

document public

Evaluation des risques de contamination des nappes par les produits phytosanitaires bilan des outils existants



Étude réalisée dans le cadre des actions de service public du BRGM



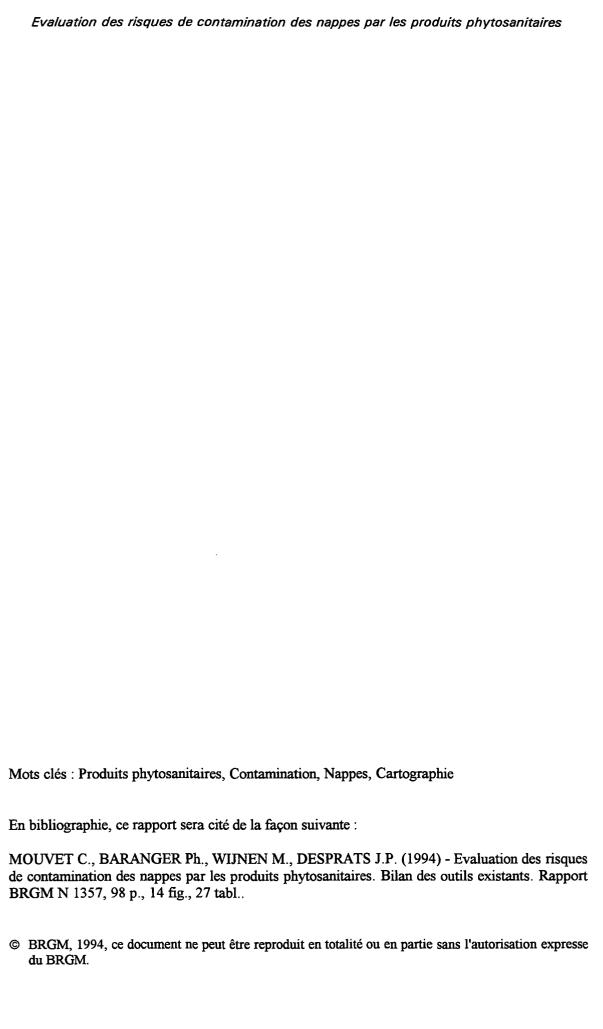
décembre 1994 R 38255

BRGM

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

Département Utilisation et Protection de l'Espace géologique Groupe Dynamique des Hydrosystèmes

B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.34.34



RÉSUMÉ

Dans le cadre de la convention 12/92 entre le Ministère de l'Environnement et le BRGM, ce dernier a été chargé de définir les principes et la faisabilité d'une cartographie de vulnérabilité des nappes aux produits phytosanitaires. Ce rapport présente les résultats de la première phase, sous forme d'une synthèse bibliographique qui comprend les parties suivantes :

- rappel des principaux mécanismes physiques, chimiques et biologiques, ainsi que les propriétés des molécules et les caractéristiques des sols, gouvernant le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines,
- revue des outils d'estimation du risque de contamination par les produits phytosanitaires, depuis les indices mathématiques les plus simples (GUS...) jusqu'aux modèles mécanistiques sophistiquées (PRZM, LEACHP....)
- bilan des données disponibles au niveau national.

Cette synthèse permet de proposer une démarche à appliquer dans le futur pour la cartographie des risques de contamination de nappes par les produits phytosanitaires, en mettant l'accent sur les molécules prioritaires et les outils les plus appropriés pour l'estimation des transferts.



TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	9
2. PRINCIPAUX MÉCANISMES ET PARAMÈTRES GOUVERNANT	
LE TRANSFERT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES	13
2.1. Mécanismes	13
2.1.1 La dégradation	13
2.1.2. La volatilisation	
2.1.3. La sorption	
2.1.4. Le lessivage	
2.1.5. Le ruissellement	
2.2. Propriétés physico-chimiques des molécules	18
2.2.1. La solubilité dans l'eau (S)	18
2.2.2. Le coefficient de partage octanol-eau (K _{ow})	
2.2.3. Les constantes de dissociation (pK _a et pK _b)	
2.2.4. La pression de vapeur saturante	
2.2.5. La constante de Henry (H)	10
2.2.5. La constante de Heili y (H)	19
2.3. Caractéristiques des sols	19
2.3.1. La fraction de carbone organique (f _{oc})	19
2.3.2. Les teneurs en argiles, limons et sables	19
2.3.3. La texture et l'écoulement de l'eau	
3. LES OUTILS D'ESTIMATION ET DE REPRÉSENTATION CARTO- GRAPHIQUE DU RISQUE DE CONTAMINATION PAR LES PRODUITS	
PHYTOSANITAIRES	21
3.1. Les indices mathématiques simples	21
5.1. Les matter mathematiques simples	
3.1.1. Indices prenant en compte seulement les propriétés des molécules	21
3.1.2. Indices prenant en compte seulement les caractéristiques du milieu	
3.1.3. Indices prenant en compte à la fois les propriétés des molécules et	
les caractéristiques du milieu	
3.1.4. Comparaison entre indices	43
3.2. Les modèles de transfert des produits phytosanitaires	47
3.2.1. Principaux domaines d'application des modèles	47
3.2.2. Paramètres principaux inclus dans les modèles de transfert.	
3.2.3. Les modèles de gestion.	
3.2.4. Les modèles de recherche	
	

3.2.5. Bilan comparatif	55
3.2.6. Validation de terrain du modèle PRZM	
3.2.7. Combinaison de modèles permettant l'estimation de concentrations en produits	,,,,,,,,,,
phytosanitaires dans une nappe à partir de données sur les apports en surface	57
3.3. Comparaison entre indices et modèles de transfert	60
3.3.1. Comparaison entre l'indice AF et le modèle PRZM	60
3.3.2. Comparaison entre l'indice DRASTIC et le modèle PRZM	
3.3.2. Comparaison entre i nidice DRASTIC et le modele FRZIVI	00
3.4. La cartographie	70
3.4.1. Base de données	70
3.4.2. Cartographie des risques de contamination des aquifères	
3.4.3. Approche par S.I.G. avec intégration de différents outils	
4. LA SITUATION EN FRANCE	79
4.1. Les données sur les molécules	7 9
4.1.1. Les listes de molécules à rechercher établies au niveau national ou régional	79
4.1.2. Les problèmes analytiques	79
4.1.3. Les données disponibles sur le comportement des molécules	84
4.1.4. Une liste résultant du croisement de différents critères	86
4.2. Les données sur les sols	87
4.2.1. L'aspect cartographie sensu stricto	87
4.2.2. La structuration informatique des données	88
4.3. Les outils d'estimation des transferts et de représentation cartographique	89
4.3.1. Les outils d'estimation des transferts	89
4.3.2. Les outils cartographiques	
4.3.3. Le projet ISMAP	
5. CONCLUSIONS	91
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1 -	Démarche combinatoire aboutissant à une cartographie des risques	
	de contamination des aquifères par les produits phytosanitaires	10
Figure 2 -	Principaux mécanismes gouvernant le transfert des produits phytosanitaires	14
Figure 3 -	Abaque permettant la détermination de l'indice GUS à partir de la demi-vie	
	mesurée sur le terrain et du K _{OC}	24
Figure 4 -	Données et paramètres nécessaires au calcul du LPI	40
Figure 5 -	Abaque permettant d'estimer les combinaisons de K _{OC} et t _{1/2} dans le sol	
	susceptibles d'engendrer un risque de contamination des eaux souterraines	
	pour un système naturel très exposé (ligne discontinue) ou un système bien	
	protégé (ligne continue; sol à forte teneur en Corg, activité biologique	
	importante sur 1 mètre d'épaisseur, faible vitesse d'infiltration)	43
Figure 6 -	Comparaison graphique des profils de concentration résiduelle en pesticide	
	calculés par la méthode AF et le modèle PRZM	62
Figure 7 -	Diagramme conceptuel relatif à la méthode AF	63
	Diagramme conceptuel relatif au modèle PRZM	64
Figure 9 -	Comparaison entre l'indice DRASTIC et les concentrations maximales	
	relatives de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM	67
Figure 10	-Comparaison entre l'indice DRASTIC et les masses cumulées relatives	
	de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM	68
Figure 11	-Comparaison entre l'indice DRASTIC et les masses cumulées	
	relatives de pesticide lessivées sous le profil pédologique et calculées	
	par le modèle PRZM	68
Figure 12	-Comparaison entre l'indice DRASTIC et les masses maximales relatives	
	de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM	69
Figure 13	-Détermination de la méthodologie adaptée pour l'étude de	
	la vulnérabilité des aquifères à partir des interrelations entre l'échelle	
	de l'étude, la densité de points de mesures, et les nombres de données	
	ou mesures par point	73
Figure 14 -	Approches méthodologiques possibles pour la définition de l'aptitude	
	des sols au ruissellement	75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Valeurs de demi-vie en plein champ $(t_{1/2})$ et K_{0c} reportées dans	
la littérature pour quelques produits phytosanitaires	17
Tableau 2 - Classification et propriétés physiques des 44 molécules de pesticide	
considérées (d'après le CDFA : California Department of Food	
and Agriculture)	23
Tableau 3 - Propriétés des composés sélectionnés	26
Tableau 4 - Classement relatif basé sur les potentialités de lessivage au travers du sol,	
pour les 27 molécules de pesticide considérées	27
Tableau 5 - Classement relatif basé sur l'aptitude à la volatilisation à partir du sol	
des 27 molécules de pesticide considérées	28
Tableau 6 - Poids des différents paramètres de la méthode DRASTIC	
Tableau 7 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la profondeur	
de l'eau souterraine	32
Tableau 8 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la recharge nette	
Tableau 9 - Classification DRASTIC des types d'aquifères	
Tableau 10 -Classification DRASTIC des types de sols	
Tableau 11 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs de pourcentage de pente	
pour la topographie	
Tableau 12 -Classification DRASTIC des types de zones non saturées	33
Tableau 13 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la perméabilité	
Tableau 14 - Echelles des facteurs d'atténuation (AF) et des facteurs de retard (RF)	
Tableau 15 - Principales propriétés des pesticides utilisés dans l'approche de Jury	
	42
et al., 1987	
Tableau 16 - Propriétés des 41 molécules de pesticide considérées	44
Tableau 17 - Classification, selon six schéma différents, des 41 molécules	45
de pesticide considérées (cas de sables fins)	43
Tableau 18 - Classification, selon six schéma différents, des 41 molécules	4.0
de pesticide considérées (cas de sables limoneux)	46
Tableau 19 - Types de distribution pour les paramètres utilisés dans la simulation	50
Monte-Carlo	58
Tableau 20 - Similitudes et différences entre la méthode AF et le modèle PRZM	61
Tableau 21 - Sources d'informations nécessaires pour l'évaluation et la cartographie	
de la vulnérabilité des eaux souterraines	72
Tableau 22 -Liste nationale des matières actives à rechercher prioritairement dans les e	•
établie par la sous-direction de la Protection des Végétaux en avril 1990	80
Tableau 23 - Matières actives à rechercher dans les eaux de la région Centre	
et non reprises dans la liste nationale de 1990	81
Tableau 24 - Résultats d'exercices de comparaisons interlaboratoire sur l'atrazine	
et la simazine	82
Tableau 25 - Produits détectés plus d'une fois dans les eaux souterraines d'au moins un	
pays suivants : Allemagne, Grande-Bretagne, Pays-Bas, USA, Italie et Su	ède83
Tableau 26 -Liste des 91 matières actives reprises dans la compilation de Dabène	
et Marié (1993a)	85
Tableau 27 - Listes nationales de substances actives phytosanitaires pour la surveillanc	е
de la qualité des eaux (Comité de Liaison "Eau-Produits Antiparisitaires",	
mais 1994)	86

1. Introduction

Beaucoup d'études, de rapports et d'articles scientifiques ont été consacrés au transfert des produits phytosanitaires dans l'environnement, particulièrement ces dernières années, où se sont conjuguées la directive européenne sur les eaux destinées à la consommation humaine d'une part, et la prise de conscience croissante par le grand public de l'importance du maintien de la qualité des ressources en eau.

La complexité du problème résulte plus de la diversité de ses facettes que de la complexité intrinsèque de chaque élément constitutif. Le grand nombre d'acteurs d'origine publique (Ministères de la Santé, de l'Environnement, de l'Agriculture et leurs représentants locaux, DDASS, DIREN, SRPV, Universités; organismes de recherche tels que : INRA, CEMAGREF, BRGM, CNRS) et privée (sociétés productrices de produits phytosanitaires, sociétés de distribution d'eau, coopératives agricoles ...) induit une grande diversité dans les approches.

Les principales actions en cours sont des réseaux de surveillance et des études de transfert à différentes échelles, au terrain (parcelles expérimentales, bassin versant) et en laboratoire (études en pots fermés et en colonnes de sols). Au fur et à mesure que s'améliorent ainsi les connaissances de la contamination des eaux souterraines, le souhait d'approche intégrée et notamment l'aspect cartographie s'est de plus en plus clairement manifesté.

La représentation par des cartes des degrés de vulnérabilité des nappes aux pollutions a été conçue en France dès 1968 (Margat, 1968). Cette carte était basée sur des paramètres hydrogéologiques stables ou variables : la profondeur moyenne du niveau de la nappe, la perméabilité des sols de couverture et la connection entre aquifères et eaux de surface. S'y ajoutait la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine, mais qui est plutôt un critère de propagation de la pollution qu'un critère de vulnérabilité.

La tendance actuelle à utiliser des cartes de vulnérabilité pour l'établissement de cartes de risques de pollution a introduit une confusion entre les notions de "vulnérabilité" d'une nappe à la pollution et "évaluation du risque de pollution" de la nappe concernée (Lallemand-Barrès, 1994). Il est donc utile de rappeler les concepts différenciant ces deux notions.

La vulnérabilité d'une nappe souterraine traduit la plus ou moins grande facilité d'accès d'une pollution supposée se produire au-dessus de la nappe. Les paramètres déterminant la vulnérabilité sont :

- la lithologie (nature, structure et épaisseur de la zone non saturée),
- les caractéristiques hydrauliques (perméabilité, profondeur de la nappe),
- les relations nappe-rivière (si nappe alluviale),
- la topographie (ruissellement lié à la pente),
- la pluie efficace (recharge de la nappe).

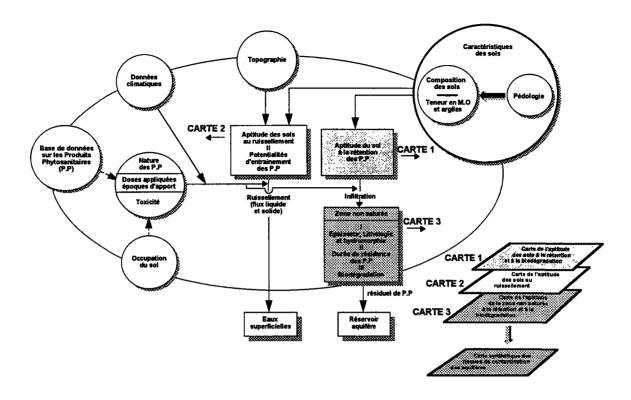


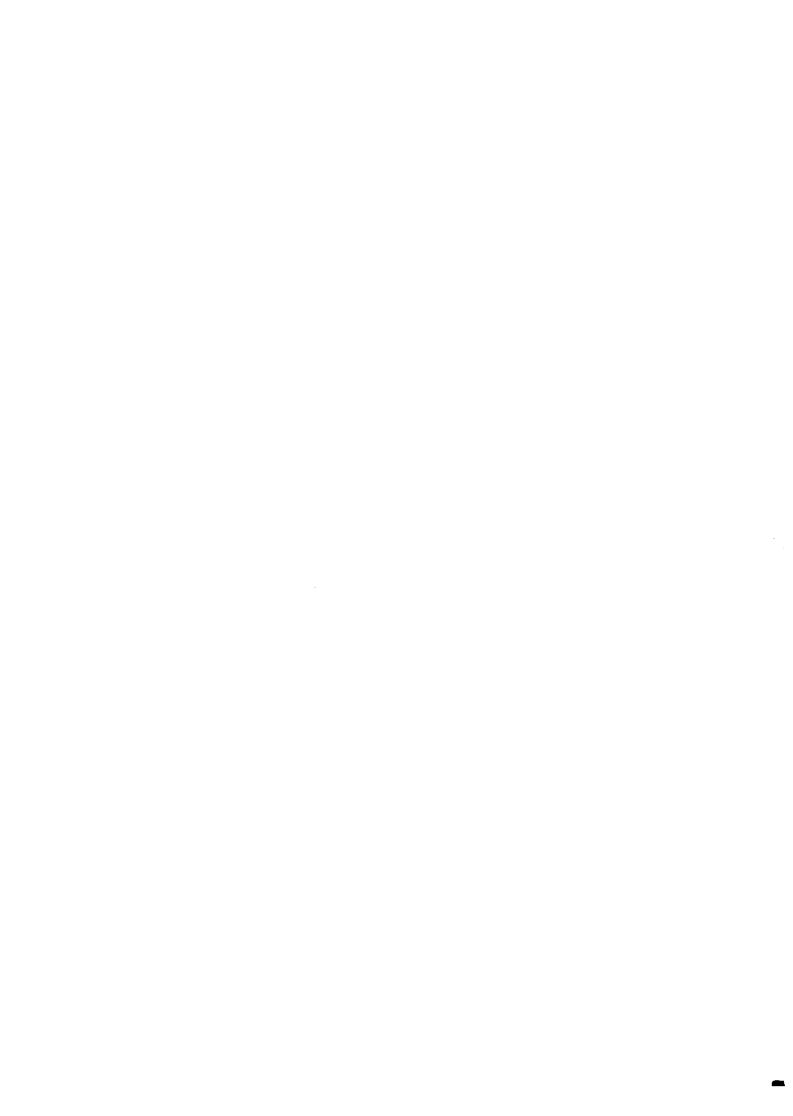
Fig. 1 - Démarche combinatoire aboutissant à une cartographie des risques de contamination des aquifères par les produits phytosanitaires.

La vulnérabilité d'une nappe, en toute rigueur sémantique, est un facteur qui ne varie pas, même si on s'intéresse à des sources de pollution très différentes. C'est le risque de pollution d'une nappe qui est variable, car son estimation prend en compte trois facteurs majeurs, pouvant varier pour une même nappe selon chaque cas d'étude : la source de pollution, le vecteur de la pollution et la cible. Dans le cas des produits phytosanitaires, les sources de pollution sont les usages agricoles et non-agricoles, le vecteur est l'eau au travers du sol et de la zone non saturée, et la cible peut être une nappe d'eau souterraine. Le risque variera selon la qualité de la nappe (risque faible si la qualité de l'eau de la nappe la rend intrinsèquement non exploitable), alors que la vulnérabilité sensu stricto de cette nappe est constante. Dans cet esprit de normalisation des critères de vulnérabilité, des méthodes de la littérature telles que DRASTIC (Aller et al., 1986) apparaissent comme un amalgame de notions relatives à la vulnérabilité et à l'évaluation des risques. Par ailleurs, toutes les méthodes existantes sont basées sur une pondération très subjective de chaque critère.

Pour la problématique "Contamination des eaux souterraines par les phytosanitaires", il faut donc envisager, plutôt qu'une cartographie de vulnérabilité, la superposition de paramètres de vulnérabilité avec des paramètres d'occupation des sols, des critères relatifs à la propagation du polluant et des caractéristiques intrinsèques du produit (figure 1). Un tel affinement de la démarche implique naturellement une certaine restriction de la surface pouvant être ainsi cartographiée.

La pluridisciplinarité requise pour traiter ces problèmes doit être réelle : agronome, pédologue, géologue, géologue, géologue, hydrodynamicien, chimiste analyste, microbiologiste, physicien, cartographe, modélisateur... On a vu dans le cas des nitrates que cette synergie pouvait être établie, moyennant la fixation d'objectifs réalistes à long terme. Plusieurs aspects particuliers des produits phytosanitaires empêchent malheureusement la transposition directe des acquis et des méthodologies développées pour la thématique "contamination des eaux par les nitrates". Il s'agit essentiellement de la diversité des matières actives phytosanitaires, des problèmes analytiques liés aux faibles niveaux à détecter et aux interférences potentielles, et enfin des phénomènes de sorption/dégradation.

Il est évidemment impossible de traiter complètement tous ces aspects dans ce rapport. Le choix a donc été fait de privilégier la présentation de l'état des connaissances sur certains aspects seulement. Les aspects analytiques d'abord : quelles molécules rechercher en relation avec les matières actives les plus utilisées ? Les aspects pédologiques ensuite : de quelles données dispose-t-on, à quelle échelle et sous quelle forme ? Enfin et surtout, quels sont les outils existants qui peuvent aider à l'estimation et à la représentation cartographique des risques de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines ? Ce dernier volet sera privilégié pour deux raisons principales : d'une part, c'est celui pour lequel la demande des pouvoirs publics est la plus forte, d'autre part, peu d'ouvrages lui ont été consacrés. Ceci n'empêchera évidemment pas de rappeler brièvement les notions de base sur les principaux mécanismes physiques, chimiques et biologiques gouvernant le transfert des produits phytosanitaires.



2. PRINCIPAUX MÉCANISMES ET PARAMÈTRES GOUVERNANT LE TRANSFERT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

2.1. MÉCANISMES

Les principaux mécanismes sont présentés sur la figure 2.

2.1.1. La dégradation

Qu'elle soit abiotique (hydrolyse, photolyse) ou biotique (dégradation microbienne), la dégradation est un mécanisme dont l'importance va varier selon la molécule, le type de sol et les conditions climatiques. La dégradation est rarement complète et entraîne plus souvent l'apparition de produits de dégradation dont les caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques peuvent être très différentes de la molécule mère.

La photolyse ne concerne évidemment que les molécules réparties à la surface du sol ou des végétaux et entraîne des hydroxylations ou des pertes de chaînes aliphatiques. Pour quantifier ce phénomène, les études de laboratoires sont couramment réalisées dans des conditions expérimentales qui optimisent ce mécanisme, de manière à permettre d'en identifier les différentes étapes (Hustert et al., 1991). En conditions naturelles, vu les difficultés à isoler la photolyse des autres paramètres influençant la disparition des molécules mères, très peu de données sont disponibles. La photolyse est en fait intégrée dans l'observation globale de la disparition de la molécule mère, résultante d'un ensemble de mécanismes, dont la photolyse.

Des réactions chimiques d'oxydo-réduction et surtout d'hydrolyse peuvent se produire dans la phase aqueuse des sols. La présence des particules du sol (argiles et matières organiques) peuvent jouer un rôle important de catalyseurs (Skipper et al., 1978; Stevenson, 1972). Pour des substances comme les triazines, une baisse de pH entraîne un accroissement de l'hydrolyse (Armstrong et al., 1967).

La dégradation biologique est liée à l'activité des microorganismes présents dans le sol. Elle peut être étudiée en laboratoire ou en plein champ. Dans le premier cas, les conditions expérimentales contrôlées permettent de réduire la variabilité des résultats et d'étudier spécifiquement certaines voies métaboliques. Par contre, les études de laboratoire sont en général conduites avec des sols sans végétation et sans alternance de cycles d'humectation/dessication, ce qui élimine certains mécanismes intervenant notamment au niveau de la rhizosphère. Lors des études en plein champ, le phénomène de dégradation est difficile à isoler puisque s'y superposent des mécanismes de dispersion de la molécule dans l'environnement, ruissellement, lessivage, volatilisation.

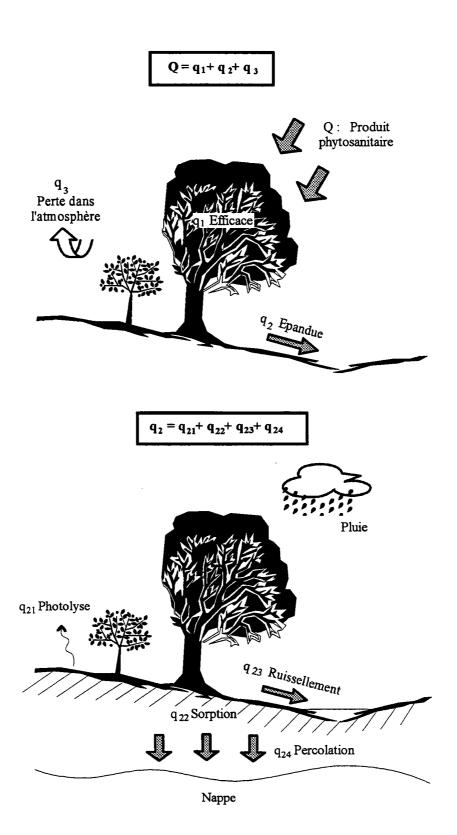


Fig. 2 - Principaux mécanismes gouvernant le transfert des produits phytosanitaires

Le paramètre le plus couramment utilisé dans les indices de mobilité ou les modèles de transfert des produits phytosanitaires est la demi-vie dans le sol, $t_{1/2}$. Exprimée en jours, cette valeur, si elle résulte d'observations en conditions naturelles, est la résultante de l'ensemble des processus de dégradation ou de dissipation. Il faut insister sur le fait que cette période nécessaire à la disparition de la moitié du produit appliqué ne concerne que la molécule mère. Vu que la minéralisation complète en CO_2 et H_2O est rarement quantifiée, la disparition de la molécule mère peut en fait correspondre à sa transformation en des métabolites, plus ou moins mobiles et toxiques que la molécule mère. De plus, la variabilité des conditions expérimentales pédo-climatiques entraîne pour une même molécule une très grande variabilité (souvent d'un facteur 10) des valeurs de $t_{1/2}$ fournies dans la littérature (Dabène et Marié, 1993 b).

2.1.2. La volatilisation

En théorie, ce phénomène peut être une source importante de disparition des produits phytosanitaires appliqués sur les sols. Des mesures effectuées en laboratoire à partir de solutions aqueuses montrent par exemple que 85 % de l'atrazine peut être volatilisée en 48 heures à 25° C (Walker, 1972). En réalité, les observations de terrain montrent que la volatilisation de l'atrazine n'est pas significative dans l'environnement (Howard, 1991). Il en est de même pour beaucoup d'autres matières actives, la fixation dans le sol et les barrières de diffusion réduisant les transferts vers le comportement atmosphérique.

2.1.3. La sorption

L'adsorption d'une molécule sur un solide peut résulter de trois types de forces d'adsorption, physique (liaisons Van der Waals, cas des molécules polarisées), électrostatique (molécules ionisées) ou chimique (liaisons hydrogène ou covalentes). Le terme de sorption, bien que réductionniste, est communément employé pour désigner le partage sol/eau des solutés, notamment les produits phytosanitaires.

Pour les composés organiques non ionisés, et dans une large gamme de concentrations concernant les situations environnementales réelles, le rapport à l'équilibre entre les concentrations du soluté adsorbé d'une part et du soluté en solution d'autre part, est une constante, le coefficient d'adsorption, notée K_d (ml/g). Cette linéarité de la relation soluté fixé/soluté dissous correspond à l'équation de Langmuir pour une quantité de soluté adsorbée largement inférieure à la capacité totale d'adsorption du sol, et à l'équation de Freundlich pour 1/n voisin de l'unité.

