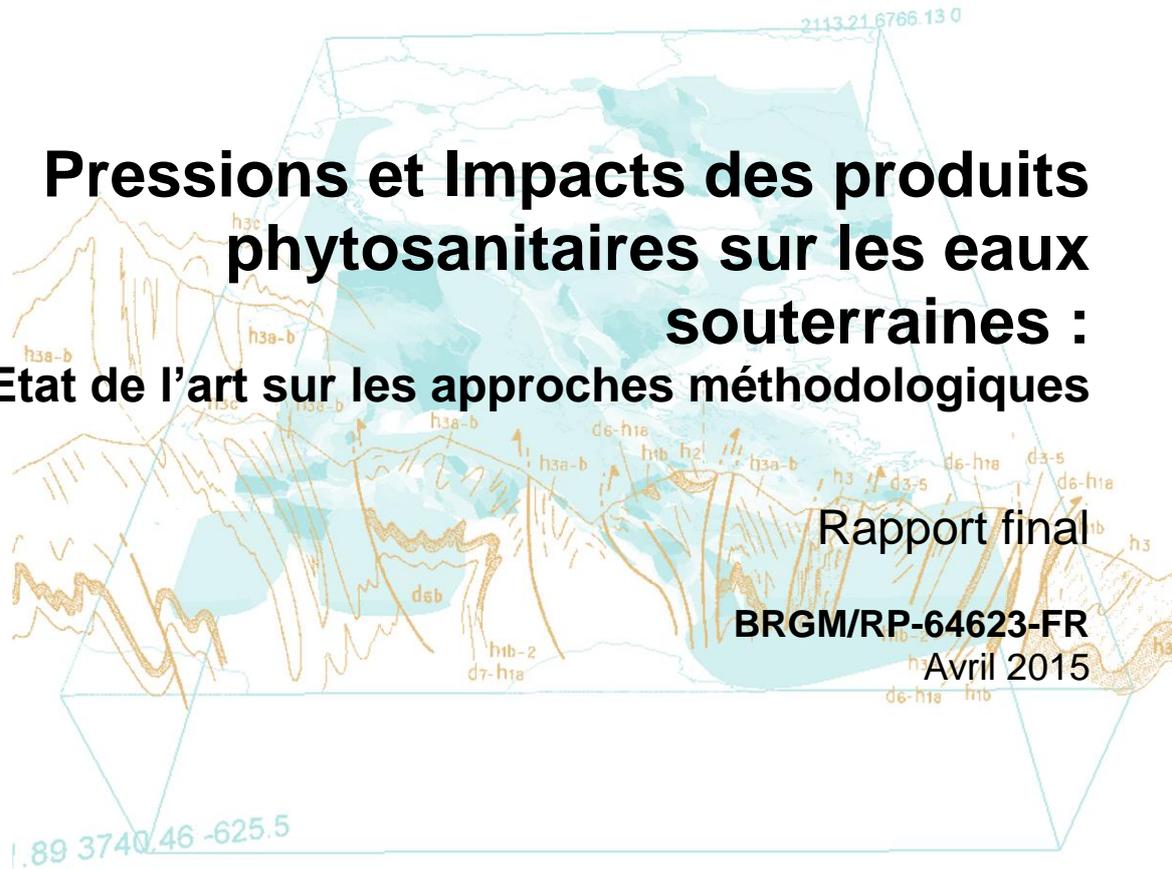




Pressions et Impacts des produits phytosanitaires sur les eaux souterraines : Etat de l'art sur les approches méthodologiques



Rapport final

BRGM/RP-64623-FR

Avril 2015



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Pressions et Impacts des produits phytosanitaires sur les eaux souterraines : Etat de l'art sur les approches méthodologiques

Rapport final

BRGM/RP-64623-FR
Avril 2015

Étude réalisée dans le cadre de la convention ONEMA-BRGM 2013-2015

C.Auterives, N.Baran

Vérificateur :

Nom : J Lions

Fonction : RSP POL29

Date : 03/08/2015

Signature : 

Approbateur :

Nom : L. Chery

Fonction : Responsable d'Unité

Date : 18/09/2015

Signature : 

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

RESUME

L'augmentation de l'utilisation accrue des produits phytosanitaires ces 50 dernières années pour augmenter les quantités produites et répondre à la croissance de la population a conduit à une contamination des compartiments sol, air et eau de l'environnement (Pimentel, 1995).

Face à ce constat, de nombreux travaux de recherche, études, rapports et articles se sont consacrés aux transferts de produits phytosanitaires dans l'environnement, transferts qui sont notamment dépendants des propriétés intrinsèques des molécules, de leur application (période, quantité, mode d'application), des caractéristiques du sol et du sous-sol, de l'activité microbienne et des conditions climatiques. D'une manière générale, le grand nombre de paramètres et de processus impliqués dans le transfert d'un polluant vers les eaux souterraines rend difficile la question du lien entre la pression polluante que sont les pratiques phytosanitaires actuelles (monde agricole, collectivités, particuliers) et l'impact sur l'environnement et plus spécifiquement sur la qualité des eaux souterraines.

Un travail de revue bibliographique a conduit à identifier trois grands types d'approches : (1) Les méthodes index qui combinent de façon empirique et subjective plusieurs paramètres et parmi lesquelles se distinguent les index de vulnérabilité intrinsèque et les indicateurs de mobilité des substances ; (2) Les approches statistiques, qui identifient les variables explicatives de la contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires à partir de données d'observation de la qualité des eaux souterraines ; (3) Les modèles numériques, basés sur des concepts physiques, qui prédisent le transport de contaminant de la source à la cible, en l'occurrence les eaux souterraines. Toutefois aucune de ces trois approches n'apparaît complètement satisfaisante pour une restitution à l'échelle nationale. Il ressort clairement de cette synthèse qu'il n'y a pas de méthode universelle adaptée à la multiplicité des questions relatives à la vulnérabilité des eaux souterraines (vulnérabilité spécifique ou intrinsèque d'un captage, d'un secteur ou d'une masse d'eau) et la variété des conditions hydrogéologiques (domaine sédimentaire, alluvial, de socle, aquifère fracturé ou karstique). Evaluer les pollutions potentielles des eaux souterraines par les produits phytosanitaires à une échelle régionale voire nationale doit être simple et reposer sur de solides réflexions scientifiques. Quelle que soit la méthode utilisée, il est peu probable qu'elle puisse fournir une réponse, sans incertitude, à l'analyse de l'ensemble des masses d'eau de France métropolitaine et d'outre-mer.

Mots-clés : Pesticides, Vulnérabilité, Pression, Impact, Eau souterraine, Contamination, Produits phytosanitaires

Niveau géographique :

Couverture géographique :

Citations locales :

Niveau de lecture :

CORRESPONDANTS ONEMA : BOUGON Nolwenn, DERONZIER Gaëlle

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Auterives C. Baran N., (2015) – Pressions et Impacts des produits phytosanitaires sur les eaux souterraines : Etat de l'art sur les approches méthodologiques. Rapport final. BRGM/RP-64623-FR, 68 p.

ABSTRACT

Pesticide use augmented in the past 50 years to increase crop production, to improve food quantity in order to match population growth. The increased use of pesticides led to contamination of soil, air and water (Pimentel, 1995).

Consequently many research projects, studies, reports and articles focused on pesticide transfer in the environment which mainly depends on intrinsic properties of the substances, on field application (quantity, time, and method), soil and sub-soil properties, microbial activity and climate conditions. Many parameters and many processes are driven the transfer of pesticides from surface to groundwater, which makes relatively difficult the establishment of links between the pressure (use of pesticide) and the impact (groundwater pollution).

A literature review led to identify three kinds of approaches: (1) index methods or overlay methods assigning numerical scores to various physical attributes in order to develop a range of vulnerability categories (intrinsic vulnerability independent to substances). To distinguish substances, one from the other, chemical properties are taken into account into a substance mobility index. (2) Statistical methods allowing the identification of explanatory variables of groundwater contamination by pesticide products using observation data of groundwater quality; (3) Process-based methods leading on numerical modeling permitting substance transport prediction from a source to the target, namely groundwater.

However, none of these three methods appears appropriate to a national scale application. None of these methods can answer all the questions on groundwater vulnerability to pesticides: intrinsic or specific vulnerability? At which scale, well, area or groundwater body? For which hydrogeological context, alluvial, sedimentary, bedrock, etc.? The prediction of potential pollution of groundwater by phytosanitary products at national or regional scales has to be simple but rigorous in terms of scientific consideration. Regardless of the method used, it is expected, at national scale, a certain degree of uncertainties on the results obtained.

Keywords : Pesticides, Vulnerability, Pressure, Impact, Groundwater, Contamination, Phytosanitary products

Synthèse opérationnelle

L'augmentation de l'utilisation accrue des produits phytosanitaires ces 50 dernières années pour augmenter les quantités produites, améliorer la qualité de la nourriture et répondre à la croissance de la population a conduit à une contamination des compartiments sol, air et eau de l'environnement (Pimentel, 1995).

Face à ce constat, de nombreux travaux de recherche, études, rapports et articles se sont consacrés aux transferts de produits phytosanitaires dans l'environnement, transferts qui sont notamment dépendants des propriétés intrinsèques des molécules, de leur application (période, quantité, mode d'application), des caractéristiques du sol et du sous-sol, de l'activité microbienne et des conditions climatiques. D'une manière générale, le grand nombre de paramètres et de processus impliqués dans le transfert d'un polluant vers les eaux souterraines rend difficile la question du lien entre la pression polluante que sont les pratiques phytosanitaires actuelles (monde agricole, collectivités, particuliers) et l'impact sur l'environnement et plus spécifiquement sur la qualité des eaux souterraines.

Pour faire ce lien entre la pression des pratiques phytosanitaires dans un contexte agricole et l'impact sur le compartiment spécifique des eaux souterraines, un travail de revue bibliographique est mené pour faire le point sur les méthodologies existantes, les avantages, les inconvénients, les échelles et les domaines d'application. Nombreuses sont les approches développées, elles sont toutefois regroupées en 3 catégories :

- Les méthodes index qui combinent de façon empirique et subjective plusieurs paramètres et parmi lesquelles se distinguent les index de vulnérabilité intrinsèque et les indicateurs de mobilité des substances ;
- Les approches statistiques, qui identifient les variables explicatives de la contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires à partir de données d'observation de la qualité des eaux souterraines ;
- Les modèles numériques, basés sur des concepts physiques, qui prédisent le transport de contaminant de la source à la cible, en l'occurrence les eaux souterraines.

Toutefois aucune de ces trois approches n'apparaît complètement satisfaisante (Tableau 1), notamment pour une restitution à l'échelle nationale. Il ressort clairement de cette synthèse qu'il n'y a pas de méthode universelle adaptée à la multiplicité des questions relatives à la vulnérabilité des eaux souterraines (vulnérabilité spécifique ou intrinsèque d'un captage, d'un secteur ou d'une masse d'eau) et la variété des conditions hydrogéologiques (domaine sédimentaire, alluvial, de socle, aquifère fracturé ou karstique). Evaluer les pollutions potentielles des eaux souterraines par les produits phytosanitaires à une échelle régionale voire nationale doit être simple et reposer sur de solides réflexions scientifiques. Quelle que soit la méthode utilisée, il est peu probable qu'elle puisse fournir une réponse, sans incertitude, à l'analyse de l'ensemble des masses d'eau de France métropolitaine et d'outre-mer.

Outre les problèmes méthodologiques, se pose la question de la validation de la méthode par l'usage notamment des données disponibles de qualité des eaux souterraines (concentrations en produits phytosanitaires via la base de données ADES, <http://www.ades.eaufrance.fr/>).

METHODE	EXEMPLE	RESULTAT	EHELLE	INCONVENIENTS	AVANTAGES
Index de vulnérabilité intrinsèque	DRASTIC, DRASTIC-agricole, SI, SINTACS, (contexte méditerranéen), ... Karst : EPIC, RISKE, KAVI, DRISTPI, CORE ...	Carte de classe de vulnérabilité intrinsèque	- aquifère - régionale - nationale	- considère toutes les substances équivalentes - choix subjectif des paramètres, des facteurs de pondération et des variables - pas de compréhension des processus ni de l'influence de chaque facteur considéré - résultats relatifs, non significatifs et non validés - choix difficile parmi de nombreux index existants	- mise en œuvre et compréhension très simple - Facilité de collecte, de synthèse, et de combinaison des données avec les outils SIG
Indicateur de mobilité des substances	GUS, EPRIP, Pri-Farm, PIRI, I-Phy IRPeQ, LPI, SIRIS, NRI, I-Phy, RF, AF, etc.	Classification des substances en fonction de leur potentiel de mobilité, leur capacité à rejoindre les eaux souterraines	- locale - site - parcelle - GUS applicable à toutes échelles (locale à nationale)	- comparaison relative des indicateurs - non transposables d'un site à l'autre - choix parmi de nombreux index	- mise en œuvre et compréhension simple - prise en compte des propriétés physico-chimiques des substances
Méthodes statistiques		Probabilité de contamination des eaux souterraines pour une substance donnée en un point donné	- régionale	- dépend de l'existence de large base de données - dépend des capacités analytiques, tributaire des limites de détection et de quantification	- méthode objective qui repose sur des données observées
Modèles numériques	PRZM, LEACHPM, PELMO, PEARL, MACRO, etc.	Concentration des substances dans les eaux souterraines dans le temps et dans l'espace	- locale	- besoin de beaucoup de données pour avoir des résultats pertinents - méthode complexe à mettre en œuvre nécessitant une certaine expertise - non transposables d'une région à l'autre - la modélisation s'arrête généralement à la base du sol et ne prend pas en compte les écoulements souterrains	- repose sur des concepts physiques et des données mesurées - outil quantitatif d'évaluation de la qualité des eaux souterraines dans le temps et dans l'espace

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des méthodes à index, des approches statistiques et des modèles numériques avec quelques exemples

L'analyse Pression/Impact (P/I) des « produits phytosanitaires » sur les eaux souterraines se proposera de travailler sur les verrous identifiés lors de l'état l'art pour conduire vers une méthode « hydride » avec l'idée d'un arbre de décision en fonction des contextes et des conditions identifiées pour estimer un « risque de transfert associé à un impact » et proposer des solutions de validation dépassant le simple jugement à dire d'expert. Au-delà de cet état de l'art, il s'agira de critiquer les méthodes existantes, de proposer des pistes d'amélioration de ces méthodes et de développer les outils permettant la déclinaison des méthodes jugées pertinentes. La ou les méthodes seront déclinées sur un nombre restreint de substances avec une restitution par exemple sous forme cartographique à l'échelle nationale. A terme, il s'agira

surtout de proposer des outils opérationnels aux gestionnaires qui pourront alors les appliquer pour les molécules ou les situations géographiques qu'ils jugeront pertinents.

L'analyse P/I reposerait alors sur plusieurs grands axes :

(1) Comment mieux appréhender le volet pression « phytosanitaires » ?

Du fait des rotations culturales, de la multitude de substances pouvant être utilisées sur une culture donnée, du type de sols et des propriétés physico-chimiques des molécules, l'estimation de la pression à l'échelle nationale n'est pas simple. Pour débiter sur les cas les plus simples et identifier les risques potentiels de contamination, la première démarche serait d'identifier des molécules spécifiques à un type de culture (ou un nombre limité) dans des zones principalement monoculture pour limiter la complexité du système. Dans ces zones, les indicateurs les plus simples seraient utilisés en premier, et en fonction des données disponibles, la caractérisation du lien pression-impact pourrait évoluer d'une démarche qualitative de « risque potentiel » à une démarche « quantitative » de contamination par une substance.

(2) Comment intégrer l'effet du contexte hydrogéologique (temps de transfert, effet de dilution dans la nappe, recharge, propriétés du sol et du sous-sol, etc.) ?

Cette question serait abordée selon 4 aspects : la fonction de transfert de l'eau qui dépend de l'épaisseur de la zone non saturée et de la recharge ; de la fonction de transfert de la substance qui repose sur les propriétés physico-chimiques de la molécule et des propriétés du sol et du sous-sol avec la prise en compte d'un facteur de retard ; les voies de transfert qui peuvent être plus ou moins rapides en fonction des types d'aquifère considéré (alluvial, karstique, sédimentaire, etc.) ; la sensibilité du milieu qui répondra de façon plus ou moins importante à une même pression effective.

(3) Comment peut-on valider la ou les méthodologies développées ?

Les résultats obtenus pourront être validés à partir des données actuelles de qualité des eaux souterraines d'ADES. La difficulté repose sur le fait que les données « actuelles » reflètent une pression anthropique passée nécessitant de prendre en considération le temps de réaction des eaux souterraines.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Les méthodes à index	11
2.1. INDEX DE VULNERABILITE INTRINSEQUE	11
2.1.1. La méthode DRASTIC	11
2.1.2. D'autres index.....	12
2.1.3. Cas particulier des systèmes karstiques	13
2.1.4. Avantages et inconvénients des méthodes à index.....	14
2.1.5. Faisabilité	15
2.2. INDICATEURS DE MOBILITE DES SUBSTANCES	16
2.2.1. Le transport des pesticides dans le sol	16
2.2.2. Les indicateurs existants.....	18
2.2.3. Avantages et inconvénients	22
2.2.4. Le choix des substances.....	23
2.2.5. Les métabolites ou produits de transformation.....	25
2.2.6. Faisabilité	26
3. Les modèles numériques.....	29
3.1. MODELES DE TRANSPORT DE PESTICIDES.....	29
3.2. AVANTAGES ET INCONVENIENTS	31
4. Les méthodes statistiques.....	35
5. Utilisation des SIG.....	41
6. Les méta-modèles	45
7. Validation des méthodes, modèles et approches	47
7.1. SEPARATION DES JEUX DE DONNEES	47
7.2. COMPARAISON AVEC DES DONNEES.....	47
7.3. COMPARAISON DES METHODES.....	49
7.4. CONCLUSION SUR LES DIFFERENTES METHODES DE VALIDATION.....	50
8. Conclusion et perspectives	53
8.1. LA PRESSION PHYTOSANITAIRE	54
8.2. LE CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE	54

8.3. VALIDATION DE LA METHODE	55
9. Bibliographie.....	57

1. Introduction

Aujourd'hui, l'agriculture française utilise environ 400 pesticides qui entrent dans la composition de près de 10 000 produits commercialisés. L'utilisation des pesticides a largement augmenté ces 50 dernières années pour accroître les quantités, améliorer la qualité de la nourriture et répondre à la croissance de la population. Cependant l'accroissement de l'utilisation des pesticides a conduit à des effets négatifs sur des organismes qui n'étaient pas visés incluant les êtres humains. En fait, il a été estimé que moins de 0,1% des pesticides appliqués aux cultures atteignent effectivement leur cible, le reste pénètre dans l'environnement et vient contaminer le sol, l'air et l'eau (Pimentel, 1995).

Nombreux travaux de recherche, études, rapports et articles ont été consacrés aux transferts des produits phytosanitaires dans l'environnement. Les processus et temps de transfert des molécules sont très variables. Ils dépendent des propriétés intrinsèques des molécules, de leur application (période, quantité, mode d'application), des caractéristiques du sol et du sous-sol, de l'activité microbienne et des conditions climatiques. D'une manière générale, le grand nombre de paramètres et de processus impliqués dans le transfert d'un polluant vers les eaux souterraines rend difficile la question du lien entre la pression polluante que sont les pratiques phytosanitaires actuelles (monde agricole, collectivités, particuliers) et l'impact sur l'environnement et plus spécifiquement sur la qualité des eaux souterraines.

Pour évaluer l'effet d'une pression polluante sur la qualité des eaux souterraines, on fait généralement appel à la notion de vulnérabilité. La vulnérabilité des eaux souterraines est une propriété relative, sans dimension et non mesurable (Gogu et Dassargues, 2000a). Pour caractériser cette vulnérabilité, il est généralement supposé que la source de contamination est localisée à la surface du sol et qu'ensuite le(s) polluant(s) rejoigne(nt) les eaux souterraines en suivant les écoulements de l'eau de la surface vers la zone saturée (Zwahlen, 2004). La vulnérabilité représente alors la capacité donnée à l'eau située en surface à rejoindre une nappe. L'eau, vecteur de la pollution, rejoint la cible qui n'est autre que la première nappe d'eau souterraine rencontrée.

Cette notion de vulnérabilité repose sur l'idée que le milieu physique, en relation avec la nappe d'eau souterraine, procure un degré plus ou moins élevé de protection vis-à-vis des pollutions suivant les caractéristiques de ce milieu (Mardhel, 2006). Dans la littérature, on distingue deux types de vulnérabilité (Burkart et al., 1999 ; Schnebelen, et al., 2002) :

- La vulnérabilité spécifique, qui réfère à un polluant, une classe de polluant ou une activité humaine spécifique, est fonction des activités anthropiques, de la source du contaminant et de ses caractéristiques propres.
- La vulnérabilité intrinsèque représente plus particulièrement les caractéristiques du milieu naturel et détermine la vulnérabilité des eaux souterraines à la pollution par les activités humaines. Elle est fonction des facteurs hydrologiques, géologiques, pédologiques et climatiques (Burkart et al., 1999).

Le temps de transfert d'une pollution est une mesure dérivée de la vulnérabilité intrinsèque. Des temps de transferts courts indiquent que les eaux infiltrées en surface rejoignent rapidement les eaux souterraines, de même pour les polluants qu'elles transportent et témoignent d'une vulnérabilité intrinsèque importante. La vulnérabilité, spécifique ou intrinsèque, est indépendante de toutes pressions polluantes, elle traduit la potentialité du transport, de l'eau, ou de substances polluantes. La notion de risque de contamination des eaux souterraines est à relier à une pression polluante. L'impact sera lui à rattacher à la notion de sensibilité du milieu.

Pour appréhender, estimer ou quantifier la vulnérabilité, intrinsèque ou spécifique, aux produits phytosanitaires, des eaux souterraines, nombreuses sont les approches développées (Zhang et al., 1996 ; Burkart et al., 1999 ; Pavlis et al., 2010). Les réflexions méthodologiques varient d'une méthode à l'autre, on peut cependant les décrire selon 3 grands ensembles :

- (1) Les méthodes à index, dites de superposition : ces méthodes combinent de façon empirique et subjective plusieurs paramètres supposés influencer la vulnérabilité pour ce qui est d'identifier les zones vulnérables à une pollution localisée en surface ou supposés influencer le comportement des polluants pour ce qui d'identifier quels polluants sont les plus propices à se retrouver dans les eaux souterraines.
- (2) Les modèles numériques : basés sur des concepts physiques, ils simulent le transport de contaminant de la source à la cible, en l'occurrence les eaux souterraines.
- (3) Les approches statistiques : l'objectif est d'identifier les variables ou paramètres déterminants dans la contamination des eaux souterraines à partir de données d'observation de la qualité des eaux souterraines.

L'objectif de ce travail de synthèse n'est non pas de lister toutes les méthodes développées et les résultats obtenus mais plutôt d'illustrer avec quelques exemples l'approche développée et la réflexion menée avec cette approche, analyser les avantages, inconvénients et limites de chaque approche dans le but de les adapter à la problématique d'estimation du lien entre la pression phytosanitaire et l'impact sur les eaux souterraines à large échelle, à savoir la masse d'eau souterraine et le territoire national. Ce travail a permis de construire une proposition méthodologique d'investigation sur la question de l'évaluation de la pression des phytosanitaires et de leur impact sur les eaux souterraines.

Les objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, directive 2000/60/CE) sont de protéger, préserver et restaurer la qualité de la ressource en eau. La masse d'eau est l'unité d'évaluation, de gestion et de pilotage de la DCE. La ou les méthodes adoptées pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines aux produits phytosanitaires et pour faire le lien entre pression polluante et impact sur la ressource doivent être cohérentes avec l'échelle d'intervention des politiques publiques à savoir la masse d'eau et le district hydrographique.

