

Titre de l'action :

Dynamique des transferts et effets des Micropolluants
Organiques persistants dans le fonctionnement d'une
Tourbière alcaline
en restauration

DynaMOT

Annexes

26 septembre 2022

Action n° 58 du Programme 2018 au titre de l'accord - cadre
Agence de l'Eau ZABR

Coordinateurs : Geneviève Chiapusio (UMR CARTEL USMB INRAE) - Bernard David (UMR Edytem CNRS USMB)

Rédacteurs associés : Sara PUIJALON (UMR LEHNA CNRS UL), Philippe BINET (UMR ChronoEnvironnement CNRS UBFC),
Steven Criquet (UMR IMBE CNRS Univ. Aix Marseille)

Partenaire : CEN Savoie

Référents Agence de l'eau RMC : François Chambaud, Laurent Cadilhac

Référente ZABR : Anne Clément



Table des matières

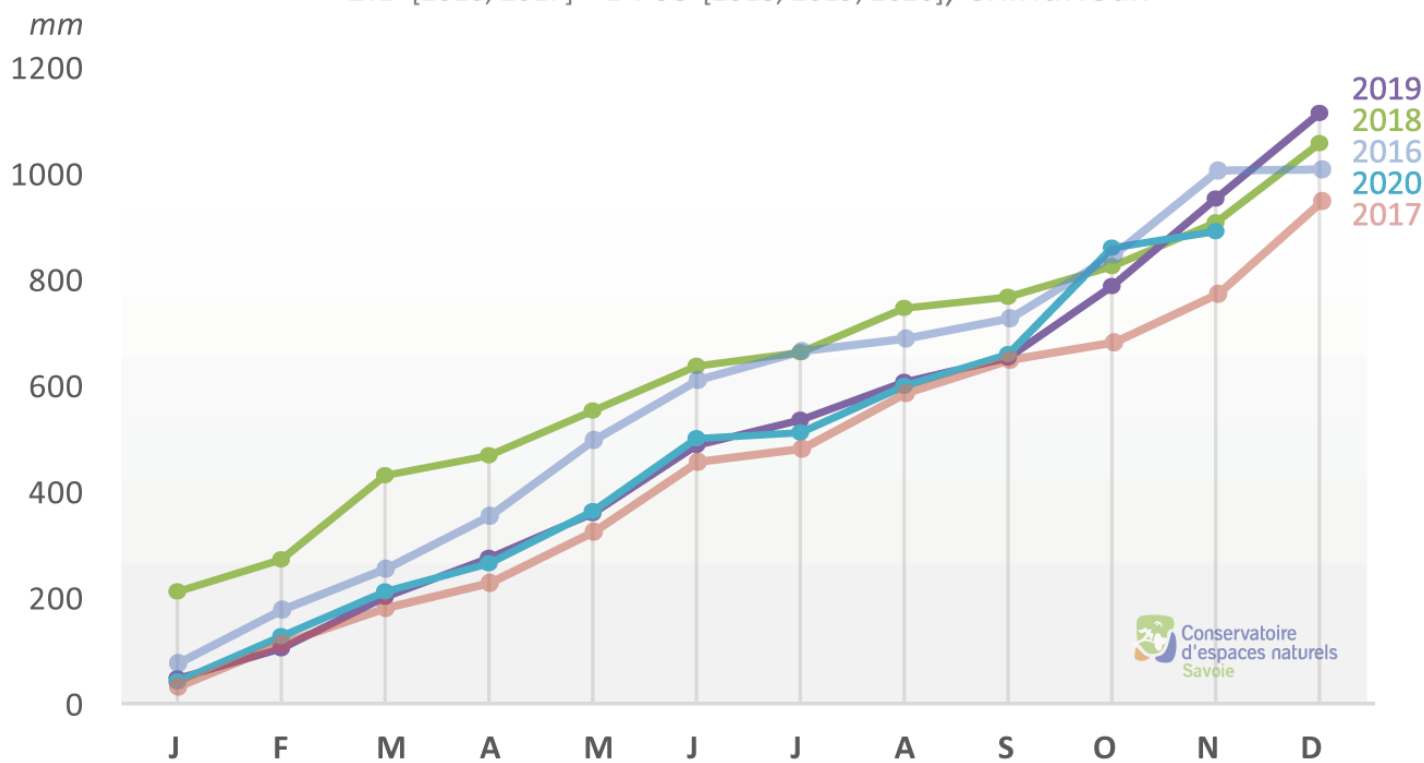
ANNEXE 1 - METEOROLOGIES SUR LE SITE DE CHAUTAGNE - COMMUNE DE CHINDRIEUX (73) :	3
ANNEXE 2 - FICHE TECHNIQUE 1 : « MISE EN PLACE D'UNE CHAMBRE A FLUX POUR LA MESURE DE CONTAMINANTS EVAPOTRANSPIRES »	7
ANNEXE 3 - PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES GENERAUX (C, N, P, C/N, PH, CEC, CALCAIRE TOTAL TAUX HUMIDITE) DES SOLS DECAPES/NON DECAPES QUANTIFIES (MOYENNE \pm ECART-TYPE) DANS LES 3 EXCLOS (NORD, SUD ET TEMOIN) EN JUIN ET SEPTEMBRE 2018 ET 2019.	12
ANNEXE 4 - CONCENTRATIONS EN PESTICIDES (ATRAZINE, METOLACHLORE), ET DES PARAMETRES BIOLOGIQUES (GLOMALINE, RESPIROMETRIE, S, H', AWCD) QUANTIFIES (MOYENNE \pm ECART-TYPE) DANS LES SOLS DECAPES/NON DECAPES DES 3 EXCLOS (NORD, SUD ET TEMOIN) EN JUIN ET SEPTEMBRE 2018 ET 2019.	15
ANNEXE 5 - CONCENTRATIONS EN PESTICIDES (ATRAZINE, METOLACHLORE), ET DES PARAMETRES BIOLOGIQUES (PHENOLS, FLAVONOÏDES, PROTEINES, MYCORHIZES) QUANTIFIES (MOYENNE \pm ECART-TYPE) DANS LES PLANTES (PARTIES SOUTERRAINES ET/OU AERIENNES) DES SOLS DECAPES/NON DECAPES DES 3 EXCLOS (NORD, SUD ET TEMOIN) EN JUIN ET SEPTEMBRE 2018 ET 2019.	17
ANNEXE 6 - EXEMPLES DE CONCENTRATIONS EN PESTICIDE DANS L'ATMOSPHERE.	20
ANNEXE 7 - PROFILS DES FLUX DE PESTICIDES DANS LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS.	21
ANNEXE 8 - RAPPORT DE CONCENTRATIONS A/M ET M/E DANS DIFFERENTES PHASES AQUEUSES.	22
ANNEXE 9 - SCHEMAS CONCEPTUELS DE L'ATRAZINE ET DU METOLACHLORE, ANNEES 2018 ET 2019, ET SAISONS ETE AUTOMNE.	23
ANNEXE 10 - POROSITE DU SOL EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.	27
ANNEXE 11 - TRANSFERT DES PHYTOSANITAIRES, APPROCHE PAR MODELISATION.	28

ANNEXE 1 - Météorologies sur le site de Chautagne - commune de Chindrieux (73) :

- Précipitations cumulées,
 - Température moyenne mensuelle,
 - Durée ensoleillement,
 - Variations de hauteur de nappe,
 - Distributions des niveaux de la nappe.
-
- **Années couvertes** : 2016 - 2017 – 2018 – 2019 – 2020

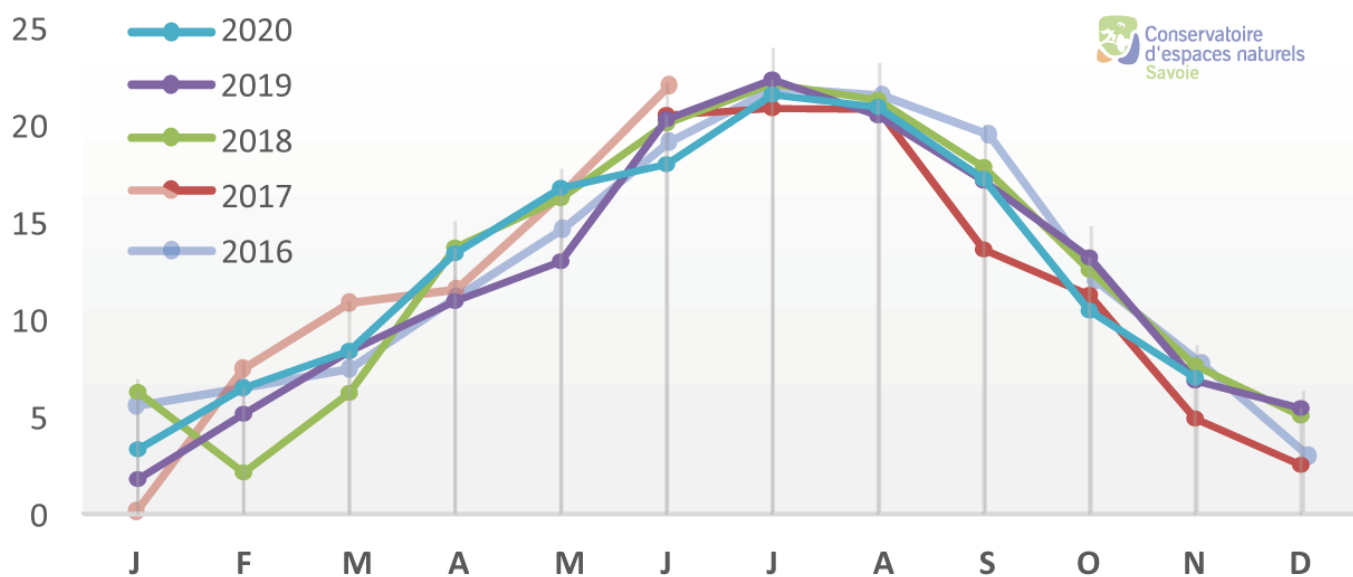
PRÉCIPITATIONS CUMULÉES

EID [2016, 2017] - D705 [2018, 2019, 2020], Chindrieux



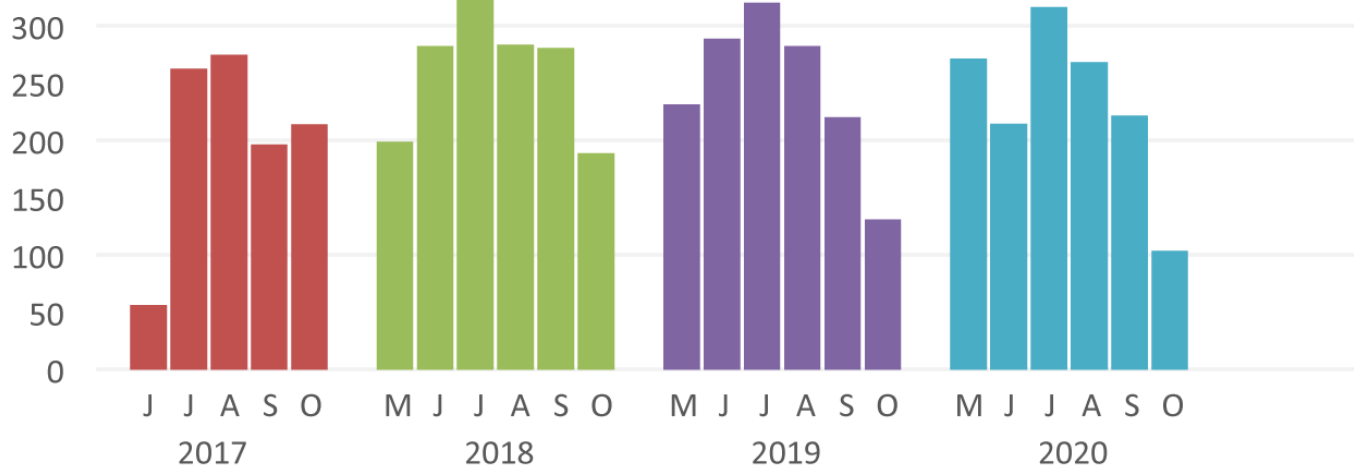
TEMPÉRATURE MOYENNE MENSUELLE

EID [2016, 2017] - D705 [2017, 2018, 2019, 2020], Chindrieux



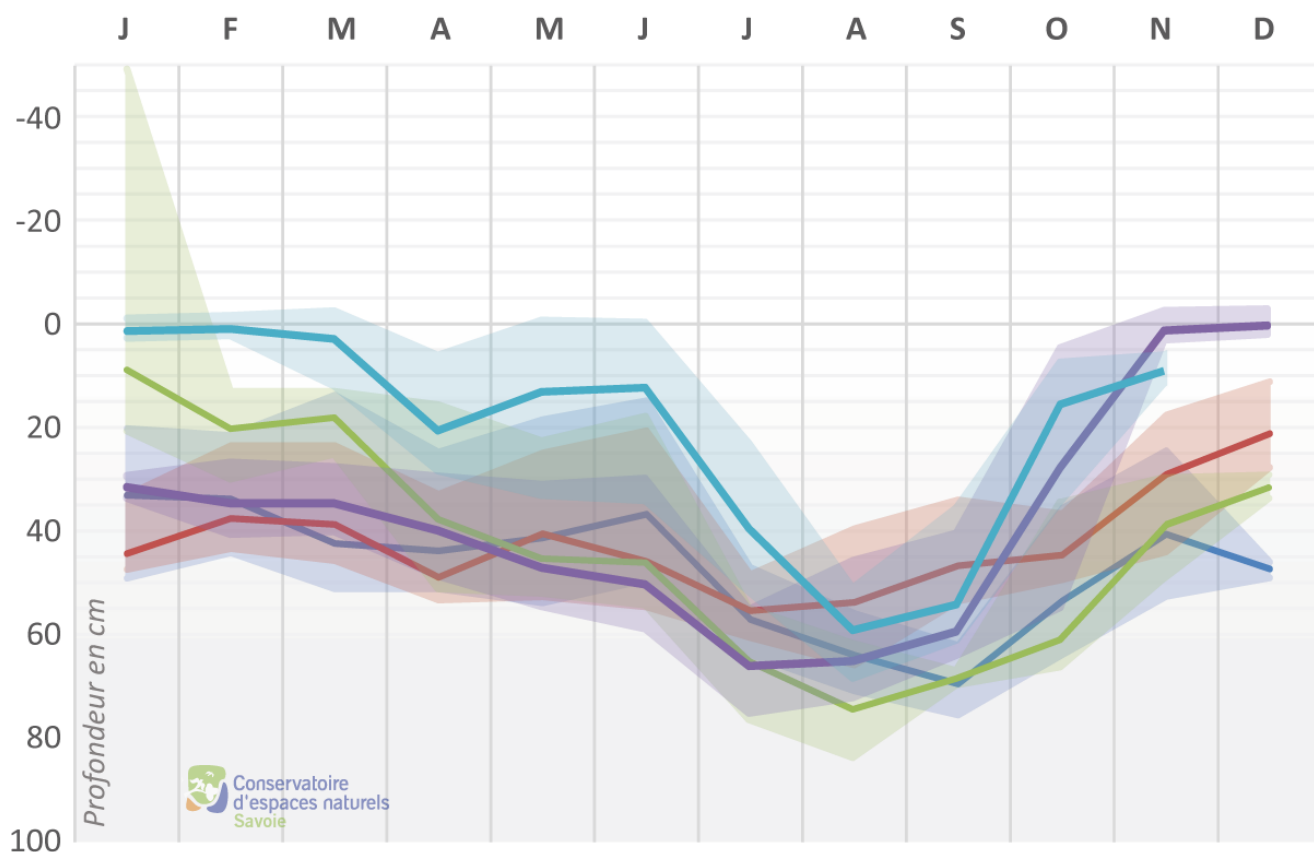
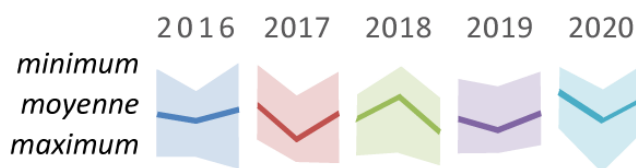
DURÉE ENSOLEILLEMENT

Parcelle D705 - Chindrieux

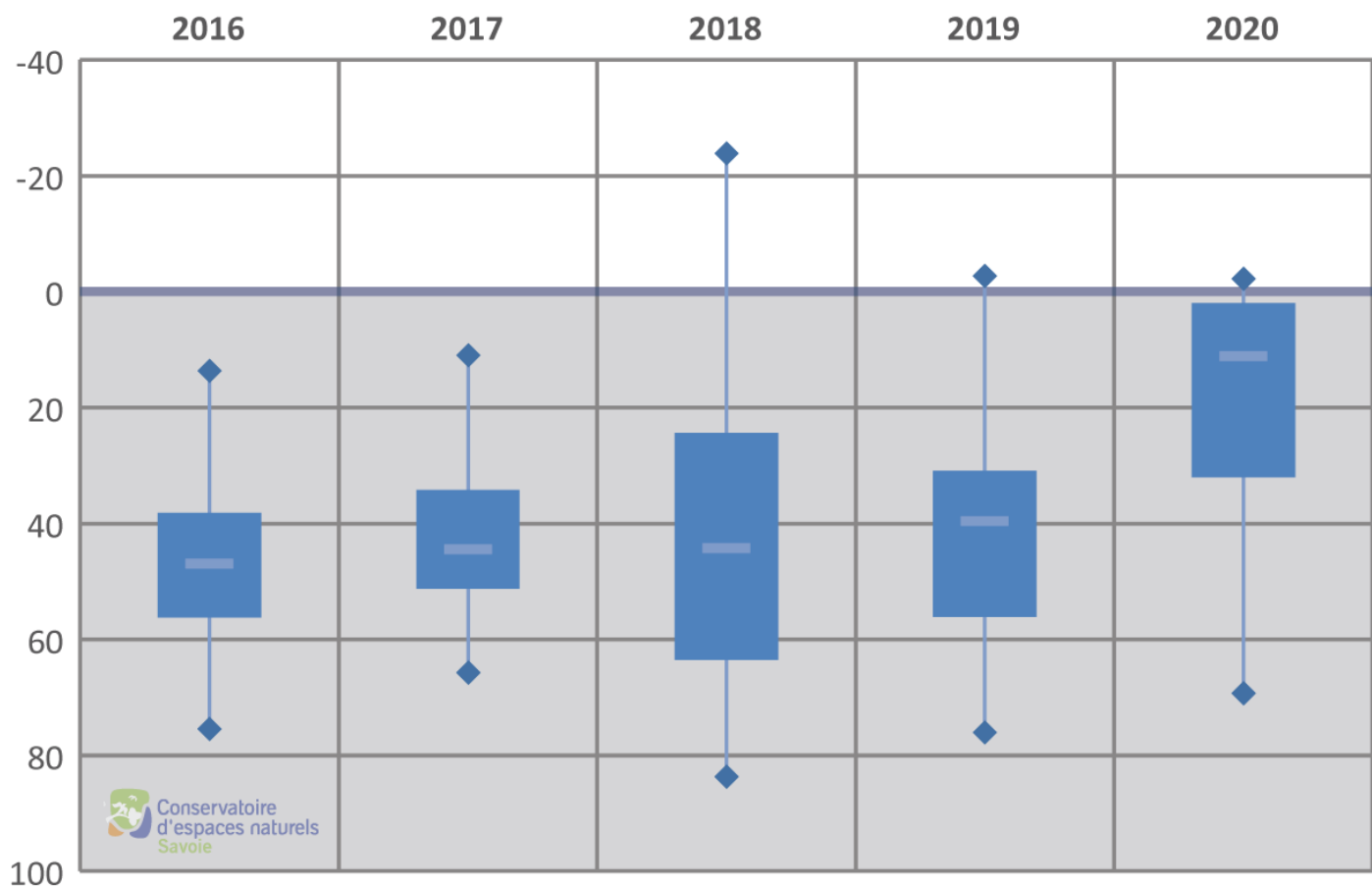


VARIATIONS DE LA NAPPE

Parcelle D705, Chindrieux



DISTRIBUTIONS DES NIVEAUX DE LA NAPPE (C1)



ANNEXE 2 - Fiche technique 1 : « Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure de contaminants évapotranspirés »

Chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol

Mots-clés : chambres à flux, contaminants, sol, évapotranspiration

Type d'outil	Milieux étudiés	Disciplines mobilisées	Destinataires
Dispositif expérimental	Sols, eau d'évaporation, atmosphère	Chimie, écotoxicologie	Gestionnaires, bureaux d'études, collectivités

OBJECTIFS

Déterminer le devenir dans l'environnement des contaminants à l'interface sol-eau-atmosphère.

Quantifier des flux de contaminants pouvant se volatiliser à partir du sol en direction de l'atmosphère, ainsi que des flux surfaciques d'eau évapotranspirée.

Préciser le rôle joué par le sol, en tant qu'émetteur ou récepteur de composés organiques volatils (COV) et composés organiques semi-volatils (COSV).

L'ESSENTIEL

Les **chambres à flux** ont été spécialement conçues pour étudier le devenir des phytosanitaires (COV/COSV) présents dans des sols de zone humide, des sols agricoles, des sols nus ou végétalisés. Ces dispositifs sont des outils indispensables pour la compréhension des dynamiques de transfert des contaminants à l'interface sol-eau-atmosphère.

CONTENU DE L'OUTIL

La chambre à flux est un dispositif élaboré au laboratoire EDYTEM (USMB) déployé à la surface de tout type de sol, en particulier ceux des zones humides. Elle permet notamment l'étude du devenir des micropolluants (phytosanitaires) présents sur des terres agricoles au droit d'une ancienne tourbière. Associée à un module de condensation enterré, la chambre à flux permet également de récupérer l'eau évapotranspirée par le sol et la végétation.

L'analyse chimique de cette eau et des phases gazeuse et particulaire recueillies de manière simultanée en sortie de la chambre à flux, permet de déterminer l'ensemble des flux de composés émis dans l'air. Associé à la mesure des retombées atmosphériques au sol, il est alors possible de rendre compte du fonctionnement du sol en tant que récepteur ou émetteur de composés volatils et /ou semi-volatils.

Les phytosanitaires étudiés peuvent être des COV, des COSV et/ou des composés solubles dans l'eau. Principalement d'origine anthropique, ils ont un impact direct et indirect sur les êtres vivants et l'environnement.

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none"> + Quantifie les flux de composés organiques volatils et solubles + Simule un processus naturel d'émission du sol, en absence de forçage + Peut être déployée sur tous type de sols (zone humide, agricoles, industriels, nus ou végétalisés) + Permet d'interpréter les transferts de contaminants dans le milieu lorsqu'associé à des mesures du milieu aqueux et atmosphérique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite deux personnes qualifiées pour le déploiement sur le terrain - Installation longue

MISE EN ŒUVRE

Temps

- Installation sur le terrain entre 3h et 1/2 journée
- Déployé sur 1 mois

Moyens humains

- 2 personnes pour le déploiement sur le terrain

Compétences

- Être qualifié pour déployer le dispositif et faire les analyses

Matériel

- Chambre à flux et équipements liés
- **Facultatif :** Jauge Owen

Coût du projet

- 30 000 € sur 2 ans (comprend le dispositif, les analyses pour 5 mois d'expérimentation)

CONTEXTE

Les phytosanitaires impactent fortement le milieu, il est donc primordial de connaître leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement (sol, plantes, eau, air) et d'évaluer les processus de transferts potentiels. Parmi ceux-ci, les émissions du sol vers l'atmosphère sont particulièrement importantes, car elles peuvent avoir un impact sanitaire pour les populations riveraines et celles présentes à plus longue distance en zone urbaine.

Le défi des mesures d'émissions à l'interface sol-air en zone humide consistait à développer une chambre à flux permettant de recueillir en particulier l'eau évapotranspirée du sol, parallèlement aux composés gazeux et composés associés à des particules de sol (érosion éolienne). Le dispositif initialement conçu pour des sols situés en zone non humide de type terres agricoles, de remblais, a dû être modifié avec l'intégration en ligne d'un module spécifique de condensation de l'eau.

La chambre à flux a été développée dans le cadre d'un projet financé par l'Agence de l'eau RMC, DynaMOT (Action n° 58 du Programme 2018), qui intègre des chercheurs de 5 laboratoires universitaires. Ce projet d'une durée de deux ans (2018-2020) a bénéficié d'un partenariat avec le Conservatoire d'Espaces Naturels de Savoie (CEN).

PRINCIPES

Le dispositif expérimental comprend une enceinte en plexiglass de 0,8 m² de surface au sol, connectée à une pompe bas débit de 1 m³/h (**Figure 1**).

La particularité des sols humides, étant d'être située à proximité directe d'une nappe d'eau, implique une évapotranspiration

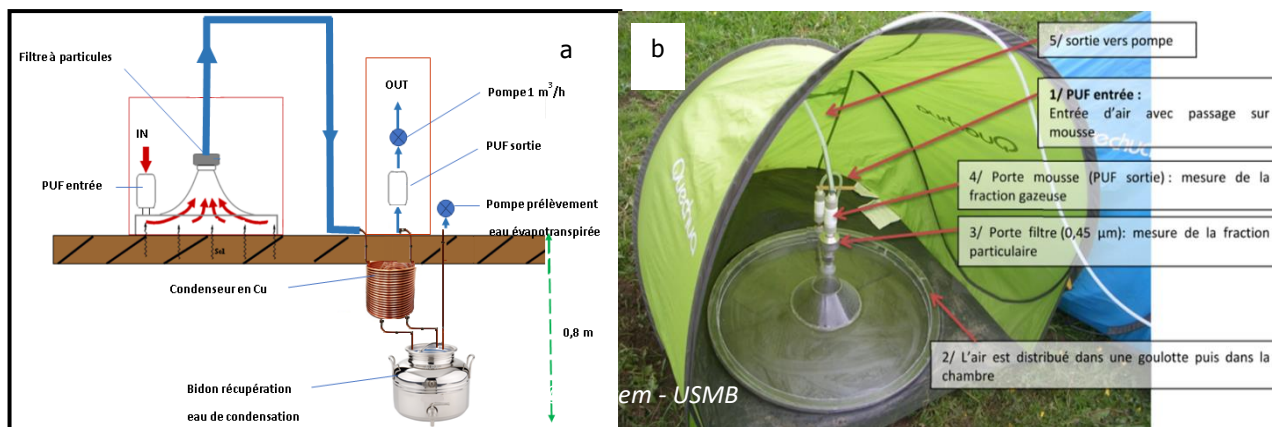


Figure 1 : Dispositif expérimental. a- Schéma du dispositif, b- Déploiement du dispositif

importante au niveau du sol et de la végétation présente. Le piégeage de la vapeur d'eau émise permet de recueillir une information capitale sur le transfert, ou non, des contaminants du sol dans la phase aqueuse évapotranspirée.

L'air entrant dans l'enceinte est filtré à travers une mousse en polyuréthane (PUF) afin d'assurer un air venant balayer la surface du sol, exempt de tout pesticide. L'air est ensuite entraîné au centre de l'enceinte et arrive jusqu'à un condenseur en cuivre enterré à une profondeur de 80 cm dans le sol, permettant de condenser de l'eau d'évaporation dans un bidon de 5L en inox.

Les gaz émis par le sol continuent leur course en sortant du bidon en inox jusqu'à une nouvelle mousse PUF située juste en amont de la pompe d'aspiration. La pompe est alimentée en continu par une batterie elle-même connectée à un panneau solaire pour assurer l'autonomie en énergie du dispositif déployé sur le terrain. La vitesse de l'écoulement de l'air à l'intérieur de l'enceinte est comparable à une vitesse de vent faible balayant la surface d'un sol, de 1 à 3 cm/s. Il ne s'agit donc pas d'un forçage des émissions du sol du au pompage, mais bien d'un phénomène représentatif d'un processus naturel.

Le dispositif de la chambre à flux peut être couplé avec une jauge Owen (**Figure 2**) permettant d'évaluer les retombées atmosphériques gazeuses et particulaires au sol.



Figure 2 : Jauge Owen

Les calculs de flux surfaciques des composés concentrations retrouvées dans les différentes évapotranspirée), de la durée et débit du (0,80 m²).

émis sont basés sur la détermination des phases (particulaire, gazeuse et pompage, et de la surface au sol de la chambre

La chambre à flux est déployée pendant 1 mois et deux campagnes sont réalisées (été et automne), les prélèvements sont effectués une fois par semaine : mousses PUF, filtre et l'eau du bidon à l'aide d'une pompe de relèvement. L'ensemble des prélèvements sont analysés en laboratoire et permettent de quantifier les COV/COSV en phase gazeuse et particulaire, et les composés solubles dans l'eau. A partir de ces résultats, les flux de pesticides émis dans l'atmosphère sous différentes formes (gaz, particule, eau évapotranspirée) sont calculés. L'évolution de ces flux dans le temps permet par la suite d'étudier les dynamiques de transfert entre les différents compartiments environnementaux concernés.

La chambre à flux avec son module de condensation utilisée en zone humide a permis de déterminer qu'à l'interface sol-air, la voie de transfert principale des pesticides présents sur une terre agricole en zone humide était l'évapotranspiration. Celle-ci est plus importante que la volatilisation directe (pertes gazeuses) et dépend étroitement de la saison, (précipitations, températures et humidité du sol). L'apport à l'atmosphère via l'érosion éolienne du sol (phase particulaire) est négligeable en zone humide.

PERSPECTIVES ET PRECONISATIONS

Les chambres à flux sont fabriquées par le laboratoire EDYTEM uniquement et nécessitent une forte expertise pour leur utilisation. Les premières données du projet DynaMOT ont été communiquées à l'Agence de l'eau et au CEN de Savoie et les résultats définitifs pourront être consultés prochainement.

PERSONNES RESSOURCES

Bernard DAVID

Labo/structure : Laboratoire EDYTEM (CNRS-USMB)
Mail : bernard.david@univ-smb.fr
Tel : 04 79 75 88 03

Geneviève CHIAPUSIO

Labo/structure : UMR CARTEL (INRAE-USMB)
Mail : genevieve.chiapusio@univ-smb.fr
Tel : 04 79 75 81 07

DOCUMENT(S) SOURCE

B. David. *Fiche technique ZABR n°2 : Mise en place d'une chambre à flux pour la mesure des flux de contaminants évapotranspirés à partir du sol.*

G.Chiapusio, B.David (2021) *Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration*, Projet DynaMOT, Action n° 58 du Programme 2010 au titre de l'accord - cadre Agence de l'Eau ZABR.

AUTEUR(S)

Bernard David (Laboratoire Edytem)

STRUCTURE(S) PORTEUSE(S) DU PROJET

Université Savoie Mont Blanc, INRAE, Agence de l'eau RMC

SITES ET OBSERVATOIRES DE LA ZABR MOBILISÉS

Zone Humide ; Site en Chautagne-Savoie (commune de Chindrieux, gestion par le CEN Savoie depuis 2016).

THEMATIQUES ZABR ABORDEES

Flux Polluants, Ecotoxicologie, Ecosystèmes (FPEE)

PROJET

[DynaMOT](#) « Dynamique des transferts et effets des Micropolluants Organiques persistants dans le fonctionnement d'une Tourbière alcaline en restauration » (2018-2020), projet financé par l'Agence de l'eau RMC.

BIBLIOGRAPHIE

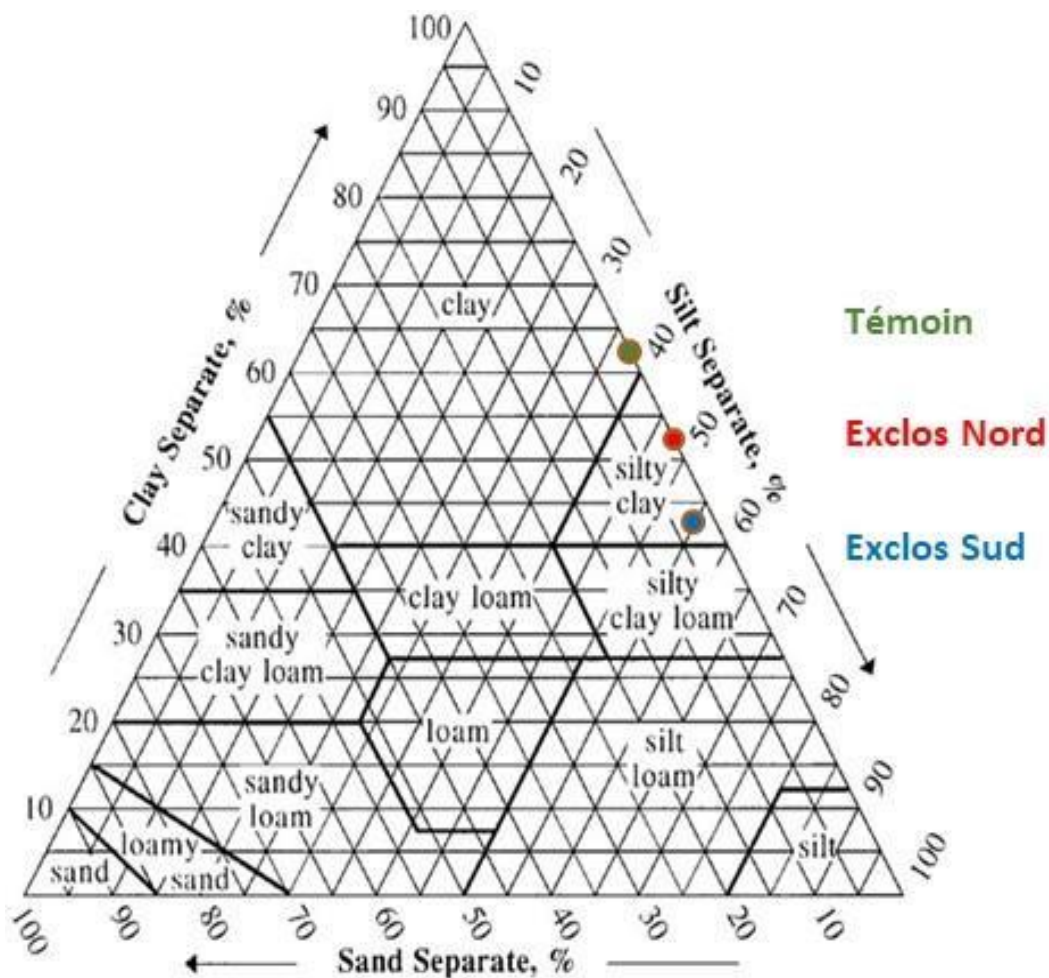
- J.Besse-Deleaval (2010-2013). *Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air*. PhD, MESR, ED SISEO, PRES Université Grenoble Alpes.
- J. Besse, J. Suptil, N.Dalleau, G.Brulfert, B. David, (2016) *Are contaminated soils a secondary source of pollutants to the atmosphere? application to PAHs, pesticides and arsenic. Sols contaminés, une source secondaire de polluants pour l'atmosphère ? cas des HAP, des pesticides et de l'arsenic*. Pollution Atmosphérique, 231-232.
- N.Dalleau, J.Besse, B.David (2013) *Etude des transferts de polluants du sol vers l'atmosphère : Métaux lourds dans la Loire - 2012 & 2013*, Rapport rendu public en 2013 sur www.air-rhonealpes.fr.
- N.Dalleau, J.Besse, B.David (2014) *Transferts de PCDD/F et PCB entre le sol et l'atmosphère: Transferts entre le sol et l'atmosphère - 2012 & 2013*, Rapport rendu public en 2014 sur www.air-rhonealpes.fr.



Juin 2022

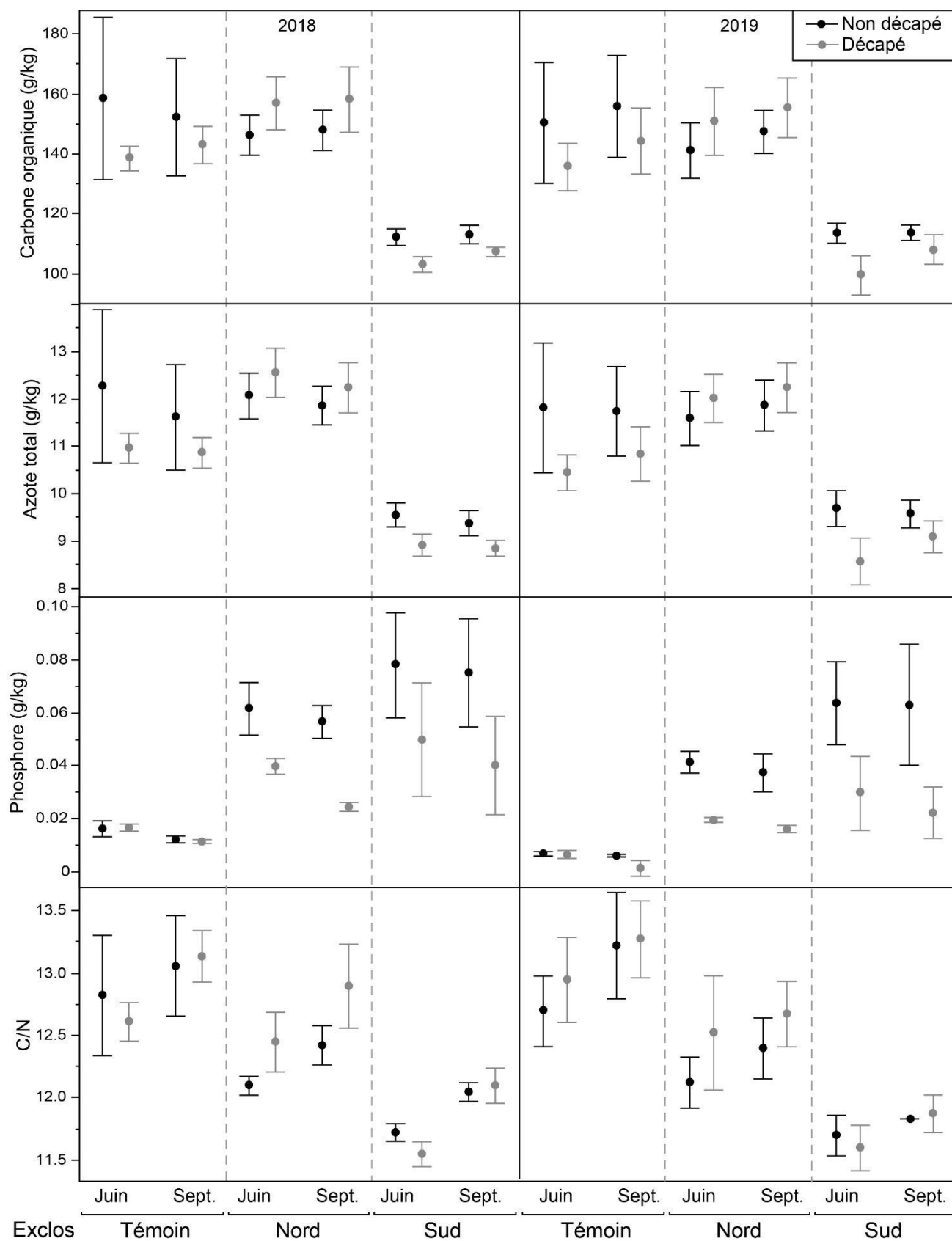
ANNEXE 3 - Paramètres physico-chimiques généraux (C, N, P, C/N, pH, CEC, Calcaire total Taux humidité) des sols décapés/non décapés quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.

Analyse structurale des sols des exclos Témoin, Nord et Sud : analyse réalisée sur des prélèvements de juin 2018.



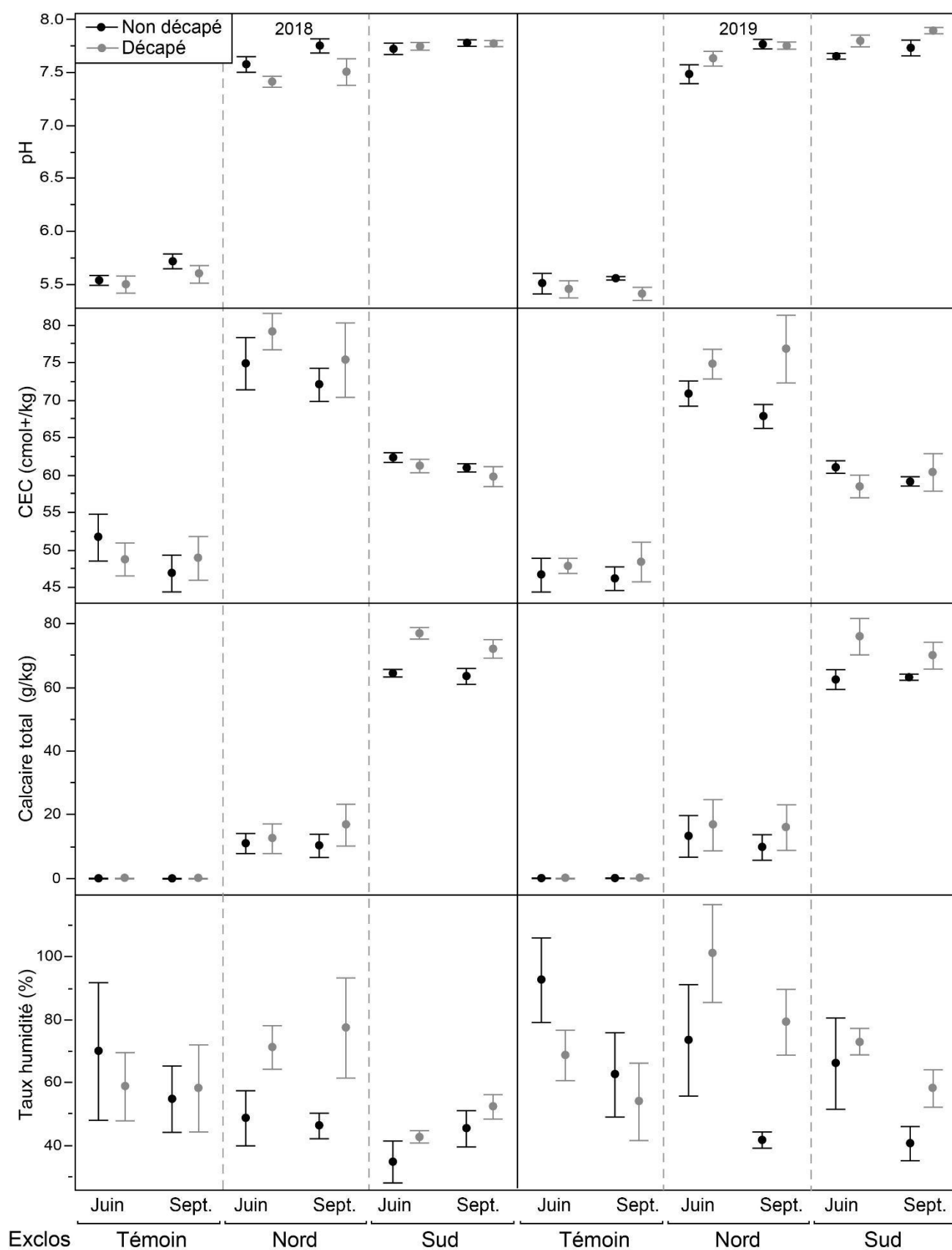
Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

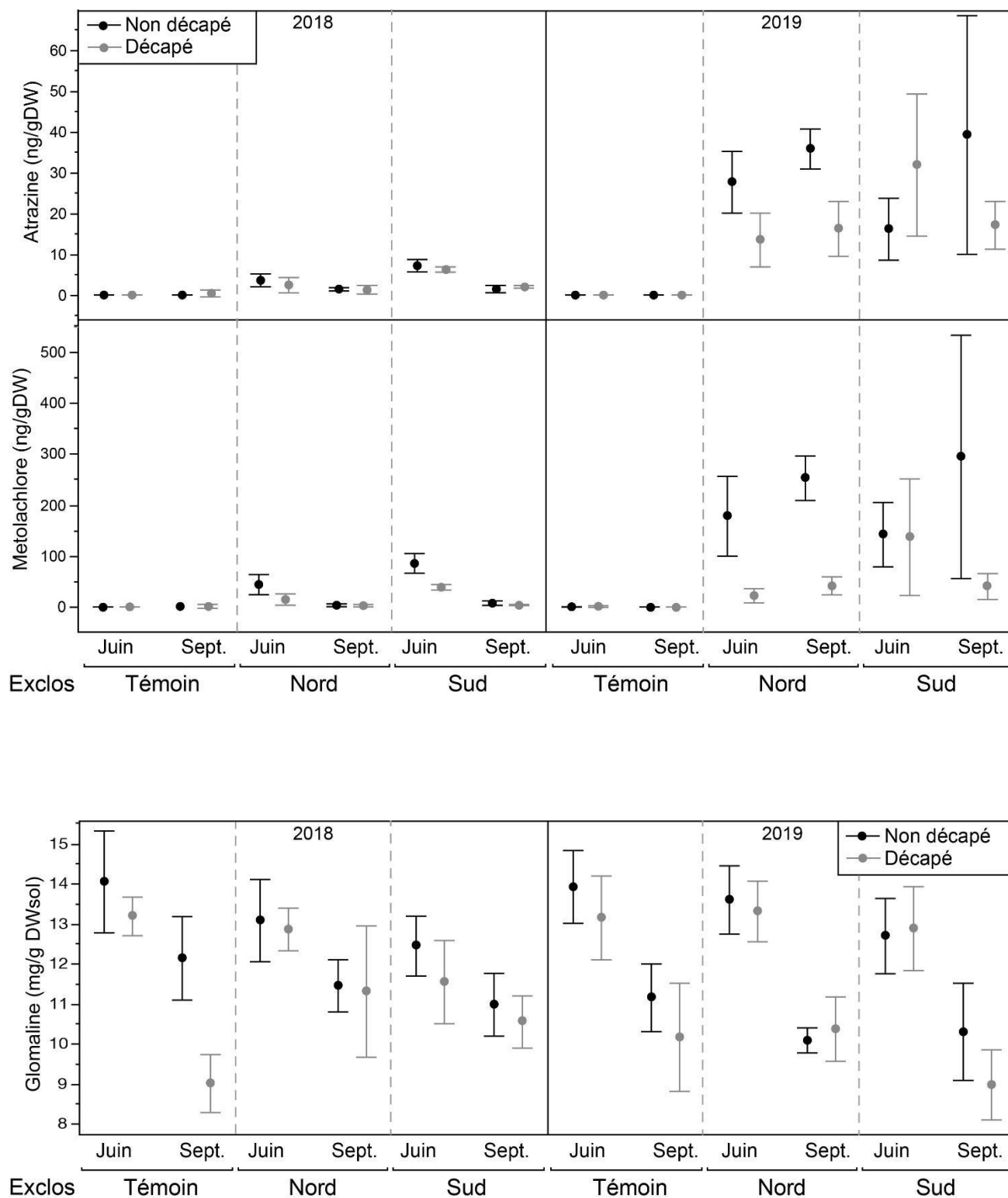


Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

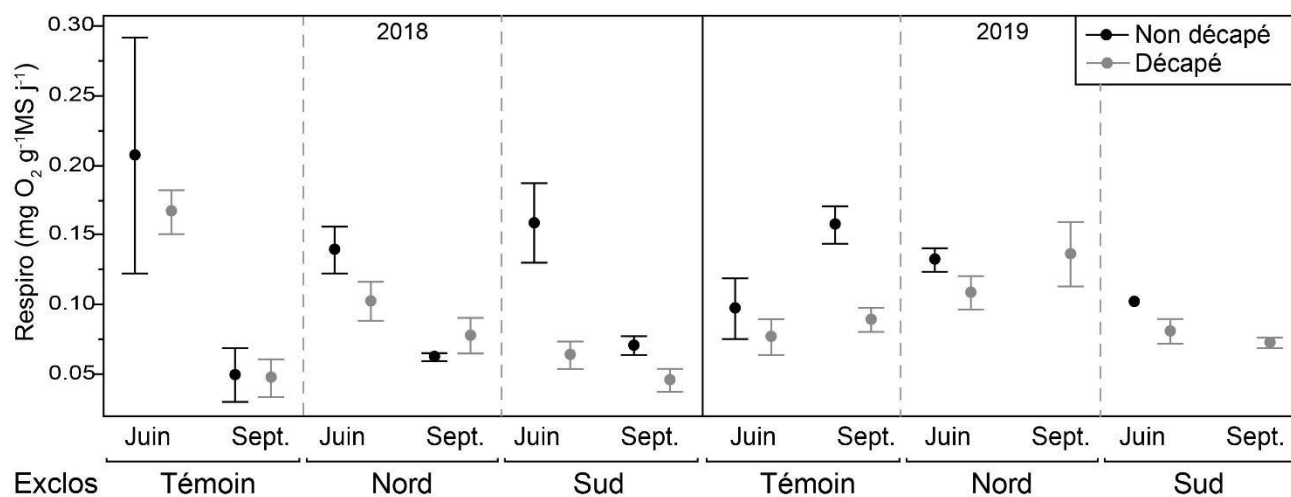
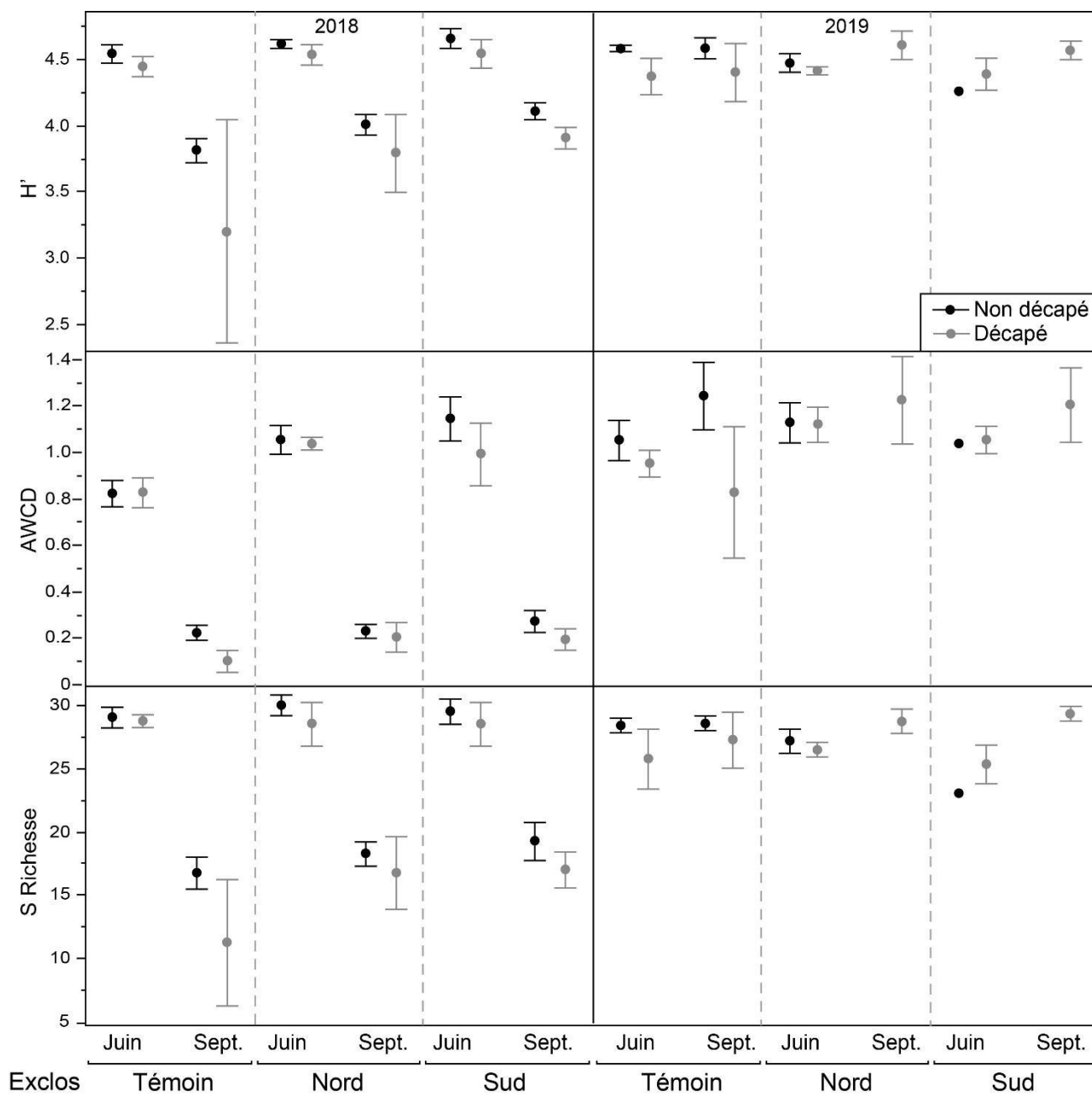


ANNEXE 4 - Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (Glomaline, respirométrie, S, H', AWCD) quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.



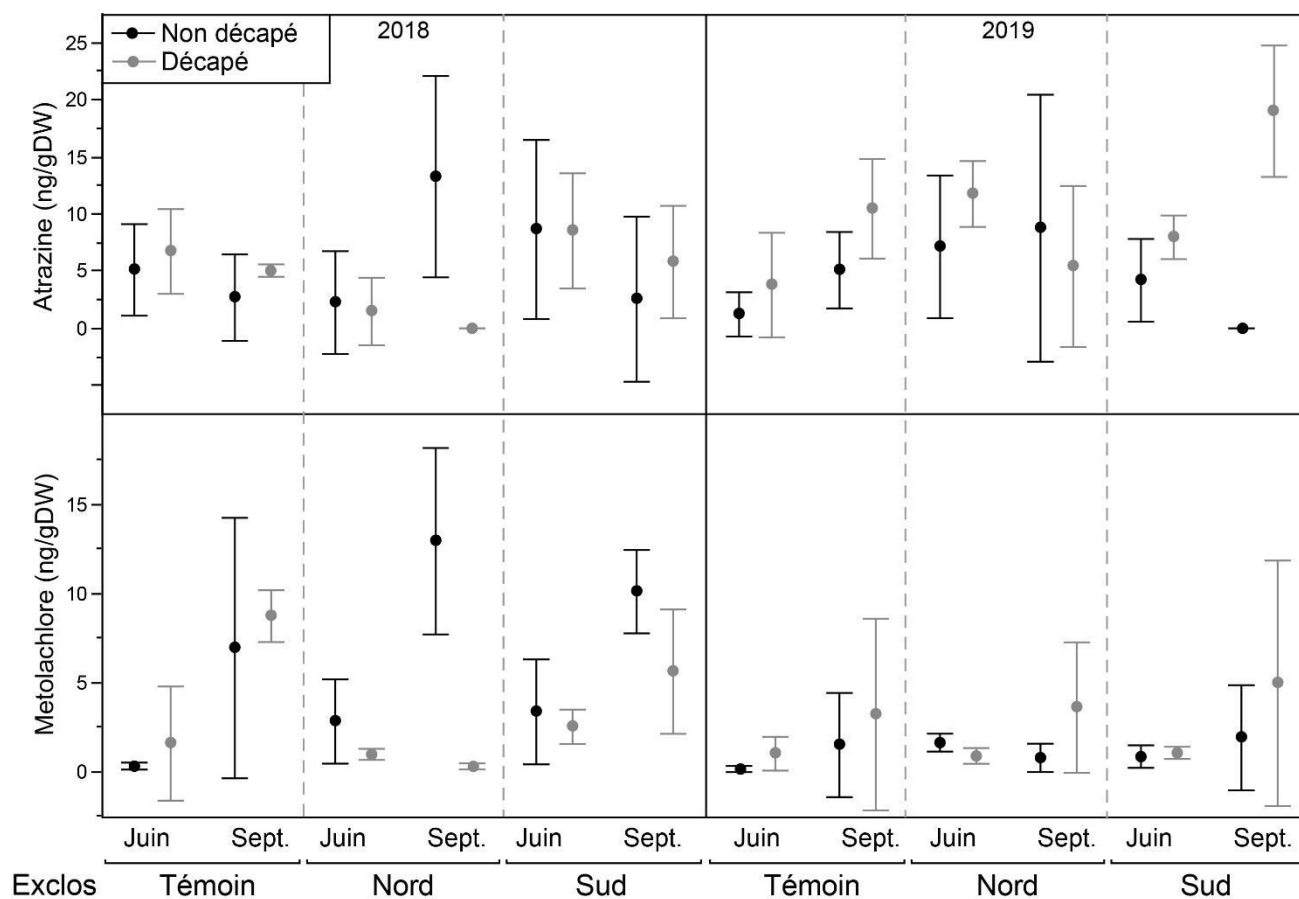
Z A B R

Zone Atelier Bassin du Rhône

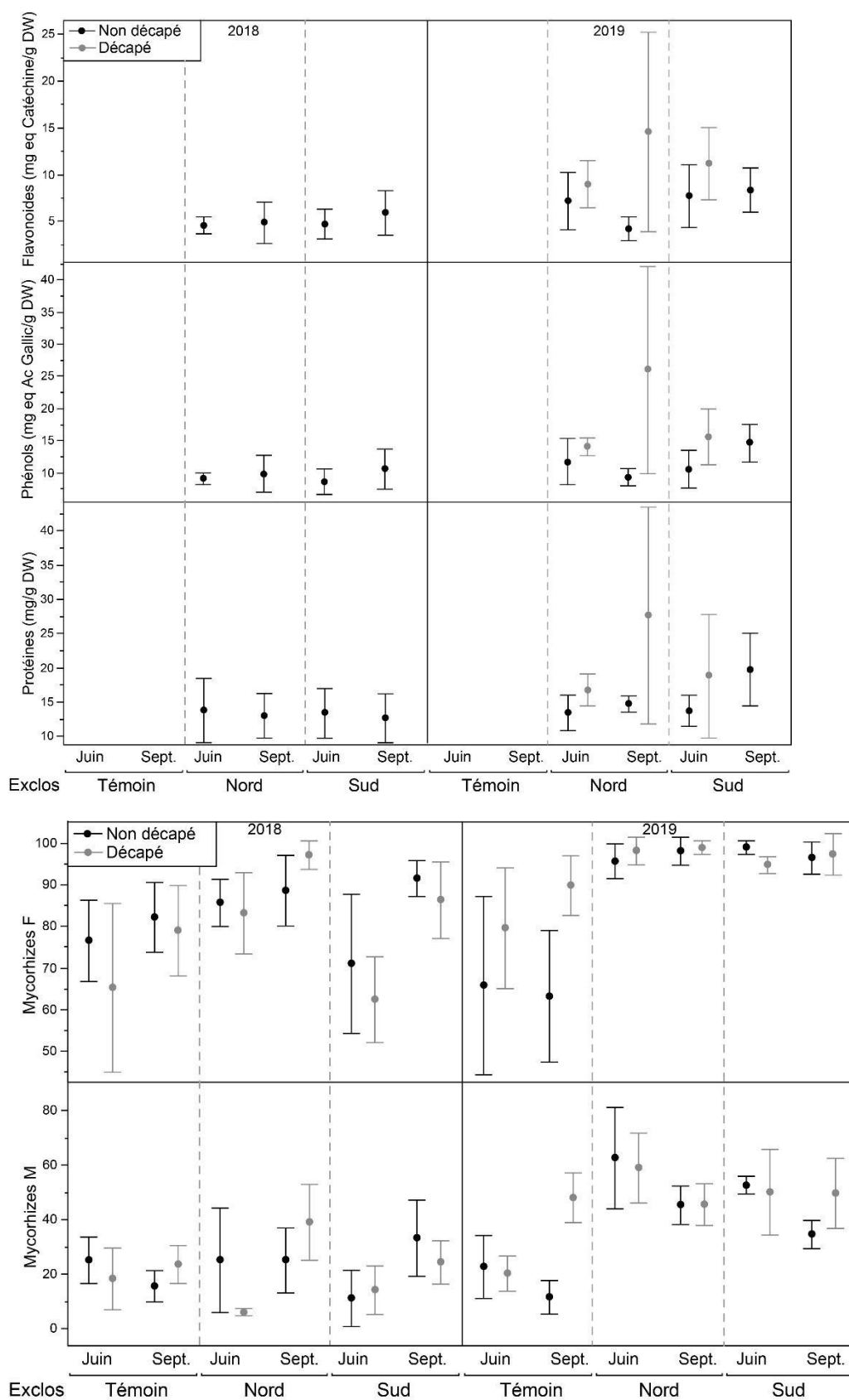


ANNEXE 5 Concentrations en pesticides (atrazine, métolachlore), et des paramètres biologiques (phénols, flavonoïdes, protéines, mycorhizes) quantifiés (moyenne \pm écart-type) dans les plantes (parties souterraines et/ou aériennes) des sols décapés/non décapés des 3 exclos (Nord, Sud et Témoin) en Juin et septembre 2018 et 2019.

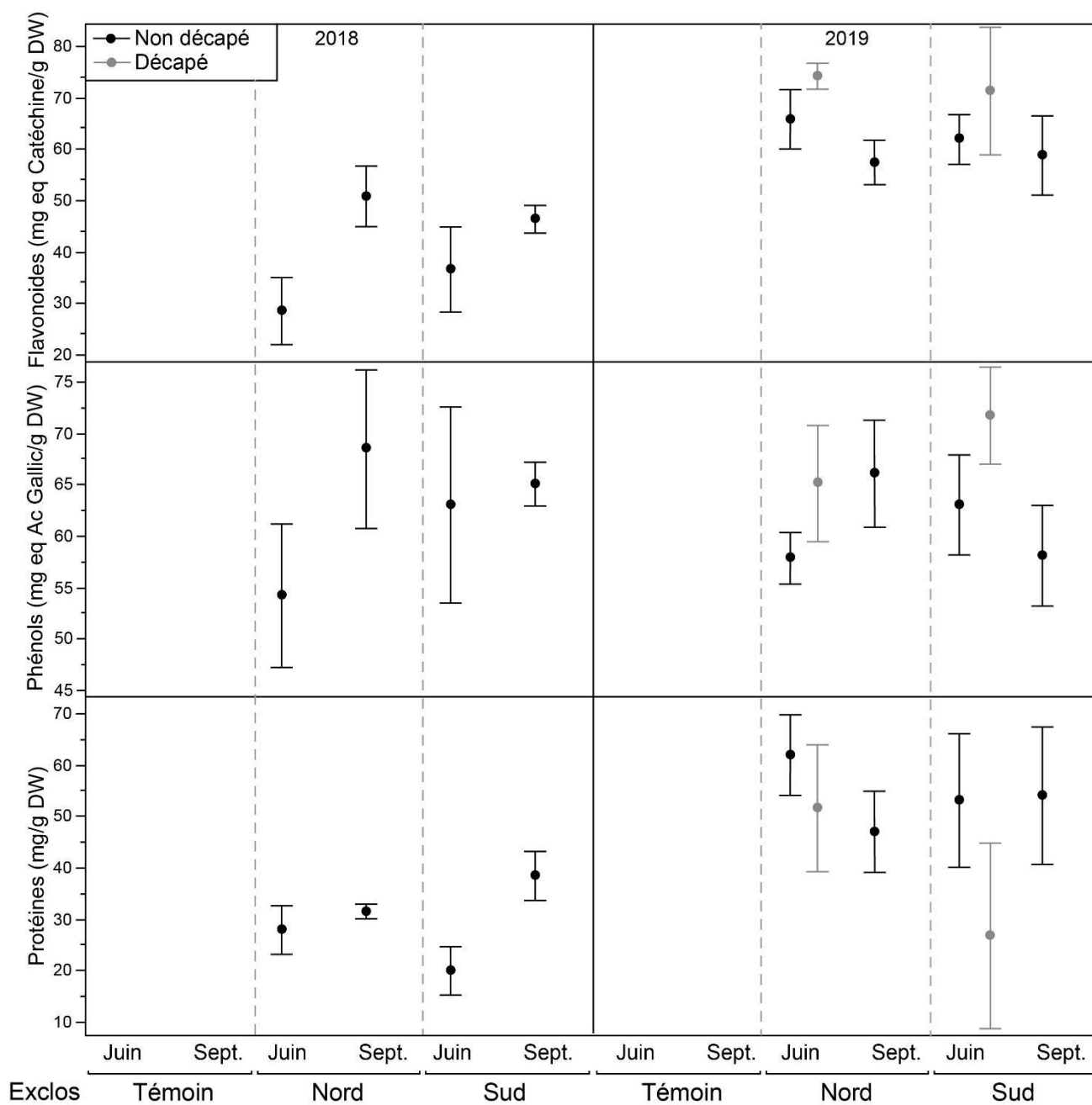
Pesticides : Parties souterraines des plantes (Aucun pesticides n'a été retrouvé dans les parties aériennes)



Paramètres biologiques : Parties souterraines des plantes



Paramètres biologiques : Parties aériennes (feuilles) des plantes



ANNEXE 6 - Exemples de concentrations en pesticide dans l'atmosphère.

Il existe une différence de concentration en pesticide dans l'atmosphère entre milieu rural et urbain. Globalement les concentrations sont de l'ordre de quelques ng/m^3 à quelques centaines de ng/m^3 . Des exemples de concentrations hebdomadaires maximales mesurées en site de fond par les AASQA sont indiqués dans le **tableau 1** pour la région Auvergne Rhône-Alpes.

Nature du site étudié	Concentration hebdomadaire maximale en ng/m^3
Urbain	17
Rural grandes cultures	21
Rural vigne	40
Rural arboriculture	55

Tableau 1. Concentrations moyennes en pesticides retrouvés en Auvergne Rhône-Alpes (Atmo Auvergne, **2005 et 2006**).

En Auvergne les niveaux de concentrations relevés en milieu rural sont 1,7 fois plus importants qu'en milieu urbain. Dans les régions françaises les concentrations relevés en milieu rural pour les grandes cultures (cas du site de Chautagne) sont données ci-après (Fédération Atmo, **2006**).

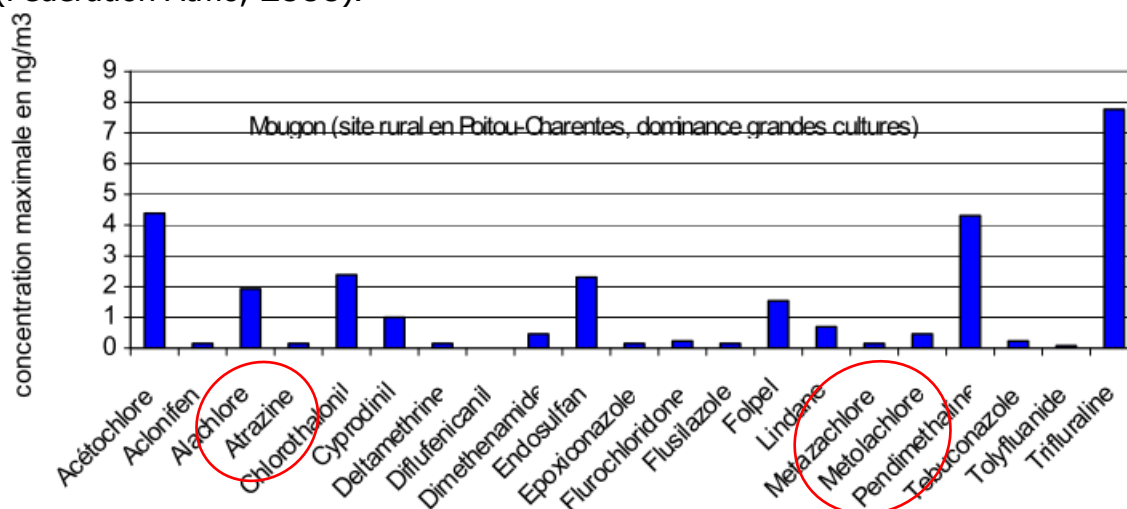


Figure 1. Concentrations moyennes en pesticides retrouvés en Poitou-Charentes (Atmo Auvergne, **2006**).

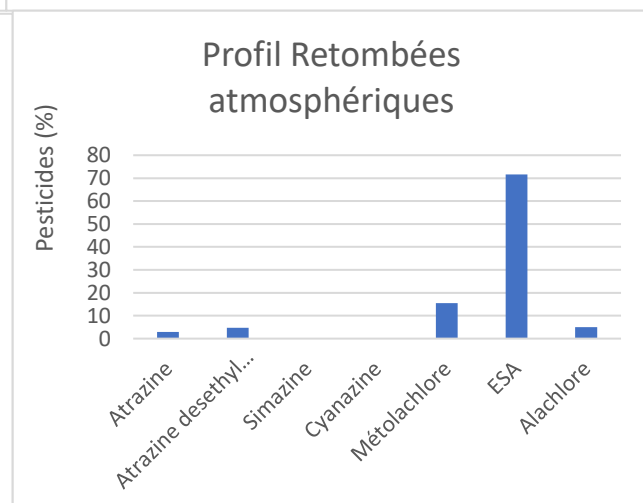
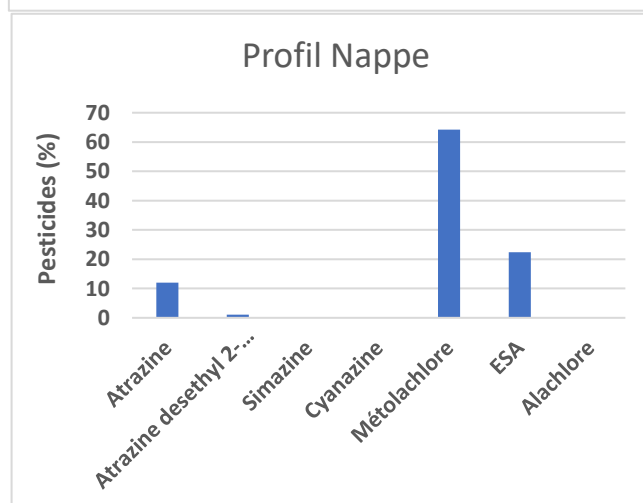
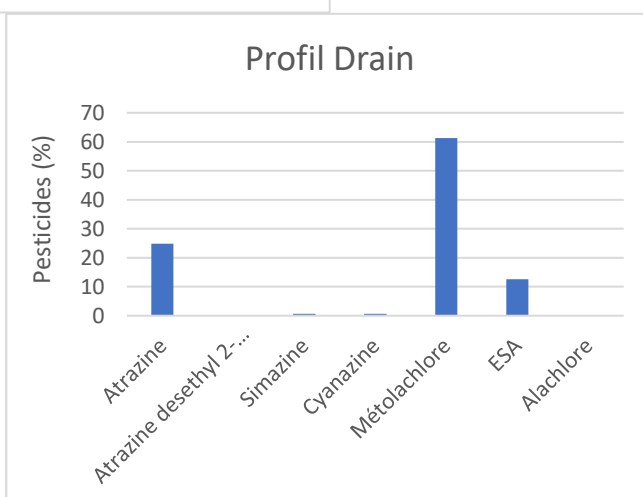
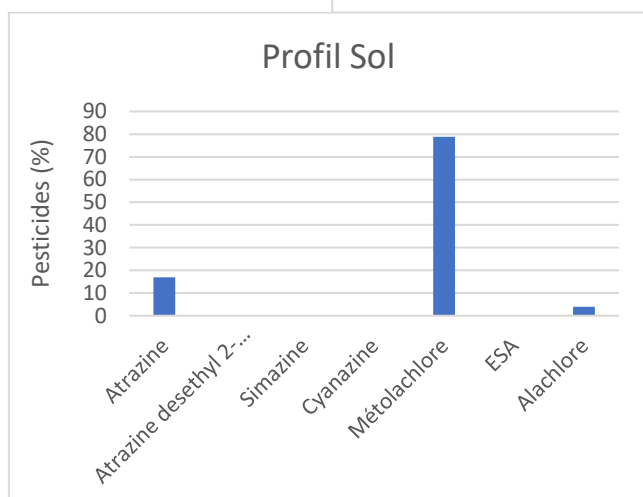
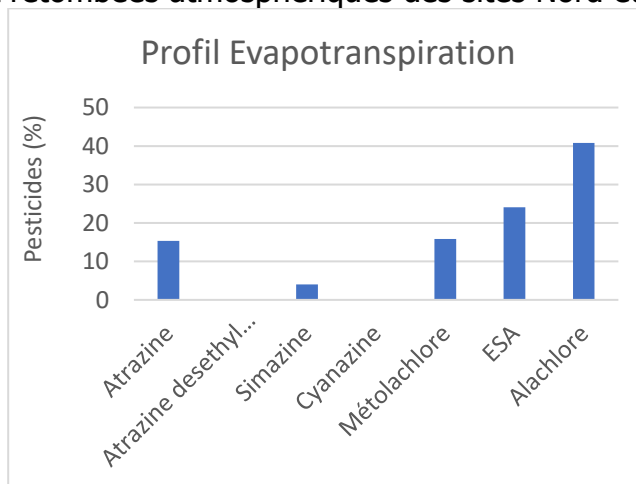
Les concentrations en atrazine et métolachlore sont respectivement 0,25 et 0,50 ng/m^3 . Cette dernière étude donne par ailleurs des niveaux de flux de pesticides issus de retombées atmosphériques mesurés en zone urbaine de Lyon et en zone arboricole à proximité. Les flux de métolachlore apparaissent équivalents dans les deux zones à 80 et 89 $\text{ng}/\text{m}^2/\text{j}$ respectivement.

Bibliographie :

Fédération Atmo (**2006**) Contamination de l'air par les pesticides : nouvelle composante de la pollution de l'air, dans Revue officielle de la fédération nationale des AASQA.

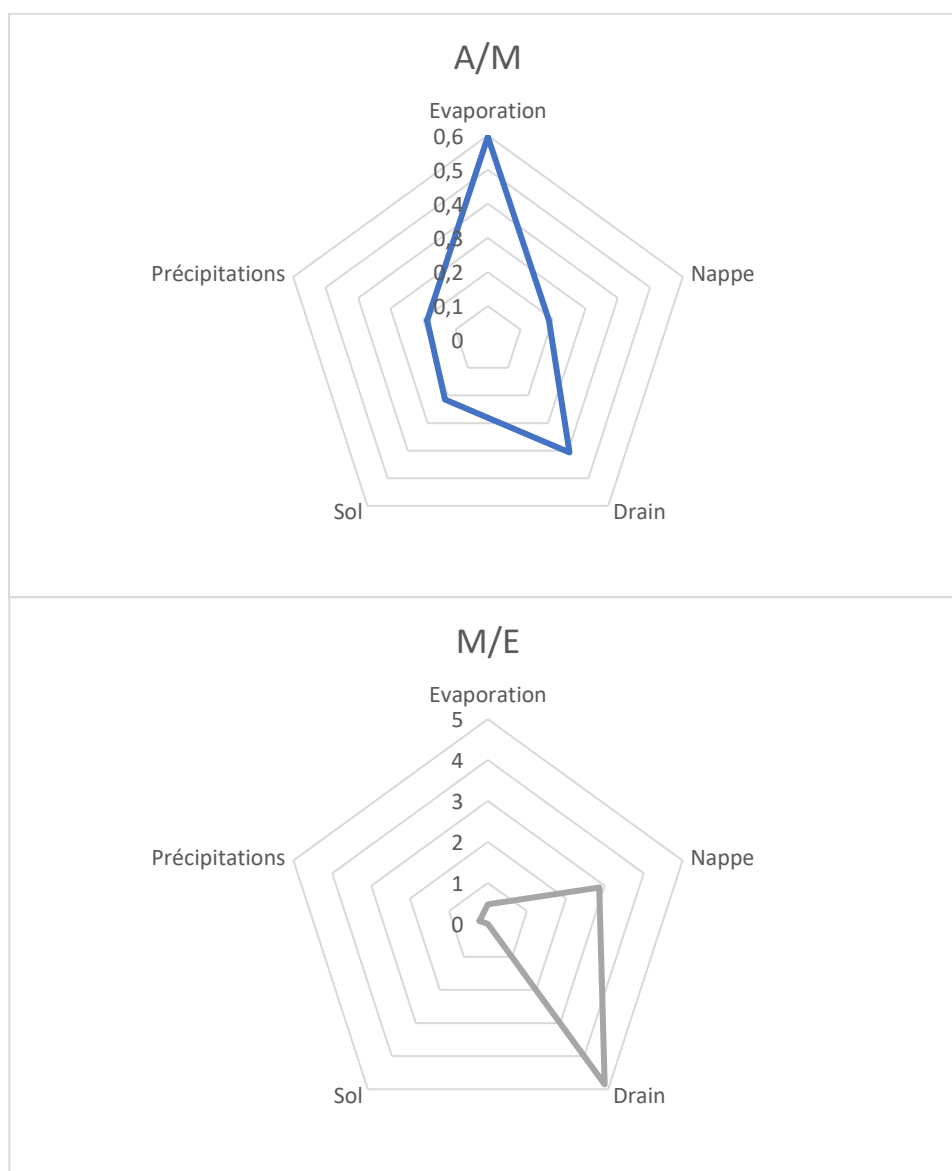
ANNEXE 7 - Profils des flux de pesticides dans les différents compartiments.

Profils de flux de pesticides retrouvés dans les compartiments : eaux d'évapotranspiration, drains, nappe, le sol et retombées atmosphériques des sites Nord et Sud de Chautagne.



ANNEXE 8 - Rapport de concentrations A/M et M/E dans différentes phases aqueuses.

Rapport de concentrations dans les différentes phases aqueuses émises ou reçues au niveau du sol. A/M = Atrazine / Métolachlore ; M/E = Métolachlore / ESA du site Témoin de Chautagne.



ANNEXE 9 - Schémas conceptuels de l'Atrazine et du Métolachlore, années 2018 et 2019, et saisons été automne.

Schéma conceptuel : **Atrazine**, année **2018**, été et automne, zone décapée ou non.

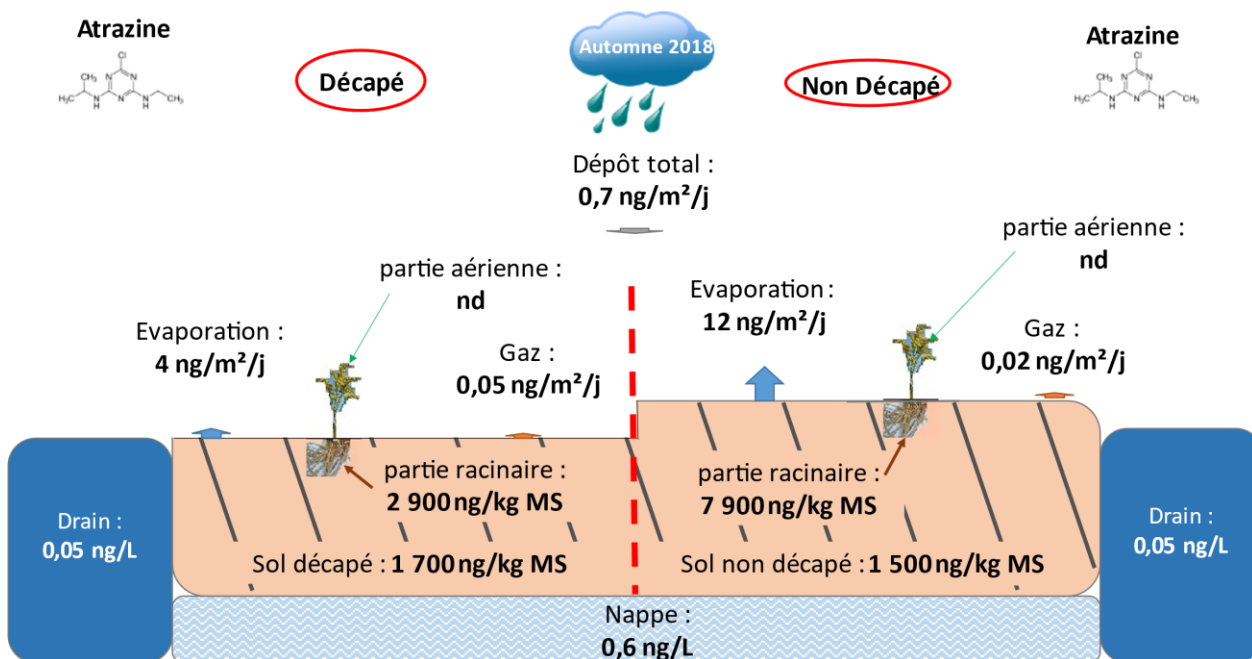
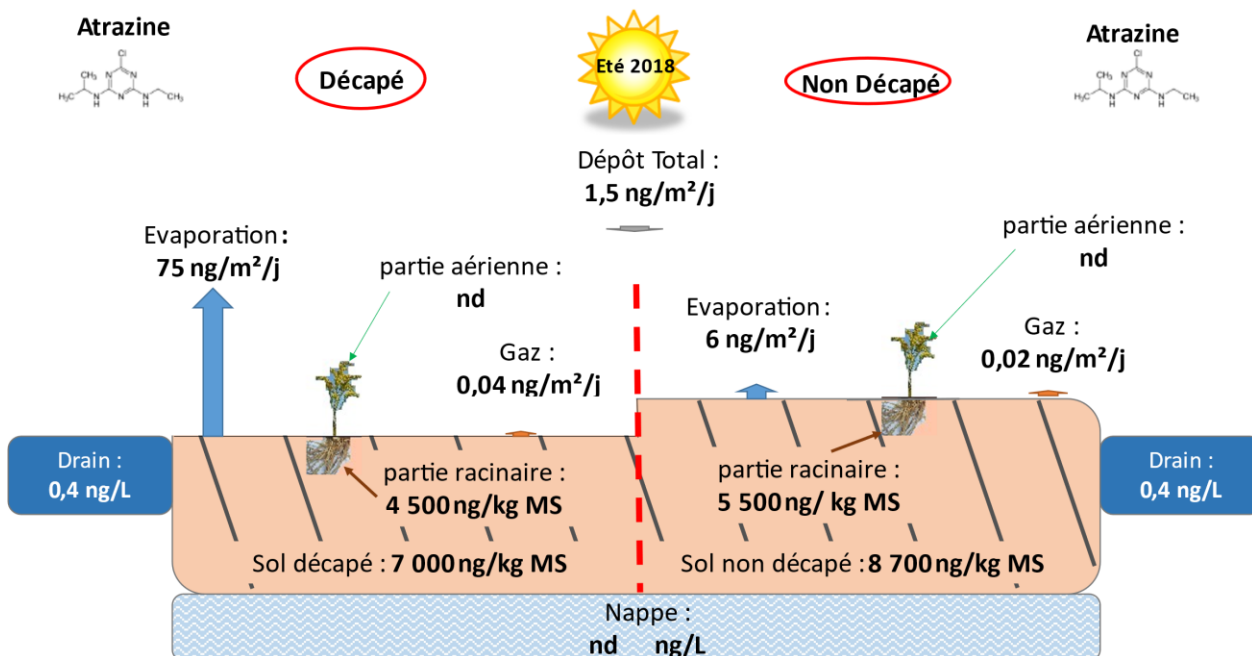


Schéma conceptuel : **Atrazine**, année **2019**, été et automne, zone décapée ou non.

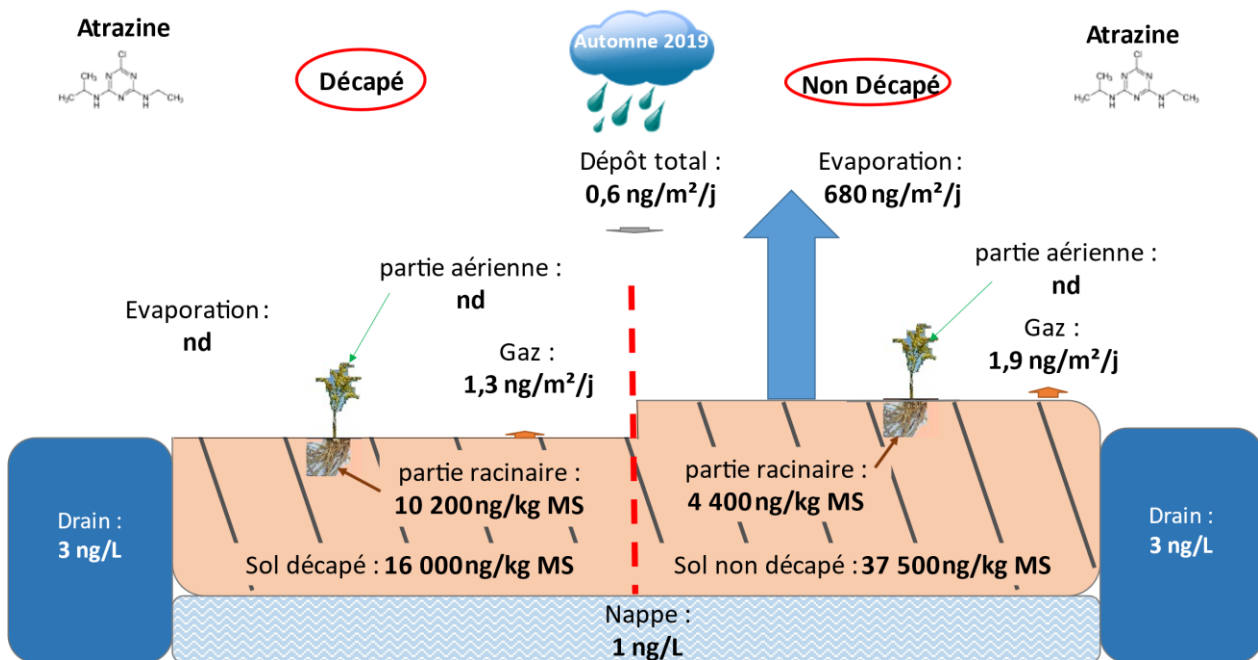
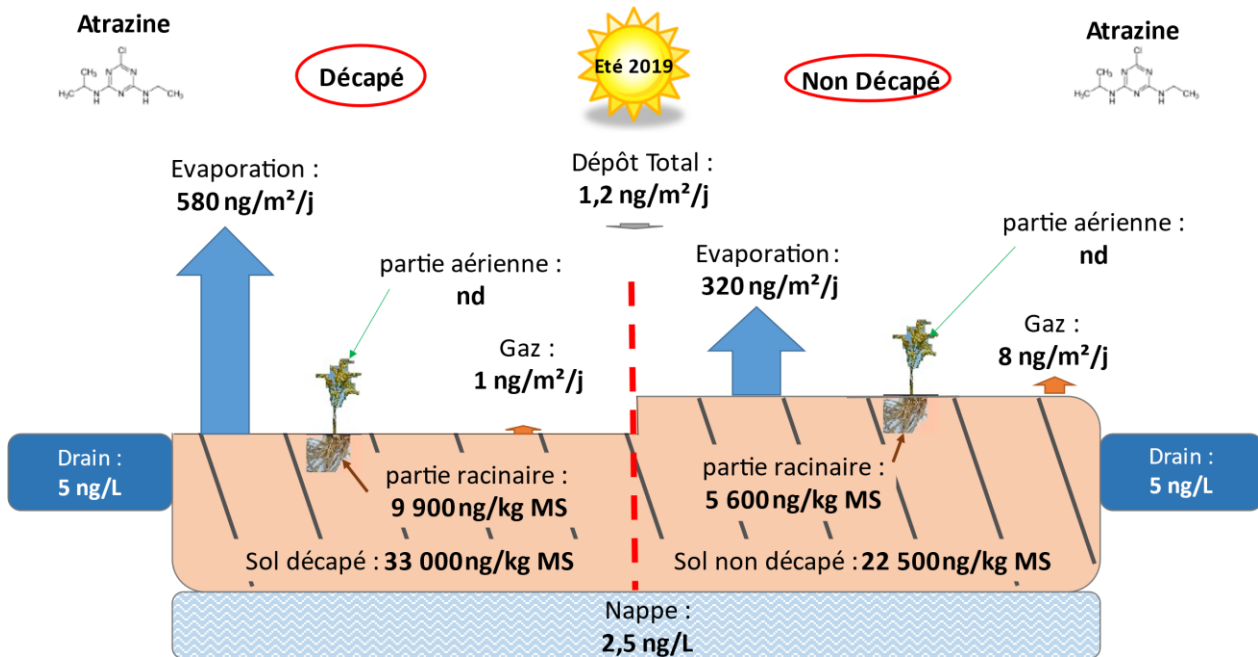


Schéma conceptuel : **(S) Métolachlore**, année **2018**, été et automne, zone décapée ou non.

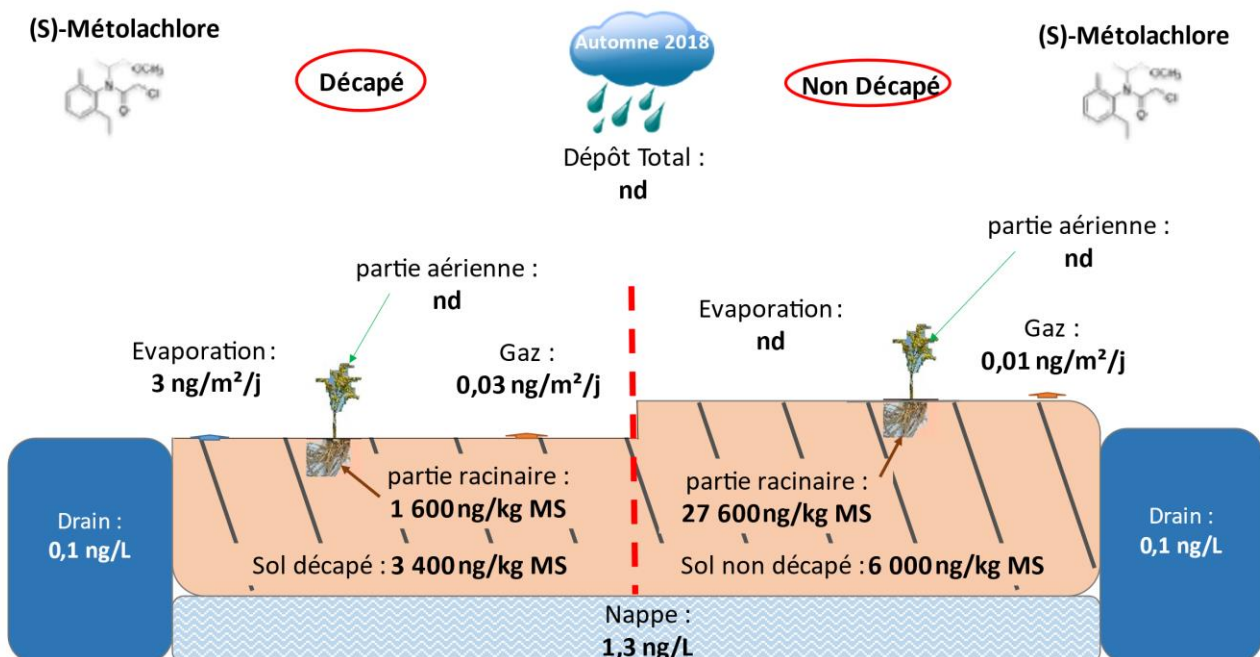
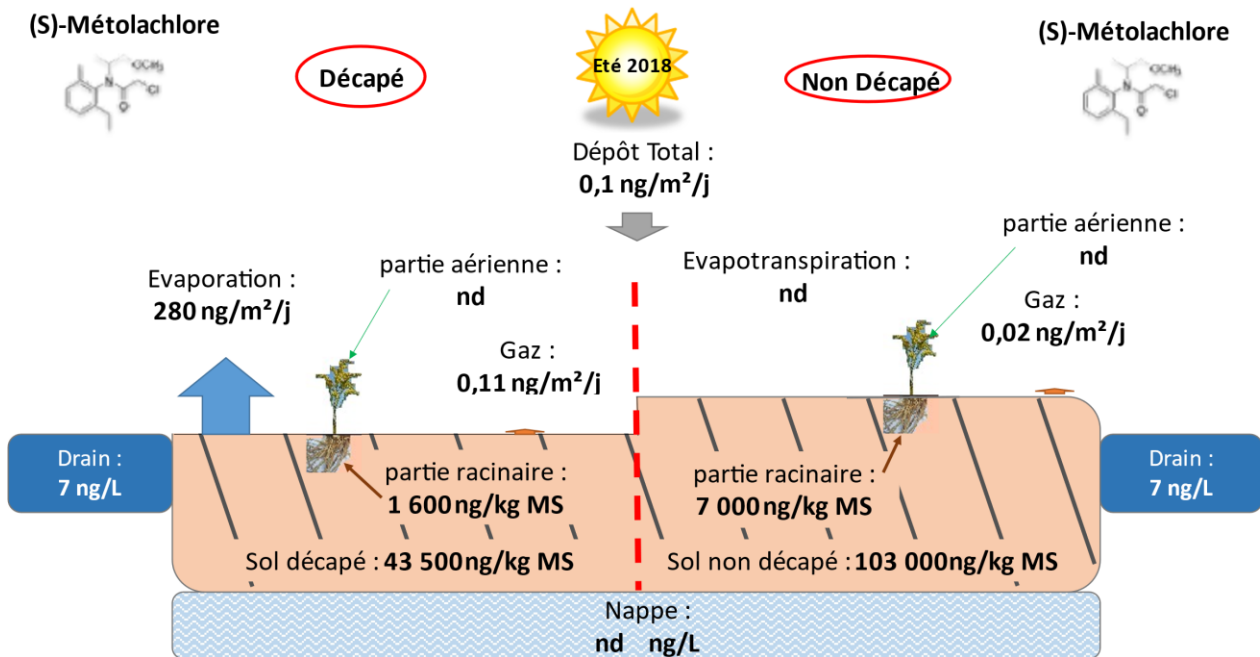
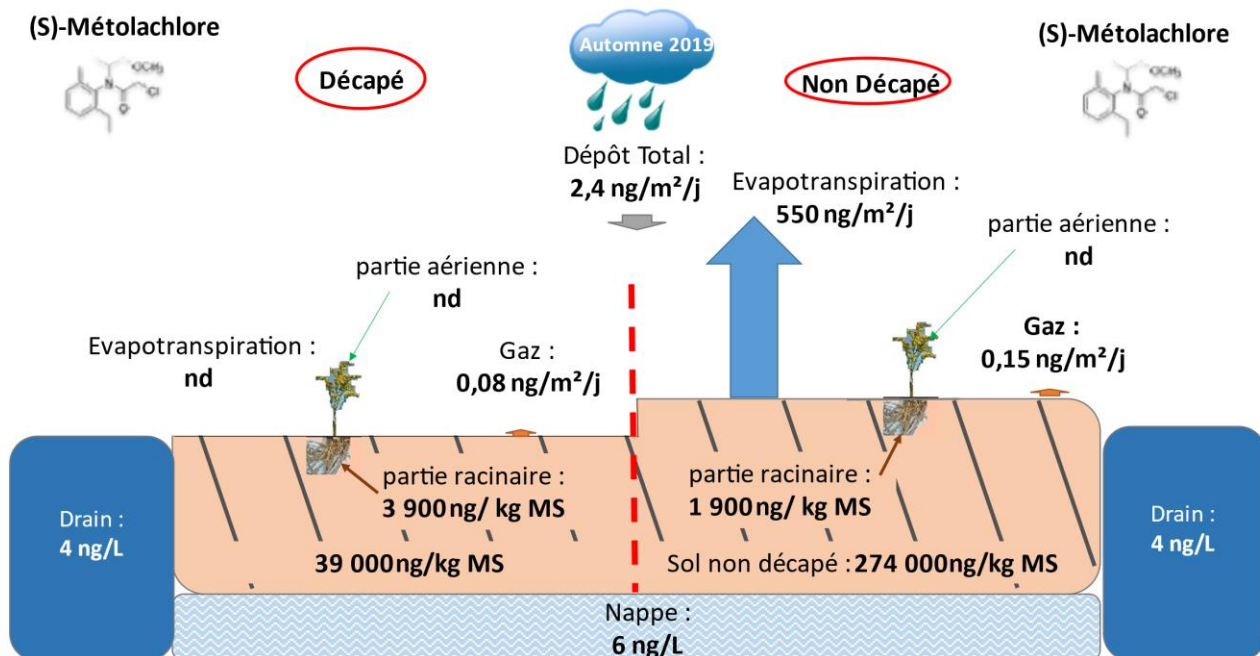
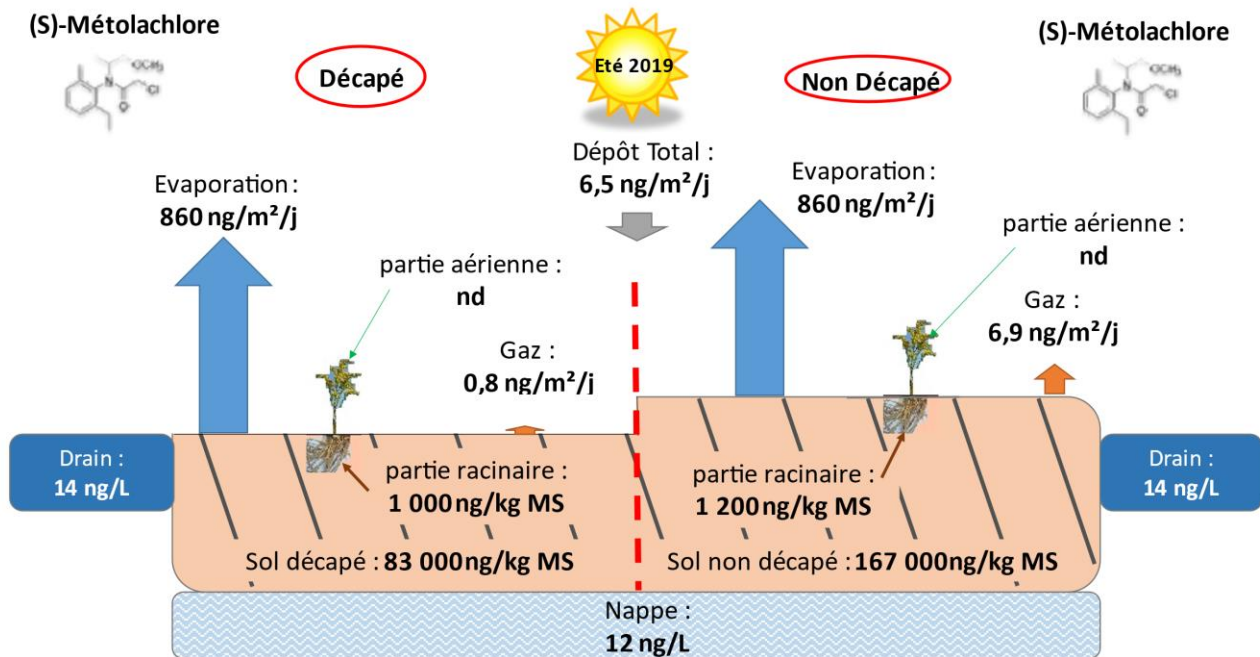
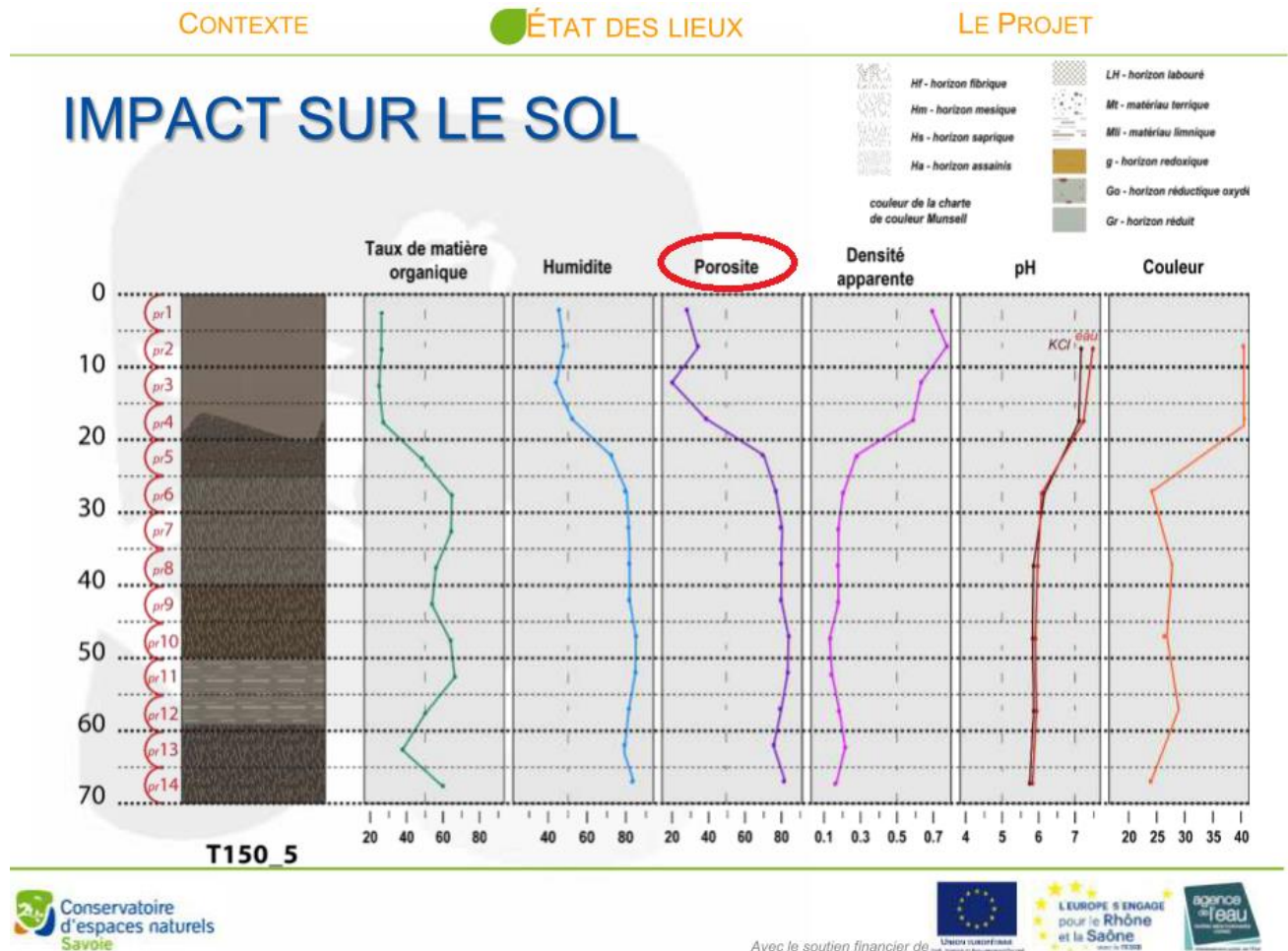


Schéma conceptuel : **(S) Métolachlore**, année **2019**, été et automne, zone décapée ou non.



ANNEXE 10 - Porosité du sol en fonction de la profondeur.

Evolution de la porosité du sol en fonction de la profondeur d'après Porteret (2018).



Bibliographie :

Porteret J. (2018) Marais de Chautagne : restauration d'une zone Humide et transformation des pratiques Agriculture et zones humides, quelles perceptions et synergies dans les territoires ? Journée d'échanges techniques, La Voulte-sur-Rhône (Ardèche) 17 janvier 2018.

ANNEXE 11 - Transfert des phytosanitaires, approche par modélisation.

1. Rappel du contexte en Chautagne

La gestion des anciennes terres agricoles de Chautagne par le CEN a conduit ce dernier à étudier différentes stratégies de réhabilitation de cette zone de 60 ha possédant 23 km de drains (Porteret, **2018**). Dans le but de retrouver un fonctionnement équivalent à celui d'une zone humide, le CEN a choisi de décaper l'horizon de surface minéralisé sur 15 cm et d'utiliser cette terre pour reboucher les drains qui asséchaient la zone. Cette opération engendrera un rehaussement du niveau de la nappe. Des questions relatives à l'hydrologie du site se posent, ainsi que sur le devenir des produits phytosanitaires épandus au sol après 30 ans d'activité agricole et le développement de la végétation. Cette préoccupation est originale et légitime car aucune étude à notre connaissance n'a été réalisée sur la dynamique de transfert des pesticides lors de la mise en place d'un tel processus de restauration en zone humide.

La présence de pesticides en Chautagne est ancienne et a fait l'objet de rapports de la part du CISALB (**2011**). Une liste de 14 composés a été établie, pour lesquels les quantités épandues dépassaient les 50 kg. Parmi ces composés, le (S)-Métolachlore (6^{ème} pesticide le plus utilisé en Chautagne) a été retrouvé dans les sols lors d'études préliminaires, ainsi que l'atrazine. Ces deux pesticides appartiennent à la famille des herbicides organochlorés et ont été très utilisés dans la culture du maïs. L'atrazine a été interdit d'utilisation en France et dans l'Union Européenne en 2003. Le (R)-Métolachlore a également été interdit et remplacé par le (S)-Métolachlore moins toxique. Le rôle principal des herbicides est de bloquer la photosynthèse en tant qu'accepteur d'électrons conduisant à l'inhibition totale du transfert d'électrons impliqué dans le processus. Les deux herbicides ciblés sont couramment utilisés comme phytosanitaires de pré-levée nécessitant leur bonne disponibilité dans la solution du sol pour une absorption efficace par les racines des jeunes adventices.

Après un diagnostic initial du site, un décapage de surface sur 65 m² a été effectué sur différents exclos localisés à différents emplacements du site. Les principaux processus de transfert des contaminants inter-compartimentaux ont alors été suivis expérimentalement pendant deux années sur le terrain. Un dispositif a été spécialement conçu pour évaluer les différents types d'émission à partir du sol et des prélèvements d'échantillons (sol, plantes, eau, air) ont été collectés à la fois en zone décapée et en zone non décapée.

Les transferts de pesticides étudiés sont représentés sur la **figure 1**, ils s'effectuent :

- du sol vers le milieu aqueux (ruissellement vers les drains et infiltration vers la nappe),
- du sol vers les plantes (absorption),
- du sol vers l'atmosphère (évapotranspiration),
- de l'atmosphère vers le sol (précipitations, retombées atmosphériques).

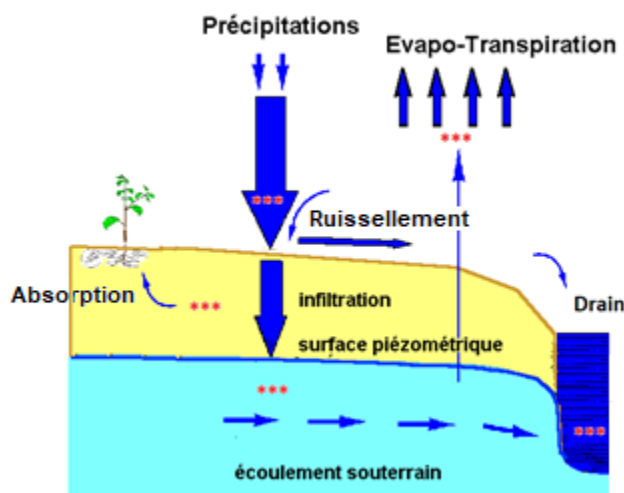


Figure 1. Transferts de pesticides en zone humide. *** = Pesticides. Connexion drain et nappe en automne, déconnexion en été.

Un premier diagnostic réalisé en 2016 montre que le sol de Chautagne stocke du métolachlore en quantité plus importante que l'atrazine (**figure 2a**). Les concentrations de métolachlore stocké dans le sol diminuent drastiquement de 2016 à 2018, et demeurent faibles pour l'atrazine sur cette période (4 µg/kg). Un effet de lessivage continu des sols semble s'être établi sur le site par l'intermédiaire du ruissellement de l'eau vers les drains et de l'écoulement de la nappe. Cependant d'autres processus de transfert peuvent être envisagés. Sur l'année 2019 une augmentation des concentrations à la fois en métolachlore et en atrazine est observée (**figure 2b**). Elle a été attribuée à la submersion des terres intervenue entre la campagne de 2018 et 2019. La crue a probablement mobilisé des phytosanitaires provenant des sites agricoles voisins, voire à plus grande distance.

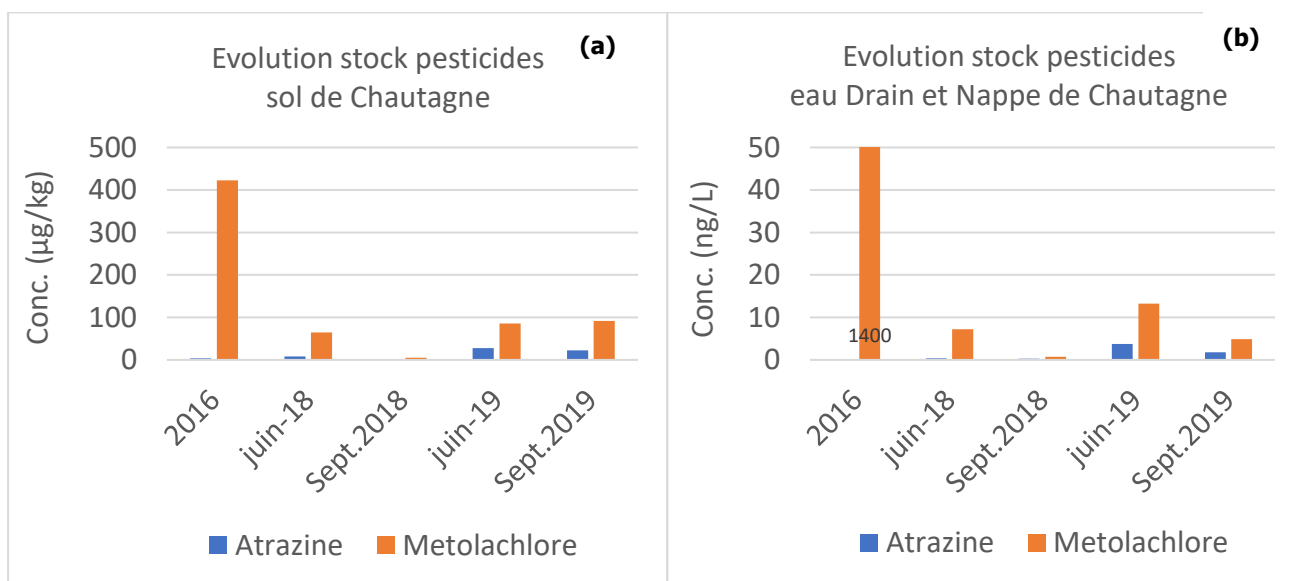


Figure 2. Evolution des concentrations en atrazine et métolachlore (a) dans le sol et (b) dans l'eau des drains et la nappe du site de Chautagne (moyennes saisonnières).

Le suivi des concentrations en pesticides dans les plantes de 2018 à 2019 a montré que ceux-ci étaient présents uniquement dans la partie racinaire (racine et rhizome) et non dans la partie aérienne. Le métolachlore est mieux absorbé en fin de saison (automne) qu'en cours de saison (été), alors que l'atrazine est stocké à son optimum dès l'été (**figure 3**). La submersion de 2019 a entraîné une absorption supplémentaire d'atrazine dans la partie racinaire des plantes. Ce phénomène n'est pas constaté pour le métolachlore où une baisse de l'absorption est observée de 2018 à 2019.

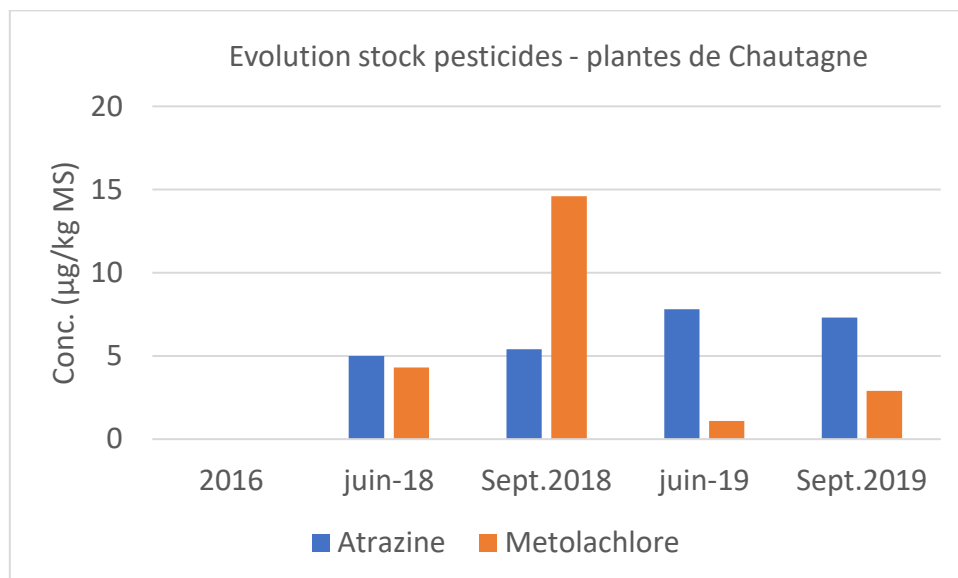


Figure 3. Evolution des concentrations en atrazine et métolachlore dans les racines et rhizomes des plantes (moyennes saisonnières).

2. Devenir des pesticides : approche basée sur l'étude des propriétés physicochimiques

Le devenir des pesticides dans un environnement soumis à d'importantes contraintes dépend des propriétés physicochimiques des pesticides présents et des caractéristiques hydrologique, pédologique propres au site. A partir de ces propriétés, il est possible de prévoir la répartition des composés entre les principaux compartiments : sol, eau, plante et atmosphère.

Les principales données physicochimiques des deux pesticides ciblés sont regroupées dans le **tableau 1**.

Composé	MM (g.mol ⁻¹)	S _w à 20°C (mg.L ⁻¹)	P _v à 20°C (Pa)	C gaz du sol à 20°C (µg.m ⁻³)	K _H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	K _{oc} (L.kg ⁻¹)	log(K _{ow})
Atrazine	215,7	30	3,99.10 ⁻⁵	3,54	15.10 ⁻⁵	86-100	2,6
(S)Métolachlore	283,8	485	4,26.10 ⁻³	496	91.10 ⁻⁵	488,5	2,9

Tableau 1. Propriétés physicochimiques de l'atrazine et du métolachlore. MM : masse molaire ; S_w : solubilité dans l'eau ; P_v : pression de vapeur ; $C_{\text{gaz du sol}}$: concentration dans les gaz du sol ; K_H : Constante de Henry ; K_{oc} : constante de partition carbone organique-eau (INERIS, **2017** et **2019**).

2.1 Solubilité des pesticides

Les deux pesticides possèdent une solubilité aqueuse élevée, supérieure à 1 mg.L^{-1} , valeur seuil au-dessus de laquelle une substance est considérée comme soluble (ECHA, **2008**). Le transfert des deux pesticides en phase aqueuse est un processus favorable.

2.2 Pression de vapeur des pesticides, concentration dans les gaz du sol

Les pressions de vapeur des deux pesticides étant largement inférieures à la valeur seuil de 133 Pa fixée par le BRGM (**2008**), l'atrazine et le métolachlore peuvent être considérés comme des composés non volatils.

Par ailleurs, il est possible d'estimer la concentration des deux pesticides dans les gaz du sol à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{gaz du sol}} = \frac{MM.P_v}{R.T}$$

dont les grandeurs sont définies dans la légende du **tableau 1**.

Les concentrations calculées en atrazine ($3,5 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) et métolachlore ($496 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$) sont relativement importantes notamment au regard des concentrations retrouvés dans l'atmosphère en milieu rural pour l'atrazine, en moyenne $0,20 \text{ ng.m}^{-3}$, et $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ pour le métolachlore (Atmo Auvergne, **2006**). La concentration de métolachlore apparaît 140 fois plus importante que l'atrazine au niveau des gaz du sol. Le transfert des deux pesticides dans les gaz du sol par volatilisation serait donc un processus à prendre en considération, contrairement à l'indication fournie par la valeur seuil de la pression de vapeur précédente.

2.3 Partition des pesticides entre solution du sol et gaz du sol

La constante de Henry K_H traduit l'équilibre de partition d'un composé présent en phase aqueuse (état dissous) avec la phase gazeuse. Selon le BRGM (**2008**), le critère de volatilité d'une substance à partir de la phase aqueuse donne, pour une constante de Henry K_H exprimée en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$:

- $K_H < 100$: composé faiblement volatil à partir de la phase aqueuse
- $100 \leq K_H < 500$: composé volatil à partir de la phase aqueuse
- $K_H \geq 500$: composé fortement volatil à partir de la phase aqueuse

Les valeurs de K_H des deux pesticides sont très largement inférieures à $100 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$, démontrant qu'ils ne se volatilisent pas à partir de la phase aqueuse. Les pesticides sont donc attendus demeurés dissous en phase aqueuse.

2.4 Adsorption des pesticides sur le sol

L'affinité d'une substance à s'adsorber sur un sol dépend entre autres, de sa constante de partition K_{oc} (carbone organique / eau). K_{oc} est le rapport entre la quantité d'un composé adsorbé par unité de masse de carbone organique du sol et sa concentration en solution aqueuse à l'équilibre. Selon Dulio et Andres (**2014**), une substance est considérée comme :

- mobile si K_{oc} est inférieur à 100 L.kg^{-1}
- moyennement mobile si K_{oc} est compris entre 100 et 500 L.kg^{-1}
- très peu mobile si K_{oc} est supérieur à 500 L.kg^{-1}

D'après le **tableau 1**, l'atrazine apparaît comme mobile et le métolachlore comme moyennement à faiblement mobile. L'utilisation de K_{oc} seul comme unique critère d'adsorption des composés sur le sol est possible en particulier pour de faibles valeurs de f_{oc} , la fraction de carbone organique du sol. Cette dernière modifie grandement la sorption d'une substance à la surface du sol. Or puisque l'horizon de surface du site de Chautagne est riche en matière organique (MO) avec une $f_{oc} = 0,17$, l'adsorption de l'atrazine et du métolachlore sera favorisée sur le MO du sol. Pour de valeur de f_{oc} élevée, il peut être utile d'utiliser le coefficient de partition sol - eau, $K_d = C_{sol}/C_{eau}$. Cette grandeur rend compte des deux paramètres précédents, avec la relation :

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

Les valeurs calculées sont : $K_d = 16 \text{ L/kg}$ pour l'atrazine et 83 L/kg pour le métolachlore. Il n'existe pas de valeur guide pour K_d à des fins de prévision. Des abaques mettant en relation K_d avec le rapport des concentrations sol/solution, permettent cependant d'estimer le pourcentage d'adsorption du composé sur le solide (**figure 4**, selon OCDE, **2000**).

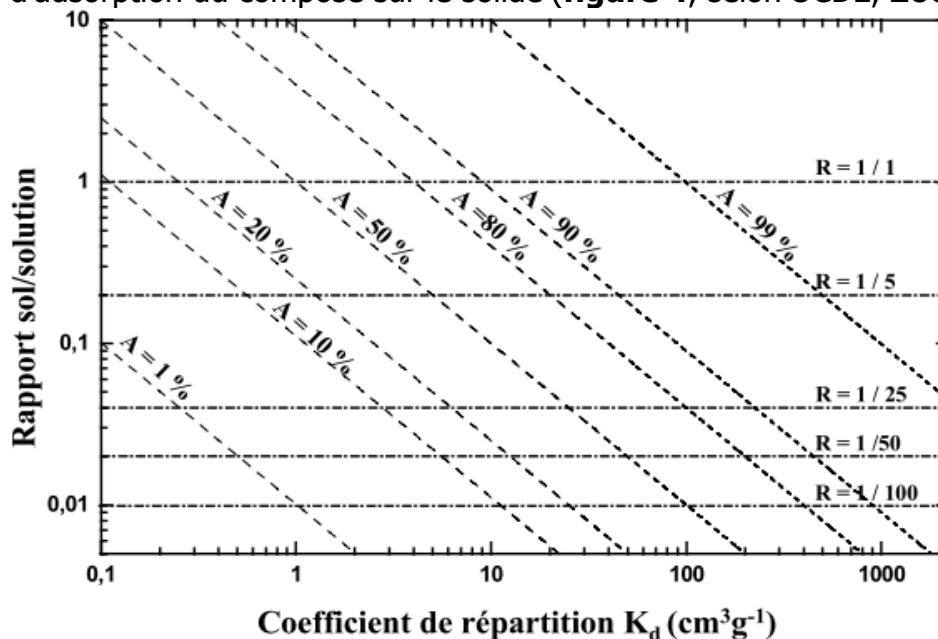


Figure 4. Relation entre les rapports sol/solution pour différents pourcentages de substance adsorbée (A) et le coefficient K_d de partition sol - eau (d'après OCDE, **2000**).

Dans les conditions observées en fin de campagne de 2019, cela conduit à des % d'adsorption sur le sol de l'atrazine et du métolachlore supérieur à 95%. Le sol serait donc un puits de stockage pour ces deux phytosanitaires.

2.5 Absorption des pesticides par les plantes

L'absorption d'une substance par la partie racinaire d'une plante peut être examinée grâce au coefficient de partition $K_{ow} = C_{octanol} / C_{eau}$

qui caractérise le caractère lipophile d'un composé donné. Lorsque $\log(K_{ow}) > 3$, le composé est considéré comme se concentrant dans les tissus organiques riches en lipides.

L'atrazine avec une valeur de $\log(K_{ow}) < 3$, est faiblement absorbé par la partie racinaire des plantes, tandis que le métolachlore serait potentiellement absorbé. Les résultats expérimentaux de la **figure 3**, montre que le métolachlore se bioconcentre plus que l'atrazine en 2018, en accord avec les valeurs de K_{ow} . La tendance s'inverse cependant en 2019, ce qui rend difficile l'utilisation seule de K_{ow} comme indicateur d'absorption par les plantes.

2.6 conclusions

Le **tableau 2** dresse une correspondance entre propriétés physicochimiques des substances et présence ou non dans un compartiment donné. Au sein de la tourbière de Chautagne riche en matière organique, les deux pesticides peuvent être considérés comme majoritairement adsorbés à la surface du sol et présents en phase aqueuse (drains et nappe). Une présence dans les gaz du sol est également envisageable. L'absorption par les plantes est envisagée uniquement pour le métolachlore.

Composé	Soluble	Volatil vs phase aqueuse	Volatilité (BRGM)	Adsorption sol	Adsorption plante
Atrazine	Oui	Non	Non	Moyennement adsorbé	Non
(S) Métolachlore	Oui	Non	Non	Oui	Moyennement adsorbé

Tableau 2. Prévion du comportement de l'atrazine et du métolachlore à partir des propriétés physicochimiques.

Cette prévision est globalement cohérente avec les résultats expérimentaux (**figure 2a, 2b**). Les pesticides sont majoritairement retrouvés dans le sol et dans l'eau. La solubilisation assure la lixiviation progressive des pesticides des sols, observée sur la période de 2016 à 2018 (**figure 2b**), et permet leur transport par la nappe et par les drains (ruissellement de surface, infiltration). L'écoulement des eaux du site (drains et nappe) se fait en direction de l'exutoire débouchant sur le canal de Savières.

Quelques désaccords apparaissent entre le prévisible et le constat environnemental :

- L'atrazine qui est attendu être présent dans l'eau se retrouve expérimentalement davantage adsorbé sur le sol, ce qui suggère que le paramètre solubilité est moins prépondérant que l'adsorption pour ce composé.
- L'absorption des pesticides par la partie lipophile des plantes (racine, rhizome) qui n'est pas théoriquement favorisée, notamment pour l'atrazine, est finalement bien observée expérimentalement à des niveaux de concentrations suffisants pour influencer le bilan de masse des pesticides entre les différents compartiments, dans la mesure où la biomasse accumulée par les plantes s'avérerait être suffisante.
- Si la volatilisation des pesticides sous forme gazeuse n'a pas à être considérée, cette première approche ne permet pas d'envisager d'évaluer le phénomène d'évapotranspiration.

Cette approche théorique fournit une première prévision de partition des contaminants dans les différents compartiments de l'environnement. Ces estimations ne permettent pas de prendre en compte des événements exceptionnels, comme la submersion des terres fin intervenue entre 2018 et 2019, qui impacte fortement le milieu (**figures 2 et 3**). Cela implique de revoir les prévisions de partition à chaque changement environnemental majeur, en effectuant un nouveau diagnostic.

Une fiche excel est mise à disposition afin d'accéder au bilan dressé dans le **tableau 2**, applicable à toute substance dont les propriétés physicochimiques seraient renseignées dans le tableur (**FC-Dynamot-Prévision partition Environnement**).

3. Modélisation du devenir des pesticides dans l'environnement

L'étude des propriétés physicochimiques des pesticides permet d'appréhender de manière globale leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement. Cette approche possède des limites dont l'une, concerne la caractérisation fine du sol entre matière minérale et matière organique. Afin d'obtenir de meilleures prévisions sur le devenir des contaminants, il est nécessaire de modéliser l'ensemble des transferts possibles entre les différents compartiments : le sol (matière minérale et organique), la solution du sol, la phase gazeuse du sol, les plantes et l'atmosphère, et de prendre en compte les processus de ruissellement et d'infiltration. Pour obtenir ces renseignements il est indispensable de connaître les différents modèles proposés dans la littérature et de choisir le plus adapté au milieu étudié.

3.1 Panorama de modèles disponibles dans la littérature

La modélisation est un outil d'aide à la décision qui doit permettre de prévoir le devenir d'une substance introduite dans un milieu donné, en termes de transfert entre compartiments (sol, eau, sédiments, air, plantes) et de transport au sein d'un même compartiment. C'est par le calcul des bilans de masse que la partition d'une substance peut être estimée pour chaque compartiment environnementaux (Le Gall, **2004**). De nombreux travaux ont été publiés sur

la modélisation de la dispersion de contaminants dans l'environnement et de la détermination la plus appropriée d'un modèle prédictif et de sa consolidation vis-à-vis des données expérimentales (Lemière et al. **2001** , Bourgois et al. **1997**, Queyrel **2017** , Tedoldi **2017**). Pour l'essentiel, les modèles présentent des niveaux de complexité très différents qui nécessitent pour la plupart une forte expertise. Ils sont tous confrontés au problème de l'estimation de certains paramètres, au choix d'un modèle de transport, en vue des objectifs fixés par la modélisation, et, possèdent tous des limites. *In fine*, la validité des modèles repose essentiellement sur la confrontation des estimations faites avec les mesures expérimentales.

Mckay (**2001**) définit 4 niveaux de complexité croissante :

- **Niveau 1** : Système fermé à l'équilibre sans échange avec l'extérieur. Seuls les échanges instantanés entre compartiments sont envisagés sans variation dans le temps et sans pertes par dégradation. Il permet de déterminer les principaux compartiments dans lesquels la substance sera présente et donne des valeurs approximées des concentrations.
- **Niveau 2** : Système ouvert, avec échange de flux de matière entre le système et l'extérieur. Le modèle travaille en régime permanent, sans fluctuation dans le temps, et, prend en compte les processus d'élimination de la substance. Résultats obtenus semblables à ceux du niveau 1 tout en connaissant la persistance de la substance dans les milieux.
- **Niveau 3** : Système ouvert fonctionnant hors équilibre. Il n'y a pas d'équilibre entre compartiments mais la détermination d'un ou de plusieurs processus de transfert prédominants d'un milieu vers un autre. Les résultats dépendent étroitement du compartiment d'où la substance est émise et de l'importance relative des processus de transport. Les résultats montrent la persistance et le transport à longue distance de la substance et donne la concentration de celle-ci dans chacun des compartiments.
- **Niveau 4** : utilisable en recherche, trop complexe dans une mise en œuvre opérationnelle.

Les modèles ciblés dans cette étude ne prennent pas en compte l'aspect écotoxicité des substances, ni ne traitent de l'aspect sanitaire. Ils se basent principalement sur les transferts apparaissant sur la **figure 5**.

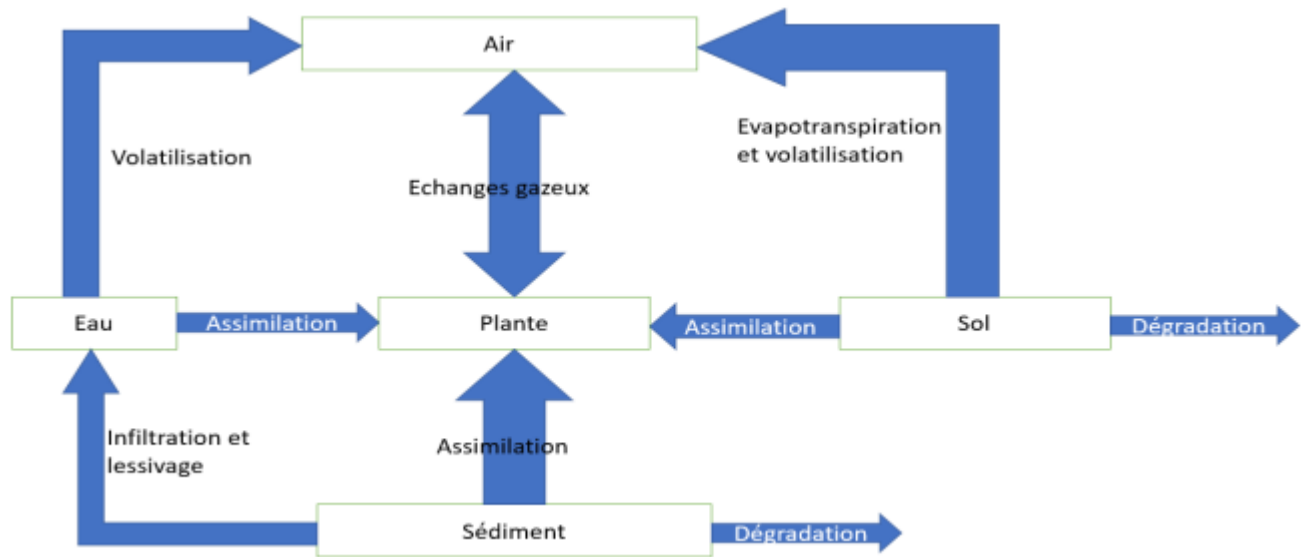


Figure 5. Transferts inter-compartmentaux pris en compte dans les modèles.

3.1.1 MODELE EQC (EQUILIBRIUM CRITERION)

Ce modèle de niveau 3, simule le devenir d'une substance dans les 4 compartiments : air, sol, eau douce et sédiments et prévoit leur concentration dans chacun d'eux. Il a été développé par Mackay et al. (**1996**) plus particulièrement pour les grands lacs nord-américains. Les données environnementales sont fixées et seules les propriétés physicochimiques des substances peuvent être introduites dans le modèle (**figure 6**). Ce modèle est relativement simple d'utilisation, et prend en compte les échanges et transferts entre compartiments.

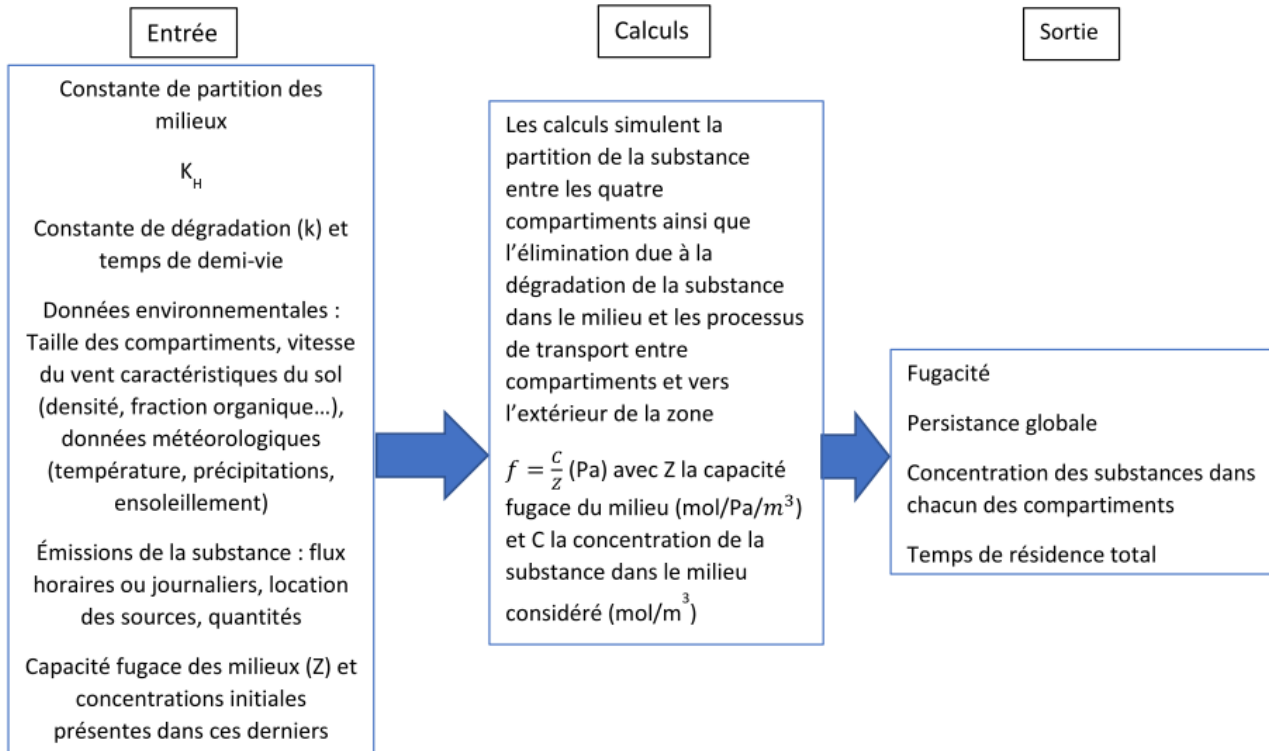


Figure 6. Représentation schématique du modèle EQC (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

EQC possède trois degrés de complexité différent, avec les Level I et II qui supposent le milieu en équilibre thermodynamique avec en plus pour le Level II, l'ajout d'un processus d'advection et de réactivité. Le Level III travaille hors-équilibre pour aboutir à un état stationnaire probable traduisant le devenir des substances. EQC est disponible librement à l'adresse : <https://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models/eqc-equilibrium-criterion-model> (consulté le 04/06/2018).

Le modèle EQC Level III sera testé par la suite.

3.1.2 Modèle SimpleBox

Le modèle SimpleBox 4.0 travaille à trois échelles différentes : régionale (40 000 km²), continentale (3,56 millions km², Europe de l'Ouest) et globale (352 millions km², continent européen). Il permet d'accéder à la concentration d'une substance pour 10 compartiments différents : air, eaux douces et marines, sédiments, sol agricole, sol forestier, sol industriel, végétation sur sol naturel, végétation sur sol agricole, avec la possibilité de créer des sous-compartiments (séparation de la phase du sol en matière organique et matière minérale, horizon de porosité différente etc.). Les données environnementales peuvent également être modifiées par l'utilisateur à partir de milieux prédéterminés. Ce modèle est plus complexe que l'EQC et nécessite un grand nombre de données d'entrées (**figure 7**).

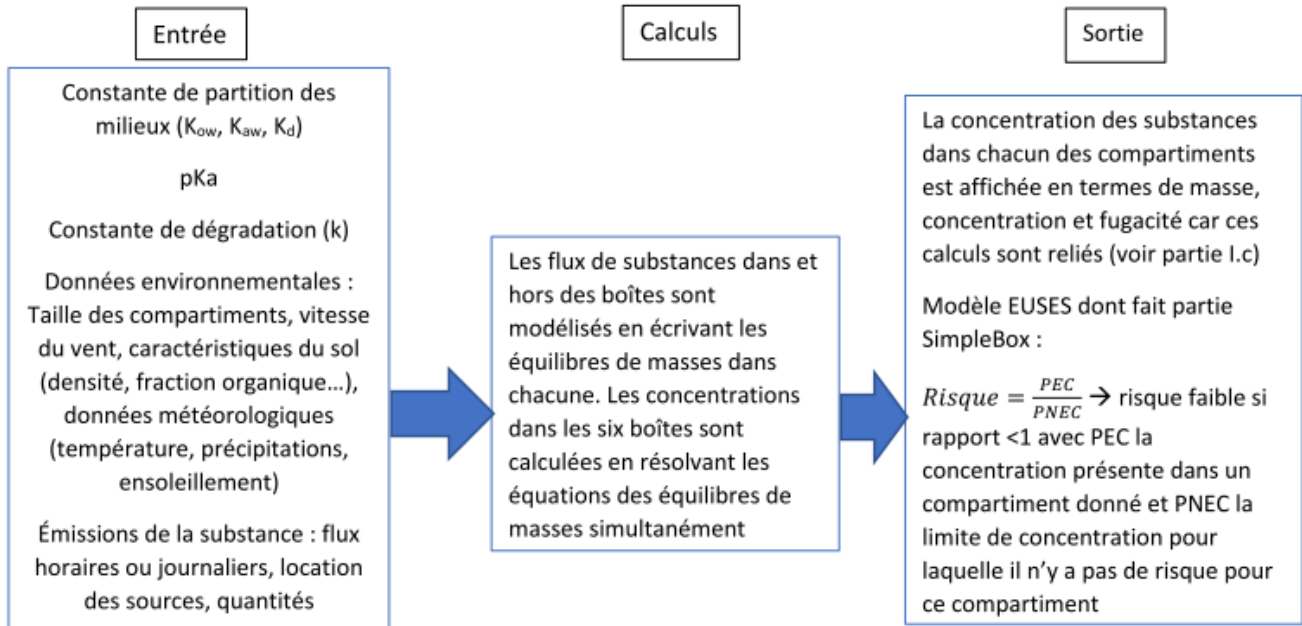


Figure 7. Représentation schématique du modèle SimpleBox. Avec K_{aw} le coefficient de partition eau-gaz $K_{aw} = K_H/RT$ et K_d le coefficient de partition sol - eau, avec $K_d = C_{sol}/C_{eau}$ (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le modèle SimpleBox 4.0 est accessible librement sur le site de la RIVM (Institut national Hollandais de la santé publique et de l'environnement) à l'adresse : <https://www.rivm.nl/en/soil-and-water/simplebox>. Le niveau 3 d'expertise est élevé et la compréhension de la mise en œuvre est complexe.

3.1.3 Modèle PlantX

Le modèle PlantX est destiné à l'étude des transferts de contaminants organiques du sol vers les plantes (Trapp et Mc Farlane, **1995** ; Trapp, **2004** ; Denys, **2002, 2005**). Le processus d'assimilation dépend des propriétés de la substance concernée (abordée comme un électrolyte faible ou composé neutre), de la physiologie, et de la morphologie de la plante. Les herbicides et pesticides sont considérés comme des électrolytes faibles (faiblement dissocié). Plant X possède 4 compartiments supposés homogènes : racine, tige, feuille et fruit, et, distingue 5 processus de transferts (**figure 8**) :

- Absorption du polluant par la plante depuis le sol et translocation vers les feuilles,
- Echanges gazeux feuilles/atmosphère,
- Translocation du fruit vers les feuilles par courant d'assimilation,
- Transformation et dégradation,
- Dilution du polluant avec la croissance de la plante.

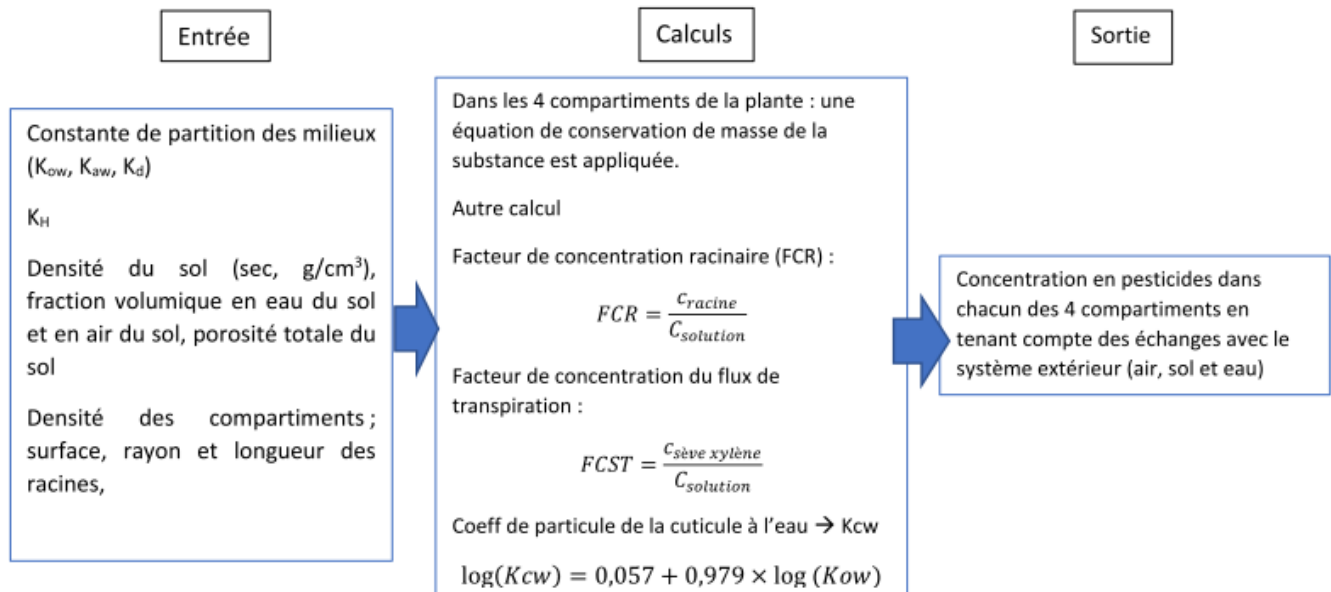


Figure 8. Représentation schématique du modèle PlantX (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le modèle permet d'obtenir des facteurs de concentrations dans les racines et pour les flux transpirés. PlantX est géré par l'Université Osnabrück en Allemagne (page non consultable au 21/10/2021).

3.1.4 Modèle CEMOS-Plant

Le modèle Cemos-Plant est issu du modèle PlantX (S. Denys, **2002, 2005**). Il se focalise sur la partie aérienne des végétaux et considère les concentrations en pesticides dans le sol et dans l'air en équilibre. Le champ d'action est limité et Cemos-Plant nécessite des données difficiles à mesurer (**figure 9**).

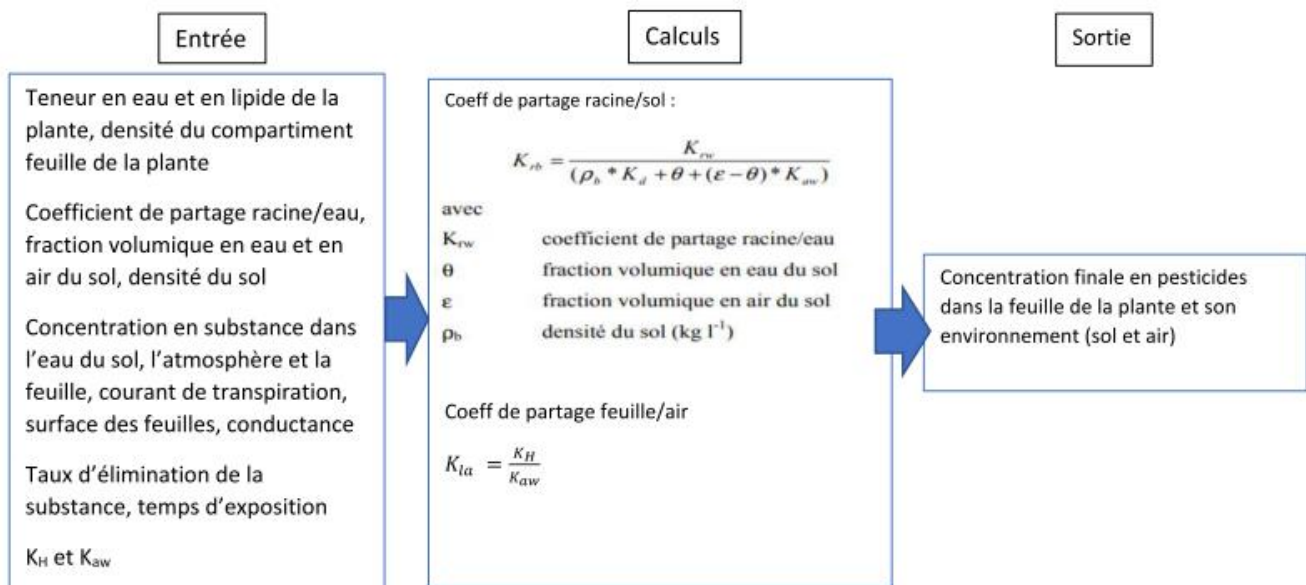


Figure 9. Représentation schématique du modèle Cemos-Plant (d'après Besse-Deleaval, **2003**). Une étude comparée de PlantX et CEMOS Plant a été réalisée par l'INERIS (**2005**). Elle montre que de meilleures prédictions du transfert d'un polluant organique (HAP, BTEX) vers la partie aérienne (feuille) sont obtenus avec PlantX plutôt que CEMOS Plant.

3.1.5 Modèle VOLT'AIR

Ce modèle, initié pour les émissions d'ammoniac issues du sol, décrit la volatilisation d'une substance grâce à la prise en compte des conditions d'humidité du sol et de la nappe, les deux facteurs influençant le plus le processus (Garcia et al., **2014**). L'ajout d'un coefficient d'adsorption permet de prendre en compte l'adsorption solide-gaz du pesticide :

$$K_{ads} = SSA.K_{s/a}$$

où SSA est la surface spécifique du sol (m²/kg) et K_{s/a} la constante d'adsorption spécifique de surface du pesticide (m³/m²). Le modèle est bien adapté à des estimations en période de pluie intense ou de sécheresse ainsi qu'aux brusques changements climatiques (**figure 10**).

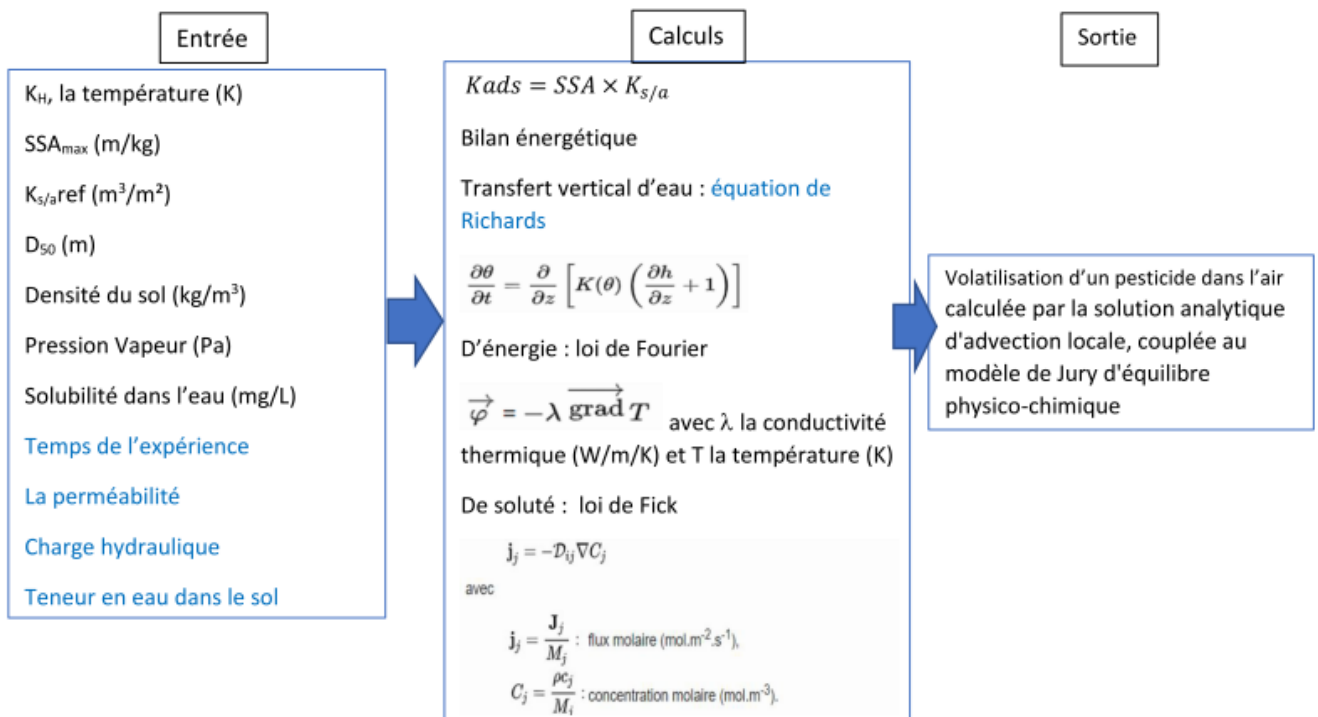


Figure 10. Représentation schématique du modèle Volt'air (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Le logiciel est développé par l'INRAE, AgroParisTech (UMR 1402 ECOSYS) et nécessite d'effectuer une demande de collaboration pour toute utilisation.

3.1.6 Modèle GLEAM

Le modèle GLEAM (Global Livestock Environmental Assessment Model) de l'ONU pour l'alimentation et l'agriculture est de niveau 3. Il concerne les transferts de substances des sols vers les eaux de surface à l'échelle d'un bassin versant, en prenant en compte l'influence du climat, du sol et de la nature des cultures mises en place à sa surface. Il propose d'évaluer le transfert possible des composés adsorbés sur des particules. Le modèle n'est pas très précis pour l'évaluation des concentrations car il ne prend pas en compte les écoulements sub-superficiels ou les remontées de nappes, ni l'effet de la dilution (**figure 11**). Il est cependant approprié pour reproduire la mobilité d'un produit dans le milieu (Belamie et al. **1997**).

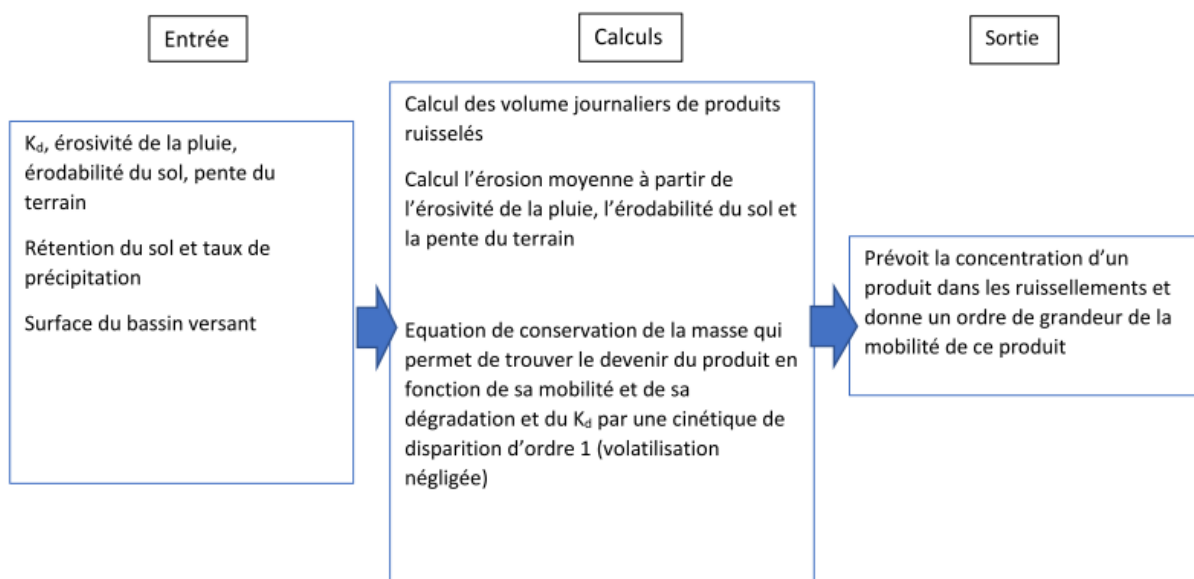


Figure 11. Représentation schématique du modèle GLEAMS (d'après Besse-Deleaval, **2003**).

Accessibilité via une demande auprès des services de l'ONU : <https://www.fao.org/gleam/resources/fr/> (consulté le 27/10/2021).

3.2 Utilisation du modèle EQC - LEVEL III ©

Le modèle LEVEL III ©, libre d'accès est téléchargeable à l'adresse : <https://www.trentu.ca/cemc/resources-and-models/level-iii-model> (au 04/06/2018). Les résultats présentés ci-après ont été finalisés en 2019 avant réactualisation de la feuille de calcul intervenue en 2021. Ce modèle a été développé par le Laboratoire canadien du « Centre of Environmental Modeling and Chemistry » à l'université de Trent. Il permet d'estimer la répartition d'un polluant entre les différentes « fractions » du sol : matière minérale, matière organique, solution du sol, gaz du sol et racines de plantes. Il permet également de prédire les voies de disparition par réaction, lixiviation et volatilisation. Le modèle utilise la notion de fugacité, qui représente la capacité pour une substance donnée à

quitter son milieu d'origine (Guenther et al., **1995**). Les principales caractéristiques du modèle, notamment au niveau des entrées et sorties du modèle, sont données sur la **figure 12**.

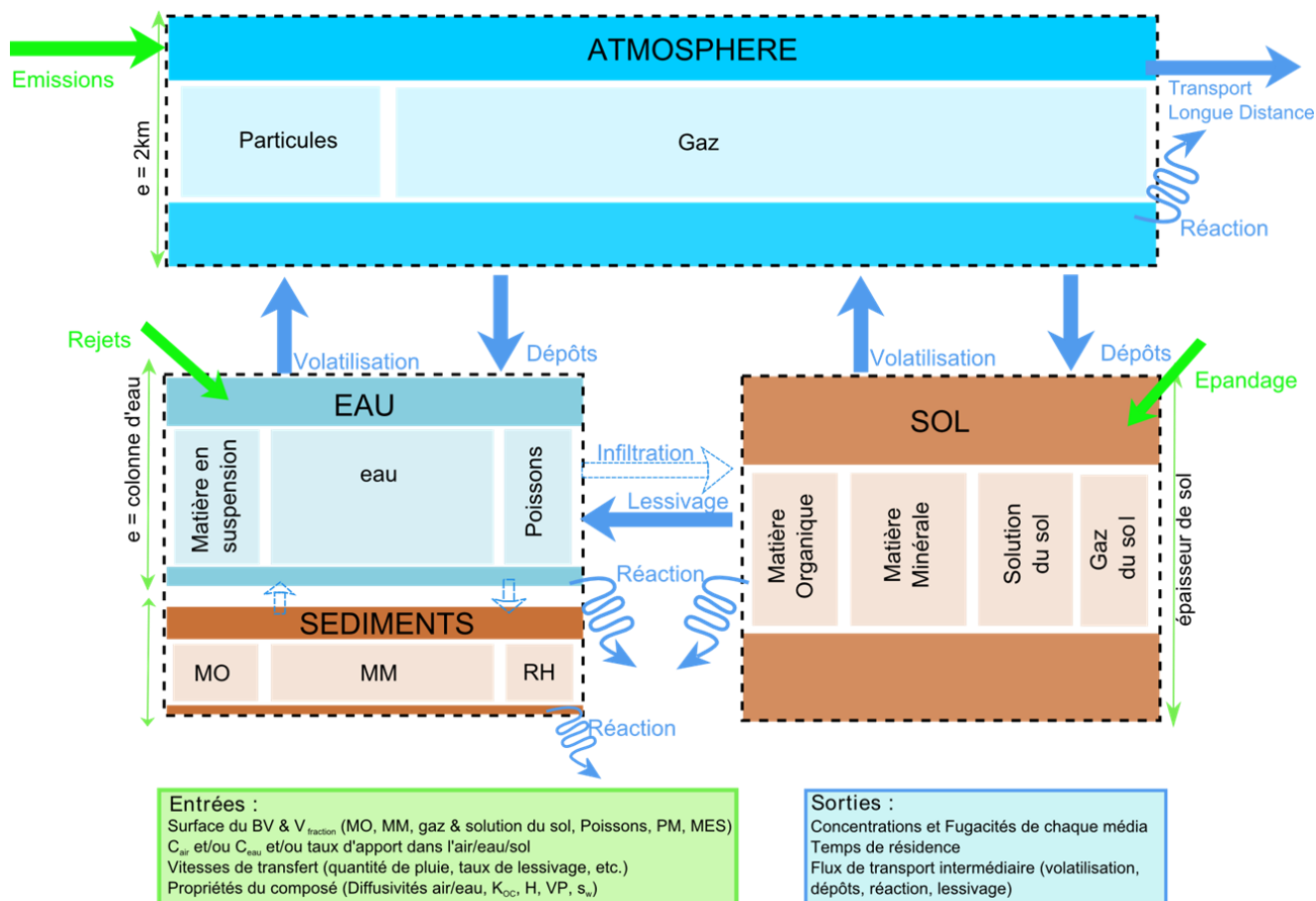


Figure 12. Présentation simplifiée des données en entrée et sortie du modèle LEVEL III (d'après Besse-Deleaval, **2013**).

Les principaux résultats de la partition de l'atrazine et du métolachlore au sein des différents compartiments de l'environnement sont donnés ci-après.

3.2.1 Répartition des pesticides au sein des différentes « fractions » du sol

A partir d'un stock initial pour chaque pesticide défini pour un épandage moyen de 1 kg/ha (moyenne nationale de 4,4 kg/ha ; Miquel **2003**) et pour un bassin versant de surface équivalente à celui du site de Chautagne de 60 ha, le modèle LEVEL III permet d'estimer la répartition de l'atrazine et du métolachlore entre les différentes fractions du sol : racines, matière minérale (MM) du sol, matière organique (MO) du sol, solution et gaz du sol. Les résultats en sortie de modèle montrent que les deux pesticides seront présents majoritairement au niveau de la matière organique du sol au détriment des autres

compartiments (**figure 13**). L'atrazine est estimé être adsorbé à 92 % et le métolachlore à 97,5 %. Le deuxième compartiment où les deux composés seront présents est l'eau, à hauteur de 3% pour l'atrazine et 1,5% pour le métolachlore.

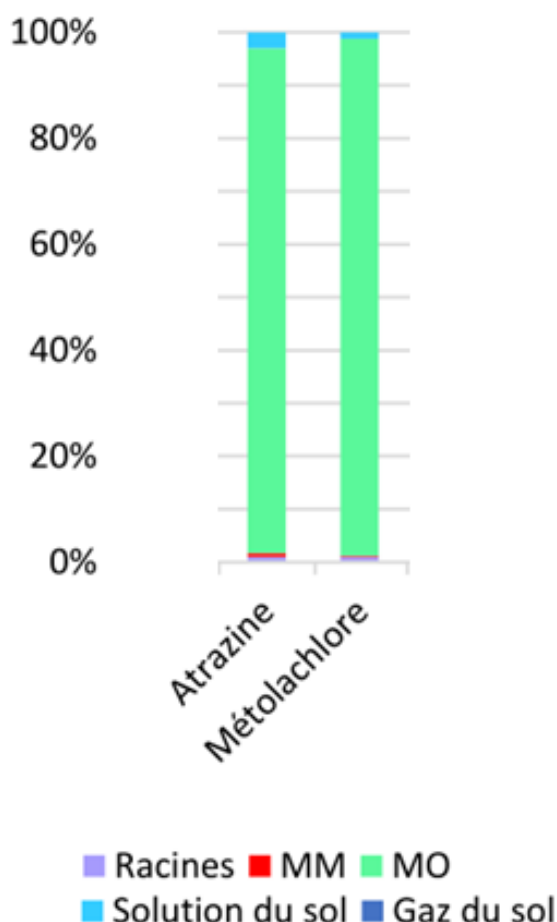


Figure 13. Répartition relative à 25 °C des pesticides dans les différentes fractions du sol. MM : matière minérale, MO : matière organique.

3.2.2 Voies de transfert et processus de disparition

La **figure 14** présente les voies de disparition par lixiviation, volatilisation et réaction pour chaque pesticide. Le modèle LEVEL III montre que la lixiviation est le processus dominant pour l'atrazine alors que le métolachlore est principalement dégradé. Les pertes par volatilisation affichées par le modèle sont négligeables pour les deux pesticides.

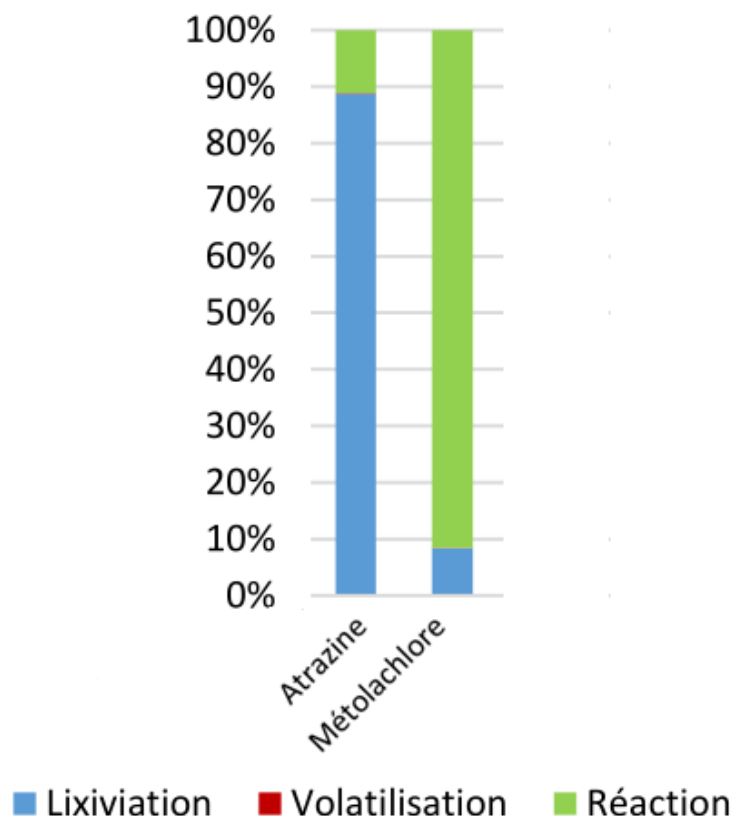


Figure 14. Principales voies de disparition de l’atrazine et du métochlorure par lixiviation, volatilisation et réaction.

3.2.3 Influence de la teneur en eau sur les processus de disparition

Le modèle EQC LEVEL III a été testé spécifiquement vis-à-vis des processus de lixiviation et de volatilisation des pesticides à 25°C pour une teneur en eau du sol variant entre 40% et 50%, correspondant au taux d’humidité rencontré sur site dans l’horizon 0-2 cm. Les flux de métochlorure et d’atrazine perdus par lixiviation restent inchangés pour les taux d’humidité du sol étudiés (non montré). Ce résultat indique que LEVEL III considère le sol en équilibre avec la solution du sol dans ce domaine d’humidité.

L’étude de la perte de pesticides par volatilisation à partir du sol, montre qu’une augmentation de l’humidité entraîne une augmentation la volatilisation du métochlorure et maintient constant le niveau d’émission de l’atrazine à partir du sol (**figure 15**). Ces résultats sont en accord avec les valeurs des constantes de Henry K_H , 6 fois plus élevée pour le métochlorure que pour l’atrazine (**tableau 1**). En valeur absolue, les flux calculés sont significatifs par rapport aux valeurs de la littérature (**cf § 4.2.1.1**).

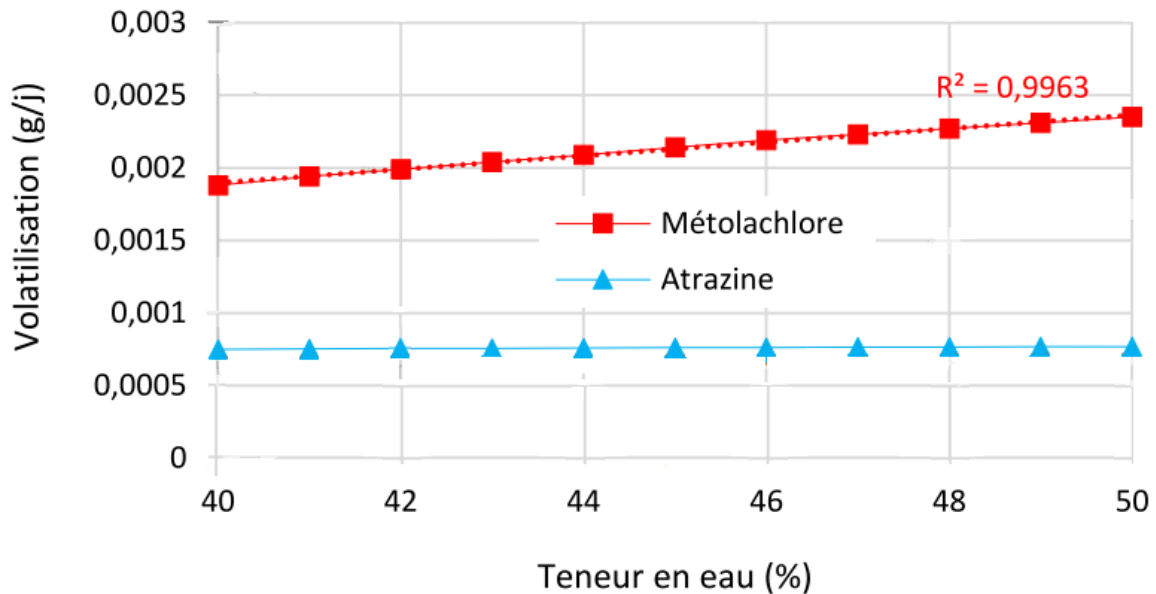


Figure 15. Volatilisation des pesticides à partir du sol en fonction de la teneur en eau du sol à 25°C.

4. Comparaison de la modélisation EQC LEVEL III © avec les résultats expérimentaux

- Les résultats de la modélisation montrent que :

- Les pesticides sont essentiellement présents dans le sol au sein de la matière organique à plus de 92%.
- La lixiviation est le principal processus de disparition de l'atrazine.
- La dégradation est le principal processus de disparition du métolachlore.
- Le transfert des composés par volatilisation en phase gazeuse dans l'atmosphère est négligeable pour les deux pesticides.
La volatilisation du métolachlore est cependant influencée par l'humidité, elle augmente quand l'humidité du sol augmente. L'humidité n'affecte pas la volatilisation de l'atrazine.
- Une variation du taux d'humidité du sol de 40 à 50%, ne modifie pas les flux de pesticides lixiviés.

- Les résultats expérimentaux montrent que :

- Les pesticides sont bien présents dans le sol mais aussi dans la partie racinaire des plantes en proportions non négligeables que le sol soit décapé ou non (**figure 16**).
La partition des pesticides entre matière organique et minérale du sol n'a pas été étudiée expérimentalement.

- Les concentrations en pesticides retrouvées dans l'eau des drains et de la nappe sont négligeables par rapport à celles dans le sol et les racines (à masse volumique égale pour chaque compartiment).

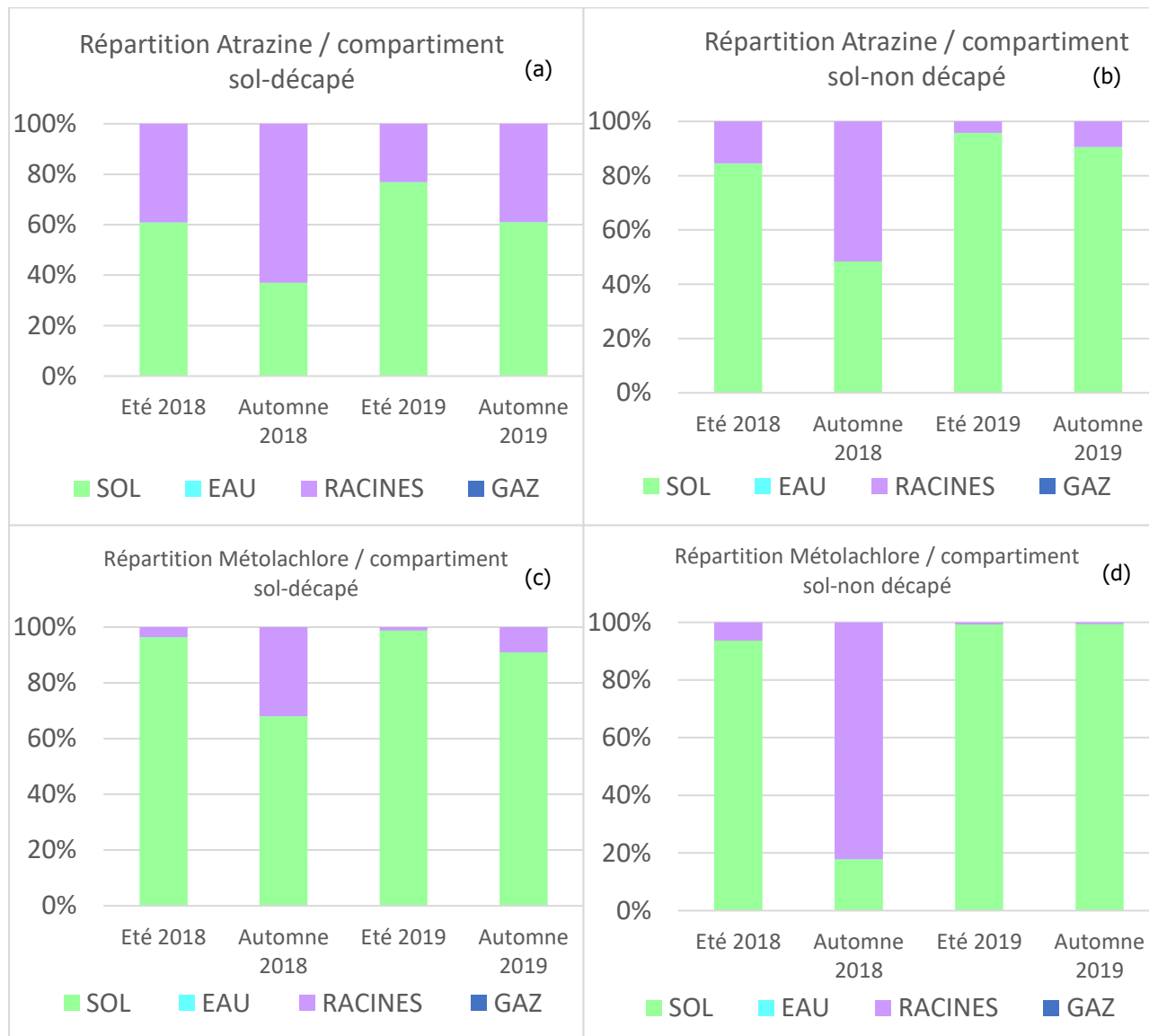


Figure 16. Répartition relative de l'atrazine (a) et (b), et du métolachlore (c) et (d) dans les différentes fractions du sol, en fonction du décapage ou non des exclos.

- L'évapotranspiration se limite au phénomène de volatilisation à partir du sol seul et non de la végétation (mono-et dicotylédones) pour laquelle le processus de translocation ne s'effectue pas. L'eau du sol et/ou de précipitation solubilisent une fraction des pesticides, et est volatilisée dans l'atmosphère en fonction des conditions de température/humidité. C'est le processus de transfert majoritaire des pesticides hors du compartiment sol (**figure 17**).

- La volatilisation directe en phase gazeuse mesurée expérimentalement, est largement négligeable vis-à-vis des processus de lixiviation, évapotranspiration et réaction (dégradation).
- Le second processus d'importance se déroulant sur la zone humide est la lixiviation, qui apparaît alors en automne et exceptionnellement en été.

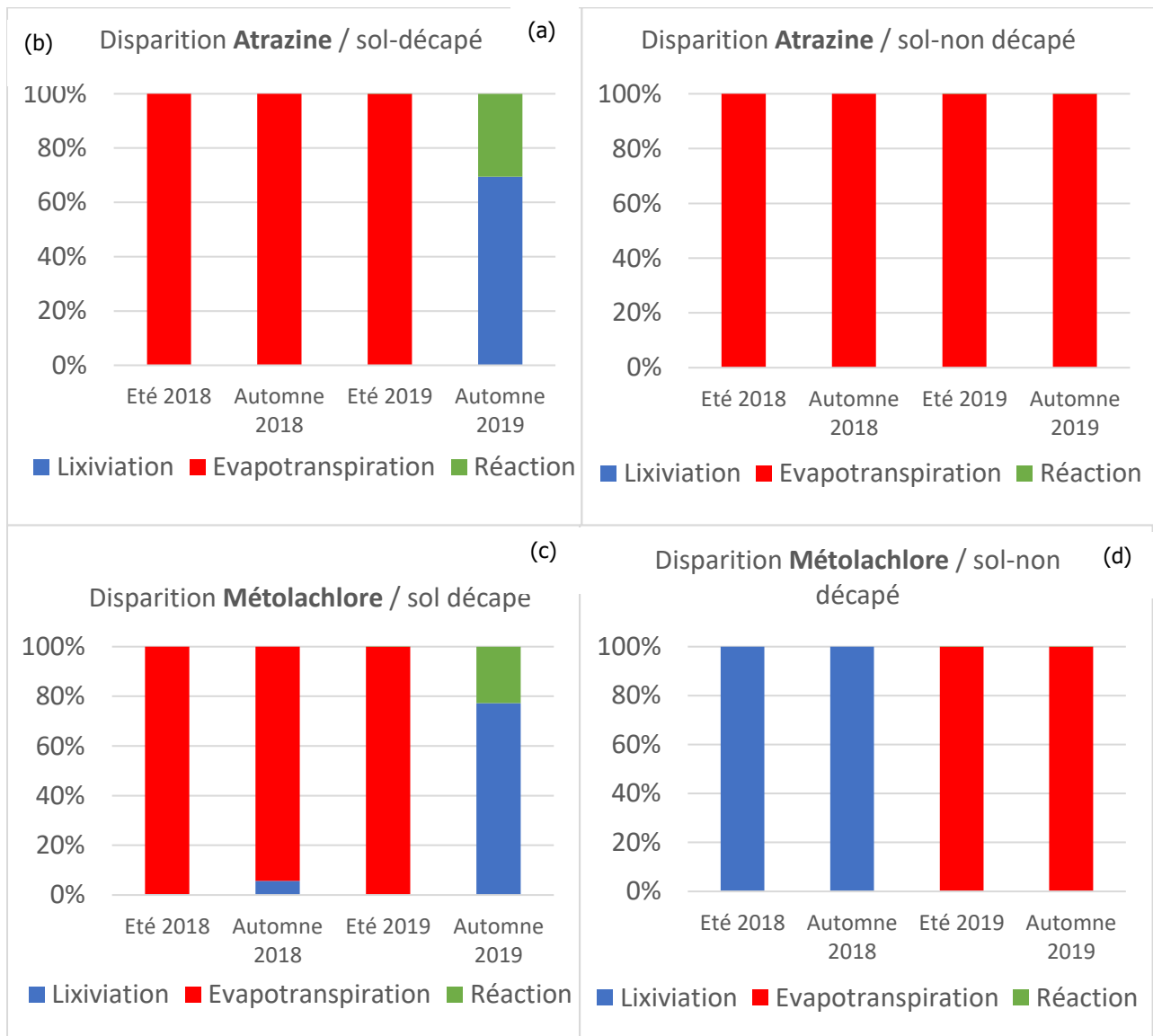


Figure 17. Principales voies de disparition de l'atrazine (a) et (b), et du métolachlore (c) et (d) par lixiviation, volatilisation et réaction, en fonction du décapage ou non des exclos.

- Le modèle EQC Level III ne permet pas de prévoir le phénomène d'évapotranspiration, ni de volatilisation par entrainement de l'eau du sol, mais seulement celui de la volatilisation directe en phase gazeuse.

- Expérimentalement, en absence de tout processus d'évapotranspiration, c'est-à-dire principalement en période automnale, la lixiviation prédomine devant le processus de réaction-dégradation. Le modèle Level III est alors presque en bon accord pour l'atrazine (**figure 17a**), mais surestime fortement la part de dégradation du métolachlore.
- La dégradation est avérée dans le compartiment eau (**figure 17a,c**): l'atrazine se dégrade en un composé hydroxylé (OHDEA) à hauteur de 20 à 25 % dans la nappe (biodégradation), et le métolachlore se dégrade à hauteur de 17 à 24 % dans les drains et la nappe (dégradation biologique et physicochimique).
- L'évolution des concentrations en pesticides entre 2016 et septembre 2018 (**figure 2**) montre une perte de 76 à 83% de métolachlore dans le sol pour le métolachlore et une perte de 75% à 80% pour l'atrazine (non visible). A l'issue de l'étude menée, ces pertes peuvent être attribuées à l'évaporation de l'eau à partir du sol ayant solubilisé les pesticides, ainsi qu'au processus de lixiviation (ruissellement vers les drains, et infiltration vers la nappe).
- La fiche de calcul proposée (FC-Dynamot-Prévision partition Environnement.xlsx) permet d'obtenir une approche de la répartition globale des substances étudiées entre les principaux compartiments de l'environnement.
 - Le principal avantage est sa simplicité d'utilisation et la rapidité d'obtention d'un résultat pouvant orienter de futurs travaux sur le terrain.
 - La principale limite réside dans la non-intégration de l'hydrologie et de la pédologie liées au site.
- La modélisation EQC Level III nécessite un nombre important de données d'entrée, parfois difficiles d'accès. Elle permet d'obtenir une partition des contaminants au sein d'un milieu complexe et d'estimer des flux de composés sortants du compartiment sol en ayant connaissance de flux entrants. Ce modèle nécessite un investissement temps important.

5. Bibliographie

Belamie R., Gouy V., Verrel J. L. (**1997**) Processus de transfert des produits phytosanitaires et modélisation dans les bassins versants. 26ème congrès Groupe Français des Pesticides Hydrosystèmes, Nancy, 22-23 mai 1996, France. Cemagref Editions, pp.298, 1997, 2-85362-474-9. (hal-02576995).

Besse-Deleaval J. (**2013**) Dynamique des micropolluants organiques semi-volatils en milieu de montagne : mécanismes de transfert à l'interface air/sol. Thèse USMB-UGA, soutenue le 27/09/2013 à l'USMB.

Bourgois J., Moszkowicz P. (**1997**) RECORD, Etat de l'art de la simulation des transferts de polluants dans les sols, n°95-0504/1A.

Brignon J.-M., Gouzy A. (**2007**) INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Atrazine, mise à jour : 05/03/2007.

BRGM (**2008**) Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes – Application dans un contexte de gestion des impacts sur l'eau souterraines, BRGM 2008.

CISALB (**2011**) Suivi des pesticides dans le Grand Canal Suivi de la mise en place des aires de lavage et de remplissage des pulvérisateurs.

Denys S. (**2002**) INERIS, Modèle de transferts sol-plante des polluants organiques, Tome 1 : revue bibliographique. Référence : DRC – 02-41200/DESP-R21a.

Denys S. (**2005**) INERIS, Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques, Tome 2 : Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales.

Dulio V., Andres S. (**2014**) Recommandations du Comité Experts Priorisation auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les Milieux Aquatiques pour le Second Cycle de la DCE (2016-2021) document final Novembre 2014.

ECHA (**2008**) Chapter R.7a : Endpoint specific guidance. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. European Chemicals Agency : 428.

Garcia L., Bedos C., Genermont S., Benoit P., Barriuso E. and Cellier P. (**2014**) Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces. Environ. Sci. Technol. 48, 9, 4991–4998.

Guenther A., Hewitt C. N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A, Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. and Zimmerman P. (**1995**). A global model of natural volatile organic

compound emissions. Journal of Geophysical Research : Atmospheres, 100 (D5) 8873–8892.

INERIS (**2005**) Modèles de transfert sol-plante des polluants organiques. Tome 2 : Intercomparaison de modèles physiologiques (PlantX, Cemos-Plant, Mackay_97) et empirique (relation de Briggs) à partir de données expérimentales. Rapport d'étude du 07/10/2005, N° INERIS DRC-05-57281/DESP R01a.

INERIS (**2017**) Portail des substances chimiques, Atrazine, <https://substances.ineris.fr/fr/substance/nom/atrazine>, mise à jour le 06/06/2017. Consulté le 20/10/2021.

INERIS (**2019**) Portail des substances chimiques, S-métolachlore, <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1239>, mise à jour le 17/01/2019. Consulté le 20/10/2021.

Le Gall A-C. (**2004**) INERIS, Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement, Référence : DRC-MECO-ALe-N°3-2004.

Lemière B., Seguin J. J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger P., Darmendrail D., Conil P. (**2001**) BRGM, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes, Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. BRGM 99-F-194, février 2001.

Mackay D., Paterson S., Di Guardo A., Cowan C. E. (**1996**) Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Model, Environ. Toxicol. Chem. 15, 9, 1627- 1637.

Mackay, D. (**2001**) Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach. CRC Press, Broken South Parkway, 2d edition.

Miquel G. (**2003**) Rapport sur « la qualité de l'eau et de l'assainissement en France ». Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Sénat, session ordinaire 2002-2003, n°215.

OCDE (**2000**) Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de Produits chimiques : Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs. OCDE 106, Adoptée 21 janvier 2000.

Queyrel W. (**2017**) Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme. Thèse UPMC soutenue le 4 juillet 2017.

Tedoldi D. (**2017**) Mesure et modélisation de la contamination du sol dans les ouvrages de gestion à la source du ruissellement urbain. Thèse Université Paris Est, soutenue le 3 juillet 2017.

Trapp S. and Mc Farlane J. C. (**1995**). Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes. CRC Press, Inc., Lewis Publishers, pp 107-244.

Trapp S. (**2004**) Plant Uptake and Transport for Neutral and Ionic Chemicals, Environ. Sci. & Pollut. Res., 11, 33.