



20406



Agency for Forest  
Management

## RESUME

Cette étude porte sur l'utilisation des modèles **CMLS**, **VARLEACH**, **PRZM** et **LEACHP** pour décrire les cinétiques de dissipation de quatre herbicides dans trois situations **agro-pédo**climatiques françaises différentes. Sur le site de Grignon (Yvelines) et sur les polders de la baie du Mont St-Michel (**Ille** et **Vilaine**), la dissipation et le profil de distribution de l'atrazine et de la **sulcotrione** ont été étudiés dans la couche de 0-30 cm d'un champ de maïs. Sur le site de Roujan (Hérault), l'étude a porté sur l'atrazine, la simazine et le diuron dans la couche de 0-25 cm d'une parcelle plantée en vigne.

Les résultats expérimentaux ont montré que les coefficients d'adsorption de l'atrazine sont similaires dans les trois sols et que **l'adsorption** de la sulcotrione est très faible. La capacité de dégradation de l'atrazine au laboratoire est semblable dans les trois sols placés en conditions d'incubation favorables (**28°C**, 90% C.R). Dans des conditions d'incubation moins favorables (**15°C**, 50% C.R), la vitesse de dégradation augmente dans l'ordre Roujan < Mont St-Michel < Grignon. Pour la dissipation de l'atrazine en conditions de plein champ en 1993, l'ordre est inversé. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine sont comprises entre 10 et 30 jours. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine montrent une variabilité **interannuelle** plus grande sur le site de Roujan que sur les autres sites. Pour la sulcotrione, on observe des durées de demi-vie de dissipation très faibles (2 et 6 jours).

Pour l'évaluation des modèles, une approche progressive a été choisie, s'intéressant successivement à la simulation des teneurs en eau, des profils de concentration de l'ion bromure et des quantités résiduelles d'herbicides. Cette approche montre que la description des profils hydriques par les modèles n'est pas satisfaisante, ce qui peut expliquer dans certains cas la mauvaise description des profils de distribution du bromure et de la cinétique de dissipation de l'herbicide. Par contre, il n'est pas possible d'attribuer la bonne ou mauvaise description d'une cinétique de dissipation à un seul facteur. Numériquement un modèle simple comme **CMLS** et un modèle complexe comme **LEACHP** peuvent donner le même résultat. L'étude de sensibilité a souligné l'importance de la vitesse de dégradation pour la simulation de la cinétique de dissipation. Plusieurs simulations avec des coefficients de dégradation variables ont été **effectuées** pour un site, afin de tenir compte de la variabilité spatiale de cette grandeur.

De bons résultats de simulation ont été obtenus avec l'atrazine sur le site du Mont St-Michel où le climat est le moins variable. La capacité des modèles à prévoir la cinétique de dissipation dépend de la pertinence du choix des valeurs de la vitesse de dégradation, de la nature de la molécule, de la durée de la simulation et pour les sites avec un climat variable, de l'année considérée. Une validation des modèles n'est donc possible que partiellement et sous certaines réserves. L'utilisation des modèles étudiés pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ ne paraît envisageable qu'à l'échelle de la parcelle sur des sites pour lesquels des résultats de terrain sont disponibles. L'extrapolation à d'autres sites, d'autres molécules ou à une échelle régionale est à effectuer avec la plus grande prudence car le résultat de la simulation dépend de très nombreux facteurs.

