x) sur un intervalle $-\lambda/2 \leq x \leq \lambda/2$, soit pour $x^* = X_0^*$ sur l'intervalle $-\pi \leq X_0^* \leq \pi$.

Des équations D – 9 et D – 20, on obtient :

$$\begin{cases} q(x) = u_m \sin kX_0^* & \text{pour } 0 < X_0^* < \pi \\ q(x) = 0 & \text{sin on} \end{cases} \quad \text{Equation D - 32}$$

La moyenne spatiale de q(x) est faite sur une période. L'équation D – 11 donne en considérant $a=A=\lambda$:

$$\bar{q} = \frac{u_m}{\pi} \quad \text{Equation D - 33}$$

Le modèle utilise une normalisation \bar{q}^* de \bar{q} telle que :

$$\bar{q}^* = \frac{\bar{q}}{u_m} = \frac{1}{\pi} \quad \text{Equation D - 34}$$

❖ Calcul de la fonction de résidence moyenne $\overline{R(t)}$ pour le modèle simplifié de variation sinusoïdale de pression et de lit plat

La fonction du temps de résidence moyen est normalisée comme suit :

$$\bar{R} = \frac{1}{a^* \bar{q}^*} \int_A R q^* ds^* \quad \text{Equation D - 35}$$

Avec :

- $a^* = ka$
- $s^* = ks$
- $A^* = kA$

Où A est la projection plane de l'aire du lit du cours d'eau égale à a, k est le nombre d'onde du lit ($k = 2\pi/\lambda$) et s est un élément d'aire du lit.

Une particule de fluide qui pénètre dans le lit au temps $t=0$ à l'abscisse X_{cr}^* avec $0 < X_{cr}^* < \pi/2$ sortira du lit à l'abscisse $-\pi - X_{cr}^*$ au temps :

$$\frac{t^*}{\theta} = \frac{2X_{cr}^*}{\cos(X_{cr}^*)} \quad \text{Equation D - 36}$$

Au temps t^*/θ toutes les particules qui avaient pénétré dans le lit au temps $t=0$ entre les abscisses 0 et X_{cr}^* sont déjà ressorties du lit, tout comme les particules qui avaient pénétré dans le lit entre les abscisses $\pi - X_{cr}^*$ et π .

La fonction du temps de résidence R vérifie donc :

$$R = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq X_0^* \leq X_{cr}^*, \pi - X_{cr}^* \leq X_0^* \leq \pi \quad \text{Equation D - 37}$$

$$R = 1 \quad \text{pour} \quad X_{cr}^* \leq X_0^* \leq \pi - X_{cr}^* \quad \text{Equation D - 38}$$

R n'existe pas pour $-\pi \leq X_0^* \leq 0$ puisque $q=0$ sur cet intervalle.

A partir des équations D - 32, D - 34, D - 35, D - 37 et D - 38, on obtient finalement $\overline{R(t)}$ la fonction de résidence moyenne spatialisée :

$$\overline{R(t^*/\theta)} = \frac{1}{2\pi(1/\pi)} \int_{X_{cr}^*}^{\pi - X_{cr}^*} \sin X_0^* dX_0^* = \cos X_{cr}^* \quad \text{Equation D - 39}$$

A partir des équations D - 36 et D - 39, on obtient la relation :

$$\frac{t^*}{\theta} = \frac{2 \cos^{-1} \overline{R(t^*/\theta)}}{\overline{R(t^*/\theta)}} \quad \text{Equation D - 40}$$

L'évolution de $\overline{R(t^*/\theta)}$ est donnée Figure D - 14.

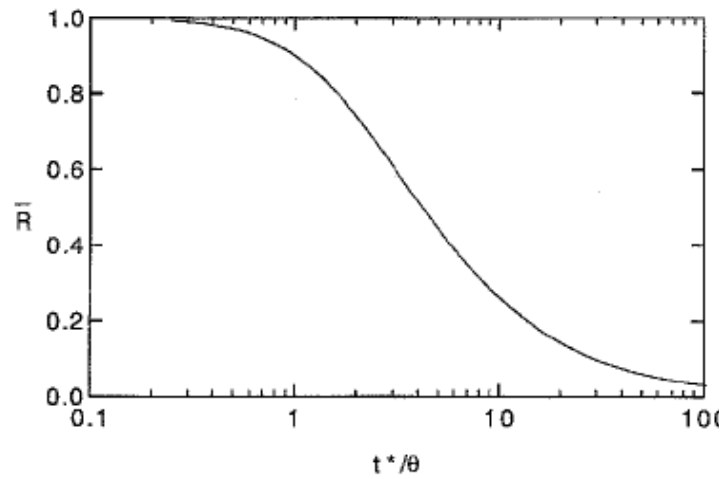


Figure D - 14 : Fonction moyenne du temps de résidence, $\overline{R(t^*/\theta)}$, pour le modèle de pression sinusoïdale.

- ❖ Calcul de la masse m(t) de soluté accumulée dans le lit pour le modèle simplifié de variation sinusoïdale de pression et de lit plat

La grandeur m(t) de l'équation D - 15 est normalisée comme suit :

$$m^* = \frac{2\pi km}{\theta} \quad \text{Equation D - 41}$$

Comme $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ cela revient à faire une normalisation selon une fraction de λ :

$$\frac{m}{\theta} = \lambda \frac{m^*}{(2\pi)^2} \approx \frac{\lambda m^*}{40} \quad \text{Equation D - 42}$$

Avec cette normalisation nous obtenons :

$$m^*(t^*/\theta) = 2\pi \bar{q}^* \int_0^\infty C^* \left(\frac{t^*}{\theta} - \frac{\sigma^*}{\theta} \right) \overline{R(\sigma^*/\theta)} d\left(\frac{\sigma^*}{\theta} \right) \quad \text{Equation D - 43}$$

Où $C^* = C/C_{dil}$ avec C la concentration en soluté dans l'écoulement de surface au temps considéré et C_{dil} la concentration que l'on devrait avoir dans l'écoulement de surface une fois la dilution du soluté injecté dans le canal complète.

Si l'on considère que $C^* \left(\frac{t^*}{\theta} - \frac{\sigma^*}{\theta} \right) = 0$ pour $t < 0$ (ce qui est le cas lorsque l'on injecte le soluté dans un

canal initialement sans soluté, alors :

$$m^* \left(t^*/\theta \right) = 2\pi\bar{q}^* \int_0^{t^*/\theta} C^* \left(\frac{t^*}{\theta} - \frac{\sigma^*}{\theta} \right) \overline{R(\sigma^*/\theta)} d \left(\frac{\sigma^*}{\theta} \right) \quad \text{Equation D - 44}$$

Ce qui nous donne finalement avec l'équation D – 34 :

$$m^* \left(t^*/\theta \right) = 2 \int_0^{t^*/\theta} C^* \left(\frac{t^*}{\theta} - \frac{\sigma^*}{\theta} \right) \overline{R(\sigma^*/\theta)} d \left(\frac{\sigma^*}{\theta} \right) \quad \text{Equation D - 45}$$

Si l'on regarde l'équation D-47, on voit que le modèle nécessite de connaître l'historique de l'évolution de la concentration dans l'écoulement de surface $C^* \left(t^*/\theta - \sigma^*/\theta \right)$ pour pouvoir déterminer $m^* \left(t^*/\theta \right)$. Une approximation a donc été faite par Elliott and Brooks (1997a), pour laquelle on considère que la concentration reste constante dans l'écoulement de surface au cours du temps (bien qu'une partie du soluté passe dans le lit).

Avec cette approximation $C^* \left(t^*/\theta - \sigma^*/\theta \right) = 1$ pour tous les temps.

L'équation D-47 devient donc :

$$m^* \left(t^*/\theta \right) = 2 \int_0^{t^*/\theta} \overline{R(\sigma^*/\theta)} d \left(\frac{\sigma^*}{\theta} \right) \quad \text{Equation D - 46}$$

$m^* \left(t^*/\theta \right)$ est la masse accumulée dans le lit au temps t^*/θ , donnée par unité d'aire du lit. La masse totale de soluté accumulée dans un lit de longueur L et de largeur B est ainsi donnée par :

$$m_{totale}^* \left(t^*/\theta \right) = m^* \left(t^*/\theta \right) LB \quad \text{Equation D - 47}$$

D.V.4 Cas des solutés réactifs

Eylers (1994) a modifié le modèle d'Elliott pour y incorporer un équilibre linéaire d'adsorption pour le composé dans le lit. Cet auteur a observé que l'adsorption retardait l'avancée du front du soluté dans le lit de la même manière que ce que l'on observe pour le transport de soluté dans les eaux souterraines. Son modèle est donc basée sur les mêmes lois et utilise un coefficient de retard r défini par :

$$r = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad \text{Equation D - 48}$$

Avec :

- ρ_b : densité du lit,
- θ : porosité du lit,
- K_d : coefficient de partition du soluté entre la phase liquide et les matériaux constitutifs du lit.

Ce modèle a été appliqué avec succès par Eylers (1994) pour décrire en canal expérimental le transfert de métaux (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) avec un lit de sédiments présentant des formes en dunes.

La masse totale de soluté réactif par unité de volume du lit augmente ainsi d'un facteur de r par rapport au cas du soluté non réactif. De même la vitesse dans les pores du lit diminue d'un facteur de r par rapport au cas non-réactif.

Eylers a conclu de ses travaux que $\overline{R(t^*/\theta)}$ pour les solutés réactifs pouvaient être calculé en changeant le

terme $\frac{t^*}{\theta}$ par $\frac{t^*}{r\theta}$ dans l'équation D - 42 :

$$\frac{t^*}{r\theta} = \frac{2 \cos^{-1} \overline{R(t^*/\theta)}}{\overline{R(t^*/\theta)}} \quad \text{Equation D - 49}$$

La Figure D - 15 compare les fonctions de temps de résidence $\overline{R(t^*/\theta)}$ pour des solutés non réactifs ($r=1$) et des composés à adsorption linéaire ayant des coefficients de retard de 5, 20 et 50.

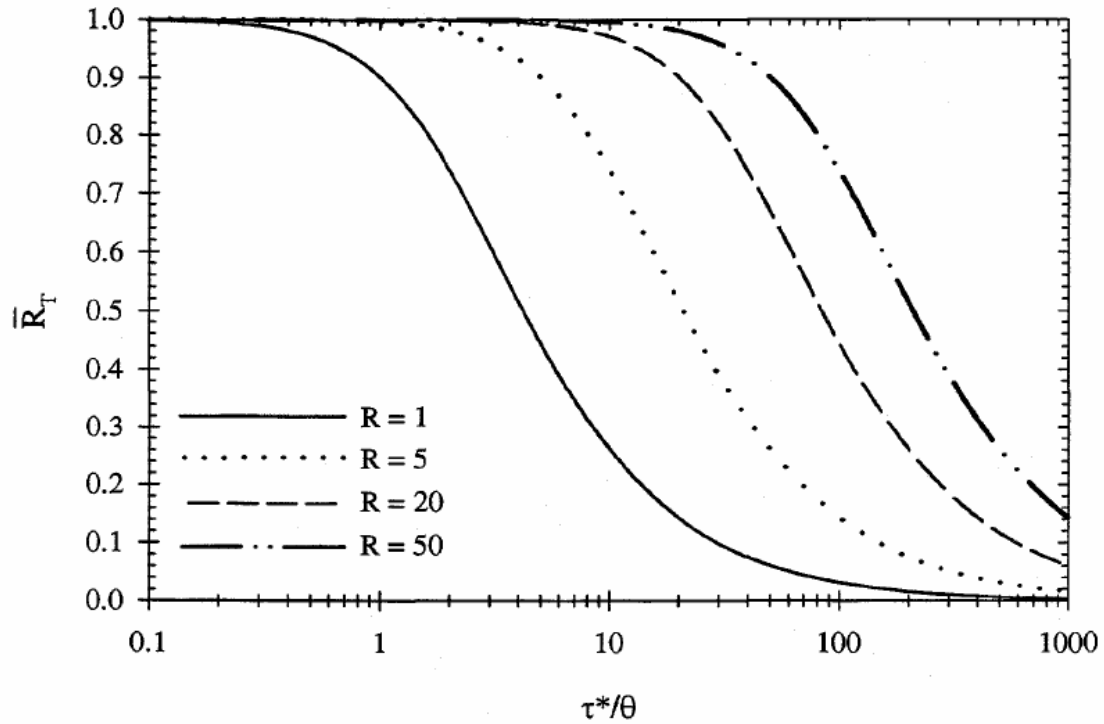


Figure D - 15 : fonctions de temps de résidence $\overline{R(t^*/\theta)}$ pour des solutés non réactifs ($r=1$) et des composés à adsorption linéaire avec différents coefficients de retard d'après Eylers (1994)

La masse de soluté réactif accumulée dans le lit au cours du temps est donc donnée par la même équation que pour les solutés non réactifs, la seule différence étant que pour les solutés réactifs $\overline{R(t^*/\theta)}$ est dépendant du coefficient de retard r et devient $\overline{R(t^*/\theta, r)}$:

$$m^*(t^*/\theta) = 2 \int_0^{t^*/\theta} C^* \left(\frac{t^*}{\theta} - \frac{\sigma^*}{\theta} \right) \overline{R(\sigma^*/\theta, r)} d\left(\frac{\sigma^*}{\theta} \right) \quad \text{Equation D - 50}$$

Nous avons fait le choix d'utiliser le modèle d'Eylers pour les 4 produits phytosanitaires étudiés dans la thèse étant donné la linéarité que nous avons observée pour les isothermes déterminés en laboratoire (voir chapitre B).

D.V.5 Quelques remarques sur la pertinence et les limites du modèle d'Elliott au regard des objectifs de la thèse

Le modèle d'Elliott a été développé à partir de situations qui par certains aspects sont proches des expérimentations réalisées au cours de la thèse dans le canal. Il cadre avec les objectifs de la thèse dans le sens où il décrit le transfert des solutés à partir de grandeurs comme la vitesse de l'écoulement de surface, la submergence et la forme du lit. L'évolution proposée par Eylers (1994) permet, de plus, d'étudier des solutés réactifs avec une hypothèse d'isothermes d'adsorption linéaires, approximation pouvant être faite pour les 4 produits phytosanitaires étudiés au vu des résultats acquis en batch (chapitre B).

Cependant, il existe certaines différences entre nos conditions expérimentales et celles pour lesquelles le modèle a initialement été développé. En effet, ce dernier a été développé pour des canaux expérimentaux dont le lit était constitué de différents sables ou sédiments, la loi de Darcy étant valable pour ces milieux de faible conductivité. Or, dans notre cas, le rouleau de chanvre-polyester a une conductivité beaucoup plus élevée (voir chapitre B). Cependant, les expérimentations menées pour déterminer les conductivités verticales et horizontales du chanvre ont montré qu'il existait une linéarité entre la charge appliquée et le débit transitant dans le chanvre. Nous considérerons donc que la loi de Darcy est valable pour le rouleau.

Par ailleurs, le modèle présenté utilise la relation de Fehlman (1985) pour déterminer la variation de pression au dessus du lit. Or, cette relation a été établie pour un lit avec des formes triangulaires, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Elliott (1990) a été confronté au même problème lorsqu'il a appliqué le modèle à des expérimentations en canal dont le lit était composé de différentes formes (dunes, ...). Il a finalement utilisé un coefficient correcteur pour adapter le calcul de cette pression à son dispositif expérimental. Cependant, faute de temps, on est resté, lors de cette thèse, sur le modèle dans sa forme initiale (formes triangulaires considérées pour déterminer la variation de pression), il sera intéressant de déterminer à l'avenir un coefficient correcteur pour l'adapter aux différentes géométries de formes testées.

De plus, Marion et al. (2003) ont montré que le modèle d'Elliott sous-estimait la masse de soluté accumulée dans le lit lorsque les formes avaient des submergences H/d élevées, supérieures à 0,3 notamment. Or, dans nos expérimentations en canal, les submergences sont proches de 0,5 pour les formes en dunes et proches de 1,4 pour les formes en créneau. En considérant cet aspect on peut s'attendre à ce que le modèle sous-estime l'échange de soluté, et plus particulièrement pour les formes en créneau.

En revanche, il a été fait l'hypothèse que la concentration en soluté dans l'écoulement de surface restait constante au cours du temps, ce qui peut conduire à une surestimation des quantités transférées dans le lit.

Enfin, dans le modèle que nous utilisons, la vitesse dans le lit est seulement due à la pénétration de l'eau de l'écoulement de surface, par advection. De fait, le modèle sous la forme simplifiée (pression sinusoïdale avec un lit plat) ne prend pas en compte l'écoulement supplémentaire dans le lit créé par la pompe de subsurface que nous avons utilisée lors de nos expérimentations. Au vu de l'influence observée de cette pompe sur la pénétration des solutés, nous nous attendons donc, concernant cet aspect, à ce que le modèle sous-estime l'échange de soluté.

Malgré ces limites, ce modèle reste l'un des seuls permettant de relier le transfert « surface – subsurface » de solutés à des grandeurs physiques de l'écoulement et du lit, d'où notre choix. Il a donc été testé pour simuler le transfert du bromure et des 4 produits phytosanitaires dans le canal dans l'objectif d'évaluer en quelle mesure il pouvait confirmer et compléter en termes quantitatifs l'influence observée des paramètres testés.

D.V.6 Application du modèle au canal expérimental

Le modèle décrit précédemment a été codé sous Octave 2.1. Tous les paramètres d'entrée du modèle sont des paramètres physiques mesurables et sont les suivants:

- la vitesse de l'écoulement de surface,
- la hauteur d'eau moyenne dans l'écoulement de surface,
- la hauteur des formes du lit,
- la longueur d'onde des formes du lit, le lit étant supposé être périodique,
- la porosité du lit (dans notre cas du rouleau de chanvre),
- la conductivité du lit.
- la longueur du canal,
- la largeur du canal,
- le volume de dilution,
- le facteur de retard pour chaque produit phytosanitaire.

Le modèle ainsi programmé a été appliqué aux 5 expérimentations du chapitre C (paramètres expérimentaux donnés dans le Tableau C - 8).

D.VI Résultats des simulations

Le modèle a été appliqué sur les 5 expérimentations pour le bromure et les 4 produits phytosanitaires. Les entrées du modèle sont les grandeurs expérimentales mesurées lors des expérimentations (pas de calage du modèle).

On présente dans un premier temps les résultats obtenus pour le bromure, soluté non réactif, puis ceux obtenus pour les phytosanitaires. Les données expérimentales sont tracées sans les barres d'incertitudes (égales à environ 20%).

D.VI.1 Bromures

D.VI.1.1 Résultats du modèle pour les deux expérimentations avec les petites formes en dune (expérimentations n°1 et 3)

Les Figure D - 16 et Figure D - 18 présentent la masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour les expérimentations n°1 et 3, ces deux situations correspondant a priori aux cas les plus proches des conditions pour lesquelles le modèle a été développé (submergence minimale parmi celles testées, formes en dunes).

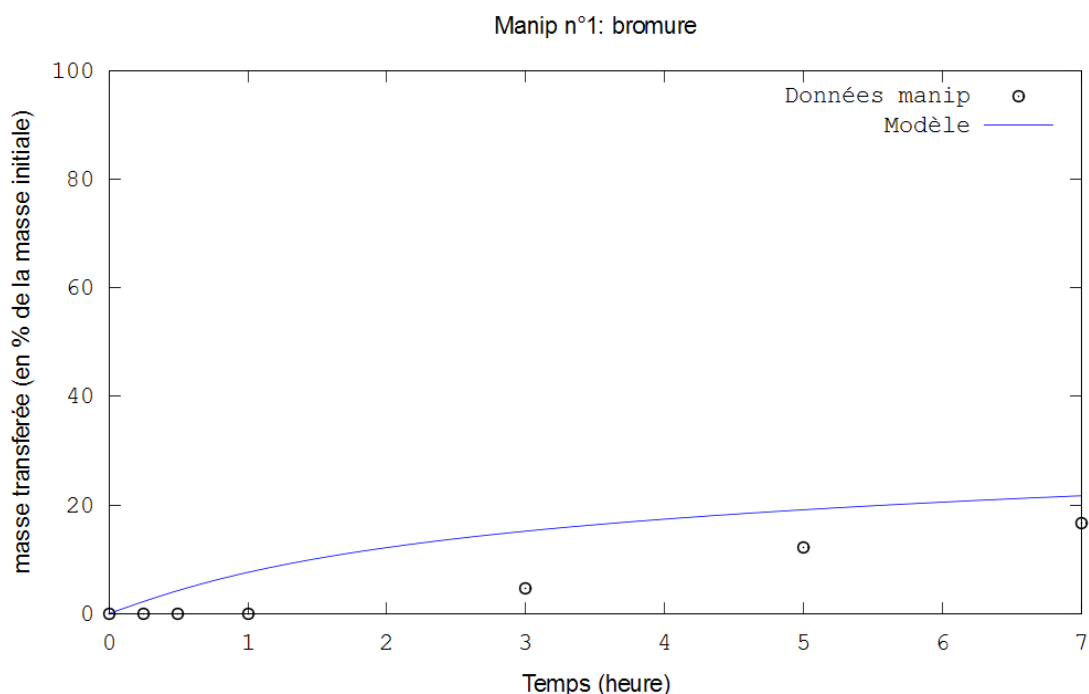


Figure D - 16 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérimentation n°1 (« Manip n°1 »). Vitesse de l'écoulement de surface de 1,6 cm/s ; submergence de 0,6 ; formes en dunes et longueur d'onde de 20 cm.

Pour l'expérimentation n°1, le modèle surestime globalement la masse transférée d'environ 5 à 10%. Un tel résultat est cependant relativement satisfaisant compte tenu des limites de l'application évoquées ci-dessus.

Le temps de dilution du nuage de soluté injecté dans l'écoulement de surface pourrait expliquer cette surestimation. En effet, le modèle d'Elliott modélise uniquement le transfert advectif de solutés de l'écoulement de surface vers le lit, en considérant une concentration de soluté moyenne dans l'écoulement de surface. Le modèle ne prend donc pas en compte le temps nécessaire pour que le nuage de soluté se dilue dans l'écoulement de surface et modélise donc un transfert de soluté dans le lit dès le temps $t=0$. En réalité, les expérimentations montrent que la dilution des bromures dans l'écoulement de surface se fait sur un temps d'une dizaine de minutes à une heure (voir Tableau C – 11). La surestimation du modèle pourrait donc provenir de cette écart entre le début du transfert des solutés dans le lit entre le modèle et les expérimentations.

Un autre aspect qui pourrait expliquer cette surestimation est l'hypothèse selon laquelle la concentration en soluté reste constante au cours du temps dans l'écoulement de surface. Le flux pénétrant dans le lit étant proportionnel à cette concentration, le modèle sur-estime la quantité qui pénètre dans le lit au cours du temps. Une solution pour remédier à ce problème serait de coupler le modèle à une équation de convection-dispersion pour l'écoulement de surface, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse, ce travail impliquant un temps important de développement.

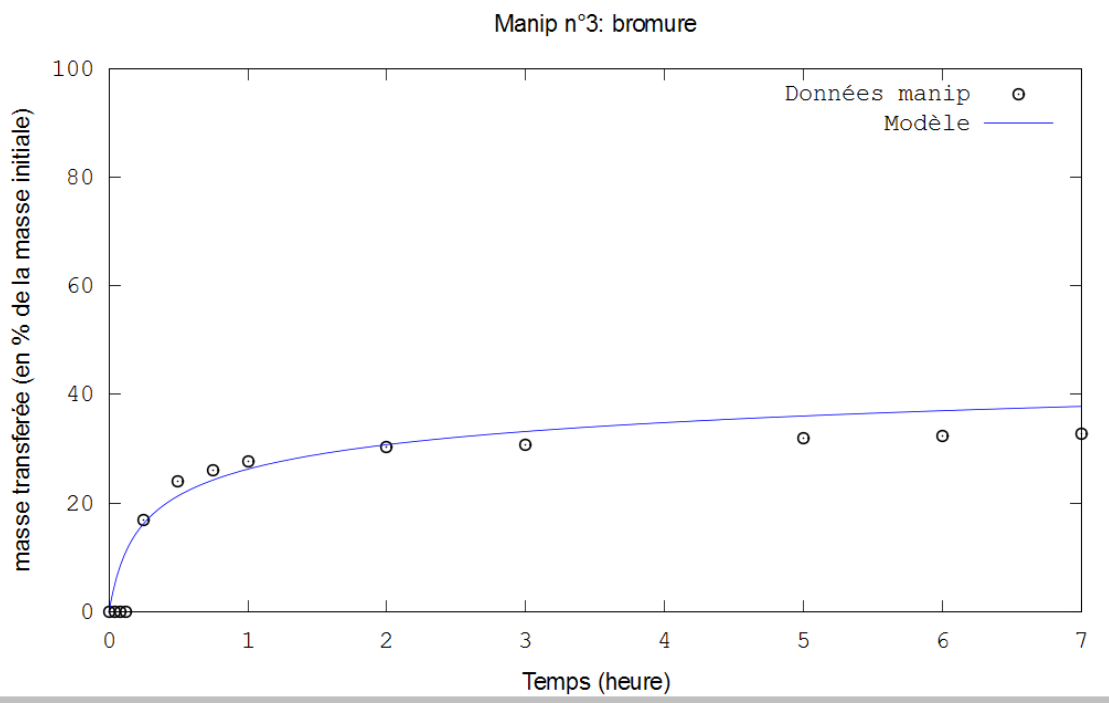


Figure D - 17 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérimentation n°3. Vitesse de l'écoulement de surface de 7 cm/s ; submergence de 0,5 ; formes en dunes et longueur d'onde de 20 cm.

