

Article

« Simulation par le modèle AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré »

M. Larocque, O. Banton, P. Lafrance, M. Larocque, O. Banton et P. Lafrance
Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 11, n° 2, 1998, p. 191-208.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705303ar>

DOI: 10.7202/705303ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Simulation par le modèle AgriFlux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré

Simulating the fate of atrazine and deethylatrazine in a Quebec soil planted with corn – Application of the AgriFlux model

M. LAROCQUE, O. BANTON* et P. LAFRANCE

Reçu le 3 avril 1997, accepté le 26 novembre 1997**.

SUMMARY

Groundwater and surface water contamination by agricultural practices has become an increasingly preoccupying problem. Mathematical models are valuable tools to help prevent this type of pollution from non-point sources. AgriFlux is a mechanistic, stochastic model simulating the fate of agricultural contaminants in the unsaturated zone at the scale of the agricultural field. AgriFlux, through the PestiFlux module, now simulates pesticide transformations in the soil from their application to the field until their leaching with percolating water. The processes represented include volatilization, complexation by the soluble organic matter, instantaneous adsorption and desorption, slow adsorption and desorption to less available sites, biodegradation to by-products and hydrolysis to non-toxic compounds. The pesticide freely dissolved in solution or complexed with soluble organic matter can be mobilized with runoff, drainage and leaching water. An application of PestiFlux to an experimental field near Quebec City (Quebec, Canada) is presented. The soil is a well-drained loamy sand cropped from 1986 to 1990 with sweet corn (*Zea Mays*, L.) receiving atrazine treatments (1.6 to 1.8 kg-ha⁻¹ of active ingredient). Interstitial water was sampled using 12 suction lysimeters located at both the 0.5 and 1.0 m depths in the soil. All stations were sampled monthly in 1986 and 1987 and the collected water was analyzed for atrazine alone. In 1988, the sampling (every two weeks) was limited to the lysimeters which had previously shown the highest pesticide concentrations (two lysimeters at 0.5 m and one lysimeter at 1.0 m). The interstitial water was analyzed for atrazine and deethylatrazine. There was no sampling in 1989. In 1990, all stations were sampled on a weekly basis and a composite water sample obtained for each depth was analyzed for both compounds. Most of the pesticide-related parameters required to run PestiFlux were deduced from the literature, with the exception of the biodegradation rate coefficient which was estimated from field monitoring of atrazine. The parameters required to simulate water fluxes and plant

INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, CP 7500, Ste-Foy, Québec, Canada, G1V 4C7.

* Correspondance. e-mail : olivier_banton@inrs-eau.quebec.ca.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 décembre 1998.

uptake were the same as those used in a previous application of AgriFlux to the same experimental field for the simulation of nitrate fluxes (LAROCQUE and BANTON, 1995). Results show that PestiFlux generally represents well the measured atrazine and deethylatrazine concentrations in the interstitial water at 0.5 and 1.0 m. A linear regression using all measured and simulated concentrations indiscriminately gives a correlation coefficient of 0.76 when using the logarithm of concentrations. The temporal evolution of the pesticide concentrations is relatively well simulated, especially on the long term with an adequate representation of the increase in pesticide concentrations in the soil profile at 1.0 m. This increase is probably due to the fallow existing in 1985 which would have favored leaching of adsorbed pesticide below the soil profile, leaving only low residual pesticide concentrations. Over one growing season, the transport of atrazine and deethylatrazine is well represented by the model, although some peak concentrations are delayed or attenuated. This result could be due to an underestimation of the spatial variability of the different parameters. It is possible that the coefficient of variation of 10% adopted may not represent adequately the spatial variation of some parameters. Nevertheless, most measured concentrations of both compounds are within the mean simulated concentrations and included between two standard deviations. For 1988, most of the measured concentrations are located near the upper limit of the envelope curve which is consistent with the fact that the sampled lysimeters were those yielding the highest concentrations. The simulated concentrations show a generally good representation of the relative atrazine and deethylatrazine concentrations. The ratio of the mean deethylatrazine to atrazine concentrations provides a closer look at the adequacy between the simulated concentrations of both compounds. A comparison between the measured and the simulated ratios shows a good adequacy at 0.5 m in 1988 and both over- and under-estimation of the ratio for the other available data. This is probably due to an imprecision in the simulation of biodegradation rates during some periods. All the parameters used in the simulation have an important uncertainty, due to the significant spatial variation of the parameters in the field and to the imprecise knowledge of some pesticide characteristics. In order to identify the parameters which have the most important influence on the results, a sensitivity analysis of the cumulated leaching mass of both compounds at 1.0 m to variations of the different input parameters was performed. The results show that the biodegradation rate has the greatest influence on the results. This is probably due to the importance of this process in the simulated situation. This result confirms the importance of an adequate quantification of this parameter and of its spatial variation. PestiFlux offers a comprehensive representation of pesticide transformations in the soil and is easy to use. As a module of AgriFlux, it has the advantage of being integrated into a well-tested and reliable modeling environment. The presented simulation results show that, apart from some limits due to the quantification of some of the parameters, PestiFlux is a useful and comprehensive tool for estimating potential groundwater pollution by pesticides.

Key-words: *AgriFlux, model, groundwater, pesticides, contamination, agriculture.*

RÉSUMÉ

Les outils mathématiques sont de plus en plus utilisés pour simuler la contamination d'origine agricole des eaux souterraines. Le modèle AgriFlux permet, à l'aide du module PestiFlux, de simuler les processus responsables du devenir des pesticides dans le sol : ruissellement, volatilisation, adsorption/désorption rapide, adsorption/désorption lente, complexation par la matière organique dissoute, biodégradation en sous-produits, hydrolyse, drainage et lessivage. AgriFlux est utilisé pour simuler le devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine sur une parcelle expérimentale de la région de Québec (Québec, Canada) culti-

vée en maïs sucré (*Zea mays*, L.) traité à l'atrazine. Des prélèvements d'eau interstitielle ont été réalisés (1986-1990) à l'aide de lysimètres avec succion (0,5 et 1,0 m de profondeur) et analysés pour leur contenu en atrazine et dééthylatrazine. De manière générale, AgriFlux reproduit bien l'évolution des concentrations mesurées, dans le temps et dans le profil de sol ($r = 0,76$). Certains pics de concentrations observés sur le terrain ne sont toutefois pas représentés ou sont décalés dans le temps, ce qui pourrait être attribué à une sous-estimation de la variabilité spatiale des paramètres. Le rapport dééthylatrazine/atrazine est relativement bien simulé en 1988 à 0,5 m, mais est moins représentatif pour les autres données, ce qui pourrait être dû à une certaine imprécision dans la simulation de la biodégradation. Une analyse de sensibilité du modèle aux variations de différents paramètres a montré que le paramètre le plus influent dans les conditions testées est la constante de biodégradation. Les résultats obtenus montrent la pertinence d'AgriFlux (PestiFlux) dans la simulation du devenir des pesticides dans le sol et donc des risques de contamination des eaux souterraines en région agricole.

Mots clés : AgriFlux, modèle, eaux souterraines, pesticides, contamination, agriculture.