2. Les méthodes à index

Les méthodes à index, également appelées méthodes de superposition, *overlay method*, construisent des indicateurs. Un indicateur est une manière de représenter plusieurs processus différents, souvent complexes, et de les rassembler en les agrégeant pour les rendre plus facilement compréhensibles et représentatifs d'un état à un temps donné (Surdyk et Vernoux, 2012). Ce sont des méthodes simples, subjectives et empiriques d'analyses multicritères (Pavlis et al., 2010). Une valeur numérique est attribuée aux différentes variables supposées influencer la vulnérabilité spécifique ou intrinsèque. Les cartes représentant la distribution géographique des variables considérées sont combinées selon différentes approches (matricielle, classes de valeurs, coefficient de pondération) pour aboutir à un indicateur de vulnérabilité des eaux souterraines (Pavlis et al., 2010).

On retrouve dans la littérature 2 types d'indicateurs :

- Des indicateurs de vulnérabilité du milieu : il s'agit généralement de la vulnérabilité intrinsèque basée sur les caractéristiques et propriétés du milieu (sol et/ou sous-sol, recharge, topographie, etc.). L'objectif de cet indicateur est d'identifier des secteurs plus ou moins vulnérables à une pollution potentielle de surface, quel que soit le type de pollution.
- Des indicateurs de transfert potentiel des substances ou encore de mobilité vers les eaux souterraines (Surdyk et Vernoux, 2012) : l'indicateur est construit à partir des caractéristiques et propriétés des polluants pour identifier les plus susceptibles de rejoindre les eaux souterraines et de provoquer une pollution quel que soit le contexte. Les caractéristiques du milieu n'entrent pas dans le calcul de l'indicateur bien qu'indirectement les propriétés et caractéristiques des substances (DT_{50} , K_d , etc.) sont des valeurs dépendantes à la fois de la molécule elle-même mais aussi du milieu.

2.1. INDEX DE VULNERABILITE INTRINSEQUE

2.1.1. La méthode DRASTIC

Parmi les méthodes à index les plus utilisées, la méthode DRASTIC (Aller et al., 1987) est un indicateur de vulnérabilité résultat d'une combinaison linéaire de variables hydrogéologiques : **D** profondeur de la surface libre, **R** recharge, **A** aquifère, **S** sol, **T** topographie (pente), **I** impact de la zone vadose (non saturée), **C** conductivité hydraulique.

$$\text{Index DRASTIC} = D_w D_r + R_w R_r + A_w A_r + S_w S_r + T_w T_r + I_w I_r + C_w C_r$$

w est le facteur de pondération de chaque paramètre et r la valeur selon le panel de notation pour chaque paramètre.

Cette méthode repose sur plusieurs hypothèses : le contaminant vient de la surface, parvient dans l'aquifère grâce aux précipitations, se déplace à la même vitesse que l'eau et est complètement conservatif. Elle ne prend en compte que des caractéristiques physiques du milieu conduisant à un index numérique représentatif de la vulnérabilité intrinsèque de préférence en milieu aquifère poreux. Les index les plus élevés indiquent les secteurs les plus vulnérables et inversement les moins élevés, les moins vulnérables. Cette méthode ne prend pas en compte les propriétés des polluants même si elle propose un jeu de coefficients adaptés à une « activité agricole intensive ». L'index DRASTIC-agricole est adapté à un contexte de

pression de pollutions diffuses en donnant plus de poids aux paramètres sol (S) et topographie (T). Elle pourrait être utilisée pour la question qui nous préoccupe à savoir la problématique des produits phytosanitaires. L'inconvénient est que toutes les substances phytosanitaires sont considérées comme équivalentes entre elles ce qui est loin d'être le cas puisqu'elles peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très contrastées.

L'inconvénient majeur de cette approche est le choix intuitif et subjectif des variables, de même que le choix arbitraire des facteurs de pondération, souvent basé sur avis d'experts qui conduit inévitablement à un biais et à une certaine subjectivité des résultats obtenus. Il n'y a pas de compréhension de l'influence des facteurs sur l'index ni de l'importance relative de chaque paramètre. Les index ne sont au départ basés ni sur des observations ni sur des mesures de contaminants dans les eaux souterraines. Toutefois, au final l'expert peut être amené à ajuster les pondérations en fonction de la connaissance qu'il a de la contamination des eaux souterraines. Les index ne sont donc pas signifiants et un même index peut faire référence à différentes combinaisons de variables possibles. Ainsi, selon les sites d'étude, les valeurs des index peuvent être radicalement différentes et la comparaison entre les études est presque impossible. De plus, les index sont rarement confrontés ou validés avec des observations ou des mesures de pollution (Merchant, 1994). Lorsque c'est le cas il a clairement été mis en évidence la non-correspondance des index avec des données réelles (Rupert, 2001) ni même avec des données simulées (Yu et al., 2010)

2.1.2. D'autres index

Malgré ces inconvénients, l'ancienneté et la simplicité de ces approches expliquent qu'elles aient été largement utilisées et adaptées à différents contextes pour justement pallier à ces inconvénients.

Certaines approches incorporent des variables sur l'utilisation des sols (Secunda et al., 1998 ; Ribeiro, 2000) pour prendre en compte les pressions anthropiques engendrant une pollution diffuse ; d'autres intègrent des équations de transport 1D (Meeks et Dean, 1990 ; Zhang et al., 1996) pour reprendre le modèle conceptuel *origin – pathway – target* (source – trajet – cible) ou utilisent les caractéristiques de substances chimiques comme la mobilité, la dégradabilité (Close, 1993) pour prendre en compte la mobilité du polluant. Les indicateurs SINTACS (Civita, 1994 *in* Napolitano et Fabbri, 1996) ou SI, *Susceptibility Index* (Ribeiro, 2000), ont été développés pour s'adapter à différentes échelles, le poids des paramètres pouvant varier en fonction des échelles de travail.

SINTACS, version italienne de DRASTIC, s'adapte aux conditions méditerranéennes et à la cartographie à plus grande échelle pour prendre en compte la grande diversité hydrogéologique italienne. SINTACS reprend ainsi les mêmes paramètres que DRASTIC mais contrairement à DRASTIC, SINTACS permet d'utiliser, en même temps et dans des cellules différentes, des facteurs de pondération variables selon les scénarios envisagés. Cinq scénarios sont décrits : impact normal, impact sévère, drainage important à partir d'un réseau superficiel, terrains karstifiés et terrains fissurés (Napolitano et Fabri, 1996 ; Capri et al. 2009). Un poids est attribué à chaque paramètre S, I, N, T, A, C et S pour chaque scénario. De la même manière que DRASTIC, cet outil conduit à des cartes de vulnérabilité intrinsèque.

L'index de susceptibilité SI, *Susceptibility Index* (Ribeiro, 2000) a été développé au Portugal et prend en compte le comportement des polluants d'origine agricole (principalement les nitrates) pour évaluer la vulnérabilité de l'aquifère à moyenne et grande échelle (1:50 000 – 1:200 000). SI diffère de DRASTIC en prenant en compte l'utilisation du sol et exclut les paramètres S, I et C (Anane, et al., 2013). Le sol (S) est indirectement pris en compte par l'usage du sol

nouvellement introduit, la zone non saturée (I) n'intervient que dans le délai de transfert de la substance (Stigter et al., 2006) et la conductivité hydraulique (C) est déjà représentée par le paramètre milieu aquifère (A).

2.1.3. Cas particulier des systèmes karstiques

La particularité des systèmes karstiques, aquifères très hétérogènes de par leur structure et leur fonctionnement, a conduit au développement de méthodes à index spécifiques de ces contextes. Les temps de séjour très courts de l'eau rendent ces hydrosystèmes très vulnérables, les processus de filtration et d'autoépuration des polluants n'ont pas le temps de s'y développer et justifient une adaptation des approches développées. Plusieurs indicateurs ont été développés spécifiquement pour les contextes d'aquifères karstiques : EPIK (Doerfliger, 1996 ; Doerfliger et al., 1999) ; RISKE (Petelet-Giraud et al., 2000) ; KAVI (van Beynen et al., 2012) ; DRISTPI (Jiménez-Madrid et al., 2013) ;

La méthode multicritère à index EPIK a été développée spécifiquement pour évaluer la vulnérabilité des aquifères karstiques en Suisse dans le but de délimiter des périmètres de protection. Cette méthode prend en compte 4 paramètres : l'Epikarst (E), la couverture Protectrice (P), les conditions d'Infiltration (I) et le développement du réseau Karstique (K) (Doerfliger, 1996 ; Dorfliger et al., 1999). L'index EPIK se calcule de la façon suivante :

$$EPIK = a \times E_i + b \times P_j + c \times I_k + d \times K_l$$

a, b, c, d sont des coefficients de pondération des paramètres compris entre 1 et 3. i, j, k, l représentent les différentes catégories des paramètres E, P, I et K. Fréquemment utilisée, cette méthode multicritère s'est révélée particulièrement pertinente dans la gestion de la ressource en eau souterraine. Appliquée à plusieurs sites suisses, les cartes de vulnérabilité obtenues ont permis délimiter plus précisément des zones précises de protection de la ressource. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle ne peut être appliquée qu'en zone karstique et qu'elle peut surestimer la vulnérabilité des systèmes karstiques qui ne sont pas directement reliés à l'aquifère ou dont l'épikarst affleurant n'est pas fissuré (Gogu et Dassargues, 2000b ; Pavlis et al., 2010).

La méthode RISKE, qui dérive de la méthode EPIK, a été développée pour aboutir à une carte de vulnérabilité à l'infiltration mais n'est pas dédiée directement à déterminer les périmètres de protection comme c'est le cas de la méthodologie suisse EPIK (Petelet-Giraud et al., 2000). Elle prend alors en compte 5 paramètres qui définissent l'architecture de l'aquifère et l'organisation des écoulements dans le milieu karstique : la nature de la Roche aquifère (R), l'Infiltration (I), le Sol (S), la Karstification (K) et l'Epikarst (E).

L'indicateur KAVI, *Karst Aquifer Vulnerability Index* (van Beynen et al., 2012), est créé pour évaluer la vulnérabilité spécifique des zones karstiques à l'aide d'un outil SIG en prenant en compte les paramètres physiques du milieu (épikarst, perméabilité du sol, conductivité hydraulique de l'aquifère, profondeur de la surface libre) et les pressions anthropiques de surface (agriculture, parcs, zone urbaine/résidentielle, industrie, exploitation minière, réseau routier). Il souligne l'importance de prendre en compte les activités humaines pour évaluer la vulnérabilité spécifique. À titre d'exemple, une industrie chimique en bordure d'un aven sera plus problématique que l'occupation du sol dans un parc national. Le résultat cartographique sous forme de classe de vulnérabilité permet d'identifier les secteurs faiblement, modérément à hautement vulnérable à l'échelle de l'aquifère.

Plus récemment, Jiménez-Madrid et al. (2013) adaptent la méthode DRASTIC au contexte karstique en éliminant les facteurs relatifs à la circulation d'eau souterraine à travers la zone saturée de l'aquifère (facteurs A et C) et en incorporant un nouveau facteur PI pour caractériser les zones d'infiltration préférentielle (dolines, poljés, carrières, etc.). Cette nouvelle approche nommée DRISTPI appliquée à 2 aquifères en Europe, la Sierra de Cañete en Espagne et le bassin versant de Néblon en Belgique, permet de cartographier la vulnérabilité des aquifères karstiques selon 5 classes : de très faible à très forte.

Plus récemment, en contexte karstique irlandais, Pavlis et Cummins (2014a) intègrent la recharge dans l'évaluation de la vulnérabilité spécifique avec la méthode CORE, Concentrated water flow, Overlying layers, Recharge and Extreme rainfall events. Cette méthode combine plusieurs données spatialisées (utilisation du sol, MNT, type de sol et de sous-sol, éléments karstiques) avec des données non spatialisées comme des données météorologiques ou de présence de pesticides. L'objectif est d'évaluer la protection des niveaux sus-jacents (niveaux superficiels du sol et du sous-sol), la réduction de protection due à des éléments karstiques qui concentrent les flux en des points particuliers comme les avens ou les affleurements rocheux et l'effet des précipitations dû à la recharge des eaux souterraines et aux événements de précipitations extrêmes. Le résultat conduit à la cartographie d'un indicateur de vulnérabilité en 5 classes : très haute, haute, modérée, faible et très faible.

2.1.4. Avantages et inconvénients des méthodes à index

Les méthodes à index ou dites de superposition ont l'avantage d'être très simples dans leur application à condition que les données nécessaires soient disponibles. Elles permettent une évaluation et une cartographie à large échelle (régionale ou nationale). Leur application est largement facilitée par l'utilisation des outils de système d'information géographique (SIG – cf. paragraphe 5). Les cartes ainsi obtenues distinguent les zones les plus vulnérables des zones considérées moins vulnérables par rapport aux critères sélectionnés.

Bien que largement utilisées et adaptées en fonction des contextes, les méthodes à index sont critiquables (Wang et al., 2012). La vulnérabilité repose sur une réflexion *a priori* puisque les critères sont sélectionnés de manière subjective. Les indicateurs obtenus rendent compte de secteurs plus vulnérables mais ne renseignent pas du tout sur des concentrations potentielles de pesticides dans les eaux souterraines et ne permettent pas de faire le lien entre une activité anthropique et la concentration en substance polluante notamment en pesticides dans les eaux souterraines consécutive de cette activité anthropique. Ces approches traitent essentiellement des aspects de la vulnérabilité intrinsèque. Même si elles donnent un aperçu des causes de contamination, elles ne prennent pas en compte les processus physiques et/ou chimiques de transfert d'un polluant (Burkart et al., 1999). L'inconvénient majeur repose sur le choix subjectif des facteurs et coefficients de pondération. Les scores ou index ainsi obtenus manquent de validation, ils sont rarement confrontés à des données réelles, et lorsque c'est le cas, la comparaison s'est révélée peu probante. S'ajoute la difficulté du choix de l'index parmi tous ceux existants : DRASTIC, DRASTIC agricole, SI, SINTACS, etc. Ces quelques indicateurs présentés ici sont bien loin de représenter une liste exhaustive de ceux qui existent. Seuls les plus utilisés et les plus connus sont illustrés. Le choix de l'index le plus pertinent à utiliser dépend du contexte, de l'échelle et des objectifs de l'analyse. Anane et al. (2013) comparent DRASTIC, DRASTIC agricole et SI. Les divergences de résultats viennent de la structure de chaque index, DRASTIC évalue une vulnérabilité intrinsèque alors que DRASTIC agricole et SI évalue une vulnérabilité spécifique d'activités humaines mais pas spécifique à un polluant particulier. Et ces deux derniers se distinguent par l'influence dominante du type de sol pour DRASTIC agricole et de l'usage qu'il en ait fait pour SI. Pour prévenir d'une contamination, l'index SI serait plus approprié et permettrait d'identifier des sites vulnérables nécessitant la

mise en place d'un suivi. DRASTIC agricole serait préférentiellement utilisé pour sélectionner des sites aux pratiques spécifiques, actuelles ou futures, d'usage du sol.

Ces index évaluent une vulnérabilité intrinsèque, c'est-à-dire du milieu. Même si certains considèrent les usages du sol et évaluent alors une vulnérabilité « spécifique » des activités humaines, ils ne prennent pas en compte les propriétés, les caractéristiques des substances polluantes. Même s'ils peuvent s'adapter à un contexte agricole comme DRASTIC agricole peut le proposer, le jeu de pondération proposée considère toutes les substances de type pollution diffuse, nitrates ou phytosanitaires, comme équivalentes ce qui est bien loin d'être le cas. A notre connaissance, aucune de ces méthodes n'a été appliquée spécifiquement à la problématique des produits phytosanitaires.

2.1.5. Faisabilité

Ce type de méthode est théoriquement facile à appliquer et va dépendre de la disponibilité des données. Plusieurs bases de données disponibles à l'échelle nationale pourront être utilisées pour calculer un indicateur existant ou éventuellement adapté.

- Les modèles numériques de terrain (MNT) à 50 m (BDalti) et 25 m (BDtopo) sont disponibles pour caractériser la topographie et donc la pente des terrains.
- La diversité spatiale de la couverture du sol sur le territoire métropolitain est accessible via la base de données géographique des sols de France (BDGSF) au 1/1 000 000 et peut éventuellement être complétée, pour des travaux à une échelle plus locale, par la base de données DoneSol au 1/250 000. Cette dernière est constituée département par département par des opérateurs différents et selon des modalités différentes. Elle structure et regroupe les données de bases des profils pédologiques et des informations spatiales des unités cartographiques et typologiques des sols (principalement du programme IGCS – Inventaire, Gestion et Conservation des Sols). Des cartographies au 1/50 000 peuvent être, dans certaines régions, disponibles.
- Les travaux du BRGM sur la profondeur moyenne de la surface libre (Allier et al., 2011) pourront être révisés et adaptés à l'échelle de travail pour renseigner l'indicateur sur cet aspect.
- Les fiches de caractérisation des masses d'eau permettraient de répondre aux questions sur les paramètres hydrauliques des écoulements souterrains notamment la conductivité hydraulique.
- Si l'aspect de vulnérabilité spécifique aux activités humaines est envisagé, la couverture Corine Land Cover (2006), les données du recensement agricole 2010, les informations issues du Registre parcellaire graphique (zones de cultures déclarées annuellement par les exploitants depuis 2007) et les données des orientations technico-économiques (OTEX) pourraient compléter ce volet. Le challenge sera toutefois de traduire une occupation des sols en usage potentiel de produits phytosanitaires.
- Le découpage en hydro-écorégions (carte à l'échelle du 1/1 000 000) s'est fait sur des critères combinant la géologie, le relief et le climat (Wasson et al., 2001, 2002, 2004). Il permettrait d'aborder la question du climat et de la recharge des aquifères. Pour ce qui est de la recharge des aquifères, celle-ci n'est pas toujours facile à aborder. Différentes méthodes existent mais toutes ne sont pas transposables à l'échelle de la masse d'eau souterraine. Plusieurs méthodologies sont applicables : mesure des débits des cours d'eau, bilan hydrologique et bilan de nappe, analyse des fluctuations du niveau de la nappe, calcul de l'écoulement de base mais nécessitent des données qui ne sont pas

toujours disponibles. A défaut, la cartographie nationale des moyennes annuelles des précipitations (1981-2010, MétéoFrance) permettraient de compléter ce volet de la recharge des aquifères.

- L'indicateur IDPR, indice de persistance des réseaux, réalisé pour cartographier la vulnérabilité intrinsèque des nappes de pollutions diffuses, traduit l'aptitude des formations du sous-sol à laisser ruisseler ou s'infiltrer les eaux de surface (Mardhel et Gravier, 2006). Cet indicateur repose sur l'analyse du MNT et des réseaux hydrographiques naturels, conditionnés par la géologie. Il pourrait être enrichi d'informations complémentaires sur la profondeur de la nappe ou la nature du sol et de l'aquifère comme évoqué précédemment pour traduire la vulnérabilité spécifique des eaux souterraines. Il est disponible à l'échelle de la France et utilisable au 1/50 000, toutefois cet indicateur est assez peu discriminant dans les régions de socle et demande alors à être utilisé avec précautions.

Cette approche de la vulnérabilité intrinsèque via l'utilisation d'indicateur(s) est tout à fait envisageable. Elle est facile et plusieurs bases de données disponibles permettent son application. La difficulté va porter sur l'intégration et l'agrégation des données à l'échelle de la masse d'eau, la pondération des paramètres et sur la validation des résultats obtenus.

2.2. INDICATEURS DE MOBILITE DES SUBSTANCES

La prise en compte seule des caractéristiques du milieu conduit inévitablement à des indicateurs de vulnérabilité (intrinsèque) identiques quelle que soit la substance prise en compte. Il est cependant évident que le transfert des produits phytosanitaires jusqu'aux eaux souterraines sera très différent selon les molécules et notamment leur facilité à être dégradée et/ou à être fixée au niveau du sol. La grande diversité des molécules et de leurs caractéristiques physico-chimiques se traduit donc par un risque de transfert plus ou moins marqué vers les eaux souterraines. Ce constat a conduit de nombreux auteurs à développer des indicateurs de vulnérabilité basés sur les propriétés chimiques des substances.

2.2.1. Le transport des pesticides dans le sol

Les propriétés physico-chimiques des pesticides ont une influence significative sur le processus de contamination des eaux souterraines (Banton et Villeneuve, 1989 ; Worrall et al., 2002). Le comportement des pesticides dans les sols est gouverné par une variété de processus dynamiques physiques, chimiques et biologiques complexes. Différents grands phénomènes sont à prendre en compte comme les processus de transformation et dégradation des molécules, la mobilité des molécules et le phénomène de bioaccumulation ce dernier étant négligeable face aux processus de dégradation et de sorption (Arias-Estévez et al., 2008) :

- Dégradation et transformation : La plupart des pesticides se décomposent ou se dégradent progressivement sous l'effet de réactions chimiques et microbiologiques dans les sols, d'autres se décomposent à la lumière solaire. La dégradation des substances est caractérisée par leur demi-vie (DT_{50}) qui désigne le temps nécessaire (en jours) pour que 50 % de la masse de la substance disparaissent du sol ou de l'eau à la suite des processus de dégradation. Les plus faibles valeurs de DT_{50} (< 20 jours) indiquent des substances facilement dégradables alors que les valeurs les plus élevées (> 180 jours) caractérisent des temps de dégradation très longs, synonymes de composés stables,

persistants dans l'environnement (FAO, 2000). Ces valeurs sont extrêmement variables suivant les molécules. Ainsi, à titre d'exemple pour les herbicides, la DT_{50} peut aller de 10 à 14 jours pour des produits comme le 2,4D et le dicamba, 45/50 jours pour le glyphosate, la trifluraline ou le métolachlore, mais 60 jours pour l'atrazine, 90 jours pour le diuron et 1000 jours pour le paraquat. Outre la molécule elle-même, d'autres facteurs peuvent impacter cette demi-vie (application répétée de la molécule ou d'une molécule de la même famille chimique, teneur en carbone organique qui peut être utilisée comme source d'énergie lorsque la dégradation est liée à un co-métabolisme, etc.)

- **Mobilité** : La mobilité d'un pesticide dépend de sa solubilité dans l'eau, de sa charge, de sa polarité et de sa taille, propriétés physico-chimiques qui contrôlent la sorption. Lorsqu'un pesticide se retrouve dans le sol, une partie interagit avec les particules de sol, en particulier les matières organiques, selon un processus appelé adsorption, et une partie reste sous forme dissoute. Pour la plupart des molécules, l'adsorption sera d'autant plus importante que le sol sera riche en matières organiques. L'adsorption est généralement caractérisée de manière empirique par le K_d , coefficient de partage ou de distribution entre le sol (phase solide) et l'eau (phase aqueuse) de la molécule (Close, 1993). Cette approche de type « boîte noire » ne précise pas le ou les mécanismes impliqués. Ce coefficient est directement fonction de la texture du sol, de sa nature, de la teneur en matière organique ou des paramètres physico-chimiques (e.g. pH). La présence d'argiles, d'oxy-hydroxydes ont également une influence sur les capacités de sorption du sol et du sous-sol. Ainsi, le coefficient K_d peut être normalisé par la teneur en carbone organique (K_{oc}). Les faibles K_d caractérisent des pesticides plus susceptibles de lixiviation vers les eaux souterraines. Lorsque l'adsorption est tributaire de la concentration de la substance en solution, l'adsorption peut être décrite par les isothermes linéaires, de Langmuir ou de Freundlich paramétrées par différents paramètres. L'adsorption est également gouvernée par d'autres facteurs comme le pH, la température ou la force ionique (effet de compétition) par exemple. Ainsi, l'adsorption du glyphosate n'est que peu gouvernée par la teneur en matière organique mais fortement impactée par le pH mais aussi la teneur en oxydes. A ce stade, le manque de données ne permet pas de définir les lois décrivant les processus d'adsorption pour les produits phytosanitaires. Mais on admet que différents mécanismes devront être envisagés pour prendre en compte ce processus suivant différentes catégories de produits phytosanitaires.
- **Bioaccumulation** : Ce phénomène désigne la tendance d'un composé à s'accumuler dans les organismes vivants. L'indicateur utilisé est le coefficient de partage K_{ow} (octanol et eau). Les composés à forte valeur de K_{ow} , c'est-à-dire facilement solubles dans l'octanol et moins dans l'eau, s'accumulent dans les organismes et donc tout au long des chaînes alimentaires.