Dès 1967, il a été montré que la matière organique du sol (f_{oc} , %) avait une influence majeure sur la fixation des produits phytosanitaires (Lambert, 1967). Des travaux ultérieurs ont largement confirmé cette observation (e.g. Paya-Perez et al., 1992). Des relations linéaires entre les K_d et les f_{oc} ayant par ailleurs été démontrées pour différents sols et solutés (Novotny and Chesters, 1981), le K_d peut être normalisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol étudié. On obtient ainsi le coefficient K_{oc} :

$$K_{oc} = \frac{Kd}{f_{oc}}$$

K_{oc} = coefficient d'adsorption rapporté au carbone organique du sol

Kd = coefficient d'asorption du sol

f_{oc} = pourcentage de carbone organique du sol

Bien que le paramètre K_{oc} soit un bon estimateur de la mobilité potentielle, son utilisation à cette fin doit prendre en compte certaines restrictions :

- la teneur totale en carbone organique n'est qu'une estimation du rôle de la matière organique dont la constitution (degré d'humification par exemple), plus que la teneur totale, peut parfois contrôler l'adsorption,
- pour les substances ayant un caractère ionique (diquat, paraquat), la contribution de la fraction minérale du sol (argiles, oxydes de fer) peut être prédominante par rapport à celle de la fraction organique.

La relative non réversibilité de l'adsorption des produits phytosanitaires (phénomène d'hystérésis) est une caractéristique importante à prendre en compte dans les études de transfert. Une partie du produit adsorbée serait piégée dans les cavités intérieures des macromolécules organiques du sol, aboutissant à la formation de résidus liés (Lichtenstein *et al.*, 1977), résidus de pesticides qui restent fixés dans le sol malgré des extractions séquentielles avec des solvants polaires et apolaires. Toutes les familles chimiques de phytosanitaires sont concernées par ce phénomène, qui peut impliquer jusqu'à 90 % de la quantité de molécule mère appliquée (Gouy, 1993).

Cette fraction du xénobiotique concerne aussi bien la molécule mère que ses produits de dégradation et sa participation aux transferts reste l'objet de controverses. Certains auteurs considèrent en effet cette fraction comme non remobilisable (Leake, 1991), alors que d'autres (Khan et Ivarson, 1991) ont montré que différents paramètres pouvaient entraîner une remobilisation dans la solution du sol.

Vu l'influence sur la sorption de paramètres tels que la nature de la matière organique, la texture du sol et les caractéristiques physico-chimiques de l'eau du sol, les valeurs de K_{oc} disponibles pour une même substance peuvent varier significativement. Les valeurs de K_{oc} disponibles dans la littérature nécessitent donc un examen critique avant toute utilisation pour un site donné.

Le tableau 1 reprend des valeurs de t_{1/2} et de K_{OC} pour certaines des molécules les plus couramment détectées dans les eaux souterraines ou superficielles.

Matière active	t _{1/2} en plein champ (jours)	K _{oc} (ml/g)
Aminotriazole	4 à 28	18 à 202
Atrazine	18 à 119	38 à 174
Bentazone	< 7	34
Isoproturon	12 à 32	80 à 230
Lindane	100 à 1424	911 à 12400
Simazine	11 à 139	4 à 2200

Tabl. 1 - Valeurs de demi-vie en plein champ (t_{1/2}) et K_{oc} reportées dans la littérature pour quelques produits phytosanitaires (extrait de Dabène et Marié, 1993 b)

2.1.4. Le lessivage

Malgré les phénomènes susmentionnés, des traces de produits phytosanitaires sont détectées dans les eaux souterraines. L'existence même de cet entraînement en profondeur est une preuve directe de la nécessité de prendre en compte d'autres phénomènes que la dégradation, la volatilisation et la sorption qui contribuent tous à la disparition ou à l'immobilisation des xénobiotiques.

L'entraînement par lessivage sera évidemment d'autant plus faible que ces trois phénomènes seront importants et il dépend de trois grands types de paramètres, les propriétés physico-chimiques des molécules, les conditions pédoclimatiques (pluviosité, nature des sols ...) et les pratiques agricoles.

Le lessivage est étudié à la fois en laboratoire et en conditions naturelles. Des expériences avec des colonnes de sols reconstitués en laboratoire permettent une bonne maîtrise des conditions hydrodynamiques mais, réalisées presqu'exclusivement en conditions saturées, elles ne simulent qu'une condition pédoclimatique très simplifiée par rapport aux conditions naturelles. Les cycles d'humectation/dessication ne sont presque jamais reproduits, ce qui peut aussi bien maximiser (la volatilisation, rendue négligeable par le fait que ces travaux sont réalisés en milieu fermé et saturé en eau) que minimiser (les transports préférentiels, par les fentes de retrait ou le long des racines et autres voies préférentielles de l'écoulement de l'eau) le lessivage.

De nombreux travaux sont donc effectués en lysimètres sous conditions naturelles, ou par des suivis en plein champ où sont régulièrement prélevés, après l'application des produits phytosanitaires, des échantillons de sols ou d'eaux du sol à différentes profondeurs. La difficulté de mise en oeuvre de ces deux méthodologies est grande, et les données ne sont donc pas disponibles pour toutes les molécules dans une large palette de conditions pédoclimatiques. Ce type de test est requis pour l'homologation des produits phytosanitaires, mais les résultats de ces études restent souvent très difficilement accessibles.

2.1.5. Le ruissellement

Source principale de la contamination des eaux superficielles, le ruissellement dépend de nombreux critères, liés à la molécule (solubilité, sorption) et aux conditions pédoclimatiques (pente du terrain, texture du sol, répartition des pluies après les traitements...). La charge résultante qui aboutit dans les eaux superficielles inclut à la fois une phase dissoute et une phase particulaire résultant de l'érosion des sols transportés dans la lame d'eau.

La fraction de la quantité initialement appliquée qui peut être entraînée par le ruissellement est normalement très limitée, de l'ordre de 0,5 % (Wauchope, 1978). Toutefois, des évènements climatiques particuliers (forte intensité de pluie dans les 15 jours suivant l'application) peuvent engendrer des pertes de 2 %. Les produits les plus solubles sont ceux qui atteignent les plus fortes concentrations dans le ruissellement, ceux ayant une solubilité supérieure à 10 mg/L étant transportés essentiellement en solution, ceux ayant une solubilité inférieure à 2 mg/L étant transportés essentiellement sous forme particulaire.

2.2. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES MOLÉCULES

2.2.1. La solubilité dans l'eau (S)

Mesurée en général à 20 ou 25°C, la solubilité dans l'eau des phytosanitaires varie de quelques mg/L à plusieurs dizaines de g/L. Ce paramètre présente en fait un intérêt limité pour les études de transfert puisqu'il est mesuré dans un système binaire simple, eau-substance, situation peu représentative des systèmes naturels multiphasiques. Divers auteurs ont observé des corrélations entre S et divers coefficients de partage (e.g. avec la matière organique des sols) plus difficilement mesurables. Ces corrélations présentent toutefois une incertitude telle que leur usage n'est envisageable qu'en tout dernier recours. Même pour l'estimation des possibilités d'entraînement par ruissellement, la solubilité dans l'eau n'est pas un paramètre suffisant puisque le compartiment solide (sol ou particules entraînées par l'érosion) perturbe totalement les équilibres du système binaire eau-substance (Gouy, 1993). Par contre, ce paramètre donne des indications sur les gammes maximales théoriques des teneurs, suceptibles d'être potentiellement mises en évidence dans les eaux souterraines.

2.2.2. Le coefficient de partage octanol-eau (Kow)

Cette mesure du caractère lipophile d'une substance n'est, en toute rigueur, pas utilisable telle quelle pour en étudier la distribution dans les compartiments d'un sol. Son utilisation est à envisager, soit pour l'estimation du risque d'accumulation dans les organismes vivants (en acceptant l'hypothèse que le n-octanol soit un bon simulateur des membranes biologiques), soit par intégration dans des équations de corrélations visant à estimer le coefficient de partage avec la matière organique du sol. Les restrictions évoquées à ce sujet ci-dessus pour la solubilité s'appliquent également au K_{ow} .

2.2.3. Les constantes de dissociation (pKa et pKb)

Indicatrices de la tendance des molécules à s'ioniser, ces constantes permettent d'estimer les formes dominantes (anionique, neutre, cationique) à différents pH. Dans la gamme normale des pH des sols (5-8), des composés au p K_a <3 seront essentiellement sous forme anionique et très mobiles dans les sols, alors que des composés présentant des valeurs de p K_b <4 seront essentiellement sous forme cationique et très peu mobiles dans les sols (fixés par les argiles).

2.2.4. La pression de vapeur saturante

Ce paramètre est pris en compte dans certains modèles mathématiques. Défini comme la pression exercée par un solide ou un liquide en équilibre avec sa propre vapeur, elle est rarement disponible pour les produits phytosanitaires.

2.2.5. La constante de Henry (H)

Cette constante, égale au rapport, à l'équilibre, entre la fraction molaire du produit dans l'air et sa fraction molaire dans l'eau, traduit la tendance à se volatiliser. Il s'agit en fait d'un coefficient de partage eau-air et, à ce titre, est un bon indicateur des potentialités de volatilisation à partir du sol. Jury et al. (1984) ont proposé des classes de volatilité basées sur H, les molécules dont les valeurs sont supérieures ou égales à 2.5 10⁻³ étant considérées comme très volatiles.

2.3. CARACTÉRISTIQUES DES SOLS

2.3.1. La fraction de carbone organique (foc)

C'est le paramètre prépondérant pour le contrôle du transfert de molécules organiques au travers des sols. En effet, dans la gamme normale de pH des eaux des sols, la plupart des phytosanitaires sont sous forme neutre et leur fixation par le sol va essentiellement résulter de leur association à la matière organique.

Des méthodes de laboratoire permettent de mesurer les pourcentages de matière organique et, par une simple conversion (division par 1,72, d'exprimer le résultat en % de carbone organique (AFNOR, 1983). Pour une même teneur, la composition de la matière organique peut modifier fortement la rétention (Dousset *et al.*, 1994). La relative complexité des protocoles nécessaires à la caractérisation de la matière organique n'est envisageable que pour des travaux de recherche, si bien que ce paramètre n'est qu'exceptionnellement disponible.

Ce paramètre est utilisé pour le calcul du coefficient de partage avec le carbone organique (K_{oc}) en divisant le coefficient de partage mesuré sur le sol entier (K_d) par la fraction de carbone organique (cf. 2.1.3).

2.3.2. Les teneurs en argiles, limons et sables

Des corrélations positives ont été mises en évidence entre l'adsorption de diverses s-triazines et le taux d'argiles et de limons, une corrélation négative avec la teneur en sables (Walker et Crawford, 1968; Romero-Tabasda, 1988). Outre la teneur en argiles, leur nature minéralogique influence l'adsorption, la montmorillonite possédant par exemple une capacité de fixer l'atrazine plus grande que l'illite ou la kaolinite (Bailey et al., 1968). Enfin, la nature des cations compensateurs peut augmenter l'adsorption (Calvet et al., 1980), pour l'atrazine dans le sens Fe⁺⁺⁺> Al⁺⁺⁺>Ca⁺⁺ (Bertin et al., 1988).

2.3.3. La texture et l'écoulement de l'eau

Les textures grossières (sables, graviers) favorisent le transfert en profondeur des phytosanitaires. Toutefois, les écoulements préférentiels au travers de la structure des sols (fentes de retrait, galeries de vers de terre...) peuvent contribuer à des transferts qui peuvent être plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ce que prévoient les théories classiques de transfert. Ces cheminements préférentiels diminuent le rôle de barrière du sol, phénomènes de sorption et de dégradation essentiellement (Thomas et Philipps, 1979). Dans différents systèmes d'évaluation de la vulnérabilité des nappes et des risques de contamination, les textures fines se voient attribuer des pouvoirs protecteurs élevés (Rehse, 1977; Legrand, 1983). Il faut rappeler que le rôle de la texture dans l'écoulement de l'eau, vecteur de la pollution par les produits phytosanitaires, est difficilement dissociable de la capacité de sorption des matériaux constitutifs. Les matériaux les moins perméables (e.g. sol très humifère argileux sans fente de retrait) étant également, sauf cas particulier, ceux ayant les plus fortes capacités de fixation physico-chimique et l'activité métabolique la plus grande.

Lors des relevés pédologiques effectués dans le cadre des différentes cartographies, certaines variables, majeures pour le transfert de phytosanitaires, ne sont pas mesurées à différentes profondeurs, voire pas du tout : teneur en carbone organique, densité apparente, perméabilité, porosité Les fonctions (ou règles) de pédotransfert sont des outils visant à estimer, à partir de variables cartographiées (grands types de sols), quelques caractéristiques complémentaires, telles que teneur en matière organique, CEC... Malheureusement, les variables majeures pour le transfert de phytosanitaires sont soumises à des influences autres que celles du type de sol. Des fonctions de pédotransfert dérivées d'un ensemble de données pour une typologie de sites peuvent aussi bien, pour un site donné, permettre une bonne estimation qu'entraîner d'importantes erreurs en fonction des pratiques agricoles ou des conditions microclimatiques particulières.

Il apparaît donc difficile de combler a posteriori le manque de données lié à l'ajout de la problèmatique "transfert des phytosanitaires" aux banques de données existantes sur les sols. L'acquisition de données supplémentaires sur les sites spécifiques risque donc d'être une nécessité pour certaines études. Par contre, si les outils mis en oeuvre pour caractériser les risques de contamination (indices de vulnérabilité...) ne demandent pas une grande précision dans les données d'entrée, l'utilisation de données bibliographiques ou de données dérivées des fonctions de pédotransfert peut être envisagée.

Tout ceci doit également être considéré en fonction de l'échelle d'étude. Au niveau de la parcelle expérimentale, des modèles mécanistiques, gourmands en paramètres d'entrée mais prolixes en informations en sortie, peuvent être employés avec succès. A l'échelle régionale, des approches plus simples sans être trop empiriques devraient plutôt être envisagées. Dans les deux cas, des études de sensibilité et de validation des outils mis en oeuvre sont nécessaires.

3. LES OUTILS D'ESTIMATION ET DE REPRÉSENTATION CARTOGRAPHIQUE DU RISQUE DE CONTAMINATION PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

3.1. LES INDICES MATHÉMATIQUES SIMPLES

Face au grand nombre de molécules susceptibles d'être utilisées en agriculture, une approche simple, permettant de les passer en revue rapidement et de les classer en terme de risque potentiel de la contamination des eaux souterraines, présente un certain intérêt (Rao et al., 1985). C'est ainsi qu'ont été établis des indices, basés sur le temps de transit nécessaire pour qu'un pesticide traverse la zone non saturée (ZNS) et sur la fraction du pesticide sortant de la ZNS (c'est-à-dire le terme source potentiel pour la contamination des eaux souterraines). Parmi ces indices, les plus utilisés sont DRASTIC (Aller et al., 1987), AF, Attenuation Factor, RF, Retardation Factor, Tc - Travel time - et Td - Time for vapor phase transport - (Jury et al., 1983, 1984 a, b, c), LEACH - pesticide's potential to contaminate groundwater - et VOLAT - volatilization potential of pesticides - (Laskowski et al., 1982), GUS - Groundwater Ubiquity Score (Gustafson, D.I., 1989) - et LPI - Leaching Potential Index (Meeks and Dean, 1990).

Le développement de ces indices est lié au fait que les modèles de transfert existants (e.g. PRZM, Carsel et al., 1984; LEACHM, Wagenet and Hudson, 1989) demandent un grand nombre de données sur les sols, l'environnement, les cultures et les molécules. Dans beaucoup de cas, ces paramètres ne sont que partiellement disponibles et l'obtention de renseignements complémentaires s'avère souvent longue et coûteuse.

3.1.1. Indices prenant en compte seulement les propriétés des molécules

L'indice GUS (Groundwater Ubiquity Score; Gustafson, 1989)

Cet indice est entièrement basé sur les propriétés des produits phytosanitaires et vise à les classer en 2 groupes :

- ceux susceptibles d'être lessivés ("leachers"),
- ceux très fortement retenus par le sol ("nonleachers").

Par susceptibilité d'être lessivé, l'auteur fait allusion aux molécules qui " utilisées selon des pratiques agricoles normales avec des conditions susceptibles d'entraîner un déplacement de la molécule, migreront au travers du sol en quantités suffisantes pour être détectées dans des puits proches construits selon les règles de l'art". Des zones de connexion directe entre la surface du sol et la zone saturée, telles que des drains ou des "sink holes", ne sont pas prises en compte, de même que sont exclus les cas de contamination ponctuelle.

Les deux paramètres pris en compte sont la mobilité et la persistance. D'autres paramètres physiques souvent utilisés comme indicateurs du lessivage potentiel, e.g. la solubilité dans l'eau, le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) ou la volatilisation n'apparaissant pas avoir de pouvoir discriminant entre les "lessivables" et les "nonlessivables". Ceci peut s'expliquer par le fait que les

concentrations observées dans les eaux naturelles sont toujours plusieurs ordres de grandeur inférieures aux solubilités dans l'eau. Quant au K_{ow}, bien qu'étant un bon indicateur de la sorption par des membranes biologiques, il ne représente pas bien les interactions chimiques des systèmes sol-eau. L'auteur considère donc qu'aucun de ces deux paramètres ne devrait être utilisé pour prédire la mobilité dans le sol.

La mobilité est associée au paramètre K_{oc} (ml/g), qui traduit la mobilité potentielle après élimination des effets liés au type de sol puisqu'on standardise les coefficients de partage obtenus pour différents sols par la fraction en carbone organique (f_{oc}), paramètre prédominant pour la sorption des molécules neutres. Dans la plupart des conditions naturelles, les pesticides sont en effet présents sous forme non ionisées.

La persistance dans le sol est représentée par la demi-vie mesurée <u>en plein champ</u>, t _{1/2} sol (jours). Elle est définie comme le temps moyen nécessaire, en plein champ, pour que les teneurs de la molécule mère dans le sol diminuent de 50%. Le fait de baser la procédure de classification sur des demi-vies mesurées in situ permet de prendre en compte (même si sa contribution n'est pas identifiée) la volatilisation de la molécule.

Partant d'une base de données de 44 molécules (tableau 2), avec des K_{oc} de 17 (aldicarbe) à 213600 (DDT) et des $t_{1/2}$ de 7 à 38200, une équation hyperbolique basée sur Koc et t $_{1/2}$ permet de séparer les molécules dont on sait qu'elles sont lessivables (ex. atrazine, picloram) de celles qui ne le sont pas (ex. DDT, endosulfan) :

GUS =
$$\log_{10} (t_{1/2} \text{ sol}) \times (4 - \log (K_{oc}))$$

Trois valeurs clés de l'index GUS doivent être considérées :

- i) GUS > 2,8 : molécule très susceptible d'être lessivée,
- ii) 1,8 < GUS: molécule peu susceptible d'être lessivée,
- iii) 1,8< GUS< 2,8 : molécule au comportement intermédiaire.

La question de la validité de cette approche basée sur seulement deux paramètres physiques et 44 molécules a été abordée par l'auteur. Une analyse de sensibilité, basée sur une simulation de Monte-Carlo, a montré en effet que les variabilités potentielles des deux paramètres physiques ne sont pas suffisantes pour entraîner une erreur de classement de l'une ou l'autre molécule, dans la mesure où la zone de transition est constituée par une unité GUS.

La comparaison des valeurs de GUS avec des résultats de réseaux de surveillance d'eaux souterraines nord-américaines montre qu'effectivement les substances avec un GUS < 1,8 ne sont que très rarement détectées dans les eaux souterraines.

Pour les cas où il serait souhaitable d'estimer les potentialités de transfert de molécules autres que les 44 étudiées par Gustafson, l'utilisation d'une abaque peut être envisagée (figure 3).

	Pesticide	Koc (cc/g)	thyd (jours)	t _{1/2} (jours)	S _{H2O} (ppm)	GUS
1	Aldicarb	17	1 800	7	6 000	2,34
2	Atrazine	107	72	74	52	3,68
3	Chlorthal dimethyl	a _{ND}	ND	100	3	ND
4	Cyanazine	ND	ND	14	171	ND
5	DBCP	40	7 050	ND	1 000	ND
6	Diuron	389	113	188	41	3,21
ž	EDB	78	2 100	ND	4 300	ND
8	Metolachlor	99	210	44	530	3,29
و	Metribuzin	ND	90	37	1 200	ND
10	Naled	133	14	ND	0,3	ND
11	Oxamyl	26	6	8	269 000	2,33
	Picloram	26	ND	206	430	5,98
	Prometon	577	113	ND	750	ND
	Prometryn	614	75	94	46	2,39
15	Propylene dichloride	955	ND	ND	2 700	ND
16	Simazine	138	ND	56	4	3,25
	Aldrin	ND	ND	10	0,03	ND
	Chloramben	ND	ND	ND	700	ND ND
i	Chlordane	19 269	ND	37	2	-0,45
	Chlorothalonil	1 380	ND	68	0,6	1,58
21	Chlorpyrifos	6 085	44	54	1	0,37
22	2,4-D	53	ND	7	703	1,92
23	1,3-D	68	ND ND	ND	1 425	ND
1	DDD	45 800	ND	ND	ND	ND
1	DDT	213 600	ND	38 200	0 002	-6,09
	Dicamba	511	30	25	6 150	1,81
1	Endosulfan	2 040	14	120	ND	1,44
	Endosulfan sulfate	ND ND	ND	ND	0,1	ND
	Endrin	11 188	180	2 240	0,1	-0,16
	Heptachlor	13 330	180	109	0,06	-0,10
	Lindane	1 727	113	569	11	2,10
1	Pendimethalin	ND	ND	ND	0,3	2,10 ND
	Phorate	1 660	30	38	45	1,23
		794	ND	36 4	660	0,66
35	Propachlor Silvex	ND	ND ND	22	158	ND
36		95 816	ND ND	9	138	1,23
37	Toxaphene Trifluralin	7 950	ND ND	83	0,5	0,66
38		161	ND ND	83 14	203	2,06
	Alachlor	423	ND 5	19	203 120	1,76
39	Carbaryl	423 55	28	37	700	
40	Carbofuran	12 100	ND	934		3,54
	Dieldrin	5 900			0,2	-0,25
•	Dinoseb		30	30	63 750	0,34
43	Ethoprop	26	ND	63		4,65
44	Fonofos	5 105	ND	25	14	0,41

^aND: pas de données, ou données ne correspondant pas aux restrictions établies par le CDFA

Tabl. 2 - Classification et propriétés physiques des 44 molécules de pesticide considérées (fixé par le CDFA: California Department of Food and Agriculture). Les nombres de la première colonne du tableau correspondent à ceux qui sont reportés sur la figure 3 (extrait de Gustafson, 1989)

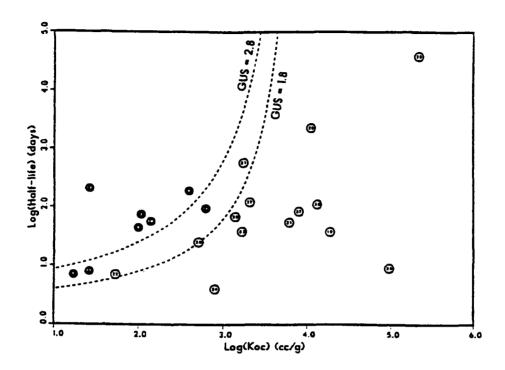


Fig. 3 : Abaque permettant la détermination de l'indice GUS à partir de la demi-vie mesurée sur le terrain et du K_{0C} (extrait de Gustafson, 1989).

Les indices LEACH et VOLAT (Laskowski et al., 1982)

$$LEACH = (S t_{1/2}/V_p K_{oc})$$

avec S = solubilité dans l'eau,

 $t_{1/2}$ = demi-vie,

 $V_{\rm p}$ = tension de vapeur,

K_{oc} = coefficient de partage corrigé pour la fraction de carbone organique.

Bien que n'ayant aucune signification physique, cet indice est cohérent avec les effets connus des caractéristiques des pesticides sur leur potentialité de percolation : des molécules très solubles dans l'eau et à longue demi-vie auront un indice LEACH élevé.

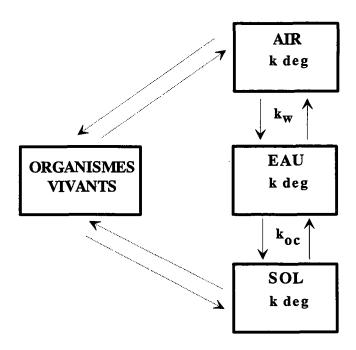
$$VOLAT = V_p t_{1/2} / S K_{oc}$$

Cet indice permet un classement des pesticides selon leur potentialité de volatilisation, les molécules à forte volatilité présentant un plus faible potentiel de contamination des eaux souterraines que les molécules moins volatiles.

L'indice LASKOWSKI (Laskowski et al., 1982)

Le système d'évaluation développé par Laskowski et al. (1982) se base sur une série d'hypothèses:

- le mouvement des pesticides dans ou à partir du sol est inversement proportionnel à la vitesse de décomposition dans le sol,
- la vitesse de lessivage au travers du sol est directement proportionnelle à la quantité de substance présente dans l'eau du système air/eau/sol,
- la vitesse de mouvement par volatilisation à partir du sol est directement proportionnelle à la quantité de substance présente dans l'air du système air/eau/sol.



Ces hypothèses résultent d'une représentation simple du devenir d'une substance dans les 4 compartiments d'un système terrestre :

Partant de ces hypothèses, les auteurs proposent des équations mathématiques basées sur des caractéristiques simples des molécules :

Potentiel de lessivage : S/V_p K_{oc}

: $S t_{1/2} / V_p K_{oc}$ Indice de lessivage

: solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L),

 V_p : tension de vapeur à 25°C (mm Hg), K_{oc} : constante d'adsorption corrigée par la teneur en carbone organique.

On voit que l'indice de lessivage inclut les effets de la dégradation $(t_{1/2})$ et de la migration vers les phases gazeuse (V_p) ou solide (K_{oc}) . Appliqué à une sélection de 27 pesticides (triazines, organophosphorés, organo-chlorés; tableaux 3 à 5) cette démarche aboutit à un classement relatif des molécules. Le principal inconvénient de cette approche est qu'elle ne donne aucune information sur les concentrations réelles dans les divers compartiments du système air/eau/sol. Son emploi se limite à l'estimation des potentialités d'un pesticide à se localiser préférentiellement dans tel ou tel compartiment. Pour une description plus précise des concentrations dans un compartiment spécifique à un moment donné, il faut alors utiliser des modèles de transfert, beaucoup plus complexes que l'approche "indice".