1 – INTRODUCTION

La contamination des eaux superficielles et souterraines par les pratiques agricoles est un problème auquel les gestionnaires de ces ressources sont de plus en plus confrontés. Dans l'optique d'une prévention de la contamination d'origine diffuse, les outils mathématiques peuvent fournir une évaluation globale des risques potentiels de contamination. En comparaison avec la contamination par les fertilisants, la contamination par les pesticides présente des difficultés additionnelles en raison de l'adsorption des pesticides sur la matière organique et sur la matrice du sol, et en raison de la dégradation du composé appliqué sur le terrain en sous-produits qui peuvent également être toxiques. Par ailleurs, la connaissance de la dynamique des différents processus impliqués dans les transformations des pesticides au champ est encore limitée et la variabilité spatiale de cette dynamique demeure largement sous étudiée. La prise en compte de cette variabilité spatiale est cependant très importante pour l'évaluation des risques de contamination à l'échelle du terrain.

Le devenir des pesticides dans le sol est étudié depuis plusieurs années, à la fois en laboratoire et sur le terrain. Ces travaux ont donné lieu au développement de modèles mathématiques de différents niveaux de complexité (CALVET, 1995) : FRERE *et al.* (1975), KNISEL (1980), CARSEL *et al.* (1984), ABBOT *et al.* (1986), WAGENET et HUTSON (1989), JARVIS (1994), etc. Cependant, la plupart de ces modèles ne représentent que certains processus d'atténuation jugés influents. De plus, la majorité ne considère pas la variabilité spatiale des paramètres. PestiFlux a été développé afin de combler ces lacunes sous la forme d'un module d'AgriFlux, un modèle mécaniste et stochastique permettant la gestion environnementale des contaminants d'origine agricole en zone non saturée et à l'échelle du champ. PestiFlux permet une simulation de l'ensemble des différents processus responsables du devenir des pesticides appliqués au champ. Il inclut certains processus négligés dans d'autres modèles tels que la complexation avec la matière organique dissoute, la transformation du composé parent en sous-produit

ainsi que le suivi environnemental de ces sous-produits. La variabilité spatiale des paramètres conditionnant les transformations des pesticides est aussi représentée dans PestiFlux à l'aide de la structure stochastique d'AgriFlux.

Une application du modèle a été réalisée sur un site agricole du Québec afin de simuler l'évolution et la migration du pesticide atrazine et de l'un de ses sous-produits, le dééthylatrazine, pendant cinq années et à deux profondeurs dans la zone non saturée. L'influence relative de différents paramètres sur la prédiction du transport de ces composés est mise en évidence par une analyse de sensibilité.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le module PestiFlux

AgriFlux est un modèle mécaniste et stochastique, c'est-à-dire qu'il représente les mécanismes de manière conceptuelle et qu'il incorpore la variabilité spatiale des paramètres associés au transport et à l'atténuation des composés. AgriFlux comprend un module de calcul du bilan hydrique, Hydriflux, un module de calcul des transformations et de la migration de l'azote, NitriFlux, et un module de calcul des transformations et de la migration des pesticides, PestiFlux (BANTON *et al.*, 1997). L'eau étant le vecteur des composés chimiques dans le sol, le module Hydriflux est nécessaire pour toute utilisation d'AgriFlux, que ce soit pour simuler le devenir de l'azote ou celui des pesticides. Les modules Hydriflux et NitriFlux ont été utilisés avec succès pour simuler les pertes de nitrates dans différentes problématiques agricoles (BANTON *et al.*, 1995 ; LAROCQUE et BANTON, 1995 ; LAROCQUE et BANTON, 1996 ; DUPUY *et al.*, 1997a ; 1997b). Ces applications ont montré la pertinence de l'approche stochastique ainsi que l'utilité d'un tel modèle pour simuler les flux d'eau et de nitrates en milieu agricole.

Le module PestiFlux a été développé avec le souci de simplifier le plus possible les processus tout en conservant une représentation déterministe et détaillée de la dynamique des pesticides dans le sol. Cette simplification limite les paramètres requis à un nombre restreint de caractéristiques mesurables ou identifiables à partir de la littérature, ce qui facilite l'utilisation du modèle. PestiFlux simule les principales transformations des pesticides dans la zone racinaire, depuis leur application au sol jusqu'à la migration des différents composés à la limite inférieure du profil de sol. La figure 1 illustre la suite des transformations pour une couche de sol. Dans PestiFlux, les pesticides peuvent se trouver dans deux réservoirs : un premier réservoir, nommé *SolutionSite1*, dans lequel les pesticides sont soit en équilibre instantané d'adsorption avec les sites d'adsorption facilement accessibles du sol, soit complexés par la matière organique naturelle dissoute dans l'eau, et un second réservoir, nommé *Site2*, dans lequel les pesticides s'associent plus fortement au sol par suite d'une cinétique d'adsorption/désorption lente. Ces réservoirs se répètent pour toutes les formes d'un même pesticide (F1 = composé parent ; F2 = premier sous-produit ; F3 = deuxième sous-produit), pour tous les pesticides appliqués et pour chaque couche de sol. Les représentations mathématiques adoptées pour les différents processus proviennent de la littérature ou ont été élaborées spécifiquement pour PestiFlux en raison des lacunes dans les représentations retrouvées dans la littérature.

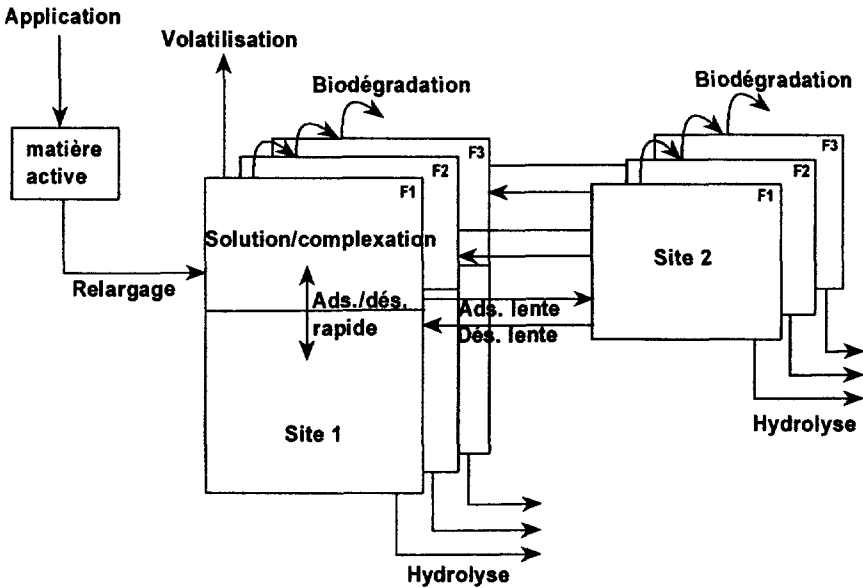


Figure 1 Transformations des pesticides dans PestiFlux.
Pesticide transformations in PestiFlux.