20606

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>PREMIERE PARTIE:</b>	
<b>ETUDE EXPERIMENTALE DU DEVENIR D'HERBICIDES DANS LES SOLS</b>	
<b>I. Introduction</b> .....	4
<b>II. Matériel et méthodes</b> .....	6
1. Description des sites expérimentaux .....	6
1.1 Le site de Thiverval-Grignon (Yvelines) .....	6
1.2. Le site de Beauvoir ( <b>Ille</b> et Vilaine) .....	6
1.3. Le site de Roujan (Hérault) .....	6
1.4. Les données météorologiques .....	7
2. Analyses physiques et chimiques des sol .....	7
2.1. Masse <b>volumique</b> apparente et paramètres hydriques .....	7
2.2. Analyses chimiques du sol .....	8
3. Caractéristiques des herbicides .....	8
3.1. Détermination des constantes d'adsorption et de désorption des herbicides ....	10
3.2. Etude des cinétiques de dégradation en conditions contrôlées .....	12
4. Description des expérimentations en plein champ .....	13
4.1. Expérimentations de plein champ avec des micro-lysimètres .....	13
4.2. Expérimentations de plein champ avec des échantillons moyens .....	15
4.3. Traitements phytosanitaires .....	15
4.4. Application du bromure .....	16
4.5. Evaluation de la variabilité des mesures résiduelles d'atrazine .....	17
<b>5. Méthodes analytiques</b> .....	17
5.1. Analyse du bromure .....	17
5.1.1. Extraction du sol pour le dosage du bromure .....	17
5.1.2. Extraction des résines anioniques .....	18
5.2. Analyse des herbicides .....	18
5.2.1. Analyses par chromatographie en phase liquide ( <b>HPLC</b> ) ....	18
5.2.2. Analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ....	20
<b>III. Résultats et discussion</b> .....	23
<b>1. Résultats</b> relatifs aux sites expérimentaux .....	23
1.1. Les sols étudiés .....	23

1.2. Le climat des trois sites .....	25
2. Les phénomènes de rétention .....	29
2.1. Les isothermes d'adsorption .....	29
2.2. Les isothermes de désorption .....	32
3. Les cinétiques de dégradation .....	33
3.1. Cinétiques de dégradation de l'atrazine .....	33
3.2. Cinétiques de dégradation de la simazine et du diuron .....	35
3.3. Cinétiques de dégradation de la sulcotrione .....	38
3.4. Calcul de la durée de demi-vie avec le modèle du 1 <sup>er</sup> ordre .....	38
3.5. Comparaison des résultats avec des données bibliographiques .....	42
3.6. Validité d'une description numérique du modèle du 1 <sup>er</sup> ordre .....	44
4. Comportement du bromure dans les sols en conditions de plein champ .....	45
<b>4.1. Etude des transferts du bromure</b> .....	45
<b>4.1.1. Site de Grignon</b> .....	49
4.1.2. Site du Mont St-Michel .....	49
<b>4.1.3. Site de Roujan</b> .....	49
4.1.4. Comparaison avec les résultats publiés .....	50
4.2. Bilan du bromure dans les trois sols .....	50
<b>4.2.1. Site de Grignon (1993)</b> .....	51
4.2.2. Sites du Mont St-Michel et de Roujan (1993) .....	54
4.2.3. Résultats de l'année 1994 .....	54
5. Dissipation des herbicides (atrazine, simazine, diuron, sulcotrione) dans les sols en conditions de plein champ .....	55
5.1. Etude de la variabilité d'application des herbicides .....	55
5.2. Etude des cinétiques de dissipation des herbicides .....	55
5.2.1. Cinétiques de dissipation de l'atrazine .....	55
5.2.2. Apparition des métabolites déalkylés .....	60
5.2.3. Comparaison des cinétiques de dissipation de l'atrazine aux données bibliographiques .....	61
5.2.4. Cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron .....	64
5.2.5. Cinétiques de dissipation de la sulcotrione .....	66
5.3. Variabilité de la dégradation et de la dissipation en plein champ .....	66
5.4. Profils de distribution d'herbicides en profondeur .....	68
<b>IV. Conclusions de la première partie</b> ... ..	72