De nombreux indicateurs de « mobilité vers les eaux souterraines » existent et ont pour objectif de traduire de manière synthétique le risque de déplacement des substances phytosanitaires vers les eaux souterraines. L'objectif de ces indicateurs est d'identifier les substances les plus susceptibles de se retrouver dans les eaux souterraines et d'être à l'origine d'un problème de contamination. Généralement les propriétés du milieu n'entrent pas directement dans la

conception de l'indicateur, seules les propriétés physico-chimiques des pesticides, sont prises en compte.

2.2.2. Les indicateurs existants

Parmi les indicateurs basés uniquement sur les propriétés des produits phytosanitaires, le plus courant est l'indice GUS ou indice d'ubiquité de Gustafson (1989) – GUS, *Groundwater Ubiquity Score* – qui relie le potentiel d'adsorption et le potentiel de dégradation pour caractériser un potentiel de « mobilité », c'est-à-dire sa capacité à rejoindre les eaux souterraines (Khan et Liang, 1989). L'idée est de distinguer les produits phytosanitaires « lessivables » (« *leachers* »), susceptibles de rejoindre les eaux souterraines, de ceux qui ne le sont pas, les « non-lessivables » (« *non-leachers* »). Le GUS calcule un index potentiel de contamination des eaux souterraines par une substance phytosanitaire spécifique en se basant sur le temps de demi-vie de la substance (DT_{50}) et du coefficient de partage normalisée par la fraction de carbone organique défini pour cette même substance.

$$GUS = \log(DT_{50}) \times (4 - \log(K_{oc}))$$

DT_{50} temps de demi-vie (en jours)

K_{oc} coefficient de partage carbone organique – eau (l/kg)

Cet indicateur permet de classer toutes les substances en 3 catégories : les substances « immobiles » où $GUS < 1.8$; les substances « très mobiles » où $GUS > 2.8$ et les substances « moyennement mobiles » où GUS est compris entre 1.8 et 2.8, cette dernière catégorie restant difficilement interprétable. L'indicateur est empirique, issu d'observation de concentrations dans les eaux souterraines reliées aux propriétés des substances (Gustafson, 1989). Il ne prend en compte que la mobilité vers les eaux souterraines, et ne prend pas en compte la mobilité vers les eaux de surface (ruissellement) ou encore la toxicité des produits phytosanitaires. L'approche est intéressante parce qu'elle se base sur des données et non pas des dires d'experts à travers un choix subjectif de paramètres. L'inconvénient est que le score obtenu n'est pas vraiment signifiant, la valeur seule calculée pour une substance donnée ne permet pas de conclure sur le caractère « mobile » de la substance. Cette valeur n'a de signification que comparée à d'autres. Il faut ajouter que les valeurs de DT_{50} et K_{oc} disponibles dans la littérature peuvent être très disparates et dépendantes du contexte. De plus cet indicateur ne prend pas non plus en compte les usages des substances c'est-à-dire les quantités et les fréquences d'application.

D'autres indicateurs, prenant également en compte d'autres paramètres comme la toxicité de la substance, les doses appliquées, certaines propriétés du sol comme la porosité, le taux de matière organique, etc., sont également couramment utilisés (Surdyk et Vernoux., 2012) :

- EPRIP, *Environmental Potential Risk Indicateur for Pesticides* (Reus et al., 2002 ; Trevisan et al., 2009), évalue les risques liés à l'utilisation de produits phytosanitaires vis-à-vis de quatre compartiments de l'environnement (eaux souterraines, eaux de surface, sol et air) en se basant sur le rapport entre l'exposition et la toxicité.
- Pri-Farm est un indicateur développé à l'échelle nationale et à l'échelle de l'exploitation agricole (Bergkvist, 2004). Quelle que soit l'échelle d'utilisation, les deux modèles sont basés sur la même approche avec deux équations, l'une estime les effets sur l'environnement et l'autre estime les effets sur l'opérateur.
- PIRI, *Pesticide Impact Rating Index* (Kookana et al., 1998 in Kookana et al, 2005), calcule le risque de contamination des nappes en 2 étapes : il calcule la charge en produits phytosanitaires (fréquence d'application, dose d'application, concentration en

substance, surface traitée) puis il estime le potentiel de transport, version modifiée du facteur d'atténuation, *AF Attenuation Factor* (Rao et al., 1985) pour déterminer si une substance est lessivée ou pas. AF est un indicateur du potentiel de mobilité qui permet d'ordonner les substances et de calculer une probabilité de les retrouver à une certaine profondeur, en l'occurrence celle de la surface libre de la nappe sous-jacente.

- I-Phy (Bockstaller et al., 2008 ; Lindahl and Bockstaller, 2012) calcule l'impact potentiel environnemental de l'application d'un pesticide sur une culture. Le modèle est basé sur la littérature, sur des données expérimentales et sur les connaissances d'experts abordant l'incertitude par une approche de logique floue.
- IRPeQ, Indicateur de Risque des Pesticides du Québec, est un outil de diagnostic et d'aide à la décision conçu pour optimiser la gestion des pesticides. Il comprend un volet santé et un volet environnement (Samuel et al., 2012). La mobilité de la substance est déterminée à partir de l'indicateur GUS et de la dose de produit appliquée.
- LPI, *Leaching Potential Index* (Meeks et Dean, 1990), est un indicateur de la susceptibilité relative de chaque zone. LPI est basé sur l'équation d'advection-dispersion à 1 dimension de transport d'éléments non conservatifs dans les sols dont la dégradation est approximée à une réaction cinétique de premier ordre et dont l'isotherme d'adsorption est linéaire. LPI est calculé à partir de la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol, de la vitesse de décomposition du polluant, de la profondeur et du facteur de retard lui-même dépendant de la fraction organique, de K_{oc} , de la porosité et de la teneur en eau du sol.
- Dans la démarche CoClick'Eau, pour couvrir la dimension environnementale, trois indicateurs de risque de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines sont utilisés et calculés à l'échelle locale de l'aire d'alimentation du captage :
 - o SIRIS-pesticides qui repose sur un critère d'usage (dose d'application, surface traitée) et sur les propriétés physico-chimiques des substances (solubilité, dégradabilité et affinité pour le sol) ;
 - o NRI *Norwegian Risk Indicator* qui évalue le risque (score entre 0 et 4) pour les eaux souterraines par le potentiel de lessivage en croisant le GUS avec la dose d'application de la substance
 - o une adaptation d'I-Phy d'Indigo qui agrège sous forme d'arbres de décision le GUS, la dose d'application et le type d'application (sur sol nu, dans le sol, sur la plante).

Cette liste d'indicateurs est loin d'être exhaustive. Devillers et al. (2005) (*in* Voltz et al., 2005) ont identifié près de 25 indicateurs concernant le compartiment des eaux souterraines. Globalement, les indicateurs peuvent être décrits en deux ensembles (Surdyk et Vernoux, 2012) :

- Ceux reposant sur l'indice de GUS qui ont pour objectif de définir si un produit phytosanitaire est mobile ou non. L'indicateur GUS est un indice empirique issu d'observations de concentrations dans les eaux souterraines reliées à des propriétés des substances. Les paramètres utilisés pour établir l'indicateur sont basés sur un consensus scientifique mais la façon d'agréger les paramètres reste empirique de même que la valeur des bornes des classes ce qui rend cette approche relativement empirique difficilement transposable.

- Ceux reposant sur le facteur de retard, RF *retardation factor*, et sur le facteur d'atténuation, AF *attenuation factor* (Rao et al., 1985) qui traduisent le potentiel de migration des substances de la surface vers les eaux souterraines. RF traduit l'influence de l'adsorption sur le temps de transfert de la molécule. AF décrit la diminution de la quantité de pesticides au cours de son transfert dans le sol. Dans cette catégorie, en plus de la dégradation (DT_{50}) et de la sorption (K_d), d'autres paramètres tels que la teneur en matière organique du sol, la capacité au champ, la profondeur de la nappe et la recharge sont utilisés pour estimer la mobilité potentielle de la substance. Les indicateurs sont basés sur les équations simplifiées de transport de substances mais ne prennent pas en compte bon nombre de processus comme l'adsorption-désorption hors équilibre, l'existence de flux préférentiels ou encore l'existence d'une fraction volatile (Meeks et Dean, 1990).

L'objectif de ces indicateurs est d'évaluer la vulnérabilité du milieu sur les propriétés des contaminants, même si certains de ces indicateurs prennent également en compte des caractéristiques de l'environnement (profondeur de la nappe, recharge, etc.). Ces approches sont pertinentes à l'échelle locale de la parcelle ou du petit bassin versant où les propriétés du milieu sont homogènes, l'objectif étant de distinguer quelles substances sont susceptibles de rejoindre les eaux souterraines. A plus large échelle, les données peuvent être spatialisées pour prendre en compte l'hétérogénéité spatiale des propriétés du sol, du sous-sol et du climat (Vanclouster et al., 2012 ; Baran et Arnaud, 2013).

En Belgique, Vanclouster et al. (2012) cartographient la vulnérabilité à la pollution par les produits phytosanitaires de la partie wallonne de l'aquifère libre des sables tertiaires du Bruxellien à partir des archives pédologiques. Leur évaluation repose sur l'hypothèse que les propriétés des sols physiques, chimiques et biologiques déterminent les processus réactionnels et de transfert des polluants, et donc par conséquent les flux potentiels en bas de profil. Ils proposent d'utiliser l'indicateur de pollution AF, évalué à l'échelle locale, à partir des propriétés du sol et de l'extrapoler selon différentes méthodes (interpolation des variables primaires, interpolation géostatistique des variables de sortie ou encore association par région géographique ou par unité typologique) pour cartographier la vulnérabilité pour quatre molécules types qui couvrent la variabilité de dégradation et de sorption des pesticides. Ils proposent ainsi une cartographie spatialisée de la vulnérabilité partielle des sols (VPS) à un pesticide particulier en utilisant la carte pédologique au 1/20 000. La carte pédologique de la France au 1/1 000 000 (base de données géographiques des sols de France, BDGSF), le référentiel régional pédologique (base de données DoneSol, cartographie des sols au 1/250 000) et les données pédologiques ponctuelles (près de 130 000 relevés) de l'INRA permettraient de développer une approche similaire sur les masses d'eau de type sédimentaire. Une réflexion sur la pertinence de cette approche pour d'autres types de masses d'eau serait nécessaire pour étendre cette méthode aux autres masses d'eau.

En contexte volcanique à la Martinique, Baran et Arnaud (2013) spatialisent des données expérimentales (densité apparente du sol ρ_d , teneur en carbone organique f_{oc} , constante de sorption K_{oc} , teneur en eau volumique à la capacité au champ θ_{FC} et le temps de demi-vie DT_{50}) par grands types de sols pour calculer le facteur de retard RF à l'échelle de toute l'île.

Les exemples précédents témoignent de la possibilité d'une spatialisation des données pour calculer les facteurs tels que RF ou AF en fonction des grands types de sols. Par contre les indicateurs comme GUS, uniquement basés sur DT_{50} et K_{oc} , sont influencés par les conditions spécifiques du site, la classification obtenue est valable pour le contexte où elle a été établies et est difficilement transposable à un autre site. Ces approches se sont révélées inapplicables en

dehors des régions où elles ont été développées (Woof et al., 1999 *in* Arias-Estévez, et al., 2008). Les valeurs de DT_{50} , et dans une moindre mesure de K_{oc} , liées au site, sont variables pour une molécule donnée et ne suffisent pas toujours à décrire à elles seules le transport des pesticides dans le sol, notamment le processus d'adsorption. Ces indicateurs conduisent à une classification des substances selon la mobilité des contaminants, leur potentialité à rejoindre les eaux souterraines qui n'est pas toujours en adéquation avec la réalité compte tenu des hypothèses simplificatrices formulées. Par exemple, Åkesson et al. (2013), partent de l'hypothèse que les substances les plus facilement dégradables seraient a priori plus rapidement dégradées et donc moins présentes dans les eaux souterraines que les substances dites persistantes. Ils s'attendent donc à des concentrations moindres en substances dégradables qu'en substances persistantes. Leurs travaux mettent en évidence une contradiction avec cette hypothèse de base et montrent que les substances détectées dans les eaux souterraines (supérieures ou égales au seuil de $0,01 \mu\text{g/L}$) sont plus facilement dégradables que les substances absentes (appliquées sur le bassin versant mais mesurées inférieures au seuil de $0,01 \mu\text{g/L}$). Plusieurs explications sont proposées pour expliquer cette contradiction :

- (a) Les valeurs utilisées issues de la littérature seraient inappropriées, les auteurs soulignent l'importance de valeurs spécifiques au site d'étude ;
- (b) L'existence de flux préférentiels avec des temps de transfert plus rapides ne faciliteraient pas la dégradation de la molécule ;
- (c) La faible capacité d'adsorption des molécules dégradables compenserait le processus de dégradation. K_d serait alors un paramètre plus important que DT_{50} en termes de risque contamination des eaux souterraines par les pesticides.

D'autres facteurs comme les conditions climatiques plus particulièrement la recharge, les conditions d'application (quantité, mode, date) et les conditions du milieu (type de sol) influencent la mobilité des substances. L'adsorption des pesticides est largement contrôlée par la teneur en matière organique mais d'autres paramètres, qui ne sont pas toujours mesurés, peuvent grandement influencer ce processus comme la teneur en argiles pour les pesticides organiques cationiques (Close, 1993) ou encore les oxydes de fer pour les herbicides de type phénoxy (exemple de l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique 2,4-D ; Werner, et al. 2013). Nombreux facteurs peuvent être pris en compte pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines. Labite et Cummins (2012) proposent un diagramme décisionnel de classification des pesticides basé sur 18 variables listées ci-après :

- Facteur de retard RF : K_{oc} , teneur en carbone organique, teneur en air du sol, densité apparente, constante de Henry, capacité au champ du sol
- Facteur d'atténuation AF : Capacité au champ du sol, pluie efficace, coefficient de recharge, profondeur de la surface libre, DT_{50}
- Quantité lessivée : épaisseur saturée, fraction interceptée par les cultures, taux d'application, porosité
- Intrait de substance via l'eau de boisson : poids de la personne, consommation d'eau
- Evaluation de la toxicité : NOAEL (No Observed Adverse Effect Level), dosage maximum ingérable quotidiennement sans effet nuisible pour la santé, établi par expérimentation, l'usage du NOAEL est recommandé par l'OMS.

Cette approche repose sur une évaluation du risque pour les eaux souterraines et la santé humaine. Ils prennent alors en compte la toxicité des substances vis-à-vis de la santé humaine. Elle n'a aucune influence sur la mobilité du polluant mais peut aider sur le choix des substances dans le cadre de programme de surveillance s'ils sont orientés « santé humaine » (Labite et Cummins, 2012).

2.2.3. Avantages et inconvénients

Les avantages et inconvénients de ces indicateurs sont similaires à ceux décrits précédemment à propos des indicateurs de vulnérabilité intrinsèque du milieu. Ils sont relativement simples à mettre en œuvre, mais dépendent de la disponibilité des données. La perte d'information inhérente à la construction de l'indicateur est inéluctable. Une même valeur d'indicateur peut être issue de plusieurs combinaisons de paramètres. L'agrégation de données conduit inévitablement à une classification linéaire. Pour pallier ce problème, Halfon et al. (1996) proposent de hiérarchiser une cinquantaine de substances en appliquant la méthode des diagrammes de Hasse sur la base de 4 paramètres : le temps de demi-vie de la substance dans le sol, la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur et l'usage de la substance. Le diagramme de Hasse est une méthode multicritère d'agrégation de variables dont le principe est de visualiser des séries partiellement ordonnées. Les séries partiellement ordonnées sont un ensemble d'objets, ici les substances actives, entre lesquelles sont définies des relations d'ordre. Le résultat est sous forme graphique. Les objets (substances actives) sont représentés par des cercles, chaque arête connecte une paire ordonnée d'objets qui sont dits « comparables », le diagramme est orienté, deux éléments non connectés sont « incomparables », les objets sont rangés par niveaux pour plus de clarté mais cela ne signifie pas qu'ils sont identiques seulement comparables. La classification théorique ainsi obtenue est comparée aux résultats de surveillance des eaux de la rivière Po (Italie) et se révèle assez pertinente dans un contexte d'eaux de surface. Cette méthode ne fournit pas de valeurs absolues mais seulement un classement, sous forme graphique, simple à comprendre : les substances actives entraînant la plus grande exposition se retrouvent en haut du diagramme et inversement pour celles entraînant la plus faible exposition. Cette méthode donne des classements relatifs ce qui implique d'avoir toujours plusieurs éléments à classer. Elle ne fournit pas de valeurs absolues d'impact. Elle ne prend en compte de variables de milieu et pour l'usage, elle repose sur les quantités vendues. Le classement n'est possible que pour un nombre restreint de variables. Il s'agit plus d'une méthode générale d'agrégation de variables plutôt qu'une méthode d'évaluation de l'impact des produits phytosanitaires sur les eaux de surface. Cette méthode a l'avantage de préserver chaque information mais apparaît difficile transposer au contexte des eaux souterraines. .

La classification obtenue apparaît arbitraire compte tenu que la complexité du déplacement du polluant résumée ainsi à quelques paramètres choisis. Cette classification est difficile à utiliser par les gestionnaires (Worrall et Besien, 2005). Les indicateurs obtenus ne sont pas signifiants et ne représentent pas une probabilité d'occurrence d'une substance ou le dépassement d'un seuil de concentration mais une classification relative des substances les unes par rapport aux autres dans un contexte particulier. Ce type d'approche s'est révélé peu efficace comme outil de prédiction des contaminations même si elles peuvent être pertinentes à l'échelle locale du site ou de la parcelle.

Le choix de l'indicateur n'est pas simple et va dépendre de nombreux paramètres : de la méthode utilisée, des objectifs visés, des échelles d'application et de la finalité de l'approche (environnement, santé humaine, etc.) mais également du temps et des données disponibles. Dix-neuf outils et techniques de classification des pesticides (Figure 1) sont décrits, analysés et comparés pour mettre en évidence les domaines d'application, les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux (Labite et al., 2011). Les auteurs proposent un tableau de synthèse qui ordonne les différents indicateurs en fonction des échelles d'application (locale, nationale), des compartiments environnementaux (air, sol, eau de surface, eau souterraine), des effets (sur la santé humaine, les organismes aquatiques, les organismes du sol, les abeilles, les oiseaux et le phénomène de bio-accumulation), du stade de développement de l'indicateur (indicateur en cours de développement, testé ou utilisé dans la pratique), la facilité et la flexibilité d'utilisation (Figure 2).

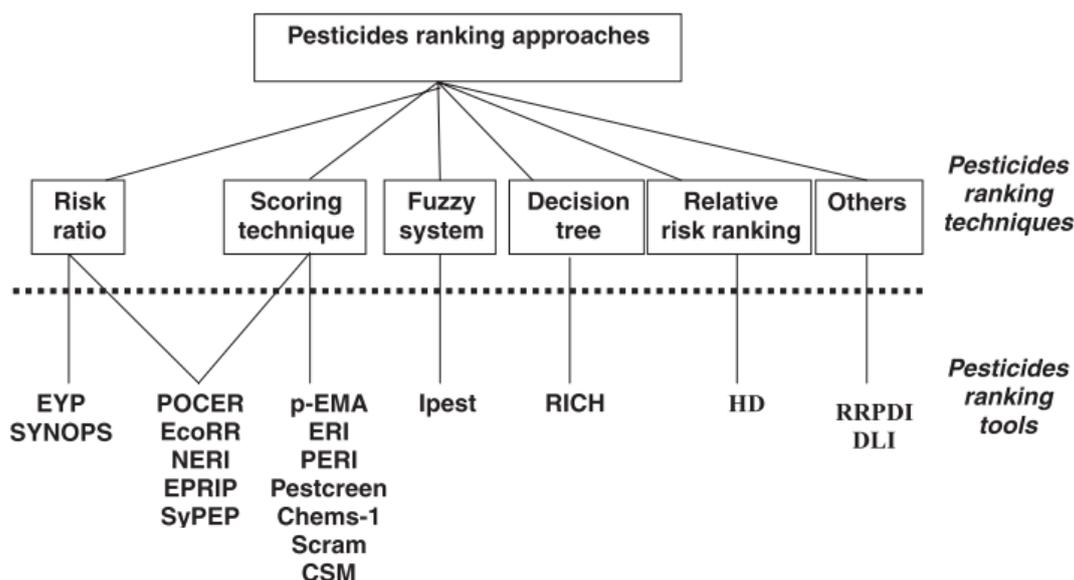


Figure 1 : Outils et techniques de classification des pesticides fréquemment utilisés (Labite et al., 2011)

Indicators	Scale of interventions		Environmental compartments				Effects					Stage of development			Functionality			Total score			
	Crop or farm level	National	Air	Soil	Surface water	Groundwater	Human health	Aquatic organisms	Soil organisms	Bees	Birds	Bio accumulation	Underdevelopment (0)	Pilot/testing (0.5)	Used in practice (1)	Ease to use			Flexibility		
																Very easy (1)	Easy (0.5)		Difficult (0)	High (1)	Medium (0.5)
POCER	x		x	x	x	x	x	x	x			x			1	0.5		1			13.5
EYP	x	x		x	x	x	x	x	x			x			1	1				0	13
EcoRR	x		x	x	x	x	x	x	x			x			1		0		0.5		12.5
PestScreen	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x		0.5		0.5			0.5		12.5
ERI	x	x	x	x		x	x			x	x	x		0.5		1		1			11.5
NERI	x	x		x		x		x	x			x			1	1			0.5		11.5
p-EMA	x		x	x	x	x	x	x				x			1	0.5			0.5		11
Chems1	x	x	x	x	x		x	x	x			x			1		0		0.5		10.5
EPRIP	x		x	x	x	x	x	x	x						1	0.5		1			10.5
Scram	x		x	x	x		x	x	x			x		0.5		0.5			0.5		10.5
PERI	x		x	x		x		x	x			x			1	0.5			0.5		10
HD	x	x		x	x	x		x	x						1	0.5				0	8.5
Ipest	x		x	x	x	x		x							1	0.5		1			8.5
SYNOPS	x	x	x	x	x			x	x						1	0.5				0	8.5
DLI*		x					x	x	x						1	1			0.5		8.5
SyPEP	x			x	x	x		x						0.5		0.5		1			7
RICH	x	x		x				x				x		0.5		0.5				0.5	6.5
CSM	x	x				x	x							0.5			1		0.5		6
RRPDI*	x	x					x								1	1		1			6

*Environmental compartments were not scored as the models were based on sales data (LDI) or have been applied originally to food (RRPDI).