Lorsqu'appliqué au sol, le composé parent est considéré comme étant relargué instantanément s'il est sous forme liquide, et dans les jours suivant son application s'il s'agit d'un pesticide en granules ou en poudre. L'intégration du pesticide dans le sol se faisant en solution dans l'eau, le composé parent relargué est incorporé dans le réservoir *SolutionSite1* où la masse totale de pesticide est en équilibre instantané entre l'eau interstitielle, la matière organique en solution (complexation) et les sites de rétention facilement accessibles de la matrice du sol (adsorption rapide). Seule la masse de pesticide contenue dans ce réservoir peut migrer avec l'eau. Le retard affectant le pesticide en solution dans l'eau est dû principalement à la présence de matière organique du sol sur laquelle peut s'adsorber le pesticide. Le facteur retard, R , permet de simuler le partage entre la masse de pesticide mobilisable en solution et immobile du réservoir *SolutionSite1*. L'expression du facteur retard est basée sur l'hypothèse d'un équilibre local instantané. Ce facteur est calculé en fonction de la fraction en carbone organique du sol et du coefficient de partition carbone organique/eau (KNOX *et al.*, 1993) :

$$K_d = K_{oc} f_{co} \quad (1)$$

$$R = 1 + K_d \frac{\rho}{\theta} \quad (2)$$

$$MP_{sol} = \frac{\text{SolutionSite1}}{R} \quad (3)$$

où K_d est le coefficient de partition sol/eau, K_{oc} le coefficient de partition carbone organique/eau, f_{co} la fraction de carbone organique dans le sol, ρ la masse volumique sèche du sol, θ la teneur en eau volumique du sol, MP_{sol} la masse totale

de pesticide libre en solution et *SolutionSite1* le contenu du réservoir de pesticide en solution, complexé avec la matière organique dissoute et adsorbé sur les sites facilement accessibles.

Dans le cas d'une application foliaire, il est nécessaire d'estimer la fraction de la masse de pesticide appliquée atteignant le sol. Cette fraction peut être difficile à évaluer et doit tenir compte de l'interception directe par les feuilles, de la photolyse et de la volatilisation du pesticide retenu sur les feuilles ainsi que de l'entraînement du pesticide résiduel avec les précipitations (processus non représentés dans PestiFlux).

La masse de pesticide complexée par la matière organique en solution est ensuite calculée :

$$MP_{ads(MOsol)} = f_{mod}(SolutionSite1 - MP_{sol}) \quad (4)$$

où $MP_{ads(MOsol)}$ est la masse de pesticide complexée par la matière organique en solution et f_{mod} la fraction de matière organique du sol dissoute dans l'eau interstitielle.

Lorsqu'il se retrouve dans le réservoir *SolutionSite1* de la première couche de sol, le composé parent est susceptible de se volatiliser. La volatilisation est considérée dans PestiFlux comme un processus de dissipation décrit par une cinétique d'ordre un, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la concentration en pesticide. La constante de volatilisation est calculée à l'aide de la pression de vapeur du composé parent, P_v , ajustée en fonction de la température du sol à l'aide d'un facteur de type Arrhénius, f_{arr} et des valeurs de K_{oc} et de solubilité, S , du pesticide (THOMAS, 1982). La volatilisation n'a lieu que dans la première couche du profil de sol sur le réservoir *SolutionSite1*.

$$f_{arr} = \exp\left(\left(\frac{\Delta H_v}{8,31}\right)\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T_{sol}}\right)\right) \quad (5)$$

$$k_{vol} = 3,3 \cdot 10^5 \frac{P_v f_{arr}}{K_{oc} S} \quad (6)$$

$$MP_{vol} = SolutionSite1(1 - \exp(-k_{vol}t)) \quad (7)$$

où ΔH_v est la chaleur de vaporisation, T_{sol} la température du sol, k_{vol} la constante de volatilisation du pesticide, MP_{vol} la masse de pesticide volatilisée et t le temps. La température du sol est simulée dans AgriFlux à l'aide de deux solutions analytiques de l'équation de transfert de chaleur. La première est une fonction sinusoïdale amortie pour la période hors-gel et la seconde est une fonction décroissante représentant l'effet isolant de la neige durant l'hiver.

Le pesticide est aussi susceptible d'être moins disponible pour le transport en s'adsorbant sur des sites difficilement accessibles représentés par le réservoir *Site2*. Par opposition à l'adsorption rapide, ce processus est nommé adsorption lente parce qu'il se produit lentement après que l'équilibre rapide ait été réalisé sur les sites facilement accessibles. Ce processus est réversible par la désorption lente. Le pesticide ainsi adsorbé ne migre pas avec les flux d'eau. Pour être mobilisé, il doit d'abord être désorbé et se retrouver dans le réservoir *SolutionSite1*. Toutes les formes de pesticide sont considérées comme pouvant subir l'adsorption et la désorption lentes. Celles-ci sont simulées suivant des cinétiques d'ordre un à l'aide de deux constantes distinctes (PIGNATELLO et XING, 1996). Ces cons-

tantes correspondent au taux d'adsorption et de désorption lentes de pesticide en présence uniquement de carbone organique et sont ajustées en fonction de la fraction en carbone organique du sol étudié.

$$MP_{ads} = \text{SolutionSite1}(1 - \exp(-k_{ads}f_{co}t)) \quad (8)$$

$$MP_{des} = \text{Site2}(1 - \exp(-k_{des}f_{co}t)) \quad (9)$$

où MP_{ads} est la masse de pesticide adsorbée sur les sites moins accessibles, MP_{des} la masse de pesticide désorbée des sites moins accessibles, k_{ads} la constante d'adsorption lente, k_{des} la constante de désorption lente et Site2 le contenu en pesticide dans le réservoir Site2 .

La biodégradation est le processus par lequel le composé parent (F1) se transforme en un premier sous-produit (F2) qui, à son tour, peut se transformer en un second sous-produit (F3). Lorsque le sous-produit F3 se biodégrade, il se transforme en un composé supposé non toxique qui n'est plus suivi par PestiFlux. Ce processus est représenté par une cinétique d'ordre un et a lieu dans les deux réservoirs (SolutionSite1 et Site2). Une seule constante de biodégradation est utilisée pour la biodégradation des deux réservoirs. Elle est ajustée en fonction de la température du sol par l'intermédiaire du facteur Arrhénius prenant en compte l'énergie d'activation de la biodégradation (SCOW, 1982), en fonction de la teneur en eau du sol par l'intermédiaire d'un facteur teneur en eau (PRAT, 1982), f_{θ} , et en fonction du contenu en matière organique par l'intermédiaire du facteur de matière organique, f_{mo} . Ce dernier facteur pourrait être représenté selon une relation de type Michaelis-Menten plafonnant la biodégradation à un contenu donné en matière organique, mais les paramètres requis seraient difficiles à obtenir. Une relation linéaire pourrait aussi être utilisée, mais surestimerait grandement la biodégradation pour des contenus en matière organique importants. La représentation utilisée dans PestiFlux pour ce facteur est une loi d'ordre 1/2 conservant le plafonnement tout en limitant les paramètres requis. L'ajustement des masses de pesticides dans les deux réservoirs d'une forme à l'autre est réalisé en fonction des masses molaires respectives des composés.

$$\text{Si } \theta < \theta_{cap}, f_{\theta} = \frac{\theta}{\theta_{cap}} \quad (10)$$

$$\text{Si } \theta > \theta_{cap}, f_{\theta} = \frac{\theta_{cap}}{\theta} \quad (11)$$

$$f_{mo} = \sqrt{\frac{\%MO}{\%MO_{ref}}} \quad (12)$$

$$MP_{bio1} = \text{SolutionSite1}(1 - \exp(-k_{bio}f_{Arr}f_{\theta}f_{mo}t)) \quad (13)$$

$$MP_{bio2} = \text{Site2}(1 - \exp(-k_{bio}f_{Arr}f_{\theta}f_{mo}t)) \quad (14)$$

où θ_{cap} est la capacité au champ, $\%MO$ le pourcentage de matière organique du sol, $\%MO_{ref}$ le pourcentage de matière organique du sol auquel la constante de biodégradation a été déterminée, k_{bio} la constante de biodégradation, MP_{bio1} la masse de pesticide biodégradée du réservoir SolutionSite1 et MP_{bio2} la masse de pesticide biodégradée du réservoir Site2 .