Composé	Sol t _{1/2} , jours	V _p ^a	Sp	Koc	Kow ^c
Alachlor	7	2,2 10-5	240	190	830
Atrazine	130	3,0 10 ⁻⁷	33	150	480
Carbofuran	80	2,0 10 ⁻⁵	420	10	40
Chlordane	3500	1,0 10 ⁻⁵	0,056	38000	380000
Chlorpyrifos	60	1,9 10-5	0,3	6100	98000
Diazinon	30	1,4 10 -4	40	580	3800
Dicamba	20	2,0 10 ⁻⁵	4500	0.4	130
1, 3-D	10	$2,5 \ 10^{1}$	2700	26	120
2, 4-D	4	6,0 10 ⁻⁷	900	60	37
DDT	3800	1,9 10 ⁻⁷	0,0017	240000	960000
Dieldrin	1000	4,9 10 ⁻⁶	0,022	8400	680000
Dinoseb	30	5,0 10 ⁻⁵	50	120	4900
Diuron	200	1,9 10 - 6	42	150	94
Endrin	4300	2,0 10 ⁻⁷	0,024	8100	220000
EPTC	7	2,0 10 ⁻²	380	280	610
Heptachlor	2000	3,0 10 ⁻⁴	0,030	24000	540000
Lindane	600	3,2 10 ⁻⁵	0,15	1300	160000
Malathion	1	4,0 10-5	150	930	780
Methyl	7	1,0 10-5	57	9800	2700
Parathion					
Monuron	170	5,0 10 ⁻⁷	230	80	29
Nitrapyrin	10	2,8 10 ⁻³	40	560	2600
Parathion	15	3,8 10 ⁻⁵	24	4800	6400
Phorate	14	8,4 10 ⁻⁴	50	3200	3000
Picloram	180	6,8 10 ⁻⁷	430	13	2
Propachlor	7	2,3 10 ⁻⁴	610	420	560
Triclopyr	40	1,3 10 ⁻⁶	430	27	3
Trifluralin	70	1,3 10 ⁻⁴	0,6	14000	220000

a: Pression de vapeur en mm Hg à 25 °C

Tabl. 3 - Propriétés des 27 molécules de pesticide considérées (extrait de Laskowski et al., 1982)

b : Solubilité dans l'eau en ppm à 25 °C

c : Coefficient de partage octanol/eau

Potentiel de lessivage		Indice de lessivage		
Composés	Valeur	Composés	Valeur	
Dicamba	5,6 x 10 ⁸	Dicamba	1,1 x 10 ¹⁰	
Picloram	4.9×10^7	Picloram	8.8×10^9	
2,4-D	2.5×10^7	Monoron	c ?8 $ imes 10^8$	
Triclopyr	1.2×10^7	Triclopyr	4.9×10^8	
Monuron	5.8×10^6	Carboturan	1.7×10^8	
Carbofuran	$2,1 \times 10^6$	2,4-D	1.0×10^8	
Atrazine	7.3×10^5	Atrazine	9.5×10^7	
Diuron	$1,5 \times 10^5$	Diuron	$2,9 \times 10^7$	
Alachlor	$5,7 \times 10^4$	Alachlor	4.0×10^5	
Dinoseb	$8,3 \times 10^3$	Dinoseb	2.5×10^5	
Propachlor	$6,3 \times 10^3$	Endrin	6.4×10^4	
Malathion	4.0×10^{3}	Propachlor	4.4×10^4	
Methyl Parathion	5.8×10^{2}	Diazinon	1.5×10^4	
Diazinon	$4,9 \times 10^{2}$	Methyl Parathion	4.1×10^3	
Parathion	$1,3 \times 10^{2}$	Malathion	4.0×10^3	
EPTC	6,8 x 10 ¹	Lindane	2.2×10^3	
Nitrapyrin	$2,6 \times 10^{1}$	Parathion	$2,0 \times 10^{3}$	
Phorate	$1,9 \times 10^{1}$	Chlordane	$5,3 \times 10^2$	
Endrin	$1,5 \times 10^{1}$	Dieldrin	$5,3 \times 10^2$	
1,3-D	4,2	EPTC	4.8×10^{2}	
Lindane	3,6	Nitrapyrin	$2,6 \times 10^{2}$	
Chlorpyrifos	2,6	Phorate	$2,6 \times 10^{2}$	
Dieldrin	$5,3 \times 10^{-1}$	Chlorpyrifos	$1,6 \times 10^2$	
Trifluralin	$3,3 \times 10^{-1}$	DDT	$1,4 \times 10^2$	
Chlordane	1.5×10^{-1}	1,3-D	4.2×10^{1}	
DDT	3.7×10^{-2}	Trifluralin	$2,3 \times 10^{1}$	
Heptachlor	4.2×10^{-3}	Heptachlor	8,3	

Tabl. 4 - Classement relatif basé sur les potentialités de lessivage au travers du sol pour les 27 molécules de pesticides considérées (extrait de Laskowski et al., 1982)

Potentiel de volatilisation		Indice de volatilisation		
Composés	Valeurs	Composés	Valeurs	
1,3-D	3,6 x 10 ⁻⁴	1,3-D	3,6 x 10 ⁻³	
Heptachlor	4,2 x 10 ⁻⁷	Heptachlor	8,3 x 10 ⁻⁴	
EPTC	1,9 x 10 ⁻⁷	Lindane	9,8 x 10 ⁻⁵	
Lindane	1,6 x 10 ⁻⁷	Dieldrin	2.7×10^{-5}	
Nitrapyrin	1,3 x 10 ⁻⁷	Chlordane	1,6 x 10 ⁻⁵	
Dieldrin	2.7×10^{-8}	Endrin	4,4 x 10 ⁻⁶	
Tritluralin	1,5 x 10 ⁻⁸	DDT	1,8 x 10 ⁻⁶	
Dicamba	1,1 x 10 ⁻⁸	EPTC	1,3 x 10 ⁻⁶	
Chlorpyrifos	1,0 x 10 ⁻⁸	Nitrapyrin	1,3 x 10 ⁻⁶	
Dinoseb	8,3 x 10 ⁻⁹	Trifluralin	1,1 x 10 ⁻⁶	
Diazinon	6,0 x 10 ⁻⁹	Chlorpyrifos	6,2 x 10 ⁻⁷	
Phorate	5,3 x 10 ⁻⁹	Carbofuran	3,8 x 10 ⁻⁷	
Carbofuran	4,8 x 10 ⁻⁹	Dinoseb	2,5 X 10 ⁻⁷	
Chlordane	4,7 x 10 ⁻⁹	Dicamba	2.2×10^{-7}	
Endrin	1,0 x 10 ⁻⁹	Diazinon	1,8 x 10 ⁻⁷	
Propachlor	9,0 x 10 ⁻¹⁰	Phorate	7,4 x 10 ⁻⁸	
Alachlor	4,8 x 10 ⁻¹⁰	Diuron	6,0 x 10 ⁻⁸	
DDT	4,7 x 10 ⁻¹⁰	Picloram	2,2 x 10 ⁻⁸	
Parathion	3,3 x 10 ⁻¹⁰	Atrazine	7,9 x 10 ⁻⁹	
Diuron	$3,0 \times 10^{-10}$	Propachlor	6,3 x 10 ⁻⁹	
Malathion	2,9 x 10 ⁻¹⁰	Parathion	4,9 x 10 ⁻⁹	
Picloram	$1,2 \times 10^{-10}$	Monuron	4,6 x 10 ⁻⁹	
Triclopyr	1.1 x 10 ⁻¹⁰	Triclopyr	4,5 x 10 ⁻⁹	
Atrazine	6,1 x 10 ⁻¹¹	Alachlor	3,4 x 10 ⁻⁹	
Monuron	2,7 x 10 ⁻¹¹	Malathion	2,9 x 10 ⁻¹⁰	
Methyl Parathion	1,8 x 10 ⁻¹¹	Methyl Parathion	1,3 x 10 ⁻¹⁰	
2,4-D	1,1 x 10 ⁻¹¹	2,4-D	4,4 x 10 ⁻¹¹	

Tabl. 5 - Classement relatif basé sur l'aptitude à la volatilisation à partir du sol des 27 molécules de pesticides considérées (extrait de Laskowski et al., 1982)

3.1.2. Indices prenant en compte seulement les caractéristiques du milieu

L'indice DRASTIC (Aller et al., 1986)

Présentation

Ce système a été développé par l'EPA pour caractériser la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines, sans référence particulière aux produits phytosanitaires. Sa mise en place s'effectue en deux temps :

- 1. Définition de grandes unités hydrogéologiques ;
- 2. Application d'un classement basé sur les paramètres hydrogéologiques.

Chaque unité est définie par ses caractéristiques hydrogéologiques et par voie de conséquence par sa vulnérabilité à la pollution. Afin de faciliter l'utilisation de DRASTIC, la définition des grandes unités hydrogéologiques repose sur un système de classification déjà existant concernant les grandes régions hydrogéologiques des Etats-Unis.

Dans la mesure où le potentiel de pollution ne peut être raisonnablement déterminé à une échelle régionale, les grandes unités hydrogéologiques précédemment mentionnées ont été subdivisées en plus petits secteurs.

Limitations

En tant qu'outil utilisable pour la détection de zones vulnérables à la pollution, DRASTIC comporte cependant plusieurs inconvénients :

- Utilisation d'un classement subjectif. Le poids des différents facteurs dans l'évaluation du risque de pollution n'est pas toujours établi sur la base de critères physiques, l'importance de ces facteurs pouvant varier d'un système à l'autre;
- Absence de prise en compte des interactions chimiques entre le polluant et le milieu. Le poids des différents facteurs dépend en grande partie des caractéristiques chimiques du composé considéré. En effet, les phénomènes de sorption, volatilisation et dégradation spécifiques à chaque pesticide, vont influencer fortement son transfert et donc la vulnérabilité des nappes.

Calcul de l'indice DRASTIC

La méthode de classement DRASTIC prend en compte 7 facteurs principaux dont les initiales sont à l'origine de l'acronyme :

- Depth: profondeur à laquelle se trouve l'eau souterraine.
- Recharge rate: la recharge (recharge nette).
- Aquifer : type d'aquifère.
- Soil : type de sol.
- Topography: la topographie.
- Impact : impact du type de zone non saturée.
- Conductivity : la perméabilité de l'aquifère.

Par combinaison des poids et priorités donnés à chacun de ces facteurs, un indice numérique est ainsi calculé pour chaque site ou région.

a) La profondeur

Ce terme représente la profondeur à laquelle se situe la surface de l'eau de l'aquifère libre. Ce paramètre est intéressant car il peut être assimilé à l'épaisseur de matériel que le polluant doit traverser avant d'atteindre l'aquifère. La présence de ce matériel entre la surface du sol et l'aquifère s'avère particulièrement importante du point de vue d'une oxydation potentielle du polluant par l'oxygène atmosphérique.

b) La recharge

La principale alimentation en eaux souterraines est constituée par les précipitations qui s'infiltrent de la surface vers l'aquifère. D'autres sources secondaires peuvent également être envisagées (irrigation,...). Cette eau de recharge entraîne le transport vertical (vers l'aquifère) et horizontal (dans l'aquifère) du polluant. C'est également elle qui contrôle la dispersion et la dilution du polluant dans la zone non saturée.

L'eau de recharge va jouer un rôle primordial de vecteur du polluant vers l'aquifère. Plus la recharge sera importante, plus l'aquifère sera potentiellement vulnérable à la pollution, à condition bien sûr que cette recharge ne soit pas trop intense au point d'entraîner une dilution importante du polluant.

Les aquifères confinés sont évidemment mieux protégés de la pollution que les aquifères non confinés du fait de la présence, à leur sommet, de niveaux de faible perméabilité qui retardent la pénétration de l'eau de recharge (et donc du polluant) dans l'aquifère.

c) Le type d'aquifère

Pour être considéré comme aquifère dans le système DRASTIC, le niveau doit comporter une quantité d'eau suffisante pour l'exploitation. Ses caractéristiques hydrauliques vont être déterminantes quant à la rétention ou à la dispersion du polluant. L'existence de sédiments à granulométrie grossière dans cet aquifère ou la présence de fractures sont d'autant de facteurs favorables à une forte perméabilité et donc à une faible capacité d'atténuation et de rétention du polluant (circulation rapide).

d) Le type de sol

Le sol a un impact non négligeable sur la quantité d'eau de recharge pouvant pénétrer dans les niveaux inférieurs par infiltration. De plus, c'est un lieu privilégié au sein duquel des processus tels que biodégradation, adsorption et volatilisation vont aboutir à une diminution des concentrations du composé polluant avant son transfert dans les horizons inférieurs.

Plusieurs facteurs importants interviennent sur la capacité de rétention d'un sol vis-à-vis d'un polluant :

- teneur en matière organique,
- présence et type d'argile,
- capacité de gonflement ou de rétraction de cette argile,
- texture du sol.

D'une manière générale, la meilleure protection de l'aquifère consiste en un sol riche en matière organique, de texture fine et avec des argiles présentant une faible aptitude au gonflement ou à la rétraction.

e) La topographie

Ce facteur exerce un contrôle direct sur le temps de séjour des eaux polluées à la surface du sol et donc sur leur infiltration, une forte pente favorisant le ruissellement. Par ailleurs, la topographie peut également exercer une action non négligeable sur la formation des sols.

f) Impact du type de zone non saturée

La zone non saturée représente la zone qui est comprise entre la nappe et le sol proprement dit. Cette zone peut être le siège de processus favorables à la diminution des concentrations d'un composé polluant (biodégradation, neutralisation, filtration mécanique, réaction chimique, dispersion). Selon ses caractéristiques texturales et structurales (granulométrie du sédiment, présence de fracture,...) cette zone va avoir une influence importante sur le temps de séjour du polluant et donc sur sa rétention ou sa dégradation. Enfin, le matériel présent au sommet de cette zone a une influence directe sur la nature et la structure du sol sus-jacent.

g) Perméabilité de l'aquifère

Ce paramètre représente la capacité de l'aquifère à assurer le transport de l'eau. Il va directement contrôler la vitesse de circulation de cette eau et donc, le cas échéant, du polluant. Il est lui-même fonction de la continuité du milieu poreux (espaces intergranulaires, fractures, etc.). Une forte conductivité hydraulique est généralement associée à un faible pouvoir de rétention du polluant.

L'application du système de classement numérique s'effectue en 3 grandes étapes :

- une première étape d'évaluation du poids des différents facteurs. Ces poids sont rangés selon 5 catégories (1 à 5); le chiffre 5 représentant le poids le plus important. Pour les produits phytosanitairess, un tel classement a été établi une fois pour toutes par un comité consultatif selon une approche Delphi (consensus). Il est reporté sur le tableau 6;
- une deuxième étape où l'on subdivise chaque facteur soit en classes de valeurs, soit en différents types de milieu;
- une troisième étape où ces subdivisions sont classées les unes par rapport aux autres (Rating) sur une échelle de valeurs allant de 1 à 10. Ces classements sont présentés sur les tableaux 7 à 13.

Paramètres	Poids (Weight)
Profondeur de la nappe	5
Recharge nette	4
Type d'aquifère	3
Type de sol	5
Topographie	3
Type de la zone non saturée	4
Perméabilité de l'aquifère	2

Tabl. 6 - Poids des différents paramètres de la méthode DRASTIC (extrait d'Aller et al., 1986)

Gammes de valeurs pour la profondeur de l'eau souterraine (m)	Classement (Rating)
0,0 -1,5	10
1,5 - 4,5	9
4,5 - 9,0	7
9,0 - 15,0	5
15,0 - 23,0	3
23,0 - 30,0	2
> 30,0	1

Tabl. 7 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la profondeur de l'eau souterraine (extrait d'Aller *et al.*, 1986)

Gammes de valeurs pour la recharge nette (mm)	Classement (Rating)
0 - 51	1
51 - 102	3
102 - 178	6
178 - 254	8
> 254	9

Tabl. 8 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la recharge nette (extrait d'Aller *et al.*, 1986)

Types d'aquifères	Classement (Rating)	Classement caractéristique (Typical rating)
Schistes massifs	1 - 3	2
Roches métamorphiques / ignées	2 - 5	3
Roches métamorphiques/ignées altérées	3 - 5	4
Séquence finement interstratifiée de grès, calcaires et schistes	5 - 9	6
Grès massif	4 - 9	6
Calcaires massifs	4 - 9	6
Sables et graviers	4 - 9	8
Basalte	2 - 10	9
Calcaires karstifiés	9 - 10	10

Tabl. 9 - Classification DRASTIC des types d'aquifères (extrait d'Aller et al., 1986)

Types de sols	Classement (Rating)
Sol peu épais ou absent	10
Graviers	10
Sable	9
Tourbe	8
Argiles gonflantes	7
Limon sableux	6
Limon	5
Limon silteux	4
Limon argileux	3
Boue	2
Argiles non gonflantes	1

Tabl. 10 - Classification DRASTIC des types de sols (extrait d'Aller et al., 1986)

Gamme de valeurs pour la topographie (% de pente)	Classement (Rating)
0 - 2	10
2 - 6	9
6 - 12	5
12 - 18	3
> 18	1

Tabl. 11 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs de pourcentage de pente pour la topographie (extrait d'Aller *et al.*, 1986)

Types de zones non saturées	Classement (Rating)	Classement caractéristique (Typical rating)
Limons/argiles	1 - 2	1
Schistes	2 - 5	3
Calcaires	2 - 7	6
Grès	4 - 8	6
Séquence interstratifiée de calcaires, grès et schistes	4 - 8	6
Sables et graviers avec des proportions significatives de limon et d'argiles	4 - 8	6
Roches métamorphiques / ignées	2 - 8	4
Sables et graviers	6 - 9	8
Basalte	2 - 10	9
Calcaires karstifiés	8 - 10	10

Tabl. 12 - Classification DRASTIC des types de zones non saturées (extrait d'Aller et al., 1986)

Gamme de valeurs pour la perméabilité (m/s)	Classement (Rating)
4,7 10 ⁻⁷ - 4,7 10 ⁻⁵	1
4,7 10 ⁻⁵ - 14,7 10 ⁻⁵	2
14,7 10 ⁻⁵ - 32,9 10 ⁻⁵	4
32,9 10 ⁻⁵ - 4,7 10 ⁻⁴	6
4,7 10 ⁻⁴ - 9,4 10 ⁻⁴	8
> 9,4 10-4	10

Tabl. 13 - Classification DRASTIC des gammes de valeurs pour la perméabilité (extrait d'Aller et al., 1986)

Le calcul de l'indice DRASTIC s'effectue de la manière suivante :

$$D_RD_W + R_RR_W + A_RA_W + S_RS_W + T_RT_W + I_RI_{W} + C_RC_W = potential de pollution$$

W: poids du facteur (Weight)

R: numéro du classement des subdivisions à l'intérieur de chaque facteur (Rating)

Cet indice va permettre d'identifier les zones les plus vulnérables à la pollution, un fort indice indiquant une zone à risque. Il ne peut cependant pas apporter de réponse absolue et doit seulement être considéré comme un outil d'évaluation relative permettant d'identifier des zones plus ou moins vulnérables à la pollution.

Rappellons que cet indice est bien sûr directement dépendant des conditions hydrogéologiques du milieu. Ainsi, des secteurs aux caractéristiques hydrogéologiques très variables vont présenter des valeurs d'indice DRASTIC également très variables.

Ce système a été appliqué à 10 régions américaines, caractérisées par la grande variabilité de leurs caractéristiques hydrogéologiques et par leur situation par rapport aux grandes régions aquifères des Etats-Unis.

Conclusions

Le système DRASTIC présente l'avantage d'utiliser des paramètres qui peuvent être estimés sur la base de données et d'informations dont l'acquisition et la cartographie est réalisable en un minimum de temps et pour un coût acceptable. Ceci rend donc ce système applicable à un grand nombre de régions et accessible à beaucoup d'utilisateurs, au détriment bien sûr de la validité des résultats. L'absence totale de tout paramètre relatif aux produits phytosanitaires en limite toute-fois l'usage à un premier dégrossissage (à grande échelle), qui ne correspond plus vraiment aux besoins actuels.

3.1.3. Indices prenant en compte à la fois les propriétés des molécules et les caractéristiques du milieu

Les indices AF (Attenuation Factor; Rao et al., 1985; Loague, 1991) et RF (retardation Factor; Rao et al., 1985; Loague, 1991)

Les paramètres qui constituent les indices AF et RF peuvent être divisés en 3 groupes (Loague, 1991):

- les propriétés du sol (fraction de carbone organique, f_{oc} ; capacité au champ, θ_{FC} ; densité apparente, ρ_b ; densité du solide, ρ_p),
- les paramètres hydrogéologiques et climatiques (niveau de la nappe, d; taux de recharge annuelle de la nappe, q),
- les paramètres liés à la molécule (coefficient d'adsorption corrigé par la fraction organique du sol, K_{oc} ; constante de Henry, K_{H} ; demi-vie, $t_{1/2}$).

La zone non saturée est divisée en deux entités (zone racinaire - zone non saturée profonde), les vitesses de dégradation sont considérées constantes (faute d'information sur la ZNS au-delà de la zone racinaire) et le temps de transit de la molécule est estimé à partir du mouvement de l'eau (résultant des interactions entre la pluviométrie, l'irrigation, l'évapotranspiration ...).

Le facteur d'atténuation, AF, peut s'exprimer par l'équation :

$$AF = \exp(-\ln 2 tr/t_{1/2})$$

avec tr = durée totale du transfert du pesticide au travers de la zone racinaire et de la zone non saturée profonde

$$t_{1/2}$$
 = demi-vie de la molécule

Une estimation de tr est donnée par la formule :

$$tr = LxR_F \times FC/q$$

Cette formule fait elle-même appel au facteur de retard, Retardation Factor, RF.

avec
$$R_F = [1 + (\rho f_{oc} K_{oc})/(FC) + AC K_H/FC]$$

= distance depuis la surface du sol jusqu'à l'eau souterraine οù

> AC = porosité remplie d'air = vitesse nette de recharge

q

= densité du solide

= fraction de carbone organique

= porosité remplie d'eau K_H = constante de Henry

Les gammes de valeurs de A_F et R_F et leur interprétation sont données au tableau 14. L'emploi du facteur de retard est suggéré en l'absence de données sur les demi-vies des molécules.

Classification des pesticides	Valeurs des indices	
$R_{\rm F}$ = MOBILITE DU PESTICIDE		
Très mobile	$R_{\rm F} = 1.0$	
Mobile	$R_F > 1.0 \text{ et} < 2.0$	
Moyennement mobile	$R_{\rm F} \ge 2.0 \text{ et} < 3.0$	
Moyennement immobile	$R_{\rm F} \ge 3.0 \text{ et} < 10.0$	
Très immobile	$R_{\rm F} \ge 10,0$	
$A_{\rm F}$ = PROBABILITE DE CONTAMINATION DE LA NAPPE PAR LE PESTICIDE		
Très improbable	$A_{\rm F} \ge 0.0 \text{ et} < 1.0 \ 10^{-4}$	
Improbable	$\widehat{AF} \ge 1.0 \ 10^{-4} \ \text{et} < 1.0 \ 10^{-2}$	
Relativement probable	$AF \ge 1.0 \ 10^{-2} \ \text{et} < 1.0 \ 10^{-1}$	
Probable	$AF \ge 1.0 \ 10^{-1} \text{ et} < 2.5 \ 10^{-1}$	
Très probable	$AF \ge 2.5 \ 10^{-1} \ et \le 1.0$	

Tabl. 14 - Echelles des facteurs d'atténuation (AF) et des facteurs de retard (RF). Adapté de Loague (1991).

Le facteur d'atténuation étant inversement proportionnel à t $_{1/2}$ et directement proportionnel à tr, seule une faible fraction des molécules peu solubles (fort K_{oc}) et rapidement dégradables (faible t $_{1/2}$) est susceptible de percoler et d'atteindre l'eau souterraine. Par contre, ces molécules peuvent contaminer les eaux de surface suite au ruissellement.

La production de cartes hiérarchisant les risques d'entraînement des produits phytosanitaires (PP) nécessite une extrapolation des propriétés des sols sur de grandes étendues, à partir d'informations souvent très limitées. Cette extrapolation peut se baser sur les typologies existantes (cf. cartographie des sols de France) mais part de l'hypothèse que les sols d'une même typologie auront les mêmes valeurs pour les paramètres clés contrôlant le transfert des PP. Cette hypothèse n'est évidemment pas toujours vérifiée et ce, d'autant plus que les paramètres obtenus par extrapolation ne sont pas les paramètres constitutifs de la typologie. Des travaux se sont attachés à quantifier les incertitudes sur les potentialités d'entraînement des produits phytosanitaires. De telles incertitudes pourraient être liées aux estimations nécessaires pour étendre, à l'échelle d'une région, les données ponctuelles disponibles sur le climat, les caractéristiques des sols, le taux de recharge de la nappe et les pratiques agricoles. Bien que limitée au diuron dans les cultures d'ananas à Hawaï, l'étude de Loague (1991) apporte des renseignements utiles pour d'autres contextes.

Les paramètres qui contribuent le plus aux incertitudes de R_F sont f_{oc} et K_{oc} de chaque typologie de sol. Les estimations de AF sont plus directement influencées par les valeurs de R_F , q et $t_{1/2}$ que par les incertitudes sur θ_{FC} (teneur en eau à la capacité au champ). Les pratiques agricoles et leurs changements éventuels, ont une forte influence sur les taux de recharge des nappes et induisent des incertitudes sur l'estimation des potentialités d'entraı̂nement des produits phytosanitaires.

Les indices de type AF doivent toutefois être rigoureusement évalués avec des données de terrain avant d'être utilisés pour prédire les potentialités d'entraînement d'un produit phytosanitaire quelconque dans une zone donnée. En effet, l'hypothèse d'écoulement piston sur laquelle est basé l'indice AF peut entraîner, par exemple, des sous-estimations des transferts en profondeur pour tous les cas où des cheminements préférentiels ont une contribution signficative dans les écoulements. Par ailleurs, l'hypothèse de conditions d'équilibre (implicite dans le K_{oc} et pas toujours vérifiée en conditions naturelles) et l'emploi de la fraction de carbone organique mesurée sur le sol total (alors que seule une partie des sols intervient dans le transport) engendrent également des incertitudes sur l'estimation des facteurs de retard $R_{\rm F}$ et donc des indices $A_{\rm F}$.

Des coefficients de variation des indices AF de l'ordre de 500% résultent des incertitudes d'une part sur les sols (essentiellement la teneur en carbone organique, f_{oc} et donc le K_{oc}) et d'autre part sur le taux de recharge.

Les indices Tc et Td (Jury et al., 1983, 1984 a, b, c)

Tc = temps de transfert par transport convectif, en considérant un transfert d'eau constant.

$$Tc = (TH \times R_F \times L)/q$$

avec TH = teneur en eau du sol (les autres paramètres ont été définis plus haut).

Pour un site donné, les valeurs de TH, L et q sont constantes. Classer les molécules en fonction de leur temps de transfert revient donc à les classer en fonction de leur facteur de retard.

Jury et al. ont également montré que pour des pesticides volatiles, le transport par diffusion de la phase gazeuse pouvait être plus rapide que le transport convectif dans le système sol-eau. Ils en ont déduit l'indice Td, temps de transfert par tranport diffusif

$$Td = \frac{L^2 p^2 FC R_F}{Dg AC^{10/3} K_h}$$

avec p= porosité totale

Dg = coefficient de diffusion moléculaire dans la phase gazeuse

les autres paramètres tels que définis plus haut.

Le temps de transport diffusif vers l'eau souterraine sera d'autant plus faible que les valeurs de Dg ou K_h sont fortes. Il faut toutefois noter que plus la porosité remplie par l'air (AC) diminue (plus l'humidité du sol augmente), plus les valeurs de Td augmentent et plus le transport des pesticides tendra à se faire dans la phase liquide.

L'indice LPI (Leaching Potential Index; Meeks et Dean, 1990)

Présentation

La méthode est basée sur l'équation du transport par advection-dispersion en une dimension, les composés étant caractérisés par une loi de dégradation du premier ordre et un isotherme linéaire d'adsorption dans les sols. L'équation utilisée est la suivante :

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V\frac{\partial C}{\partial z} - R\lambda C$$
 (1)

R: facteur de retard,

C: concentration du composé (g/m³),

D : coefficient de dispersion hydrodynamique (m²/année),

λ : constante cinétique de décomposition du 1^{er} ordre du composé dans le sol (année⁻¹),

V : vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol, au travers de la zone non saturée jusqu'à la nappe supposée constante en fonction de la profondeur (m/année),

z: profondeur (m).

L'équation (1) est d'abord simplifiée en éliminant le terme relatif à la dispersion.

Un état stationnaire est par ailleurs supposé $(\partial c/\partial t = 0)$. L'équation (1) devient :

$$\frac{dC}{C} = -\lambda z \left(\frac{V}{R}\right)^{-1} \tag{2}$$

La solution de cette équation est la suivante :

$$C = C_o e^{-\lambda z(V/R)^{-1}}$$
(3)

 C_0 : concentration du polluant à la "source" (z = 0)

Le terme $\lambda z(V/R)^{-1}$ est en fait un nombre sans dimension qui reflète la vulnérabilité de la nappe à la pollution par lessivage du sol sus-jacent (avec z profondeur à laquelle se trouve l'eau souterraine). C'est à partir de ce terme qu' un indice a été établi, l'indice LPI (Leaching Potential Index):

$$LPI = \frac{1000 \text{ V}}{R \lambda z} \tag{4}$$

Cet indice dépend de la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol (V), du facteur de retard (R), de la vitesse de décomposition du polluant (λ) et de la profondeur à laquelle se trouve l'eau souterraine (z).

V, qui représente la vitesse de circulation de l'eau de recharge au travers de la zone non saturée jusqu'à la nappe, ne pourra être calculée qu'à la seule condition de connaître le taux de recharge dû aux pluies, à l'irrigation ou à tout autre source. La recharge due aux pluies peut être estimée comme étant la différence entre les précipitations et l'évaporation ainsi que le ruissellement.

 λ , qui traduit la persistance d'un composé polluant dans un environnement donné dépend de la nature chimique de ce composé, de l'humidité du milieu, du pH et de l'activité biologique du sol. λ peut être calculé en utilisant le temps de demi-vie du composé polluant (t):

$$\lambda = \frac{0,693}{t \frac{1}{2}} \qquad (t \frac{1}{2} \text{ est exprimé en année})$$

Il faut noter que le LPI est un index arithmétique indirectement déduit d'une loi de nature exponentielle (équation 3). Ceci va se traduire par une certaine distorsion de l'échelle de classement pour les fortes valeurs de LPI. Ainsi un site présentant un LPI de 1000 (C/Co = 0,37) sera 20 fois plus susceptible au lessivage qu'un site présentant un LPI de 250 (C/Co = 0,018).

Le caractère exponentiel de cet indice se traduit également au niveau du poids du facteur z. Ainsi pour deux zones voisines A et B qui présenteraient des V, R et λ identiques (V = 10 m/an; R = 10 et λ = 0,05/an) mais avec z_A = 50 m et z_B = 25m, l'équation (3) montre que le rapport de 2 pour z_A/z_B va en fait se traduire par un rapport $\frac{(C/Co)_B}{(C/Co)_A}$ de 3.5. Un calcul identique au pré-

cédent (mêmes valeurs de V, λ et z) mais avec un R de 20 aboutit à un rapport $\frac{(C/Co)_B}{(C/Co)_A}$ de 11.7.

Les deux exemples précédents montrent le poids que peuvent prendre certains des paramètres hydrogéologiques tel que z, du fait de la nature exponentielle de l'échelle de susceptibilité. Pour limiter cet artefact, il conviendra de prendre en compte d'autres facteurs tels que les propriétés chimiques du polluant considéré.

Limitations

L'équation (1) ne permet pas de décrire correctement le transport des produits phytosanitaires avec des phases organiques mobiles non aqueuses. Elle ne tient par ailleurs pas compte des écoulements préférentiels ni de la cinétique d'adsorption. L'ensemble de ces processus vont aboutir à une sous-estimation du potentiel de lessivage.

La prise en compte de ces processus peut toutefois être envisagée par ajustement des paramètres du modèle (K_d, ρ_b, θ) , avec :

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_b}{\theta}$$

K_d: coefficient d'adsorption (cm³/g),

 ρ_b : densité du sol (g/cm³). Paramètre mesurable en laboratoire,

 θ : teneur en eau du sol. Ce paramètre varie avec le temps et n'est pas toujours connu. La valeur limite supérieure de cette variable est représentée par θ_{fc} (capacité au champ) qui peut être estimée pour un type de sol donné.

Une autre limitation importante liée à l'utilisation du LPI concerne les polluants très volatiles. En effet, cet indice ne permet pas de prendre en compte la migration en phase vapeur.

Calcul de l'indice LPI

Les données et paramètres nécessaires au calcul et à l'estimation du LPI sont reportés sur la figure 4.

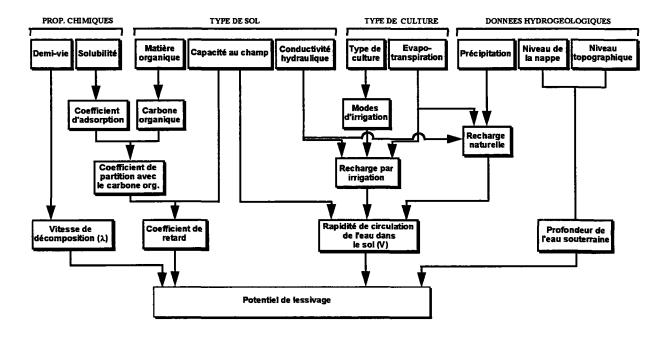


Fig. 4 - Données et paramètres nécessaires au calcul du LPI (extrait de Meeks et Dean, 1990)

La validité de l'index LPI a été testée sur 272 analyses d'eau échantillonnées dans le district de "Stockton East Water" (Californie). La région étudiée a été subdivisée en plusieurs zones, lesquelles ont toutes fait l'objet d'un calcul de LPI. Il s'agit d'un secteur principalement agricole ; les vignes et les vergers étant les cultures dominantes. Cette étude a permis d'estimer l'impact de 29 composés.

Les valeurs de LPI calculées sur l'ensemble de la région montrent une dispersion importante (de 2 à 133) qui est attribuable à la diversité des zones considérées dans cette région. Le pourcentage de prélèvements présentant une teneur en pesticide détectable a été estimé pour chaque classe de LPI. Ces pourcentages évoluent dans le même sens que les valeurs du LPI, ce qui valide, dans le cas présent, l'utilisation de cet indice.

Conclusions

Par rapport aux autres indices de susceptibilité existants (DRASTIC, GUS...), le LPI présente l'avantage d'êtret directement dérivé des équations physiques qui régissent le système. Le poids des différents facteurs qui influencent la vulnérabilité des eaux souterraines est correctement pris en compte et de manière non subjective. Par ailleurs, le calcul du LPI n'est fondé que sur des données de base généralement disponibles pour la plupart des sites. Cet indice mériterait donc d'être testé sur un plus grand nombre de régions.

L'approche de Jury et al., 1987.

Là encore, les auteurs privilégient des paramètres simples caractéristiques des molécules ($t_{1/2}$ et K_{oc}), auxquels ils ajoutent des paramètres relatifs aux solides (teneur en eau, fraction de carbone organique, vitesse d'infiltration, densité).

La notion de dégradation est toutefois affinée par rapport aux indices de Gustafson (1989) et Rao et al. (1985), puisqu'on suppose ici une dégradation non constante avec la profondeur. En effet, considérer une constante de dégradation de premier ordre n'est pas réaliste dans la mesure où la température du sol diminue avec la profondeur et que l'activité microbienne est directement reliée à la température. De plus, la densité microbienne diminue avec la profondeur.

Ces considérations ont permis d'aboutir à la différenciation de 3 zones dans la profondeur du sol :

- zone de surface, avec une dégradation et une densité microbienne constantes,
- zone intermédiaire où la constante de dégradation diminue proportionnellement à la densité microbienne,
- zone profonde où la constante de dégradation et la densité microbienne sont constantes, à une valeur résiduelle.

Couplée à une approche simplifiée du mouvement de l'eau par effet de piston (pas de dispersion ni de diffusion), cette méthodologie permet d'aboutir à un outil de "dépistage" du risque posé par différentes molécules. La fraction résiduelle dans le sol à une profondeur donnée d'une molécule peut ainsi être calculée à partir de 6 paramètres, 2 représentatifs de la molécule (K_{oc} et t $_{1/2}$) et 5 liés au sol ou à son environnement (f_{oc} , teneur moyenne en eau, densité, épaisseur de la zone avec activité bactérienne maximale et vitesse d'infiltration).

Pour cinquante substances et deux scénarios extrêmes (sol à faible/forte valeurs de f_{oc} , à forte/faible infiltration et à faible/forte épaisseur de zone active pour la biodégradation), il est ainsi possible de définir des molécules "à risques", c'est-à-dire celles dont 1/10~000 de la masse appliquée en surface pourrait atteindre l'eau souterraine (tableau 15 et figure 5).

Composés	Koc m ³ Kg-1	t _{1/2}
Alachior	1,200 10 ⁻¹	Jours 1,800 10 ¹
Aldicarb	3,600 10 ⁻²	7,000 10 ¹
Atrazine	1,600 10-1	6,400 10 ¹
Bromacil	7,200 10-2	3,500 10 ²
Captan	3,300 10 ⁻²	3.000 10 ⁰
Carbaryl	2,290 10-1	2,200 10 ¹
Carbofuran	2,800 10-2	4,000 10 ¹
Chlordane	3,800 10 ¹	3,500 10 ³
Chlorothalonil	1,380 100	7,000 10 ¹
Chloropyrifos	6,070 10 ⁰	6,300 10 ¹
Chlorthal dimethyl	4,000 10 ⁰	1,000 10 ²
Cyanazine	1,680 10-1	1,350 10 ¹
2, 4-D	2,000 10-2	7,100 10 ⁰
DBCP	7,000 10-2	2,250 10 ²
DDT	2,400 10 ²	3,837 10 ³
Diazinon	8,500 10 ⁻²	3,200 10 ¹
Dicamba	2,200 10-3	1,400 10 ¹
Dichloropropene	6,800 10 ⁻²	1,600 10 ¹
Dieldrin	1,200 101	8,680 10 ²
Disulfoton	1,600 10 ⁰	5,000 10 ⁰
Diuron	3,800 10 ⁻¹	3,280 10 ²
EDB	4,400 10 ⁻²	3,650 10 ³
EPTC	2,800 10 ⁻¹	3,000 10 ¹
Ethoprophos	1,200 10 ⁻¹	5,000 10 ¹
Fenamiphos	1,710 10 ⁻¹	1,000 101
Fonofos	6,800 10 ⁻²	6,000 10 ¹
Heptachlor	2,400 10 ¹	2,000 10 ³
Lindane	1,300 10 ⁰	2,660 10 ²
Linuron	8.630 10 ⁻¹	7,500 10 ¹
Malathion	1,796 10 ⁰	1,000 100
Methyl parathion	5,100 10 ⁰	1,500 10 ¹
Metolachlor	1,810 10-1	4,200 10 ¹
Metribuzin	2,400 10 ⁻²	3,700 10 ¹
Monuron	1,800 10 ⁻¹	1,660 10 ²
Napropamide	3,000 10 ⁻¹	7,000 10 ⁰
Oxamyl	6,000 10 ⁻³	6,000 10 ⁰
Parathion	1,100 10 ¹	1,800 10 ¹
Penthachlorophenol	1,429 10 ¹	4,800 10 ¹
Phorate	6,600 10 ⁻¹	8,200 10 ¹
Picloram	4,800 10 ⁻²	1,000 10 ²
Prometryn	6,100 10 ⁻¹	6,000 10 ¹
Propachlor	4,200 10-1	7,000 10 ⁰
Propylene dichloride	4,300 10-2	5,500 10 ¹
Simazine	1,400 10-1	7,500 10 ¹
2, 4, 5-T	8,000 10-2	3,300 10 ¹
Terbacil	4,100 10-2	5,000 10 ¹
Toxaphene	2,100 10 ¹	9,000 10 ⁰
Triallate	3,600 10 ⁰	1,000 102
Trifluralin	7,300 10 ⁰	1,320 10 ²

Tabl. 15 Principales propriétés des pesticides utilisés dans l'approche de Jury et al., 1987.

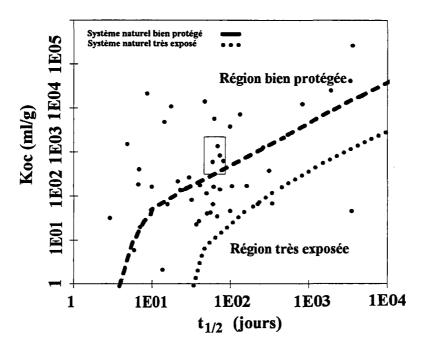


Fig. 5 - Abaque permettant d'estimer les combinaisons de K_{0C} et t_{1/2} dans le sol susceptibles d'engendrer un risque de contamination des eaux souterraines pour un système naturel très exposé (ligne discontinue) ou un système bien protégé (ligne continue; sol à forte teneur en Corg, activité biologique importante sur 1 mètre d'épaisseur, faible vitesse d'infiltration). Pour chacun des 2 scénarios, les molécules à risque sont à droite des courbes (adapté de Jury et al., 1987).

3.1.4. Comparaison entre indices

Les indices A_{F_1} , R_{F_2} , LEACH, VOLAT, T_c et T_d ont été comparés pour 41 pesticides, avec des solubilités et des tensions de vapeur variant de 8 ordres de grandeur, et 2 sols, variant surtout par leurs teneurs en eau et en carbone organique (Rao et al., 1985; tableaux 16 à 18). Les indices A_{F_2} et LEACH prennent en compte l'influence de la sorption et de la dégradation sur les potentialités de lessivage.

La comparaison de ce dépistage des potentialités de transfert par ces différents indices avec des données disponibles sur la contamination des eaux souterraines montre que l'indice A_F est le meilleur estimateur (l'indice LPI, plus récent, n'a évidemment pas été inclus dans cette comparaison). Un tel indice n'est pas conçu à des fins prédictives, mais représente plutôt une méthode simple pour classer des pesticides en terme de potentialité relative de contamination des eaux souterraines. Ce type d'indice est basé sur un certain nombre de prérequis dont certains peuvent ne pas être satisfaits en fonction de situations étudiées :

- propriétés de la ZNS indépendantes de la profondeur,
- estimation de la vitesse de recharge de l'eau souterraine à partir de la pluviosité, de l'irrigation et de l'évapotranspiration,
- valeur de K_{oc} estimée pour chaque pesticide en partant de l'hypothèse que les interactions hydrophobes sont prépondérantes,

- possibilité d'estimer les valeurs de demi-vie pour chaque molécule.

L'emploi d'une seule valeur de t $_{1/2}$ pour un pesticide donné quelque soit le site d'étude peut se justifier au vu des faibles différences (de l'ordre d'un facteur 2) mesurées entre sites.

Pesticide	S (mg L ⁻¹)	K _{oc} (m ³ kg ⁻¹)	K _h	V _p (Pa)	T _{1/2} (jours)
Alachlor	2,420E+02	1,900E-01	1,300E-06	2,900E-03	7
Aldicarb	9,000E+03	1,000E-02	1,000E-04	1,300E-02	28
Atrazine	3,200E+01	1,600E-01	2,500E-07	4,000E-05	71
Bromacil	8,200+02	7,200E-02	3,700E-08	3,300E-05	350
Captan	3,300E+00	3,300E-02	4,900E-05	1,300E-03	3
Carbaryl	4,000E+01	2,290E-01	1,400E-03	6,700E-01	22
Carbofuran	3,200E+02	2,800E-02	3,100E-07	2,700E-03	40
Chlordane	1,000E+00	3,800E+01	2,200E-04	1,300E-03	3500
Chlorpyrifos	2,000E+00	6,070E+00	1,800E-04	2,500E-03	63
Cyanazine	1,710E+02	1,680E-01	1,200E-04	2,000E-01	108
2,4-D	9,000E+02	2,000E-02	5,600E-09	5,300E+01	15
DBCP	1,000E+03	7,000E - 02	1,700E-02	1,060E+02	180
DDT	3,000E+03	2,400E+02	2,000E-03	2,500E-05	3837
Diazinon	4,000E+01	8,500E-02	5,000E-05	9,700E-05	32
Dieldrin	1,500E-01	1,200E+01	6,700E-04	4,000E+02	868
Disulfoton	2,500E+01	1,600E+00	1,100E-04	2,400E-02	5
Diuron	3,700E+01	3,800E-01	5,400E-08	4,100E-04	328
EDB	3,400E+03	4,400E-02	3,500E-02	1,500E+03	3650
EPTC	3,700E+02	2,800E-01	5,900E-04	4,500E+00	30
Ethoprophos	7,500E+02	1,200E-01	6,000E-06	4,650E-02	50
Fenamiphos	7,000E+02	1,710E-01	2,400E-08	1,330E-04	10
Fonofos	1,300E+01	6,800E-02	2,200E-04	2,800E-02	60
Heptachlor	5,600E-02	2,400E+01	1,450E-01	5,300E-02	2000
Lindane	7,500E+02	1,300E+00	1,300E+04	5,600E-03	266
Linuron	8,100E+01	8,600E-01	2,500E-06	2,000E-03	75
Malathion	1,450E+02	1,800E+00	5,000E-06	5,300E-03	1
Methyl Bromide	1,300E+04	2,200E-02	1,500E+00	5,200E-05	55
Methyl Parathion	5,700E-01	5,100E+00	4,400E-06	1,300E-03	15
Monuron	2,600E+02	1,800E-01	7,600E-09	6,700E-05	166
Napropamide	7,300E+01	3,000E-01	7,900E-07	5,300E-04	70
Oxamyl	2,800E+05	6,000E-03	9,900E-09	3,100E-02	6
Parathion	2,400E+01	1,100E+01	6,100E-06	5,000E-03	18
Pentachlorphenol	2,000E+01	1,429E+01	8,800E-02	1,600E+01	48
Phorate	5,000E+01	6,600E-01	3,100E-04	8,500E-05	82
Picloram	4,200E+02	2,600E-02	1,900E-08	8,200E-05	138
Prometryne	4,800E+01	6,100E-01	5,600E-07	1,300E-04	60
Promachlor	6,100E+02	4,200E-01	4,400E-06	3,100E-02	7
Simazine	5,000E+00	1,400E-01	3,400E-08	8,100E-07	75
Terbacil	7,100E+02	4,600E-02	8,200E-09	6,500E-05	50
Triallate	4,000E+00	3,600E+00	7,900E-04	1,600E-02	100
Trifluralin	3,000E-01	7,300E+00	6,700E-03	1,400E-02	132

Tabl. 16 - Propriétés des 41 molécules de pesticide considérées (extrait de Rao et al., 1985)

Pesticide		Scho	ma de cla	ssement u	tilisé	
	RF	AF	Tc	Td	Leach	Volat
EDB	8	1	8	2	25	40
Bromacil	10	2	10	33	2	8
Picloram	4	3	4	34	3	17
DBCP	11	4	11	3	28	39
Diuron	24	5	24	37	13	23
Monuron	18	6	18	41	6	10
Terbacil	7	7	7	39	4	6
Cyanazine	16	8	16	12	21	31
Fonofos	9	9	9	8	22	35
Carbofuran	5	10	5	25	11	24
Aldicarb	2	11	2	9	8	22
Simazine	14	12	14	35	7	5
Atrazine	15	13	15	29	9	14
Ethoprophos	13	14	13	19	18	26
Diazinon	12	15	12	14	12	16
Lindane	29	16	29	16	17	18
Napropamide	22	17	22	28	16	19
2,4-D	3	18	3	40	30	37
Methyl Bromide	23	19	23	1	1	1
Phorate	27	20	27	13	14	9
Oxamyl	1	21	1	36	5	7
Chlordane	40	22	40	23	27	29
Prometryne	26	23	26	31	15	11
EPTC	21	24	21	7	31	33
Heptachlor	39	25	39	5	39	38
Linuron	28	26	28	26	19	20
Carbaryl	20	27	20	6	35	34
Dieldrin	37	28	37	18	41	41
Fenamiphos	17	29	17	38	10	2
Captan	6	30	6	11	24	27
Alachlor	19	31	19	24	20	13
Triallate	32	32	32	15	34	28
Trifluralin	35	33	35	10	38	32
DDT	41	34	41	22	37	30
Propachlor	25	35	25	21	23	15
Chlorpyrifos	34	36	34	20	32	25
Pentachlorophenol	38	37	38	4	40	36
Disulfoton	30	38	30	17	36	21
Methyl Parathion	38	39	33	30	26	4
Parathion	36	40	36	32	33	12
Malathion	31	41	31	27	29	3

Tabl. 17 - Classification, selon six schémas différents, des 41 molécules de pesticides considérées (cas de sables fins ; extrait de Rao et al., 1985)

Pesticide		Sche	éma de cla	ssement u	tilisé	
	RF	AF	Тс	Td	Leach	Volat
EDB	8	1	8	2	25	40
Bromacil	10	2	10	33	2	8
Picloram	4	3	4	34	3	17
DBCP	11	4	11	3	28	39
Diuron	24	5	24	37	13	23
Monuron	18	6	18	41	6	10
Terbacil	7	7	7	39	4	6
Cyanazine	16	8	16	12	21	31
Fonofos	9	9	9	8	22	35
Carbofuran	5	10	5	25	11	24
Aldicarb	2	11	2	9	8	22
Simazine	14	12	14	35	7	5
Atrazine	15	13	15	29	9	14
Ethoprophos	13	14	13	19	18	26
Diazinon	12	15	12	14	12	16
Lindane	29	16	29	16	17	18
Napropamide	22	17	22	28	16	19
2,4-D	3	18	3	40	30	37
Methyl Bromide	23	19	23	1	1	1
Phorate	27	20	27	13	14	9
Oxamyl	1	21	1	36	5	7
Chlordane	40	22	40	23	27	29
Prometryne	26	23	26	31	15	11
EPTC	21	24	21	7	31	33
Heptachlor	39	25	39	5	39	38
Linuron	28	26	28	26	19	20
Carbaryl	20	27	20	6	35	34
Dieldrin	37	28	37	18	41	41
Fenamiphos	17	29	17	38	10	2
Captan	6	30	6	11	24	27
Alachlor	19	31	19	24	20	13
Triallate	32	32	32	15	34	28
Trifluralin	35	33	35	10	38	32
DDT	41	34	41	22	37	30
Propachlor	25	35	25	21	23	15
Chlorpyrifos	34	36	34	20	32	25
Pentachlorophenol	38	37	38	4	40	36
Disulfoton	30	38	30	17	36	21
Methyl Parathion	38	39	33	30	26	4
Parathion	36	40	36	32	33	12
Malathion	31	41	31	27	29	3

Tabl. 18 - Classification, selon six schémas différents, des 41 molécules de pesticides considérées (cas de sables limoneux ; extrait de Rao et al., 1985)

3.2.LES MODÈLES DE TRANSFERT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Devant l'intérêt grandissant de pouvoir prédire les risques de pollution des nappes souterraines par les produits phytosanitaires, des approches différentes de celles du classement par indices ont été envisagées. Elles consistent à modéliser les processus qui contrôlent la migration d'un polluant dans le sol

Une synthèse bibliographique exhaustive de ces modèles sort du cadre de cette étude. Le choix s'est porté sur les modèles LEACHP, GLEAMS, PRZM2, PESTLA et VULPEST. Ces modèles vont d'abord être présentés par grandes familles correspondant à différents domaines d'application, liés à la complexité des équations utilisées et à la quantité de données requises. Ensuite, ces modèles seront comparés en fonction des processus pris en compte et de la façon dont ces processus sont simulés.

3.2.1. Principaux domaines d'application des modèles

Les modèles numériques existants ont été développés suivants les besoins de différents groupes d'utilisateurs. Des organismes publics de contrôle peuvent utiliser des modèles afin d'estimer les temps de transfert des pesticides et les concentrations qui atteignent la nappe phréatique. Des modèles servent à estimer la mobilité dans le sol des pesticides en cours de développement. Dans le monde agricole, les modèles de simulation sont utilisés dans le but de développer des stratégies plus efficaces d'application des pesticides. Enfin, la recherche scientifique, dans des domaines différents, fait appel aux modèles numériques pour étudier une variété de phénomènes liés aux transferts de pesticides dans le système plante - eau - sol.

Suivant le but qu'ils proposent, les modèles retenus dans cette étude bibliographique peuvent être classés en deux catégories :

- modèles de recherche.
- modèles de gestion.

Dans la littérature (Wagenet, 1990) un troisième type de modèle est cité: les modèles de screening qui ne sont pas destinés à modéliser le devenir des pesticides dans l'environnement, mais plutôt à classer les différents produits suivant leur degré de danger pour l'environnement. Ils ont été décrits au § 3.1.

Les modèles de recherche ont pour objectif de fournir des estimations quantitatives du mouvement de l'eau et du comportement des pesticides. Ces modèles simulent l'évolution du flux d'eau et de la concentration des pesticides dans le temps et à différents niveaux dans le sol. Afin d'obtenir des résultats précis, la structure des modèles est complexe et ils simulent d'une façon explicite un maximum de processus identifiés. Les modèles de recherche nécessitent, en général, un grand nombre de données concernant le système plante - eau - sol. Les modèles LEACHP et PESTLA sont des modèles de recherche. Les modèles de gestion requièrent une moindre quantité de données mais ils sont plus approximatifs quant au comportement du pesticide et de l'eau dans le sol sous les conditions transitoires rencontrées sur le terrain. L'objectif de ces modèles est d'aider le monde agricole à mettre au point des stratégies concernant la gestion de l'eau et de pesticides en vue d'une amélioration de la production de la récolte en minimisant l'impact négatif sur l'environnement. Les modèles de gestion présentés ici sont PRZM2, GLEAMS et VULPEST.

3.2.2. Paramètres principaux inclus dans les modèles de transfert

- Composantes principales

Les processus considérés importants pour le comportement d'un produit phytosanitaire dans le sol sont :

- l'écoulement de l'eau dans le sol, qui entraîne une distribution et une dispersion du pesticide pendant son passage à travers la zone non-saturée vers la nappe,
- la dégradation par des micro-organismes et par des réactions chimiques,
- l'adsorption par le sol qui réduit la mobilité,
- l'absorption par les racines des plantes,
- la volatilisation par son évaporation du sol,
- l'entraînement par l'érosion et le ruissellement.

La plupart des modèles prennent en compte un certain nombre des processus cités ci-dessus. Seulement quelques modèles considèrent l'ensemble de ces réactions possibles lors du séjour du pesticide dans le sol.

Les composantes reprises dans tous les modèles sont :

- la description du mouvement de l'eau. Le mouvement dans le sol est décrit, soit par une équation physique basée sur l'équation de Darcy et qui est résolue de façon numérique, soit avec un bilan hydrique. L'évapotranspiration réelle (ETR) est décrite à l'aide de fonctions empiriques qui ajustent des mesures de terrain, ou elle est déduite de l'ETP, estimée à partir des paramètres globaux,
- le transport des pesticides, décrit par l'équation de convection dispersion (CDE) ou à l'aide d'une équation de conservation de masse,
- le comportement des pesticides, défini par leur dégradation, considéré comme un processus du premier ordre, et par leur adsorption, normalement considérée linéaire.

Dans tous les modèles, le sol est divisé en plusieurs couches, pour lesquelles on définit des paramètres qui règlent le comportement hydrodynamique. Les écoulements sont uniquement verticaux. De plus, certaines données globales sont nécessaire sur les apports hydriques, les vitesses de dégradation, les dates et les quantités de substance appliquées et des données sur la présence des plantes et des racines.

3.2.3. Les modèles de gestion

Les modèles de gestion peuvent être divisés en 2 groupes, suivant leur méthode d'analyse :

- les modèles déterministes,
- les modèles stochastiques.

Les modèles déterministes supposent que le système eau - plante - sol fonctionne d'une telle façon qu'une série d'événements physiques et chimiques résultent dans une solution unique pour la distribution d'eau et de produit phytosanitaire dans le sol. En définissant les bonnes équations et paramètres on devrait pouvoir reproduire les processus observés. Les modèles PRZM2 et GLEAMS sont de ce type.

Les modèles stochastiques supposent que les caractéristiques du sol varient dans l'espace, ce qui implique que le mouvement de l'eau et des produits phytosanitaires varie également dans l'espace. Le modèle VULPEST est un modèle stochastique, basé sur des équations déterministes.

- Modèles de gestion déterministes

Description du mouvement de l'eau

La description du mouvement de l'eau est primordiale pour la modélisation du devenir des produits phytosanitaires, car il contrôle le transfert de produits phytosanitaires dans le sol. Les deux modèles déterministes étudiés ont une approche très différente pour décrire le transfert d'eau dans le sol non-saturé.

Equations utilisés

Le modèle GLEAMS (Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems; Krisel et al., 1992) utilise une approche de bilan d'eau pour simuler la redistribution de l'eau dans le profil. Les calculs sont faits au pas de temps journalier et le nombre d'horizons lithologiques est limité à 5. Le nombre de couches de calcul utilisé par le modèle peut être plus important, mais n'est pas contrôlé par l'utilisateur. Le modèle utilise des valeurs journalières de précipitation comme entrée, avec des caractéristiques de la végétation et du sol, pour calculer le bilan d'eau de la zone racinaire. Pour chaque couche de calcul, la teneur en eau est calculée en fonction des entrées (infiltration, percolation d'une couche avoisinante) et sorties (percolation vers une couche avoisinante, évaporation, absorption par les racines). Le transfert d'eau d'une couche à l'autre s'effectue si la teneur en eau calculée pour ce pas de temps dépasse la valeur maximale définie.

Pour la modélisation du transfert d'eau, le modèle PRZM2 (Pesticide Root Zone Model, Mullins et al., 1992) utilise des équations physiques. PRZM2 est une combinaison des logiciels VADOFT, pour le calcul du mouvement de l'eau, et le logiciel PRZM, qui simule le transport des

produits phytosanitaires. Dans VADOFT le mouvement de l'eau dans la zone non-saturée est décrit par l'équation de Richard. Cette équation est la combinaison de la loi de Darcy, qui définit qu'un flux est le produit de la perméabilité et le gradient du potentiel, et d'une équation de continuité.

Vu que la perméabilité à l'eau d'un sol dépend du degré de saturation du sol, des relations entre la perméabilité non-saturée $(K(\theta))$, le potentiel de l'eau (h) et la teneur en eau (θ) doivent être définies. VADOFT utilise des relations $K-\theta$ et θ -h décrites par van Genuchten (1980). Le système d'équations, définies pour toutes les couches du modèle, est résolu en utilisant un schéma de différences finies. La solution dépend des conditions imposées aux limites supérieure (évaporation, infiltration) et inférieure (drainage).

Conditions aux limites

Dans les modèles GLEAMS et PRZM2, la précipitation est répartie entre ruissellement et infiltration à l'aide de la 'Curve Number method'. Cette méthode, développé par le USDA Soil Conservation Service, calcule le ruissellement en fonction des caractéristiques pédologiques et géomorphologiques, et des méthodes de gestion.

Les 2 modèles corrigent pour l'interception par la végétation. Dans GLEAMS l'interception est variable et dépend du type de végétation (forêt, champ) et du Leaf Area Index (LAI), qui varie au cours de l'année.

L'évapotranspiration potentielle (ETP) est répartie entre l'évaporation du sol (E) et la transpiration des plantes (T). GLEAMS utilise des données mensuelles de radiation pour estimer l'ETP et pour la répartir entre EP et TP. La transpiration réelle (TR) est déterminée en fonction des caractéristiques du sol et la disponibilité en eau dans la zone racinaire.

Dans PRZM2, l'ETP est estimée à partir de la "pan evaporation" ou de formules empiriques. L'ETP est répartie sur 4 paramètres :

- l'évaporation de l'eau interceptée (Ei),
- l'évaporation de l'eau des flagues à la surface (Ef),
- l'évaporation de l'eau dans le sol (Es),
- la transpiration de l'eau dans la zone racinaire.

De l'ETP calculée on déduit, en fonction de la disponibilité, les valeurs pour Ei, Ef et Es. T est répartie sur la zone active de racines à l'aide d'un facteur de profondeur.

Description du transport des solutés

Le transfert des produits phytosanitaires est influencé par les caractéristiques du sol et du produit phytosanitaire, et par les variations climatiques. Dans GLEAMS, les produits phytosanitaires sont repartis entre ruissellement, sédiments, infiltration, absorption par les plantes et dégradation. La dégradation est décrite par des cinétiques du premier ordre. Jusqu'à 10 produits phytosanitaires peuvent être simulés.

Dans les 2 modèles, les produits phytosanitaires dans chaque horizon du sol sont répartis entre l'eau et la matrice en fonction du paramètre de distribution Koc et de la teneur en carbone organique.

Dans PRZM2 le transfert de produits phytosanitaires est simulés par des bilans de masse pour les différentes couches. L'advection pour la phase liquide est décrite par le champ de vitesse de l'eau. La dispersion et la diffusion de la phase liquide sont combinées en utilisant la loi de Fick. Le modèle prend également en compte la dispersion et la diffusion dans la phase de vapeur.

La volatilisation à travers la surface du sol est simulée par un modèle de diffusion moléculaire et la volatilisation à partir des plantes est schématisée par des formules empiriques. L'absorption des produits phytosanitaires par les plantes est directement liée à la transpiration. La dégradation est décrite par une constante de dégradation du premier ordre, qui regroupe les effets de la phase solide, liquide et de vapeur.

PRZM2 prend également en compte des effets de la température. Le transfert de chaleur à travers le profil est fait avec une équation différentielle à partir de la température de la surface. Cette température de surface est estimée avec un bilan d'énergie.

Données requises

Les deux modèles nécessitent des données :

- climatiques (pluie, température, radiation, etc.),
- pédologiques (épaisseur des couches, K, point de flétrissure, etc.),
- agronomiques (date de maturité, longueur des racines, etc.),
- agricoles (date et taux d'application, etc.),
- sur les produits phytosanitaires (solubilité, Koc, demi-vie).

De plus, un certain nombre de paramètres généraux, spécifique au site simulé, doivent être définis. En général le modèle PRZM2 demande plus de données que GLEAMS, surtout pour les caractéristiques du sol et les cultures. Les 2 modèles sont accompagnés d'une vaste base de données, qui facilite l'estimation des paramètres spécifique au site.

Une étude comparative entre PRZM et GLEAMS (Mueller, 1992) montre que les 2 modèles simulent relativement bien la teneur totale en produit phytosanitaire à court terme et la distribution relative dans le profil. Cependant, les concentrations absolues ne représentent que des ordres de grandeur. Pour certains produits phytosanitaires, PRZM simule mieux la distribution dans le profil. Une certaine tendance à surestimer la mobilité des produits phytosanitaires est observée pour les 2 modèles.

- Modèles de gestion stochastiques

Le modèle VULPEST (Vulnérabilité des eaux souterraines à la contamination par les produits phytosanitaires; Villeneuve et al., 1987) vise à évaluer la quantité de produits phytosanitaires qui peuvent parvenir à la nappe. La démarche suivie est du type Monte-Carlo. Elle consiste à effectuer un nombre suffisant de simulations pour que l'ensemble des résultats qui en découlent soit représentatif des processus et de la variabilité des paramètres.

Le modèle est basé sur les mêmes concepts mécaniques que les modèles déterministes. Pour le sol, les produits phytosanitaires et les cultures, un certain nombre de paramètres doit être défini. Pour chaque paramètre, une valeur minimale et maximale est donnée, ainsi qu'une loi de distribution de ce paramètre. Les paramètres sont notamment :

- pour toutes les couches du sol :
 - épaisseur,
 - perméabilité, porosité, densité sèche,
 - teneurs en argile, limon, sable et carbone organique,
- pour les cultures, pour chaque année :
 - date d'émergence,
 - date de maturité.
 - besoin en eau mensuel à maturité,
- pour les produits phytosanitaires :
 - solubilité,
 - coefficient Koc,
 - dégradabilité.

Pour chaque simulation, les paramètres utilisés par le modèle sont fixés par tirage aléatoire à partir des distributions de ces paramètres.

Cette approche de modélisation intègre la variabilité spatiale des processus et elle fournit des résultats interprétables sur une base statistique. Le modèle VULPEST est un outil d'aide à la décision, plutôt que déterministe. Le modèle est moins adapté pour la modélisation de mesures de terrain sur un site expérimental.

3.2.4. Les modèles de recherche

Introduction

Dans le cadre de cette synthèse bibliographique deux modèles de recherche ont été étudiés : LEACHP (Huston et Wagenet, 1989) et PESTLA (Boesten, 1993). LEACHP est une version du modèle général de transport LEACHM, pour le calcul du transfert des produits phytosanitaires. Le modèle PESTLA est lié au modèle SWACROP (Wesseling et al., 1990) qui contrôle les pas de temps et qui décrit le transfert d'eau. PESTLA décrit le comportement des produits phytosanitaires.

Dans ces modèles, le sol est également subdivisé en un certain nombre de couches verticales. Dans LEACHP, les pas de temps doivent être définis par l'utilisateur et peuvent être inférieurs à 1 jour. Le modèle calcule les transferts et flux cumulatifs par jour.

Description du mouvement de l'eau

Equations utilisées

Les deux modèles ont une approche similaire pour la description du mouvement de l'eau. Le flux d'eau est défini par le produit du gradient hydraulique (vertical dans le modèle mono-dimension-nel) et la conductivité hydraulique, qui dépend de la teneur en eau (loi de Darcy). La combinaison avec une équation de continuité donne une équation qui décrit l'écoulement transitoire (équation de Richard). Les équations décrivant la variation de teneur en eau peuvent être résolues numériquement en utilisant un schéma de différences finies pour des conditions aux limites différentes. Après résolution des équations, les flux entre les différentes couches du modèle peuvent être calculés.

Dans les 2 modèles, des relations K-h-0 doivent être définies. Dans LEACHP, 2 possibilités existent pour la définition des lois. Soit des lois théoriques sont introduites (par exemple type "van Genuchten" (1980) ou bien le modèle calcule les lois caractéristiques du sol à l'aide des paramètres de texture, selon des fonctions empiriques. L'équation de rétention est exponentielle avec une section parabolique pour des valeurs élevées de la succion. Dans SWACROP les lois expérimentales ou de la littérature doivent être définies.

Conditions aux limites

Limite supérieure

Dans LEACHP les conditions limites supérieures peuvent être changées. Le modèle prévoit 4 conditions différentes :

- infiltration d'une lame d'eau,
- infiltration sans lame d'eau,
- évaporation,
- flux nul.

L'ETP journalière est déduite des valeurs hebdomadaires de la "pan evaporation". L'évaporation potentielle (EP) et la transpiration potentielle (TP) sont déterminées en utilisant des paramètres sur des cultures. L'évaporation réelle (ER) est considérée égale à la valeur minimale de l'EP ou du flux maximal du sol, qui dépend des conditions hydriques du sol. La TP est calculée à partir de l'ETP - ER.

Dans SWACROP, des valeurs quotidiennes de la pluie, l'EP et la TP doivent être déterminées. L'ETP est estimée à l'aide de l'équation modifiée de Penman, en utilisant un certain nombre de paramètres empiriques concernant les cultures. L'EP est déterminée à l'aide d'une équation empirique (type Ritchie). TP est définie par la différence entre l'ETP et l'EP. Dans les 2 modèles, la transpiration réelle TR dépend des conditions hydriques du sol.

Limite inférieure

Plusieurs conditions peuvent être imposées à la limite inférieure du modèle. Dans LEACHP les conditions sont les suivantes :

- niveau de la nappe imposé,
- drainage libre dans un profil non-saturé,
- limite à flux nul.

Dans PESTLA il est également possible d'imposer le flux sortant à la limite inférieure, avec un niveau libre de la nappe.

Le transport des solutés

Après estimation des flux d'eau, les flux des produits phytosanitaires peuvent être estimés en utilisant une solution numérique de l'équation de convection - dispersion (CDE), en prenant en compte les différentes entrées et sorties.

Dans le modèle LEACHP le mouvement des produits phytosanitaires s'effectue par 4 processus différents :

- diffusion chimique dans la phase liquide,
- diffusion dans la phase vapeur,
- convection par le flux d'eau,
- convection par le flux d'air.

Dans le modèle les produits phytosanitaires sont répartis sur les 3 phases: solide - liquide - vapeur. La sorption peut être définie sous 3 formes différentes :

- l'option par défaut est un isotherme linéaire de sorption. La concentration adsorbée est donc proportionnelle à la concentration dans la phase liquide et dépend du coefficient Kd,
- une seconde possibilité est une adsorption sur 2 types de sites différents. Une fraction f de sites disponibles est en équilibre et une fraction 1-f est sujet à sorption et désorption,
- une troisième option est un isotherme non-linéaire de Freundlich.

La répartition entre la phase liquide et la phase vapeur est représenté par la loi de Henry. Le transfert de chaleur est également modélisé par LEACHP, comme par PESTLA. Le modèle PESTLA décrit également la sorption par un isotherme deFreundlich.

Afin de déterminer les concentrations de produits phytosanitaires dans chaque couche du modèle, la CDE est écrite sous forme de différences finies. Le jeu d'équations ainsi définies est résolu pour des conditions aux limites définies en utilisant l'algorithme de Thomas. L'effet net des processus de transformation, dégradation et absorption par les plantes est représenté par un terme d'entrée ou de sortie dans la CDE.

Le modèle LEACHP peut simuler 10 produits phytosanitaires à la fois, alors que PESTLA ne peut prendre en compte qu'une molécule à la fois. Pour chaque produit phytosanitaire, des voies de transformation doivent être définies.

Données requises

Les modèles de recherche LEACHP et PESTLA nécessitent un grand nombre de paramètres. En plus de paramètres généraux, décrivant les détails géométriques du profil et le découpage des pas de temps, il s'agit des paramètres qui définissent les caractéristiques hydrauliques du sol et les caractéristiques sur le transfert et la transformation des pesticides. En plus, des données sur l'état initial du profil (température, concentration des produits phytosanitaires, θ , $K(\theta)$, et h) doivent être fournies. Par rapport aux modèles de gestion, le nombre de paramètres requis est en général plus important car les équations utilisées sont plus complexes Les différences concernent notamment des données sur :

- les caractéristiques thermiques du sol,
- les paramètres de transformation et de sorption des produits phytosanitaires.

Comme pour les modèles GLEAMS et PRZM2, un grand nombre de paramètres (surtout des valeurs de certains coefficients) peuvent extraits de tableaux inclus dans une base de données fournie avec le modèle.

3.2.5. Bilan comparatif

Le choix d'un modèle de simulation dépend d'abord des objectifs définis et des résultats espérés de cette simulation. Pour des applications qui demandent une représentation précise des différents processus dans le système sol - eau - plante, les modèles de recherche sont les plus adaptés. Par contre s'il s'agit d'une application avec l'objectif d'estimer l'impact de produits phytosanitaires sur la nappe dans un cas particulier, sans vouloir décrire en détail la distribution des produits phytosanitaires, un modèle de gestion est mieux adapté. Ceci est d'autant plus vrai si la quantité de données disponibles est faible.

LEACHP apparaît le meilleur modèle de recherche. La description du mouvement de l'eau est faite à partie des équations physiques comme dans PESTLA, mais l'avantage de LEACHP est une plus grande souplesse dans la description de certains paramètres (lois caractéristiques du sol, sorption, nombre de produits phytosanitaires) et une meilleure définition du terme de transpiration. Un avantage potentiel du modèle PESTLA est que le module du transfert d'eau de SWACROP peut simuler des écoulements en 2 dimensions, mais pour l'instant PESTLA est mono-dimensionnel.

Parmi les différents modèles de gestion, le modèle PRZM2 semble le meilleur, en raison d'une description du transfert d'eau en régime transitoire, basé sur des équations physiques. Un avantage du GLEAMS est un nombre de données requises plus faible; une limitation de GLEAMS pour des études détaillée est que le nombre de couches lithologiques est limité à 5 et que les couches du modèle ne correspondent pas aux couches définies par l'utilisateur. En effet, le modèle crée un certain nombre de couches suivant les hétérogénéités du profil considéré, mais l'utilisateur ne maîtrise pas l'établissement de ces subdivisions. Elles sont directement générées par le modèle.

Deux problèmes majeurs qui réduisent la représentativité des résultats de tous les modèles sont :

- l'aspect mono-dimensionnel, qui empêche l'utilisation dans des zones inclinées,

 la non prise en compte des chemins préférentiels dans le sol, ce qui peut causer des erreurs importantes dans l'estimation du temps et des concentrations d'arrivée des produits phytosanitaires à la nappe.

Notons, que le BRGM dispose d'un code de calcul du mouvement de l'eau dans la zone nonsaturée en 3D (MARTHE), avec continuité entre la zone saturée et non-saturée. Ce code simule aussi des phénomènes de densité, température et transport dans la nappe. Ces modules sont en cours de modification pour permettre leur application dans la zone non-saturée. Le développement d'un module de transfert de produits phytosanitaires dans ce modèle pourrait constituer un complément intéressant aux modèles existants.

3.2.6. Validation de terrain de PRZM

Introduction

Le modèle PRZM a été appliqué plusieurs fois avec succès et a montré de bonnes corrélations entre les quantités de produits phytosanitaires calculées et mesurées (Lorber et Offut, 1986; Jones et al., 1986, 1987; Dean et al., 1987).

L'approche modélisatrice PRZM a également été testée (Businelli et al., 1993) dans le cadre de deux essais réalisés sur site avec des produits phytosanitaires propres au maïs (terbuthylazine et metolachlor) et au tabac (napropamide).

L'objectif de ces travaux est de tester la fiabilité des capacités prédictives du modèle PRZM et de trouver le meilleur moyen d'évaluer certains paramètres tels que K_{oc} et la constante de dégradation, K_{deg} . Les pratiques agricoles ont été examinées avec soin, dans la mesure où elles peuvent influencer fortement les caractéristiques du sol. Les sols utilisés sont deux "Typic Xerochrepts" de la haute vallée du Tibre. Les simulations ont été effectuées sur la base de différentes valeurs de K_{deg} provenant de diverses sources (mesures de laboratoire et de terrain ou encore données de la littérature)

Résultats

Pour le métolachlor, l'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est généralement bon, ceci pour toutes les valeur de K_{deg} utilisées.

Pour la terbuthylazine, l'accord est également satisfaisant. Les simulations indiquent que le modèle PRZM est peu sensible au K_d pour les conditions de cette étude (faibles gammes de valeurs de K_d mesurées et utilisées).

L'utilisation d'un K_{deg} provenant d'un type de sol similaire à celui de la présente étude n'aboutit pas à une bonne concordance entre les valeurs mesurées et calculées. Cette observation indique qu'une similarité chimique et physique entre sols n'implique pas forcément une similarité de comportement vis à vis de la dégradation du produit phytosanitaire.

Pour le napropamide, les mesures calculées sous-estiment la profondeur de pénétration par rapport aux résultats expérimentaux. Cette mauvaise concordance peut être expliquée par le mode de culture particulier utilisé dans l'essai considéré : culture du tabac. En effet, cette culture implique un hersage du terrain qui induit la formation de grosses mottes de granulométrie hétérogène. Ce type de structure se traduit par la présence de crevasses au travers desquelles les produits phytosanitaires peuvent atteindre des profondeurs plus importantes que celles qui sont calculées. Certaines pratiques agricoles spécifiques au tabac peuvent également induire des modifications au niveau de la distribution du produit phytosanitaire dans les horizons supérieurs du sol.

Conclusions

Dans l'ensemble, le modèle PRZM fournit de bonnes prévisions du comportement du pesticide dans des cultures qui n'impliquent pas de modifications importantes de la structure du sol. C'est notamment le cas du maïs. Il n'en va pas de même pour le tabac dont la culture entraîne une forte hétérogénéité du sol, avec création d'un grand nombre de crevasses.

3.2.7. Combinaison de modèles permettant l'estimation de concentrations en produits phytosanitaires dans une nappe à partir de données sur les apports en surface (Carsel et al., 1988)

Présentation

Une des démarches possibles pour réduire le risque de pollution par des produits phytosanitaires est d'utiliser des approches prédictives permettant de mieux gérer l'épandage de ces composés et d'en minimiser l'impact sur les eaux souterraines. Les modèles mathèmatiques ont été souvent utilisés pour ce type de démarche, mais les variations de caractéristiques du sol et du composé considéré sont une source importante d'incertitude.

La simulation par la méthode Monte-Carlo représente une des technique les plus puissantes pour traiter des problèmes complexes de transport d'un soluté. Elle a toutefois été peu appliquée au cas des produits phytosanitaires. Ceci peut s'expliquer par le besoin de définir des fonctions de probabilité pour la détermination des paramètres nécessaires au modèle. De plus, le problème posé doit être considéré dans un contexte beaucoup plus large que la simulation traditionnelle basée sur le calcul d'une valeur unique.

Démarche utilisée

Carsel et al. (1988) utilisent une simulation de type Monte-Carlo pour la prévision de la pollution des eaux souterraines par un pesticide. Cette prévision est basée sur le couplage du modèle PRZM avec un modèle simple de transport d'un soluté en eaux souterraines.

Les gammes de valeurs des paramètres décrivant les caractéristiques du sol et les fonctions de probabilité ont été définies à partir d'une base de données SIRS ("Soils Information Retrieval Systems"). Cette simulation a été appliquée au cas de l'aldicarbe sur des cultures d'arachides dans le nord de la Caroline. La zone d'étude est constituée de dépôts de surface sableux et argileux d'une puissance avoisinant 3 à 6 m, puis d'un aquifère sablo-argileux et de sédiments calacaires.

La base de donnée SIRS a permis de délimiter l'extension de chaque type de sols dans les comtés étudiés, de connaître la profondeur des horizons de ces sols et de fixer les gammes de valeurs qui définissent leurs principales caractéristiques (propriétés mécaniques, taux de matière organique, densité, teneur en eau ...).

Pour chaque série de sol, la densité et les teneurs en matière organique, en eau, en sable et en argile ont été simulées grâce à des méthodes de distribution triangulaire et à partir des gammes de valeurs obtenues dans la base de données SIRS. Les profondeurs de nappe ont aussi été simulées par une méthode de distribution triangulaire mais à partir de données obtenues dans diverses sources documentaires (U.S. geological Survey, 1980, 1984; Simmons and Aldridge, 1980; Watkins and Simmons, 1984).

Les données climatiques sont représentées par des hauteurs de pluies annuelles. L'utilisation d'enregistrements pluviométriques pluriannuels fournit des informations sur la distribution des tempêtes et des pluies totales annuelles.

Des fonctions de probabilité ont été développées pour définir la vitesse de transformation de l'aldicarbe en zone saturée, la perméabilité, la porosité et le gradient hydraulique. Tous ces paramètres ont été décrits par des distributions triangulaires, excepté la porosité qui a été décrite par une distribution uniforme. Les types de distributions utilisés et les gammes de valeurs considérées pour la plupart des paramètres sont donnés dans le tableau 19.

Paramètres	Types de distribution	Gamme de valeurs	Médiane
		*	*
Densité (Mg.m ⁻³)	Triangulaire	*	*
Teneur en matière organique	Triangulaire	*	*
Pourcentage d'eau extractible	Triangulaire	*	*
$(m^3.m^{-3})$			
Pourcentage de sable	Triangulaire	*	*
Pourcentage d'argile	Triangulaire	*	*
Profondeur de la nappe (m)	Triangulaire	1,50 - 4,50	3,0
Pluies annuelles	Uniforme	1955 - 1972	-
Vitesse de dégradation dans la zone	Triangulaire	0,71 - 1,5	1,1
insaturée (mois ⁻¹)			
Vitesse de dégradation dans la zone	Triangulaire	117 - 167	137
saturée (jours ⁻¹)			
Perméabilité (m.jour ⁻¹)	Triangulaire	1,5 - 7,5	3,0
Porosité	Uniforme	0,20 - 0,25	-
Gradient (m.m ⁻¹)	Triangulaire	0,001 - 0,007	0,003

^{* :} dépendant de la série de sols considérée

Tabl. 19 - Types de distribution pour les paramètres utilisés dans la simulation Monte-Carlo (extrait de Carsel et al., 1988).

Quatre paramètres hydrologiques dépendants sont nécessaires pour simuler le mouvement d'un produit phytosanitaire par le modèle PRZM. Il s'agit de :

- la capacité au champ,
- le point de flétrissement,
- la densité,
- la teneur en matière organique.

Les paramètres relatifs au produit phytosanitaire proprement dit et nécessaires au modèle PRZM sont :

- le coefficient de sorption (mgL⁻¹),
- la vitesse de transformation (jour-1).

Au niveau de la rétention d'eau, les caractéristiques fournies par la base SIRS représentent l'eau extractible et réflètent la différence entre la capacité au champ et le point de flétrissement.

Le point de flétrissement a d'abord été estimé en appliquant la méthode de Rawls et al (1982) et en utilisant les valeurs définies par les fonctions de probabilité pour les teneurs en sable, argile, matière organique et la densité de chaque horizon. La capacité de champ a été déterminée en additionnant la valeur calculée du point de flétrissement et la teneur en eau extractible évaluée à partir des fonctions de probabilité.

Les capacités d'adsorption des produits phytosanitaires ont été estimée à la fois sur la base des teneurs en matière organique définies par les fonctions de probabilité et en utilisant un coefficient de partition de 20 vis-à-vis du carbone organique.

Les parts respectives du ruissellement et de l'infiltration ont été estimées à partir des valeurs reportées par Carsel et al (1988).

La vitesse d'écoulement de l'eau souterraine a été calculée en utilisant les valeurs de gradient hydaulique, de conductivité et de porosité effective définies à partir des fonctions de probabilité. L'équation de base de ce calcul est la suivante :

V = KS/N

avec:

V : vitesse moyenne d'écoulement (m/jour)

S : gradient hydraulique (m/m) K : perméabilité (m/jour)

N: porosité effective

Résultats

Les 2000 simulations ont permis d'établir des courbes représentant la probabilité de trouver une charge résiduelle donnée en aldicarbe en fonction de la distance par rapport à la zone traitée.

La présence d'aldicarbe sous la zone de labour s'avère généralement liée au type de sol, à la capacité au champ, au taux de matière organique, au climat annuel et, dans une moindre mesure, à la profondeur de la nappe. Les effets dûs à la vitesse de transformation en zones saturée et insaturée restent quant à eux relativement faibles.

Dans certaines circonstances, la migration des produits phytosanitaires est susceptible d'être affectée par les phénomènes de dispersion, causés, en majeur partie, par les variations de vitesse d'écoulement. Le coefficient de dispersion est généralement défini comme étant le produit de la vitesse et de la dispersivité.

Il semble toutefois que l'effet de cette dispersion n'intervienne pas ici de manière significative dans le résultat des simulations.

Une telle procédure permet d'aboutir à des valeurs de charges en produits phytosanitaires. Ces dernières peuvent être converties en concentrations si l'épaisseur du panache de pollution et la porosité sont connus. Pour cette conversion, l'équation utilisée est la suivante :

C = L/TN

avec:

C: concentration (kg/m³) L : charge en pesticide (kg/m²)

T : épaisseur du panache de pollution

N: porosité

Conclusions

La procédure exposée dans cette étude s'avère tout à fait intéressante pour l'acquisition de données sur la migration des produits phytosanitaires dans les eaux souterraines. Elle apparaît bien adaptée à l'évaluation des risques de pollution, permettant ainsi une meilleure gestion des épendages et un meilleur contrôle de la pollution des eaux potables.

3.3. COMPARAISON ENTRE INDICES ET MODÈLES **DE TRANSFERT**

3.3.1. Comparaison entre l'indice AF et le modèle PRZM (Kleveno et al., 1992)

Introduction

Il s'agit ici de comparer une démarche basée sur un classement par indice avec une approche modélisatrice plus complexe. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces approches dépend du problème posé. Si le but recherché est une simple estimation de la mobilité relative de plusieurs produits phytosanitaires donnés, un classement par indice s'avèrera suffisant. S'il s'agit plutôt du calcul d'un profil de concentrations d'un pesticide en fonction de la profondeur et/ou du temps, l'utilisation d'un modèle devient nécessaire.

Deux principaux types d'erreur sont liés aux outils de prévision des risques de pollution par les produits phytosanitaires:

- l'erreur de type A qui repose sur une mauvaise prise en compte de certains processus mis en
- l'erreur de type B qui repose sur l'introduction de valeurs incorrectes pour certains paramètres (paramètres mal connus).

Dans la présente étude les causes directes induisant une erreur de type A sont :

- l'erreur introduite par la prise en compte d'une recharge annuelle lors du calcul de l'indice de classement; ceci constitue une approximation par rapport aux variations temporelles des pluies,
- l'erreur introduite par l'hypothèse simplificatrice d'un profil de sol homogène.

Démarche utilisée

Les éléments de comparaison entre la méthode de classement par indice AF et la modélisation PRZM sont reportés dans le tableau 20.

	AF	PRZM
Similitudes		
Transports verticaux		
Circulation du fluide dans la zone non saturée		
Adsorption linéaire - réversible		
Cinétique de décroissance de premier ordre		
Volatilisation du pesticide non prise en compte		
Absence de circulation préférentielle de fluide		
Différences		
Prise en compte de plusieurs horizons dans un sol	non°	oui
Prise en compte de la quantité de pesticide répandue	non	oui
Prise en compte des variations temporelles de la recharge	non	oui
Calcul d'un profil de masse ou de concentration du pesticide	non	oui
Prise en compte d'un partage avec la phase gazeuse	oui	non°°
	1	ł

^{° :} En utilisation standard

Tabl. 20 - Similitudes et différences entre la méthode AF et le modèle PRZM (extrait de Kleveno et al., 1992).

Cette comparaison a été effectuée pour 10 produits phytosanitaires dans un sol d'Hawaii avec des horizons bien différenciés. Ce type de situation est parfaitement compatible avec la structure du modèle PRZM. Pour la méthode de classement par indice, un indice AF est calculé pour chaque couche de sol, permettant ensuite l'obtention d'un indice global.

Afin d'établir une comparaison quantitative entre indice AF et modéle PRZM, les résultats de ces deux méthodes sont présentés sous forme de profils de concentration (figure 6).

^{°° :} Pour la version PRZM utilisée dans cette étude

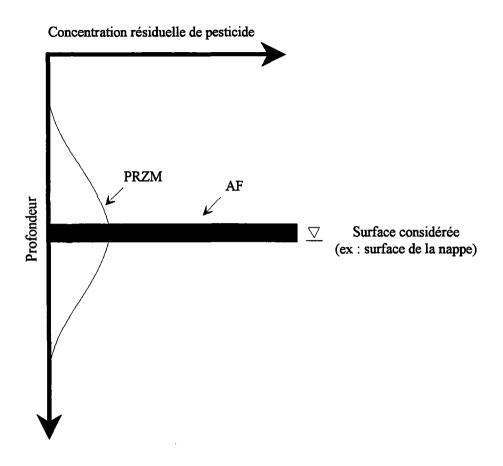
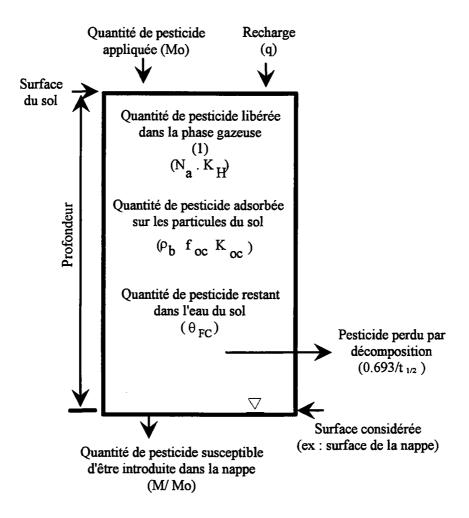


Fig. 6 - Comparaison graphique des profils de concentration résiduelle en pesticide calculés par la méthode AF et le modèle PRZM. La méthode AF suppose un écoulement de type "piston". le modèle PRZM prend en compte la dispersion hydrodynamique (extrait de Kleveno et al., 1992).

Dans le cas de l'indice AF, il ne s'agit en fait que d'un pic très ponctuel qui représente la concentration des produits phytosanitaires à une profondeur donnée, le calcul étant effectué sans tenir compte de la dispersion hydrodynamique. A l'inverse, la modélisation PRZM, qui prend en compte ce dernier paramètre, permet d'obtenir une courbe de concentration continue sur l'ensemble du profil.

La masse de produit phytosanitaire mobilisable par lessivage est donnée par la surface de la courbe.

Pour comparaison des diagrammes conceptuels établissant la distribution des masses résiduelles de produit phytosanitaire par la méthode AF et la modélisation PRZM sont présentés sur les figures 7 et 8.



(1)
$$N_a = (1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \theta_{FC}) - \theta_{FC}$$
, où N_a représente la porosité remplie d'air

Fig. 7 - Diagramme conceptuel relatif à la méthode AF (extrait de Kleveno et al., 1992)

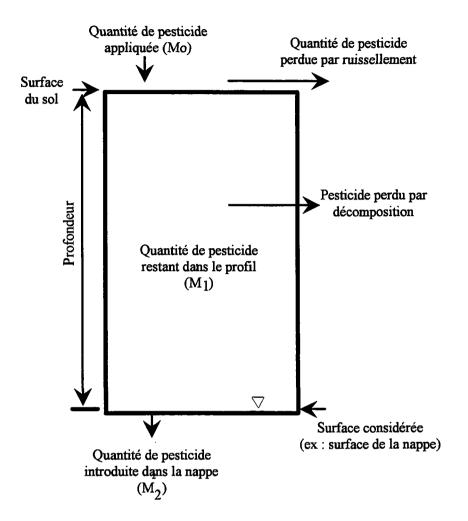


Fig. 8 - Diagramme conceptuel relatif au modèle PRZM (extrait de Kleveno et al., 1992)

Considérons la masse de produit phytosanitaire (M1) restant dans le profil au-dessus d'une profondeur donnée (généralement profondeur de la nappe) et celle (M2) qui a déjà été lessivée au-delà de cette profondeur, on peut supposer que le rapport (M1+M2)/M0 est équivalent à l'estimation obtenue par la méthode AF: M/M0 (avec M: masse de pesticide mobilisable restant dans le profil et M0 masse initiale de pesticide appliquée en surface).

Les paramètres utilisés

On distingue deux types principaux de paramètres :

- les paramètres propres au produit phytosanitaire (K_{OC}, K_H et t_{1/2}; voir description de la méthode AF pour la signification de ces paramètres),
- les paramètres propres à l'hydrologie et au sol (ρ_b , ρ_p , f_{OC} , D, θ_{FC} , θ_{wp} , θ_i , q; voir description des méthodes AF et PRZM pour la signification de ces paramètres).

Pour la première catégorie de paramètres, la vitesse de dégradation des produits phytosanitaires est supposée décroître avec la profondeur proportionnellement au taux de matière organique. En effet, la vitesse de dégradation des produits phytosanitaires est généralement liée à l'activité microbiologique du milieu, qui elle-même dépend des teneeurs en matière organique présentes dans le sol.

En ce qui concerne la seconde catégorie de paramètres, les auteurs jugent que l'information hydrologique la plus importante, nécessaire au modèle PRZM, est l'estimation des pluies journa-lières. Dans la présente étude, ces estimations sont des valeurs simulées à partir des données mensuelles.

La variable hydrologique utilisée pour la détermination de l'indice AF (recharge de la nappe : q) est calculée avec l'algorithme de la balance en eau du modèle PRZM. Pour les 10 produits phytosanitaires étudiés, une valeur constante de recharge a été utilisée lors du classement par indice AF.

Résultats

Les résultats ont été regroupés selon trois éléments de comparaison :

- 1 : une valeur de rang
- 2 : un temps de transfert
- 3 : une masse résiduelle relative de pesticide (M/M0)
- dans la majorité des cas, le classement des produits phytosanitaires établis sur la base de l'indice AF va dans le même sens que celui qui résulte de la modélisation PRZM,
- un classement AF établi en conditions de sol homogène s'avère une bonne approximation par rapport au cas de sols hétérogènes,
- les temps de transfert calculés sont plus longs dans le cas de la méthode AF. Cette surestimation des temps de transfert se marque surtout pour des produits phytosanitaires à forts coefficients d'adsorption et pour des conditions de faible recharge,
- les masses résiduelles relatives calculées d'une part par la méthode AF et d'autre part par la modélisation PRZM semblent en meilleur accord dans les sols hétérogènes. Toutefois, les différences importantes généralement obtenues entre ces deux méthodes indiquent que le calcul de la quantité résiduelle mobilisable de produit phytosanitaire ne peut raisonnablement être envisagé par la méthode AF,
- les résultats obtenus par la méthode AF s'accordent d'autant mieux avec ceux de la modélisation PRZM que les sols sont pauvres en carbone organique et que la recharge est forte (diminution des risques de dégradation; faibles temps de transfert),
- les résultats de AF et PRZM sont d'autant plus proches que les profils de sols sont peu profonds

Conclusions

Ce type d'étude a permis d'évaluer l'erreur induite au niveau du modèle AF par les hypothèses simplificatrices utilisées (sol homogène et absence de variations temporelles au niveau de la vitesse de recharge).

La méthode AF apparaît suffisante pour établir un simple classement des produits phytosanitaires selon leur potentialité de lessivage, ceci bien sûr à condition d'avoir suffisamment de données pour le calcul de l'indice. Des conclusions analogues sont tirées par Rao et al (1985) pour des sols de Floride avec un régime de pluie unique et où le modèle utilisé (CMIS, qui ne prend pas en compte la dispersion des produits phytosanitaires) donnait des résultats proches de la méthode AF..

La validation de ces méthodes necessiterait des tests basés sur des données acquises lors d'expériences de terrain.

3.3.2. Comparaison entre l'indice DRASTIC et le modèle PRZM (Banton et Villeneuve, 1989)

Démarche utilisée

Dans cette étude, les résultats obtenus grâce au modèle PRZM sont confrontés avec ceux issus d'un classement par indice établi selon la méthode DRASTIC (Aller et al, 1987).

Les deux approches ont été appliquées à 6 climats distincts couvrant l'ensemble des variations observables aux Etats-Unis. La comparaison entre ces deux approches a porté sur 1000 sites.

Pour les simulations PRZM, trois produits phytosanitaires aux caractéristiques distinctes ont été considérés : l'aldicarbe, le carbofuran et l'atrazine.

Dans la mesure où le modèle PRZM ne prend en compte que la zone racinaire, le transport dans le reste de la zone non saturée a été simulé grâce à une loi simple. L'adsorption des produits phytosanitaires a été négligée dans cette zone du fait de la quasi-absence de matière organique. Seule l'advection a été prise en compte en tant que facteur susceptible de diminuer la concentration de ce produit phytosanitaire.

Pour être cohérent avec les hypothèses de la méthode DRASTIC (hypothèse de non-adsorption et non-dégradation du composé considéré), la comparaison a d'abord été effectuée sur un cas idéal de non-adsorption et de non-dégradation.

Résultats

Les résultats de cette comparaison sont reportés sur la figure 9.



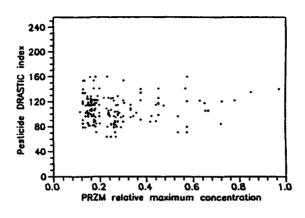


Fig. 9 - Comparaison entre l'indice DRASTIC et les concentrations maximales relatives de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM (C/Co); cas d'un composé non adsorbé et conservé (extrait de Banton et Villeneuve, 1989).

La dispersion des valeurs peut être imputée au phénomène de dispersion hydrodynamique.

Dans l'hypothèse de non-adsorption et de non-dégradation, aucune corrélation significative n'apparaît entre les résultats de la modélisation PRZM et le classement DRASTIC.

Dans un deuxième temps, la dégradabilité et l'adsorption du composé ont été prises en compte. Les résultats sont reportés sur les figures 10 à 12.

X2

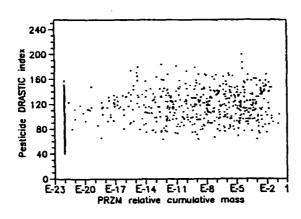


Fig. 10 - Comparaison entre l'indice DRASTIC et les masses cumulées relatives de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM (M/Mo); cas d'un composé adsorbé et dégradable (extrait de Banton et Villeneuve, 1989)

X3

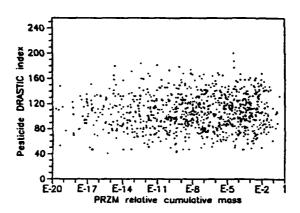


Fig. 11 - Comparaison entre l'indice DRASTIC et les masses cumulées relatives de pesticide lessivées sous le profil pédologique et calculées par le modèle PRZM (M/Mo) ; cas d'un composé adsorbé et dégradable (extrait de Banton et Villeneuve, 1989)

X4

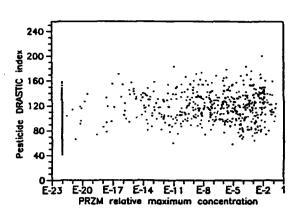


Fig. 12 - Comparaison entre l'indice DRASTIC et les concentrations maximales relatives de pesticide atteignant la nappe et calculées par le modèle PRZM (M/Mo); cas d'un composé adsorbé et dégradable (extrait de Banton et Villeneuve, 1989)

Comme pour le cas précédent, aucune corrélation significative n'a été obtenue entre les résultats du modèle PRZM et les indices du classement DRASTIC.

Afin d'expliquer ces mauvaises corrélations, une étude de sensibilité à été réalisée pour les deux méthodes, en jouant sur certains paramètres qui leur sont communs. Les paramètres concernés sont :

- la profondeur à laquelle se trouve l'eau souterraine,
- l'impact du type de zone non saturée,
- le type de sol,
- la topographie.

Des corrélations satisfaisantes entre les résultats des deux méthodes ne sont obtenues que par ajustement des deux premiers paramètres. L'absence d'influence notable des deux derniers paramètres peut s'expliquer de la manière suivante :

- seule la partie supérieure du sol est prise en compte dans le calcul de l'indice DRASTIC, l'importance de cette zone étant faible par rapport à l'ensemble de la zone non saturée (prise en compte dans la modélisation PRZM),
- contrairement au calcul de l'indice DRASTIC, le facteur topographique n'intervient pas directement dans le modèle PRZM.

Conclusions

Ce type de comparaison montre combien la prise en compte des caractéristiques chimiques du polluant (non considérées dans la méthode de calcul de l'indice DRASTIC) est importante pour l'estimation des risques de pollution d'une eau souterraine par un polluant chimique.

Par rapport aux méthodes de classement par indice, les approches modélisatrices sont plus adéquates pour l'analyse des risques de pollution car elles permettent de suivre l'évolution des concentrations du polluant et donc de les comparer directement à certains critères de qualité des eaux déjà établis.

En fait, le choix d'une méthode par rapport à une autre dépend de l'objectif recherché, en prenant en compte plusieurs critères tels que l'échelle de travail, le financement, le niveau de détail attendu...

3.4. LA CARTOGRAPHIE

De multiples études sur la vulnérabilité des systèmes aquifères aux pollutions ont été basées sur deux méthodologies qui peuvent être traitées séparement ou en combinaison : la modélisation et les systèmes d'informations géographiques (S.I.G.). Le résultat recherché, une cartographie de la vulnérabilité ou des risques de contamination des aquifères, est en effet l'outil de base pour la gestion des ressources en eau, d'un point de vue utilisation et protection. Pour atteindre ce résultat, il est fait appel à de multiples données d'origines diverses. L'établissement de bases de données constitue la première étape. La seconde est l'étude multicritère qui permettra finalement la restitution de cartes.

3.4.1. Base de données

L'étude de la vulnérabilité des systèmes aquifères exige en particulier une connaissance de l'hydrogéologie, de l'hydrochimie et de la chimie des polluants, données dont la collecte peut être difficile et onéreuse. Le tableau 21 reprend les informations de base que Civita (Civita, 1993) considère impératif d'intégrer pour une cartographie et une évaluation de la vulnérabilité des nappes, ainsi que les sources d'informations possibles et les méthodes permettant d'acquérir ces informations. Ces données à intégrer proviennent de sources différentes, et peuvent avoir des représentations multiples : données climatiques, cartes d'aquifères, base de donnée sur les produits phytosanitaires, cartes pédologiques, données satellitaires, analyses de sols...

L'intégration de tous ces éléments dans une base de donnée constitue la première étape, préalable à tout traitement. Afin d'être superposables dans la base de données d'un SIG, la totalité des données doivent être géoréférencées dans le même système. Ces données peuvent provenir de différentes administrations ou organismes qui peuvent utiliser des systèmes de références géographiques différents (IGN, Météo-France, INRA, BRGM...). La base de données résultant de l'homogénéisation des formats et des données permet alors une exploitation thématique.

La constitution d'une base de donnée pour la réalisation d'une carte de vulnérabilité des eaux souterraines doit faire appel à des méthodes moins conventionnelles lorsque les archives administratives ou les données cartographiques sont difficilement exploitables, voire inexistantes. C'est ici qu'intervient la télédétection, outil apportant des données sur l'utilisation du sol, la topographie, les structures géologiques, la végétation, l'hydrologie, l'environnement humain à une échelle d'étude qui peut descendre jusqu'au 1/50000. Les résultats découlant des données télédétection sont directement intégrables dans un S.I.G. En outre, la télédétection limite le besoin de connaissance du terrain à un étalonnage sur quelques points des unités photo-interprétées.

3.4.2. Cartographie des risques de contamination des aquifères

La base de donnée générée dans un premier temps va permettre une exploitation thématique avec pour finalité une cartographie des risques de contamination des aquifères. Selon les données disponibles et le résultat attendu, trois méthodologies peuvent être appliquées :

- la cartographie de zones homogènes par l'évaluation du complexe hydrogéologique,
- l'évaluation par des systèmes paramétrés,
- les relations analogiques et les modèles d'évaluation.

Cartographie d'unités homogènes

Les techniques d'évaluation de la vulnérabilité basées sur l'identification de zones homogènes d'un point de vue hydrogéologique font appel à des méthodes cartographiques. Elles sont parfaitement adaptées à l'étude de larges territoires, avec pour résultats des cartes à moyenne et grande échelle. Les paramètres pris en compte sont les caractéristiques hydrogéologiques des zones saturées et insaturées, la perméabilité des aquifères et la piézométrie. Certains auteurs rajoutent des paramètres pédologiques et chimiques, difficiles à obtenir dans certains pays. A ce stade, l'évaluation de la vulnérabilité est qualitative (Albinet et Margat, 1970; Pellegrini, 1992).

Les systèmes paramétrés

On peut regrouper ici plusieurs catégories d'approches :

- les systèmes matriciels (utilisation locale avec un nombre de paramètres limités),
- les systèmes de classification (évaluation de chacun des paramètres considérés comme majeurs pour l'évaluation de la vulnérabilité, mais cependant plus ou moins prépondérants). Cette approche est proposée par Fenge (1976) en Colombie Britannique, Villumsen et al. (1983) au Danemark, Marcolongo et Pretto (1987) en Vénitie... De nombreuses données sont prises en compte par ces modèles. Certains auteurs privilégient les caractéristiques physiques et chimiques des sols, alors que d'autres donnent plus d'importance aux données hydrogéologiques et hydrologiques,
- les modèles à partir de mailles de points, dont le principe est de souligner le poids de quelques paramètres pour l'évaluation de la vulnérabilité dans des sites hydrogéologiques ou anthropiques spécifiques. La méthode DRASTIC (Aller et al., 1986) intégré à un S.I.G. a ainsi permis de cartographier la vulnérabilité des aquifères en Lombardie (Facchino et al., 1993).

Les relations analogiques et les modèles numériques

Ces méthodes permettent la définition d'un indice de vulnérabilité, calculé à partir de relations mathématiques simples ou plus complexes. Marcolongo et Pretto (1991) proposent une expression qui donne une évaluation de la vulnérabilité comme étant seulement l'inverse du temps de transfert; les paramètres pris en compte sont la conductivité hydraulique dans la zone non saturée, l'humidité du sol et l'infiltrabilité du sol par unité de surface.

			SOURCES DES DONNEES								TYPE D'ENQUETE				
THEMES	Туре d'information	Administrations of organisations ogricolog	Ministères - Agenes de l'ess	čovironnement - Protostion publique	Universités et écnirée de rocherche	Cabinet de cencritation, secoclutione professionnelles	institut "Climet, hydrologia"	Administrations, sommu nee	Compagnice de forege, géophysique es géotechnique	institut de etatletiques	institut de eurlographie et BD apécifiques	Enquête terrela, teste	Récesu de auto de pulta	Täläditootion	Echantille n-nage chimique at biologique
TOPOGRAPHIE	Altitude, pente, surfeces ruisselantes, réseau d'écoulement										•			•	
VEGETATION	Occupation du sol, zone de recharge, surfaces susceptibles de recevoir des engrals	•			•			•			•	•		•	
CLIMAT	des engrals Précipitations, températures, humidité, ensoleillement, vent, évancestion, ETP						•	•		•	•	•			
PEDOLOGIE	Avanoration ETP Epaisseur, structure, caractéristiques physiques, chimiques, granulométrie, porosité, perméabilité, humidité, capacité d'infiltration	•			•	•		•			•	•			
HYDROLOGIE	Analyse hydrographique, écoulement, systèmes d'échange avec les nappes					•		•						•	
HYDROGEOLOGIE a) zone insaturée	épalsseur, litho- stratigraphie, minéralogie, géométrie, fracturation, karst, porosité, saturation, perméabilité verticale, infiltration, recharge	•	•		,			•			•	•	•		
	Litho-stratigraphie, géométrie, porosité, conductivité de l'eau, type d'aquifère, directions d'écoulement, échanges avec les eaux superficialies et les aquifères volains		•			•		•	•	:	•	•	•	•	
UTRISATION DE L'EAU	Points d'eau, distribution et utilisation, capacités de nompage	•	•			•		•			•	•	•	•	
	Propriétés physiques et chimiques des eaux de surface et des eaux soutetraines, lectopes, marqueurs chimiques, age,		•	•							٠	•			
b) cerectéristiques des politients	Changements de la qualité de l'eau, caractéristiques physiques et chimiques des polluants, concentration, persistence, biodégradabilité		•	•						•			•		•
ACTIVITES HUMAINES	Localisation et type d'urbanisation et de sites industriels, causes réelles et potentielles de pollutions, mesures de préventions en place	•	•	•				•	•	•	•	•		•	

Tabl. 21 -Sources d'informations nécessaires pour l'évaluation et la cartographie de la vulnérabilité des eaux souterraines (Civita, 1993).

Andersen et Gosk (1987) proposent une approche semblable pour évaluer la vulnérabilité, à partir de deux paramètres seulement, la capacité des sols à absorber la pollution, et celle de l'aquifère à restaurer la situation antérieure à la pollution. Bachmat et Collin (1987) proposent un modèle mathématique complexe, basé sur un nombre important de paramètres, souvent difficiles à obtenir.

La question se pose de savoir si une telle approche d'évaluation et de cartographie de la vulnérabilité est rentable, même pour une zone d'étude limitée. Legrand (1983) estime que les modèles mathématiques méritent dêtre utilisés lorsque les données géologiques sont disponibles et que l'on dispose de données sur l'évolution des polluants dans les sols. Ils semblent adaptés aux stades avancés d'études sur les pollutions, ainsi que pour des études à long-terme, plus formelles, mais non pour les études cartographiques simples surtout si les données disponibles sont limitées. La réalisation de cartes thématiques passe par une première évaluation aussi réaliste que possible de la qualité et de la quantité des données disponibles. La méthode optimale pour la définition de la cartographie de la vulnérabilité des nappes est la conséquence de cette première réflexion. Elle dépend aussi de l'échelle de travail. La figure 13 permet de voir globalement les techniques adaptées aux différentes situations.

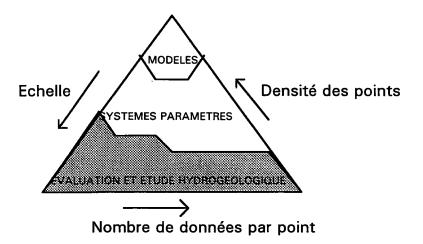


Fig. 13 - Détermination de la méthodologie adaptée pour l'étude de la vulnérabilité des aquifères à partir des interrelations entre l'échelle de l'étude, la densité de points de mesures (puits, forages...), et les nombres de données ou mesures par point (Civita, 1990).

3.4.3. Approche par S.I.G. avec intégration de différents outils (modèles, télédétection)

Dès que les surfaces étudiées sont importantes, les méthodes d'évaluation (hydrogéologique, pédologique, chimique...) font intervenir la technique S.I.G., vu la quantité importante de données qu'il faut regrouper, puis traiter. Différentes méthodologies peuvent faire intervenir les S.I.G. seuls, ou bien combinés avec des modèles.

Cartographie par synthèse de paramètres sur S.I.G

Pour modéliser la pollution agricole diffuse au Québec, Cluis et Quentin (1993) utilisent un S.I.G. intégrant un Modèle Numérique de Terrain, des relevés pluviométriques (des polygones ont été ultérieurement générés à partir de ces données ponctuelles à partir de la méthode de Thiessen), et une cartographie des bassins versants. L'utilisation d'un SIG est justifiée par la nature spatiale des données de base qui contrôlent les phénomènes physiques étudiés : utilisation du sol, pédologie, géomorphologie, structures d'entreposage, parcelles d'épandage... Cette approche est intéressante en tant que base de données géographiques ainsi que par les traitements internes et les possibilités de modélisation intégrée qu'elle offre. Cependant, peu de modèles ont été pensés en fonction de la structure spatiale offerte par les SIG (Cluis et Quentin, 1993).

Applications associant S.I.G. et modélisation.

Cette méthodologie présentée par différents auteurs permet d'associer les performances de deux approches jusqu'alors distinctes.

Strada et al. (1993) ont réalisé une cartographie de la sensibilité des sols à l'infiltration de l'atrazine. Menée en Lombardie, cette application sur Arc-Info fait appel au modèle PESTLA qui nécessite des données sur des paramètres comme le temps de dégradation de 50% de la matière active polluante, la capacité d'absorption par le milieu.... La région est ainsi cartographiée en trois classes de sensibilité des sols. La validation du modèle dans une région particulière nécessite cependant un ajustement de certains paramètres, à l'origine définis au Pays-Bas. Cette opération n'a pas été réalisée par Strada en Lombardie pour le taux de matière organique, avec pour conséquence une surestimation des zones peu sensibles à l'atrazine.

Wilson et al. (1993) développent sur Arc-Info une combinaison SIG - modèles pour le contrôle des mauvaises herbes et la protection des nappes dans le Montana. Les données d'entrée du modèle sont les caractéristiques du sol (donnée stable) et les paramètres climatiques (évolutifs); elles proviennent de deux bases de données gérées par le "Department of Agriculture". Les résultats du modèle d'entrée exploitant les bases de données servent à un modèle de simulation de la percolation des herbicides dans le sol. Les autres paramètres sont le sol, la nature des herbicides et la pluviométrie. Les résultats de ces deux modèles, combinés à des paramètres pédologiques (granulométrie, teneur en matière organique, capacité d'adsorption).. permettent sur Arc-Info la cartographie des risques de pollution des nappes.

Le système SEISMIC développé en Angleterre (Hollis et al., 1993) intègre des modèles simples mathématiques, ainsi que des modèles complexes mécanistiques développés pour le sol. La variabilité spatiale des facteurs est abordée par le biais de la télédétection en particulier. Les autres informations, pédologie, climat, aquifères, constituent des couches d'informations supplémentaires traitées sur le S.I.G., permettant ainsi la restitution de cartes de vulnérabilité des aquifères.

Exploitation de données satellitaires dans la constitution d'un S.I.G. pour la cartographie des risques de contamination des aquifère.

Les risques de contamination des aquifères par les produits phytosanitaires nécessite notamment la définition de l'aptitude des sols au ruissellement. La télédétection satellitaire est un outil adapté dès que la zone d'étude dépasse quelques kilomètres carrés. L'imagerie satellitaire permet d'aborder la couche "Occupation du sol" par classification des surfaces, et la réalisation d'un modèle numérique de terrain (MNT), si l'on en dispose par ailleurs, permet d'établir des cartes de pentes (topographie) et de cartes de réseau d'écoulement. La combinaison de ces deux dernières données permet la réalisation d'une carte d'aptitude des sols au ruissellement. L'utilisation de ces outils est d'autant plus importante en l'absence de cartes pédologiques.

Une méthodologie possible pour atteindre ces différentes couches d'informations à intégrer dans la cartographie de la vulnérabilité des aquifères aux produits phytosanitaires est illustrée à la figure 14. Elle est basée sur une donnée satellitaire (SPOT, avec sa résolution de 20 mètres ou Landsat TM et sa résolution spatiale de 30 mètres) et un M.N.T. (calculé à partir d'un couple stéréo d'images SPOT -résolution 20 mètres-, ou réalisé par l'IGN -résolution 50 mètres). La précision en altitude de M.N.T. est décimétrique.

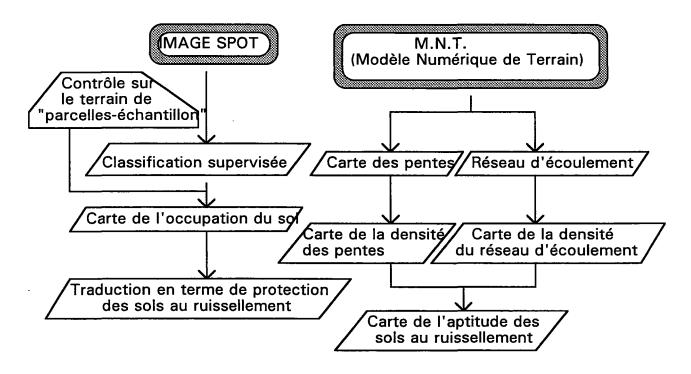


Fig. 14 - Approches méthodologiques possibles pour la définition de l'aptitud des sols au ruissellement

Cartographie de l'occupation du sol

L'indice de protection des sols est calculé à partir de procédés classiquement utilisés en traitement d'image : la classification supervisée.

Par classification supervisée selon le maximum de vraisemblance, la totalité de la zone est classée en plusieurs catégories d'occupation du sol observées sur le terrain. Un échantillonnage permet de contrôler sur le terrain la nature des différents occupations et utilisations du sol. Ces parcelles sont reconnues sur l'image; leur radiométrie est considérée comme statistiquement représentative de catégories d'occupation du sol: couvert forestier, cultures d'été et d'hiver, prairies, bâti urbain. Une étude multidate s'avère nécessaire lorsque la distinction entre les cultures est nécessaire. Par exemple, une prairie et un blé ont les mêmes caractéristiques spectrales en mars et à cette époque l'image satellite ne permettra pas de faire la différence, que ce soit par interprétation ou par classification. Pour différencier ces deux types d'occupation du sol fondamentalement différents en ce qui concerne les risques de transfert de produits phytosanitaires, une classification bidate marsjuillet est nécessaire, en juillet aucune confusion n'étant possible entre ces deux types de couverts végétaux. Lorsque la différenciation à réaliser est simple (forêts, prairies, cultures, zones urbaines), il suffit d'une seule date d'étude (mai ou juin).

Le résultat de cette première phase est la carte de l'occupation du sol.

Carte de la protection des sols

La capacité d'infiltration des sols dépend aussi de la couverture végétale. Un sol nu, labouré après récolte de la saison précédente aura un potentiel d'infiltration important. Par contre, une prairie retiendra beaucoup plus l'eau, minimisant le ruissellement et l'infiltration. La définition d'un indice de protection des sols pour chacune des différentes classes d'occupation du sol auparavant définies permettra un regroupement de classes. On obtiendra alors une carte de protection des sols vis à vis du ruissellement.

Définition de la carte de l'aptitude des sols au ruissellement

Carte des pentes

La carte des pentes est directement calculée à partir du modèle numérique de terrain. Elle traduit une autre donnée de la démarche, la topographie. Par un double filtrage passe-bas sur cette image, on obtient la carte de la denité des pentes. Un seuillage permet alors de classer par exemple les densités en trois catégories pour lesquelles on calcule la pente moyenne.

Carte de la densité du réseau hydrographique

Le réseau hydrographique est extrait du Modèle Numérique de Terrain par un logiciel approprié (Fairfield and Leymarie, 1993). Le chevelu hydrographique est transformé alors en une image, qui par un double filtrage passe-bas donne la carte de la densité du réseau hydrographique. Un seuillage permet alors de définir ici encore trois catégories identifiables par la longueur du réseau en mètres par hectare statistiquement différente.

Calcul de la carte de l'aptitude des sols au ruissellement

Cette ultime étape résulte du croisement de deux critères, la carte des pendages ou morphologie, et la carte de la densité du réseau hydrographique.

Définition de l'indice de ruissellement

		PENTES		
		Forte = 1	Moyenne = 2	Faible = 3
DENSITE	Forte = 1	fort	fort	moyen
DU RESEAU	Moyenne = 2	fort	fort	moyen
HYDRO	Faible = 3	moyen	faible	faible

Le résultat de ces traitements est donc la carte du ruissellement. Croisée avec la carte de la protection des sols par la couverture végétale, on aboutit à une cartographie des surfaces sensibles à l'érosion, donc à l'entraînement potentiel des produits phytosanitaires par ruissellement, ce qui permet d'aborder par différence le risque de contamination des nappes.



4. LA SITUATION EN FRANCE

4.1. LES DONNÉES SUR LES MOLÉCULES

4.1.1. Les listes de molécules à rechercher établies au niveau national ou régional

En avril 1990, la sous-direction de la Protection des Végétaux et la "Commission des Toxiques" avaient établi une liste de 57 molécules (matières actives plus certains produits de dégradation) à rechercher prioritairement dans les eaux (tableau 22). Cette liste était basée sur des critères de tonnages d'utilisation essentiellement, et dans une moindre mesure sur les toxicités. Cette liste est en cours de révision (E. DABENE, communication personnelle) avec une approche statistique multicritère et l'utilisation de systèmes experts d'aide à la décision.

Cette liste générale a nécessité des révisions pour chaque région, notamment à cause des différences interrégionales dans l'importance relative des cultures et donc des matières actives à rechercher en priorité. A titre d'exemple, la liste proposée par le SRPV d'Orléans pour la région Centre (Moniot, 1991) comprend 10 matières actives non reprises dans la liste nationale (tableau 23).

Sans même prendre en compte les capacités analytiques des laboratoires, il apparaît clairement que le choix des molécules à rechercher en priorité ne peut être très large si on le veut national (vu les spécificités régionales) et si on veut s'assurer de la disponibilité de données fiables relatives au comportement dans l'environnement de ces molécules.

4.1.2. Les problèmes analytiques

La recherche de produits phytosanitaires dans les eaux nécessite encore des mises au point méthodologiques. Que ce soit au niveau du prélèvement (échantillons bruts, filtrés ou décantés?), de l'extraction (liquide/liquide; liquide/solide, filtres ou cartouches?), de la concentration et de la purification (en ligne ou en différé?), de la technique de séparation (HPLC ou GC?) et des méthodes d'identification et de quantification (détecteurs spécifiques, barrette de diode, spectrométrie de masse..), d'importantes zones d'ombre persistent.

A ce sujet, il est très instructif de voir que les deux seules normes AFNOR existantes concernent les organochlorés et organophosphorés (AFNOR, 1990; norme NFT 90-120) et les triazines (AFNOR, 1991 a; norme T 90-121 et projet T 91 M). Aucune norme n'existe donc pour la très grande majorité des matières actives homologuées. Dans ce contexte, les laboratoires sont amenés à se référer à des normes américaines (e.g. EPA méthodes 525 et 507) ou des projets de norme ISO (ISO/TC 147/SC 2/WG 36 N1).

L'existence de normes n'est toutefois pas une condition suffisante à la garantie de résultats fiables. Seuls les exercices d'intercalibration et les agréments accordés sur la base de réels audits de contrôle de qualité et du respect des bonnes pratiques de laboratoire (agrément RNE par exemple) peuvent aider à identifier les laboratoires offrant les meilleures garanties dans ce domaine.

1	FONGICIDES	2	HERBICIDES	3	INSECTICIDES
1.1	Carbamates	2.1	Phénols nitrés	3.1	Organo-phos-
					phorés
	Carbendazime		Dinoterbe		Acéphate
	Mancozèbe				Diméthoate
		2.2	Acides phénoxy-alca-		Parathion
			noïques		
1.2	Dicarboximides		2,4 MCPA		Terbufos
	Folpel *		2,4 D		
ľ	Captafol *		Mécoprop	3.2	Organo-chlorés
	Iprodione		Diclofop-méthyl *		Lindane
	Vinclozoline		•		
		2.3	Carbamates	3.3	Carbamates
1.3	Amines, amides		Diallate *	1	Aldicarbe
	Cymoxanil		Triallate		Carbofuran
	Fénarimol		Phenmédiphame		
			•	3.4	Pyrethrinoïdes
1.4	Hétérocycles divers	2.4	Urées substituées	ļ	Cyperméthrine
	Fenpropimorphe		Chlortoluron		Deltaméthrine
	Prochloraze		Diuron		
	Triadiménol		Isoproturon	3.5	Benzoyl urées
	Propiconazole	l	Linuron	l	Diflubenzuron
	Flutriafol				
	Flusilazole	2.5	Diazines	1	
			Chloridazone	1	
1.5	Oxazilidinones				
	Oxadixyl	2.6	s-Chloro-triazines		
	-		Atrazine		
		ł	Simazine		
		2.7	Amides		
1			Alachlore		
			Métolachlore		
		2.8	Hydroxy Benzonitriles	1	
			Bramoxynil		
			Ioxynil		
		2.9	Dinitroanilines		
			Trifluraline		
		2.10	Triazoles		
			Aminotriazole		
		2.11	Dérivés divers		
			Ethofumésate		

Tabl. 22 - Liste nationale des matières actives à rechercher prioritairement dans les eaux, établie par la sous-direction de la Protection des Végétaux en avril 1990 (extrait de Dabène et Marié, 1993 a). * = molécule non reprise dans la compilation (Dabène et Marié, 1993 b) des caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques matières actives dans l'environnement.

Matière active	Classement prioritaire	Repris dans la base de don- nées de Dabène et Marié (1993b)
1. FONGICIDES		
Cyproconazole	Priorité n° 2	oui
Hexaconazole	, n	oui
Tebuconazole	**	oui
2. HERBICIDES	"	
Méthabenzthiazuron	A rechercher éventuellement	oui
Terbuthylazine	Priorité nº 1	oui
Napropamide	"	non
Benfluraline	#	non
Oxadiazon	Priorité n° 2	non
Flurochloridone	Priorité nº 1	non
3. INSECTICIDES		:
Chlorpyriphos	A rechercher éventuellement	non

Tabl. 23 - Matières actives à rechercher dans les eaux de la région Centre et non reprises dans la liste nationale de 1990

Les exercices de comparaison interlaboratoires réalisés au niveau national sont malheureusement trop peu nombreux, et ceux dont les résultats sont disponibles ne permettent pas de considérer les problèmes analytiques résolus, même pour des molécules comme l'atrazine et la simazine (tableau 24).

Il apparaît clairement que des incertitudes très importantes accompagnent les résultats fournis par les laboratoires, et ce d'autant que les concentrations sont faibles et dans une matrice complexe (essai organisé par RCC). A cet égard, il faut insister sur le fait que la norme de 0,1 µg/L, instaurée par la CCE sur la base des limites de détection disponibles dans les années 1980 pour les organochlorés, pose de sérieux problèmes de validité des résultats obtenus pour d'autres familles de molécules, vu la concentration très faible que représente cette norme par rapport aux méthodes analytiques actuelles.

REFERENCE	ECHANTILLON	ATRAZINE	SIMAZINE
AFNOR, 1991 b	eau de surface dopée	conc. théorique : 690 ng/L	conc. théorique : 625 ng/L
		moyenne (n=13) : 612 ng/L	moyenne (n≃13) : 131 ng/L
		CV : 23 %	CV : 78 %
	eau souterraine dopée	conc. théorique : 625 ng/L	conc. théorique : 550 ng/L
		moyenne (n=13): 345 ng/L	moyenne (n=13) : 144 ng/L
		CV : 27 %	CV : 63 %
INERIS, 1991	eau déionisée dopée	conc. théorique : 1000 ng/L	
	_	moyenne (n=14): 689 ng/L	
		CV : 23 %	
	eau de surface dopée	conc. théorique : 325 ng/L	
		moyenne (n=14): 448 ng/L	
		CV : 56 %	
RCC, 1991	percolat de lysimètre	moyenne (n=11): 540 ng/L	
	-	CV : 137 %	
	idem, dopé	conc. théorique : > 100 ng/L	
	_	moyenne (n=11): 240 ng/L	
		CV : 127 %	

Tabl. 24 - Résultats d'exercices de comparaisons interlaboratoire sur l'atrazine et la simazine.

Parmi les critères à prendre en compte dans le choix des molécules à rechercher dans les eaux souterraines, les données bibliographiques sur les matières actives ayant effectivement été détectées dans différents pays ont une place importante. Un rapport de la Commission des Communautés Européennes (Pesticides in Ground and Drinking Water - Water Pollution Research Report n° 27, décembre 1991) a servi de base à une compilation plus récente (tableau 25; extrait de Dabène et Marié, 1993a).

Une grande prudence doit évidemment guider l'utilisation de tels résultats. Selon les pays, la nature des échantillons (prélevés au niveau de la ressource ou au niveau de la distribution au consommateur), le type d'inventaire mis en place (fréquence, choix des points...) et les limites de détection des laboratoires peuvent varier de manière significative. Ces informations constituent toutefois, dans les limites d'une utilisation raisonnée, une source d'information permettant d'améliorer la pertinence des programmes de suivi de qualité des eaux souterraines.

		Nbre analyses	Nbre positifs	Fréquence	Nbre pays*
		(a)	(b)	(b/a) x 100	
H	bentazone	768	243	31,64	4
H	bromacil	1180	84	7,12	3
IPV	atrazine	36363	2064	5,68	6
H	molinate	2172	63	2,93	1
H	methabenzthiazuron	652	18	2,76	1
H	clopyralid	1082	18	1,66	1
IPV	simazine	34095	542	1,59	6
IPV	métolachlore	1615	25	1,55	3
H	carbetamide	1026	12	1,17	1
HPV	chlortoluron	13595	113	0,83	2
Ŧ	terbuthylazine	3434	28	0,82	2
IPV	isoproturon	14235	104	0,73	2
PV	lindane	15892	97	0,61	3
1	metoxuron	627	3	0,48	1
I	metobromuron	628	3	0,48	1
IPV	diuron	7455	35	0,47	4
1	metazachlor	1754	8	0,46	2
1	dichorprop	13340	54	0,40	4
IPV	2,4 MCPA	18553	48	0,26	4
IPV	тесоргор	19885	44	0,22	4
ī	cyanazine	965	2	0,21	2
IPV	2,4 D	17123	27	0,16	4
IPV	bromoxynil	11635	17	0,15	1
I	dicamba	13575	15	0,11	2
IPV	ioxynil	11059	12	0,11	1
H	desmetryne	1500	1	0,07	
	diazinon	12100	8	0,07	2
Η	prometryn	14381	8	0,06	2
H	propyzamide	16458	6	0,04	1
1	terbutryne	7417	2	0,03	2
IPV	linuron	11606	3	0,03	2
	1,3 dichloropropene	6	6		2
H	acide trichloroacétique	2	2		1
IPV	alachlore	82	2		3
PV	aldicarbe	99	1		2
	azinphos ethyl	70	9		1
	azinphos methyl	70	16		1
PV	captafol	70	12		1
,	captane	71	12		1
FPV	carbendazime	72	24		1
PV	carbofuran	38	0		1
7	chlorothalonil	70	13		2
H	dalapon	9	0		1
I	dichlobenil	189	8		2
PV	diméthoate	437	9		1
	endosulfan	238	9		3
	fenitrothion	123	2		1
PV	fenpropimorphe	464	1		1
PV	folpel	71	12		1
	fonofos	?			1
H	hexazinone	168	12		2
FPV	iprodione	70	8		1
	malathion	90	1		1

Tabl. 25 - Produits détectés plus d'une fois dans les eaux souterraines d'au moins un des pays suivants : Allemagne, Grande-Bretagne, Pays-Bas, USA, Italie et Suède. Les fréquences ont été calculées pour les produits ayant été dosés au moins 500 fois. Dans la première colonne, la première lettre correspond au type de molécule (Herbicide, Insecticide, Fongicide), suivie de PV si cette molécule fait partie de la liste nationale publiée par la Protection des Végétaux en avril 1990 (extrait de Dabène et Marié, 1993b).

		Nbre analyses	Nbre positifs	Fréquence	Nbre pays*
		(a)	(b)	(b/a) x 100	
H	МСРВ	65	3		2
H	metamitrone	207	2		1
Ī	methamidophos	?			1
I	methidathion	70	2		1
Ī	methomyl	?			1
H	metribuzin	155	0		2
IPV	parathion	316	10		2
I	parathion methyl	220	7		2
I	phosalone	70	5		1
H	picloram	25	0		1
F	procymidone	71	6		1
HPV	triallate	254	1		1
HPV	trifluraline	154	1		1
FPV	vinchlozoline	169	24		1

a): nombre total d'analyses dans les 5 pays européens (Allemagne, Grande-Bretagne, Italie, Pays-Bas et Suède)

Tabl. 25 suite - Produits détectés plus d'une fois dans les eaux souterraines d'au moins un des pays suivants : Allemagne, Grande-Bretagne, Pays-Bas, USA, Italie et Suède. Les fréquences ont été calculées pour les produits ayant été dosés au moins 500 fois. Dans la première colonne, la première lettre correspond au type de molécule (Herbicide, Insecticide, Fongicide), suivie de PV si cette molécule fait partie de la liste nationale publiée par la Protection des Végétaux en avril 1990 (extrait de Dabène et Marié, 1993b).

4.1.3. Les données disponibles sur le comportement des molécules

Une compilation très intéressante a été récemment publiée (Dabene et Marié, 1993b). Basée sur la base de données AGRITOX de l'INRA et sur une synthèse de données nord-américaines, elle rapporte pour 91 matières actives (tableau 26) des valeurs de référence sur :

- leurs propriétés physiques : solubilité dans l'eau, coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), constantes de dissociation, pression de vapeur saturante et constante de Henry (K_H),
- leur comportement dans l'environnement : coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}) , la demi-vie dans le sol $(t_{1/2})$ mesurée en laboratoire ou en plein champ, l'indice de mobilité de Gustafson, la stabilité dans l'eau à différents pH et la photodégrdation,
- leur toxicité et leur écotoxicité,
- leurs "normes" pour l'eau potable, normes de la directive CCE 80/778, de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et de l'EPA.

b): nombre total de résultats positifs en eau souterraine (>0,1μg/l pour tous les pays sauf l'Allemagne, voir tableaux par pays)

^{*:} nombre de pays où le produit a été détecté plus d'une fois (y compris Etats-Unis)

^{?:} nombre d'analyses non disponible

Pour la plupart des matières actives utilisées en France à des tonnages conséquents, et ayant été détectées dans les eaux, cette compilation fournit donc les paramètres nécessaires à l'étude du devenir de ces substances par des indices comportementaux synthétiques (GUS, AF ...) ou même par des modèles mathématiques mécanistiques (PRZM, LEACH ...). Comme le précisent toute-fois les auteurs, l'emploi de ces données doit se faire prudemment, en liaison directe avec le système naturel étudié, tant les caractéristiques locales (pente, vulnérabilité de la nappe, pratiques agricoles, conditions climatiques ...) peuvent bouleverser le jugement préliminaire auquel aboutirait la seule utilisation des caractéristiques des matières actives dans l'évaluation de leurs potentialités de transfert dans l'environnement.

	T	
1,3 - dichloropropène	difénoconazole	méthomyl
2,4 - D	diflubenzuron	métobromuron
2,4 - DB	diméthoate	métolachlore
2,4 - MCPA	dinoterbe	métoxuron
2,4 - MCPB	diquat	métribuzine
acéphate	diuron	néburon
alachlore	endosulfan	oxadixyl
aldicarbe	éthofumesate	oxyquinoléate de cuivre
aminotriazole	fénarimol	paraquat
atrazine	fenpropidine	parathion
bentazone	fenpropimorphe	parathion-méthyl
bifénox	fluroxypyr	pendiméthaline
bromacil	flusilazole	phenmédiphame
bromoxynil	flutriafol	prochloraze
captane	folpel	procymide
carbendazime	fosétyl-aluminium	prométryne
carbétamide	glyphosate	propiconazole
carbofuran	hexaconazole	propyzamide
chloridazone	ioxynil	pyridate
chlorméquat chlorure	iprodione	simazine
chlorothalonil	isoproturon	tébuconazole
chlortolouron	lambda - cyhalothrine	terbufos
clorypalid	lindane	terbuthylazine
cyanazine	linuron	terbutryne
cymoxanil	malathion	triadiménol
cyperméthrine	mancozèbe	triallate
cyproconazole	mécoprop	tridémorphe
deltaméthrine	mécoprop - p	trifluraline
dicamba	métamitrone	vinclozoline
dichlorprop	métazachlore	
dichlorprop - p	méthabenzthiazuron	

Tabl. 26 - Liste des 91 matières actives reprises dans la compilation de Dabène et Marié (1993a).

4.1.4. Une liste résultant du croisement de différents critères

Une liste a récemment été établie par le Groupe de travail "listes prioritaires" du Comité de liaison "Eau-Produits Antiparasitaires", instauré en décembre 1992 par les Ministres chargés de l'Agriculture, de l'Environnement et de la Santé. Cette liste (tableau 27) prend en compte d'une part la possibilité d'exposition, appréciée à partir de propriétés intrinsèques des substances et des données sur les usages, d'autre part, les effets toxicologiques et écotoxicologiques.

ESO Tox	ESU Tox	ESU Ecotox
atrazine	atrazine	atrazine
aldicarbe	aldicarbe	aldicarbe
dinoterbe	dinoterbe	dinoterbe
diuron	diuron	diuron
endosulfan	endosulfan	endosulfan
lindane	lindane	lindane
trifluraline	trifluraline	trifluraline
alachlore	alachlore	
aminotriazole	aminotriazole	
cyanazine	cyanazine	
ioxynil	ioxynil	
isoproturon	isoproturon	
linuron	linuron	
O-déméton	O-déméton	
simazine	simazine	
terbuthylazine	terbuthylazine	
	chlorpyriphos-éthyl	chlorpyriphos-éthyl
	diquat	
	fenpropimorphe	
	flusilazole	
	triallate	
		captane
		carbendazime
		chlortoluron
		cyproconazole
		fluoroxypyr
		folpel
		méthomyl
		pendiméthaline
		tridémorphe

ESO Tox: liste relative aux eaux souterraines et à la toxicité pour l'homme ESU Tox: liste relative aux eaux superficielles et à la toxicité pour l'homme

ESU Exotox : liste relative aux eaux superficielles et à l'écotoxicité pour les organismes aquatiques.

Tabl. 27 - Listes nationales de substances actives phytosanitaires pour la surveillance de la qualité des eaux (Comité de Liaison "Eau-Produits Antiparasitaires", mai 1994)

4.2. LES DONNÉES SUR LES SOLS

Dans le contexte du tansfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines, l'état actuel des connaissances sur les sols peut être scindé en deux domaines, l'aspect purement cartographique d'une part, la structuration informatisée des données d'autre part.