Figure 2 : Récapitulatif et critères d'évaluation des outils de classification des pesticides (Labite et al., 2011)

2.2.4. Le choix des substances

La classification des pesticides en fonction de leur potentiel à rejoindre la nappe et donc à se retrouver dans les eaux souterraines est pertinente pour essayer de couvrir la diversité des situations potentiellement rencontrées au regard des grandes familles chimiques. La difficulté d'une telle approche porte d'une part sur l'échelle d'application (le territoire national), d'autre part sur le nombre de substances à envisager. Cette approche est pertinente à l'échelle locale, pour une application à petite échelle, il est nécessaire d'avoir des conditions homogènes du

milieu, une réflexion sur les grands types de masse d'eau serait à envisager. A propos des substances, il existe près de 100 familles chimiques de pesticides : organophosphorés, organochlorés, carbamates, pyréthrinoides, triazines... et près de 10 000 formulations commerciales composées de la substance active et d'adjuvants (<http://www.notre-planete.info/ecologie/alimentation/pesticides.php>). Près de 800 substances actives sont utilisées en agriculture dont environ 400 utilisées en France (<http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr>). L'évaluation de la vulnérabilité spécifique de chaque substance paraît difficilement envisageable. Une approche plus pragmatique et plus réalisable serait de regrouper les substances par grands types en fonction des comportements attendus.

Gustafson (1989) distingue les substances immobiles ($GUS < 1.8$), des substances moyennement mobiles aux substances mobiles ($GUS > 2.8$) sur des valeurs empiriques. Plus récemment, Schlosser et al. (2002) proposent un regroupement des pesticides en fonction de leur capacité à rejoindre les eaux souterraines en se basant sur les mêmes paramètres : dégradabilité ou temps de demi-vie (DT_{50}) et capacité d'adsorption sur la matière organique du sol (K_{oc}). Trois ensembles sont ainsi proposés dont les bornes sont fixées par le rapport DT_{50}/K_{oc} :

- $DT_{50}/K_{oc} < 0,01$ représente les substances présentant un faible potentiel à rejoindre les eaux souterraines. Un faible temps de demi-vie (rapide dégradation) et/ou une forte valeur de K_{oc} (facilement adsorbées sur la matière organique du sol) rend peu probable leur présence dans les eaux souterraines.
- $0,01 \leq DT_{50}/K_{oc} < 0,1$ représente la classe intermédiaire.
- $0,1 \leq DT_{50}/K_{oc}$ représente les substances très probablement retrouvées dans les eaux souterraines compte tenu d'un temps de demi-vie long (la substance ne se transforme que tardivement) et/ou d'une valeur de K_{oc} faible (la substance a tendance à migrer dans les eaux souterraines et non pas à s'adsorber sur la matière organique du sol).

Billo Bah et al. (2011) choisissent d'évaluer la sensibilité des sols en utilisant les 4 pesticides factices (A, B, C et D) du groupe de travail FOCUS (2000) qui travaille dans le cadre des autorisations de mise sur le marché des produits phytosanitaires. Leurs caractéristiques couvrent ainsi un large spectre physico-chimique des substances enregistrées en Europe mais aucune de ces 4 substances n'a les propriétés ou caractéristiques d'une substance particulière.

- La substance A est un composé de persistance moyenne ($DT_{50} = 60$ jours) à faible capacité d'adsorption ($K_{oc} = 103$) et n'est pas volatile.
- La substance B est un composé de persistance moyenne ($DT_{50} = 20$ jours) avec une très faible capacité d'adsorption ($K_{oc} = 17$) et quelque peu volatile.
- La substance C est un composé peu persistant ($DT_{50} = 20$ jours) avec une capacité d'adsorption moyenne dont le produit de dégradation est persistant ($DT_{50} = 100$ jours) et mobile ($K_{oc} = 52$).
- La substance D est un composé peu persistant ($DT_{50} = 20$ jours), quelque peu volatile, similaire à la substance B sauf qu'elle a une capacité d'adsorption sur le sol plus élevée ($K_{oc} = 60$).

De même, Lindahl et Bockstaller (2012) distinguent les pesticides les plus susceptibles de rejoindre les eaux souterraines, très mobiles et modérément persistants dans le sol ($K_{oc} \leq 27$ cm^3/g , $DT_{50} \geq 60$ jours), des pesticides les moins probables de rejoindre la nappe, peu mobiles et rapidement dégradés ($K_{oc} \geq 600$ cm^3/g , $DT_{50} \leq 5$ jours).

Il apparaît évident qu'une analyse de vulnérabilité spécifique de chaque substance n'est pas envisageable compte tenu du nombre de substances concernées. Un regroupement des

substances apparaît relativement pertinent pour limiter les évaluations. Les auteurs s'accordent sur l'utilisation de K_{oc} et DT_{50} comme paramètres de discrimination. La littérature ou les dossiers d'homologation permettent d'avoir accès aux valeurs de K_{oc} et de DT_{50} des différentes substances. La tâche de définition des « molécules types » n'est toutefois pas forcément aisée. Les difficultés sont :

- D'une part, le choix des valeurs seuils utilisées pour distinguer les classes de pesticides. Les différents exemples cités précédemment montrent une divergence des auteurs sur le choix des valeurs de K_{oc} et DT_{50} distinguant les substances très mobiles et persistantes des substances peu mobiles et rapidement dégradées.
- D'autre part, les substances ne sont pas décrites par une seule et unique valeur de DT_{50} ou de K_{oc} . La valeur de K_{oc} n'est pas unique (elle peut varier par exemple en fonction du type de matière organique), et le K_{oc} n'a une signification physico-chimique claire que pour les composés organiques neutres. La constante de sorption K_d peut dépendre de la teneur en argiles du sol, de la nature du sol, du pH pour les pesticides ionisables (Calvet et al., 2005). A ce titre, l'utilisation d'une seule valeur de référence est inappropriée.

L'évaluation de la vulnérabilité spécifique des eaux souterraines pour chaque substance phytosanitaire n'est pas envisageable ni même réalisable. Le regroupement des substances aux comportements « relativement » homogènes permettraient de réduire ce nombre d'évaluation et d'éventuellement focaliser sur les substances les plus susceptibles de rejoindre les eaux souterraines. Ces regroupements permettraient de prioriser les investigations sur les substances les plus mobiles et/ou les plus persistantes dans le milieu.

Un autre paramètre pertinent à prendre en compte pourrait être leur impact environnemental et sur la santé humaine avec l'idée de prioriser les substances dangereuses. Dans le cadre de la DCE, les eaux souterraines ont des normes à respecter – 0,1 µg/L pour les substances individuelles et 0,5 µg/L pour la somme de tous les pesticides – ces valeurs limites n'ont aucun fondement sur la toxicité des molécules. Cependant, l'état des eaux souterraines ne doit pas venir dégrader d'autres écosystèmes terrestres ou aquatiques, même si ces normes de 0,1 et 0,5 µg/L sont respectées. Dans ce cas, on doit s'interroger sur la nécessité d'utiliser des valeurs type NQE (norme de qualité environnementale comme cela est préconisé pour les eaux de surface). Une évaluation du risque environnemental pour chaque substance serait pertinente mais là encore inenvisageable en pratique compte tenu du nombre de pesticides utilisés sur le marché, de la disponibilité des données, des ressources financières et du temps (Russom et al., 2003). Pour ce faire, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) propose une répartition des substances selon 5 classes de dangerosité de probablement pas dangereuses à extrêmement dangereuses qui pourrait servir de critères de priorisation (WHO, 2009).

2.2.5. Les métabolites ou produits de transformation

L'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis des métabolites des produits phytosanitaires pose une difficulté supplémentaire celle d'évaluer la quantité de métabolites engendrés par les produits phytosanitaires appliqués. Dans le modèle conceptuel « *source – trajet – cible* », il est nécessaire d'ajouter une étape qu'est la transformation des substances à savoir « *source – transformation – trajet – cible* ».

Les métabolites des produits phytosanitaires sont des produits dérivés par biodégradation des substances actives. Plus largement, l'apparition du produit de transformation est liée à la dégradation, souvent représentée par un mécanisme global qui peut regrouper différents processus :

- biologique : dégradation par la microflore, la microfaune et les végétaux ;
- ou chimique, c'est-à-dire abiotique : photo-dégradation, hydrolyse, déhydrohalogénéation, oxydo-réduction dans la zone non saturée profonde et dans les eaux souterraines.

La dégradation est un processus complexe qui met souvent en jeu ensemble plusieurs réactions chimiques biotiques et abiotiques qui conduit à la succession de molécules intermédiaires (Calvet et al., 2005 ; Mamy et al., 2008). Les réactions engagées peuvent être limitées à l'élimination d'un groupe fonctionnel, conduire à divers produits de transformation ou aller jusqu'à la complète dégradation avec la production de molécules minérales (minéralisation). Pour la plupart des molécules, le processus majeur de la dégradation est d'origine biologique. La quantité de molécules dégradées (et donc de molécules filles) va dépendre du nombre de micro-organismes mais également de leur diversité et de leur activité (Rat et al., 2006). Le type de sol, l'humidité, la température, le pH vont également influencer les taux de dégradation. La biodégradation est spatialement et temporellement très variable en fonction des sols et des conditions locales. L'adaptation microbienne peut influencer le taux de dégradation d'une substance qui sera alors plus élevée lorsque la substance est appliquée régulièrement que lorsque la substance est nouvellement appliquée. Le problème est d'autant plus complexe qu'il existe la possibilité d'engendrer une molécule fille commune à différentes molécules mères. Par exemple, de manière très simplifiée, l'atrazine peut conduire à la déséthyl-atrazine et la désisopropyl-atrazine. La simazine peut conduire à la déséthyl-simazine qui est en fait la même molécule que la désisopropyl-atrazine même si elles portent deux noms distincts et provenant d'une substance active différente (Rat et al., 2006).

Théoriquement, il serait possible de déterminer la quantité produite de métabolites à partir des informations disponibles dans les dossiers d'homologation des molécules ou dans la base de données PPDB, *Pesticides Properties Database*. Trois problèmes se posent, le premier est que les données sont issues d'expériences dans des conditions contrôlées qui ne sont pas forcément similaires à toutes les conditions réelles de plein champ. Comme précisé ci-avant, les conditions du sol et de la population bactérienne peuvent grandement influencer le processus de dégradation d'une substance. Ces informations donneraient tout de même des ordres de grandeur. L'autre difficulté est la recherche de ces informations qui prend du temps. Cette recherche paraît tout à fait réaliste lorsqu'il s'agit d'une étude pour une substance phytosanitaire spécifique mais lorsqu'il s'agit d'appréhender la problématique des produits phytosanitaires, elle apparaît nettement moins réalisable. Enfin, dans les documents consultables (dossiers d'homologation et PPDB), l'aspect cinétique n'est pas décrit or il est important puisqu'il va conditionner la période d'apparition et donc de potentielle migration des métabolites.

2.2.6. Faisabilité

Différents indicateurs de mobilité des substances dans le sol existent, là encore le choix de l'indicateur va dépendre de la disponibilité des données et des objectifs visés. Ils estiment de manière très simplifiée le lessivage potentiel des pesticides dans le sol mais manquent souvent de description des processus, l'indicateur GUS est uniquement empirique. Ils apparaissent plus appropriés à évaluer une exposition « relative » de la ressource à des substances phytosanitaires plutôt que de proposer une évaluation de la vulnérabilité spécifique à une substance particulière. Souvent développés à l'échelle locale, la spatialisation des données avec des outils SIG permettrait une application à une échelle plus large telle que la masse d'eau, la région ou encore le district hydrographique. L'étude menée en Belgique (Vanclouster et al., 2012) semble pertinente pour les aquifères sédimentaires. Elles demanderaient à être testées sur des aquifères métropolitains sédimentaires. Les bases de données pédologiques disponibles en France auprès de l'INRA permettent d'envisager d'appliquer une telle approche. Par contre, la question se pose des autres types de masses d'eau souterraine et aussi le choix

des substances. Pour réduire le nombre de substances à investiguer, deux approches sont proposées

- Sélectionner quelques substances réelles en choisissant les plus utilisées, les plus susceptibles de rejoindre les eaux souterraines, les plus dangereuses pour l'environnement ou encore les plus nocives pour la santé humaine ;
- Ou utiliser des substances factices dont les caractéristiques physico-chimiques couvrent le large spectre des substances enregistrées en Europe mais aucune ne représente une substance réelle.

Qu'elles soient fictives ou réelles, il est nécessaire d'avoir une réflexion sur ce point puisqu'il n'est pas possible d'envisager une évaluation pour chaque substance phytosanitaire existante sur le marché.

3. Les modèles numériques

Une manière d'estimer la vulnérabilité des eaux souterraines liée aux usages de pesticides est la détermination du risque de transferts de pesticides dans les sols et donc potentiellement vers les eaux souterraines. Pour cela, l'estimation des concentrations en pesticides lixiviés au bas du profil pédologique peut être faite (FOCUS, 2000 ; Tiktak et al, 2006 ; Billo Bah et al., 2011). Cette approche dite conservatrice consiste à estimer de la source jusqu'à la cible le transfert d'une substance. Ce principe est celui qui est retenu dans le cadre de l'examen des dossiers de demande d'autorisation des produits phytosanitaires. Seules les propriétés des substances sont prises en compte dans des exercices de modélisation intégrant différents scénarios pédoclimatiques ; les caractéristiques des aquifères ne sont pas prises en compte.

Les modèles numériques, qu'ils soient déterministes (à base physique conduisant à des résultats prédéfinis) ou stochastiques (basés sur des schémas probabilistes), décrivent ce transport de contaminants dans les écosystèmes naturels à partir d'équations mathématiques basées sur des processus. Cette méthode se distingue de par sa capacité à simuler et prédire le transport de contaminant dans le temps et dans l'espace. Les modèles peuvent être plus ou moins complexes en fonction des connaissances de l'hydrosystème et des données disponibles. Il peut s'agir de modèles simples à 1 dimension simulant le transport dans la zone non saturée à des modèles multiphasiques et multidimensionnels (Burkart et al., 1999). La modélisation numérique permet de prendre en compte pour les modèles les plus complexes les hétérogénéités du milieu et les propriétés des polluants. Les paramètres du modèle sont des propriétés physiques ou chimiques réels qui peuvent être mesurées.

Les modèles numériques sont parmi les moins coûteux et les plus efficaces des outils pour l'analyse et la gestion des problèmes de qualité des eaux souterraines (Tim et al., 1996). Ils sont utilisés pour des prédictions à plus ou moins long terme des impacts potentiels des activités humaines sur l'environnement, tester des stratégies de gestion des eaux souterraines et évaluer des risques potentiels environnementaux notamment de contamination des eaux souterraines. Ils demandent cependant la connaissance d'une grande quantité de données et d'informations qui elles, peuvent être coûteuses à acquérir.

3.1. MODELES DE TRANSPORT DE PESTICIDES

Le sol joue un rôle prépondérant et peut être en première approximation considéré comme le siège principal de toutes les transformations (Rat et al., 2006), les efforts de modélisation des transferts de pesticides se sont donc surtout portés sur le devenir des pesticides au niveau de la colonne de sol ou de la parcelle avec des modèles tels que PRZM (Carsel et al., 1985), LEACHMP2 (Wagenet et al., 1989 *in* Tortrat, 2005), PELMO (Klein, 1995) ou PEARL (Tiktak et al., 2000) et principalement sur les transferts verticaux (Tortrat, 2005). Certains modèles permettent de prendre en compte les flux préférentiels dans la macroporosité tels que AgriFlux (Banton et al., 1993) ou MACRO (Jarvis et Larsson, 1998). Peu de modèles permettent de simuler les transferts latéraux de surface ou de subsurface à l'échelle de bassins versants cultivés. Un grand nombre de modèles de transfert de pesticides existent à l'heure actuelle, ils diffèrent par leurs conditions d'utilisation et leur complexité. Un travail de synthèse bibliographique mené par Siimes et Kämäri (2003) identifient près de 82 modèles de transport de pesticides. L'objectif n'est pas de tous les passer en revue, nous citerons ici à titre d'exemple, pour les plus communément appliqués, les 4 modèles préconisés pour l'homologation des produits phytosanitaires :

- PRZM (Carsel et al., 1985),

- MACRO (Jarvis et Larsson, 1998),
- PELMO (Klein, 1995)
- PEARL (Tiktak et al., 2000).

Le modèle **PRZM**, *Pesticide Root Zone Model* (Carsel et al., 1985), est un modèle déterministe qui intègre une description simplifiée de l'hydrologie du sol par réservoirs déversoirs. Le principal intérêt du modèle réside dans sa capacité à pouvoir simuler les transferts par ruissellement et érosion. La méthode du Soil Conservation Service – Curve Number (NRCS, 2004) développée aux Etats-Unis est classiquement utilisée en Europe pour la modélisation des phénomènes de ruissellement. L'équation a été initialement conçue pour simuler les transferts d'eau et de polluants associés contribuant au débit des rivières, en intégrant les processus de ruissellement de surface, les apports par le drainage agricole et les écoulements hypodermiques. PRZM est à une dimension et décrit les transferts verticaux de pesticides mais ne peut pas traiter les flux latéraux. Il prend en compte les phénomènes de convection et de dispersion numérique mais pas la diffusion due au gradient de l'eau dans le sol (Yang et Wang, 2010). Le modèle PRZM simule uniquement le transport de molécules organiques que sont les pesticides et peut intégrer la formation et le transfert des métabolites de dégradation. PRZM a fait l'objet de travaux d'amélioration et de validation ces vingt-cinq dernières années. Le modèle PRZM, de même que le modèle MACRO décrit ci-après, en plus d'être utilisé en routine dans le cadre des procédures d'homologation des produits phytosanitaires, aux Etats-Unis et en Europe, est utilisé pour simuler le transport de matière active par l'outil d'évaluation des risques nommé Mercat'Eau (FOOTWAYS, 2012). PRZM-3, dernière version de PRZM, a la capacité de modéliser les effets de la température, de la volatilisation, du transport de la phase gazeuse, de l'irrigation et de la transformation microbienne des pesticides dans le sol (Akbar et Akbar, 2013). La plupart des modèles utilise soit l'équation de Richards soit un modèle à réservoirs non linéaires pour simuler les flux d'eau (Siimes et Kämäri, 2003). PRZM-3 a la particularité d'utiliser un modèle à réservoir dans la zone racinaire et l'équation de Richards dans les horizons du sol plus profonds.

MACRO, *Macropore flow model* (Jarvis et Larsson, 1998), est un modèle à une dimension développé pour rendre compte des transferts d'eau et des pesticides au sein de colonnes de sol et à l'échelle de parcelles agricoles. Sa spécificité principale tient au fait qu'il prend en compte les écoulements préférentiels, résultats de l'activité biologique (tunnels créés par les lombrics ou laissés par des racines) ou de fissurations dans les sols (hétérogénéité, action racinaire). Le modèle considère deux domaines distincts, le domaine microporal et le domaine macroporal, pour le transport de l'eau. La prise en compte de ces écoulements préférentiels lui confère une bonne capacité de prédiction dans tous les types de sols, depuis les sols sableux où les écoulements préférentiels sont généralement limités, jusqu'aux sols agricoles les plus argileux, sujets à des transferts rapides et importants par écoulements préférentiels. Le modèle bénéficie d'un historique de plus de 20 ans et a été validé à travers de nombreuses études comparant les simulations du modèle et des observations de concentrations et flux dans les sols, les eaux de drainage ou les eaux de percolation. La plateforme Internet Mercat'Eau d'évaluation des risques de transferts des substances actives vers les eaux souterraines et les eaux de surface, à l'échelle du territoire national repose sur la version 5.2 du modèle MACRO, dernière version officielle utilisée en évaluation des risques pour l'homologation.

PELMO, *Pesticide Leaching Model* (Klein, 1995 ; Klein et al., 1997), est un modèle à une dimension qui simule le transport d'eau et de polluants à travers et sous la zone racinaire. L'hydrologie du sol est modélisée par réservoirs déversoirs au pas de temps journalier, l'eau est transférée d'un réservoir à l'autre lorsque la capacité au champ est dépassée tandis que le transport de soluté est basée sur l'équation de convection-dispersion. Les principaux processus

pris en compte sont le transport de polluants, la dégradation de substances, la sorption, la volatilisation, le ruissellement, l'érosion du sol, la température du sol, le prélèvement par les plantes et l'application des substances (FOCUS, 2009). Un module prenant en compte les flux préférentiels a récemment été intégré au modèle (Labite et al., 2013).

PEARL, *Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales* (Leistra et al., 2001), est composé d'un modèle hydrologique et d'un modèle qui traite l'évaluation des pesticides. Il décrit le devenir des produits phytosanitaires et des produits dérivés (métabolites) dans le système *eau – sol – plante*. Il permet de simuler la lixiviation des produits phytosanitaires à des profondeurs supérieures à 1 mètre, de décrire les fluctuations de la nappe phréatique après l'apport des pluies (donc de moduler la taille de la zone non saturée) et de donner également les quantités transformées des matières actives dans la phase liquide et dans le sol. GeoPEARL est la version spatialisée de PEARL qui permet alors une application à grande échelle (Tiktak et al., 2003, 2004).

3.2. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

L'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à une contamination par des pesticides via une quantification des substances arrivant à la sortie de la zone racinaire pouvant ainsi rejoindre la nappe, repose sur des concepts physiques et des données mesurées et mesurables. Elle apparaît, selon certains, être un outil efficace de gestion et de protection des eaux souterraines contre les sources de pollution diffuse (Villeneuve et al., 1990). Les modèles numériques de transport de pesticides dans la zone non saturée peuvent fournir ce type de prédiction. Ils prennent en compte le risque de pénétration du contaminant, la propagation du contaminant et l'effet du contaminant sur la ressource. Ils apparaissent être les meilleurs outils d'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines en permettant d'aller jusqu'à quantifier les concentrations en polluants directement comparables aux données de qualité des eaux souterraines (Banton et Villeneuve, 1989). Cependant les modèles sont paramétrés pour des applications spécifiques locales et ces paramètres ne sont pas directement transposables dans d'autres régions. La qualité de la modélisation est dépendante de la quantité des données d'entrée caractéristiques du milieu mais aussi des paramètres très sensibles comme le sont la DT_{50} ou encore le K_d . Parmi les modèles existants, rares sont ceux qui permettent d'estimer les flux au-delà de la zone racinaire. Développés à des fins agronomiques, pour décrire le comportement et le devenir des pesticides uniquement dans le sol afin d'apprécier la disponibilité en matière active efficace, très peu d'études présentent aujourd'hui des résultats, que ce soit en laboratoire ou sur lysimètres, permettant de juger de la qualité et de comparer les performances des modèles en ce qui concerne les flux de pesticides parvenant au-delà de la zone racinaire (Rat et al., 2006).

Les modèles numériques, présentés ici et utilisés pour les dossiers d'autorisation de mise sur le marché, simulent le transfert de substances phytosanitaires dans le sol. Les concentrations simulées sont à la sortie de la zone racinaire. La rétention sur les matériaux géologiques peu connue et le phénomène de dilution, loin d'être négligeable, dans les eaux souterraines ne sont pas pris en compte. La période et la vitesse de recharge de la nappe, sa profondeur et son taux de renouvellement peuvent grandement influencer les concentrations des produits phytosanitaires dans les eaux souterraines puisque l'effet de dilution réduit les concentrations (Shukla et al., 1998). Les modèles sont donc dans les conditions les plus négatives où la substance est conservative de la sortie de la zone racinaire jusqu'à leur entrée dans les eaux souterraines, la nappe proprement dit.

Il faut également ajouter que pour avoir des modèles de qualité à l'échelle d'un système hydrologique, il est nécessaire de connaître précisément le système notamment les variations

spatio-temporelles des propriétés et caractéristiques du milieu (conductivité hydraulique, porosité, texture, etc.). Il est nécessaire de réunir une très grande quantité de données, ce qui généralement rend la modélisation numérique impossible à une échelle autre que locale (Gigleux, 2009) sans parler du coût d'acquisition de ces données qui peut être vraiment important et dissuasif.