L'hydrolyse transforme un composé suivi en un composé non toxique qui n'est plus suivi par PestiFlux. Ce processus est représenté par une cinétique d'ordre

un et touche toutes les formes de pesticide présentes ainsi que les deux réservoirs. La constante de réaction est influencée par la température du sol et est ajustée à l'aide du facteur de température Arrhénius prenant en compte l'énergie d'activation de l'hydrolyse (HARRIS, 1982).

$$MP_{hyd1} = SolutionSite1(1 - \exp(-k_h f_{Arr} t)) \quad (15)$$

$$MP_{hyd2} = Site2(1 - \exp(-k_h f_{Arr} t)) \quad (16)$$

où k_h est la constante d'hydrolyse, MP_{hyd1} la masse de pesticide hydrolysée du réservoir *SolutionSite1* et MP_{hyd2} la masse de pesticide hydrolysée du réservoir *Site2*.

Dans AgriFlux, PestiFlux est toujours utilisé avec le module hydrique Hydriflux. Les flux de pesticides ruisselés, drainés et lessivés sont donc aussi simulés. Pour ces trois flux, seules la masse de pesticide en solution dans l'eau interstitielle et la masse de pesticide complexée par la matière organique en solution migrent en proportion des différents volumes d'eau.

Application de PestiFlux

Une application d'AgriFlux, et plus spécifiquement du module PestiFlux, a été réalisée sur une parcelle agricole ayant été soumise à un suivi environnemental pendant cinq ans. Ce site expérimental a déjà fait l'objet d'une application d'AgriFlux dans le cadre de la simulation des transformations de l'azote dans le sol et des risques de contamination de l'eau souterraine par les nitrates (LAROUCQUE et BANTON, 1995 ; 1996). Le site est localisé à Saint-Augustin-de-Desmaures, à 25 km au sud-ouest de la ville de Québec (Québec, Canada), sur la station expérimentale du Ministère de l'Agriculture du Québec. Le sol est un limon sableux naturellement bien drainé.

La parcelle expérimentale était en jachère en 1985. Le suivi environnemental a été effectué de mai 1986 à novembre 1990. Pendant cette période, la parcelle a été cultivée en maïs sucré (*Zea Mays*, L.), semé entre le 14 et le 29 mai et récolté en septembre de chaque année. Chaque année, l'atrazine a été pulvérisée en surface du sol lorsque la culture était au stade quatre feuilles (fin mai ou début juin). Les doses de matière active appliquées étaient de 1,6 kg ha⁻¹ de 1986 à 1989 et de 1,8 kg ha⁻¹ en 1990. Les fertilisations ont eu lieu sous forme inorganique avec des doses variant entre 34 et 97 kg N·ha⁻¹, en fonction des besoins du maïs. Les paramètres requis dans AgriFlux pour simuler les cultures sont les dates de début et de fin de prélèvement, le besoin en eau (0,4 m d'eau) et en azote (120 kg N·ha⁻¹) ainsi que la profondeur d'enracinement (environ 1 m).

L'échantillonnage d'eau interstitielle du sol a été réalisé (pendant les périodes hors gel, c'est-à-dire de mai à octobre) à l'aide d'un dispositif de douze stations de collecte, chacune étant constituée de deux lysimètres à succion installés à 0,5 m et 1,0 m de profondeur. L'extrémité inférieure de chaque lysimètre est formée d'une bougie poreuse en céramique. Vingt-quatre heures avant chaque échantillonnage, une tension (succion) de 0,6 bar est appliquée sur chaque lysimètre. Il est à noter que ces échantillonnages n'ont pas été réalisés pour les fins de la présente étude et ne constituent donc pas les séries temporelles idéales pour des fins comparatives. La fréquence et la nature de l'échantillonnage a varié durant les années de l'étude. En 1986 et 1987, tous les lysimètres ont été échantillonnés sur une base mensuelle et l'eau récoltée a été analysée pour l'atrazine

seulement. En 1988, les lysimètres ayant montré les concentrations en atrazine les plus élevées lors des campagnes précédentes ont été échantillonnés aux deux semaines, soit deux lysimètres à 0,5 m et un seul à 1,0 m. L'eau prélevée a été analysée pour son contenu en atrazine et en dééthylatrazine. L'année 1989 n'a fait l'objet d'aucun suivi. En 1990, tous les lysimètres ont à nouveau été suivis sur une base hebdomadaire et l'eau récoltée a été analysée pour l'atrazine et le dééthylatrazine. Pendant cette dernière année, les volumes d'eau récoltés de chaque lysimètre pour une profondeur donnée ont été combinés (en proportions égales) afin de former un échantillon composite présumé être représentatif de la variabilité spatiale observée sur le terrain. Les composés herbicides ont été dosés par chromatographie capillaire en phase gazeuse suivant la procédure utilisée au Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (BANTON *et al.*, 1992).

Les différents paramètres nécessaires au fonctionnement de PestiFlux portent sur les caractéristiques des pesticides et de leurs sous-produits ainsi que sur les cinétiques de transformation dans le sol (*tableau 1*). Pour l'application présentée, les paramètres liés à la biodégradation ont été obtenus à partir de prélèvements de sol complémentaires. Ainsi, le suivi des contenus en atrazine (0-10 cm) a été réalisé en 1990 pour une période de 72 jours suivant la pulvérisation et en

Tableau 1 Caractéristiques des pesticides et valeurs utilisées pour la simulation.

Table 1 Pesticide characteristics and values used in the simulation.

Paramètre	Atrazine	Dééthylatrazine	Références
Pression de vapeur à 20 °C (Pa)	0,00004	n.a.*	Montgomery (1993)
Chaleur de vaporisation (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	50000**	n.a.	IUPAC (1985)
Solubilité (mg·l ⁻¹)	33	n.a.	Montgomery (1993)
Coefficient de partition c.o./eau (ml·g ⁻¹)	80	40	Montgomery (1993) Brouwer <i>et al.</i> (1990)
Constante d'adsorption lente (j ⁻¹)	107	107	Rao <i>et al.</i> (1979) Rao et Davidson (1979)
Constante de désorption lente (j ⁻¹)	36	36	Rao <i>et al.</i> (1979) Rao et Davidson (1979)
Masse molaire	215,7	190,0	Montgomery (1993) Erickson et Lee (1989)
Constante de biodégradation (j ⁻¹)	0,02-0,06***	0,02-0,06***	Salvano (1991)
Énergie d'activation de la biodégradation (J·mol ⁻¹)	100 000****	100 000****	Nash (1988)
Contenu en matière organique (%) à laquelle la constante de biodégradation a été mesurée	3,5	3,5	Lafrance <i>et al.</i> (1992)
Constante d'hydrolyse (j ⁻¹)	0,001	0,001	Montgomery (1993)
Énergie d'activation de l'hydrolyse (J·mol ⁻¹)	62 700	62 700	Khan (1978)

* Paramètre non applicable pour ce composé.