## DEUXIEME PARTIE :

### SIMULATION DU DEVENIR D'HERBICIDES DANS LES SOLS

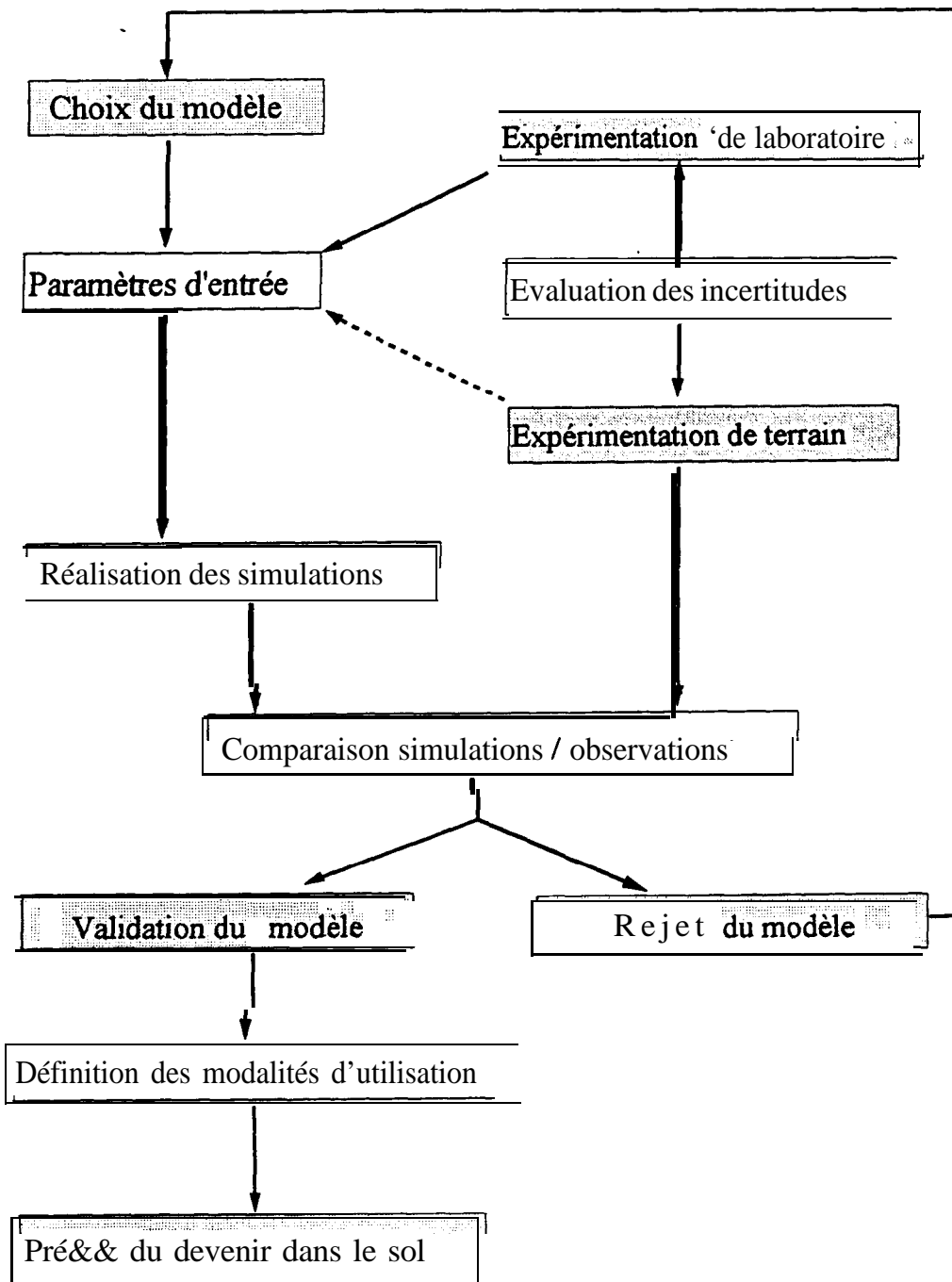
<b>I. Introduction</b> .....	75
<b>II. Matériel et méthodes</b> .....	76
1. Brève description et comparaison des modèles numériques utilisés dans cette étude .	76
<b>1.1. Transport de l'eau</b> .....	79
1.2. L'évapotranspiration .....	81
1.3. L'adsorption et la désorption des pesticides .....	82
1.4. Dégradation des pesticides .....	83
2. Les données d'entrée des modèles .....	85
2.1. Les données météorologiques .....	85
2.2. Les paramètres hydriques .....	86
2.3. Les paramètres relatifs à <b>l'adsorption</b> et à la dégradation .....	87
2.4. Les paramètres manquants .....	89
2.5. La dispersion hydrodynamique .....	92
<b>3. Les sorties</b> .....	92
4. Etude de sensibilité .....	93
5. Critères d'évaluation de la performance des modèles .....	95
<b>Résultats et discussion</b> .....	97
1. Evaluation des transferts d'eau par les modèles .....	97
1.1. Calcul de certains termes du bilan hydrique .....	97
1.2. Evolution des teneurs en eau dans la couche de surface (0-5 cm) au cours du temps	99
1.2.1. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface - modèle <b>LEACHP</b> .	99
1.2.2. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface - modèle <b>PRZM</b> ...	101
1.2.3. Simulation des teneurs en eau de la couche de surface surface - modèle <b>VARLEACH</b> .....	101
1.3. Simulation des profils hydriques .....	104
2. Simulation des transferts de solutés - comportement du bromure .....	106
3. Résultats de l'étude de sensibilité des modèles .....	111
3.1. Etude de sensibilité des modèles <b>PRZM</b> , <b>VARLEACH</b> et <b>CMLS</b> .....	111
3.2. Etude de sensibilité du modèle <b>LEACHP</b> ....., ....., .....	115
4. Résultats de la simulation des cinétiques de dissipation des herbicides .....	119