Il est important de garder à l'esprit que le modèle reste une simplification de la réalité et qu'il intègre également les incertitudes des nombreux paramètres et données qui l'alimentent.

Ces méthodes sont très sensibles à la calibration et à la variabilité de certains paramètres comme la sorption ou la dégradation (Dubus et al., 2003). Les résultats obtenus par les modèles sont conditionnés par les hypothèses des modélisateurs et les scénarios modélisés. Pour chaque paramètre le modélisateur a le choix entre une extrapolation de mesures de terrain, une fonction de pédotransfert et une valeur par défaut. Les mesures sur le terrain peuvent être modifiées pour être appliquées au modèle. Par exemple, le temps de demi-vie peut avoir été mesuré à 20°C en laboratoire alors que le modèle ne considère que des valeurs à 25°C, la façon de modifier la valeur peut dépendre de l'utilisateur. La méthode d'estimation des paramètres dépend de chaque utilisateur, ceci entraîne que deux personnes différentes simuleront deux résultats différents pour le même produit appliqué sur le même site car les hypothèses et les scénarios (lois/équations) ne sont pas les mêmes (Boesten, 2000 ; Surdyk et Vernoux, 2012). La qualité des simulations va dépendre de la structure du modèle et de sa paramétrisation qui sont les deux sources principales d'incertitudes dans un processus de simulation (Jarvis et al., 2000). Les erreurs de paramétrisation sont l'utilisation de valeurs de paramètres inappropriées, les données requises ne sont pas disponibles et donc interprétées différemment en fonction des utilisateurs. Vanclooster et al. (2000), soulignent très clairement, lors d'un test sur 12 modèles, la grande variabilité des résultats d'un modèle à l'autre pour un même jeu de données et la grande variabilité induite par les utilisateurs eux-mêmes, ce qui démontre bien l'importance du choix des paramètres. Francaviglia et al., (2000) comparent les performances de 4 modèles (PRZM, VARLEACH, PELMO et GLEAMS) pour la prédiction du lessivage de pesticides dans le premier mètre du sol par rapport à des données provenant de lysimètres et montrent la grande difficulté à prévoir le flux issu du lessivage. Les lacunes sont attribuées à une mauvaise prise en compte des flux préférentiels et à l'aspect trop local des données. Les études menées jusqu'à présent démontrent que les modèles, en ce qui concerne la simulation des flux au-delà de la zone racinaire, sont dans l'ensemble équivalents. Siimes et Kämäri (2003) comparent 13 modèles déterministes à une dimension qui simulent les pertes de pesticides dans les sols agricoles et leur persistance dans le milieu. Ils montrent que tous les modèles ne satisfont pas tous les mêmes objectifs et ne prennent pas en compte les mêmes processus notamment sur le devenir des métabolites des pesticides ou encore les flux préférentiels. Rat et al. (2006) comparent également quelques modèles dans le but de trouver le modèle le plus approprié à leur échelle d'application et constatent que les mécanismes majeurs sont représentés de la même manière ; ainsi les processus de dégradation seront toujours calculés à partir d'une équation de cinétique d'ordre 1 et ceux de d'adsorption au moyen de l'équation de Freundlich. Toutefois, il n'en est pas de même pour la volatilisation, le ruissellement et les flux préférentiels. Les changements notables d'un modèle à l'autre sont le nombre de processus décrits et la conceptualisation du bilan hydrique qui peut être calculé de 2 manières, soit à partir de la résolution de l'équation de Richards, soit au moyen d'un système capacitif avec une assimilation de la structure du sol à une série de réservoirs se vidangeant gravitairement les uns dans les autres (Rat et al., 2006).

Ce type d'approche n'est donc pas applicable à une échelle nationale pour évaluer le lien entre la pression phytosanitaire et l'impact sur la ressource de toutes les masses d'eau souterraine pour des cas réels. En revanche une utilisation théorique peut être effectuée : dans le cadre du projet Footprint (Dubus et Surdyk, 2006), la méthodologie développée repose sur une

combinaison « sol – culture – climat – produit », pour chaque combinaison une classe de risque est associée. L'outil FOOTPRINT (Dubus et Surdyk, 2006) utilise trois modèles, un pour le drainage, un pour le ruissellement et un pour la dérive de pulvérisation. Cela permet à l'utilisateur de réaliser une simulation regroupant plusieurs types de transfert. Cela améliore la confiance qu'il peut avoir dans la simulation et permet de prendre en compte plusieurs phénomènes de transfert. Ce type d'outil permet de rendre des cartes (une par substance) indiquant les zones les plus à risque sur lesquelles le gestionnaire peut appuyer ses décisions.

Cette méthodologie a été reprise dans le projet Mercat'eau (FOOTWAYS, 2012) avec l'utilisation de scénarios agronomiques, pédologiques et climatiques représentatifs pour répondre aux objectifs opérationnels d'évaluation des risques de contamination des masses d'eau souterraine par les produits phytosanitaires, de calculer des indicateurs simples reflétant les risques de transfert et d'impact sur les milieux aquatiques et d'apporter des éclairages sur les mesures à envisager pour limiter ces risques de contamination. L'inconvénient de cette approche « théorique » sur laquelle repose Mercat'eau est que ces outils ne peuvent pas être calibrés et les résultats proposés ne sont pas modifiables facilement en fonction de données potentiellement acquises sur le site étudié. Ces indicateurs ne sont pas donnés sous forme de valeurs en terme de concentration ($\mu\text{g/l}$) ou de flux (mg/ha) mais préfèrent donner des classes de risque pour chaque simulation (c'est-à-dire pour chaque combinaison "sol"; "culture", "climat"; "produit"). L'affichage de classes de risque au lieu de concentration ne permet pas de comparer les valeurs mesurées avec les valeurs simulées. De plus, les résultats obtenus n'ont pas pu être validés par les données qualité de l'état des eaux souterraines. Ce constat a conduit à ne pas utiliser largement cet outil pour le dernier état des lieux de 2013.

Dans le cadre des autorisations de mise sur le marché, un raffinement des scénarios de modélisation est possible sur la base de l'approche FROGS, *French Refinement of Groundwater Scenarios*, 31 régions agronomiques identifiées comme des entités géographiques homogènes en terme de d'agriculture (intensité et rotations des cultures) et de caractéristiques physiques (climat, hydrogéologie). Les données retenues dans FROGS ont été discutées par les organismes de recherche, les décideurs et les firmes phytopharmaceutiques. Ainsi pour une substance spécifique, la modélisation telle que réalisée suivants les recommandations européennes peut être précisées. Il est possible d'envisager ce type d'approche pour quelques cas particuliers de masses d'eau souterraine pour lesquelles des approches plus globales appliquées à grande échelle comme les index n'auraient pas permis d'aboutir à une conclusion satisfaisante sur la question. La difficulté sera alors d'identifier ces cas particuliers dans une proportion raisonnable pour que l'application d'une modèle numérique à l'échelle locale de la masse d'eau soit pertinente et envisageable. Pour ces quelques cas, le choix du modèle devra s'adapter à la spécificité du scénario que l'on cherche à modéliser puisque les études comparatives de modèles s'accordent sur le fait qu'aucun modèle ne semble émerger, la grande variété des concepts et des paramètres pris en compte conduit à une très grande variabilité des résultats.

Théoriquement, les modèles numériques sont toujours spécifiques au bassin d'étude et des données doivent être acquises sur le site. Dans les faits, l'outil Footprint déployé à une large échelle ne réalise pas de simulation mais il choisit les résultats dont il a besoin dans la bibliothèque de résultats de simulations déjà réalisées.

Les méthodes basées sur les modèles semblent être trop complexes à mettre en œuvre pour être déployés dans toutes les conditions. Lorsqu'ils sont déployés à bon escient et avec des moyens suffisants, ils donnent des résultats intéressants.

Les modèles de transport des substances phytosanitaires dans le sol voire la zone non saturée aussi pertinents soient-ils ne vont généralement pas au-delà de la zone non-saturée. La partie

souterraine, l'écoulement des eaux souterraines et le processus de dilution ne sont pas pris en compte. Les concentrations simulées à la sortie de la zone racinaire ou de la zone non saturée sont difficilement comparables aux concentrations mesurées dans les eaux souterraines issues des programmes de surveillance. Les concentrations simulées issues des modèles numériques représentent les pires cas de transfert des pesticides vers la nappe d'eau souterraine, exceptions faites des cheminements préférentiels ou des courts-circuits qui pourraient apparaître dans des contextes karstiques par exemple.

4. Les méthodes statistiques

Les méthodes statistiques se basent sur des données de concentrations de substances polluantes en interprétant des paramètres comme la fréquence de dépassement d'une valeur de référence, l'occurrence d'un contaminant ou encore la probabilité de dépassement d'une valeur référence (Burkart et al., 1999). L'intérêt des méthodes statistiques est d'identifier les variables explicatives qui peuvent être utilisées pour définir la probabilité de contamination des eaux souterraines. Corrélation et analyse de régression permettent d'identifier ces variables qui expliquent la plus grande part de variabilité de l'occurrence des substances polluantes. Les résultats sont généralement une liste de variables et une relation qui permet d'estimer une probabilité de contamination (Burkart et al., 1999).

Worrall et al. (2002) présentent une méthode d'évaluation de la vulnérabilité basée sur des observations à savoir les mesures de concentrations en produits phytosanitaires dans les différents forages d'une région. L'idée est de distinguer les éléments « polluants », c'est-à-dire retrouvés dans les eaux souterraines, des éléments « non-polluants », c'est-à-dire jamais retrouvés dans les eaux souterraines, au sens statistique du terme, bien qu'ils soient appliqués (Worrall et al., 2000). Cette méthode compare, à partir de statistique bayésienne, l'occurrence d'une substance dans un puits particulier avec l'occurrence de cette même substance dans la région et permet de vérifier la significativité de cette différence (Worrall et Kolpin, 2003). L'avantage d'une telle approche est que la vulnérabilité est évaluée, Worrall (2002) utilise même le terme de « mesurée », à partir de données réelles de concentration. Elle apparaît objective par rapport aux méthodes à index qui se reposent sur des avis d'expert. Les valeurs obtenues sont des valeurs continues, et non pas des valeurs discrètes comme les index où une même valeur d'index peut faire l'objet de plusieurs interprétations possibles (Stigter et al., 2006). La probabilité d'occurrence de la substance correspond à une évaluation du risque qui peut être régulièrement mis à jour à partir de l'acquisition de nouvelles données. Cette méthode nécessite toutefois d'avoir une bonne connaissance des vitesses de transfert pour ne pas risquer une erreur d'interprétation sur la non-présence d'une molécule.

Le facteur de risque de pollution d'un contaminant va dépendre des propriétés chimiques du contaminant mais également des conditions climatiques, des propriétés du sol et du sous-sol et des pratiques agricoles. Cette approche repose uniquement sur des mesures de concentration qui indirectement prennent en compte ces paramètres (Worrall, 2002). La difficulté et le désavantage de cette approche est qu'elle repose sur la détection des pesticides dans les eaux souterraines. D'une part cette méthode va dépendre des limites de détection des analyses. D'autre part l'évaluation de la vulnérabilité d'un captage va être dépendante de la détection de la substance dans la région de référence. Il est plus difficile d'estimer la vulnérabilité d'un captage qui est dans un bassin versant moins vulnérable. Un faible taux de détection d'une substance rend la méthode moins sensible (Worrall, 2002). Plutôt que d'aborder la vulnérabilité du captage substance par substance, il serait intéressant d'avoir une réflexion sur plusieurs molécules phytosanitaires connues pour être utilisées et aux usages différents (industrielles, agricoles, santé, etc.) et aux propriétés différentes (persistance, mobilité, etc.). Un indicateur pourrait être construit sur le nombre de molécules détectées par site de prélèvement (forage, ouvrage, source, etc.) pour identifier, distinguer les points les plus vulnérables. Un grand nombre de substances détectées dont des molécules très dégradables pourraient être un indicateur de circulations rapides entre la source et la cible, à l'exemple des circulations karstiques, ou alors d'échanges nappe-rivière à proximité. Là encore, cet indicateur reposerait sur des mesures donc sur des molécules recherchées et serait tributaire des limites de détection et de quantification, d'une part et des temps de transfert, d'autre part.

Pour s'affranchir des problèmes des limites de quantification variables dans le temps et fonction des substances, Åkesson et al. (2013) corrigent les données de concentration en pesticides dans les eaux souterraines d'un petit bassin versant suédois intensément cultivé pour avoir un seuil de quantification commun distinguant les « substances détectées » des « substances non-détectées ». Ce seuil est fixé à 0,01 µg/L. L'analyse statistique de ces données confrontées à 11 paramètres caractérisant les pesticides (propriétés et usages), le milieu (profondeur de la nappe et conductivité hydraulique) et le climat (précipitations) a conduit à identifier comme paramètre discriminant : la quantité de pesticides appliqués et les précipitations la semaine précédent et le mois suivant l'application de la substance. Gauroy et al. (2011) proposent d'utiliser comme descripteur le 90^e centile des concentrations en produits phytosanitaires par période de 15 jours pour identifier les modèles de contaminations saisonniers et interannuels des eaux de surface. Ils se basent sur le regroupement géographique par hydroécotones qui sont des entités aux caractéristiques géologiques, topographiques et climatiques homogènes. Le faible taux de quantification des produits phytosanitaires rend complexe l'analyse statistique. Les concentrations inférieures à la limite de détection sont, dans le cadre de cette étude, ramenées à zéro, et les concentrations inférieures à la limite de quantification sont ramenées à la limite de quantification divisée par deux. Appliquée aux eaux de surface, cette approche a permis d'identifier des tendances d'évolution saisonnière cohérentes avec les périodes d'applications des substances, et des tendances d'évolution interannuelle cohérentes avec les restrictions d'usage des substances. Les résultats obtenus sont intéressants mais difficilement transposables aux eaux souterraines compte tenu de l'inertie des aquifères et des temps de résidence des substances plus longs dans les réservoirs souterrains que dans les eaux de surface. En effet, les temps de réaction, ou le temps de réponse entre une action et la réponse à cette action (réaction), sont généralement plus importants dans le cas des eaux souterraines (Meals et al, 2010). Ces temps de réaction vont dépendre du parcours entre la source de polluants et la cible (source directement ou immédiatement adjacente à la ressource en eau, ruissellement, flux de subsurface, flux d'eau souterraine), de la distance parcourue, de la vitesse (rapide dans le cas de fossé drainant ou d'un drainage artificiel, modéré dans le cas de ruissellement ou d'écoulement de subsurface dans un sol poreux, ou lent dans le cas de circulation d'eau souterraine) et du contexte hydrologique (période humide augmentant les volumes et vitesses de transport contrairement aux périodes sèches). Dans le contexte des eaux souterraines, il est également important de prendre en compte le facteur de retard (*RF*) qui décrit le délai de transport d'une substance dans le sol due à l'adsorption conduisant à une vitesse de contamination nette plus faible que celle des eaux souterraines (Rao et al., 1985). Lopez et al. 2012 ont récemment mené des travaux sur l'analyse des tendances sur des chroniques de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines. Ils utilisent les tests de CUSUM modifié pour identifier des ruptures, et de Mann-Kendall et Mann-Kendall régional pour identifier des tendances dans les chroniques de phytosanitaires mesurées dans les eaux souterraines. Le regroupement géographique est basé sur les données piézométriques et la lithologie afin d'identifier des comportements hydrodynamiques homogènes à l'échelle d'unité spatiale de référence. Appliquée sur le bassin Seine-Normandie, l'analyse permet de faire le lien, de manière qualitative, avec certains facteurs explicatifs que sont la pluie efficace et l'occupation des sols. Les concentrations mesurées inférieures à la limite de quantification posent problème et ont conduit à sélectionner uniquement les chroniques avec des fréquences de quantification supérieures à 90% ce qui limite grandement l'application de cette méthode à un nombre réduit de substances. Dans les travaux de Lopez et al. (2012), compte tenu des données disponibles dans la base de données ADES, seules 2 substances, l'atrazine et la déséthylatrazine, ont pu faire l'objet d'une telle analyse statistique.

Les approches statistiques ont l'avantage d'être objectives en reposant sur des données observées et non pas sur la subjectivité d'expert pour les méthodes à index ou sur l'incertitude des modèles mathématiques qui sont une simplification de la réalité. La vulnérabilité de la ressource est estimée directement à partir de critères d'impact, généralement la concentration

en pesticides dans les eaux souterraines. Ces données sont confrontées aux paramètres du milieu, du climat, du site ou des substances chimiques considérées. L'objectif est d'identifier les paramètres dominants explicatifs de l'état c'est-à-dire qui permettent de distinguer les substances polluantes des substances non-polluantes. La difficulté vient de la multiplicité et de la diversité des substances. Les pesticides ne sont pas une substance mais une multitude de substances aux propriétés très différentes. Leur devenir dans l'environnement lié aux processus de rétention, transport et dégradation, varie d'une molécule à l'autre. Mair et El-Kadi (2013) examinent les facteurs explicatifs permettant de distinguer les captages vulnérables des captages non-vulnérables pour 2 substances phytosanitaires : l'atrazine et la dieldrine. Ils mettent clairement en évidence la variabilité des facteurs explicatifs en fonction des molécules considérées et la non-pertinence d'un modèle « tout-pesticide ». Les différents usages et propriétés de ces deux substances ne permettent pas d'envisager d'approche commune.

Ce constat voudrait que chaque substance phytosanitaire soit étudiée indépendamment pour identifier les paramètres prépondérants sur leur devenir dans les eaux souterraines à l'exemple des travaux de revue bibliographique de Werner et al. (2013) sur l'herbicide 2,4-D ou acide 2,4-dichlorophénoxyacétique. Ce travail aussi intéressant soit-il n'est pas forcément pertinent compte tenu du nombre de substances phytosanitaires utilisées en France (près de 500). L'évaluation molécule par molécule de l'impact des substances phytosanitaires n'est donc pas envisageable. Le regroupement de substances selon leurs propriétés et/ou leurs caractéristiques serait une manière plus pragmatique d'aborder cette problématique du nombre de substances phytosanitaires à l'exemple de Billo Bah et al. (2011) et Lindahl et Bockstaller (2012).

Le fait de reposer sur des données mesurées est également un point de faiblesse des approches statistiques puisqu'il faut des données et beaucoup de données. Elles dépendent de l'existence de larges bases de données, elles ne sont valables que pour des composés mesurés suffisamment fréquemment au-dessus de la limite de détection, et demandent une certaine densité de points de prélèvements pour que les résultats soient pertinents. Andrade et Stigter (2009) à partir des données des concentrations en nitrates et d'indicateurs géostatistiques construisent des cartes de probabilités de dépassement d'une valeur seuil. Ces cartes de probabilité permettent d'identifier rapidement les zones à risques avec un certain degré d'incertitude. La démarche serait tout à fait pertinente pour le cas des pesticides, mais comme le soulignent Andrade et Stigter (2009), la densité de données insuffisante ne permet pas de faire de corrélation entre les concentrations mesurées et les paramètres analysés et encore moins d'émettre des considérations sur la distribution spatiale des herbicides dans la région.

Baran et Lopez (2012), à l'époque de l'étude, ne peuvent développer leurs approches statistiques d'analyse des tendances des phytosanitaires dans les eaux souterraines que sur deux molécules : l'atrazine et la déséthylatrazine, dont les chroniques et les fréquences de mesure et de quantification sont suffisantes. Cependant l'atrazine fait partie des substances qui ne sont plus sur la marché, la déséthyl-atrazine est un métabolite de l'atrazine. Aussi pertinente soit-elle, l'analyse statistique sur de telles substances n'apporte pas d'aide aux gestionnaires par rapport aux politiques de gestion et d'utilisation des substances phytosanitaires. Cette analyse permet toutefois de voir la dynamique de réponse des aquifères aux changements des pratiques agricoles.

Pour les composés non détectés ou détectés à l'état de traces en dessous de la limite de détection, il faut s'interroger sur les conditions d'application de la substance. En effet, certaines substances peuvent être mesurées dans certaines régions et ne pas être détectées dans

d'autres régions tout simplement parce qu'elles ne sont pas appliquées. Il est nécessaire de connaître précisément les conditions d'application qui ne sont pas forcément homogènes d'une région à l'autre. La BNV-d, *Banque Nationale des Ventes des Distributeurs*, est alimentée par les bilans des ventes transmis par les distributeurs aux Agences et Offices de l'eau dans le cadre de la déclaration au titre de la redevance pour pollutions diffuses. Cette base de données pourrait renseigner à grande échelle des disparités entre les régions même si cette base ne renseigne pas sur où et quand sont appliquées les substances. L'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis d'une substance non-détectée dans une région où elle n'est pas appliquée est alors impossible. L'approche de Worrall et Besien (2005) qui comparent les fréquences de détection dans les forages à celles de la région montrent qu'un faible taux de détection régional de la substance rend la méthode beaucoup moins sensible à identifier des forages « vulnérables » (Worrall, 2002). Pertinentes pour des molécules en usages et mesurées depuis suffisamment longtemps, les méthodes statistiques ne sont d'aucune utilité pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis d'une future molécule nouvellement introduit dans le milieu sauf si la dite molécule a des propriétés très similaires de molécules connues, utilisées et mesurées.

Les exemples présentés se basent sur les mesures de concentrations en substances phytosanitaires qui se heurtent au problème de la disponibilité des données due au fait que les substances ne sont pas toujours mesurées ou quantifiées (inférieures aux limites de quantification) et avec une fréquence de mesures adaptées. Stigter et al. (2006) pour évaluer la vulnérabilité propose de créer un index basé sur des concentrations mesurées en 4 substances autres que des phytosanitaires mais connues pour être typiquement liées aux pratiques agricoles : Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et NO_3^- . Cette approche est quelque peu mixte entre les méthodes à index et les approches statistiques. Ils proposent d'ordonner chaque substance en 3 classes : la première inférieure à la valeur guide, la troisième supérieure au maximum admissible de concentration, et la seconde intermédiaire entre les deux précédentes. L'analyse factorielle des composantes des échantillons permet de construire comme résultat final une variable discrète, l'index GWQI – *groundwater quality index* – de l'échantillon. Cet index est compris en -1 et +1, +1 étant le haut degré de contamination des eaux souterraines. GWQI reflète l'impact de l'agriculture par rapport à un état absolu de qualité des eaux souterraines. GWCI *groundwater composition index*, construit de la même manière mais dont les seuils de classes, fixés au 1^{er} et 2nd terciles (33.3% et 66.7%) des données, reflète le degré d'évolution de l'état des eaux souterraines par rapport à un état naturel. GWQI et GWCI sont des indicateurs d'impact basés sur des éléments classiquement analysés et quantifiés avec une fréquence de mesures élevées. La cartographie de ces indicateurs peut aider à détecter la présence de contaminants plus complexes que ces ions majeurs tels que les pesticides. Ce type d'approche se base sur une analyse statistique des mesures de qualité des eaux souterraines, sur un état d'impact qui permet d'identifier les paramètres favorables à un impact et donc les zones à risque. Cependant bien que reposant sur des données, il ne s'agit pas de mesures de concentrations en produits phytosanitaires, cette approche ne distingue pas les différentes substances les unes des autres. Il s'agirait plutôt d'une vulnérabilité spécifique aux activités agricoles plutôt qu'une vulnérabilité spécifique d'une substance. L'usage de produits phytosanitaires dans des contextes autres qu'agricoles est alors ignoré. Là encore une zone identifiée comme vulnérable vis-à-vis d'une activité humaine ne l'est pas forcément de manière équivalente pour toutes les substances phytosanitaires compte tenu des propriétés physico-chimiques très hétérogènes de ces substances.