4.2.1. L'aspect cartographie sensu stricto

Au niveau national, des cartographies à différentes échellesont été réalisées et/ou coordonnées par l'INRA. Il s'agit de la carte des sols de France au 1/1 000 000 faisant partie d'un projet de la CCE, du programme ICGS au 1/250 000 et de la Carte Pédologique de France au 1/100 000. D'autres cartographies ont été réalisées mais elles sont assez ponctuelles et virtuellement inaccessibles (études pour des clients variés effectuées par divers bureaux d'étude). Enfin, des levés pédologiques plus systématiques à l'échelle 1/50 000 ont été conduits par certaines Chambres d'Agriculture.

La carte des sols de France au 1/1 000 000 (partie d'un projet de la CCE)

Un gros effort est consacré à l'établissement d'une base de données relationnelle crée par l'INRA (DONESOL) permettant l'intégration dans un SIG. A cette échelle, il est possible de procéder à une description détaillée des Unités Cartographiques de Sol (UCS; \pm 500) au contour informatisé et des Unités Typlogiques de Sol (UTS) avec une décomposition en 17 paramètres de toutes les UTS.

Le programme ICGS au 1/250 000

Le but de ce programme est d'identifier des grands types de paysage pédologique basés sur les caractéristiques du milieu : morphologiques, lithologiques, climatiques. Pour certaines régions (ILE DE FRANCE, LANGUEDOC-ROUSSILLON) et départements (LOIRET, YONNE, COTE D'OR, ISERE, AIN, ...), les UCS ont été définies et leurs limites informatisées ; par contre leur contenu est en cours de saisie.

La Carte Pédologique de France au 1/100 000

Commencée en 1968, sur la base des coupures IGN, elle est toujours en cours de constitution. Sont actuellement publiées 21 coupures, 2 sont en cours de publication, 32 sont terminées pour les levés et 35 sont entamées. Les données ne sont pas informatisées ; il existe environ 5 000 profils pédologiques décrits macroscopiquement et ayant fait l'objet de mesures de laboratoire.

Les levés pédologiques à l'échelle 1/50 000

La région Centre est la seule à avoir conduit une cartographie systématique à cette échelle (départements du CHER, INDRE, INDRE ET LOIRE, LOIR ET CHER et LOIRET en partie). Les participants principaux sont l'INRA, les Chambres d'Agriculture et l'IGN. D'autres départements sont en cours de levés suivant la même procédure : la VIENNE et la HAUTE VIENNE. La MAYENNE est un cas particulier, avec des relevés au 1/25 000, informatisés et structurés sous l'égide de la Chambre d'Agriculture. L'informatisation des données géométriques et sémantiques permet d'établir différents types de cartes thématiques.

Les levés pédologiques au 1/5 000 avec publication cartographique au 1/25000

A cette échelle, seul le département de l'AISNE a été inventorié après une vingtaine d'années de travail. Les données (essentiellement classse de texture d'au moins 3 horizons de sol, % CaCO3, % pierrosité, degré d'engorgement, nature du matériau parental) sont en cours d'informatisation. D'autres relevés à cette échelle existent sûrement ailleurs, mais ils sont ponctuels et virtuellement inacessibles (études pour des clients variés, effectuées par divers bureaux d'étude).

4.2.2. La structuration informatique des données

Sous l'impulsion de l'INRA, et dans le cadre du développement des SIG et des bases de données, une certaine structuration informatique des données a été réalisée (STIPA, projet DONESOL). Des UCS au contour informatisé et des UTS au contenu analytique ont été définies. Parallèllement à cette structuration se pose le problème de la numérisation des données existantes, nécessaire pour l'utilisation des SIG.

Le département de l'Aisne vient de décider la numérisation complète de la carte au 1/5000. Dans la Région Centre, l'informatisation des données a été systématique dès le départ, selon un principe autre que celui préconisé par l'INRA (DONESOL) mais qui permet toutefois des sorties thématiques. A l'échelle 1/100 000, la procédure d'informatisation est en cours. A l'échelle 1/250 000, les bases géométriques (UCS) et sémantiques (UTS) sont constituées au fur et à mesure du développement des programmes régionaux.

A titre d'exemple, la base de données des cartes des sols au 1/50 000 de la région Centre comporte 7 grandes rubriques :

- type de sol,
- classe de texture du profil,
- altération éventuelle du substrat,
- type de substrat,
- texture éventuelle du substrat,
- pierrosité (charge caillouteuse > 25 %),
- intensité de la stagnation de l'eau.

Aucun de ces paramètres n'est utilisable en tant que tel dans les modèles de transfert ou les indices de vulnérabilité. Par contre, des règles de pédotransfert permettent par exemple l'estimation (par extrapolation) des densités, teneurs en carbone organique et réserve en eau (Wösten et al., 1985).

Quant à la base de données des sols de France au 1/1~000~000, sa version 3.1~en cours de constitution représente un très fort enrichissement de l'information contenue dans la version 1.0~de 1986. D'une représentation graphique des UCS ($\pm~200$) basée sur l'UTS dominante (avec les risques d'extrapolation pour les UTS non dominantes mais fréquemment importantes), on est passé à une description détaillée de $\pm~500~UCS$ avec une décomposition en 17~paramètres de toutes les UTS. Parmi ces 17~paramètres, on en trouve de très importants pour l'estimation du transfert de phytosanitaires :

- classes de texture (de surface et de subsurface),
- classes de profondeur d'apparition d'un horizon imperméable dans le profil,
- régime hydrique annuel dominant,
- classe de pente.

Il est donc tout à fait envisageable de faire appel à ces données au 1/1 000 000 dans le cadre de futures études de vulnérabilité. La Région Centre constituerait à ce titre une zone d'essai particulièrement attrayante. En plus de son importance agricole, elle présente en effet l'intérêt de données au 1/50 000 permettant, par l'application de règles de pédotransfert, l'obtention de paramètres clés dans le transfert des phytosanitaires.

4.3.LES OUTILS D'ESTIMATION DES TRANSFERTS ET DE REPRÉSENTATION CARTOGRAPHIQUE

4.3.1. Les outils d'estimation des transferts

Les indices mathématiques simples et les modèles mathématiques qui ont été décrits au chapitre 3 sont connus mais peu utilisés en France. Par exemple, seul l'indice GUS est repris dans la compilation de Dabène et Marié (1993b), et les préoccupations de recherches spécifiques font recourir certains au modèle CREAMS (ruissellement), alors que d'autres développent des modèles essentiellement hydrodynamiques (pollution des nappes).

Des outils comme les modèles PRZM, LEACHP, GLEAMS ou VULPEST sont (au moins pour certains d'entre-eux) implantés dans de nombreux organismes de recherches (INRA, BRGM, ...) mais leur utilisation semble avoir été très limitée. De même, l'approche "indices" type AF ou LPI (cf. 3.1.3.), malgré sa relative simplicité et l'intérêt de son utilisation, n'a pas fait l'objet de travaux publiés. Les utilisateurs les plus importants de ce type d'outils (indices et/ou modèles) sont probablement les sociétés productrices de produits phytosanitaires, lors de leurs travaux d'homologation des matières actives.

4.3.2. Les outils cartographiques

Les développements informatiques de ces dernières années ont vu la généralisation des SIG et la mise à disposition d'outils cartographiques parfaitement adaptés au traitement d'un sujet multi-critères comme celui du devenir des produits phytosanitaires.

De par leur vocation, le BRGM et l'INRA sont deux organismes où ces méthodologies sont quotidiennement employées. Les apports importants de la télédétection sont également bien maîtrisés et pourraient aisément être transférés à la problématique envisagée ici.

4.3.3. Le projet ISMAP

Plusieurs aspects du problème de la vulnérabilité des nappes aux produits phytosanitaires sont abordés par le projet ISMAP (Integrated System for Management of Agricultural Pollution) qui regroupe, au niveau français, la CGE, Grande Paroisse, CEMAGREF, Rhône Poulenc, les Agences de l'Eau. Le but fixé est la modélisation du transfert des pesticides dans l'eau, de l'application au champ à la consommation humaine. S'inscrivant dans le contexte EUREKA, ce projet comporte des partenaires italiens et anglais. Ce projet, industriel, affiche une volonté de standardiser et de clarifier les modèles de transfert, de se limiter à 23 matières actives et de choisir des sites expérimentaux à vocation "ressource en eau" et d'autres à vocation "test".

Certains de ces problèmes sont également traités par un projet de recherche européen (DG XII) intitulé "Development of an expert system to predict the risks of soil and water contamination from the use of pesticides in agriculture" et regroupant des équipes anglaises (Horticulture Research International, Dr. A. WALKER; Soil Survey and Land Research Centre, Dr. J. HOLLIS), française (INRA-GRIGNON, Prof. R. CALVET) et allemande (Institut für Unkrautforschung, Prof. W. PESTEMER) et italienne (Facolta Agraria, Universita Cattolica del Sacro Cuore, Piacenza, Prof. del RE).

Ce projet permettra notamment d'intégrer dans un seul modèle les meilleures parties des principaux modèles existants (PRZM, VARLEACH, LEACHM, ..., contribution du groupe italien) et de rendre l'ensemble convivial, tant au niveau de l'entrée des données que des sorties de résultats (contribution du groupe anglais SSLRC). Dans ce projet, la présence de l'INRA d'une part, et les contacts existants entre le BRGM et l'équipe italienne d'autre part, devraient permettre d'intégrer au niveau national les résultats de ce projet.

5. Conclusions

En l'état actuel de nos connaissances, l'évaluation avec un degré de fiabilité élevé des risques de contamination des nappes par les produits phytosanitaires, se heurte à un certain nombre de problèmes qui restent à résoudre.

Tout d'abord le choix des molécules. Dans un première approche, il faut :

- se focaliser sur des substances analysables de manière fiable dans différents compartiments par lesquels elles transitent (sols, eaux du sol, eaux de ruissellement, eaux souterraines)
- des données suffisantes sur les principaux paramètres contrôlant leur comportement dans l'environnement et sur les quantités mises en oeuvre. Le document établi par le ministère de l'agriculture (Dabène et Marie, 1993b) est une avancée très positive dans ce sens.
- des molécules dont la présence actuelle (ou future) dans les eaux souterraines est démontrée (ou très probable). Cet ensemble de critères est rempli notamment par l'atrazine, la simazine, l'isoproturon, l'alachlore et le métolachlore.

D'autre part, le choix des zones géographiques pour lesquelles l'ensemble des conditions géologiques, pédoclimatiques et agronomiques entraîne un réel risque de contamination pouvant être étudié. A ce niveau, un des principaux facteurs limitants est l'existence de données sur les caractéristiques des sols qui jouent un rôle majeur dans le transfert des phytosanitaires : teneur en carbone organique mesurée à différentes profondeurs, porosité, densité apparente, perméabilité... Certaines banques de données sur les sols ont une structure qui devrait permettre d'estimer ces paramètres à partir de règles de pédotransfert. C'est le cas de la région Centre pour l'échelle 1/50 000, ou de la dernière version de la cartographie nationale des sols à l'échelle du 1/1 000 000. Par ailleurs, certains sites expérimentaux à l'échelle de la parcelle ou du bassin versant représentatif constituent des zones d'application potentielle de cette démarche, sous réserve que, dès le départ, leur choix et leur équipement aient tenu compte de la problématique du transfert des produits phytosanitaires. C'est le cas notamment de sites dans la région Centre (Villamblain, St Loup-de-Gonois), en Lorraine (station INRA de Mirecourt, ferme de la Bouzule) et dans d'autres régions (cf. projet ISMAP).

La prévision du risque de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires nécessite par ailleurs la connaissance détaillée des natures, quantités et dates d'application des matières actives. Ces données, résultant d'enquêtes agronomiques très lourdes, ne sont à nouveau disponibles que pour un nombre restreint de sites, globalement ceux évoqués ci-dessus.

Deux types d'outils d'évaluation des risques peuvent être utilisés, tous les deux étant compatibles avec une représentation cartographique.

Parmi les indices mathématiques simples, ceux qui ne prennent en compte que les caractéristiques des molécules (GUS, LEACH, VOLAT) ou du milieu (DRASTIC) ne donnent qu'une approche très partielle, voire sommaire d'une estimation des risques de contamination. Par contre, des indices comme AF ou LPI, qui combinent caractéristiques de base des molécules et du milieu, permettent une estimation valable des risques.

Au niveau des modèles mécanistiques, deux outils largement validés sont à recommander, PRZM et LEACHP. Un troisième modèle, VULPEST, présente l'avantage d'une approche stochastique. Dans l'hypothèse optimale où des données sont disponibles sur un grand nombre de variables relatives aux molécules et aux milieux, ces outils permettent une estimation des flux de produits phytosanitaires au travers de la zone non saturée (ZNS). Le couplage de ces flux de sortie de la ZNS avec des modèles de transfert dans les eaux souterraines reste par contre un domaine virtuel-lement inexploré. Par ailleurs, aucun modèle existant ne permet de prendre en compte les écoulements latéraux ni les transports préférentiels, deux mécanismes dont les travaux les plus récents font ressortir l'importance pour la contamination des eaux souterraines.

Pour la représentation cartographique, le nombre important de données d'origine et de format divers à combiner nécessite l'utilisation d'outils informatiques tels que les Systèmes d'Information Géographique. Dès que les surfaces étudiées dépassent quelques centaines de km², le recours à la détection satellitaire peut être intéressant. Il permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur des composantes à prendre en compte dans le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines.

Les potentialités pour l'étude du transfert des produits phytosanitaires vers les nappes existent bien en France, mais leur dispersion semble avoir empêché, jusqu'à présent, un développement de cette approche. La conjonction des moyens des différents organismes compétents dans les domaines tels que agronomie, pédologie, hydrogéologie, analyses... devrait être incitée pour aboutir à des outils opérationnels.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR, 1983. Norme X 31-109. Qualité des sols. Détermination du carbone organique total par oxydation sulfo-chromique. 4 p.

AFNOR, 1990. Dosage des pesticides organochlorés et organophosphorés. Essais des Eaux. Norme NFT 90-120. AFNOR, Tour Europe, Cedex 7, F 92049 Paris La Défense.

AFNOR, 1991a. Dosage de l'atrazine et de la simazine. Avant-projet de norme. Essais des Eaux. T 91 m doc 133 REV. 10 p. AFNOR, Tour Europe, Cedex 7, F 92049 Paris la Défense.

AFNOR, 1991b. Essai interlaboratoires triazines. Récapitulatif des résultats. T 91 doc 127.

ALBINET, M. et MARGAT, J., 1970 - Cartographie de la vulnérabilité à la contamination des nappes d'eau souterraine de la France à 1/1.000.000. Publi DATAR-BRGM, Orléans.

ANDERSEN, L.J. and GOSK, E., 1987 - Applicability of vulnerability maps. Proc. Int. Conf. "Vulnerability of soil and Groundwater to contaminants", RIVM Proc. and Inf., 38, 321-332.

ARMSTRONG, D.E., CHESTERS G. and HARRIS R.F., 1967. Atrazine hydrolysis in soil. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 31, 61-66.

BACHMAT, Y. and COLLIN, M., 1987 - Mapping to assess groundwater vulnerability to contamination. Proc. Int. Conf. "Vulnerability of soil and Groundwater to contaminants", RIVM Proc. and Inf., 38, 297-307.

BAILEY, G.W., WHITE, J.L. and ROTHBERG, T., 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 222-234.

BANTON, O. and VILLENEUVE, J.-P., 1989. Evaluation of groundwater vulnerability to pesticides: a comparison between the pesticide DRASTIC index and the PRZM leaching quantities. *J. Contam. Hydrol.*, 4, 285-296.

BERTIN, G., SCHIAVON, M. et PORTAL, J.M., 1988. Etude comparative de l'adsorption de l'atrazine sur deux polymères synthétiques catéchol et catéchol-glycine et sur un acide humique naturel de rendzine. In "Aspects méthodologiques de l'étude du comportement des pesticides dans le sol". Ed. P. JAMET. INRA Versailles, p. 29-36.

BOESTEN, J.J.T.I., 1993. Users guide for version 2 of PESTLA. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands.

BUSINELLI, M., VISCHETTI, C. and MARINI, M., 1993. Validation of the PRZM model in two field trials cropped with maize and tabacco. Proceedings IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 October 1993. Universita del Sacro Cuore, Faculta di Agraria, 29100 Piacenzia, Italia. pp. 63-72.

CALVET, R., TERCE, M. et ARVIEU, J.C., 1980. Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. Les facteurs de l'adsorption. *Ann. agron.*, 31(2), 125-162.

CARSEL, R.F., JONES, R. L., HANSEN, J. L., LAMB, R. L. and ANDERSON, M.P., 1988. A simulation procedure for groundwater quality assessments of pesticides. *J Contam. Hydrol.*, 2, 125-138.

CIVITA, M., 1993 - Ground water vulnerability maps: a review. Proceedings IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 October 1993. Universita del Sacro Cuore, Faculta di Agraria, 29100 Piacenzia, Italia. pp. 587-632.

CLUIS, D., and QUANTIN, E., 1993 - Un système d'information géographique adapté à l'évaluation de la pollution agricole diffuse. Proc. of the Vienna Conference "Application of GIS in Hydrogeology and water resources", IAHS Publ. n° 221, pp. 355-361.

DABENE, E. et MARIE, F., 1993a. Recherche de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines. Premiers résultats pour quelques pays : Allemagne, Etats-Unis, Grande-Bretagne, Italie, Pays-Bas et Suède. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Direction de l'espace rural et de la forêt. 30 p.

DABENE, E. et MARIE, F., 1993b. Produits phytosanitaires. Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques matières actives dans l'environnement. Recueil de fiches synthétiques et guide de lecture. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche. Direction de l'espace rural et la forêt.

DOUSSET, S., MOUVET, C. and SCHIAVON, M., 1994. Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, sous presse.

FACCHINO, F. and RIPARBELLI, C., 1993 - Aquifer vulnerability mapping using computerized systems in a lombardian piedmont area. Proceedings IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 October 1993. Universita del Sacro Cuore, Faculta di Agraria, 29100 Piacenzia, Italia. pp. 659-667.

FAIRFIELD, J. and LEYMARIE, P., 1991. Drainage networks from grid digital elevation models. Water Resour. Res., 27, 709-717.

FENGE, T., 1976 - Geomorphic aspects of sanitary landfill site selection: "Victoria physical environment and development", chap.7, HD. Foster (Editor) Western Georg. Ser., 12, Victoria BC, pp. 241-286

GOUY, V., 1993. Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles. CEMAGREF, quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, 349 p.

GUSTAFSON, D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Env. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.

- HOLLIS J.M., HALLET S.H., KEAY C.A., 1993 The development and application of an integrated data base for modelling the environmental fate of herbicides. Proc. Brighton Crop Protection Conference, Weeds. British Crop Protection Council, Vol. 3, pp. 1355-1364.
- HOLLIS, J. and BROWN, C., 1993 An integrated approach to aquifer vulnerability mapping. Proceedings IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 October 1993. Universita del Sacro Cuore, Faculta di Agraria, 29100 Piacenzia, Italia. pp. 633-644.
- HOWARD, P. H., 1991. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Volume III: Pesticides. Lewis Publishers.
- HUSTERT, K., MOZA, P.N. and POUYET, B., 1991. Photocatalytic degradation of s-triazine herbicides. *Toxicol. Environ. Chem.*, 31-32, 97-102.
- HUTSON, J.L., AND WAGENET, R.J., 1989. LEACHM, Leaching estimation and chemistry model: A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturates zone, version 2. Department of soil, crop and atmospheric sciences, Cornelle university, Ithaca, New York.
- INERIS, 1991. Campagne de comparaison interlaboratoires 1991 pour les micropolluants dans les rivières. INERIS, Parc technologique ALATA, BP n° 2, F 60550 Verneuil-en-Halatte.
- JURY, W. A., FARMER, W. J. and SPENCER, W. F., 1984. Behavior assessment model for trace organics in soils. III. Application of screening model. J. Environ. Qual., 13, 573-579.
- JURY, W.A., FOCHT, D.D. and FARMER W.J., 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16, 4, 422-428.
- KHAN, S.U and IVARSON, K.C., 1981. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. J. Agric. Food Chem., 29, 1301-1303.
- KLEVENO, J.J., LOAGUE, K. and GREEN, R.E., 1992. Evaluation of a pesticide mobility index: impact of recharge variation and soil profile heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.*, 11, 83-99.
- KNISEL, W.G., DAVIS, F.M., AND LEONARD, R.A., 1992. GLEAMS -Version 2.0. User Manual. Coastal plain experiment station, University of Georgia / Agricultural research service, Southeast watershed research laboratory, US Department of Agriculture, Tifton, Georgia.
- LALLEMAND-BARRES, A., 1994. Normalisation des critères d'établissement des cartes de vulnérabilité aux pollutions. Etude documentaire préliminaire. Rapport BRGM R 37928, 17 p.
- LAMBERT, S.M., 1967. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. J. Agric. Food Chem., 15(4), 572-576.
- LASKOWSKI, D.A., GORING, C.A.I., Mc CALL, P.J. and SWANN, R.L., 1982. Terrestrial environment. In: Environmental Risk Analysis for Chemicals, R.A. Conway (ed.), Van Vostrand Reinhold Co., N.Y., p. 198-240.

LEAKE, C.R., 1991. Lysimeter studies. Pestic. Sci., 31, 363-373.

LEGRAND, H.E., 1983 - A standardized ystem for evaluating waste-disposal sites. *Nat. Wat. Well Assoc.*, 49 p.

LICHTENSTEIN, E.P., KATAN, J. and ANDEREGG, B.N., 1977. Binding of "persistent" and "nonpersistent" ¹⁴C insecticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 43-47.

LOAGUE, K., 1991. The impact of land use on estimates of pesticide leaching potential: assessments and uncertainties. J. Contam. Hydrol., 8, 157-175.

MARCOLONGO, B. and PRETTO L., 1987 - Vulnerabilità degli acquiferi nella pianura a nord di Vicenza. Publ. GCDCI.-CNR n° 28, 13 p. + 1 carte.

MARCOLONGO, B. and PRETTO L., 1991 - Rischio potenziale intrinseco di inquinamento degli acquiferi alloggiati nell'Alta Pianura Vicentina. Publication GCDCI.-CNR n° 407, Padova-Vicenza, 20 p. + 3 cartes.

MARGAT, J., 1968. Vulnérabilité des nappes d'eau souterraine à la pollution. Bases de sa cartographie. Rapport BRGM 68 SGL 189 HYD.

MEEKS, Y. J. and DEAN, J.D., 1990. Evaluating ground-water vulnerability to pesticides. J. Water Resour. Plng. and Mgmt., 116, 693-707.

MONIOT, B, 1991. Mise en place d'une action concertée pour l'étude et la lutte contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaires en région Centre. Rapport de stage. 21 p. + annexes. SRPV Fleury-les-Aubrais.

MUELLER, T.C., JONES, R.E., BUSH, P.B., AND BANKS, P.A., (1992). Comparison of PRZM and GLEAMS computer model predictions with field data for alachlor, metribuzin and norflurazon leaching. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 11, pp. 427-436.

MULLINS, J.A., CARSEL, R.F., SCARBROUGH, J.E., AND IVERY, A.M.. PRZM-2, A Model for Predicting Pesticide Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 2. Environmental Research Laboratory U.S., Environmental Protection Agency Athens.

NOVOTNY, V., and CHESTERS, G., 1981. Handbook of nonpoint pollution: sources and management. Van Nostrand Reinhold environmental engineering series, NY, 558 p.

PAYA-PEREZ, A.B., CORTES, A., SALA, M.N. and LARSEN, B. 1992. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere*, 25(6), 887-898.

PELLEGRINI, M., TAGLIAVINI, S., SALSI, A., VOLTOLINI, C., ZONTINI, S., CHESI, L., and GANASSI, P., 1992 - Carta della vulnerabilita degli acquiferi all'inquinamento. Unità idrogeologica: alta pianura Reggiana tra T. Crostolo e F. Secchia. S.E.L.C.A., Firenze.

PETACH, M.C., WAGENET, R.J. and DE GLORIA, S.D., 1991. Regional water flow and pesticide leaching using simulations with spatially distributed data. *Geoderma*, 48, 245-269.

RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. and JESSUP, R.E., 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. Soil and Crop Sci. Soc. Fla. Proc., 44, 1-8.

RCC, 1991. Determination of atrazine in water (interlaboratory comparison). RCC project 293242, 10 p.

SKIPPER, H.D., VOLK, V.V., MORTLAND, M.M. and RAMAN, K.V., 1978. Hydrolysis of atrazine on soil colloids. *Weed Sci.*, 26, 46-51.

STEVENSON, F.J., 1972. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.*, 1(4), 333-343.

STRADA, L., RIPARBELLI, C., RASIO, R., van der LINDEN, A.M.A. and MARONI, M., 1993 - Sensitivity of soil to the leaching of atrazine in an area of the region of Lombardy. Proceedings IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11-13 October 1993. Universita del Sacro Cuore, Faculta di Agraria, 29100 Piacenzia, Italia. pp. 719-728.

THOMAS, G. W. and PHILIPPS, R.E., 1979. Consequences of water movement in macropores. J. Env. Quality, 8(2), 149-152.

VAN GENUCHTEN, M.TH., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, pp. 892-898.

VILLENEUVE, J.P., BANTON, O., LAFRANCE, P., BLANCHETTE, C., DESCHENES, S., 1987. VULPEST, un outil pour l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à la contamination par les pesticides - manuel d'utilisation. Rapport scientifique INRS-Eau n°234, Université de Québec, INRS, Sainte-Foy, Canada.

VILLUMSEN, A. and SONDERSKOV, C., 1982 - Vulnerability maps: a promising tool in groundwater protection. Aqua, 5, 466-468

VILLUMSEN, A., JACOBSEN, O.S. and SONDERSKOV C., 1983 - Mapping the vulnerability of ground water reservoirs with regard to surface contamination. Danm.Geol.Unders., Arbog 1982, 17-38.

WAGENET, R.J., and RAO, P.S.C., (1990). Modeling pesticide fate in soils. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling; Chapter 10, SSSA book series, no. 2, pp. 351-399.

WALKER, A. and CRAWFORD, D.V., 1968. The role of organic matter in adsorption of triazine herbicides by soils. I.A.E.A. Symposium on the use of isotopes and radiations in soil organic matter studies. SM 106/19, 91-107.

WALKER, A., 1972. The volatility of ¹⁴C-labelled atrazine and linuron from aluminium planchets. *Weed Res.*, 12, 275-278.

WAUCHOPE, R. D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields. A review. J. Environ. Qual., 7, 4, 459-471.

WESSELING, J.G., ELBERS, J.A., KABAT, P., AND VAN DEN BROEK, B.J., 1990. SWACROP instructions for input. International communication 80. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands.

WILSON, J.P., INSKEEP, W.P., RUBRIGHT, P.R., COOKSEY, D., JACOBSEN, J.S. and SNYDER, R.D., 1993 - Coupling geographic information systems and models for weed control and groundwater protection. *Weed technology*, 255-264.

WÖSTEN, J.H.M., BOUMA, J., STOFFELSEN, G.H., 1985 - Use of soil survey data for regional soil water simulation models. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 1238-1244.