<b>4.1. Simulation</b> des cinétiques de dissipation - site de Grignon .....	122
4.2. Simulation des cinétiques de dissipation - site du Mont St-Michel .....	123
4.3. Simulation des cinétiques de dissipation - site de Roujan .....	126
4.4. Comparaison entre les modèles VARLEACH et LEACHP - description de l'influence de la température et de la teneur en eau sur la dégradation .....	129
4.5. Comparaison entre les simulations des cinétiques de dissipation obtenues et les résultats de la littérature .....	132
4.6. Simulation des profils de distribution des herbicides .....	135
<b>IV. Conclusions de la deuxième partie</b> .....,.....	138
<b>CONCLUSIONS GENERALES</b> .....,.....	141
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	144
<b>ANNEXES</b>	

L'accroissement de l'intérêt pour la protection de l'environnement et des **eaux** en particulier s'est traduit depuis la fin des années soixante-dix par de nombreuses recherches destinées à mettre en évidence les **mécanismes** et processus impliqués dans la pollution des eaux par les produits phytosanitaires. Comme les études expérimentales sont très coûteuses et lourdes à mettre en oeuvre, la prévision du risque de pollution à l'aide de modèles mathématiques a été envisagée par de nombreux chercheurs comme un outil prometteur. C'est ainsi qu'à la fin des années **quatre-vingt**, un grand nombre de modèles numériques a vu le jour, notamment aux Etats-Unis.

En 1993, l'Agence de Protection de l'**Environnement** des Etats-Unis (US-EPA) a mis en place un groupe de travail pour développer l'utilisation des modèles. numériques dans le but de prévoir le risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires (**FIFRA**, 1994). Ce groupe de travail a classé plusieurs modèles numériques et en a recommandé deux (PRZM et GLEAMS) pour l'estimation du risque demandée pour les dossiers d'homologation. Dans le même but, le modèle PESTLA a été recommandé aux Pays-Bas et le modèle PELMO en Allemagne (**Bergström** et Jatvis, 1991). Certains modèles ont été couplés à des bases de données pédologiques. En utilisant les paramètres de la base de données comme entrées, les simulations obtenues à l'aide des modèles servent ensuite à l'obtention de cartes de risques de contamination des eaux (Oliver et Laskowski, 1986; Strada et al., 1993; Fousserau et al., 1993; Bleecker et al., 1995; **Hollis** et al., 1995).

Les modèles sont toujours des représentations simplifiées de la réalité. La théorie du transport des solutés a été développée à partir d'études de laboratoire et a été transférée ensuite aux conditions de terrain dans beaucoup de cas sans justification. Aujourd'hui certains modèles numériques sont utilisés dans des domaines administratifs, politiques ou pour le conseil hors du champ d'application pour lequel leurs auteurs ont essayé de les concevoir (Jury et Flühler, 1992). Les tentatives de validation des modèles sont peu nombreuses du fait de la difficulté d'obtenir des jeux de données suffisamment complets. De plus, elles ne concernent souvent qu'un seul modèle et qu'un seul site d'étude et ne tiennent pas compte de la variabilité spatiale et temporelle des paramètres déterminant le devenir d'un pesticide dans le sol.



**Figure 1 :** Organigramme de la prévision du devenir des herbicides dans le sol à l'aide de modèles numériques



L'objectif de notre travail est :

1. d'étudier la dissipation et la distribution d'herbicides dans la couche de surface du sol pour différentes situations agro-pédoclimatiques en France.
2. d'analyser les conditions d'utilisation des grandeurs déterminées au laboratoire (coefficients d'adsorption et de vitesses de dégradation) pour la simulation du comportement des pesticides en plein champ.
3. de valider plusieurs modèles numériques décrivant la dissipation d'herbicides pour différentes situations agro-pédoclimatiques en France.
4. de proposer une réflexion pouvant servir de base à des démarches possibles pour la prévision du devenir d'un herbicide dans le sol.

Nous nous sommes intéressés à l'étude du devenir d'herbicides dans la couche de surface du sol (0-30 cm) car la quantité résiduelle dans cette couche est le premier facteur déterminant les transferts vers les eaux de surface et les eaux souterraines. La connaissance de cette quantité est donc indispensable à l'élaboration d'une démarche de prévision du risque de pollution des eaux.

La figure 1 montre les différentes étapes préalables à l'utilisation d'un modèle numérique dans un but de prévision. Elle présente en même temps la démarche suivie pour effectuer ce travail. Nous avons choisi d'étudier quatre modèles de complexité différente, LEACHP (**Hutson** et **Wagenet**, 1992); PRZM (**Mullins** et al., 1992); VARLEACH (**Walker**, 1987) et CMLS (**Nofziger** et **Hornsby**, 1994). Ils ont été appliqués pour simuler le devenir de quatre herbicides dans trois situations différentes, pour mieux connaître leurs performances. Pour réaliser les simulations, il faut disposer des valeurs de nombreux paramètres d'entrée, qui sont, soit déduites des expérimentations de laboratoire (isothermes d'adsorption, cinétiques de dégradation), soit estimées à partir des données bibliographiques.

Pour tenir compte de la variabilité liée aux paramètres d'entrée, plusieurs simulations avec des valeurs variables des paramètres d'entrée ont été effectuées. L'évaluation de la performance d'un modèle est basée sur la comparaison entre les simulations et les observations. Nous avons choisi d'utiliser une approche d'évaluation progressive, s'intéressant successivement à l'eau, à un soluté non retenu (bromure) et à des herbicides. Si le modèle est valide, les conditions agro-pédoclimatiques dans lesquelles il peut être utilisé dans un but de prévision peuvent être définis.

Ce mémoire est structuré en deux parties, une relative aux expérimentations de laboratoire et de terrain, l'autre relative aux simulations.

## Conclusions générales

Les processus et mécanismes déterminant le devenir des herbicides dans le sol sont loin d'être compris complètement. L'observation de terrain présente un caractère global. Elle intègre des phénomènes aussi divers que la rétention, la dégradation, la volatilisation, l'absorption par la plante et les transferts. Il est extrêmement difficile de suivre simultanément tous les facteurs contribuant à la disparition d'un herbicide en conditions de plein champ, de tenir compte de la variabilité des paramètres et d'évaluer d'éventuelles interactions entre les différents phénomènes. Sur la base des résultats obtenus, il est extrêmement difficile de relier une dissipation rapide à un seul phénomène. Aujourd'hui une relation valable entre les coefficients de vitesse de dissipation et d'autres paramètres pédo-climatiques n'a toujours pas pu être établie.

Le comportement des herbicides étudiés en plein champ est différent d'une molécule à l'autre et d'une année à l'autre. Les durées de demi-vie de dissipation de l'atrazine observées sur les trois sites sont comprises entre 10 et 30 jours. Les durées de demi-vie de dissipation de la sulcotrione sont extrêmement faibles avec 2 et 6 jours pour les sites du Mont St-Michel et de **Grignon** respectivement. Sur le site de Roujan, les durées de demi-vie de dissipation observées sont 42 jours pour la simazine et 32 jours pour le diuron. La vitesse de dissipation présente une variabilité interannuelle dont l'importance dépend des caractéristiques pédo-climatiques du site.

La simulation des cinétiques de dissipation avec les modèles CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP constituait un test de performance exigeant pour ces modèles. Ils ont été utilisés tels qu'ils sont sans ajustement ni modification dans le code du programme pour décrire des situations très contrastées. Les résultats des simulations ne sont que partiellement satisfaisants. Une bonne description des cinétiques de dissipation n'est obtenue que pour l'atrazine sur le site du Mont St-Michel. Ce site montre la variabilité climatique la plus faible. Dans les autres cas, la dissipation des herbicides est aussi bien surestimée que sousestimée et souvent une cinétique n'est que partiellement décrite par un modèle. La qualité de la simulation des cinétiques de dissipation dépend du coefficient de vitesse de dégradation, de la durée de la simulation et de la nature de la molécule, ainsi que des conditions climatiques de l'année considérée. Elle n'augmente pas avec la complexité du modèle. Les simulations obtenues par LEACHP, un modèle complexe avec un grand nombre de paramètres d'entrée, ne sont pas toujours meilleures que celles obtenues avec CMLS, le modèle le plus simple, qui ne nécessite que très peu de paramètres d'entrée. Avec l'augmentation du nombre des paramètres d'entrée, une autre difficulté apparaît: l'estimation de ces paramètres. Dans le cas où les valeurs des paramètres ne peuvent pas être déduits de l'expérience (par exemple le nombre de segments) ou n'ont pas été mesurés

(par exemple la variation du coefficient d'adsorption avec la profondeur), la qualité de la simulation dépend des choix de l'utilisateur.

L'utilisation des coefficients de dégradation déterminés au laboratoire pour la prévision du comportement en plein champ n'est pas évidente dans tous les cas. Les approches utilisées pour décrire la dégradation sont critiquables, mais aujourd'hui on manque souvent de données expérimentales qui permettent de décider si l'effet de la température et de la teneur en eau sur la dégradation est mieux décrit par une équation monotone ou par une équation à extremum. L'utilisation d'une cinétique d'ordre un pour décrire la dégradation ne convient pas pour certains types de cinétiques et pour rendre compte de la présence de quantités résiduelles d'herbicides un an après l'application. Dans ces cas là, l'utilisation d'une loi cinétique différente serait probablement plus adaptée.

L'utilisation de modèles numériques pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ est délicate. La description simplifiée des transferts d'eau ne permet pas de simuler correctement les profils hydriques à l'aide de PRZM et VARLEACH. Cependant, il peut se faire, que les cinétiques de dissipation soient correctement simulées par ces modèles ce qui peut être attribué à des compensations d'erreurs. Dans ces conditions, l'utilisation des modèles pour effectuer des prévisions doit être envisagée avec beaucoup de prudence. Cela souligne l'importance de l'utilisation d'une approche progressive dans l'évaluation des modèles, si on veut réellement juger de leurs performances.

Compte tenu des résultats obtenus, la validation des modèles utilisés reste partielle et leur utilisation dans un but de prévision n'est possible que sous certaines réserves. Malgré un optimisme encore persistant, des opinions plus critiques et des réserves sur l'utilisation de ces modèles se font entendre par divers auteurs. Calvet (1994) conclut que la prévision des transferts vers les eaux souterraines par les modèles comme CMLS, VARLEACH, PRZM et LEACHP ne semble pas être possible de manière quantitative. Bergstrom et Jarvis (1994) et Jarvis (1995) concluent que les modèles ne peuvent pas être utilisés dans un but de prévision sans expérimentations de terrain. Del Re et Trevisan (1994) concluent que les modèles ont trop de points faibles pour avoir une utilisation étendue. Walker et al. (1995) qui ont testé VARLEACH, PRZM et LEACHP sur 26 sites différents, montrent que les modèles donnent des résultats très variables sans que l'origine d'un bon résultat puisse être encore clairement expliquée.

Actuellement, l'utilisation de **CMLS**, **VARLEACH**, **PRZM** et **LEACHP** pour la prévision du comportement d'herbicides en plein champ (avec une certaine fiabilité) nous paraît envisageable:

- à l'échelle de la parcelle sur des sites pour lesquels des résultats de terrain sont disponibles
- pour l'étude des effets de la variabilité climatique sur un site donné
- pour une meilleure compréhension des résultats expérimentaux.

Du fait de l'uniformisation des règlements européens on peut s'attendre à ce que l'utilisation des modèles soit nécessaire ou tout au moins fortement recommandée pour les dossiers d'homologation des pesticides en France. Il est donc important de connaître ces modèles, de savoir les utiliser, d'être conscient de leurs limites et de toujours rester critique à l'égard des résultats obtenus.