La base de données ADES sur la qualité des eaux souterraines serait pertinente pour développer une approche statistique afin d'identifier les captages vulnérables. Plusieurs points nécessiteraient tout de même une certaine réflexion avant de pouvoir la mettre en application :

- Le premier sur la taille de la région utilisée pour les comparaisons de fréquence de détection : la masse d'eau sera très certainement trop petite pour avoir une densité de

points et de mesures suffisante ; le bassin hydrographique sera certainement trop hétérogène pour être pertinent.

- La surface représentative du point de captage : l'aire d'alimentation du captage ou zone de capture apparaît être la surface la plus pertinente (Nobre et al., 2007). En pratique, ces surfaces sont loin d'être délimitées sur l'ensemble des points de captage disposant de données qualité des eaux souterraines au mieux ces surfaces seraient disponibles sur les captages d'alimentation en eau potable et encore probablement uniquement les captages dits Grenelle. Les périmètres de protection éloignée (code de la santé publique, [article L-1321-2](#)) correspondent généralement à la zone d'alimentation du point de captage mais là encore les informations risquent d'être très limitées ou peu disponibles. Les périmètres de protection éloignée ne concernent que les captages d'alimentation en eau potable. Facultatifs, ils ne sont généralement créés que si certaines activités sont susceptibles d'être à l'origine de pollutions importantes, et il n'existe aucune base de données regroupant ces informations. Si ces délimitations existent, un travail de collecte auprès des administrations locales seraient nécessaires, ce qui a priori n'est pas envisageable à l'échelle de tout le territoire national. Worrall et Kolpin (2004) utilisent un cercle de 3,2 km de rayon autour du puits. Pour justifier ce choix, ils montrent la différence peu significative entre les types de sol et les types d'occupation du sol des bassins réels d'alimentation du puits dans des conditions normales d'exploitation et ceux des zones circulaires de 3,2 km de rayon autour du puits. Il est important de préciser que la majorité des puits utilisés pour cette comparaison sont dans des paysages de bas-relief et dans des aquifères de faible profondeur. Pour des aquifères de socle ou karstique, on pressent que cette option de cercle autour du puits ne sera pas optimale.
- Le choix des molécules : là encore le grand nombre de substances phytosanitaires ne permet pas d'envisager l'analyse sur toutes et la disponibilité des données (mesurées et quantifiées) va limiter les investigations. L'analyse statistique pourrait porter sur quelques molécules clairement identifiées suffisamment mesurées et détectées à l'échelle de travail choisie ou alors sur un groupe de molécules. Ensuite, à une échelle plus locale, sur des problématiques identifiées, des approches plus spécifiques prenant en compte les propriétés des substances pourraient ensuite être envisagées.

5. Utilisation des SIG

L'utilisation des SIG, système d'information géographique, est devenue prépondérante dans l'étude des risques de contamination des eaux souterraines. Nombreux travaux s'opèrent avec un outil SIG (Merchant, 1994 ; Hiscock et al., 1995 ; Zhang et al., 1996 ; Thapinta et Hudak, 2003 ; Dixon, 2005 ; Posen et al., 2006). Les SIG fournissent un puissant outil de compilation, de gestion et de manipulation de données spatialisées. Cet outil cartographique facilite l'analyse et la communication d'informations spatialisées (Khan et Liang, 1989), il permet d'intégrer et de résumer une grande quantité d'informations à l'échelle régionale (Petach et al., 1991) et sont particulièrement adaptés au développement des méthodes à index (Kajewski, 2005). Les SIG sont utilisés comme support de la modélisation numérique en tant qu'outil de prétraitement pour la préparation et l'analyse des données, outil de post-traitement pour l'affichage et la cartographie des résultats (Corwin et al., 1997) ou encore directement couplés avec un modèle numérique (Eason et al., 2004). ArcPRZM-3 est un système qui couple le modèle de simulation du transport des pesticides PRZM avec le système d'information géographique ArcView. Ce système est couplé à des interfaces graphiques spécifiques pour saisir les données d'entrée. ArcPRZM3 peut conduire des simulations uniques à l'échelle du site ou des simulations multiples à l'échelle régionale (Akbar et Akbar, 2013).

Les outils SIG permettent de combiner des méthodes et approches différentes d'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines. Corwin et Wagenet (1996) décrivent 3 types de couplages entre SIG et modèles numériques de pollutions diffuses : les modèles à index (Shukla et al., 1998), les modèles de régression statistique et les modèles transitoires de transport de soluté. Par exemple, Pickus et al. (1993) intègrent les composantes d'un système hydrogéologique à travers un SIG pour évaluer le potentiel lessivage de pesticides (LPI *Leaching Potential Index*) à partir des propriétés chimiques, de la distribution des sols et des cultures et des données hydrogéologiques. L'interprétation d'images de télédétection combinée à un outil SIG permet d'avoir une évolution spatio-temporelle de la vulnérabilité des eaux souterraines (Albuquerque et al., 2013).

La technologie SIG a fondamentalement modifié les moyens de gestion des ressources naturelles et plus particulièrement de la ressource en eau (Wang et al., 2012). Ils simplifient la gestion des données et facilitent le travail de cartographie. Différentes cartes thématiques peuvent être éditées avec plus de facilité et de meilleure qualité que les méthodes traditionnelles. Des travaux cartographiques appropriés peuvent améliorer la communication et l'échange entre experts et gestionnaires de la ressource. L'utilisation de SIG facilite les études sur de grandes aires géographiques et permet des rendus de carte à l'échelle régionale et nationale. La spatialisation des données et la combinaison d'un outil SIG avec le modèle PEARL, développé à une échelle locale, ont permis de produire des cartes régionales de lessivage des pesticides en fonction des doses appliquées (Tiktak et al., 2002).

Cependant la combinaison de données géographiques peut conduire à des limites non naturelles très dépendantes de la qualité des données sources. Burkart et al. (1999) mettent en évidence des limites « linéaires » de changement de classes d'index, conséquence directe de la carte de répartition spatiale des précipitations issue de la méthode des polygones de Voronoï. Les résultats visuels sont présentés sous forme d'image ou de carte et peuvent montrer des limites franches non représentatives d'une réalité. Un trait délimite deux zones, l'une vulnérable, l'autre non. Cette limite provient d'une interpolation qui intègre de nombreuses incertitudes. Sur la carte, la limite est précise mais pas forcément exacte, elle pourrait tout simplement être placée à des kilomètres de là sans pour autant être en contradiction avec les données. L'interpolation de données spatiales dans un SIG à l'échelle régionale interroge

notamment sur le processus d'interpolation des données. Au-delà du choix de la méthode d'interpolation, une question qui se pose est quand l'interpolation doit elle intervenir ? Leterme et al. (2007) discutent alors trois approches : (1) la modélisation, plus ou moins complexe, est menée en premier sur les données et ensuite les données de sorties du modèle sont interpolées ; (2) les données d'entrée du modèle sont d'abord interpolées et ensuite le modèle est calculé à partir des variables interpolées ; (3) la modélisation est opérée dans un bloc sans processus d'interpolation. Leterme et al. (2007) et Vanclooster et al. (2012) comparent sur deux modèles différents, AF et GeoPEARL, les deux approches (1) calcul puis interpolation et (2) interpolation puis calcul. Les résultats des deux méthodes mènent à des cartographies différentes même si une cohérence visuelle peut être obtenue à un certain niveau, des différences importantes peuvent être soulevées à l'échelle locale. Ces travaux montrent que les changements d'échelle, données à une échelle locale et résultats cartographiques à une échelle régionale, sont également source de divergence dans les résultats. Les mêmes données et les mêmes modèles peuvent également conduire à des résultats différents.

Les SIG sont fréquemment utilisés dans le cadre d'étude d'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines quel que soit le type d'approche envisagée (méthode à index, modélisation numérique ou méthode statistique). Ils permettent le traitement, l'analyse, l'intégration et la combinaison de plusieurs niveaux de données impliquées dans l'évaluation de la vulnérabilité. Ils fournissent les outils pour encoder, organiser, calculer les relations entre des données spatiales et des données attributaires et représenter graphiquement ces relations. Ils fournissent un environnement informatique de gestion de l'information et d'investigation scientifique. Ils peuvent servir de support aux modélisations numériques. Ils offrent de grandes possibilités de représentation graphique des résultats d'évaluation de la vulnérabilité au moyen de cartes et de tableaux. Les SIG se prêtent particulièrement bien à l'application des méthodes à index à grande échelle. Khan et Liang (1989) utilisent l'AF (Rao et al., 1985) avec un SIG pour cartographier la contamination potentielle des eaux souterraines d'Hawaï par les pesticides. Pickus et al. (1993) intègrent les composantes d'un système hydrogéologique via un SIG pour simuler le transport d'un herbicide de son application à la surface du sol à travers la zone non saturée et saturée jusqu'à la rivière d'un bassin versant de l'Iowa en reprenant l'index LPI (Meeks et Dean, 1990). Tim et al. (1996) les utilisent pour la compilation de données dans le cadre de 3 méthodes à index de classification des substances. L'objectif de cette approche est une évaluation rapide de la vulnérabilité des eaux souterraines à une contamination par les pesticides. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement sous forme de 3 cartes, une pour chaque indicateur. L'interface se fait via ArcGis mais la complexité du modèle et la gestion de la base de données sous-jacente sont complètement invisibles de l'utilisateur (Tim et al., 1996).

Shukla et al. (1998) évaluent la contamination potentielle des eaux souterraines de Virginie (Etats-Unis) pour trois pesticides (atrazine, carbofuran et picloram) en intégrant l'AF (Rao et al., 1985) dans un SIG. Nobre et al. (2007) combinent les méthodes avec l'utilisation de SIG. Ils proposent d'évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines et de cartographier les risques de contamination en combinant index de vulnérabilité intrinsèque basé sur une version de DRASTIC modifié, un index de source de contaminant basé sur un modèle hiérarchique de logique floue et un index du puits dérivé de modélisation numérique 3D sur la zone de captage du puits, le tout intégré dans un SIG. Tiktak et al. (2002) combine PEARL, modèle unidimensionnel de lessivage des pesticides, et SWAP, modèle hydrologique *eau - sol - plante* qui résout l'équation de Richard, à un système d'information géographique pour calculer le potentiel de lessivage des pesticides dans les eaux de surface et la nappe souterraine, à l'échelle régionale.

Les exemples d'utilisation des SIG sont nombreux et montrent leur utilité quant à la gestion et au traitement des données d'entrée et de sortie, et à la représentation de données spatialisées et à la cartographie des résultats obtenus.

6. Les méta-modèles

Chacune des méthodes présentées ici utilisées individuellement a ses limites, mais utilisées ensemble elles peuvent donner un aperçu de la complexité de la vulnérabilité des eaux souterraines à une échelle régionale (Burkart et al., 1999). Le terme de méta-modèle est utilisé pour décrire ces approches qui combinent les méthodes susmentionnées (Pavlis et al., 2010). Ils réfèrent également à des outils de simulation simplifiés reposant sur un nombre plus réduit de données d'entrée (Stenemo, et al. 2007). Ils peuvent conserver la simplicité des méthodes à index et incorporer la flexibilité et l'intégrité des modèles fondés sur les processus. Les méta-modèles requièrent moins de données que des modèles de simulation complets et peuvent être facilement intégrés à des systèmes d'informations géographiques et être utilisés comme support de décision. Quelques exemples de méta-modèles de lessivage des pesticides sont décrits ci-après et conduisent à des cartes de vulnérabilité.

Bouzaher et al. (1993) utilisent le modèle RUSTIC (Dean et al., 1989) pour prédire la concentration en herbicide dans les eaux de surface et les eaux souterraines en ajustant un modèle de fonction exponentielle aux données simulées. Soutter et Musy (1998) combinent statistiques et modélisation numérique pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines de la partie suisse de la vallée du Rhône à l'échelle régionale à partir des données acquises à l'échelle locale. Une analyse statistique des propriétés du sol, des propriétés des pesticides, de la profondeur de la nappe et des caractéristiques du climat permet de décrire la fonction de densité de probabilité de chacun de ces paramètres. Plusieurs profils de sol sont générés par modélisation stochastique (Monte-Carlo) et servent de données d'entrées à un modèle déterministe, LEACHM, pour une distribution de probabilité à l'échelle locale d'un index de vulnérabilité (rapport entre la quantité de pesticides rejoignant la nappe et la quantité de pesticides appliqués à la surface du sol). Les outils géostatistiques permettent d'interpoler de l'échelle locale à régionale ces données et de fournir une carte estimée de l'index de vulnérabilité des eaux souterraines.

Les modèles de simulation du devenir et du transport des pesticides ne sont pas linéaires dans leur réponse à une modification des propriétés du sol ou des paramètres des pesticides ce qui peut remettre en cause la validité des méta-modèles utilisant des techniques de régression linéaire. Pour pallier à cette faiblesse, Stenemo et al. (2007) proposent d'utiliser un réseau de neurones artificiels qui utilise des fonctions non-linéaires, qui n'a pas besoin de formuler d'hypothèse a priori et qui s'adapte bien aux nouvelles données. Ils développent alors un méta-modèle pour évaluer l'exposition des eaux souterraines aux pesticides en utilisant un réseau de neurones artificiels basé sur le modèle MACRO (Jarvis et Larsson, 1998) qui prend en compte les écoulements préférentiels. Nobre et al. (2007) proposent d'évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines selon la logique *source – trajet – cible* et en combinant méthode à index et modélisation numérique. Ils utilisent Modflow et Modpath (Harbaugh et McDonald, 1996 ; Harbaugh et al., 2000) pour délimiter les aires d'alimentation des captages sur lesquelles évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines avec l'index DRASTIC modifié. Généralement les index sont calculés sur l'ensemble du territoire pour délimiter des zones plus ou moins vulnérables. Avec cette approche, les auteurs qualifient la vulnérabilité des points de captages.

Yu et al. (2010) essayent d'estimer la vulnérabilité du bassin versant de Huangshuihe en Chine avec une approche stochastique (Monte-Carlo) à l'aide d'un modèle de transport de contaminant, Hydrus 1D (Šimůnek et al., 2009), qu'ils comparent à deux index dont DRASTIC. Wang et al. (2012) évaluent le risque de contamination des eaux souterraines en intégrant à travers 3 index : (1) les risques de contamination (source potentielle, propriétés et charges des contaminants), (2) la vulnérabilité intrinsèque avec une méthode DRASTIC modifiée en

adaptant le poids des différents paramètres et (3) la valeur des eaux souterraines en prenant en compte la quantité (capacité de stockage de l'aquifère) et la qualité (état chimique) des eaux souterraines. Nakić et al. (2013) proposent d'évaluer le risque de pollution des eaux souterraines à l'échelle locale en emboitant 2 modèles : un modèle global qui décrit les processus à l'échelle de l'aquifère (recharge, conditions aux limites, géologie, hydrogéologie). Les écoulements souterrains sont simulés avec Modflow (Harbaugh et McDonald, 1996 ; Harbaugh et al., 2000). A l'échelle locale, les paramètres du modèle global sont repris et le transport de substances dans la zone non saturée et saturée est simulé avec Hydrus 1D (Šimůnek et al., 2009).

La combinaison de méthodes n'est pas forcément la meilleure approche pour aborder une problématique de vulnérabilité des eaux souterraines face aux pesticides à large échelle. La multiplication des index ou des modèles a tendance à accroître les erreurs, les incertitudes et la subjectivité des résultats obtenus. Par contre, chaque approche a ses avantages et ses inconvénients en fonction des objectifs et des échelles d'application. L'idée pourrait être d'identifier les conditions d'application optimums de telles ou telles méthodes pour proposer un arbre de décision permettant de faire un choix entre les différentes méthodes en fonction du contexte, des propriétés du milieu, des molécules, des échelles d'application.

Les méta-modèles ont l'avantage d'être plus simples qu'un processus de modélisation complet et requièrent moins de données d'entrée (Stenemo et al., 2007). Ils ne demandent pas d'expertise particulière pour être utilisés, par contre il est important de connaître et de prendre en compte leurs limites et domaine d'application. Ils ne sont pas aussi flexibles qu'un modèle de simulation complet, ce qui signifie que certains utilisateurs dans certains contextes peuvent les trouver trop limités. Le méta-modèle n'est applicable que dans le contexte dans lequel il a été défini. A l'exemple des travaux de Stenemo et al. (2007), le méta-modèle construit n'est valide que pour un contexte climatique défini et une seule application printanière de pesticides. En dehors de ce contexte, le méta-modèle n'est pas utilisable

7. Validation des méthodes, modèles et approches

Que l'approche choisie pour évaluer la vulnérabilité des eaux souterraines aux produits phytosanitaires soit une démarche de modélisation numérique, une approche empirique, une méthode statistique ou encore une méthode à index, la validation des résultats obtenus est une étape importante qui fait de façon inappropriée peut conduire à des estimations inexactes (Mair et El-Kadi, 2013). La difficulté est que la vulnérabilité n'est pas mesurable sur le terrain ou en laboratoire, il s'agit d'un concept, d'une propriété relative et sans dimension (Gogu et Dassargues, 2000a).

Dans la littérature, plusieurs méthodes de validation existent et sont décrites ci-après.

7.1. SEPARATION DES JEUX DE DONNEES

Une des méthodes les plus communément acceptées pour valider les modèles numériques de simulation de processus, en l'occurrence ici le transport de pesticides du sol à travers la zone non saturée jusqu'à la nappe, consiste à séparer les données disponibles en deux ensembles :

- l'un, jeu de données d'apprentissage, permet de bâtir le modèle et,
- l'autre, jeu de données de test, permet de tester le modèle ainsi construit sur le premier jeu de données.

Aussi pertinente soit cette approche, il n'est pas toujours possible de la mettre en œuvre. La séparation des jeux de données peut conduire à un nombre insuffisant de données et une perte d'informations trop importante (Mair et El-Kadi, 2013). Elle apparaît adaptée dans le cadre de modélisation numérique du transport de polluants où l'on dispose de chroniques d'évolution des paramètres et caractéristiques d'entrée du modèle (précipitations, utilisations des sols, dosage des substances appliquées, période d'application, etc.) et de sortie (débit des cours d'eau, niveau des nappes, concentrations en substances dans les eaux de surface et les eaux souterraines, etc.). Elle serait également pertinente dans le cadre d'approche statistique avec des jeux de données conséquents. Par contre, pour ce qui est de l'évaluation de la vulnérabilité via des index, cette méthode n'est pas pertinente.

7.2. COMPARAISON AVEC DES DONNEES

La comparaison des résultats obtenus (concentrations simulées, valeurs des index calculés, cartes de vulnérabilité) à des données réelles (concentrations mesurées dans les eaux souterraines, fréquences de dépassement, occurrences d'une substance) permet également de valider les méthodes d'évaluation de la vulnérabilité intrinsèque ou spécifique des eaux souterraines (Capri et al., 2009). Les paramètres et caractéristiques du milieu et/ou des substances permettent de construire modèles, index ou outils statistiques. Les résultats simulés peuvent être comparés à des données mesurées (Mair et El-Kadi, 2013). Les données de comparaison utilisées pour la validation peuvent être de différentes formes : études des hydrogrammes de débit des cours d'eau ; études des chimiogrammes d'expérience de traçage artificiel ou naturel, ou encore d'analyses isotopiques ; résultats de simulation de modèles analytiques ou numériques ; mesures de concentrations (nitrates, phytosanitaires, autres) issues d'analyses de la qualité des eaux souterraines.

Kleveno et al. (1992) valident l'usage de l'index AF, attenuation factor, avec les résultats du modèle PRZM. Ils comparent le classement des substances en fonction de leur mobilité relative

obtenu par l'une et l'autre approche. AF repose sur l'hypothèse d'un profil de sol homogène et d'une recharge constante. Le modèle PRZM est plus rigoureux conceptuellement, il prend en compte les hétérogénéités des conditions du sol et les variations temporelles de la recharge. Il est donc utilisé comme référence pour valider les résultats obtenus par l'index AF. Shukla et al. (1998) comparent également la classification des substances obtenue par l'index AF et la classification obtenue à partir des mesures de concentrations des substances dans les eaux souterraines. Halfon et al. (1996) comparent la classification des substances issue de la théorie des graphes et la classification des substances basée sur les concentrations mesurées. Pour que la méthode soit considérée réaliste et correcte, la probabilité de retrouver les substances classées « à risque » doit être plus importante que celle des substances qui ne sont pas « à risque ». La probabilité de retrouver ces dernières est plus faible parce qu'elles sont moins utilisées, moins persistantes et/ou moins lessivables. La classification des substances est utilisée comme critère de validation qui est réalisée de manière qualitative et non pas quantitative.

Les méthodes à index conduisent généralement à des cartographies de la vulnérabilité sur de grands secteurs. Les cartes obtenues sont comparées aux mesures de la qualité des eaux souterraines. Van Beynen et al. (2012) comparent deux cartes de vulnérabilité aux concentrations mesurées en nitrates pour identifier, entre KAVI et SI, le plus pertinent des index. Les nitrates sont utilisés comme indicateur de pollution puisque très largement utilisés en contexte agricole et ont tendance à s'accroître en contexte urbain. Wang et al. (2012) utilisent également cette démarche pour valider leur carte de vulnérabilité intrinsèque basée sur une modification de l'indicateur DRASTIC. Ils mettent en relation la carte de distribution des nitrates dans les eaux souterraines peu profondes avec leurs résultats. Les auteurs montrent alors que les zones des classes de vulnérabilité « forte » et « très forte » souffrent de sérieuses contaminations en nitrates. Des contaminants organiques, trichlorométhane et 1,2-dichloropropane, sont également constamment détectés dans les eaux souterraines de ces zones. La validation n'est que très partielle. La carte de qualité des eaux souterraines utilisée intègre de nombreux éléments naturels et pas uniquement des contaminants anthropiques. Elle ne se révèle pas très pertinente comme critère de validation. Il est important d'ajouter que cette carte de la qualité des eaux souterraines intègre les usages des différentes substances polluantes qui en est fait, il s'agit d'une carte d'impact alors que la carte de vulnérabilité intrinsèque ne prend en compte ni les usages, ni les spécificités des polluants. Anane et al. (2013), dans le contexte d'aquifère sédimentaire peu profond en Tunisie, comparent la vulnérabilité selon les index DRASTIC, DRASTIC agricole et SI, aux mesures de concentrations en nitrates dans les eaux souterraines pour évaluer la validité et la pertinence de chaque méthode.

Les travaux de modélisation numérique d'Akbar et Akbar (2013) permettent d'ordonner les captages des plus vulnérables au moins vulnérables. Plutôt que de valider l'approche avec les concentrations en substances polluantes brutes directement mesurées dans les captages, ils ordonnent les puits selon leur degré de contamination, des plus impactés au moins impactés. La classification des captages selon leur vulnérabilité et selon leur impact est comparable et permet de valider la méthode.

Les cartes de vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines sont fréquemment comparées aux mesures de concentrations en nitrates. En contexte karstique, le carbone organique total (COT) apparaît être un bon indicateur des transferts rapides et donc de la vulnérabilité de l'hydrosystème. Pavlis et Cummins (2014a, 2014b) évaluent la vulnérabilité en contexte karstique selon 5 classes, de très forte à très faible, avec une méthode à index (CORE) basée sur 4 paramètres – sol, karst, recharge et précipitations extrêmes – et comparent les résultats statistiques des concentrations en COT de chaque classe (boîte à moustaches) pour valider leur approche.

Les exemples de comparaison entre évaluation de la vulnérabilité, intrinsèque ou spécifique, avec des données réelles, ne manquent pas. Elles permettent de valider ou non les méthodes employées. Le point faible de cette approche est de comparer des données d'impact, très souvent l'état des eaux souterraines, avec les résultats de vulnérabilité qui ne prennent pas en compte, par définition, les conditions d'usage des substances ou dont la connaissance est insuffisante pour être prises en compte.