Comme pour l'expérimentation n°1, la non prise en compte de la dilution par le modèle entraîne une mauvaise prévision de l'échange sur la période de dilution observée lors de l'expérimentation n°3. Par contre, une fois la dilution faite, les résultats du modèle sont beaucoup plus proches des points expérimentaux, en particulier sur les deux premières heures. Le modèle a ensuite tendance à légèrement sur-estimer la masse transférée pour les temps supérieurs.

Ainsi pour les deux expérimentations à petites formes, le modèle surestime plus ou moins la masse transférée observée expérimentalement. La non prise en compte du phénomène de dilution par le modèle pourrait être une des raisons de cette surestimation. A noter qu'Elliott (1990) n'avait pas été confronté à ce problème car il avait travaillé avec un canal plus petit que le nôtre et avait démarré ses expérimentations en re-circulation seulement après la dilution complète des solutés dans l'écoulement de surface.

D.VI.1.2 Résultats du modèle pour les trois expérimentations avec les grandes formes (n°2, 4 et 5)

Les Figure D - 18, Figure D - 19 et Figure D - 20 présentent la masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour les expérimentations n°2, 4 et 5.

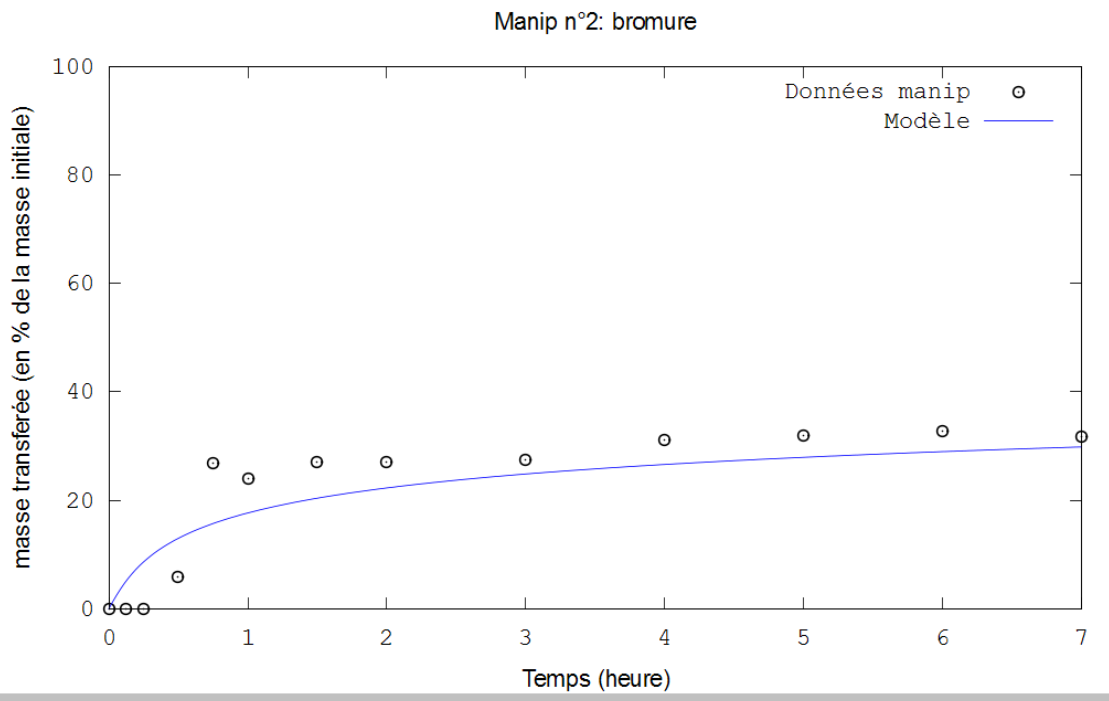


Figure D - 18 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérimentation n°2. Vitesse de l'écoulement de surface de 2,1 cm/s ; submergence de 1,4 ; formes en créneaux et longueur d'onde de 40 cm.

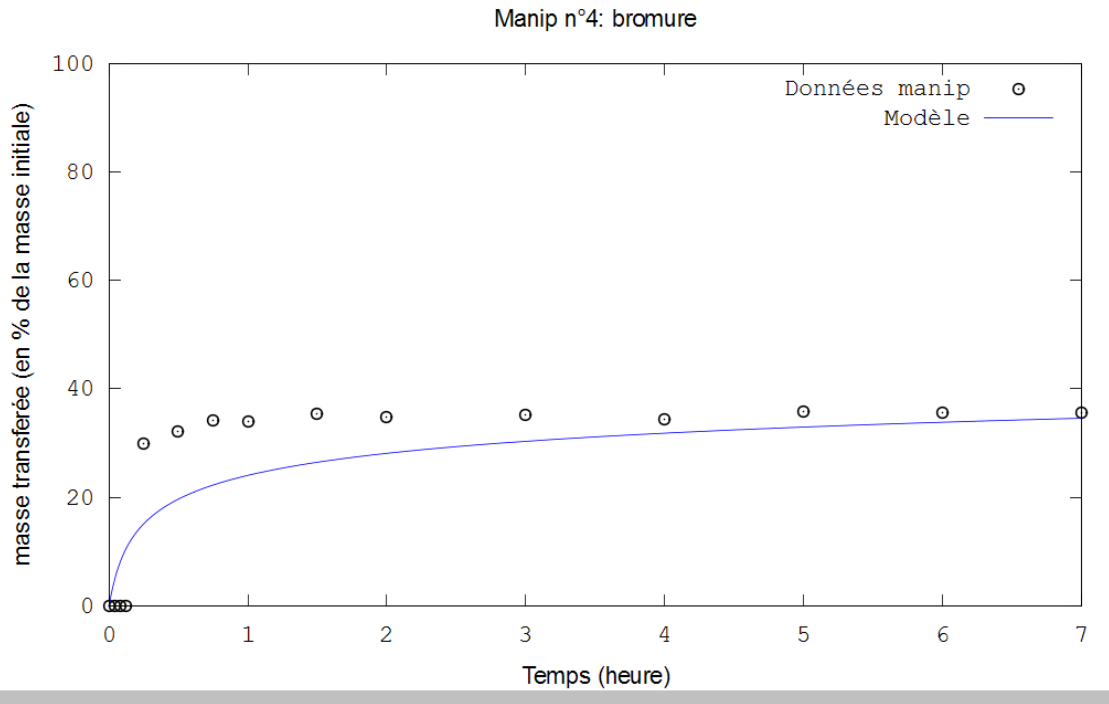


Figure D - 19: masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°4. Vitesse de l'écoulement de surface de 7,6 cm/s; submergence de 1,3; formes en créneaux et longueur d'onde de 40 cm.

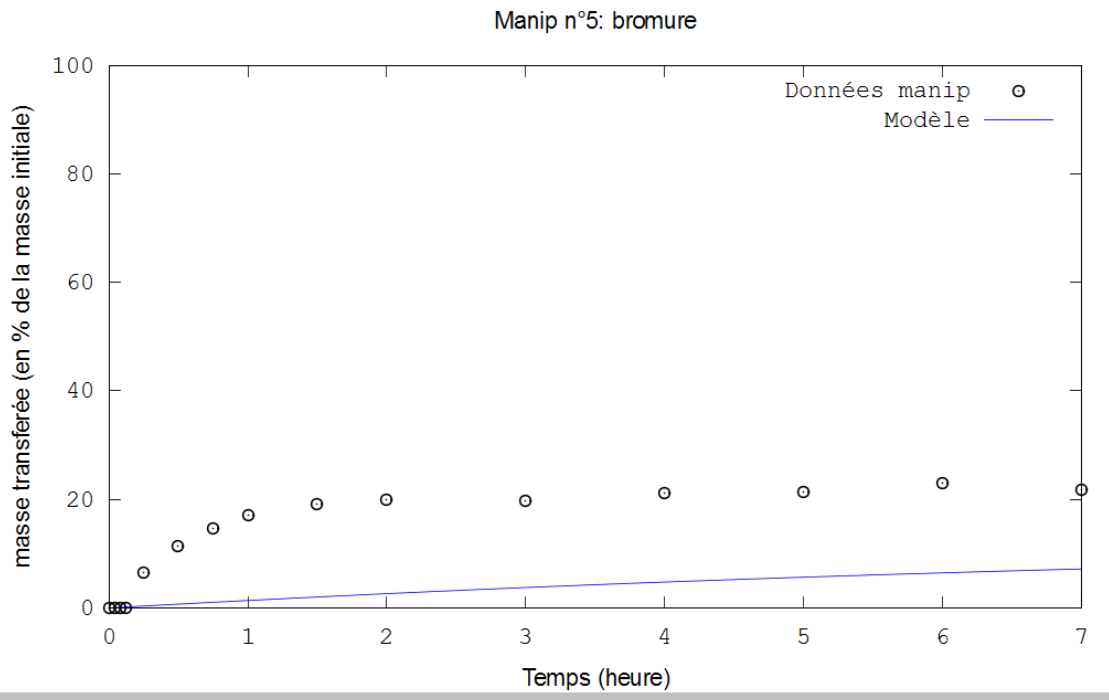


Figure D - 20: masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°5. Vitesse de l'écoulement de surface de 1,5 cm/s; submergence de 0,7; formes en créneaux et longueur d'onde de 40 cm.

Pour les trois expérimentations, le modèle sous-estime la masse transférée. Le cas où le modèle sous-estime le moins la masse transférée est celui de l'expérimentation n°2, pour laquelle la submergence est égale à 1,4 et la vitesse à 2 cm/s. Le cas où le modèle sous-estime le plus la masse transférée est celui de l'expérimentation n°5, pour laquelle la submergence est égale à 0,7 et la vitesse à 1,5 cm/s. Enfin on sous-estime la masse transférée de manière intermédiaire pour l'expérimentation n°4. Pour cette expérimentation, la submergence (égale à 1,3) est la même que celle de la manip n°2 mais la vitesse est plus importante (égale à 7,6 cm/s).

On peut faire l'hypothèse qu'un des éléments jouant sur cette sous-estimation est la différence entre les formes expérimentales en créneaux et les formes triangulaires que le modèle considère pour calculer la pénétration du soluté dans le lit, par l'intermédiaire de la relation de Fehlman (1985). Les formes en créneaux généreraient ainsi un transfert supérieur à celui des formes triangulaires. Selon cette hypothèse, et en considérant que la vitesse est un facteur favorisant la pénétration, la mauvaise description de l'influence de la géométrie des formes sera d'autant plus marquée que la vitesse sera plus élevée ce qui est cohérent avec les résultats du modèle.

Cette mauvaise prise en compte supposée de la géométrie pourrait également être à l'origine de la grande différence observée entre les données expérimentales et le modèle pour l'expérimentation n°5, son effet pouvant être accentué par la faible valeur de la submergence. En effet, pour une submergence proche de 1,5 (cas des expérimentations n°2 et 4), la forme occupe une majeure partie de la section de l'écoulement. La géométrie de la forme (en triangle ou en créneau) pourrait donc dans cette configuration avoir moins d'importance puisque dans les deux cas le fluide ne dispose que d'un faible espace au dessus de la forme pour continuer à transiter dans l'écoulement de surface. A l'inverse, pour une submergence plus faible (cas de l'expérimentation n°5) pour laquelle la forme occupe une plus petite section de l'écoulement, la géométrie pourrait jouer un rôle plus marqué dans la pénétration du soluté. Cette hypothèse reste toutefois à être confirmée.

D.VI.1.3 Sensibilité du modèle par rapport à la vitesse de l'écoulement de surface

Pour les expérimentations, la masse transférée dans le lit au cours du temps est déterminée sans prendre en compte la valeur de la vitesse de l'écoulement de surface (équation C – 6), ce qui n'est pas le cas pour le modèle qui considère la valeur moyenne de cette vitesse pour le calcul (équation D – 14). Tous les autres paramètres interviennent aussi bien dans le calcul expérimental que le calcul numérique. De ce fait nous avons étudié en priorité la sensibilité du modèle vis-à-vis de la vitesse de l'écoulement de surface.

Pour cela, nous avons considéré l'expérimentation n°3 pour laquelle le modèle donnait les meilleurs résultats. Le modèle a ainsi été appliqué avec les paramètres correspondants, en faisant varier la vitesse de 0,3 cm/s à 10,3 cm/s. Les résultats obtenus sont présentés Figure D - 21.

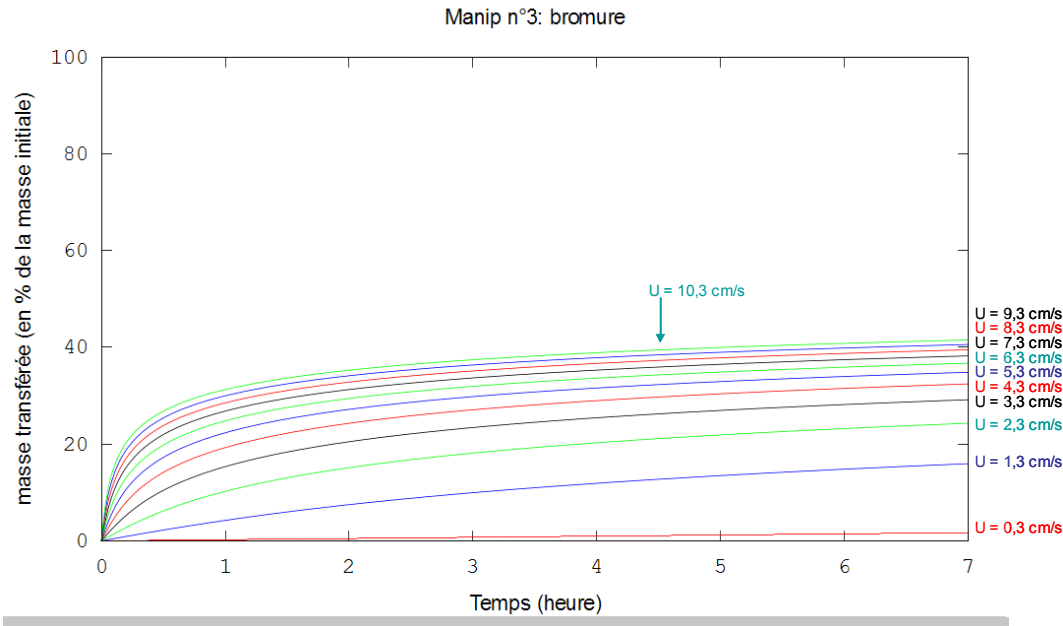


Figure D - 21 : Sensibilité du modèle par rapport à la vitesse de l'écoulement de surface dans le cas d'une submergence de 0,5 et une longueur d'onde de 20 cm (expérimentation n°3). La masse transférée a été calculée pour des vitesses d'écoulement U de 0,3 / 1,3 / 2,3 / 3,3 / 4,3 / 5,3 / 6,3 / 7,3 / 8,3 / 9,3 et 10,3 cm/s.

Pour une variation de même amplitude (+ 1 cm/s) de la vitesse, on observe une réponse non linéaire du modèle pour la masse transférée. L'effet est plus important pour les faibles vitesses et est très faible pour des vitesses proches de 10 cm/s (vitesses maximales testées au cours de la thèse).

Face à cette constatation, nous avons voulu évaluer quel allait être l'impact sur les résultats de la variabilité des mesures de la vitesse lors des expérimentations en canal. Pour cela, nous avons choisi les expérimentations n°1 et 3, chacune ayant été menée à des vitesses différentes (tableau C – 8). Pour les simulations, nous avons fait varier la vitesse dans la fourchette des écarts-types mesurés.

Par exemple, pour l'expérimentation n°1, pour laquelle la vitesse moyenne de l'écoulement de surface est de 1,6 cm/s avec un écart-type de 1,1 cm/s, le modèle a été appliqué avec en entrée une vitesse minimale de 0,5 cm/s et une vitesse maximale de 2,7 cm/s. Les résultats sont donnés Figure D - 22

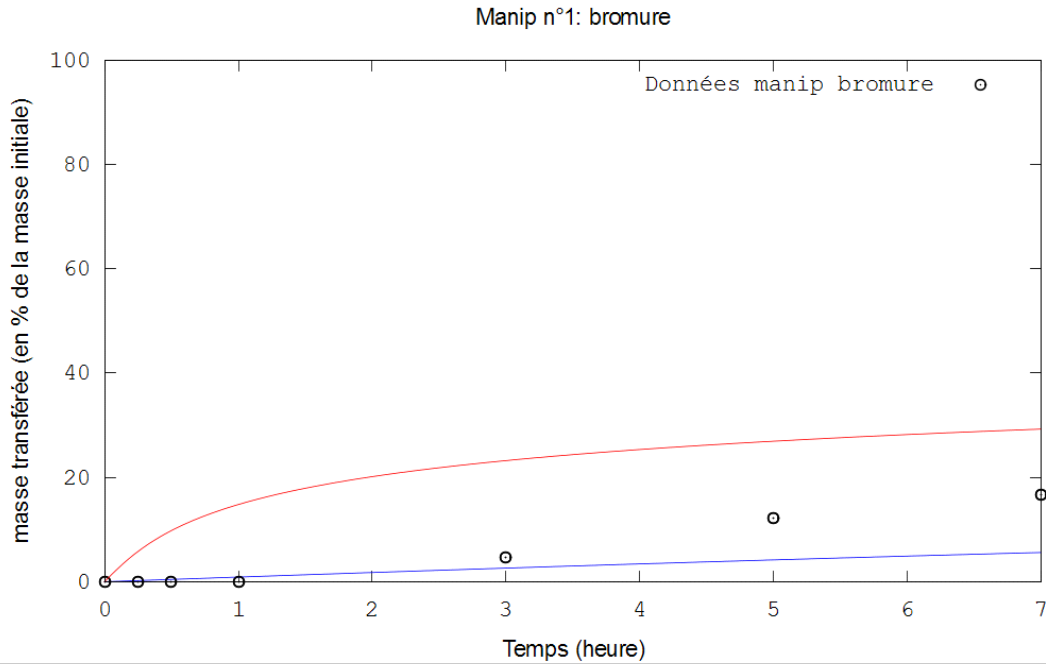


Figure D - 22 : Influence sur les résultats du modèle de l'incertitude de mesure sur la vitesse de l'écoulement de surface. En bleu : masse transférée pour une vitesse de 0,5 cm/s ($U_{moyenne}-\sigma$). En rouge : masse transférée pour une vitesse de 2,7 cm/s ($U_{moyenne}+\sigma$). σ est l'écart-type calculé sur 36 mesures.

La même démarche a été appliquée pour l'expérimentation n°3, dont les résultats sont présentés Figure D - 23.

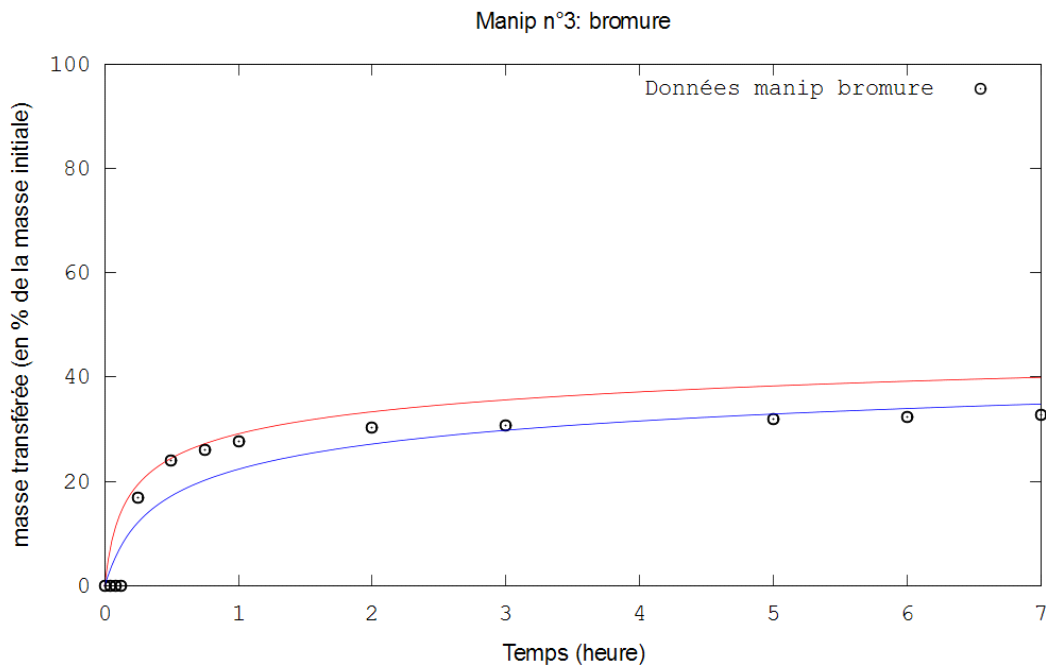


Figure D - 23 : Expérimentation n°3 : influence sur les résultats du modèle de l'incertitude de mesure sur la vitesse de l'écoulement de surface. En bleu : masse transférée pour une vitesse de 5,3 cm/s ($U_{moyenne}-\sigma$). En rouge : masse transférée pour une vitesse de 8,7 cm/s ($U_{moyenne}+\sigma$).

Au vu de ces résultats, la plus grande sensibilité du modèle pour les faibles vitesses combinée aux difficultés de mesures de celles-ci conduisent à interpréter avec prudence les résultats du modèle pour les expérimentations à faible vitesse (n°1, 2 et 5).

D.VI.1.4 Tentative de prise en compte de la dilution du nuage de soluté injecté dans le canal

Comme on l'a souligné plus haut, un point faible de la modélisation mise en œuvre ci-dessus réside dans le fait qu'elle suppose que le soluté est complètement et uniformément dilué dans la lame d'eau en début de simulation et que la concentration résultante est constante au cours du temps. Or, cela ne correspond pas à la situation expérimentale que l'on souhaite représenter, où la dilution n'est pas réalisée en début d'expérimentation et où la concentration de chaque soluté dans la lame d'eau subit une décroissance au cours du temps en lien avec son transfert vers le substrat. Si l'on voulait décrire de façon plus réaliste ce système expérimental, il faudrait utiliser l'équation D - 4 (avec $\Phi_B(t) = m^*(t)$) couplée avec l'équation D - 50. Ce couplage, qui nécessite un codage conséquent et la gestion d'échange de données en temps réel n'a pas pu être fait dans le cadre de cette thèse par manque évident de temps pour une telle programmation. Le lecteur pourra se référer à Wörman (2002) pour plus d'information sur une telle démarche.

Toutefois, afin de vérifier si le temps de dilution pouvait expliquer certaines différences entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux nous avons utilisé une démarche simplifiée consistant à faire démarrer le programme au temps que nous avons défini expérimentalement comme étant la fin de la dilution.

Les résultats pour les bromures sont donnés Figure D - 24, Figure D - 25, Figure D - 26, Figure D - 27 et Figure D - 28.