** Valeur caractéristique d'un composé hétérocyclique azoté à 25 °C.

*** La constante de biodégradation est considérée comme suivant une distribution équiprobable (intervalle).

**** Valeur maximale calculée pour des composés s-triazines dans différents types de sol.

trois points du site. Pour chaque point de prélèvement, l'évolution des concentrations, C , au cours du temps a été traitée en utilisant une cinétique de réaction d'ordre un : $C = C_0 \exp(-k_{bio}t)$. La régression non linéaire a permis d'estimer les valeurs de la concentration initiale, C_0 , et de la constante apparente de dégradation k_{bio} (SALVANO, 1991). Les autres paramètres sont issus de la littérature et ajustés lors des calculs en fonction du contenu en matière organique, de la teneur en eau et de la température du sol. À moins d'indication contraire, les paramètres sont tous considérés comme suivant une distribution normale (coefficient de variation de 10 %). Aucun calage des paramètres n'a été réalisé.

Le profil de sol a été divisé en couches correspondant aux horizons naturels (tableau 2). Les paramètres reliés au climat et nécessaires pour l'application du module HydriFlux sont les valeurs moyennes mensuelles de précipitation, d'évapotranspiration et de température de l'air, ainsi que le taux de fonte de la neige. Les valeurs utilisées dans cette application pour les caractéristiques du sol et du climat sont celles citées dans LAROCQUE et BANTON (1995) pour le même site expérimental. Cent simulations stochastiques de type Monte-Carlo ont été réalisées. Ce nombre a été identifié au cours de travaux précédents avec AgriFlux comme étant suffisant pour fournir une représentation adéquate de la variabilité spatiale des valeurs des paramètres et donc des résultats.

Tableau 2 Caractéristiques du sol.

Table 2 Soil characteristics.

Paramètre	Distribution	Couche 1	Couche 2	Couche 3
Épaisseur profil 0,5 m (m)	d*	0,35	0,15	n.a.**
Épaisseur profil 1,0 m (m)	d	0,35	0,40	0,25
Porosité (m ³ .m ⁻³)	n	0,45 (0,04)***	0,46 (0,04)	0,44 (0,04)
Capacité au champ (m ³ .m ⁻³)	n	0,26	0,27	0,21
Point de flétrissement (m ³ .m ⁻³)	n	0,2	0,18	0,14
Conductivité hydraulique (m.s ⁻¹)	l	2,8 (6,9)	5,4 (8,6)	6,6 (17)
Densité (g.cm ⁻³)	n	1,5 (0,11)	1,4 (0,15)	1,5 (0,16)
Contenu en matière organique (%)	n	3,0	2,0	1,0
Fraction de m.o. en solution	n	0,05	0,05	0,05
Contenu en sable (%)	n	53	55	66
Contenu en limon (%)	n	25	26	20
Contenu en argile (%)	n	22	19	14

* d = valeur discrète ; n = distribution normale ; l = distribution lognormale.

** Paramètre non applicable.

*** La valeur entre parenthèses correspond à l'écart type mesuré.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Évolution spatio-temporelle des concentrations

Les figures 2 et 3 présentent les concentrations moyennes en atrazine et dééthylatrazine mesurées et simulées dans l'eau interstitielle à 0,5 et 1,0 m de 1986

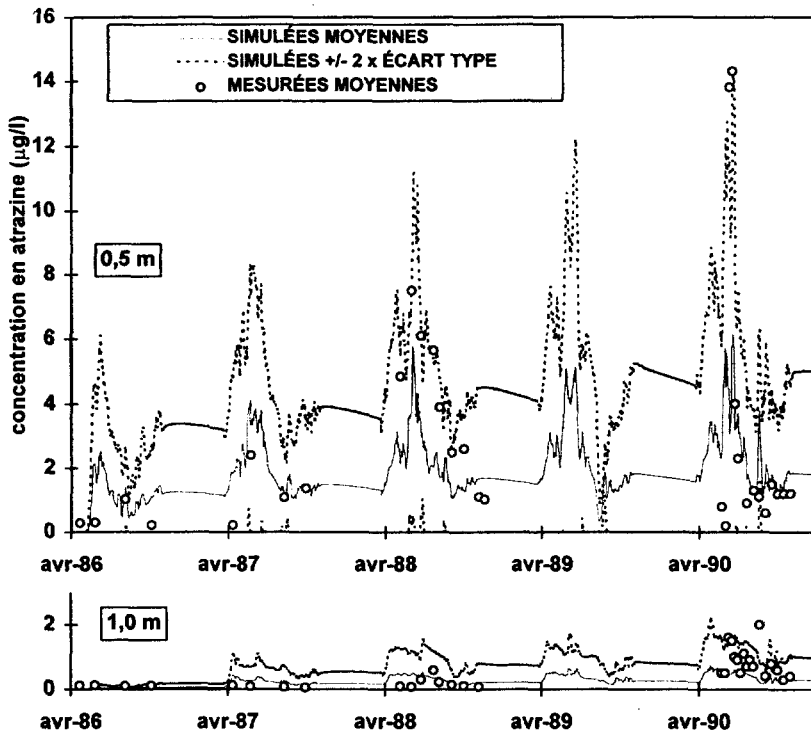


Figure 2 Évolution des concentrations en atrazine dans l'eau interstitielle à 0,5 et à 1,0 m (1986-1990).

Evolution of atrazine concentrations in soil water at 0.5 and 1.0 m (1986-1990).

à 1990. De manière générale, les résultats montrent une bonne concordance de l'évolution temporelle entre les concentrations en pesticides mesurées et celles simulées. En 1986, la faible fréquence d'échantillonnage semble ne pas avoir permis d'observer le pic de concentration. Toutefois, de 1987 à 1990, le modèle reproduit bien les pics annuels de concentrations observés sur le terrain à 0,5 m. L'atténuation qui suit ces pics est aussi reproduite par le modèle dans un intervalle de temps similaire à celui observé sur le terrain. De 1986 à 1988, les concentrations mesurées à 1,0 m montrent une tendance à la hausse. Ceci pourrait s'expliquer par l'accumulation de l'atrazine et du dééthylatrazine sur les sites d'adsorption lente. La jachère de 1985 aurait permis le lessivage hors du profil de sol des pesticides appliqués antérieurement et la dégradation des composés adsorbés, ne laissant que de faibles concentrations résiduelles dans le profil. PestiFlux représente correctement cette accumulation de pesticide à 1,0 m de 1986 à 1988. De 1988 à 1990, les concentrations mesurées et simulées sont à peu près stables d'une année à l'autre. Les résultats de la simulation montrent que la masse annuelle exportée (lessivée et ruisselée) augmente entre 1986 et 1988 de 0,29 à 0,48 % de la masse appliquée et devient stable autour de 0,54 % de la masse appliquée de 1988 à 1990. De manière similaire, la masse de pesticides résiduelle dans le profil de sol (adsorbée sur les deux types de sites) devient constante à partir de 1988 (0,45 kg ha⁻¹). À partir de ce moment, 99,5 %

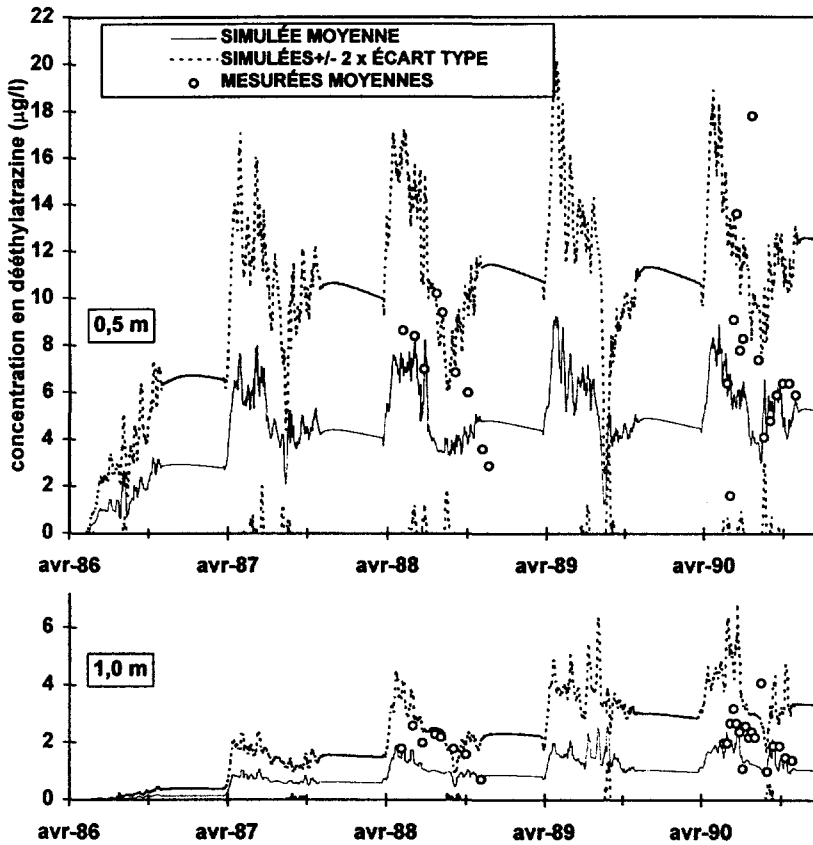


Figure 3 Évolution des concentrations en dééthylatrazine dans l'eau interstitielle à 0,5 et à 1,0 m (1986-1990).

Evolution of deethylatrazine concentrations in soil water at 0.5 and 1.0 m (1986-1990).

de la masse d'atrazine appliquée est aussi volatilisée et transformée en composés inoffensifs à la faveur de l'hydrolyse et de la biodégradation du dééthylatrazine.

Pendant toute la période étudiée, les concentrations mesurées en atrazine et en dééthylatrazine se retrouvent généralement à l'intérieur des courbes enveloppes simulées par PestiFlux (c'est-à-dire à plus ou moins deux écarts types). Les concentrations en atrazine (à 0,5 m) et en dééthylatrazine (aux deux profondeurs) mesurées en 1988 sont près de la borne supérieure de la courbe enveloppe, ce qui est cohérent avec le fait que les deux lysimètres échantillonnés pendant cette saison sont ceux ayant montré les concentrations les plus élevées en 1986 et 1987. En 1990, les concentrations en atrazine mesurées à 1,0 m ainsi que les concentrations en dééthylatrazine mesurées aux deux profondeurs se retrouvent entre la moyenne et la borne supérieure de la courbe enveloppe. Certains pics simulés sont parfois décalés dans le temps par rapport à ceux observés sur le terrain ou semblent légèrement sous estimés. Les différences peuvent en partie

s'expliquer par le coefficient de variation adopté par défaut pour les paramètres estimés à partir de la littérature (coefficient de variation de 10 %). La variabilité spatiale est très vraisemblablement plus importante pour certains paramètres mais elle demeure difficile à quantifier.

Du fait de son faible contenu en argile, ce sol n'est pas sujet à une structuration importante et variable dans le temps. Cependant la variabilité spatiale de ses propriétés hydrodynamiques est significative tel que l'illustre la distribution de la conductivité hydraulique (coefficient de variation de plus de 200 %). Par ailleurs, les écoulements préférentiels et la migration des pesticides par entraînement des colloïdes ou des complexes sont des phénomènes présumés négligeables dans ce contexte.

Par ailleurs, les résultats montrent une bonne concordance générale entre les concentrations mesurées et simulées en composé parent et en sous-produit, la proportion de chacun des deux composés étant relativement bien reproduite pendant toute la période simulée. La figure 4 illustre l'évolution du rapport des concentrations moyennes dééthylatrazine/atrazine à 0,5 et à 1,0 m de 1988 à 1990. Ce rapport constitue une indication de l'importance de la transformation du composé parent en sous-produit et donc du temps de séjour du composé parent dans la zone non saturée. Une faible valeur de ce rapport peut être attribuée à la fois à une activité de dégradation limitée du composé parent et à un transfert rapide de celui-ci à une profondeur donnée. En 1988, le modèle simule très bien le rapport à 0,5 m. Par contre, à 1,0 m, le rapport simulé est largement inférieur au rapport mesuré. Cette différence pourrait s'expliquer dans le modèle par une biodégradation insuffisante d'atrazine en dééthylatrazine ou par une dégradation (biodégradation ou hydrolyse) trop importante du dééthylatrazine. La présence à 1,0 m

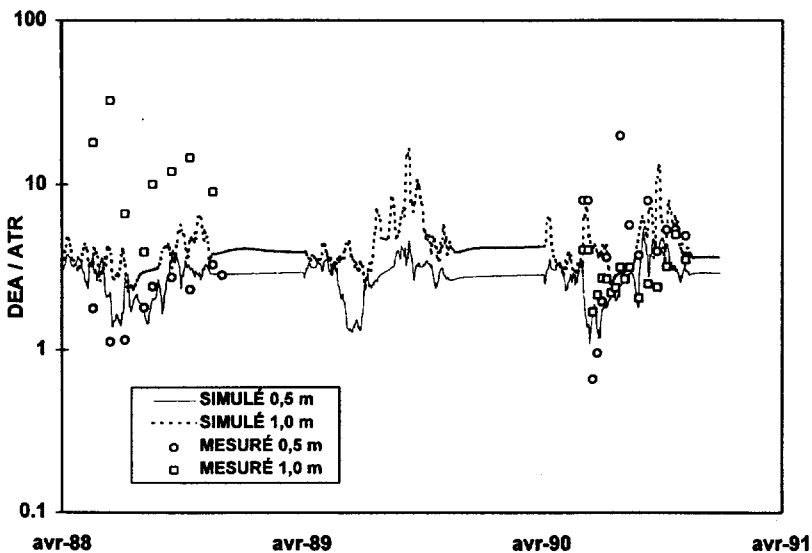


Figure 4 Évolution du rapport entre les concentrations moyennes en dééthylatrazine et en atrazine à 0,5 et à 1,0 m (1986-1990).

Evolution of the ratio between mean deethylatrazine and atrazine concentrations at 0.5 and 1.0 m (1986-1990).

durant cette période de concentrations provenant d'un seul lysimètre, et donc l'absence de représentation de la variabilité spatiale à cette profondeur, explique sans doute aussi en partie l'inadéquation entre les rapports simulés et mesurés. En 1990, les rapports simulés sont légèrement sous estimés à 0,5 m et légèrement surestimés à 1,0 m. Il est difficile d'attribuer ces différences à une cause précise puisqu'il y a sans doute une combinaison de phénomènes.

La figure 5 présente les concentrations simulées en fonction des concentrations mesurées (échelle logarithmique). Toutes les valeurs (concentrations des deux composés, aux deux profondeurs et à toutes les dates d'échantillonnage) sont utilisées indifféremment dans la comparaison. Les valeurs simulées correspondent à la moyenne des concentrations journalières sur la semaine pendant laquelle la mesure a été réalisée. Malgré une certaine dispersion autour de la droite de pente un, le modèle simule globalement bien les concentrations observées au champ avec un coefficient de corrélation (r) de 0,65 pour les concentrations et de 0,76 pour le logarithme des concentrations.