7.3. COMPARAISON DES METHODES

Le croisement de méthodes, c'est-à-dire la comparaison des résultats obtenus par différentes approches sur un même secteur, est également une démarche de validation. Ravbar et Goldscheider (2009) comparent les cartes de vulnérabilité d'un bassin versant karstique slovène obtenues avec 4 méthodes différentes : (i) la méthode EPIK (Doerfliger, 1996 ; Doerfliger et al., 1999), (ii) la méthode PI (Goldscheider et al., 2000 ; Goldscheider, 2005) qui considère la fonction protectrice P des niveaux sus-jacents à la zone saturée et les conditions d'infiltration I pour évaluer la vulnérabilité, (iii) une méthode dite simplifiée (Nguyet et Goldscheider, 2006) développée pour cartographier le risque et la vulnérabilité des eaux souterraines dans des zones où les données sont peu disponibles, qui est similaire à la méthode PI mais avec un schéma d'évaluation plus simple et un nombre de données requises réduit, et (iv) une méthode slovène (Ravbar et Goldscheider, 2009) adaptée au contexte local. Chaque méthode conduit à une carte de vulnérabilité avec 4 classes : faible, moyenne, forte, extrême. Différences et similitudes ressortent de cette comparaison. Il est difficile de conclure quant à la méthode la plus appropriée. Un certain degré de confiance peut être attribué aux résultats convergents mais la question se pose pour les zones où les résultats diffèrent. L'inconvénient dans la démarche de comparer les méthodes est le besoin d'une référence de comparaison, quel résultat est considéré comme « vrai » pour évaluer l'efficacité respective de chaque approche (Pavlis et al., 2010). Ravbar et Goldscheider (2009), pour évaluer la qualité de leur estimation, utilisent alors les résultats de traçage comme critère de validation. Ils peuvent alors conclure que la méthode EPIK et la méthode simplifiée ont tendance à surestimer la vulnérabilité, tandis que l'approche slovène et la méthode PI tendent à rendre des résultats plus réalistes en période de basses eaux. Le manque de validation certain des méthodes à index ne permet pas d'en utiliser une comme référence plus qu'une autre. Jiménez-Madrid et al. (2013), pour valider leur nouvel indicateur DRISTPI, comparent les surfaces couvertes par chaque classe de vulnérabilité selon l'index DRISTPI et celles d'autres index (DRASTIC, PI, COP et Paprika). Des différences et des similitudes sont décrites mais le manque de validité des autres méthodes rend discutable ces comparaisons.

Yu et al. (2010) utilisent, pour valider la méthode à index DRASTIC, des résultats de modélisation numérique, qui certes sont sujets à des approximations, des hypothèses simplificatrices, des interprétations et des incertitudes mais qui conceptuellement apparaissent plus rigoureux que les méthodes subjectives des index. Ils comparent alors la vulnérabilité intrinsèque selon l'index DRASTIC et les résultats de simulation d'un modèle de transport de contaminant, Hydrus1D. Ils concluent à une validation partielle de l'index DRASTIC : les résultats apparaissent similaires en termes de tendance générale mais la comparaison des deux approches montrent clairement des résultats très différents (Yu et al., 2010). Les cartes de vulnérabilité relative de chaque approche sont comparables, les zones les plus vulnérables se localisent au nord du secteur d'étude, alors que le sud apparaît moins vulnérable. Cependant la comparaison des valeurs de vulnérabilité relative (%) de chaque approche ne montrait pas de corrélation des résultats. La difficulté à comparer les résultats de méthodes différentes est de choisir un résultat comme vrai. Dans cette étude, l'index DRASTIC est comparé à des données simulées, sujettes à des approximations compte-tenu des hypothèses simplificatrices du modèle Hydrus1D mais qui apparaissent conceptuellement plus « vraies ».

La comparaison des résultats de méthodes différentes permet de décrire différences et similitudes mais sans méthode dite de référence il est difficile de conclure quant à la validité de telle ou telle méthode. Il apparaît tout de même pertinent de supposer que si différentes approches, ne reposant pas sur les mêmes hypothèses de base, convergent vers les mêmes résultats, on peut donc attribuer une certaine confiance aux résultats obtenus. Dans le cas de résultats divergents, les différences se doivent d'être expliquées, et peuvent peut être permettre une meilleure compréhension du système compte tenu des hypothèses formulées selon chacune des approches envisagées. D'autres approches, plus précises, plus complexes, requérant plus d'investigations ou plus de données peuvent alors être envisagées à une échelle plus locale pour discriminer les résultats les plus pertinents. L'idée serait d'avoir des méthodes faciles et rapides à mettre en œuvre pour identifier les zones très vulnérables des zones très peu vulnérables sur lesquelles la majorité des méthodes s'accordent. Sur les zones de divergence, des approches plus rigoureuses scientifiquement mais nécessitant plus d'investissement dans l'évaluation pourrait être envisagée.

7.4. CONCLUSION SUR LES DIFFERENTES METHODES DE VALIDATION

La validation des cartes de vulnérabilité n'est pas forcément une pratique standard. Jusqu'à maintenant, il n'y a pas de méthodes de validation standard communément acceptées (Ravbar et Goldscheider, 2009 ; van Beynen et al., 2012). Plusieurs techniques existent mais dépendent de l'approche envisagée pour évaluer la vulnérabilité et du contexte. La séparation des jeux de données s'adapte aux modélisations numériques de transport de polluant ou aux approches statistiques si le jeu de données est conséquent mais apparaît inappropriée dans le cas de méthodes à index. La comparaison avec des données de traçage (artificiel ou naturel) est pertinente mais difficilement utilisable dans un contexte autre que karstique (Ravbar et Goldscheider, 2009) de même que l'usage des concentrations en carbone organique total (Pavlis et Cummins, 2014a, 2014b). La qualité des eaux souterraines (mesures de concentration, occurrence de substances, fréquence de dépassement de norme ou valeur seuil) est souvent utilisée comme référence de comparaison. La difficulté vient d'une connaissance insuffisante de l'usage des substances phytosanitaires (dosage, période et fréquence d'application, substance utilisée), indicateur de pression sur la ressource.

La comparaison avec des données est pertinente pour valider les méthodes d'évaluation de la vulnérabilité, une réflexion importante sur le choix des données de comparaison est à mener mais également sur la forme de ces données. Les résultats de chaque approche doivent être comparables. Les modèles numériques ont tendance à simuler des concentrations en substances phytosanitaires à la base du profil pédologique. Les méthodes statistiques permettent d'ordonner les captages selon une vulnérabilité relative les uns par rapport aux autres dans une région définie. Les indicateurs de mobilité ordonnent les substances en fonction de leur potentiel à rejoindre la nappe. Les méthodes à index conduisent plus généralement à des cartes de classes de vulnérabilité. La comparaison de ces différentes informations n'est pas forcément aisée. L'utilisation de plusieurs méthodes sur un même secteur permettra également d'identifier les avantages et les inconvénients de chacune dans différents contextes et de juger de la pertinence de chaque méthode par exemple en fonction du type de masse d'eau. Il est important de préciser que quelle que soit la méthode choisie, la validation des résultats obtenus est réalisée de manière qualitative et non pas quantitative.

Pour valider les méthodologies proposées, la comparaison avec des mesures de concentration et l'utilisation de plusieurs méthodes sur le même secteur apparaît pertinent. Mais si on ne dispose pas de méthode « vraie » comme référence, on peut tout de même s'accorder sur le fait que lorsque les résultats de plusieurs méthodes convergent, la probabilité que les résultats obtenus sont cohérents est forte. Les zones de divergence nécessiteront alors une analyse

critique des résultats et des investigations complémentaires mais réduiront quelque peu le champ des investigations.

8. Conclusion et perspectives

Cette revue bibliographique des méthodes d'évaluation du lien entre la pression des produits phytosanitaires et l'impact sur les eaux souterraines a permis de dresser un inventaire des approches existantes (méthodes à index, indicateurs de mobilité des substances, modèles numériques, approche statistique), de leurs avantages, leurs inconvénients, leurs échelles et leur domaine d'application. Toutefois aucune n'apparaît complètement satisfaisante, notamment pour une restitution à l'échelle nationale.

Evaluer les pollutions potentielles des eaux souterraines par les produits phytosanitaires à une échelle régionale voire nationale doit être simple et reposer sur de solides réflexions scientifiques. Quelle que soit la méthode utilisée, il est peu probable qu'elle puisse fournir une réponse, sans incertitude, à l'analyse de l'ensemble des masses d'eau de France métropolitaine et d'outre-mer. L'objectif ici de ce travail est de présenter une ou plusieurs méthodes qui permettent de répondre à la question de la vulnérabilité des eaux souterraines de manière « simplifiée » pour la majorité des masses d'eau souterraine et d'identifier les cas trop complexes pour être abordés avec une telle approche et qui nécessiteraient une approche plus complète.

Il ressort clairement de cette synthèse qu'il n'y a pas de méthode universelle adaptée à la multiplicité des questions relatives à la vulnérabilité des eaux souterraines et la variété des conditions hydrogéologiques. Le choix des outils doit être guidé par la prise en compte des objectifs recherchés, de l'échelle d'intérêt, des différents niveaux de compréhension des processus affectant la vulnérabilité des eaux souterraines et leur variabilité spatiale à l'échelle de la masse d'eau, et des données disponibles (Burkart et al., 1999). Dans ce qui précède, nous avons synthétisé les informations disponibles sur les compartiments concernés par ces indicateurs, le type de questions auxquelles ils peuvent apporter des éléments de réponse et leur échelle d'application.

L'évaluation à l'échelle locale par la modélisation numérique est pertinente mais elle s'extrapole encore difficilement à l'échelle régionale d'intervention des politiques. L'échelle d'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis des substances phytosanitaires doit en effet être régionale pour être utilisable comme outil de gestion des aquifères.

Cet état de l'art montre les avantages et les inconvénients des méthodes existantes. Outre les problèmes méthodologiques, se pose la question de la validation de la méthode par l'usage notamment des données disponibles de qualité des eaux souterraines (concentrations en produits phytosanitaires via la base de données ADES).

Pour les eaux souterraines, l'analyse P/I pour les « produits phytosanitaires » se propose de travailler sur les verrous identifiés lors de l'état l'art, en proposant une méthode « hydride » pour estimer un « risque de transfert associé à un impact » et proposer des solutions de validation ne se basant pas sur le jugement à dire d'expert.

L'analyse P/I reposerait sur plusieurs grands axes :

- (1) Comment mieux appréhender le volet pression « phytosanitaires » et transfert dans les sols (propriétés du sol et du sous-sol, matières organiques, argiles, oxydes, etc.) ?
- (2) Comment intégrer l'effet du contexte hydrogéologique (temps de transfert, effet de dilution dans la nappe, recharge, etc.) ?
- (3) Comment peut-on valider la ou les méthodologies développées ?

8.1. LA PRESSION PHYTOSANITAIRE

Du fait des rotations culturales, de la multitude de substances pouvant être utilisées sur une culture donnée, du type de sols et des propriétés physico-chimiques des molécules, l'estimation de la pression à l'échelle nationale n'est pas simple. En effet, le lien entre la quantité de produits appliqués sur le sol et son risque de transfert au-delà du sol n'est pas direct.

Il faut donc d'une part, identifier les secteurs sur lesquels des applications potentielles d'une molécule d'intérêt sont possibles et d'autre part, en croisant les propriétés du sol avec celles de la molécule, évaluer le risque de transfert au-delà du sol.

- Pour identifier ces zones potentiellement traitées par une molécule d'intérêt, il est proposé dans un premier temps d'identifier une molécule spécifique à une culture ou un nombre limité de cultures à partir des données du RGA ou préférentiellement du RPG et de la BNV-D.
- Pour les zones précédemment identifiées, il est proposé d'évaluer le risque de transfert au-delà du sol ou « pression effective ». Les propriétés du sous-sol (base nationale gérée par l'INRA) et de la molécule d'intérêt influencent ce risque de transfert. Pour appréhender ce risque de transfert, des outils avec des niveaux croissants de complexité pourront être déployés. Ainsi, un indicateur simple du type GUS (se basant sur l'adsorption et la dégradation de la molécule) pourra être utilisé dans un 1^{er} temps en sachant que c'est un indicateur qui ne prend pas en compte les informations quantitatives d'usage, qui est peu adapté pour des molécules non neutres. Pour certaines molécules, dans la littérature, des équations types existent pour décrire l'adsorption, en considérant différents paramètres du sol. Elles pourraient être utilisées. Enfin, des méthodes plus « quantitatives » peuvent être utilisées. Elles sont basées sur les approches de modélisation, comme celles qui sont mises en œuvre lors de la demande d'autorisation de mise sur le marché des produits.

L'objectif de cette démarche est tout d'abord d'identifier les risques potentiels de contamination. Si les données, les concepts et les conditions permettent d'aller plus loin dans la réflexion, l'objectif serait alors de se diriger vers une démarche quantitative pour établir le lien entre une pression et un impact.

8.2. LE CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

Pour appréhender le volet hydrogéologique quatre aspects sont à prendre en compte :

- La fonction de transfert de l'eau
- La fonction de transfert des molécules d'intérêt
- L'identification des voies de transfert
- L'intégration de la sensibilité du milieu

La fonction de transfert de l'eau dépend de la lithologie et du type d'aquifères qui pourront être identifiés à partir de la carte hydrogéologique au 1/1 000 000. Pour les secteurs sédimentaires – hors karst, on pourra estimer en première approche que la fonction de transfert résulte du croisement entre l'épaisseur de la zone non saturée et la pluie efficace. Cette donnée établie par MétéoFrance est disponible pour la période 1981-2010 (couplage Safran/Isba).

En complément, et notamment pour les secteurs non sédimentaires, une compilation des données de datation (détermination des âges apparents par outils géochimiques et isotopiques) pourra être réalisée.

La fonction de transfert des molécules d'intérêt reposera sur la prise en compte des propriétés physico-chimiques des molécules. Des outils comme l'AFT (Attenuation Factor Transfer) seront déclinés. Ils permettent de prendre un compte un effet retard du transfert des molécules par rapport à l'eau.

L'identification des voies de transfert consisterait à distinguer les transferts rapides des transferts lents. La carte hydrogéologique au 1/1 000 000 pourra également utilisée pour identifier les grands types d'aquifères, typiquement les karsts. Pour compléter ce volet, la compilation des données ADES (développement d'outils statistiques) pour des molécules de référence couplée aux types hydrogéologiques permettra de définir une typologie des grands types de comportement

Malgré une pression « effective » importante, certains aquifères peuvent être peu sensibles à la contamination du fait d'une dilution importante liée à la productivité de l'aquifère. L'analyse des chroniques phytosanitaires devrait permettre d'identifier les secteurs dans lesquelles la contamination est de courte durée, notamment pour plusieurs molécules. Ce comportement est le signe d'un renouvellement important de la nappe (si on admet une absence de dégradation dans la zone saturée).

8.3. VALIDATION DE LA METHODE

La validation de la méthode reposera sur la nécessaire sélection de molécules de référence, sur la comparaison des cartographies produites et sur les données disponibles sur la qualité des eaux souterraines.

Les temps de réaction et/ou de réponse des eaux souterraines à une pression anthropique peuvent être très longs. Il apparaît nécessaire de rattacher les observations « actuelles » aux pressions historiques. La complexité de la tâche repose sur la disponibilité des données. S'agissant d'eaux souterraines, la fonction de transfert peut être longue. L'effet retard du transfert lié aux propriétés physico-chimiques des molécules peut être accru. Il convient donc d'identifier des molécules aujourd'hui recherchées, ayant un temps de transfert *a priori* plus court que la période de données disponibles (schématiquement 1996 pour ADES mais 2007 pour la BNV-D).

Les molécules à sélectionner devront être analysées de façon importante à l'échelle du territoire ou *a minima* dans les zones où elles sont potentiellement appliquées. Il faudra disposer d'un jeu de données suffisant temporellement, il faudra trouver la fréquence minimale de mesure permettant de décrire le risque de transfert.

Au sein d'un aquifère ou d'une masse d'eau, plusieurs points d'eau peuvent être suivis, il sera probablement nécessaire de sélectionner des points d'eau représentatifs. Il s'agira de déterminer si l'ensemble des points d'eau doivent être conservés pour l'évaluation ou si une sélection doit être réalisée. Un développement d'outils permettant la caractérisation du point d'eau par rapport aux autres points « régionaux » est nécessaire. Ce développement s'appuiera sur des méthodes statistiques testées en Angleterre et en Belgique. Malgré ces pistes, il apparaît d'ores et déjà que certains points ne seront pas abordés comme par exemple la problématique des pesticides ioniques rarement liés à la matière organique seule et qui impliquent d'autres composants du sol comme la proportion et le type d'argiles (exemple des pesticides organiques cationiques), la présence d'oxydes ou hydroxydes métalliques (comme 2,4-D).

9. Bibliographie

- Akbar, T.A., Akbar, R.A., 2013. Pesticide health risk mapping and sensitivity analysis of parameters in groundwater vulnerability assessment. *CLEAN – Soil, Air, Water* 41, 1073–1079. doi:10.1002/clen.201200232
- Albuquerque, M.T.D., Sanz, G., Oliveira, S.F., Martínez-Alegría, R., Antunes, I.M.H.R., 2013. Spatio-temporal groundwater vulnerability assessment - A coupled remote sensing and GIS approach for historical land cover reconstruction. *Water Resources Management* 27, 4509–4526. doi:10.1007/s11269-013-0422-0
- Aller, L., Lehr, J.H., Petty, R., Bennett, T., Hackett, G., 1987. DRASTIC: a standardized system to evaluate groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. Report EPA/600/2-87/035. U.S. Environmental Protection Agency.
- Allier, D., Tormo, F., Brugeron, A., 2011. Evaluation préliminaire du risque d'inondations par remontée de nappes. BRGM/RP-59890-FR.
- Anane, M., Abidi, B., Lachaal, F., Limam, A., Jellali, S., 2013. GIS-based DRASTIC, Pesticide DRASTIC and the Susceptibility Index (SI): comparative study for evaluation of pollution potential in the Nabeul-Hammamet shallow aquifer, Tunisia. *Hydrogeology Journal* 21, 715–731. doi:10.1007/s10040-013-0952-9
- Andrade, A.I.A.S.S., Stigter, T.Y., 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management* 96, 1751–1765. doi:10.1016/j.agwat.2009.07.014
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123, 247–260. doi:10.1016/j.agee.2007.07.011
- Åkesson, M., Sparrenbom, C.J., Carlsson, C., Kreuger, J., 2013. Statistical screening for descriptive parameters for pesticide occurrence in a shallow groundwater catchment. *Journal of Hydrology* 477, 165–174. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.11.025
- Banton, O., Villeneuve, J.P., 1989. Evaluation of groundwater vulnerability to pesticides: A comparison between the pesticide drastic index and the PRZM leaching quantities. *Journal of Contaminant Hydrology* 4, 285–296. doi:10.1016/0169-7722(89)90013-2
- Banton, O., Larocque, M., Surateau, F., Villeneuve, J.P., 1993. Evaluation des pertes de composés azotés dans les eaux souterraines lors de l'épandage des fumiers et lisiers. Développement d'un outil d'évaluation. Logiciel AgriFlux. Manuel d'utilisateur. Rapport scientifique INRS - Eau No R-380.
- Baran, N., Lopez, B., 2012. Pollution diffuse des aquifères du bassin Seine-Normandie par les nitrates et les produits phytosanitaires : temps de transfert et tendances. Note de synthèse. Rapport BRGM/RP-61006-FR.

- Baran, N., Arnaud, L., 2013. Cartographie des risques de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en Martinique. Rapport final. Rapport BRGM/RP-61976-FR.
- Bergkvist, P., 2004. Pesticide Risk Indicators at National Level and Farm Level. A Swedish approach Report No. PM 6/04. Swedish Chemicals Inspectorate, Sundbyberg, Sweden.
- Billo Bah, B., Vanclooster, M., Oger, R., Bock, L., Colinet, G., 2011. Valorisation de la carte numérique des sols de Wallonie et d'une base de données disponible en analyse de sols, dans le cadre de l'évolution du risque de pollution des eaux souterraines par les pesticides. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 15, 709–726.
- Bockstaller, C., Wohlfahrt, J., Hubert, A., Hennebert, P., Zahm, F., Vernier, F., Mazzela, N., Keichinger, O., Girardin, P., 2008. Les indicateurs de risque de transfert de produits phytosanitaires et leur validation : exemple de l'indicateur I-Phy. *Ingénieries n°spécial*, 103–114.
- Boesten, J.J.T., 2000. Modeller subjectivity in estimating pesticide parameters for leaching models using the same laboratory data set. *Agricultural Water Management* 44, 389–409. doi:10.1016/S0378-3774(99)00102-X
- Bouzaher, A., Lakshminarayan, P.G., Cabe, R., Carriquiry, A., Gassman, P.W., Shogren, J.F., 1993. Metamodels and nonpoint pollution policy in agriculture. *Water Resources Research* 29, 1579–1587. doi:10.1029/93WR00286
- Burkart, M.R., Kolpin, D.W., James, D.E., 1999. Assessing groundwater vulnerability to agricultural contamination in the Midwest US. *Water Science and Technology* 39, 103–112. doi:10.1016/S0273-1223(99)00042-6
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales, Editions France Agricole.
- Capri, E., Civita, M., Corniello, A., Cusimano, G., De Maio, M., Ducci, D., Fait, G., Fiorrucci, A., Hauser, S., Pisciotta, A., Pranzini, G., Trevisan, M., Delgado Huertas, A., Ferrari, F., Frullini, R., Nisi, B., Offi, M., Vaselli, O., Vassallo, M., 2009. Assessment of nitrate contamination risk: The Italian experience. *Journal of Geochemical Exploration* 102, 71–86. doi:10.1016/j.gexplo.2009.02.006
- Carsel, R.F., Mulkey, L.A., Lorber, M.N., Baskin, L., 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling* 30, 49–69. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0304-3800(85)90036-5
- Close, M.E., 1993. Assessment of pesticide contamination of groundwater in New Zealand. 1 Ranking of regions for potential contamination. *New Zealand Journal of Marine Freshwater Research* 27, 257–266. doi:10.1080/00288330.1993.9516565
- Corwin, D.L., Wagenet, R.J., 1996. Applications of GIS to the Modeling of NonPoint Source pollutants in the Vadose Zone: A conference overview. *Journal of Environmental Quality* 25, 403–411. doi:10.2134/jeq1996.00472425002500030004x
- Corwin, D.L., Vaughan, P.J., Loague, K., 1997. Modeling nonpoint source pollutants in the vadose zone with GIS. *Environment Science & Technology* 31, 2157–2175. doi:10.1021/es960796v

- Dean, J. D., Huyakorn, P.S., Donigian A. S. Jr., Voos K. A., Schanz R. W., Carsel, R.F. 1989. Risk of unsaturated/saturated transport and transformation of chemical concentrations (RUSTIC), vol. II, User's guide, Rep. U.S. EPA/600/3-89/O48b, Environ. Prot. Agency, Washington, D.C.
- Doerfliger, N., 1996. Advances in Karst Groundwater Protection Strategy Using Artificial Tracer Tests Analysis and Multiattribute Vulnerability Mapping (EPIK Method). PhD thesis. Faculty of Sciences, Neuchâtel University.
- Doerfliger, N., Jeannin, P.Y., Zwahlen, F., 1999. Water vulnerability assessment in karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and GIS tools (EPIK method). *Environmental Geology* 39, 165–176. doi:10.1007/s002540050446
- Dixon, B., 2005. Groundwater vulnerability mapping: A GIS and fuzzy rule based integrated tool. *Applied Geography* 25, 327–347. doi:10.1016/j.apgeog.2005.07.002
- Dubus, I.G., Brown, C.D., Beulke, S., 2003. Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Science of the Total Environment* 317, 53–72. doi:10.1016/S0048-9697(03)00362-0
- Dubus, I. G., Surdyk, N. 2006. State-of-the-art review on pesticide fate models and environmental indicators. FOOTPRINT. EU project, Deliverable DL 4. 39p
- Eason, A., Tim, U.S., Wang, X., 2004. Integrated modeling environment for statewide assessment of groundwater vulnerability from pesticide use in agriculture. *Pest Management Science* 60, 739–745. doi:10.1002/ps.784
- FAO, 2000. Assessing soil contamination: a reference manual, Editorial Group FAO Information Division. ed, FAO Pesticide Disposal. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- FOCUS, 2000. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup. Document Reference Sanco/321/2000 rev 2.
- FOCUS, 2009. Assessing potential for movement of active substances and their metabolites to ground water in the EU. Report of the FOCUS Ground Water Work Group. Document Reference Sanco/13144/2010 version 1.
- FOOTWAYS, 2012. Développement d'un modèle national pour l'évaluation des risques de contaminations diffuses des milieux aquatiques par les produits phytosanitaires dans le cadre de la mise en oeuvre de la Directive Cadre sur l'Eau et de mesures de gestion nationale de certaines molécules - MERCAT'EAU. Phase 2 (version A'), version 1.2. Onema et Ministère de l'Agriculture et de l'Agroalimentaire. EcoPhyto 2018. 84p.
- Francaviglia, R., Capri, E., Klein, M., Hosang, J., Aden, K., Trevisan, M., Errera, G., 2000. Comparing and evaluating pesticide leaching models: results for the Tor Mancina data set (Italy). *Agricultural Water Management* 44, 135–151.
- Gauroy, C., Carluet, N., 2011. Interpretation of data on pesticides residues in surface water in France, by grouping data within homogeneous spatial units. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems* 400, 04. doi:10.1051/kmae/2010037
- Gigleux, S., 2009. Modélisation du transfert des pesticides du sol jusqu'à l'aquifère : étude par approches de complexité croissante - site de Montreuil-sur-Epte (PhD thesis). Université d'Avignon.