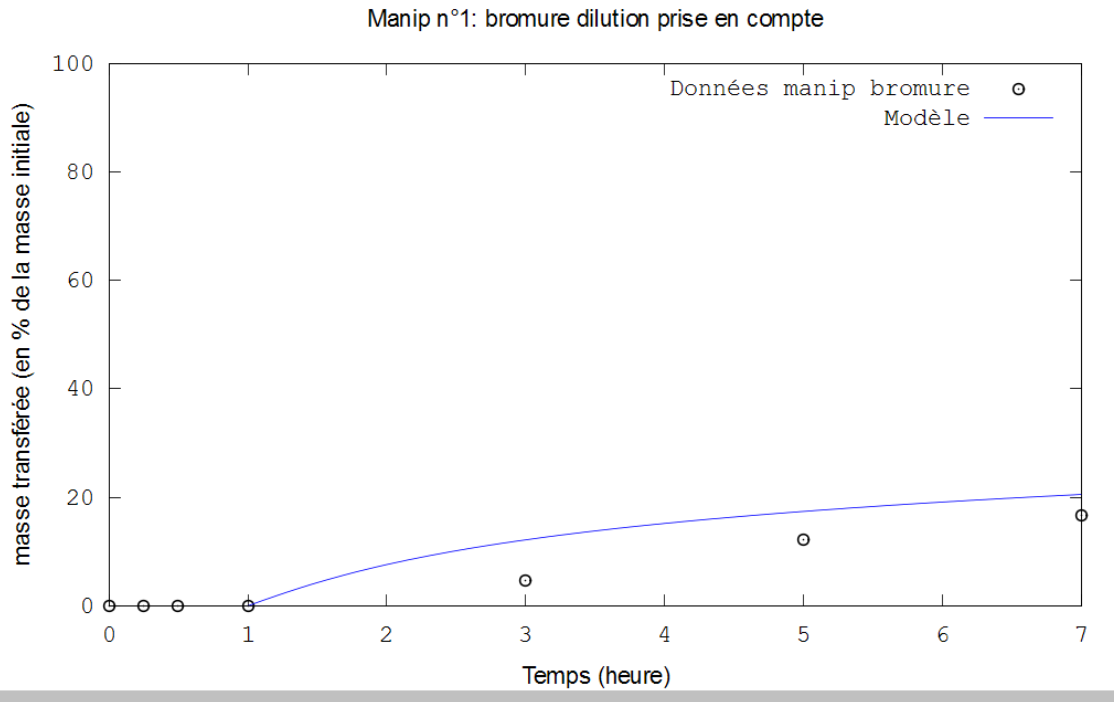


Figure D - 24 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°1, le modèle démarrant à la fin de la dilution déterminée expérimentalement.

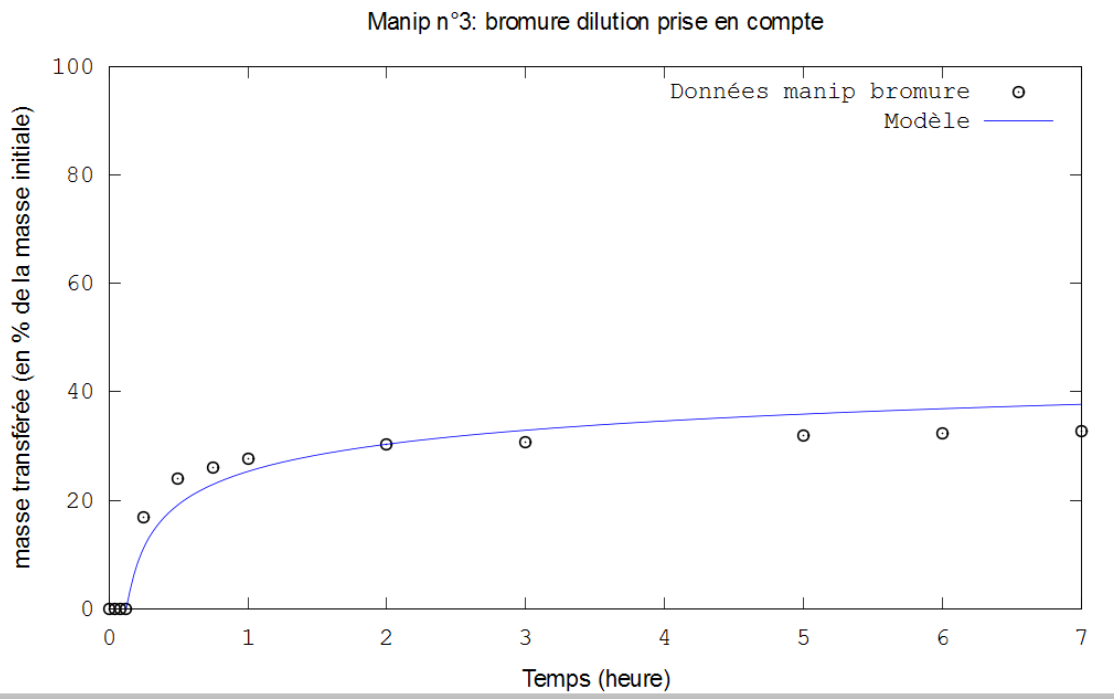


Figure D - 25 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°3, le modèle démarrant à la fin de la dilution déterminée expérimentalement.

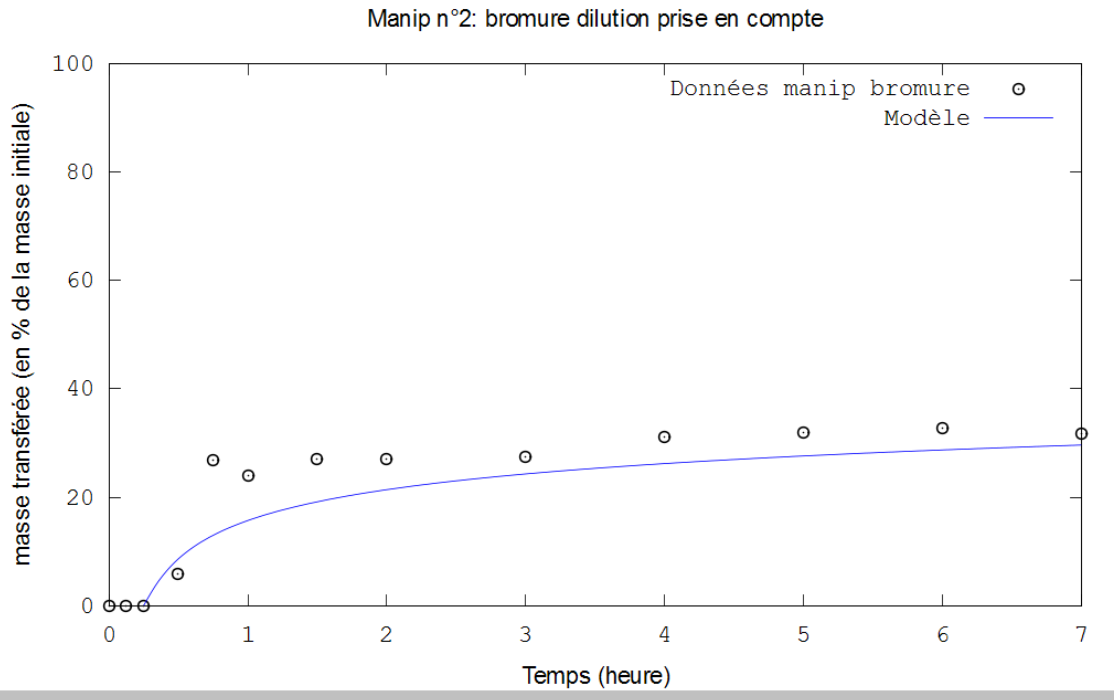


Figure D - 26 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°2, le modèle démarrant à la fin de la dilution déterminée expérimentalement.

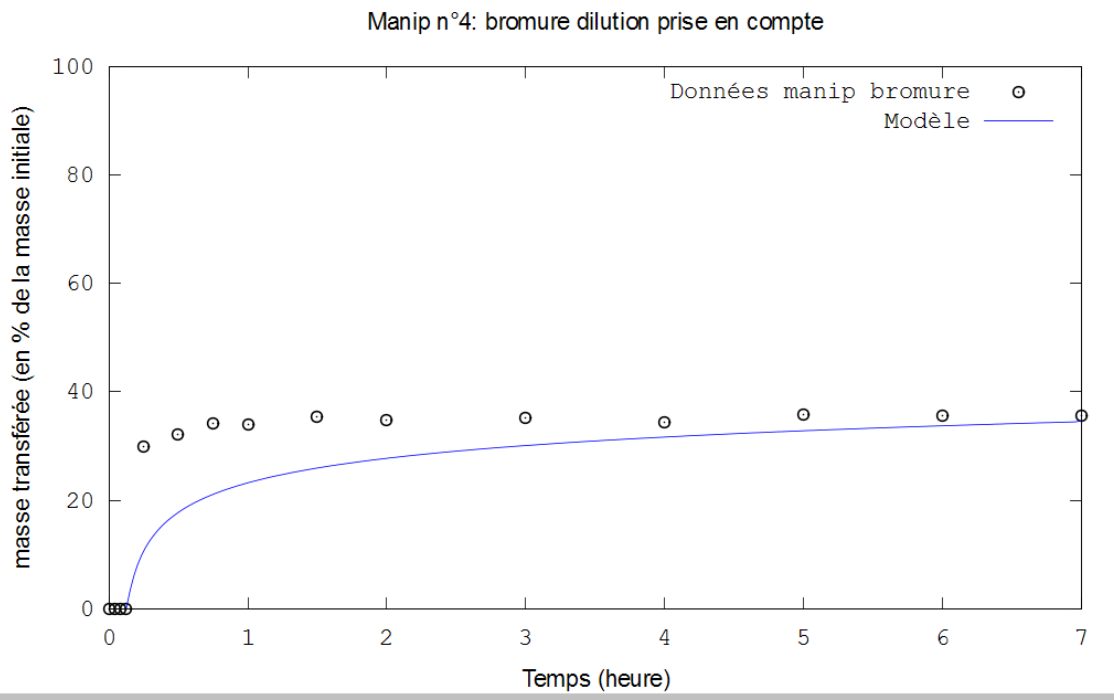


Figure D - 27 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°4, le modèle démarrant à la fin de la dilution déterminée expérimentalement.

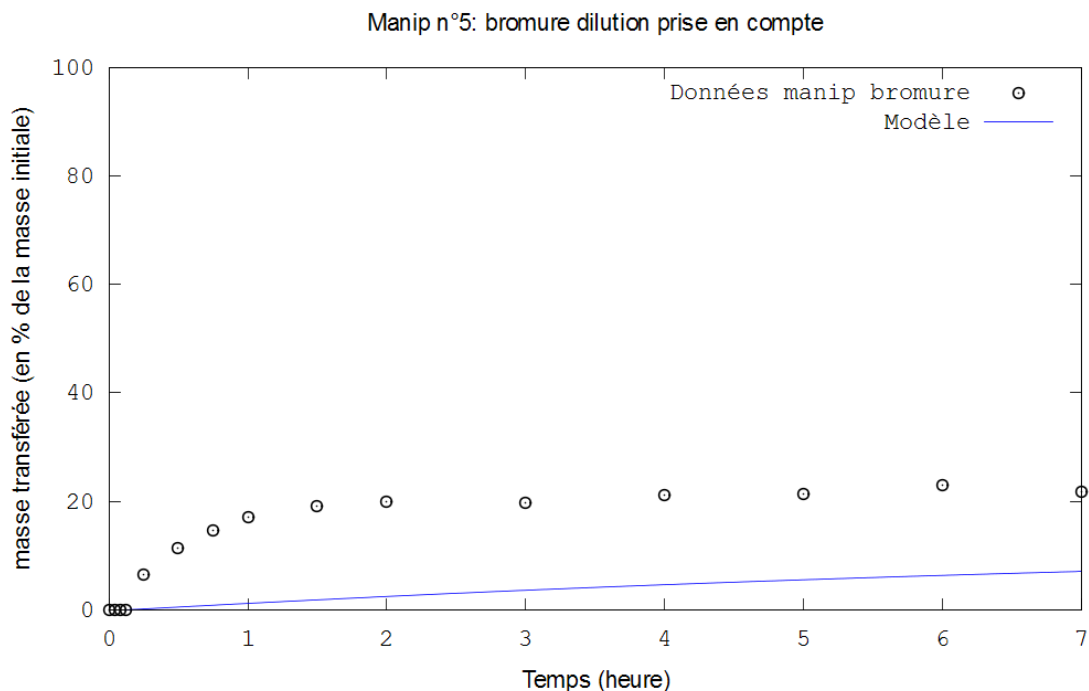


Figure D - 28 : masse de bromure transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°5, le modèle démarrant à la fin de la dilution déterminée expérimentalement.

On constate que même si cette solution permet d'améliorer le début de la simulation pour certaines expérimentations, ce n'est pas systématique et, finalement, comme on pouvait s'en douter, le temps de dilution ne permet pas d'expliquer à lui seul toutes les différences observées entre les résultats expérimentaux et le modèle.

D.VI.2 Produits phytosanitaires

Pour la simulation du transfert des produits phytosanitaires, nous nous sommes basés sur l'expérience n°3 pour laquelle on a vu que le transfert du bromure au sein du rouleau était le mieux reproduit par le modèle. Nous étudions ainsi si le temps de retard ajouté dans l'équation D – 50 permet de bien décrire le comportement des 4 produits phytosanitaires lorsque le transfert des bromures est à peu près correctement décrit.

D.VI.2.1 Détermination du facteur de retard pour les 4 produits phytosanitaires

Pour déterminer le facteur de retard de chaque phytosanitaire dans le rouleau de chanvre, nous nous sommes appuyés sur les K_d déterminés avec les expérimentations en cristallisoirs présentées dans le chapitre B. En effet, si l'on considère les expérimentations en canal avec une hauteur d'eau moyenne de 3 cm pour l'écoulement de

surface, alors le ratio *masse chanvre/volume eau* est égal à celui des expérimentations en cristalliseur (Ratio canal = 19 et Ratio cristalliseur = 20). Pour les hauteurs d'eau supérieures à 3 cm, le ratio du canal est un peu inférieur à celui des expérimentations en cristalliseur (Ratio = 15 pour la hauteur d'eau moyenne de 6,6 cm, expérimentation n°5). Nous sommes toutefois dans le même ordre de grandeur.

On obtient ainsi avec l'équation D – 48 les valeurs de r suivantes :

	Diuron	Isoproturon	Azoxystrobine	Tébuconazole
r	1,6	1,2	2,1	2,7

Tableau C - 1 : Coefficients de retard r pour les 4 produits phytosanitaires

D.VI.2.2 Pertinence du formalisme du temps de retard ?

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le transfert des produits phytosanitaires dans le canal est pris en compte par l'utilisation d'un facteur de retard dans l'équation D – 50. Nous avons cherché à vérifier si un tel formalisme était bien adapté pour décrire le transfert des 4 produits phytosanitaires étudiés à partir du moment où le comportement de l'eau (approché par l'intermédiaire d'un soluté non réactif type bromure) était suffisamment bien décrit.

Les résultats sont donnés Figure D - 29, Figure D - 30, Figure D - 31 et Figure D - 32.

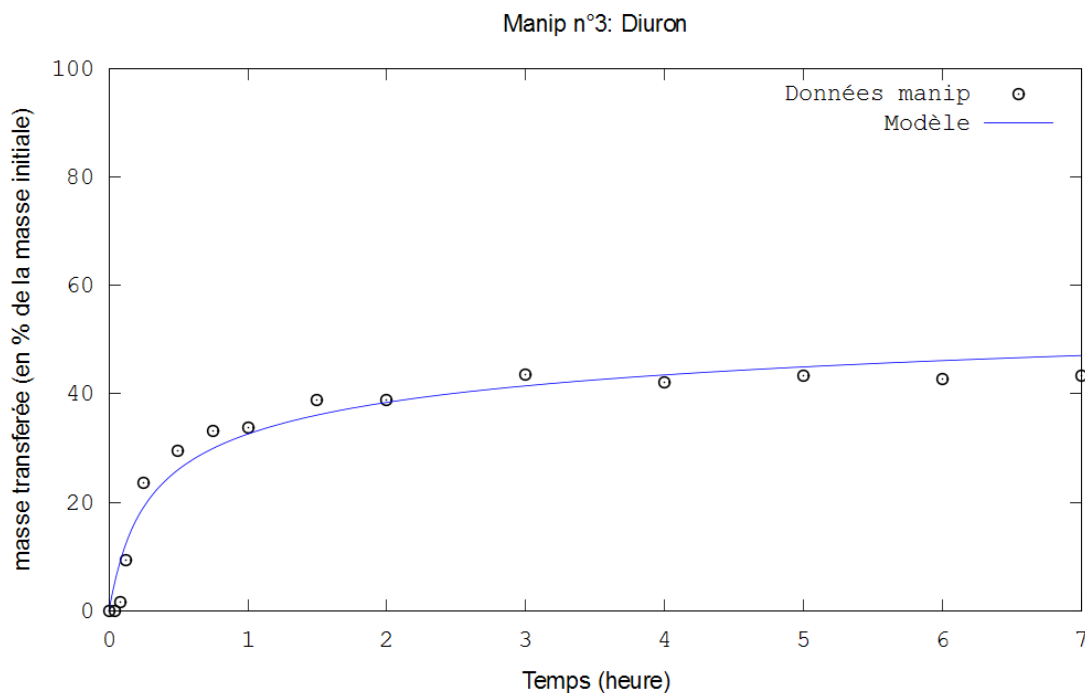


Figure D - 29 : masse de diuron transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérimentation n°3

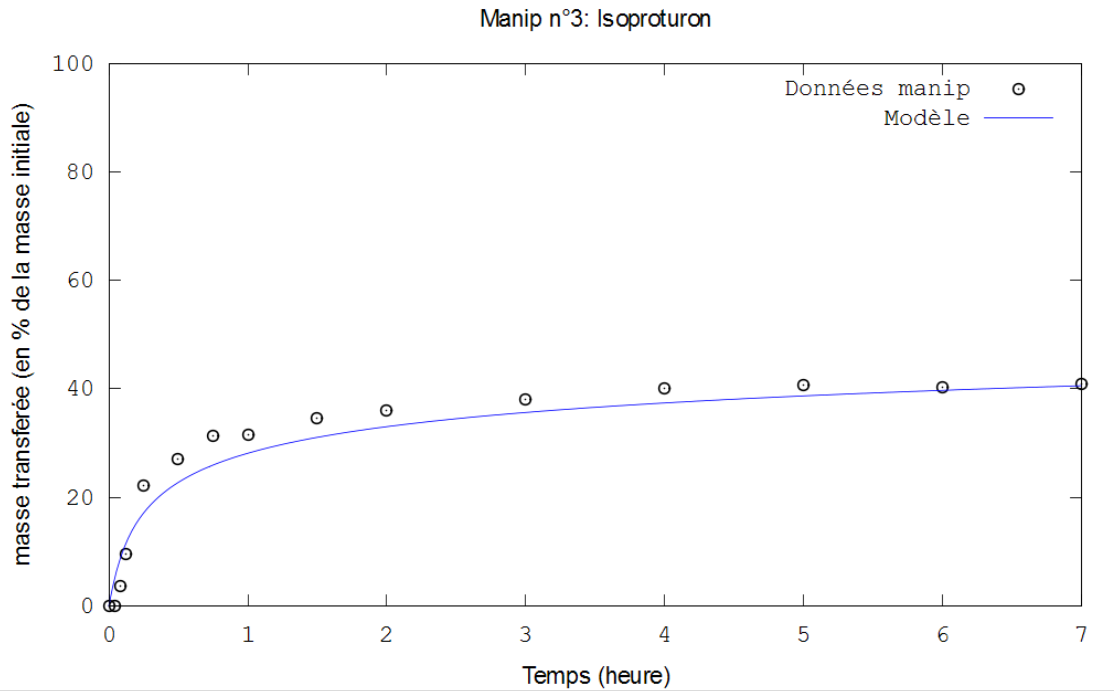


Figure D - 30 : masse d'isoproturon transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°3

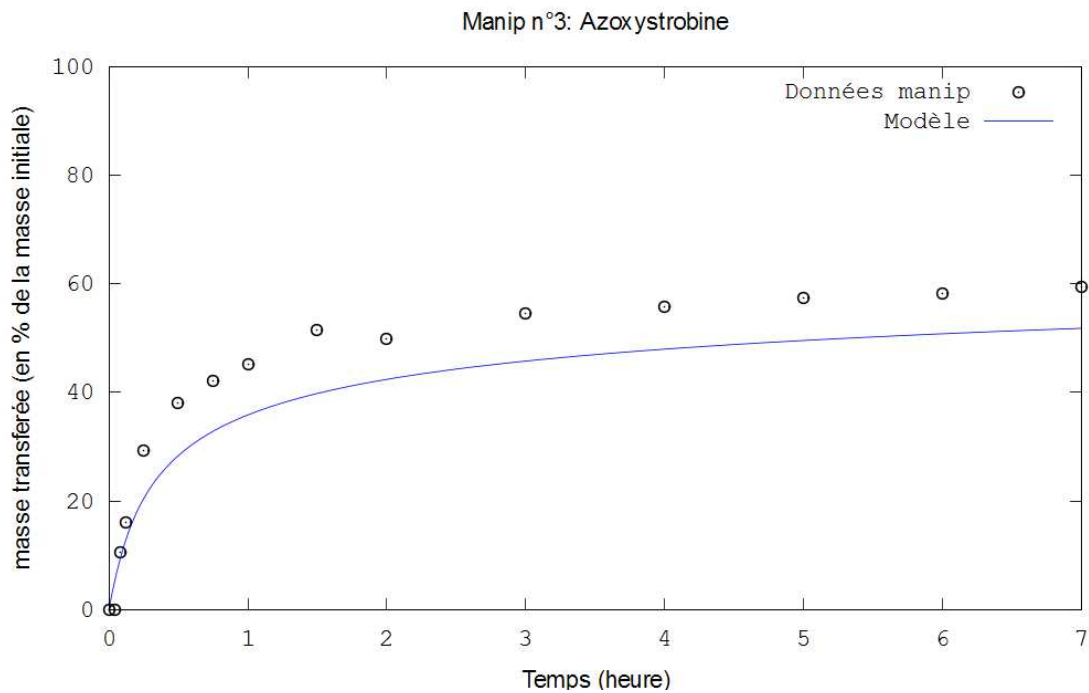


Figure D - 31 : masse d'azoxystrobine transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour l'expérience n°3

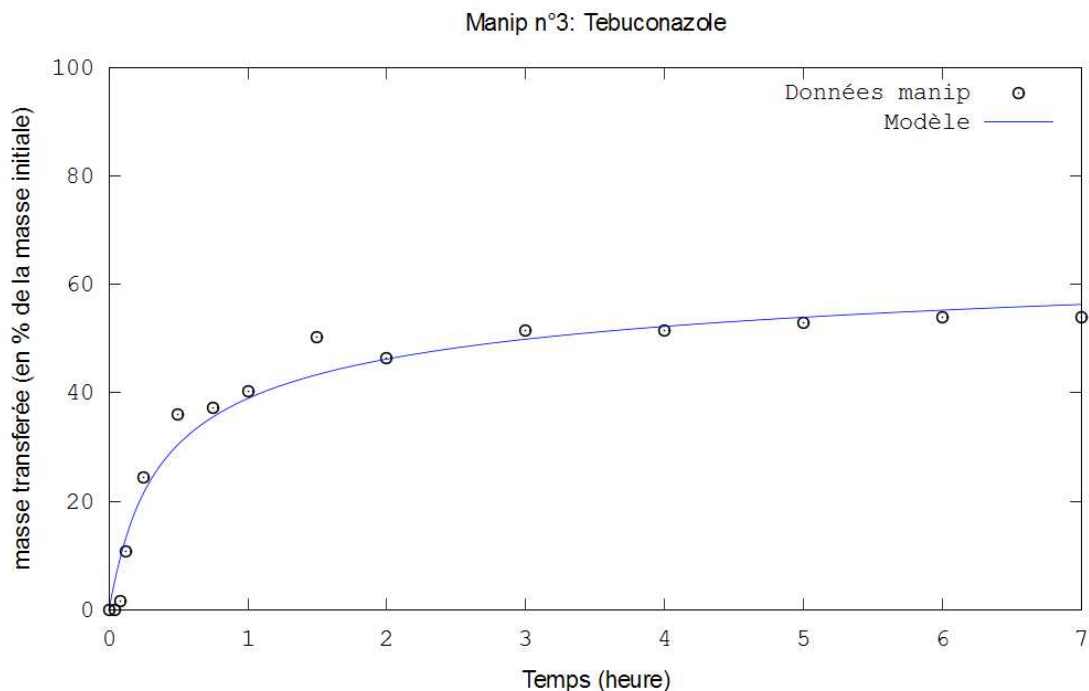


Figure D - 32 : masse de tébuconazole transférée dans le rouleau de chanvre au cours du temps pour la manip n°3

Au vu de ces 4 figures, on voit que les résultats sont relativement bons pour le diuron, l'isoproturon et le tébuconazole (donnés Figure D - 29, Figure D - 30 et Figure D - 32) lorsque l'on utilise les facteurs de retard déterminés expérimentalement. Ceci laisse donc penser que pour ces 4 produits phytosanitaires, lorsque le transfert de l'eau dans le rouleau est bien décrit, le formalisme du temps de retard permet d'avoir des résultats satisfaisants. En ce qui concerne l'azoxystrobine, les résultats ne sont pas aussi bons. On remarque toutefois que ce résultat était prévisible dans la mesure où au cours de l'expérimentation 3 on observe que l'azoxystrobine présente le plus fort taux d'adsorption à 7 h comparativement aux autres substances alors qu'à l'issu des essais d'adsorption en cristallisoirs au laboratoire il est apparu qu'elle présentait un coefficient d'adsorption un peu plus faible que celui du Tébuconazole. Il est donc probable que d'autres facteurs et processus entrent en jeu au sein du canal, qui n'ont pas été pris en compte dans le modèle.

D.VII Conclusions quant à l'application du modèle

Cette première utilisation du modèle montre que :

- Le modèle donne des résultats plus ou moins satisfaisants selon les expérimentations pour le transfert des bromures, et donc par voies de conséquences pour celui des produits phytosanitaires. Les

différences entre le modèle et les résultats expérimentaux pourraient être d'une part attribuées à la non prise en compte de l'évolution de la concentration dans la lame d'eau au cours du temps, et d'autre part, au fait que ce dernier utilise des formes triangulaires pour déterminer le flux de soluté qui passe de l'écoulement de surface vers le lit et inversement. Cette hypothèse a notamment été formulée pour les expérimentations avec formes en créneaux qui semblent générer une pénétration plus importante. Pour les formes en dunes, l'effet serait moindre.

- Il semble que lorsque le transfert des bromures est bien décrit, le formalisme du temps de retard déterminé avec les données expérimentales des expérimentations en cristallisoirs permet de bien décrire le transfert du diuron, de l'isoproturon et du tébuconazole, les résultats étant un peu moins bon pour l'azoxytrobine.
- Compte tenu de ce qui précède, il ne nous a pas été possible d'utiliser le modèle en l'état pour mieux cerner l'influence respective de chaque paramètre et la quantifier. Il nous paraît pour cela nécessaire de l'adapter au préalable pour qu'il représente mieux les différentes situations expérimentales testées (prise en compte de la géométrie des formes pour le calcul de pression, prise en compte de l'évolution de la concentration dans la lame d'eau au cours du temps, meilleure évaluation de l'influence possible de la pompe de sub-surface).
- Le modèle d'Elliott constitue cependant une bonne base et serait modifiable dans ce sens.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Ce projet de thèse avait pour objectif de mieux comprendre l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert de produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés agricoles. Quatre paramètres ont été sélectionnés : i) le degré de saturation en eau du lit avant la contamination par les produits phytosanitaires, ii) la vitesse de l'écoulement de surface ; iii) la submergence, définie comme le rapport moyen entre la hauteur d'eau et la hauteur des formes du lit et iv) la forme du lit. L'approche retenue a été de mener des expérimentations dans un canal expérimental dont le lit était constitué d'un rouleau de chanvre-polyester, choisi comme un substrat simplifié permettant de s'affranchir de l'hétérogénéité et de la variabilité des nombreux substrats constituant le lit des fossés naturels (herbes, feuilles mortes, végétation en décomposition, paille, sédiments, etc.). Enfin, une approche de modélisation a été adoptée pour aller plus loin dans l'interprétation des données expérimentales.

E.I.1 Choix du rouleau de chanvre-polyester comme substrat simplifié

L'étude en laboratoire des possibilités d'adsorption et de désorption des produits phytosanitaires sur différentes fibres de géotextiles avait un double objectif :

- 1/ aider à la sélection d'un type de fibres pour une utilisation en tant que substrat simplifié dans le projet de thèse, à savoir un substrat suffisamment homogène et stable pour permettre l'évaluation de l'influence des paramètres physiques étudiés au cours d'un écoulement en canal expérimental,
- 2/ estimer conjointement si ces différentes fibres pouvaient avoir un intérêt pour envisager de les utiliser afin de limiter le transfert des produits phytosanitaires hors des parcelles agricoles (voir (Boutron et al.,2009)).

Concernant le 1^{er} point, trois types de fibres sont apparues intéressantes (taux d'adsorption > à 35% de la masse initiale dans l'eau, dans les conditions testées) : le polyamide, le jute et le chanvre. Le choix d'utiliser comme substrat d'étude des rouleaux composés de 85% de fibres de chanvre et de 15% de fibres de polyester a ensuite été motivé par le fait que :

- nous voulions travailler avec un matériau composé en majorité de fibres naturelles,
- les matériaux à base de fibres de jute n'étaient pas disponibles en début de thèse sous des formes qui nous auraient permis de répondre à nos objectifs,

- la présence de 15% de fibres en polyester permet d'avoir des rouleaux avec une structure relativement stable dans l'espace, et donc, un bon maintien de la géométrie des formes lors des expérimentations, ceci favorisant, entre autre, la reproductibilité des expérimentations.

On note, par ailleurs, que les résultats obtenus en cristalliseur avec ce substrat, comparativement avec des études similaires réalisées avec des sédiments ou des feuilles mortes par Margoum (2003), ont montré que la capacité d'adsorption du chanvre était intermédiaire entre ces deux substrats naturels. On rappelle cependant que le choix de ce substrat simplifié n'avait pas pour ambition de reproduire un cas réel mais seulement de s'en rapprocher tant que faire se peut, tout en gardant comme objectif de pouvoir comparer l'influence des paramètres sélectionnés. De ce fait, il conviendra d'être prudent lors de la transposition aux fossés naturels des conclusions obtenues avec ce substrat, compte tenu de la différence entre les propriétés du rouleau de chanvre utilisé et celles des nombreux substrats naturels, en termes de composition chimique et de structure/encombrement physique.

Concernant le second point, les fibres de géotextiles semblent être des outils intéressants pour une future application visant à piéger les produits phytosanitaires dans des bassins versants agricoles. De nombreuses études complémentaires à celle de la thèse doivent cependant être mises en œuvre pour confirmer cet intérêt, comme par exemple l'évaluation plus poussée de l'influence de la structure et de la nature des géotextiles sur les possibilités d'adsorption, une analyse de la problématique du transport sédimentaire qui peut aboutir à un colmatage des géotextiles, l'étude du devenir des produits phytosanitaires adsorbés sur les géotextiles (possibilité de volatilisation, de biodégradation, de photodégradation), l'estimation de la durée de vie du géotextile dans le bassin versant agricole, etc.

E.1.2 Etude en canal expérimental

Les premières expérimentations ont permis d'adapter le canal expérimental de Margoum (2003) pour pouvoir répondre aux objectifs de la thèse (augmentation de la gamme de débits testés ; système de fixation du rouleau de chanvre-polyester et établissement des formes ; système de prélèvement d'échantillons d'eau au sein du rouleau par des capillaires ; amélioration du pouvoir tampon de l'eau du canal ; mise en place d'un système d'écoulement dans le rouleau, estimation de l'adsorption à vide (sans substrat)). Par ailleurs un duplicat d'une des expérimentations a permis de montrer que la reproductibilité du système expérimental était satisfaisante vis-à-vis des objectifs de la thèse.

❖ Aspects qualitatifs sur l'influence des paramètres testés

Les expérimentations menées en re-circulation avec les quatre produits phytosanitaires et le bromure ont permis d'estimer d'un point de vue qualitatif l'influence des 4 paramètres testés sur leur transfert dans le canal. On retient les principales conclusions suivantes :

1/ La présence d'eau dans le rouleau en début d'expérimentation est un facteur fortement limitant pour la pénétration des produits phytosanitaires dans celui-ci.

2/ Une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface augmente la quantité de produits phytosanitaires transférés de l'écoulement de surface vers le rouleau. Une augmentation de ce paramètre accélère également la cinétique de ce transfert.

3/ Une augmentation de la submergence favorise, comme pour la vitesse, la quantité de produits transférés de l'écoulement de surface vers le rouleau. Une augmentation de la submergence accélère également le transfert.

4/ Concernant l'influence de l'espacement des formes, elle n'a pas pu être étudiée spécifiquement car des contraintes techniques nous ont amenés à modifier conjointement la géométrie des formes. Ainsi, les expérimentations réalisées avec le plus petit espacement avaient une géométrie en dune, tandis que celles réalisées avec le plus grand espacement avaient une forme en créneau. Les expérimentations menées ont donc permis d'observer l'effet d'une variation simultanée de ces deux paramètres. Une augmentation de l'espacement des formes cumulée au passage d'une géométrie en dune à une géométrie en créneau augmente la quantité de produits phytosanitaires transférés de l'écoulement de surface vers le rouleau, mais également les cinétiques de transfert. En s'appuyant sur les travaux d'Elliott (1990), selon lesquels une augmentation de l'espacement des formes du lit diminue la quantité de solutés non réactifs transférés de l'écoulement de surface vers le lit, nous avons fait l'hypothèse, pour expliquer nos résultats, que le passage d'une géométrie en dune à une géométrie en créneau l'emportait sur l'effet du changement d'espacement et favorisait donc la quantité transférée de l'écoulement de surface vers le rouleau, ainsi que les cinétiques de ce transfert.

5/ Les expérimentations faites montrent également que l'influence de la vitesse de surface sur le transfert va être liée à la valeur de la submergence. En effet nous avons observé que pour la plus petite submergence testée, l'influence d'une augmentation de la vitesse augmentait fortement la masse transférée, tandis que pour la plus grande submergence testée une augmentation de la vitesse avait beaucoup moins d'influence.

Les expérimentations réalisées n'ont pas permis de faire le même type de constatation pour les autres paramètres, mais on peut faire l'hypothèse probable que l'amplitude de l'influence de ces derniers va également

être liée à la valeur des autres. De nouvelles expérimentations seraient ainsi à mettre en œuvre en augmentant chaque paramètre pour diverses valeurs fixes des autres paramètres (par exemple faire varier la submergence pour une faible vitesse de l'écoulement de surface et faire varier la submergence pour une forte vitesse de l'écoulement de surface et voir si l'amplitude de l'influence est la même). Dans cet objectif, on pourrait aussi mettre en œuvre des plans d'expériences. On précise que cela n'a pas pu être réalisé dans le cadre de cette thèse dans la mesure où une telle démarche implique de disposer de suffisamment d'informations en amont sur les différents paramètres à tester avec leurs variations respectives. Or, dans le cadre de ce travail, il était difficile de définir a priori ces éléments. En revanche, nous avons acquis au cours de cette thèse les données de base nécessaires pour maintenant permettre de mener à bien une telle démarche méthodologique.

6/ D'un point de vue qualitatif, l'influence des paramètres testés sur la pénétration des substances au sein du substrat, est en général la même quelle que soit le produit phytosanitaire considéré. L'amplitude de cette influence n'est cependant pas identique pour les 4 phytosanitaires étudiés, et semble cohérente avec leur valeur de coefficient d'adsorption respectif. Cependant, il est apparu que ce paramètre seul ne pouvait pas expliquer toutes les différences entre les substances actives, notamment en ce qui concerne l'azoxystrobine, indiquant qu'un ou plusieurs autres paramètres propres à ces molécules aussi doivent jouer un rôle. Une étude plus poussée des caractéristiques physico-chimiques des 4 produits phytosanitaires devra être menée pour identifier ce ou ces paramètres. Le choix de travailler avec plusieurs composés de nature physico-chimiques différentes est alors pleinement justifié ici, pour ne pas tirer de conclusions générales hâtives.

❖ Aspects quantitatifs sur l'influence des paramètres testés

La comparaison des 5 expérimentations en re-circulation ne permet pas d'établir un classement de l'influence des différents paramètres les uns par rapport aux autres. En effet, comme les expérimentations l'ont révélé pour l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, les influences de chaque paramètre sont probablement interdépendantes. Un plus grand panel d'expérimentations serait donc à mettre en œuvre pour pouvoir établir en prenant en compte cette interdépendance un classement de l'influence spécifique des paramètres testés. On signale aussi que l'utilisation d'une méthodologie plans d'expériences appropriée permettrait d'évaluer l'interdépendances des facteurs.

Sur les gammes de variation testées pour chaque paramètre (formes en dunes ou en créneau, submergences de 0,7 et 1,4), la comparaison des 5 expérimentations laisse cependant penser qu'une augmentation de la vitesse de l'écoulement de surface semble jouer un rôle prédominant dans l'augmentation du transfert de la lame d'eau vers le substrat dans le cas d'un rouleau initialement saturé en eau. Pour les faibles vitesses de l'écoulement

testées (proches de 2 cm/s), le passage d'une forme du lit en « petite dune » à une forme en « grands créneaux » favorise alors fortement ce transfert.

E.I.3 Modélisation du transfert des produits phytosanitaires dans le rouleau

La modélisation mise en œuvre au cours de la thèse avait pour objectif initial de permettre un classement plus quantitatif de l'influence des différents paramètres testés. Le modèle programmé donne des résultats plutôt satisfaisants pour les expérimentations avec des formes en dunes, cette géométrie de forme étant la moins éloignée de celle prise en compte par le modèle (formes triangulaires). Les résultats sont moins satisfaisants pour les expérimentations avec formes en créneau, celles-ci étant relativement éloignées de la géométrie en triangle. Avant de pouvoir utiliser ce modèle pour répondre à l'objectif initial, des améliorations restent à mettre en œuvre :

- 1/ prise en compte de la géométrie des formes autres que triangulaires,
- 2/ prise en compte de l'écoulement dans le rouleau imposé par la pompe de « subsurface »,
- 3/ prise en compte de l'évolution spatiale et temporelle des concentrations dans la lame d'eau, par exemple avec une équation d'advection-dispersion, notamment en s'appuyant sur les travaux de Wörman (2002).

Ces améliorations demandent un travail de conceptualisation et de programmation conséquent, et n'ont pas pu être mises en œuvre durant la thèse.

D'un point de vue qualitatif, le modèle fournit des résultats cohérents avec les observations expérimentales concernant l'influence de la vitesse de l'écoulement de surface, de la submergence et de l'espacement des formes. Il paraît donc logique de poursuivre les efforts dans son développement.

E.I.4 Transposition des conclusions de la thèse aux fossés naturels

Cette étude a été menée, on le rappelle, dans l'optique de mieux cerner l'influence des paramètres physiques sélectionnés sur le transfert des produits phytosanitaires au sein du substrat du lit de fossés et leur adsorption associée. Dans ce sens, on a choisi de simplifier le système expérimental afin de concilier les deux exigences suivantes : i) disposer d'un outil stable et reproductible permettant de tester les paramètres choisis, ii) ce système, bien que simplifié, ne doit pas être trop éloigné des conditions naturelles (en termes de substrat, de type d'écoulement, de niveaux de concentration des produits). De ce fait, avant d'essayer de transposer les résultats obtenus à des fossés naturels, il convient de garder à l'esprit que :

1/ les expérimentations ont été menées en canal expérimental dans des conditions très simplifiées par rapport à un écoulement naturel :

- il n'existe pas d'échanges latéraux au niveau des parois ni du fond du canal,
- la hauteur d'eau est réglée par une plaque imperméable à l'aval du canal. Cette plaque contraint fortement l'écoulement par rapport à un écoulement dans un fossé naturel. Son effet a été réduit par la mise en œuvre d'un écoulement de sub-surface, mais il n'en demeure pas moins nécessaire de vérifier en quelle mesure un tel fonctionnement se rapproche ou non des situations naturelles auxquelles on souhaite étendre les résultats,
- le fonctionnement du canal en « re-circulation » induit un biais dans le transport des solutés. En effet les solutés « récupérés » à l'aval du canal et réinjectés à l'amont de ce dernier, évoluent dans un système contenant déjà des produits phytosanitaires. On a toutefois montré au laboratoire que les isothermes étaient linéaires dans la gamme de concentrations utilisées en canal expérimental et, par conséquent, la présence initiale de produit dans le canal ne devrait, a priori, pas avoir d'incidence sur la valeur du coefficient d'adsorption. En revanche, la dilution au sein de ce système est nettement sous estimée par rapport à un écoulement le long d'un fossé naturel de grande distance, où les solutés se propagent à l'aval dans une eau sans produits phytosanitaires.

2/ les expérimentations ont été réalisées avec un modèle de substrat naturel, à savoir des rouleaux de fibres de chanvre et de polyester. Or, le lit des fossés naturels est beaucoup plus hétérogène et diversifié que les rouleaux utilisés. Compte tenu des critères de choix initiaux pour limiter l'hétérogénéité du substrat, l'influence de ce paramètre n'a pas vraiment été prise en compte dans nos expérimentations (bien que les rouleaux aient également une certaine hétérogénéité). Par ailleurs les rouleaux utilisés ont une surface relativement plane comparée à celle des lits de fossés agricoles, pour lesquels on peut supposer que les enchevêtrements de végétaux et de résidus organiques sont susceptibles de jouer un rôle plus marqué de ralentissement de l'écoulement.

En gardant à l'esprit ces différences, on peut cependant utiliser les résultats de la thèse (notamment les résultats qualitatifs sur l'influence des paramètres) pour essayer d'améliorer la rétention des produits phytosanitaires dans des fossés naturels. Pour cela on cherchera à augmenter le transfert advectif des produits phytosanitaires de l'écoulement de surface dans le lit en favorisant la présence de formes à la surface du lit, et, a priori, en favorisant des vitesses importantes de l'écoulement de surface. Concernant ce dernier point il convient cependant d'être très prudent car nous avons dans cette thèse testé seulement deux vitesses qui sont de faibles vitesses au regard de ce qui peut être observé en milieu naturel (2 et 7 cm/s). On peut raisonnablement supposer qu'à partir

d'une certaine vitesse, l'écoulement sera trop rapide pour que les solutés aient le temps de s'infiltrer dans le lit (notamment dans le cas de lit peu perméables où il pourra y avoir un refus à l'infiltration pour des vitesses trop élevées).

E.I.5 Orientations de recherches futures

Il serait intéressant dans l'avenir de compléter ces travaux par des expérimentations en canal expérimental, en menant des études :

- sur l'utilisation possible des plans d'expériences de manière à approcher les interactions entre paramètres testés, en s'appuyant fortement sur les résultats acquis dans ce travail,
- sur des gammes de variations plus larges pour la vitesse de l'écoulement de surface et pour la submergence (vitesses beaucoup plus importantes, expérimentations avec un rouleau plat pour évaluer s'il existe une vitesse limite au delà de laquelle l'effet positif de ce paramètre sur la pénétration au sein du substrat d'annulerait),
- en dissociant les variations de géométrie et de l'espacement des formes,
- en faisant varier la vitesse de l'écoulement de subsurface pour déterminer son influence,
- avec un autre substrat. Ceci permettrait d'étudier l'influence sur le transfert de paramètres comme la porosité, la conductivité et la composition du lit,
- en faisant varier la pente du canal.

Concernant le modèle numérique, il reste à prendre en compte :

- la géométrie de formes autres que triangulaires,
- l'écoulement dans le rouleau imposé par la pompe de « subsurface »,
- l'évolution spatiale et temporelle des concentrations dans la lame d'eau, par exemple avec une équation d'advection-dispersion, notamment en s'appuyant sur les travaux de Wörman (2002). Une autre solution pourrait être de coupler le modèle avec le modèle TOXSWA.

Enfin, des expérimentations en fossés naturels seraient à mettre en œuvre dans un objectif plus opérationnel, en prenant soin de bien caractériser les éléments clés du transfert mis en avant dans cette thèse (vitesse de l'écoulement, hauteur d'eau, topographie précise du lit, caractéristiques physiques et chimiques du lit).

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- ACTA, 2009. Index phytosanitaire, Action de Coordination des Techniques agricoles, 149 rue de Bercy, 75595 Paris.
- Adriaanse, P.I., 1997. Exposure Assessment of Pesticides in Field Ditches: the TOXSWA Model. *Pest Management Science*, 49: 210-2112.
- AFNOR, 1999a. NF EN ISO 11058.
- AFNOR, 1999b. NF EN ISO 12958.
- Afssa, 2008. Agritox. Disponible sur : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php>.
- Allan, I.J., House, W.A., Parker, A. and Carter, J.E., 2004. Transport and distribution of lindane and simazine in a riverine environment: measurements in bed sediments and modelling. *Pest Management Science*, 60(5): 417-433.
- Barrington, S.F., Prasher, S.O. and Hossein, M., 1991. The Use Of Nonwoven Geotextiles As Swine Manure Reservoir Liners. *Geotextiles And Geomembranes*, 10(1): 65-77.
- Barriuso, E., Soulas, G. and Michel, S., 2000. Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. *Hydrogéologie*, 1: 49-56.
- Beltman, W.H.J. and Adriaanse, P.I., 1999. User's manual TOXSWA 1.2. Simulation of pesticide fate in small surface waters. SC-DLO Technical Document 54, Wageningen, The Netherlands.
- Bencala, K.E., 1983. Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream with a kinetic mass transfer model for sorption. *Water Resources Research*, 19(3): 732-738.
- Bencala, K.E. and Walters, R.A., 1983. Simulation of Solute Transport in a Mountain Pool-and-Riffle Stream: A Transient Storage Model. *Water Resources Research*, 19(3): 718-724.
- Benjamin, C.V.S., Bueno, B.S. and Zornberg, J.G., 2007. Field monitoring evaluation of geotextile-reinforced soil-retaining walls. *Geosynthetics International*, 14(2): 100-118.
- Bennett, E.R. et al., 2005. Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(9): 2121-2127.
- Benoit, P., Souiller, C. and Réal, B., 2002. 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, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Programme de recherche Gessol. Fonctions Environnementales des Sols et Gestion du Patrimoine Sol. Rapport Final.
- Boehncke, A., Siebers, J. and Nolting, H.G., 1990. Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. *Chemosphere*, 21(9): 1109-1124.
- Boivin, A. et al., 2007. Water and pesticide transport dynamic in a grass buffer strip. International Conference on WATER POLLUTION in natural PORous media at different scales (WAPO²). Assessment of fate, impact and indicators. Barcelona (Spain). April 11th-13th, 2007.
- Bouldin, J.L., Farris, J.L., Moore, M.T. and Cooper, C.M., 2004a. Vegetative and structural characteristics of agricultural drainages in the Mississippi Delta landscapes. *Environmental Pollution*, 132(3): 403-411.
- Bouldin, J.L. et al., 2004b. Evaluating toxicity of Asana XL (R) (esfenvalerate) amendments in agricultural ditch mesocosms. *Chemosphere*, 56(7): 677-683.
- Boutron, O. et al., 2009. Geotextile fibres retention properties to prevent surface water nonpoint contamination by pesticides in agricultural areas. *Geotextiles And Geomembranes*, Doi:10.1016/j.geotextmem.2008.12.001.
- Boyle, J.D., 1984. Effects of Biological Films on Bod Decay-Rates in Rivers. *Water Science and Technology*, 16(5-7): 643-651.

- Brock, T.C.M. et al., 1992a. Fate and Effects of the Insecticide Dursban(R) 4e in Indoor Elodea-Dominated and Macrophyte-Free Fresh-Water Model-Ecosystems : I. Fate and Primary Effects of the Active Ingredient Chlorpyrifos. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 23(1): 69-84.
- Brock, T.C.M. et al., 1992b. Fate and effects of the Insecticide Dursban 4E in Indoor Elodea-Dominated and Macrophyte-Free Freshwater Model Ecosystems : III. Aspects of Ecosystem Functioning. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*.
- Brown, S.F., Brodrick, B.V., Thom, N.H. and McDowell, G.R., 2007. The Nottingham railway test facility, UK. *Proceedings Of The Institution Of Civil Engineers-Transport*, 160(2): 59-65.
- Burns, L.A., 2004. Exposure Analysis Modeling System (EXAMS) : User Manual and System Documentation. US Environmental Protection Agency, EPA/600/R-00/081. Athens, Georgia, USA, pp. 198 p.
- Calvet, R. et al., 2005. Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales. Editions France Agricole. ISBN 2-85557-119-7.
- Calvet, R. and Charnay, M.P., 2002. Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques. In *pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement* Ed ACTA, PARIS pp.805-833.
- Carluer, N., 2004. Rôle des aménagements d'origine anthropique (dispositifs enherbés et fossés) dans le transfert et la dissipation des produits phytosanitaires en bassin versant agricole. Modélisation en vue d'apprécier les effets des aménagements et des pratiques agricoles sur la contamination des eaux de surface.
- Castillo, L.E., Ruepert, C. and Solis, E., 2000. Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the north Atlantic zone of Costa Rica. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 19(8): 1942-1950.
- Choi, J., Harvey, J.W. and Conklin, M.H., 2000. Characterizing multiple timescales of stream and storage zone interaction that affect solute fate and transport in streams. *Water Resources Research*, 36(6): 1511-1518.
- Cooper, C.M., Moore, M.T., Bennett, E.R., Smith Jr., S. and Farris, J.L., 2002. Alternative environmental benefits of agricultural drainage ditches. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Limnologie*, 28: 1-5.
- Cooper, C.M. et al., 2004. Innovative uses of vegetated drainage ditches for reducing agricultural runoff. *Water Science and Technology*, 49(3): 117-123.
- CORPEN, 1997. Produits phytosanitaires et dispositif enherbé. Etat des connaissances et propositions de mise en oeuvre, Groupe "dispositif enherbé" du CORPEN.
- CORPEN, 1999. Désherbage, éléments de raisonnement pour une maîtrise des adventices limitant les risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Groupe Phytopratt, Secrétariat du CORPEN, mission Eau-nitrates, ministère de l'Aménagement du territoire et de l'environnement, Direction de l'eau. 90 p.
- 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.
- Dabrowski, J.M., Bennett, E.R., Bollen, A. and Schulz, R., 2005. Mitigation of azinphos-methyl in a vegetated stream: comparison of runoff and spray-drift. *Chemosphere*.
- Dakhel, N., 2001. Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amtrole dans les sols: adsorption, dégradation et stabilisation des résidus, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, 157 pp.
- Davis, B.N.K., Brown, M.J., Frost, A.J., Yates, T.J. and Plant, R.A., 1994. The Effects of Hedges on Spray Deposition and on the Biological Impact of Pesticide Spray Drift. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 27(3): 281-293.
- Ding, G., Novak, J.M., Herbert, S. and Xing, B., 2002. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, 48(9): 897-904.
- Domange, N., 2005. Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). Thèse de doctorat. ENGEES-CEVH-ULP Strasbourg-Cemagref Lyon.: 327 pp.

- Drent, J. and Kersting, K., 1993. Experimental Ditches for Research under Natural Conditions. *Water Research*, 27(9): 1497-1500.
- Dur, J.-C., Gouy, V., Calvet, R., Belamie, R. and Chaplain, V., 1998. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 327(6): 405-411.
- Elliott, A.H., 1990. *Transfert of solutes into and out of streambeds*. PhD Report, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA / Report KH-R-52, U.S.Geological Survey. 275 pp.
- Elliott, A.H. and Brooks, N.H., 1997a. Transfer of nonsorbing solutes to a streambed with bed forms: Laboratory experiments. *Water Resources Research*, 33(1): 137-151.
- Elliott, A.H. and Brooks, N.H., 1997b. Transfer of nonsorbing solutes to a streambed with bed forms: Theory. *Water Resources Research*, 33(1): 123-136.
- Ellis, B.G. and Knezek, B.D., 1972. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay (Editors), *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, pp. 59-78.
- Epple, J., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A., 2002. Input of pesticides by atmospheric deposition. *Geoderma*, 105(3-4): 327-349.
- Eylers, H., 1994. *Transport of adsorbing metal ions between stream water and sediment bed in a laboratory flume*. PhD Report, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA / Report KH-R-56, US National Science Foundation, Washington DC. 174 pp.
- Eylers, H., Brooks, N.H. and Morgan, J.J., 1995. Transport of Adsorbing Metals from Stream Water to a Stationary Sand-Bed in a Laboratory Plume. *Marine and Freshwater Research*, 46(1): 209-214.
- Fehlman, H.M., 1985. Resistance components and velocity distributions of open channel flows over bedforms, M.S. thesis, Colo. State Univ., Fort Collins.
- Fernandes, M.C., Lucía, C., Hermosín, M.C. and Cornejo, J., 2002. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest management science*, 59(5): 545-552.
- Fischer, H.B., E.J., L., Koh, R.C.Y., Imberger, J. and Brooks, N.H., 1979. *Mixing in Inland and Coastal Waters*, Academic Press, San Diego, Calif., U.S.A.
- Follain, S., 2005. *Effet du réseau bocager sur l'organisation des sols. Redistributions des sols et stockage en carbone organique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.
- FOOTPRINT, 2008. Pesticide Properties Database. Disponible sur <http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>.
- Forman, S.M., 1998. Transport of nonlinearly adsorbing compounds between stream water and sediment bed in a laboratory flume. PhD Report, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA / Report KH-R-58, US National Science Foundation, Washington DC. 324 pp.
- Forsman, K.J., 2000. *Contaminant transport in non-uniform stream and streambeds*. PhD report, Uppsala University, Uppsala, Suède.
- Fournier, J., 1988. *Chimie des pesticides*. Lavoisier, Nantes, 351 pp.
- Freeman, E. and Bowders, J.J., 2007. Geotextile separators for dust suppression in unbound (Gravel) roads. *Transportation Research Record*, 2: 113-120.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P. and Kettrup, A., 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). II: competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Research*, 32(7): 2089-2094.
- Gerecke, A.C. et al., 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potential. *Chemosphere*, 48(3): 307-315.
- Gfrerer, M. et al., 2002. Triazines in the aquatic systems of the Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. *Chemosphere*, 47(4): 455-466.

- Gouy, V. and Roulier, J.-L., 2003. Partage eau-sédiment des micropolluants. Dans : Qualité et Gestion des sédiments d'eau douce, éléments physico-chimiques et biologiques. Coordinateur : Bernard Montuelle. Cemagref Editions. p. 193-222.
- Grimm, N.B. and Fisher, S.G., 1984. Exchange between Interstitial and Surface-Water - Implications for Stream Metabolism and Nutrient Cycling. *Hydrobiologia*, 111(3): 219-228.
- Guo, L., Jury, W.A., Wagenet, R.J. and Flury, M., 2000. Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43(1): 45-62.
- Guo, L., Kelley, K. and Goh, K.S., 2007. Evaluation of sources and loading of pesticides to the Sacramento River, California, USA, during a storm event of winter. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 26(11): 2274-2281.
- Hassett, J.J. and Banwart, W.L., 1989. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. Reactions and movement of organic chemicals in soils. SSSA Special publication, 22: 31-44.
- Hays, J.R., 1966. Mass Transport Mechanisms in Open Channel Flow. Sanitary and Water Resources Engineering, Department of Civil Engineering, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, U.S.A.
- Huettel, M., Ziebis, W. and Forster, S., 1996. Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography*, 41(2): 309-322.
- IFEN, 2004. Etudes et Travaux n°42 : Pesticides in water, sixth annual report, 2002 data. French Institute of Environment, Orléans, France, <http://www.ifen.fr/>.
- IFEN, 2007.
- ISO, 2005. Geosynthetics - Terms and Definitions (ISO 10318:2005).
- Jackman, A.P., Walters, R.A. and Kennedy, V.C., 1984. Transport and concentration controls for chloride, strontium, potassium, and lead in Uvas Creek, a small cobble-bed stream in Santa Clara country, California, U.S.A. I: Conceptual model. *Journal of Hydrology*, 75(67-111).
- Jamet, P., Thoisy, J.-C. and Laredo, C., 1985. Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans le sol. Proceedings du Colloque "Comportement et Effets Secondaires des Pesticides dans le Sol", Versailles, France, 4-8 Juin 1984, INRA Publ. 31. p. 135-146.
- Jergentz, S., Mugni, H., Bonetto, C. and Schulz, R., 2005. Assessment of insecticide contamination in runoff and stream water of small agricultural streams in the main soybean area of Argentina. *Chemosphere*, 61(6): 817-826.
- Jonsson, K., 2003. *Effect of Hyporheic Exchange on Conservative and Reactive Solute Transport in Streams. Model Assessments Based on Tracer Tests*. PhD report, Uppsala University, Uppsala, Suède.: 57.
- Jury, W.A., Sposito, G. and White, R.E., 1986. A Transfer-Function Model of Solute Transport through Soil .1. Fundamental-Concepts. *Water Resources Research*, 22(2): 243-247.
- Kao, C. and Vernet, G., 2002. Elaboration d'une méthode de typologie des fossés d'assainissement agricole et de leur comportement vis à vis des produits phytosanitaires. Comité de rédaction Ingénieries.
- Koerner, R.M., 2005. *Designing with Geosynthetics*, fifth ed. Prentice-Hall, New York, USA. 816 pp.
- Koskinen, W.C. and Harper, S.S., 1990. The retention processus : mechanisms. In: H.H. Cheng. (Editor), *Pesticides in Soil Environment : Process, impactis and modeling*. SSSA Book Ser.2. SSSA., Madison, WI., pp. 51-77.
- Lacas, J.G., Voltz, M., Gouy, V., Carluet, N. and Gril, J.J., 2005. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agronomy For Sustainable Development*, 25(2): 253-266.
- Lagacherie, P. et al., 2006. An indicator approach for describing the spatial variability of artificial stream networks with regard to herbicide pollution in cultivated watersheds. *Ecological Indicators*, 6(2): 265-279.
- Lee, Y.-D., Kim, H.-J., Chung, J.-B. and Jeong, B.-R., 2000. Loos of pendimethalin in runoff and leaching from turfgrass land under simulated rainfall. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 5376-5382.

- Leistra, M. et al., 2004. Fate of the insecticide lambda-cyhalothrin in ditch enclosures differing in vegetation density. *Pest Management Science*, 60(1): 75-84.
- Liu, H.L., Fei, K., Deng, A. and Zhang, T., 2005. Erective sea embankment with PCC piles. *China Ocean Engineering*, 19(2): 339-348.
- Louchart, X., 1999. *Transfert de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole - Etude expérimentale et éléments de modélisation*. Thèse de doctorat ENSAM - INRA. 265 pp.
- 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(3): 982-991.
- Maillet-Mézeray, J., Thierry, J. and Marquet, N., 2007. Bassin versant de la Fontaine du Theil : reconquérir la qualité de l'eau. Bilan après 9 ans d'expérimentation. Colloque FREDON-GIRPA « Les transferts des produits phytosanitaires vers les milieux environnementaux », Toulouse, 2 et 3 octobre 2007.
- Margoum, C., 2003. *Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble., 243 pp.
- Margoum, C., Laillet, B., Dramais, G. and Gouy, V., 2003. Rétention des produits phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d'eau. *Revue des Sciences de l'Eau*, 16(3): 389-405.
- Margoum, C., Malessard, C. and Gouy, V., 2006. Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere*, 63(11): 1835-1841.
- Marion, A., Bellinello, M., Guymer, I. and Packman, A., 2003. Effect of bed form geometry on the penetration of nonreactive solutes into a stream bed (vol 39, art no 1209, 2002). *Water Resources Research*, 39(1).
- Marion, A. and Zaramella, M., 2005. Diffusive behavior of bedform-induced hyporheic-exchange in rivers. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 131(9): 1260-1266.
- Matichard, Y., Rigo, J.M. and Legrand, C., 1993. Geode - The Design And Selection Of Geotextiles In Civil Engineering Applications From The Cfgg Recommendations. *Geotextiles And Geomembranes*, 12(5): 451-460.
- Meuleman, A.F.M. and Beltman, B., 1993. The use of vegetated ditches for water quality improvement. *Hydrobiologia*: 253 - 375.
- Moore, M.T. et al., 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 87(3): 309-314.
- Moore, M.T. et al., 2008. Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California. *Journal of Environmental Quality*, 37(2): 486-493.
- Moreau, C., 2007. *Amélioration de la caractérisation des flux de pesticides dans les eaux de surface à l'échelle des petits bassins versants et approche de leur interaction avec la matière organique*. Thèse de doctorat en chimie analytique et environnement Université Bordeaux I. Cemagref de Bordeaux. 287 pp.
- Morin, C., 2002. Marché et distribution des produits phytosanitaires. In *Pesticides et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement*. ACTA, Ed., Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Paris: pp. 413-420.
- Munoz, J.F., 1992. *Méthodologie d'étude des produits phytosanitaires. Etude d'un bassin versant viticole: l'Ardière (Beaujolais)*. Mise au point analytiques de pesticides. Thèse. Cemagref, Université Claude Bernard, Lyon: 175.
- Nédélec, Y., 1999. *Activités rurales et inondations. Connaissances et bonnes pratiques*. Cemagref Ed., 140 pp.
- Needeman, B.A., Kleinman, P.J.A., Strock, J.S. and Allen, A.L., 2007. Improved management of agricultural drainage ditches for water quality protection: An overview. *Journal of Soil and Water Conservation*, 62(4): 171-178.
- Neumann, M. et al., 2002. The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research*, 36(4): 835-842.

- OECD, 2000. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals / Section 1: Physical-Chemical properties. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD onlinebookshop, Code 97991060E1, Paris. 45 pp.
- Ortego, J.D., Aminabhavi, T.M., Harlapur, S.F. and Balundgi, R.H., 1995. A Review Of Polymeric Geosynthetics Used In Hazardous-Waste Facilities. *Journal Of Hazardous Materials*, 42(2): 115-156.
- Patakioutas, G. and Albanis, T.A., 2002. Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos-methyl in contrasting soils. *Pest Management Science*, 58(4): 352-362.
- Patty, L., Real, B. and Gril, J.J., 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Science*, 49(3): 243-251.
- Penven, M.J. et al., 1998. Petits bassins versants et pollutions diffuses. Dans : *La Seine en son bassin, fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Coordinateurs : Meybeck M., de Marsily G., Fustec E., UMR Sisyphe CNRS/Université Paris VI. Editions Elsevier. p.159-210.
- Pignatello, J.J. and Huang, L.Q., 1991. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *Journal of Environmental Quality*, 20: 222-228.
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluet, N. and Coquery, M., 2007. Transfert des pesticides et des métaux dans un petit bassin versant viticole – Etude préliminaire de l'influence des conditions hydrologiques sur le transport de ces contaminants. *Ingénieries-EAT*.
- Ravanel, P. and Tissut, M., 2002. Comportement dans l'environnement des herbicides de prélevée, pollution des eaux profondes. In *pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement* Ed ACTA, Paris: pp. 805-833.
- Reible, D.D. and Savant-Malhiet, S.A., 1993. Comparison of Physical Transport Processes in Noncohesive River Sediments. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 119(1): 90-102.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A. and Frede, H.G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, 384(1-3): 1-35.
- Rowe, R.K., 2007. Advances and remaining challenges for geosynthetics in geoenvironmental engineering applications. 23rd Manual Rocha Lecture. *Soils Rocks*. 30: p. 3-30.
- Rudel, H., 1997. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere*, 35(1-2): 143-152.
- Saathoff, F., Oumeraci, H. and Restall, S., 2007. Australian and German experiences on the use of geotextile containers. *Geotextiles And Geomembranes*, 25(4-5): 251-263.
- Sanyal, T. and Chakraborty, K., 1994. Application Of A Bitumen-Coated Jute Geotextile In Bank-Protection-Works In The Hooghly Estuary. *Geotextiles And Geomembranes*, 13(2): 127-132.
- Sarsby, R.W., 2007. Use of 'Limited Life Geotextiles' (LLGs) for basal reinforcement of embankments built on soft clay. *Geotextiles And Geomembranes*, 25(4-5): 302-310.
- Savant, S.A., Reible, D.D. and thibodeaux, L.J., 1987. Convective transport within stable river sediments. *Water Resources Research*, 23(9): 1763-1798.
- Schmid, B.H., 1995. On the Transient Storage Equations for Longitudinal Solute Transport in Open Channels - Temporal Moments Accounting for the Effects of First-Order Decay. *Journal of Hydraulic Research*, 33(5): 595-610.
- Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: A review. *Journal of Environmental Quality*, 33(2): 419-448.
- Shelton, D.R. and Doherty, M.A., 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Science Society of America*, 61: 1078-1084.
- Shen, H.S., Fehlman, H.M. and Mendoza, C., 1990. Bed form resistances in open channel flows. *Journal of Hydraulic Engineering*, 116(6): 799-815.

- Siebers, J., Binner, R. and Wittich, K.P., 2003. Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. *Chemosphere*, 51(5): 397-407.
- Souiller, C. et al., 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.
- Strien, A.J.v., Burg, T.v.d., Rip, W.J. and Strucker, R.C.W., 1991. Effects of mechanical ditch management on the vegetation of ditch banks in Dutch peat areas. *Journal of Applied Ecology*, 28(2): 501-513.
- Strien, A.J.v., Linden, J.v.d., Melman, T.C.P. and Noordervliet, M.A.W., 1989. Factors affecting the vegetation of ditch banks in peat areas in the western Netherlands. *Journal of Applied Ecology*, 26(3): 989-1004.
- Taylor, G.T., 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Roy. Soc. London, Ser A*, 219. 186-203.
- Thackston, E.L. and Schnelle, K.B., 1970. Predicting Effects of Dead Zones on Stream Mixing. *Journal of the Sanitary Engineering Division, Proc. Of the ASCE*, 96(2): 319-331.
- Thibodeaux, L.J. and Boyle, J.D., 1987. Bedform-generated convective transport in bottom sediment. *Nature* 325: 341-343.
- Tomlin, C.D.S., 2000. *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council, Farnham, UK.: 1250 pp.
- Twisk, W., Noordervliet, M.A.W. and ter Keurs, W.J., 2003. The nature value of the ditch vegetation in peat areas in relation to farm management. *Aquatic Ecology*, 37(2): 191-209.
- Van Wijngaarden, R.P.A., Brock, T.C.M., van den Brink, P.J., Gylstra, R. and Maund, S.J., 2006. Ecological effects of spring and late summer applications of lambda-cyhalothrin on freshwater microcosms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50(2): 220-239.
- Vittal, N., Rangu Raju, K.G. and J., G.R., 1977. Resistance of two-dimensional triangular roughness. *Journal of Hydraulic Research*, 15(1): 19-36.
- von Maubeuge, K.P., Witte, J. and Haibaum, M., 2000. Installation and monitoring of a geosynthetic clay liner as a canal liner in a major waterway. *Geotextiles And Geomembranes*, 18(2-4): 263-271.
- Walter, C., Merot, P., Layer, B. and Dutin, G., 2003. The effect of hedgerows on soil organic carbon storage in hillslopes. *Soil Use and Management*, 19(3): 201-207.
- Webb, J.E. and Theodor, J.L., 1972. Wave-induced circulation in submerged sands. *J. Mar. Biol. Assn.*, 52: pp. 903-914.
- Werf, H.M.G.v.d., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 60(2/3): 81-96.
- Worman, A., 2000. Comparison of models for transient storage of solutes in small streams. *Water Resources Research*, 36(2): 455-468.
- Worman, A., Packman, A.I., Johansson, H. and Jonsson, K., 2002. Effect of flow-induced exchange in hyporheic zones on longitudinal transport of solutes in streams and rivers. *Water Resources Research*, 38(1).
- Zaramella, M., Marion, A. and Packman, A.I., 2006. Applicability of the Transient Storage Model to the hyporheic exchange of metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 84(1-2): 21-35.
- Zhou, R.B., Zhu, L.Z. and Chen, Y.Y., 2008. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China. *Environmental Monitoring And Assessment*, 136(1-3): 277-287.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE B - 1 : Article publié dans le journal « Geotextiles and Geomembranes »	1
ANNEXE C - 1 : Estimation des incertitudes relatives et absolues sur le rapport $C(t)/C_{dilution}$	40
ANNEXE C - 2 : Bilan des 5 expérimentations, tracé de la masse transférée dans le rouleau en fonction de la distance	43

Annexe B - 1 : Article publié dans le journal « Geotextiles and Geomembranes »

1 **Geotextile fibres retention properties to prevent surface water nonpoint contamination by**
2 **pesticides in agricultural areas**

3 **O. Boutron^{a,b,*}, V. Gouy^a, N. Touze-Foltz^c, P. Benoit^d, J.M. Chovelon^b, C. Margoum^a**
4
5

6 ^a *Cemagref, Groupement de Lyon, Unité Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions, 3 bis*
7 *Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, France*

8 ^b *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (UMR CNRS/Université*
9 *Claude Bernard Lyon1 5256), 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France*

10 ^c *Cemagref, Groupement d'Antony, Unité Hydrosystèmes et Bioprocédés, BP 44, 92163 Antony*
11 *Cedex, France*

12 ^d *UMR INRA/INAPG Environnement et Grandes Cultures, BP 01, 78850 Thiverval-Grignon,*
13 *France*

14
15 * Corresponding author. Phone: 33 4 72 20 86 05; Fax: 33 4 78 47 78 75. E-mail:
16 olivier.boutron@cemagref.fr
17

18
19
20
21 ***Submitted to "Geotextiles and Geomembranes" on June 2008.***

22 ***Revised version submitted on 15 December 2008***

23 ***Accepted on 14 December 2008***
24
25
26

27

28 **Abstract**

29

30 In order to investigate the possible use of geotextiles for the retention of pesticides in agricultural
31 watersheds, batch studies of the adsorption and desorption of three widely used pesticides
32 onto/from commercially available geotextiles were performed. The three pesticides considered
33 were diuron, isoproturon and azoxystrobin. Natural and polymeric fibres of jute, hemp, linen,
34 polyamide, polyester and polypropylene were studied. The three most promising fibres appear to
35 be polyamide, jute, and hemp, with adsorption percentages ranging from 35% to 80% at
36 equilibrium. The adsorption kinetics obtained were rather fast. The observed adsorption data are
37 discussed in the light of the physico-chemical characteristics of the different fibres. For jute,
38 hemp and polyamide, desorption at equilibrium does not exceed 50% of the initially sorbed
39 pesticide amount, with rather fast kinetics. Adsorption data are compared with those previously
40 obtained for natural substrates (dead leaves and sediments) typical of agricultural watersheds.
41 Adsorption on geotextile fibres was larger than for sediments, but was lower than for dead
42 leaves.

43

44 **Keywords** : Pesticides, Diuron, Isoproturon, Azoxystrobin, Geotextile fibres, Adsorption,
45 Desorption.

46

47 **1. Introduction**

48

49 A large variety of pesticides have been detected in shallow water tables, streams or rivers
50 (Castillo et al., 2000; Dabrowski et al., 2002; Gerecke et al., 2002; Gfrerer et al., 2002; Guo et
51 al., 2007; IFEN, 2004; Jergentz et al., 2005; Neumann et al., 2002; Zhou et al., 2008). Once into

52 water bodies, they can reach non-targeted compartments and affect non-crop habitats. They can
53 also enter water resources, exceeding the maximal authorized concentration of 0.1 µg/L for
54 drinking water (see Directive 98/83/EC of the European Commission), highlighting the need for
55 corrective actions to maintain sustainable development. In this context, the “Water Frame
56 Directive” of the European Union implies the diagnosis of the causes of the contamination of the
57 aquatic environment. It also requires the attainment of a good chemical and ecological state of
58 the EU by the year 2015. The member countries with high crop cover and intensive agricultural
59 practices are especially concerned, since this activity usually uses large quantities of pesticides
60 for crop protection and often generates soil surface conditions that favour rapid transfer of
61 pesticides to rivers. When used in agricultural plots, pesticides can be transferred to water bodies
62 by various pathways, especially by drift during application, runoff, drainage, leaching or aerial
63 deposition (Baker, 1983; Edwards, 1973; Groenendijk et al., 1994; Schiavon et al., 1995; Schulz,
64 2004). Many actions have been proposed to limit these transport mechanisms: improved or new
65 agricultural practices, use of pesticides with a well-targeted impact, and a shift towards non-
66 chemical farming practices (Baker et al., 1995). However, as soon as a pesticide is applied in a
67 field, it is impossible to avoid any transfer to non-target areas.

68
69 This is the reason why complementary actions on land management such as the introduction of
70 buffer strip settlements, vegetated ditches or wetlands that favour pesticides mitigation before
71 they reach water bodies, are often promoted. For instance, buffer strips have been shown to be
72 efficient in limiting pesticides drift and runoff (Boivin et al., 2007; Lacas et al., 2005; Patty et al.,
73 1997; VanDijk et al., 1996). However, their efficiency can be strongly limited in the case of
74 concentrated flows into subsurface drainage or ditches. There are only limited published data
75 about pesticides concentrations and fluxes and their mitigation in ditches or wetlands (Cooper et
76 al., 2004; Crum et al., 1998; Dabrowski et al., 2005; Leistra et al., 2004; Margoum, 2003; Moore

77 et al., 2001; Moore et al., 2008; Needeman et al., 2007; Schulz, 2004). Most authors show that an
78 attenuation is possible especially in term of concentration decreases (Cooper et al., 2004; Crum
79 et al., 1998; Dabrowski et al., 2005; Leistra et al., 2004; Moore et al., 2001) and, some of them,
80 in terms of total fluxes reduction (Bennett et al., 2005; Margoum, 2003; Margoum et al., 2003;
81 Moore et al., 2008). However, it should be mentioned that these authors have used pesticides
82 with a high affinity for organic matter (high K_{oc} values). Margoum (2003) has shown that for
83 pesticides with low or moderate adsorption K_{oc} values, the retention is limited in these systems.

84

85 The objective of this paper is to evaluate to what extent geotextiles, which are often used for
86 geotechnical and civil engineering applications (Matichard et al., 1993; Ortego et al., 1995),
87 could improve pesticides retention in these systems. Geotextiles could be used for instance in
88 natural or artificial wetlands where contact time between pesticides solution and substrates range
89 from a few hours to several days. In addition, geotextiles with fast adsorption kinetics could be
90 used in agricultural ditches, where contact times are often less than one hour. In fact, geotextiles
91 are planar, permeable, polymeric (synthetic or natural) textile materials (ISO, 2005), widely used
92 in association with soil to separate, filter, reinforce, protect or drain for a large variety of
93 applications, such as roads (Freeman and Bowders, 2007), railroads (Brown et al., 2007),
94 embankments (Sarsby, 2007), retaining structures (Benjamim et al., 2007), reservoirs
95 (Barrington et al., 1991), canals (von Maubeuge et al., 2000), dams (Saathoff et al., 2007), bank
96 protection (Sanyal and Chakraborty, 1994), geoenvironmental applications (Rowe, 2007) and
97 coastal engineering (Liu et al., 2005). However, no reference was found in the literature dealing
98 with the use of geotextiles for pesticides retention purposes.

99

100 This paper focuses on the evaluation of the potential of a range of geotextiles to adsorb
101 pesticides. Laboratory studies were performed to determine if pesticides can be significantly

102 retained by geotextiles, which is a first step towards further studies about the possible use of
103 these material to help to prevent surface water nonpoint contamination by pesticides. This study
104 was conducted with geotextile fibres in order to avoid influences by the different structures
105 (woven, non-woven and knitted) of manufactured geotextiles.

106

107

108 **2. Material and methods**

109 ***2.1. General***

110

111 Adsorption of three pesticides (two herbicides and one fungicide) onto six commonly used
112 geotextiles fibres was studied using the batch technique previously described by Margoum et al.
113 (2006) (see Section 2.4.). For the three geotextiles fibres showing the best results, desorption
114 studies were then performed to assess the pesticides desorption potential. The adsorption and
115 desorption data thus obtained were then compared with those previously published by other
116 authors for natural ditch and wetland substrates typical of cultivated areas, under similar
117 experimental conditions.

118

119

120 ***2.2. Pesticides and reagents***

121

122 The two herbicides diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) and isoproturon (3-(4-
123 isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea), and the fungicide azoxystrobin (methyl(E)-2-{2-[6-(2-
124 cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate) were selected. These pesticides
125 are commonly used in agricultural catchments. They are characterized by a wide range of
126 physico-chemical properties as shown in Table 1, so that various behaviours can be anticipated

127 for the different fibres. They were supplied by Cluzeau Info Labo (Sainte Foy la Grande, France)
128 (analytical grade).

129
130 All organic solvents used for standard solutions preparation and analytical protocols were
131 pesticide or gradient HPLC grade (SDS, Peypin, France).

132
133

134 **2.3. Geotextiles fibres**

135
136 In collaboration with the “Institut Français du Textile et de l’Habillement” (IFTH), six
137 geotextiles fibres commonly used in the industry were selected. Three of them were synthetic
138 fibres (polyamide (see Figure 1), polyester, polypropylene) and the three others were natural
139 fibres (hemp, jute and linen (see Figure 2)). The main physico-chemical characteristics of the
140 fibres used in this work were defined by the following investigations: (i) determination of the
141 specific area; (ii) elementary analysis; and (iii) infrared spectroscopy.

142
143 For the determination of the characteristic area, samples of fibres were degassed for 3 hours
144 under vacuum at 85°C with a VacPrep 061, and then analysed with a Tristar 3000
145 (Micromeritics). Elementary analysis of carbon, hydrogen and nitrogen was performed by
146 combustion at 1050°C under a flow of oxygen/helium, conversion of carbon into carbon dioxide,
147 of hydrogen into water and of nitrogen oxide into molecular nitrogen. Detection was with a
148 thermal conductivity cell. For oxygen, a pyrolysis at 1080°C under a flow of nitrogen was
149 performed, followed by migration on activated carbon at 1120°C, followed by infrared detection.
150 The infrared spectroscopy measurements were performed in the attenuated total reflection (ATR)
151 mode (Nexus instrument with a Thunderdome germanium crystal monoreflexion at 45 degrees).

152 The ATR mode allows us to determine the nature of the chemical functions present at the surface
153 of the fibres.

154

155

156 ***2.4. Adsorption experiments***

157

158 All adsorption/desorption experiments were conducted using the modified batch technique
159 described by Margoum et al. (2006). This technique was used instead of the classical batch
160 technique (OECD, 2000) which leads to an important dispersion of the substrate in water. This
161 dispersion is not representative of the contact conditions between pesticides and natural bottom
162 substrates observed for surface waters in agricultural watersheds. For each geotextile, 5g of fibre
163 were put in a glass beaker with 250 mL of an aqueous solution containing all three pesticides at a
164 concentration of 100 µg/L each (see Figure 3). The beaker was then covered with a Petri dish to
165 avoid evaporation and was gently shaken for 48h (50 rpm – orbital mixer STR, Stuart Scientific)
166 at room temperature. Water samples were taken at different times during the 48h period, in order
167 to determine the adsorption kinetics. Triplicate samples were collected, and the pH was
168 monitored during the experiments. The temperature was kept constant. Control samples without
169 fibre, and blanks without added pesticides were analysed. No pesticide degradation,
170 volatilization or sorption onto the glass beaker walls was observed.

171

172 The initial concentration of 100 µg/L was chosen as a good compromise between the
173 concentrations measured in the field at the edge of agricultural plots (Louchart et al., 2001) and
174 the minimization of analytical uncertainties.

175

176

177 **2.5. Desorption experiments**

178
179 Desorption was investigated just after the adsorption experiments at equilibrium were completed.
180 For each geotextile, 5g of fibres were taken from the sorption glass beakers and centrifuged in
181 fluoroethylenepropylene (FEP) tubes at 3000 rpm for 20 minutes at 5°C (Avanti J-25, Beckman
182 Instruments, Fullerton, CA, USA). The fibres were then put into a new glass beaker together
183 with 250 mL of water. The contact time for each experiment was 48 hours. The same protocol as
184 used previously for the adsorption experiments was repeated for the water sampling, blanks and
185 control samples. Triplicate samples were taken. The pH was monitored during the experiments
186 and the temperature was kept constant.

187

188

189 **2.6. Pesticides determination**

190

191 Pesticides were determined by direct injection techniques, a 0.99 mL of water sample was
192 filtered using a 0.2 µm filter (chromafil filters PET 20/15 MS, Macherey Nagel) and transferred
193 into an autovial with 10 µL of deuterated diuron D6 as an internal standard. The samples were
194 analyzed with a high performance liquid chromatography instrument (Series 1100, Agilent
195 Technologies, Palo Alto, CA, USA), equipped with a 125-2 RP18e 5 µm LichroCART column
196 (Merck, Whitehouse Station, NJ, USA)) coupled to a triple quadrupole mass spectrometer
197 system (API 4000, LC/MS/MS system, Applied Biosystems, Foster City, CA, USA) with an ESI
198 source. The injection volume was 100 µL (with triplicate determinations) and the analytical
199 uncertainties were about 10%.

200

201

202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223

3. Results and discussion

3.1. Kinetics of pesticides adsorption on geotextile fibres

The amounts of pesticides adsorbed on the fibres have been evaluated from the observed decrease in pesticides concentrations in water, following the recommendations given in OECD (2000). The results are expressed as percentages of the initial mass of pesticide in water at the beginning of the adsorption experiment, as follows:

$$Q_{ads}(t) = 100 * \left(1 - \frac{C(t)}{C_0} \right)$$

where Q_{ads} represents the adsorbed mass (expressed as percentage of the initial mass of pesticide in water at the beginning of the adsorption experiment) at time t , C the concentration of pesticide in water at time t and C_0 the initial concentration of pesticide in water.

Figure 4 shows the adsorption kinetics determined for diuron for the six fibres over 48 hours. The adsorption kinetics for isoproturon and azoxystrobin are shown in Figures 5 and 6.

The data show a rapid increase in adsorption during the first hours of the experiments for all the “pesticide-fibre” pairs followed by a slower increase and finally a stabilization of the adsorption amounts (Figures 4 , 5 and 6). In general, adsorption values appear to be fairly constant after about 10 hours.

224 In order to further interpret these kinetics data, we have used an hyperbolic model previously
225 described by Jamet et al. (1985). In this model, the adsorbed mass Q_{ads} (expressed as percentage
226 of the initial mass of pesticide in water at the beginning of the adsorption experiment) is given by
227 $Q_{ads} = \frac{Q_{max}t}{k+t}$, where Q_{max} , t and k represent the adsorbed mass at equilibrium, time (expressed in
228 hours) and a constant, respectively. Table 2 shows the k values (low values indicate fast kinetics)
229 and the regression coefficients obtained for the differents pesticides and geotextiles.

230
231 It can be seen that the corresponding k values are rather variable, depending on the pesticides
232 and the fibres. They range from 0.06 for polyamide with diuron to 0.82 for hemp with
233 isotopuron. On the average, the lowest k values are obtained for diuron (mean value of 0.17),
234 while the mean k values for isotopuron and azoxystrobin are similar (0.33 and 0.36,
235 respectively).

236
237 These rather fast adsorption kinetics appear to support the possible use of the investigated fibres
238 to retain significant amounts of pesticides even for the short contact times, conditions which are
239 typically encountered in flowing ditches or wetlands. This will however need to be confirmed by
240 performing extensive field studies.

241
242

243 **3.2. Adsorption at equilibrium**

244
245 It is now interesting to look at adsorption total amounts observed when equilibrium is reached
246 (see Figure 7). It can be seen that diuron and azoxystrobin are generally more adsorbed at
247 equilibrium than isotopuron. Polyamide, jute and hemp show the highest adsorption whatever
248 the pesticide (larger than 35% except for hemp with isotopuron). When looking in more detail at

249 the data, it appears however that there are large differences between the different “pesticide-
250 fibre” pairs. Indeed, for diuron, polyamide is the fibre showing the highest adsorption, followed
251 by jute and hemp, whereas for isoproturon jute is the most adsorbing fibre, followed by
252 polyamide and hemp. Finally, jute is the fibre with the highest adsorption for azoxystrobin, as
253 was already the case for isoproturon, but this time was followed by hemp and polyamide.

254
255 The corresponding K_d values were calculated using the relation $K_d = C_s / C_e$, where C_s
256 represents the pesticide concentration in the fibres at equilibrium (expressed in $\mu\text{g}/\text{kg}$) and C_e
257 represents the pesticide concentration in the water at equilibrium (expressed in $\mu\text{g}/\text{L}$). The K_d
258 values so obtained are listed in Table 3.

259
260 These observations confirm the need to use several pesticides showing a range of properties
261 when assessing the interactions between pesticides and geotextiles fibres. Different agricultural
262 sites use different pesticides and our results indicate that an appropriate pairing between
263 pesticide and geotextile must be made in the laboratory prior to implementation in the field.

264
265 It is interesting to try to link the adsorption characteristics described above with the data obtained
266 in this work on some of the physico-chemical properties of the six geotextile fibres
267 (determination of the specific area, elementary analysis (C,H,N,O) and infrared spectroscopy, as
268 in Table 4). It should however be kept in mind that a large number of interactions can happen
269 simultaneously, such as hydrogen bonding, Van der Waals electrostatic interaction of forces or
270 hydrophobic interaction, which often leads to complex reactions (Calvet et al., 2005).

271
272 The specific area is very similar for jute, hemp and polyamide, while adsorption features are
273 different for these three fibres as shown in Figure 7. This suggests that differences in adsorption

274 are probably mainly linked with differences in interactions between the pesticides molecules and
275 fibres. Elementary analysis and infrared spectra show only the presence of amide functions at the
276 surface of polyamide fibres whereas the three natural fibres (jute, hemp, linen) are characterized
277 by a cellulosic structure, with longer alkyl chains for hemp and linen. For polypropylene and
278 polyester, alkyls and carbonyls are predominant. Poly dimethyl siloxane (PDMS) is detected for
279 polypropylene.

280
281 Some simple hypotheses can be proposed. Polyamide, because of its amide function, could
282 establish hydrogen linkages with the carbonyl functions of the three pesticides. The higher
283 adsorption observed for diuron compared with isoproturon, could be explained by the presence
284 of two atoms of chlorine for diuron instead of an isopropyl for isoproturon as shown in Table 1.
285 Adsorption on jute for the three pesticides is generally stronger than on hemp and linen (Figure
286 7). This could be related to the presence of longer alkyl chains, which are not very reactive, for
287 hemp and linen compared to jute. For polypropylene and polyester, the low adsorption observed
288 could be explained by the lack of reactive functions, the sorption interactions with alkyl or poly
289 dimethyl siloxane groups being limited. In the same way for polyester, the carbonyl group could
290 not easily form linkages with the three pesticides.

291
292 When considering the important behaviour differences observed in this work for the different
293 “pesticide-fibre” pairs, it is likely that adsorption potentials could be significantly improved by
294 developing new geotextiles containing a mix of fibres of different physico-chemical natures to
295 trap a larger range of pesticides. Such geotextiles might need to be developed specifically for
296 pesticides retention purposes.

297

298

299 **3.3. Desorption**

300
301 Desorption studies were conducted on three fibres: polyamide, jute and hemp. They were
302 selected because of their high adsorption at equilibrium and fast adsorption kinetics as shown in
303 sections 3.1. and 3.2.). Desorption data are expressed in percents of the initial mass adsorbed on
304 the fibre at the beginning of the desorption experiment (see section 2.5.).

305
306 Desorptions at equilibrium determined for polyamide, jute and hemp are shown in Figure 8. The
307 largest observed values are close to 50%, which means that up to half of the mass of pesticide
308 that was adsorbed on the fibre remains in the fibre. This is an important result when considering
309 the possible use of these fibres to retain pesticide pollution in flowing ditches and wetlands. It
310 indeed highlights the fact that desorption might be important and need to be taken into account
311 for the choice of geotextiles for pesticides retention purpose or when developing new geotextiles
312 specifically for this area.

313
314 Again, there are large differences between the desorption data obtained for the different
315 “pesticide-fibre” pairs. For diuron and azoxystrobin the fibre that shows the largest desorption is
316 hemp, whereas for isoproturon, the desorption observed for polyamide and jute is about two
317 times higher than for hemp. High desorption could be tentatively explained by the lack of
318 strongly reactive functional groups and the presence of chains which are not very reactive in the
319 corresponding fibres (Table 4). Additional physico-chemical data would be required to explain
320 the desorption data better.

321
322 In addition, the desorption kinetics were studied. Desorption values after one hour are found to
323 be close to desorption at equilibrium. This is illustrated in Figure 9 for hemp with diuron,

324 isoproturon and azoxystrobin, which shows the data obtained for the first 8 hours of experiments.
325 It shows that although a rather limited percentage of pesticide mass is released back to the water
326 at the end of the adsorption/desorption experiments, this release is rather fast.

327
328 Figure 10 shows the mass of pesticides remaining on the geotextile fibres after an adsorption
329 followed by a desorption (expressed in percentage of the initial pesticide mass in water at the
330 beginning of the adsorption experiment). The values range from about 70% to 10%. By far, the
331 fibre with the best mass balance appears to be polyamide. Indeed, polyamide is found to retain
332 about 70% of diuron and 45% of azoxystrobin (but only about 15% of isoproturon). It suggests
333 that polyamide should be considered as a good candidate for further studies in realistic field
334 conditions. A drawback might however be that the use of polyamide leads to rather expensive
335 geotextiles.

336
337

338 ***3.4. Comparison with natural substrates***

339
340 In order to further assess the possible interest of using geotextile fibres in ditches or wetlands to
341 retain pesticides, we have compared the adsorption data obtained in this work for geotextile
342 fibres with the data previously obtained for natural substrates for diuron and isoproturon by
343 Margoum et al. (2003, 2006). The natural substrates considered by these authors were typical
344 substrates that are commonly found in natural ditches or wetlands. They consisted of ditch bed
345 sediments with a low organic matter content collected in Roujan in Southern France (Louchart et
346 al., 2001) and decaying dead leaves (especially from oak and chestnut trees), collected in natural
347 ditches near Lyon, France Margoum et al. (2003, 2006).

348

349 The data published by these authors were obtained using experimental protocols similar to those
350 presented in this paper. The only difference lies in the solid/water ratio adopted, which was equal
351 to 2.5g/250mL for dead leaves and 8g/250mL for sediments, compared to a ratio of 5g/250mL in
352 this paper. In order to make the two sets of data comparable, additional adsorption experiments
353 with polyamide, jute and hemp with a ratio of 2.5g/250mL were also performed.

354
355 Figure 11 compares the adsorption data obtained in our work for polyamide, jute and hemp for
356 diuron and isoproturon with the data published by Margoum et al. (2003, 2006) for dead leaves
357 and sediments for the same two pesticides. Adsorption to the three geotextile fibres is found to
358 be intermediate between sediments and dead leaves. For both pesticides, the adsorption for
359 geotextile fibres is clearly much higher than for sediments (even though the solid/liquid ratio for
360 sediments was higher than for geotextile fibres, see above). Conversely, adsorption to geotextile
361 fibres is smaller than for dead leaves.

362
363 Geotextile fibres show interesting pesticide adsorption properties, intermediate between
364 sediments and dead leaves. When in the form of structured geotextiles, they have distinct
365 advantages when compared to dead leaves. A main disadvantage of dead leaves lying at the
366 bottom of ditches is indeed that they might be easily transported in the surface water flow.
367 Conversely, geotextiles can be more easily attached to the bottom of a ditch, even when they are
368 made of stone or concrete. It is then more likely that they will stay in place and can then retain
369 pesticides in ditches where dead leaves cannot stay because of sudden water flows, especially for
370 steep slopes. Moreover, their adsorption properties will be much more reproducible than that of
371 leaves with heterogeneous origins.

372
373

374 **3.5. Future research directions**

375

376 This work has allowed to obtain a first assessment of the potential of geotextiles fibres for
377 improving pesticide retention in agricultural areas. Further studies are however needed. First, it
378 will now be necessary to evaluate the adsorption properties for the different structures of
379 manufactured geotextiles (woven, non-woven and knitted) and compare them with those obtain
380 in this work for geotextile fibres. Also, the geotextiles retention potential should be tested in
381 more realistic conditions, with well structured geotextiles submitted to a pesticide flow using an
382 experimental flume with different hydraulic conditions. It would allow to better evaluate the
383 adsorption efficiency of these substrates for varying water speed and height. Another important
384 issue would be the study of the behaviour of these geotextiles in the presence of sediments
385 transported by runoff which could limit their retention potential, especially by plugging.

386

387 The fate of pesticides adsorbed on geotextiles should also be evaluated, especially regarding
388 possible photodegradation and biodegradation in field conditions, and possible re-emission into
389 the atmosphere. Emphasis should also be given to the study of the life time of geotextiles in
390 realistic field conditions, in order to better assess the environmental impact of such systems.

391

392 Also, it will be mandatory to perform additional studies for a much larger variety of pesticides.
393 The present study was indeed performed with only three pesticides and it will be really very
394 important to extend it considerably with special emphasis on the pesticides wich are the most
395 critical on an environmental point of view, both for developped, emerging and developing
396 countries.

397

398 Finally, when considering the important behaviour differences observed in this work for the
399 different pairs “pesticide-fibre”, it is likely that adsorption potentials could be significantly
400 improved by developing new geotextiles containing a mix of fibres of different physico-
401 chemical natures to trap a larger range of pesticides. A negative point which has been
402 highlighted in our study is the fast desorption kinetics. It will be necessary that the desorption
403 kinetics of these new geotextiles is weaker and slower in order to better retain pesticides. Such
404 geotextiles might need to be developed specifically for pesticides retention purpose.

405

406

407 **Conclusions**

408

409 The purpose of this study was to preliminary assess the possible use of geotextiles fibres,
410 commonly used for geotechnical and civil engineering applications, for the retention of
411 pesticides in the environment, especially in agricultural ditches and wetlands.

412

413 As a first step, the adsorption of diuron, isoproturon and azoxystrobin, three pesticides with low
414 to moderate adsorption coefficients, on six geotextiles fibres was studied using a modified batch
415 technique allowing a gentle interaction between the pesticide solutions and the fibres. Adsorption
416 at equilibrium for polyamide, jute or hemp fibres was found to range from 35% to 80% for the
417 three studied pesticides. Adsorption kinetics are relatively fast, which suggests that these
418 geotextile fibres could retain significant amounts of pesticides even for the short contact time
419 conditions which are typically encountered in flowing ditches or wetlands. This study also
420 highlighted important differences in behaviour for the different “pesticide-fibre” pairs.
421 Adsorption potentials could thus be significantly improved by developing new geotextiles
422 containing a mix of fibres with different physico-chemical natures to trap a larger range of

423 pesticides. Such geotextiles might need to be developed specifically for pesticides retention
424 purposes.

425
426 For the three fibres that showed the highest adsorption potential (polyamide, jute and hemp),
427 desorption patterns were also studied. The maximal desorption at equilibrium was up to about
428 50% of the initially adsorbed amount of pesticides, with relatively fast kinetics.

429
430 The final mass of pesticides remaining on the fibres after an adsorption followed immediately by
431 a desorption, varied depending on fibres and pesticides. It was especially large for polyamide
432 fibres, which makes polyamide a good candidate for possible environmental uses.

433
434 Finally, we compared the adsorption data obtained in this work with those previously obtained
435 for some natural substrates (dead leaves and sediments) typical of ditches and wetlands.
436 Adsorption for geotextile fibres is much better than for sediments, but is lower than for dead
437 leaves. However, they could offer an interesting alternative to the addition of plant matter to
438 ditches or the introduction of wetlands to retain pesticides thanks to their improved mechanical
439 properties and greater resistance to water flows.

440
441

442 **Acknowledgements**

443
444 We wish to thank Xavier Normand from the Institut Français du Textile et de l'Habillement for
445 providing the different geotextile fibres, Céline Guillemain from Cemagref Lyon for the
446 pesticides determinations, Roland Gallo from Cemagref Antony and Warren Cairns from the
447 University Ca'Foscari/CNR in Venice for fruitful discussions.

448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494

REFERENCES

- Afssa, 2008. Agritox. Available from: < <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php> >.
- Baker, J.L., 1983. Agricultural areas as nonpoint sources of pollution, in: Overcash, M.R., Davidson, J.M. (Eds.), *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution*. Ann Arbor Sci., Ann Arbor, USA, pp. 275-310.
- Baker, J.L., Mickelson, S.K., Hatfield, J.L., Fawcett, R.S., Hoffman, D.W., Franti, T.G., Peter, C.J., Tierney, D.P., 1995. Reducing herbicide runoff: role of best management practices. *Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference-Weeds*, Brighton, UK, 20-23 November. British Crop Protection Council, Farnham, UK, pp. 479-487.
- Barrington, S.F., Prasher, S.O., Hossein, M., 1991. The use of nonwoven geotextiles as swine manure reservoir liners. *Geotextiles and Geomembranes* 10, 65-77.
- Benjamim, C.V.S., Bueno, B.S., Zornberg, J.G., 2007. Field monitoring evaluation of geotextile-reinforced soil-retaining walls. *Geosynth. Int.* 14, 100-118.
- Boivin, A., Margoum, C., Guillemain, C., Ball, N., Carluer, N., Gril, J.J., Gouy, V., 2007. Water and pesticide transport dynamic in a grass buffer strip. *International Conference on WATER POLLUTION in natural PORous media at different scales (WAPO²)*. Assessment of fate, impact and indicators. Barcelona (Spain). April 11-13, 2007.
- Brown, S.F., Brodrick, B.V., Thom, N.H., McDowell, G.R., 2007. The Nottingham railway test facility, UK. *Proceedings of The Institution of Civil Engineers-Transport* 160, 59-65.
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P., Coquet, Y., 2005. *Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales*. Editions France Agricoles, Paris, France, 637pp.
- Castillo, L.E., Ruepert, C., Solis, E., 2000. Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the north Atlantic zone of Costa Rica. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1942-1950.
- Cooper, C.M., Moore, M.T., Bennett, E.R., Smith, S., Farris, J.L., Milam, C.D., Shields, F.D., 2004. Innovative uses of vegetated drainage ditches for reducing agricultural runoff. *Water Sci. Technol.* 49, 117-123.
- Crum, S.J.H., Alderink, G.H., Brock, T.C.M., 1998. Fate of the herbicide linuron in outdoor experimental ditches. *Chemosphere* 36, 2175-2190.
- Dabrowski, J.M., Peall, S.K.C., Reinecke, A.J., Liess, M., Schulz, R., 2002. Runoff-related pesticide input into the Lourens River, South Africa: basic data for exposure assessment and risk mitigation at the catchment scale. *Water Air Soil Pollut.* 135, 265-283.

- 495 **Edwards, C.A., 1973. Nature and origin of pollution of aquatic systems by pesticides, in:**
496 **Edwards, C.A. (Eds), Environmental Pollution by Pesticides. Plenum Press, London, UK,**
497 **pp. 11-38.**
498
- 499 **FOOTPRINT Pesticide Properties Database, 2008. Available from: < [http://www.eu-](http://www.eu-footprint.org/ppdb.html)**
500 **footprint.org/ppdb.html >.**
501
- 502 **Freeman, E., Bowders, J.J., 2007. Geotextile separators for dust suppression in unbound**
503 **(gravel) roads. Transp. Res. Rec. 2, 113-120.**
504
- 505 **Gerecke, A.C., Scharer, M., Singer, H.P., Muller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Sagesser, M.,**
506 **Ochsenbein, U., Popow, G., 2002. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland:**
507 **pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction**
508 **potential. Chemosphere 48, 307-315.**
509
- 510 **Gfrerer, M., Martens, D., Gawlik, B.M., Wenzl, T., Zhang, A.Q., Quan, X., Sun, C., Chen,**
511 **J.W., Platzer, B., Lankmayr, E., Kettrup, A., 2002. Triazines in the aquatic systems of the**
512 **Eastern Chinese Rivers Liao-He and Yangtse. Chemosphere 47, 455-466.**
513
- 514 **Groenendijk, P., Van der Kolk, J.W.H., Travis, K.Z., 1994. Prediction of exposure**
515 **concentration in surface waters, in: Hill, I.R., Heimbach, F., Leeuwangh, P., Matthiessen P.**
516 **(Eds.), Freshwater Field Tests for Hazard Assessment of Chemicals. Lewis Publ., Boca**
517 **Raton, USA, pp. 105-125.**
518
- 519 **Guo, L., Kelley, K., Goh, K.S., 2007. Evaluation of sources and loading of pesticides to the**
520 **Sacramento River, California, USA, during a storm event of winter. Environ. Toxicol.**
521 **Chem. 26, 2274-2281.**
522
- 523 **IFEN, 2004. Etudes et Travaux n°42 : Pesticides in water, sixth annual report, 2002 data.**
524 **French Institute of Environment, Orléans, France, <http://www.ifen.fr/>.**
525
- 526 **ISO, 2005. Geosynthetics-Terms and definitions (ISO 10318:2005).**
527
- 528 **Jamet, P., Thoisy, J.-C., Laredo, C., 1985. Etude et modélisation de la cinétique**
529 **d'adsorption des pesticides dans le sol. Proceedings of the Colloquium "Comportement et**
530 **Effets Secondaires des Pesticides dans le Sol", Versailles, France, 4-8 June 1984, INRA**
531 **Publ. 31, pp 135-146.**
532
- 533 **Jergentz, S., Mugni, H., Bonetto, C., Schulz, R., 2005. Assessment of insecticide**
534 **contamination in runoff and stream water of small agricultural streams in the main**
535 **soybean area of Argentina. Chemosphere 61, 817-826.**
536
- 537 **Koerner, R.M., 2005. Designing with Geosynthetics, fifth ed. Prentice-Hall, New York,**
538 **USA, 816 pp.**
539
- 540 **Lacas, J.G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., Gril, J.J., 2005. Using grassed strips to limit**
541 **pesticide transfer to surface water: a review. Agron. Sustain. Dev. 25, 253-266.**
542
- 543 **Liu, H.L., Fei, K., Deng, A., Zhang, T., 2005. Erective sea embankment with PCC piles.**
544 **China Ocean Eng. 19, 339-348.**

545
546 **Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide transport to surface**
547 **waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. J. Environ. Qual.**
548 **30, 982-991.**
549
550 **Margoum, C., 2003. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors**
551 **d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique, PhD**
552 **Thesis, University Joseph Fourier of Grenoble, France, 243 pp.**
553
554 **Margoum, C., Laillet, B., Dramais, G., Gouy, V., 2003. Rétention des produits**
555 **phytosanitaires dans les fossés de connexion parcelle-cours d'eau. Revue des Sciences de**
556 **l'Eau 16, 389-405.**
557
558 **Margoum, C., Malessard, C., Gouy, V., 2006. Investigation of various physicochemical and**
559 **environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means**
560 **of experimental design. Chemosphere 63, 1835-1841.**
561
562 **Matichard, Y., Rigo, J.M., Legrand, C., 1993. Geode - The design and selection of**
563 **geotextiles in civil engineering applications from the CFGG recommendations. Geotextiles**
564 **and Geomembranes 12, 451-460.**
565
566 **Moore, M.T., Bennett, E.R., Cooper, C.M., Smith Jr., S., Shields Jr., F.D., Milam, C.D.,**
567 **Farris, J.L., 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalotrin in an agricultural**
568 **drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. Agric. Ecosyst. Environ. 87, 309-314.**
569
570 **Moore, M.T., Denton, D.L., Cooper, C.M., Wrynski, J., Miller, J.L., Reece, K., Crane, D.,**
571 **Robins, P., 2008. Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting**
572 **irrigation runoff in California. J. Environ. Qual. 37, 486-493.**
573
574 **Needeman, B.A., Kleinman, P.J.A., Strock, J.S., Allen, A.L., 2007. Improved management**
575 **of agricultural drainage ditches for water quality protection: an overview. J. Soil Water**
576 **Conserv. 62, 171-178.**
577
578 **Neumann, M., Schutz, R., Schafer, K., Muller, W., Mannheller, W., Liess, M., 2002. The**
579 **significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams.**
580 **Water Res. 36, 835-842.**
581
582 **OECD, 2000. OECD guidelines for the testing of chemicals/ Section 1: Physical-Chemical**
583 **properties. Test Nb. 106: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method, OECD**
584 **online bookshop, Code 97991060E1, Paris, France, 45 pp.**
585
586 **Ortego, J.D., Aminabhavi, T.M., Harlapur, S.F., Balundgi, R.H., 1995. A review of**
587 **polymeric geosynthetics used in hazardous-waste facilities. J. Hazard. Mater. 42, 115-156.**
588
589 **Patty, L., Real, B., Gril, J.J., 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides,**
590 **nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. Pest. Sci. 49, 243-251.**
591
592 **Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A, Frede, H.G., 2006. State-of-the-art review on**
593 **mitigation strategies and their effectiveness. Report DL7 of the FP6 EU-funded**
594 **FOOTPRINT project, www.eu-footprint.org.**

595
596 **Rowe, R.K., 2007. Advances and remaining challenges for geosynthetics in**
597 **geoenvironmental engineering applications. 23rd Manual Rocha Lecture. Soils and Rocks**
598 **30, 3-30.**
599

600 **Saathoff, F., Oumeraci, H., Restall, S., 2007. Australian and German experiences on the use**
601 **of geotextile containers. Geotextiles and Geomembranes 25, 251-263.**
602

603 **Sanyal, T., Chakraborty, K., 1994. Application of a bitumen-coated jute geotextile in bank-**
604 **protection-works in the Hooghly Estuary. Geotextiles and Geomembranes 13, 127-132.**
605

606 **Sarsby, R.W., 2007. Use of 'Limited Life Geotextiles' (LLGs) for basal reinforcement of**
607 **embankments built on soft clay. Geotextiles and Geomembranes 25, 302-310.**
608

609 **Schiavon, M., Perrin-Ganier, C., Portal, J.M., 1995. The pollution of water by pesticides:**
610 **state and origin. Agronomie 15, 157-170.**
611

612 **Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-**
613 **source insecticide pollution: a review. J. Environ. Qual. 33, 419-448.**
614

615 **Tomlin, C.D.S., 2000. The Pesticide Manual. British Crop Protection Council, Farnham,**
616 **UK.**
617

618 **VanDijk, P.M., Kwaad, F., Klapwijk, M., 1996. Retention of water and sediment by grass**
619 **strips. Hydrol. Process. 10, 1069-1080.**
620

621 **Von Maubeuge, K.P., Witte, J., Haibaum, M., 2000. Installation and monitoring of a**
622 **geosynthetic clay liner as a canal liner in a major waterway. Geotextiles and**
623 **Geomembranes 18, 263-271.**
624

625 **Zhou, R.B., Zhu, L.Z., Chen, Y.Y., 2008. Levels and source of organochlorine pesticides in**
626 **surface waters of Qiantang River, China. Environ. Monit. Assess. 136, 277-287.**
627
628

FIGURE CAPTIONS

629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654

Figure 1. Photo showing the polyamide fibres used in this work.

Figure 2. Photo showing the linen fibres used in this work.

Figure 3. Photo showing the adsorption experiment with polyamide fibres.

Figure 4. Diuron: adsorption kinetics over 48 hours for the six geotextile fibres. Adsorption is expressed in percent of the initial mass of diuron in the water. Typical standard deviation is about 3%.

Figure 5. Isoproturon: adsorption kinetics over 48 hours for the six geotextile fibres. Adsorption is expressed in percent of the initial mass of isoproturon in the water. Typical standard deviation is about 3%.

Figure 6. Azoxystrobin: adsorption kinetics over 48 hours for the six geotextile fibres. Adsorption is expressed in percent of the initial mass of azoxystrobin in the water. Typical standard deviation is about 8%.

Figure 7. Diuron, isoproturon and azoxystrobin: adsorption at equilibrium for the six geotextiles, estimated from adsorption values obtained after 48 hours. Adsorption is expressed in percent of the initial mass of pesticide in the water. No data are available for polypropylene with azoxystrobine.

655 **Figure 8.** Diuron, isoproturon and azoxystrobine: desorption at equilibrium for polyamide, jute
656 and hemp, estimated from desorption values obtained after 48 hours. Desorption is expressed in
657 percent of the initial mass adsorbed on the fibre at the beginning of the desorption experiment.

658
659
660 **Figure 9.** Diuron, isoproturon and azoxystrobine: desorption kinetics over 8 hours for hemp.
661 Desorption is expressed in percent of the initial mass adsorbed on the fibre at the beginning of
662 the desorption experiment.

663
664 **Figure 10.** Mass of diuron, isoproturon and azoxystrobine remaining on the polyamide, jute and
665 hemp fibres after an adsorption followed by a desorption (expressed in percentage of the initial
666 pesticide mass in water at the beginning of the adsorption experiment).

667
668 **Figure 11.** Comparison of the adsorption data obtained in this work for polyamide, jute and
669 hemp for diuron and isoproturon with the data published by Margoum et al, (2003,2006) for dead
670 leaves and sediments for these two pesticides.

671
672



673
674
675
676

Figure 1.



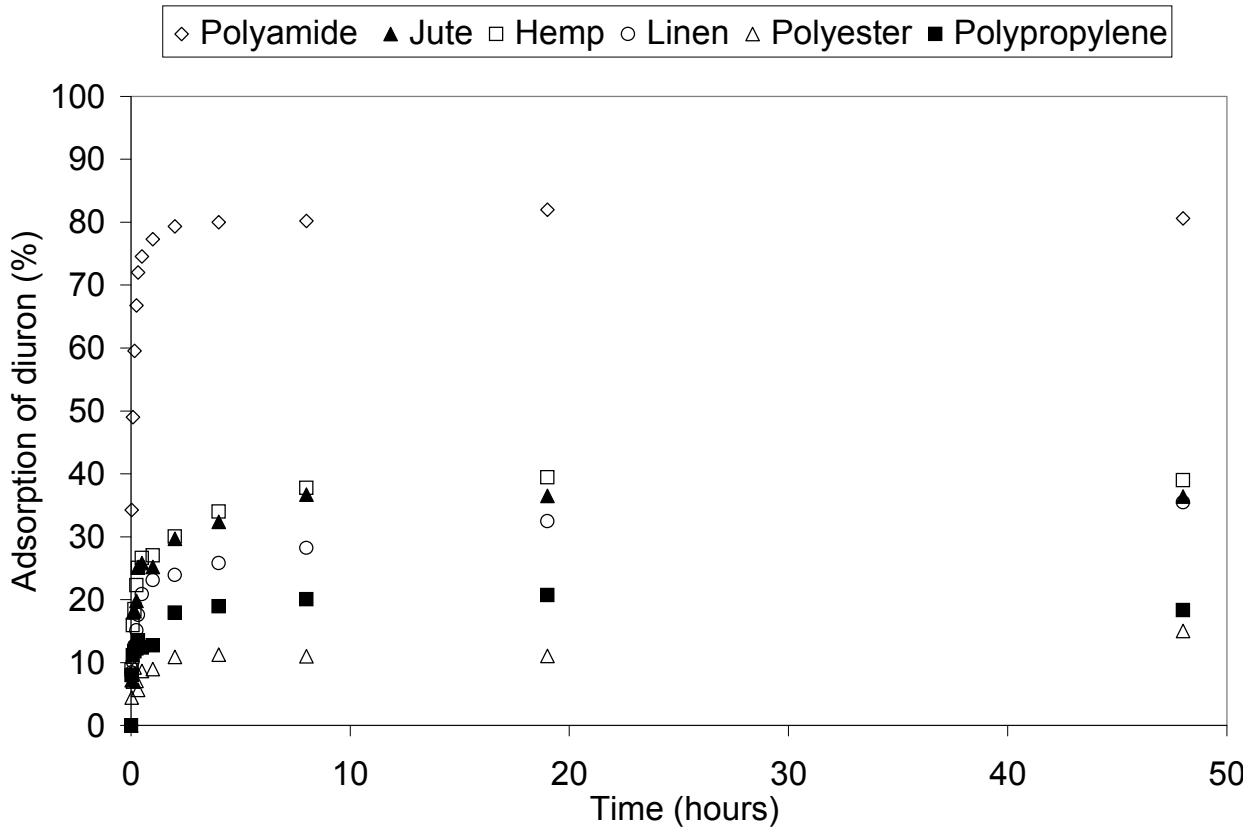
677
678
679

Figure 2.

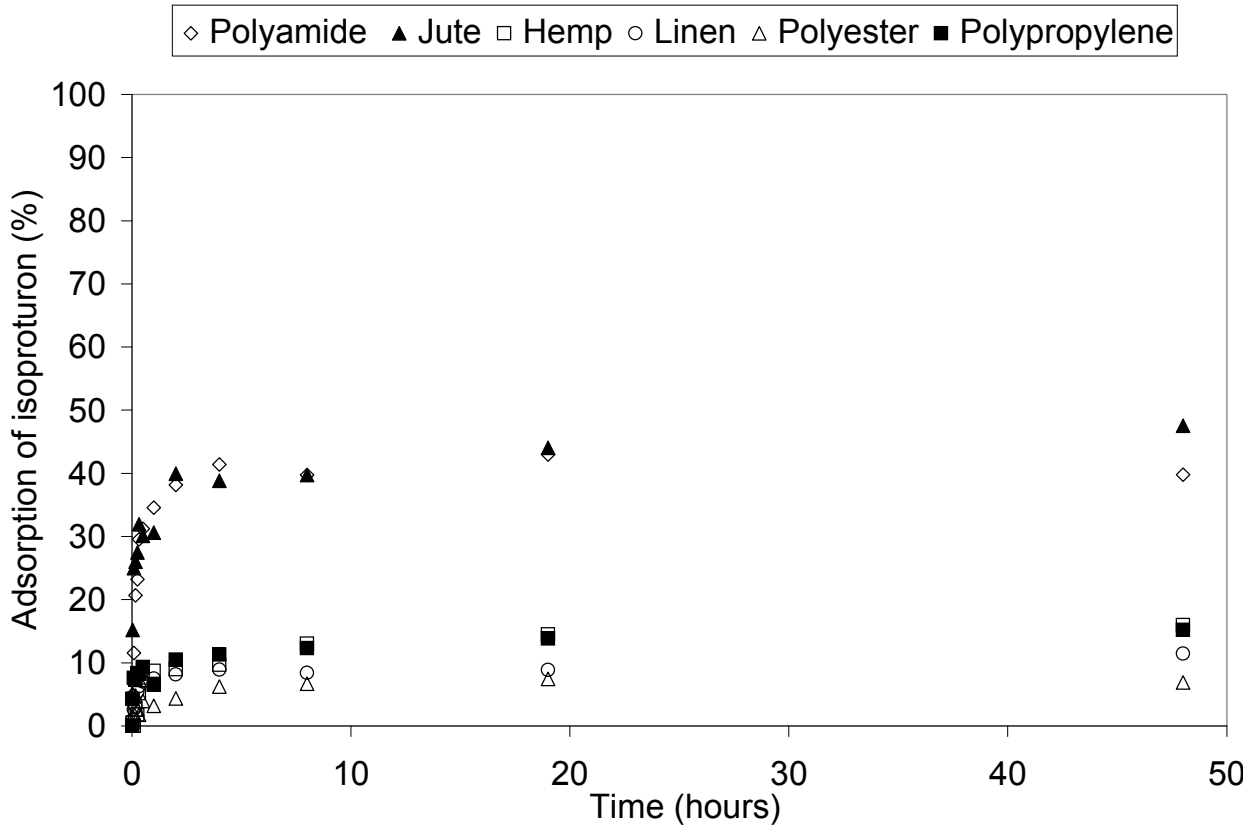


680
681
682

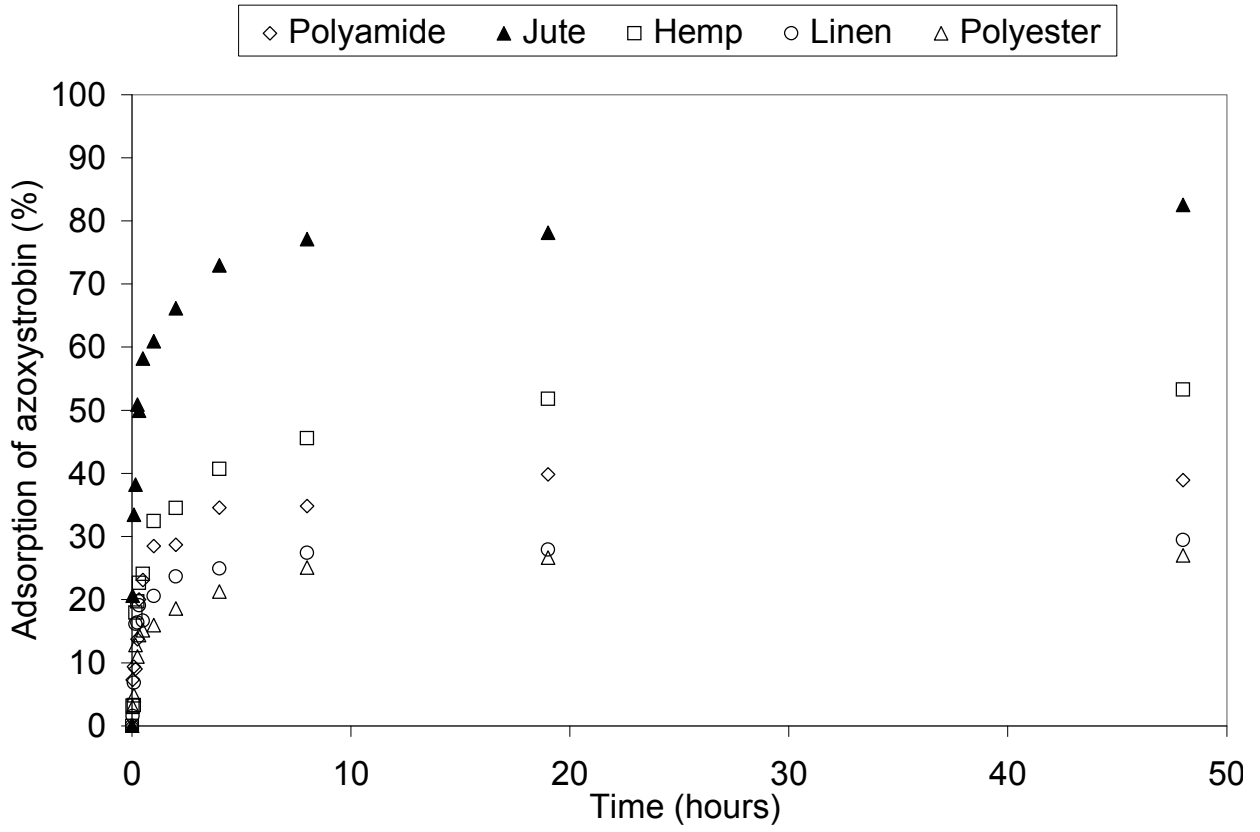
Figure 3.



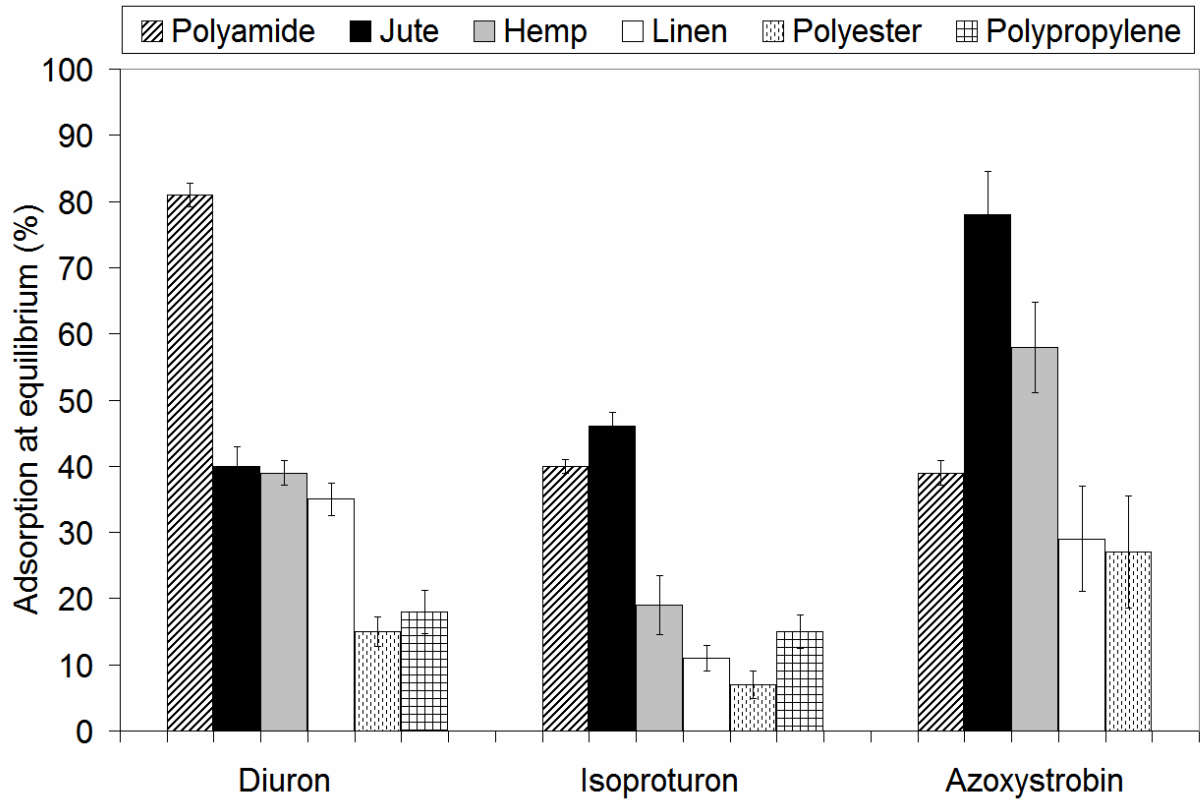
683
684 **Figure 4.**



685
686 **Figure 5.**
687

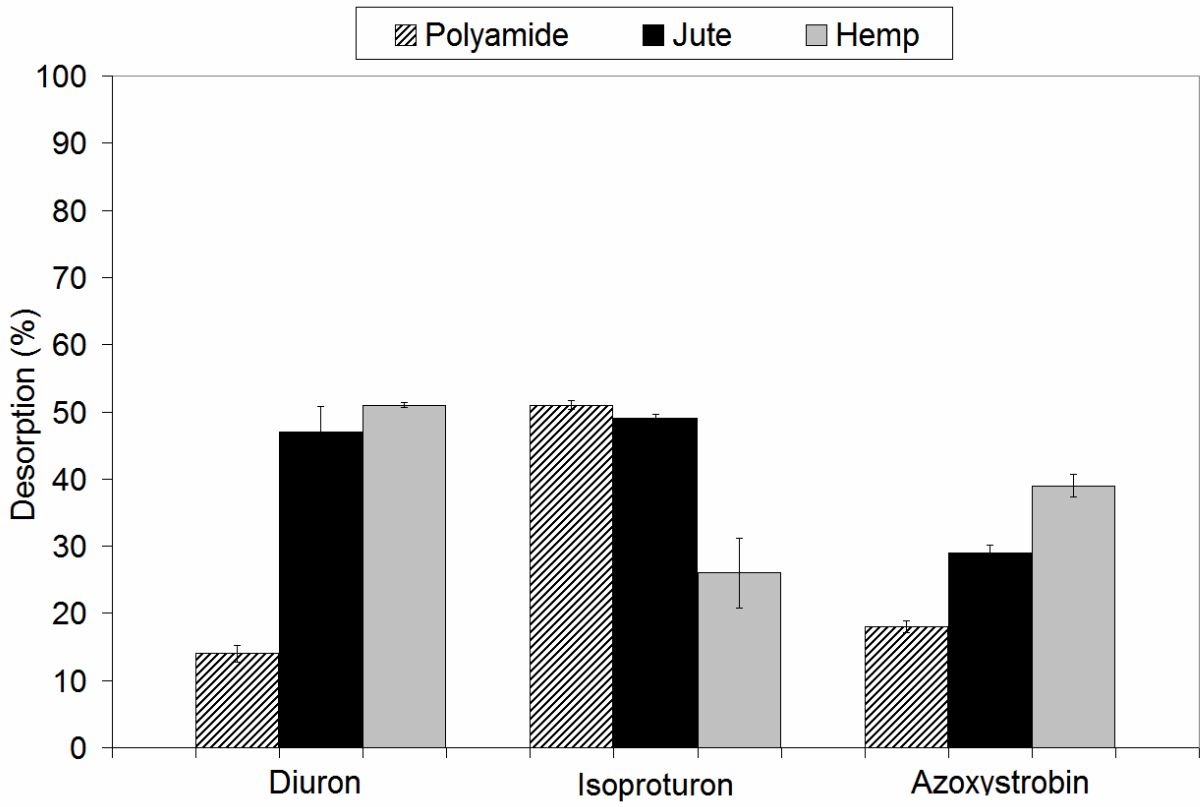


688
689 **Figure 6.**



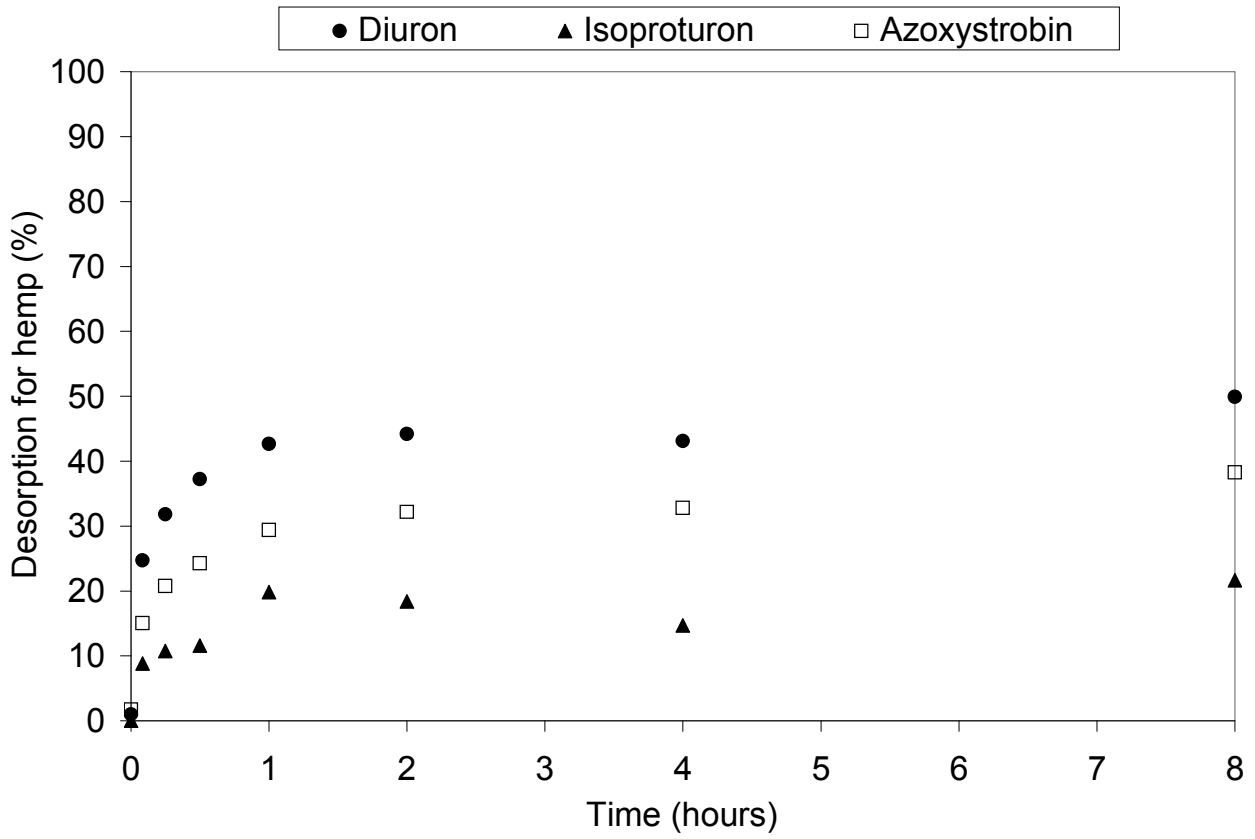
690
691

Figure 7.

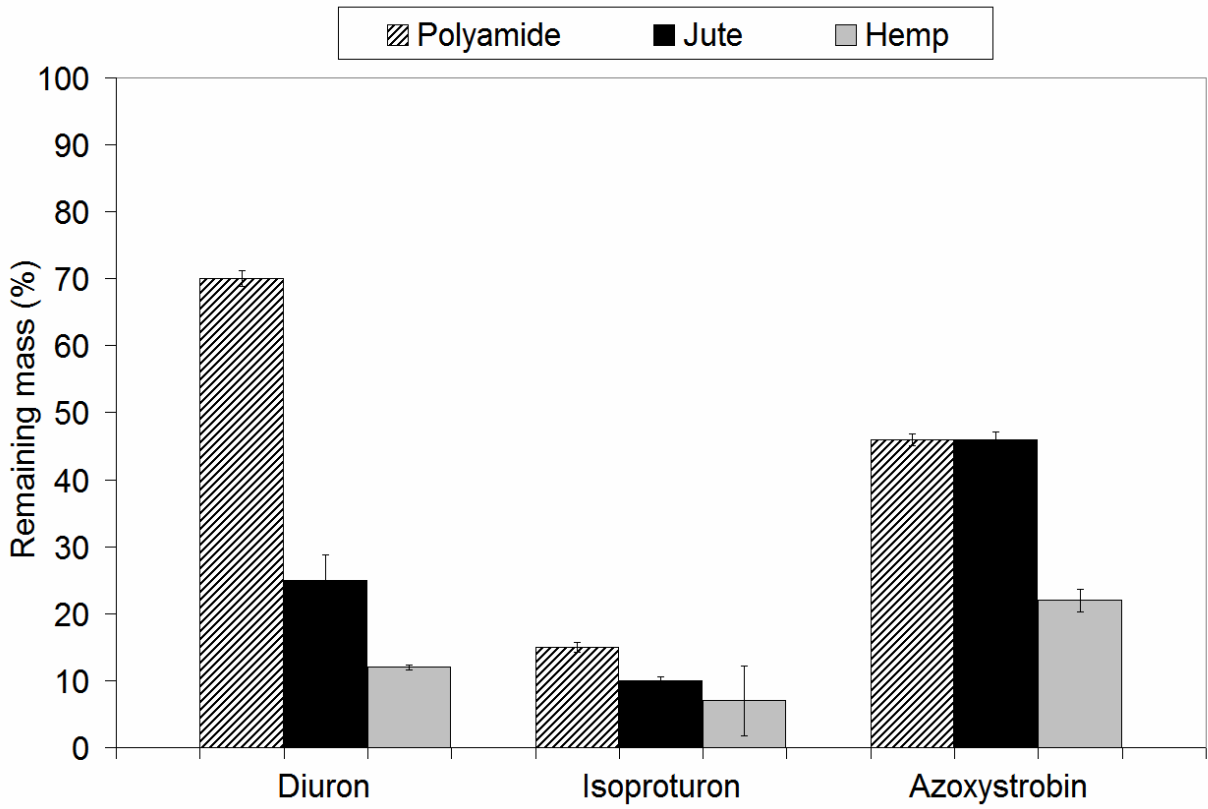


692
693

Figure 8.

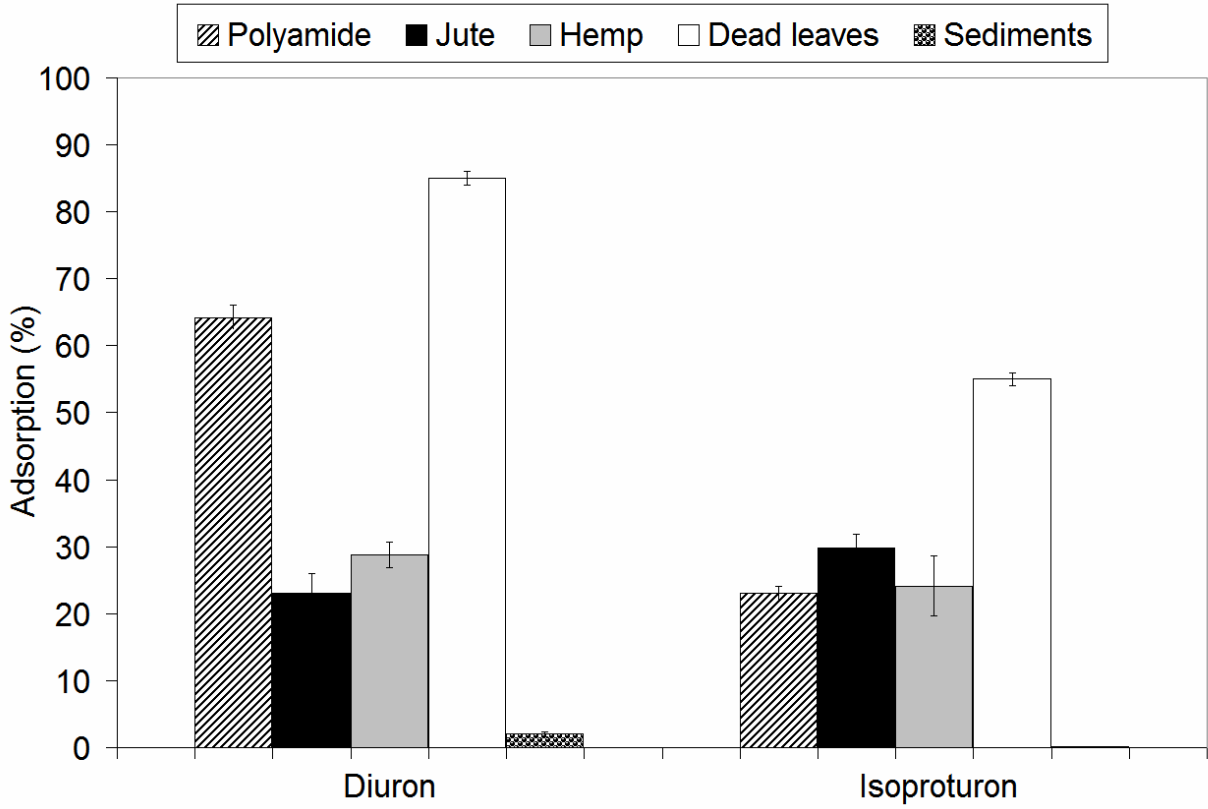


694
695 **Figure 9.**



696
697

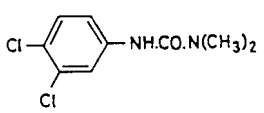
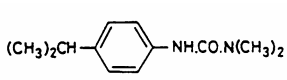
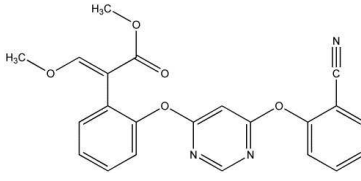
Figure 10.



698
699 **Figure 11.**

700 **Table 1.** Some properties of the three pesticides considered in this work (INRA, 2007; Tomlin,
 701 2000; FOOTPRINT Pesticide Properties Database, 2008).

702

	<i>Diuron</i>	<i>Isoproturon</i>	<i>Azoxystrobin</i>
Chemical structure			
Solubility in water ($mg L^{-1}$) (20 °C)	36	70	7
Koc ($L kg^{-1}$) (20 °C)	480	120	423
log Kow	2.9	2.5	2.5
Half life (day)	90-180	6-28	8.7-13.9

703

704

705 **Table 2.** Hyperbolic model for the adsorption kinetics: values of the constant k and regression
 706 coefficients for the different pesticides and geotextiles obtained from treatment of adsorption
 707 data according to the hyperbolic model.

708

	<i>Diuron</i>		<i>Isoproturon</i>		<i>Azoxystrobin</i>	
	<i>k</i>	<i>r</i>	<i>k</i>	<i>r</i>	<i>k</i>	<i>r</i>
<i>Polyamide</i>	0.06	0.99	0.17	0.99	0.42	0.98
<i>Jute</i>	0.17	0.95	0.12	0.92	0.15	0.98
<i>Hemp</i>	0.20	0.96	0.82	0.95	0.59	0.97
<i>Linen</i>	0.33	0.94	0.19	0.98	0.25	0.95
<i>Polyester</i>	0.08	0.85	0.43	0.79	0.38	0.95
<i>Polypropylene</i>	0.15	0.87	0.27	0.79	No data	No data

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722 **Table 3.** Diuron, isoproturon and azoxystrobin: K_d values for the six geotextiles (expressed in
723 L/kg).

724

	<i>Polyamide</i>	<i>Jute</i>	<i>Hemp</i>	<i>Linen</i>	<i>Polyester</i>	<i>Polypropylene</i>
<i>Diuron</i>	196	29	28	24	4	8
<i>Isoproturon</i>	29	38	9	4	2	6
<i>Azoxystrobin</i>	28	176	65	18	16	No data

725

726 **Table 4.** Some physico-chemical parameters for the six geotextiles fibres (see section 2.3 for
 727 details).

728

	Specific area (m ² .g ⁻¹)	% C	% H	% N	% O	Groups identified by infrared spectroscopy
Polyamide	2.44	62	10	12	15	Amide
Jute	2.01	45	6	< 0.3	45	Cellulose Alkyl
Hemp	2.02	42	6	0.4	48	Cellulose Alkyl Carbonyl
Linen	No data ¹	43	6	0.3	48	Cellulose Alkyl Carbonyl
Polyester	No data ¹	62	4	< 0.3	33	Alkyl Carbonyl
Polypropylene	No data ¹	85	14	< 0.3	< 0.3	Poly dimethyl siloxane Carbonyl Alkyl

729 ¹: Specific area was not determined for linen, polyester and polypropylene because they show low adsorption

730

731

Annexe C - 1 : Estimation des incertitudes relatives et absolues sur le rapport $C(t)/C_{dilution}$

L'incertitude absolue sur le rapport $C(t)/C_{dilution}$ est donnée par :

$$\Delta \left(\frac{C(t)}{C_{dilution}} \right) = \left(\frac{\Delta C}{C(t)} + \frac{\Delta C_{dilution}}{C_{dilution}} \right) * \frac{C(t)}{C_{dilution}}$$

Pour les bromures, le laboratoire de chimie générale du Cemagref de Lyon indique une incertitude relative

$$\frac{\Delta C}{C(t)} = \frac{\Delta C_{dilution}}{C_{dilution}} = 0,05$$

Pour les produits phytosanitaires, le laboratoire des micro-polluants organique du Cemagref de Lyon indique une

incertitude relative $\frac{\Delta C}{C(t)} = \frac{\Delta C_{dilution}}{C_{dilution}} = 0,1$. Cette faible incertitude s'explique en partie par l'analyse en

injection directe qui permet de minimiser le volume de prélèvement et qui évite de passer par une phase d'extraction avant l'analyse.

Si on note $M_{injectée}$ la masse de soluté injectée dans le canal en début d'expérimentation :

$$C_{dilution} = \frac{M_{injectée}}{V_{dil}} \text{ où } V_{dil} \text{ est le volume de dilution, défini comme le volume d'eau dans le système}$$

expérimental (canal + système de re-circulation) excluant l'eau contenue dans le rouleau.

Ainsi :

$$\frac{\Delta C_{dilution}}{C_{dilution}} = \frac{\Delta M_{injectée}}{M_{injectée}} + \frac{\Delta V_{dil}}{V_{dil}}$$

La solution de produit phytosanitaires et de bromure a dans un premier temps été préparée dans un volume d'un litre (noté $V_{préparation}$) au laboratoire.

L'incertitude relative sur cette masse injectée est donnée par :

$$\frac{\Delta M_{injectée}}{M_{injectée}} = \frac{\Delta V_{préparation}}{V_{préparation}} + \frac{\Delta C}{C(t)}$$

La fiole de 1 litre utilisée pour la préparation a une incertitude relative $\frac{\Delta V_{préparation}}{V_{préparation}} = 0,0004$

D'où $\frac{\Delta M_{injectée}}{M_{injectée}} = 0,1004$ pour les produits phytosanitaires et $\frac{\Delta M_{injectée}}{M_{injectée}} = 0,0504$ pour le bromure.

Le volume de dilution V_{dil} est estimé par :

$V_{dil} = V_{total} - V_{eau_chanvre}$ où V_{total} est le volume d'eau total dans le canal et $V_{eau_chanvre}$ est le volume d'eau contenu dans le chanvre.

D'où :

$$\frac{\Delta V_{dil}}{V_{dil}} = \frac{\Delta V_{tot}}{V_{tot}} + \frac{\Delta V_{eau_chanvre}}{V_{eau_chanvre}}$$

Le canal a été rempli à l'aide de récipients pesés à chaque transvasement d'eau, de telle sorte que :

$V_{tot} = n * V_{récipient}$ avec n le nombre de transvasement d'eau fait avec le récipient pour remplir le canal et $V_{récipient}$ le volume du récipient (5 litres).

D'où $\frac{\Delta V_{tot}}{V_{tot}} = \frac{\Delta V_{récipient}}{V_{récipient}} = 0,001$ (le récipient de 5 litres est à chaque fois pesé avec une balance de précision

de ± 5 grammes).

Par ailleurs :

$V_{eau_chanvre} = \theta * V_{chanvre}$ avec θ la porosité et $V_{chanvre}$ le volume occupé par le chanvre dans le canal.

Et donc

$$\frac{\Delta V_{eau_chanvre}}{V_{eau_chanvre}} = \frac{\Delta \theta}{\theta} + \frac{\Delta V_{chanvre}}{V_{chanvre}}$$

Pour la porosité, la valeur déterminée par l'équation B - 8 donne une valeur de 0,5. Nous ne connaissons pas toutes les incertitudes absolues des grandeurs utilisées dans cette équation. Nous avons donc estimé que

l'incertitude absolue sur la porosité était égale à 0,01. D'où $\frac{\Delta \theta}{\theta} = 0,02$.

Le volume occupé par le chanvre dans le canal a été déterminé à partir des mesures de la topographie pour chaque forme. On considère que l'erreur de mesure sur la cote d'une forme est de 0,5 cm. Le canal faisant un peu plus de 730 cm de long et 38,5 cm de large, l'erreur absolue est égale à environ 15 litres (on néglige les

variations de la section sur toute la longueur du canal et on considère que les incertitudes sur la mesure de la longueur du canal sont négligeables).

Sur l'ensemble des expérimentations le volume moyen occupé par le rouleau est égal à 317 L,

$$\text{d'où } \frac{\Delta V_{chanvre}}{V_{chanvre}} = 0,05$$

$$\text{Finalement : } \frac{\Delta V_{dil}}{V_{dil}} = 0,07$$

Et donc :

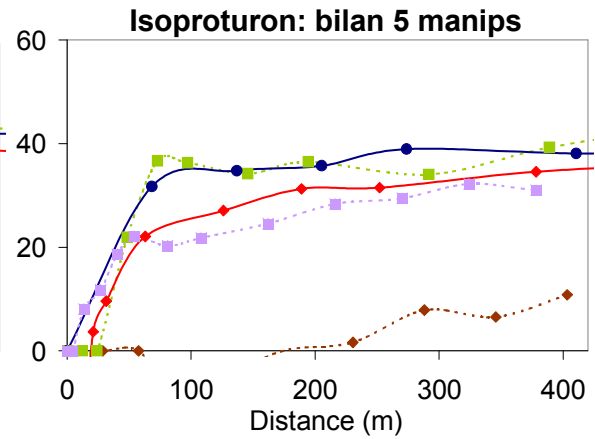
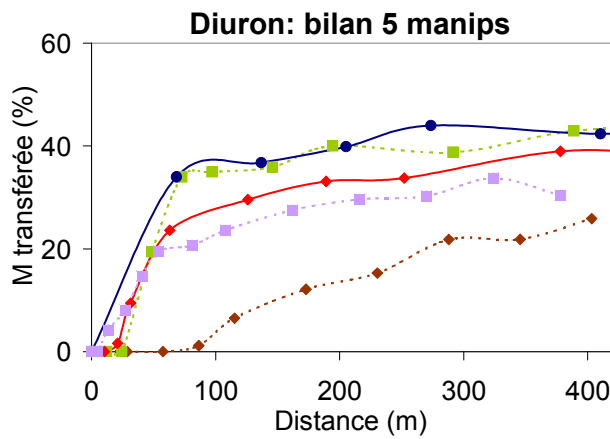
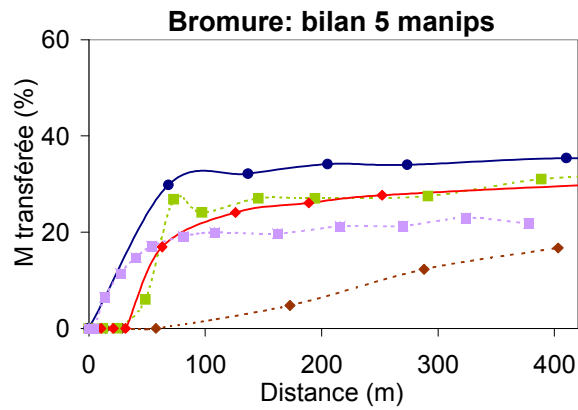
Pour les produits phytosanitaires :

$$\Delta \left(\frac{C(t)}{C_{dilution}} \right) = 0,27 \left(\frac{C(t)}{C_{dilution}} \right)$$

Et pour les bromures :

$$\Delta \left(\frac{C(t)}{C_{dilution}} \right) = 0,17 \left(\frac{C(t)}{C_{dilution}} \right)$$

Annexe C - 2 : Bilan des 5 expérimentations, tracé de la masse transférée dans le rouleau en fonction de la distance



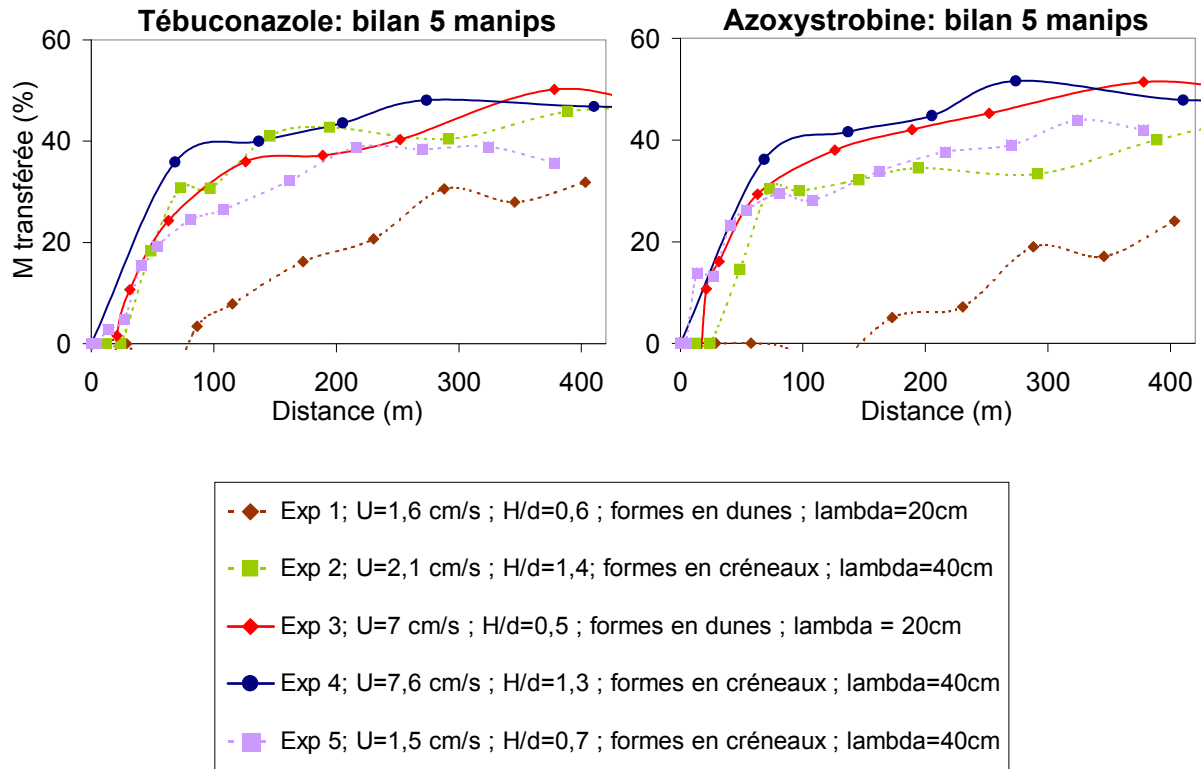


Figure 1 : Masse transférée dans le rouleau en fonction de la distance, pour les 5 expérimentations et les 5 solutés.