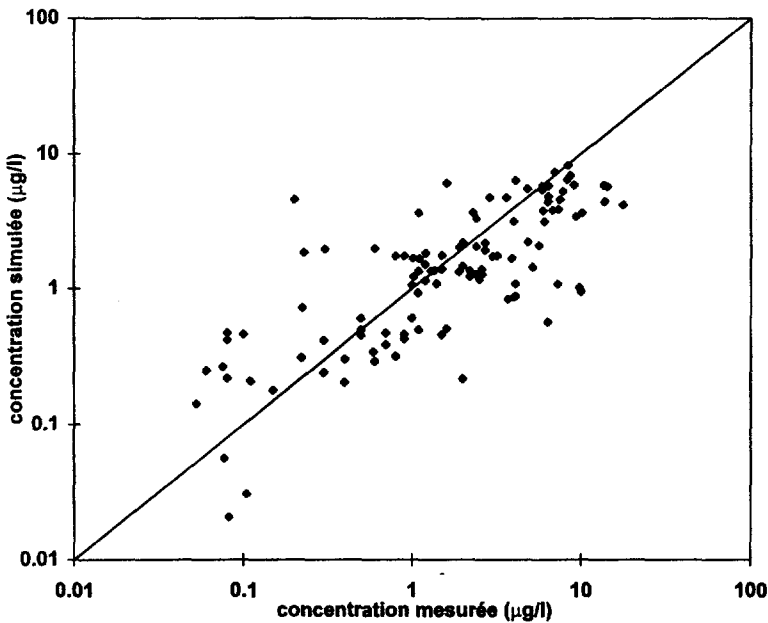


Figure 5 Comparaison entre les concentrations mesurées et simulées en atrazine et en dééthylatrazine à 0,5 et à 1,0 m (1986-1990).

Comparison between measured and simulated atrazine and deethylatrazine concentrations at 0.5 and 1.0 m (1986-1990).

Analyse de sensibilité

Il existe une grande incertitude dans les valeurs utilisées pour les différents paramètres nécessaires à la simulation du suivi des pesticides dans le sol (LAFRANCE et BANTON, 1995). Cette incertitude est liée à la fois à la variabilité spatiale des valeurs sur le terrain et à la connaissance des propriétés des composés phytotoxiques tels que les sous-produits de dégradation. Pour le paramètre

mesuré sur le terrain (constante de biodégradation), les valeurs obtenues en trois points ne fournissent vraisemblablement pas une représentation complète de la variabilité spatiale réelle sur le terrain. Pour tous les autres paramètres reliés aux pesticides, déduits de la littérature, aucune estimation de la variabilité spatiale n'est disponible. Il résulte de ces incertitudes que les valeurs sélectionnées pour les différents paramètres peuvent présenter un écart non négligeable avec celles susceptibles d'être retrouvées sur le terrain. Une analyse de sensibilité des résultats du modèle aux différents paramètres s'impose donc afin connaître les paramètres qui affectent de façon dominante la dynamique des pesticides dans la représentation adoptée dans PestiFlux. L'analyse de sensibilité repose sur le calcul du coefficient de sensibilité relatif, S_r , exprimant le rapport entre la variation relative d'un résultat du modèle, dF/F , et la variation relative d'un paramètre, dX/X (MCCUEN, 1973).

$$S_r = \frac{dF/F}{dX/X} \quad (17)$$

Le résultat du modèle retenu pour l'analyse de sensibilité sont les flux cumulés d'atrazine et de dééthylatrazine lessivés à 1,0 m de 1986 à 1990, c'est-à-dire lessivés hors de la zone simulée par PestiFlux et pouvant potentiellement atteindre l'eau souterraine. Les paramètres testés sont ceux dont la connaissance est imprécise, c'est-à-dire principalement les constantes de réaction. La conductivité hydraulique à saturation a aussi été testée car, même si mesuré sur le terrain, ce paramètre est très variable. Il est important de souligner que les paramètres ont été modifiés individuellement et que les effets croisés entre les paramètres n'ont pas été évalués. Un S_r positif indique que lorsque la valeur du paramètre augmente, le flux cumulé de pesticide augmente ; réciproquement, un S_r négatif indique lorsque la valeur du paramètre diminue, le flux cumulé de pesticide diminue. De plus, un S_r de un signifie que le résultat étudié varie proportionnellement à la variation du paramètre.

Les résultats de l'analyse de sensibilité (*tableau 3*) montrent que parmi les paramètres testés, les plus influents sont reliés aux processus d'adsorption (K_{oc} , K_{ads} et K_{des}) et surtout à la biodégradation des composés (K_{bio}). L'impact très

Tableau 3 Coefficients de sensibilité relatifs pour les flux cumulés de composés à 1,0 m (1986-1990).

Table 3 Relative sensitivity coefficients for cumulated pesticide fluxes at 1.0 m (1986-1990).

Paramètre	Sr (%)	
	Atrazine	Dééthylatrazine
Fraction de matière organique dissoute	0,38	0,38
Coefficient de partition carbone organique/eau	- 1,5	- 1,8
Pression de vapeur à 20 °C	- 0,23	- 0,12
Constante d'adsorption lente du composé parent	- 1,2	- 1,2
Constante de désorption lente du composé parent	1,1	1,1
Constante de biodégradation du composé parent	- 7,2	- 3,7
Constante d'hydrolyse du composé parent	- 0,20	- 0,21
Conductivité hydraulique à saturation	0,22	0,06

élevé de ce dernier paramètre dans le contexte présenté provient sans doute de l'importance de ce processus, en termes de flux de pesticides, dans la situation simulée. Le coefficient de sensibilité relatif de la conductivité hydraulique à saturation est parmi les plus faibles valeurs obtenues. L'ordre de grandeur des valeurs de S_r obtenues est très similaire à celui observé pour les processus de transformation du cycle de l'azote dans NitriFlux (LAROQUE et BANTON, 1996). Ces résultats confirment l'importance d'une quantification appropriée des différents paramètres de transformation des pesticides ainsi que la nécessité de recherches visant leur acquisition facile, précise et représentative dans un contexte de caractérisation de leur variabilité spatiale.

CONCLUSION

PestiFlux a été développé afin de prendre en compte la plupart des processus d'atténuation ou de transformation des pesticides dans les sols. Cette prise en compte la plus complète possible des processus influençant le devenir des pesticides dans un cadre stochastique (incluant la variabilité spatiale des paramètres) se distingue des autres approches de modélisation qui n'utilisent pour la plupart que quelques processus clés conditionnant ce devenir (*i.e.* adsorption rapide et/ou lente et constante globale apparente de dégradation). La prise en compte par PestiFlux d'autres processus d'atténuation ou de dissipation (*i.e.* complexation avec la matière organique dissoute, hydrolyse, volatilisation) a toutefois été réalisée aussi avec un souci de simplification des représentations mathématiques de ces processus, ce qui permet à la fois de conserver l'ensemble des processus influents et de simplifier l'utilisation du modèle. De plus, faisant partie du modèle AgriFlux, PestiFlux présente l'avantage d'être intégré dans un environnement fiable et testé déjà dans différentes situations.

La relativement bonne adéquation entre les concentrations en pesticides mesurées et simulées, même si elle ne démontre pas la validité des équations mathématiques utilisées pour représenter l'ensemble des processus, montre la pertinence de la représentation adoptée pour simuler les transformations des pesticides dans la zone non saturée et donc des risques de contamination des eaux souterraines en région agricole. Une simulation par PestiFlux des concentrations atteignant la nappe d'eau souterraine pourrait ainsi constituer une méthode d'évaluation de la vulnérabilité de cette ressource à la contamination. Les résultats soulignent aussi l'importance des paramètres conditionnant la dynamique des pesticides dans le sol et sur lesquels repose la fiabilité des résultats. En particulier, la constante de vitesse de biodégradation des pesticides influence de façon notable les résultats de la simulation (cette constante a été mesurée au cours d'une seule saison de croissance). Une meilleure connaissance de sa variabilité spatiale et temporelle serait cependant susceptible d'améliorer la fiabilité de la prédiction du devenir des pesticides dans les sols.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec pour sa contribution financière au développement du modèle ainsi que le Ministère de l'Agriculture, des Pêches et de l'Alimentation du Québec pour sa collaboration concernant le site expérimental. Les auteurs remercient aussi Blizzard Logiciels (Martin Montminy) ainsi que Marc-André Gosselin pour leur implication dans la programmation de PestiFlux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABBOT M.B., BATHURST J.C., CUNGE J.A., O'CONNEL P.E., RASMUSSEN J., 1986. An introduction to the European Hydrological System - Système Hydrologique Européen - "SHE". 2: Structure of a physically-based distributed modelling system. *J. Hydrol.* 87: 61-77.
- BANTON O., LAFRANCE P., MARTEL R., VILLENEUVE J.P., 1992. Planning of soil-pore sampling campaigns using pesticide transport modeling. *Ground Water Monit. Rev.* août 1992: 195-202.
- BANTON O., LAROCQUE M., CORMIER M., 1995. Modélisation du transport des nitrates dans la zone non saturée pour l'évaluation de la contamination des eaux souterraines. *Hydrogéologie*, 4 : 23-30.
- BANTON O., LAROCQUE M., LAFRANCE P., MONTMINY M., GOSSELIN M.A., 1997. Développement d'un outil d'évaluation des pertes environnementales de pesticides : Intégration d'un module PestiFlux au logiciel AgriFlux. Rapport scientifique INRS-Eau. Ste-Foy, Qué., Canada. 144 p.
- BROUWER W.W.M., BOESTEN J.J.T.I., SIEGERS W.G., 1990. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Res.*, 30: 123-128.
- CALVET R., 1995. Modelling pesticide leaching in soils; main aspects and main difficulties. *Eur. J. Agron.* 4 (4): 473-484.
- CARSEL R.F., SMITH C.N., MULKEY L.A., DEAN J.D., JOWISE P., 1984. User's manual for the pesticide root zone model (PRZM). U.S. EPA, EPA-600/3-84-109. Athens, GA, USA. 216 p.
- DUPUY A., BANTON O., RAZACK M., 1997a. Contamination nitrée des eaux souterraines d'un bassin versant agricole hétérogène : I. Évaluation des apports à la nappe (modèle AgriFlux). *Rev. Sci. Eau*, 10 (1) : 23-40.
- DUPUY A., RAZACK M., BANTON O., 1997b. Contamination nitrée des eaux souterraines d'un bassin versant hétérogène : II. Évaluation des concentrations dans la nappe. *Rev. Sci. Eau*, 10 (2) : 185-198.
- ERICKSON L.E., LEE K.H., 1989. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev. Environ. Contr.* 19: 1-14.
- FRERE M.H., ONSTAD C.A., HOLTAN H.N., 1975. ACTMO, an agricultural chemical transport model. ARS-H-3. Agricultural Research Service. USDA. Washington, DC, USA.
- HARRIS J.C., 1982. Rate of hydrolysis. *In: Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds.* Lyman, W.J., W.F. Reehl et D.H. Rosenblatt (Éds). McGraw-Hill Book Co. New York, NY, USA. pp. 7.1-7.48.
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1985. Enthalpies of vaporization of organic compounds. A critical review and data compilation. Chem. Data Series No. 32. Blackwell Sci. Publ., Royaume-Uni. 300 p.
- JARVIS N., 1994. The MACRO Model (Version 3.1) - Technical description and sample simulations. Monograph Reports and Dissertations, 9. Dép. Sciences du Sol, Univ. Sci. Agric. Uppsala, Suède.

- KHAN S.U., 1978. Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pestic. Sci.* 9: 39-43.
- KNISEL W.G., 1980. CREAMS: A field-scale model for chemicals, runoff and erosion from agricultural management systems. Report no. 26. USDA. Washington, DC, USA.
- KNOX R.C., SABATINI D.A., CANTER L.W., 1993. *Subsurface transport and fate processes*. Lewis Publishers. Boca Raton, FL, USA. 430 p.
- LAFRANCE P., BANTON O., 1995. Implication of spatial variability of organic carbon on predicting pesticide mobility in soil. *Geoderma*, 65: 331-338.
- LAFRANCE P., SALVANO E., VILLENEUVE J.P., 1992. Effet de l'herbicide atrazine sur la respiration et l'ammonification de l'azote organique dans un sol agricole au cours d'une incubation. *Can. J. Soil Sci.*, 72: 1-12.
- LAROCQUE M., BANTON O., 1995. Gestion de la contamination des eaux souterraines par les fertilisants agricoles : application du modèle AgriFlux. *Rev. Sci. Eau*, 8: 3-21.
- LAROCQUE M., BANTON O., 1996. Using field data and simulation modeling to determine nitrogen cycle parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 1840-1845.
- MCCUEN R.H., 1973. The role of sensitivity analysis in hydrologic modeling. *J. Hydrol.*, 18: 37-53.
- MONTGOMERY J.H., 1993. *Agrochemicals desk reference. Environmental data*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA. pp. 31-38.
- NASH R.G., 1988. Dissipation from soil. *In: Environmental chemistry of herbicides*. Vol. 1. Grover, R. (Éd.). CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA. pp. 131-169.
- PIGNATELLO J.J., XING B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1): 1-11.
- PRAT M., 1982. Simulation théorique du transport de produits réactifs dans les sols. Cas de l'azote dans les relations bassin versant-rivière. Thèse de Docteur Ingénieur. Inst. Nat. Poly. Toulouse, France.
- RAO P.S.C., DAVIDSON J.M., 1979. Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soils. *Water Res.*, 13: 375-380.
- RAO P.S.C., DAVIDSON J.M., JESSUP R.E., SELIM H.M., 1979. Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 22-28.
- SALVANO E., 1991. Utilisation d'indicateurs biologiques pour prédire la persistance d'herbicides en sol agricole. Mémoire de maîtrise INRS-Eau no. 273. Ste-Foy, Qué. Canada. 115 p.
- SCOW K.M., 1982. Rate of biodegradation. *In: Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds*. Lyman, W.J., W.F. Reehl et D.H. Rosenblatt (Éds). McGraw-Hill Book Co. New York, NY, USA. pp. 9.1-9.85.
- THOMAS R.G., 1982. Volatilization from soil. *In: Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds*. Lyman, W.J., W.F. Reehl et D.H. Rosenblatt (Éds). McGraw-Hill Book Co. New York, NY, USA. pp. 16.1-16.50.
- WAGENET R.J., HUTSON J.L., 1989. A finite difference model for simulating water, salt and pesticide movement in the plant root zone. *Continuum*. Vol. 2. Version 2.0. New York State Water Resources Institute, Cornell Univ., Ithaca, NY, USA.