- Gogu, R.C., Dassargues, A., 2000a. Current trends and future challenges in groundwater vulnerability assessment using overlay and index methods. *Environmental Geology* 39, 549–559. doi:10.1007/s002540050466
- Gogu, R.C., Dassargues, A., 2000b. Sensitivity analysis for the EPIK method of vulnerability assessment in a small karstic aquifer, southern Belgium. *Hydrogeology Journal* 8, 337–345. doi:10.1007/s100400050019
- Goldscheider, N., Klute, M., Sturm, S., Hötzl, H. 2000. The PI method: a GIS-based approach to mapping groundwater vulnerability with special consideration of karst aquifers. *Z Angew Geol* 463:157–166
- Goldscheider, N., 2005. Karst groundwater vulnerability mapping: application of a new method in the Swabian Alb, Germany. *Hydrogeology Journal* 13, 555–564.
- Gustafson, D.I., 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 339–357. doi:10.1002/etc.5620080411
- Halfon, E., Galassi, S., Brüggemann, R., Provini, A., 1996. Selection of priority properties to assess environmental hazard of pesticides. *Chemosphere* 33, 1543–1562. doi:10.1016/0045-6535(96)00274-3
- Harbaugh, A.W., McDonald, M.G., 1996. User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey Modular Finite-difference Ground-water Flow Model. Open-File Report 96-485. US Geological Survey, Reston, Virginia.
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.C., 2000. Modflow-2000, the U.S. Geological Survey Modular Ground-water Model - User guide to modularization concepts and the ground-water flow process. Report Open-File Report 00-92. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- Hiscock, K. M., Lovett, A. A., Brainard, J. S., Parfitt, J.P. 1995. Groundwater vulnerability assessment; two case studies using GIS methodology. *The Quarterly Journal of Engineering Geology* 28 (Part 2), 179–194.
- Jarvis, N., Larsson, M., 1998. The MACRO model (version 4.3). Technical description. Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), Department of Soil Sciences, Uppsala, Sweden. 41p.
- Jarvis, N.J., Brown, C.D., Granitza, E., 2000. Sources of error in model predictions of pesticide leaching: a case study using the MACRO model. *Agricultural Water Management* 44, 247–262. doi:10.1016/S0378-3774(99)00094-3
- Jiménez-Madrid, A., Carrasco, F., Martínez, C., Gogu, R.C., 2013. DRISTPI, a new groundwater vulnerability mapping method for use in karstic and non-karstic aquifers. *Quaternary Journal Engineering Geology & Hydrogeology* 45, 245–255. doi:10.1144/qjegh2012-038
- Kajewski, I., 2005. Assessment of groundwater vulnerability to pollution by pesticides in catchment scale, in: *Integrated Land and Water Resources Management: Towards Sustainable Rural Development*. Presented at the ICID 21st European Regional Conference in Irrigation and Drainage, Frankfurt (Oder), Germany and Slubice, Poland.
- Khan, M.A., Liang, T., 1989. Mapping pesticide contamination potential. *Environmental Management* 13, 233–242. doi:10.1007/BF01868370

- Klein, M., 1995. PELMO : Pesticide Leaching Model, User manual version 2.01. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, D57392
- Klein, M., Müller, M., Dust, M., Görlitz, G., Gottesbüren, B., Hassink, J., Kloskowski, R., Kubiak, R., Ressler, H., Schäfer, H., Stein, B., Vereecken, H., 1997. Validation of the pesticide leaching model PELMO using lysimeter studies performed for registration. *Chemosphere* 35, 2563–2587. doi:10.1016/S0045-6535(97)00325-1
- Kleveno, J.J., Loague, K., Green, R.E., 1992. Evaluation of a pesticide mobility index: impact of recharge variation and soil profile heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 11, 83–99. doi:10.1016/0169-7722(92)90035-D
- Kookana, R.S., Correll, R.L., Miller, R.B., 2005. Pesticide impact rating system - A pesticide risk indicator for water quality. *Water, Air & Soil Pollution: Focus* 5, 45–65. doi:10.1007/s11267-005-7397-7
- Labite, H., Butler, F., Cummins, E., 2011. A review and evaluation of plant protection product ranking tools used in agriculture. *Human and Ecological Risk Assessment* 17, 300–327. doi:10.1080/10807039.2011.552392
- Labite, H., Cummins, E., 2012. A quantitative approach for ranking human health risks from pesticides in Irish groundwater. *Human and Ecological Risk Assessment* 18, 1156–1185. doi:10.1080/10807039.2012.722797
- Labite, H., Holden, N.M., Richards, K.G., Kramers, G., Premrov, A., Coxon, C.E., Cummins, E., 2013. Comparison of pesticide leaching potential to groundwater under EU FOCUS and site specific conditions. *Science of the Total Environment* 463-464, 432–441. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.050
- Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T., Tiktak, A., van den Berg, F., 2001. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1. Alterra report 013, RIVM report 711401 009. Bilthoven, National Institute of Public Health and the Environment, Wageningen, Alterra, Green World Research.
- Leterme, B., Vanclooster, M., van der Linden, A.M.A., Tiktak, A., Rounsevell, M.D.A., 2007. The consequences of interpolating or calculating first on the simulation of pesticide leaching at the regional scale. *Geoderma* 137, 414–425. doi:10.1016/j.geoderma.2006.09.004
- Lindahl, A.M.L., Bockstaller, C., 2012. An indicator of pesticide leaching risk to groundwater. *Ecological Indicators* 23, 95–108. doi:10.1016/j.ecolind.2012.03.014
- Lopez, B., Baran, N., Bourguin, B., Brugeron, A., Gourcy, L., 2012. Pollution diffuse des aquifères du bassin Seine-Normandie par les nitrates et les produits phytosanitaires : temps de transfert et tendances. Rapport BRGM/RP-60402-FR.
- Mair, A., El-Kadi, A.I., 2013. Logistic regression modeling to assess groundwater vulnerability to contamination in Hawaï, USA. *Journal of Contaminant Hydrology* 153, 1–23. doi:10.1016/j.jconhyd.2013.07.004
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2008. Evaluer les risques environnementaux des pesticides. Exemple du désherbage des cultures résistantes ou non au glyphosate. *Innovations Agronomiques* 3, 121–143.

- Mardhel, V., 2006. Carte de vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines de la région Aquitaine. Rapport BRGM/RP-55311-FR.
- Mardhel, V., Gravier, A., 2006. Carte de vulnérabilité simplifiée des eaux souterraines du bassin Loire Bretagne. Rapport BRGM/RP-54553-FR.
- Meals, D.W., Dressing, S.A., Davenport, T.E., 2010. Lag time in water quality response to best management practices: a review. *Journal of Environmental Quality* 39, 85–96. doi:10.2134/jeq2009.0108
- Meeks, Y.J., Dean, J.D., 1990. Evaluating ground-water vulnerability to pesticides. *Journal of Water Resources Planning and Management* 116, 693–707. doi:10.1061/(ASCE)0733-9496(1990)116:5(693)
- Merchant, J. W. 1994. GIS-based groundwater pollution hazard assessment: a critical review of the DRASTIC model. *Photogrammetric engineering and remote sensing*, 60(9), 1117–1128.
- Nakić, Z., Ružičić, S., Posavec, K., Mileusnic, M., Parlov, J., Bačani, A., Durn, G., 2013. Conceptual model for groundwater status and risk assessment - case study of the Zagreb aquifer system. *Geologia Croatica* 66, 55–76. doi:10.4154/GC.2013.05
- Napolitano, P., Fabbri, A.G., 1996. Single-parameter sensitivity analysis for aquifer vulnerability assessment using DRASTIC and SINTACS, in: *HydroGIS 96: Application of Geographic Information Systems in Hydrology and Water Resources Management*. Presented at the Proceedings of the Vienna Conference, IAHS Publications, Vienna, Austria, pp. 559–566.
- Nguyet, V.T.M., Goldscheider, N., 2006. A simplified methodology for mapping groundwater vulnerability and contamination risk, and its first application in a tropical karst area, Vietnam. *Hydrogeology Journal* 14, 1666–1674.
- Nobre, R.C.M., Rotunno Filho, O.C., Mansur, W.J., Nobre, M.M.M., Cosenza, C.A.N., 2007. Groundwater vulnerability and risk mapping using GIS, modeling and a fuzzy logic tool. *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 277–292. doi: 10.1016/j.jconhyd.2007.07.008
- NRCS, 2004. National Engineering Handbook Hydrology. NEF Part 630. Chapitre 9. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 20p.
- Pavlis, M., Cummins, E., McDonnell, K., 2010. Groundwater vulnerability assessment of plant protection products: a review. *Human and Ecological Risk Assessment* 16, 621–650. doi:10.1080/10807031003788881
- Pavlis, M., Cummins, E., 2014a. Assessing the vulnerability of groundwater to pollution in Ireland based on the COST-620 Pan-European approach. *Journal of Environmental Management* 133, 162–173. doi:10.1016/j.jenvman.2013.11.044
- Pavlis, M., Cummins, E., 2014b. Using total organic carbon for the assessment of groundwater vulnerability in karst regions at regional scales. *Environmental Earth Sciences* 72, 1993–2007. doi:10.1007/s12665-014-3415-2
- Petach, M.C., Wagenet, R.J., DeGloria, S.D., 1991. Regional water flow and pesticide leaching using simulations with spatially distributed data. *Geoderma* 48, 245–269. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(91)90047-W

- Petelet-Giraud, E., Doerfliger, N., Crochet, P., 2000. RISKE : méthode d'évaluation multicritère de la cartographie de la vulnérabilité des aquifères karstiques. Application aux systèmes des Fontanilles et Cent-Fonts (Hérault, Sud de la France). *Hydrogéologie* 4, 71–88.
- Pickus, J., Hewitt, M., Maidment, D., Song, D., Burkart, M., 1993. A GIS framework to assess the impacts of agricultural management systems on the environment, in: *Proceedings of the 13th Annual ESRI User Conference*. Presented at the Environmental systems Res. Inst., Palm Springs, CA, pp. 139–148.
- Pimentel, D., 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 8, 17–29. doi:10.1007/BF02286399
- Posen, P., Lovett, A., Hiscock, K., Evers, S., Ward, R., Reid, B., 2006. Incorporating variations in pesticide catabolic activity into a GIS-based groundwater risk assessment. *Science of the Total Environment* 367, 641–652. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.02.024
- Ravbar, N., Goldscheider, N., 2009. Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Solvène karst catchment. *Hydrogeology Journal* 17, 725–733. doi:10.1007/s10040-008-0368-0
- Rao, P.S.C., Hornsby, A.G., Jessup, R.E., 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings* 44, 1–8.
- Rat, A., Ledoux, E., Viennot, P., 2006. Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle). Report 2005 of Piren Seine recherche program.
- Reus, J., Leendertse, P., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson, C., Pussemier, L., Trevisan, M., van der Werf, H., Alfarroba, F., Blümel, S., Isart, J., McGrath, D., Seppälä, T., 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 90, 177–187. doi:10.1016/S0167-8809(01)00197-9
- Ribeiro, L., 2000. SI : a new index of aquifer susceptibility to agricultural pollution. Internal report. Lisbon, Portugal : ER-SHA/CVRM.
- Rupert, M.G., 2001. Calibration of the DRASTIC Ground Water Vulnerability Mapping Method. *Ground Water* 39, 625–630. doi:10.1111/j.1745-6584.2001.tb02350.x
- Russom, C.L., Breton, R.L., Walker, J.D., Bradbury, S.P., 2003. An overview of the use of quantitative structure-activity relationships for ranking and prioritizing large chemical inventories for environmental risk assessments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1810–1821. doi:10.1897/01-194
- Samuel, O., Dion, S., St-Laurent, L., April, M.-H., 2012. Indicateur de risque des pesticides au Québec - IRPeQ - Santé et environnement (2ème édition). Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation - Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs - Institut national de santé publique du Québec, Québec, Canada.
- Schnebelen, N., Platel, J.P., Le Nindre, Y.M., Baudry, D., 2002. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 5. Opération sectorielle - Protection de la nappe de l'Oligocène en région bordelaise. Rapport BRGM/RP-51178-FR.

- Schlosser, S.A., McRay, J.E., Murray, K.E., Austin, B., 2002. A subregional-Scale Method to Assess Aquifer Vulnerability to Pesticides. *Ground Water* 40, 361–367. doi:10.1111/j.1745-6584.2002.tb02514.x
- Secunda, S., Collin, N.I.L., Melloui, A.L., 1998. Groundwater vulnerability assessment using a composite model combining DRASTIC with extensive agricultural land use in Israel's Sharon region. *Journal of Environmental Management* 54, 39–57. doi: 10.1006/jema.1998.0221
- Seguin, J.J. (en cours). Méthodes d'évaluation de la recharge des nappes. Complément d'étude pour la caractérisation des pressions et impacts sur les eaux souterraines. Rapport d'avancement. Rapport BRGM.
- Shukla, S., Mostaghimi, S., Shanholtz, V.O., Collins, M.C., 1998. A GIS-based modeling approach for evaluating groundwater vulnerability to pesticides. *Journal of the American Water Resources Association* 34, 1275–1293. doi:10.1111/j.1752-1688.1998.tb05431.x
- Siimes, K., Kämäri, J., 2003. A review of available pesticide leaching models: Selection of models for simulation of herbicide fate in Finnish sugar beet cultivation. *Boreal Environment Research* 8, 31–51.
- Šimůnek, J., Šejna, M., Saito, H., Sakai, M., Van Genuchten, M.T., 2009. The HYDRUS-D1 Software Package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 4.08.
- Soutter, M., Musy, A., 1998. Coupling 1D Monte-Carlo simulations and geostatistics to assess groundwater vulnerability to pesticide contamination on a regional scale. *Journal of Contaminant Hydrology* 32, 25–39. doi: 10.1016/S0169-7722(97)00075-2
- Stenemo, F., Lindahl, A.M.L., Gärdenäs, A., Jarvis, N., 2007. Meta-modeling of the pesticide fate model MACRO for groundwater exposure assessments using artificial neural networks. *Journal of Contaminant Hydrology* 93, 270–283. doi:10.1016/j.jconhyd.2007.03.003
- Stigter, T.Y., Ribeiro, L., Carvalho Dill, A.M.M., 2006. Application of a groundwater quality index as an assessment and communication tool in agro-environmental policies - Two Portuguese case studies. *Journal of Hydrology* 327, 578–591. doi:10.1016/j.jhydrol.2005.12.001
- Surdyk, N., Vernoux, J.F., 2012. Approche simplifiée de la vulnérabilité spécifique des eaux souterraines vis-à-vis des produits phytosanitaires. Rapport final. Rapport BRGM/RP-59656-FR.
- Thapinta, A., Hudak, P.F., 2003. Use of geographic information systems for assessing groundwater pollution potential by pesticides in Central Thailand. *Environment International* 29, 87–93. doi:10.1016/S0160-4120(02)00149-6
- Tiktak, A., F. van den Berg, J.J.T.I. Boesten, M. Leistra, A.M.A. van der Linden and D. van Kraalingen. 2000. Pesticide Emission Assessment at Regional and Local Scales: User Manual of FOCUS Pearl version 1.1.1. RIVM Report 711401008, Alterra Report 28, RIVM, Bilthoven, 142p.
- Tiktak, A., de Nie, D., van der Linden, T., Kruijne, R., 2002. Modelling the leaching and drainage of pesticides in the Netherlands: The GeoPEARL model. *Agronomie* 22, 373–397. doi:dx.doi.org/10.1051/agro:2002022

- Tiktak, A., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T., 2003. The GeoPEARL model. Model description, applications and manual. RIVM report 716601007/2003.
- Tiktak, A., de Nie, D.S., Piñeros Garcet, J.D., Jones, A., Vanclooster, M., 2004. Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach. *Journal of Hydrology* 289, 222–238. doi:10.1016/j.jhydrol.2003.11.030
- Tiktak, A., Boesten, J.J.T., van der Linden, A.M.A., Vanclooster, M., 2006. Mapping Ground Water Vulnerability to Pesticide Leaching with a Process-Based Metamodel of EuroPEARL. *Journal of Environmental Quality* 35, 1213–1226. doi:10.2134/jeq2005.0377
- Tim, U.S., Jain, D., Liao, H.H., 1996. Interactive modeling of ground-water vulnerability within a geographic information system environment. *Ground Water* 34, 618–627. doi:10.1111/j.1745-6584.1996.tb02049.x
- Tortrat, F., 2005. Modélisation orientée décision des processus de transfert par ruissellement et subsurface des herbicides dans les bassins versants agricoles (PhD thesis). Agrocampus - Ecole nationale supérieure d'agronomie, Rennes, France.
- Trevisan, M., Di Guardo, A., Balderacchi, M., 2009. An environmental indicator to drive sustainable pest management practices. *Environmental Modelling & Software* 24, 994–1002.
- Van Beynen, P.E., Niedzielski, M.A., Bialkowska-Jelinska, E., Alsharif, K., Matusick, J., 2012. Comparative study of specific groundwater vulnerability of a karst aquifer in central Florida. *Applied Geography* 32, 868–877. doi:10.1016/j.apgeog.2011.09.005
- Vanclooster, M., Boesten, J.J.T., Trevisan, M., Brown, C.D., Capri, E., Eklo, O.M., Gottesbüren, B., Gouy, V., van der Linden, A.M.A., 2000. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. *Agricultural Water Management* 44, 1–19. doi:10.1016/S0378-3774(99)00081-5
- Vanclooster, M., Leterme, B., Pinte, D., Mattern, S., 2012. Valorisation de la carte pédologique de Belgique dans la cartographie de la vulnérabilité à la pollution des nappes d'eau souterraine. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 16, 316–324.
- Villeneuve, J.P., Banton, O., Lafrance, P., 1990. A probabilistic approach for the groundwater vulnerability to contamination by pesticides: The vulpest model. *Ecological Modelling* 51, 47–58. doi:10.1016/0304-3800(90)90057-N
- Voltz, M., Alix, A., Barriuso, E., Bedos, C., Bonicelli, B., Caquet, T., Dubus, I., Gascuel, C., Gril, J.J., 2005. Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux - Expertise scientifique collective INRA et CEMAGREF, in: *Pesticides, Agriculture et Environnement*. Chapitre 3. p. 219.
- Wang, J., He, J., Chen, H., 2012. Assessment of groundwater contamination risk using hazard quantification, a modified DRASTIC model and groundwater value, Beijing Plain, China. *Science of the Total Environment* 432, 216–226. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.005
- Wasson, J.G., Chandesaris, A., Pella, H., Souchon, Y., 2001. Définition des hydro-écorégions françaises. Méthodologie de détermination des conditions de référence au sens de la Directive cadre pour la gestion des eaux. Rapport phase 1. Cemagref BEA/LHQ. Ministère de l'Écologie et du Développement durable, 69p.

- Wasson, J.G., Chandesris, A., Pella, H., Blanc, L., 2002. Les hydro-écorégions de France métropolitaine. Approche régionale de la typologie des eaux courantes et éléments pour la définition des peuplements de référence d'invertébrés. Rapport phase finale. Cemagref BEA/LHQ. Ministère de l'Écologie et du Développement durable, 190p.
- Wasson, J.G., Chandesris, A., Pella, H., Blanc, L., 2004. Les hydro-écorégions: une approche fonctionnelle de la typologie des rivières pour la Directive cadre européenne sur l'eau. *Ingénieries* 40, 3–10.
- Werner, D., Garratt, J.A., Pigott, G., 2013. Sorption of 2,4-D and other phenoxy herbicides to soil, organic matter, and minerals. *Journal of Soils and Sediments* 13, 129–139. doi:10.1007/s11368-012-0589-7
- WHO, 2009. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. World Health Organization. 81p.
- Worrall, F., Wooff, D.A., Seheult, A.H., Coolen, F.P.A., 2000. New approaches to assessing the risk of groundwater contamination by pesticides. *Journal of the Geological Society* 157, 877–884. doi:10.1144/jgs.157.4.877
- Worrall, F., 2002. Direct assessment of groundwater vulnerability from borehole observations. *Geological Society, London, Special Publications* 193, 245–254. doi:10.1144/GSL.SP.2002.193.01.18
- Worrall, F., Besien, T., Kolpin, D.W., 2002. Groundwater vulnerability: interactions of chemical and site properties. *The Science of The Total Environment* 299, 131–143. doi:10.1016/S0048-9697(02)00270-X
- Worrall, F., Kolpin, D.W., 2003. Direct assessment of groundwater vulnerability from single observations of multiple contaminants. *Water Resources Research* 39, 1345. doi:10.1029/2002WR001212
- Worrall, F., Kolpin, D.W., 2004. Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology* 293, 191–204. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.01.013
- Worrall, F., Besien, T., 2005. The vulnerability of groundwater to pesticide contamination estimated directly from observations of presence or absence in wells. *Journal of Hydrology* 303, 92–107. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.08.019
- Yang, Y.S., Wang, L., 2010. A review of modelling tools for implementation of the EU Water Framework Directive in handling diffuse water pollution. *Water Resources Management* 24, 1819–1843. doi:10.1007/s11269-009-9526-y
- Yu, C., Yao, Y., Hayes, G., Zhang, B., Zheng, C., 2010. Quantitative assessment of groundwater vulnerability using index system and transport simulation, Huangshuihe catchment, China. *Science of the Total Environment* 408, 6108–6116. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.002
- Zhang, R., Hamerlinck, J.D., Gloss, S.P., Munn, L., 1996. Determination of nonpoint-source pollution using GIS and numerical models. *Journal of Environmental Quality* 25, 411–418.
- Zwahlen, F., 2004. Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers Final report (COST Action 620). EU Publications Office (OPOCE), 297p.



Centre scientifique et technique
Direction Eau, Environnement et Ecotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr