



HAL
open science

Evolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés

Manon Pierdet

► **To cite this version:**

Manon Pierdet. Evolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés. Ecotoxicologie. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT: 2020BORD0316 . tel-03917478

HAL Id: tel-03917478

<https://theses.hal.science/tel-03917478v1>

Submitted on 2 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

université
de **BORDEAUX**



INRAE



RÉGION
**Nouvelle-
Aquitaine**

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE 304 Sciences et environnement

SPÉCIALITÉ : Géochimie et écotoxicologie

Par Manon PIERDET

**ÉVOLUTION SPATIALE ET TEMPORELLE DE LA
MOBILITÉ DES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET
INORGANIQUES DANS DES SOLS VITICOLES
CONTRASTÉS**

Sous la direction de : Laurence **DENAIX**, directrice de recherche INRAE, Bordeaux
Et la co-direction de : Hélène **BUDZINSKI**, directrice de recherche CNRS, Bordeaux

Soutenue le 18 décembre 2020

Membres du jury :

Mme BALDI Isabelle	Professeur des Universités – praticien hosp., CHU, Bordeaux	Présidente
Mme LAMY Isabelle	Directrice de Recherche, INRAE, Thiverval-Grignon	Rapporteuse
M. BARCELÓ Damià	Directeur de Recherche, ICRA, Girona	Rapporteur
M. OUDDANE Baghdad	Professeur des universités, Université de Lille, Lille	Rapporteur
M. MACARY Francis	Ingénieur de recherche, INRAE, Cestas	Examineur
Mme DENAIX Laurence	Directrice de Recherche, INRAE, Bordeaux	Directrice
Mme BUDZINSKI Hélène	Directrice de Recherche, CNRS, Bordeaux	Co-directrice

« L'obligation de subir nous donne le droit de savoir. », Rachel Carson, 1962

« E ua'î tō'u 'ā'au

E ua 'ite tō'u mata

Nāhea te rima o tō'u mau tupuna

I 'atu'atuhia te fenua 'ā'ia » Teiva LC – Te tamāhine a Ta'arua

A Quentin,

A Cédric.

Remerciements

Lors de mon dernier été de thèse, j'ai eu la chance de grimper en haut du chapeau de gendarme dans les Alpes de Hautes Provence. Cette randonnée m'a étrangement rappelé toutes les étapes de ma thèse. Un début inquiet en voyant si loin le point culminant de cette aventure, une petite période d'adaptation à un monde qui ne m'était pas familier, le passage des plaines tête baissée, encore pleine d'énergie menant à un sentier de plus en plus étroit, de plus en plus graveleux, puis enfin l'ascension finale. Les mains à même les rochers pour gravir le dernier mur, le plus dur, le plus long, où à plusieurs reprises je me suis demandée ce qui avait bien pu me passer par la tête pour me lancer un tel défi. Mais finalement, arrivée en haut, quelle fierté du chemin parcouru et des difficultés surmontées. Bien-sûr, comme toute aventure, la route est toujours plus facile lorsque l'on est accompagné. Je profite donc maintenant de ces quelques pages de liberté pour exprimer toute ma gratitude aux personnes qui ont participé de loin comme de près à ce voyage.

Tout d'abord, je remercie les rapporteurs de cette thèse Isabelle Lamy, Damia Barcelo et Baghdad Ouddane pour le temps passé à la correction de ce manuscrit et vos commentaires pertinents ; ainsi que Francis Macary, pour avoir accepté de d'examiner ce travail et de participer à cette soutenance. Je remercie également Isabelle Baldi pour avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également les membres de mon comité de suivi de thèse, Pierre Benoit, Sophie Cornu, Cédric Garnier, Corinne Leyval, Soizic Morin et Marc Voltz pour m'avoir guidé et aidé à identifier les points sensibles.

Un projet scientifique comme phytoCOTE demande beaucoup de moyen, je remercie les financeurs de ces travaux, le LabEx COTE ainsi que la région Nouvelle-Aquitaine. J'ai une pensée pour les membres du LabEx et notamment pour Adrien, Claire Go, Claire Gu et Rémy, merci pour tout.

Hélène, Laurence, mes mots ne pourront jamais exprimer toute la gratitude que j'ai pour vous. Merci de m'avoir donné ma chance, moi qui ne représentait pas vraiment le profil de la doctorante idéale. Une biologiste marine pour faire de la géochimie, quelle drôle d'idée... Vous m'avez transmis une partie de vos connaissances, votre passion et appris beaucoup de valeurs que je m'efforcerai de garder et de faire fructifier plus encore tout au long de ma carrière. Grâce à vous j'ai pu pleinement m'épanouir dans ce qui représente mes premiers vrais travaux en tant que scientifique mais j'ai aussi pu m'ouvrir sur d'autres aspects, comme le travail en communauté, la communication, le partage et surtout être toujours attentive à ceux qui nous entourent. Vous m'avez également enseigné que la science est un milieu rude. Je me suis quelques fois sentie désemparée face à un monde qui n'est clairement pas celui des bisounours, et qui se montre souvent intransigeant face à la jeunesse et l'inexpérience. Moi qui pensait que tous les acteurs de la recherche portaient les mêmes valeurs... Sans votre soutien, j'aurais probablement préféré délaissé ce monde de la recherche mais vous m'avez aidé à accepter et à savoir avancer malgré ça. Et c'est probablement la chose la plus importante pour le futur. Vous

représentent un vrai modèle de femmes fortes qui se sont battues pour arriver là où elles sont aujourd'hui sans déroger à leurs convictions. Même si certains ne voudront jamais le reconnaître parce que l'honnêteté et l'empathie sont finalement des dons que peu de gens possèdent, nous on le sait et c'est le principal. Merci !

Un grand merci à la coopérative de Tutiac ainsi qu'aux viticulteurs de Marcillac qui ont accepté de jouer le jeu et qui ont répondu présents et disponibles lorsque nous en avons besoin. Etre à votre contact m'a permis de mettre un réel engagement personnel dans ce travail et de comprendre rapidement les enjeux autour de cette thématique. Je remercie en particulier « papy glyphosate », pilote de tondeuse chevronné, pour être souvent venu me rendre visite lors de mes longues journées terrain. Nos conversations m'ont toujours donné envie d'aller plus loin dans mon travail. Merci à vous tous et longue vie aux coteaux de Blaye.

A l'ensemble de la communauté phytoCOTE et en particulier à Marie-Hélène et Francis, les porteurs du projet, un grand merci !

Merci à Frédéric Garabétian, directeur de l'Ecole Doctorale Sciences et Environnements et à Brigitte Bordes pour m'avoir permis de participer à la vie de cette école doctorale.

Un travail de thèse n'est pas possible sans l'aide d'une équipe bienveillante et toujours disponible. Sylvie B, Cécile vous êtes les petites mains en or de l'équipe BIOGET et aussi mes gri-gri chance face à mon karma (très) souvent déchainé. Merci pour votre bienveillance permanente et votre soutien aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan psychologique et ce, jusqu'au bout. Cette thèse aurait été bien plus compliquée sans vous. Thierry, tu es un exemple de gentillesse, de professionnalisme et d'efficacité pour tous. Merci d'avoir fait naître nos fameuses boîtes à drains à partir d'un pseudo dessin « Paint ». Stéphane, Tovo, Eric merci pour le soutien informatique et logistique et vos blagues que je mets toujours un peu de temps à comprendre d'ailleurs. Jean-Yves, Valérie, Christophe, Noémie, merci pour votre expertise et pour tous les échanges extrêmement constructifs que nous avons pu avoir. Ils ont contribué à développer mon esprit critique et à enrichir ma réflexion. Votre accueil et votre disponibilité à tous m'ont permis de me sentir dès le début un membre à part entière de votre équipe. Maylis, Sylvie L, Corinne, Françoise, Patricia, Valérie, merci pour votre aide sur toutes les tâches administratives. Sylvie M, Coralie, Laurent, Mark, Anne, Alain, Nicolas, nous n'étions pas dans la même équipe mais avons partagé les mêmes murs et beaucoup de discussions toujours très enrichissantes, merci également à vous pour votre aide et vos conseils toujours bienveillants.

Karyn, tu es essentielle au bon fonctionnement du LPTC. Les développements en GC-MS/MS paraissent tellement simples avec toi, merci pour ta pédagogie et ta rigueur. Patrick, merci de m'avoir presque tout appris sur la LC-MS/MS (et on est parti de loin...) et d'avoir pris du temps même sur tes week-ends pour m'aider à combattre ma poisse récurrente face aux machines. Laurent, merci de m'avoir initié à la joie du micro-ondes, du lave-vaisselle, de la centri, du broyeur, du lyoph (de beaucoup de chose enfaite !). Sylvie, merci de veiller sur nous, nos dos, nos yeux... tu m'as aussi appris à développer mon sens de l'argumentation. Maintenant, j'ai un argumentaire en béton armé pour avoir un marqueur x'P. Manu, le MacGyver de l'équipe, merci pour ta gentillesse et ta disponibilité en toute circonstance. J'ai appris plein de conseils brico grâce à ton ingéniosité hors pair. Je suis presque devenue une experte en connexion

électrique ;) Nathalie, je n'oublie pas que c'est avec toi et REPAR que j'ai commencé. Grâce à toi le retraitement et la quanti de listes XXL ? même pas peur ! Pierre, Marie-Hélène, Emmanuelle, Ludovic, merci pour votre expertise lors des séminaires. Merci également aux membres des autres clusters du LPTC avec qui j'ai apprécié les séminaires et festivités de l'équipe. Un grand merci aux Sandrine de l'administration EPOC et à tous les membres EPOC avec qui j'ai beaucoup appris, notamment lors des conseils de labo et journées d'échanges scientifiques.

A mes collègues contractuels, qu'ils soient ingénieurs, doctorants ou post-doctorants, et qui ont fait une partie ou la totalité de cette aventure avec moi. Emma, Valérie, Yoann, Clément, Arthur, Amel', Marie, Mohamed, Julian, Fred, Marko, Bo-fang, Pietro, Andreas, Tania, Ulysse, Fanja, Royston, merci pour tous les bons moments passés à l'INRA ou bien autour d'un verre. David, je me souviens de ce fameux 15 septembre 2016 où nous passions ensemble le concours. Merci d'avoir toujours été là pour m'aider à m'arrêter et respirer 2 minutes. Pour écouter les grues à la fenêtre, observer les oiseaux ou encore mettre un vent d'air frais dans notre bureau.

Je tiens également à remercier les anciens du LPTC, Justine, Jérémie, Laura F, Vincent, Caro S-L, Mathilde, Max, Laurine, Julie, Céline. L'impressionnant travail tant en quantité qu'en qualité que vous avez réalisé a été une grande source de motivation pour moi. Un grand merci à tous pour les moments de convivialité intra et extra labo que j'ai grandement apprécié. Vous m'avez beaucoup manqué après votre départ. J'ai une pensée toute particulière pour Thomas, Laura M et Lucas qui m'ont accueilli dans leur bureau au tout début de ma thèse et avec qui les soirées Mario Kart ont été une grande source de rigolades. Camille, Laura K, Chrystelle, merci pour votre gentillesse et votre sympathie. Ma petite Marie, merci pour ton sourire constant et ta bonne humeur. Merci aussi pour nos footing/papotages éreintants qui ont souvent finies trempées par la pluie Bordelaise !

Et puis à tous ceux qui sont encore au LPTC, Adriana, merci pour ton ouverture d'esprit et ta bonne humeur en toute circonstance. Merci aussi pour ton expertise avisée sur R ! Mon Nacho Wolowitz, mon compagnon de galère mais aussi de pas de danses effrénés, merci d'être toi, pour tous ces fou-rires et surtout parce que c'est toujours la faute de l'espagnol. Marine, Louise et Oussemah vous y êtes presque, on ne lâche rien ! Merci pour ce bout de chemin à marcher (courir parfois) ensemble, merci pour votre soutien et tous ces bons moments passés ensemble. Stephan, j'ai passé les derniers mois de thèse en ta compagnie, les mois qui ont été les plus durs pour moi et pendant lesquels je me suis souvent sentie désemparée. Ton soutien et ta bienveillance m'ont beaucoup aidé, merci ! A tous les thésards en cours qui ont encore un peu de route à faire, et en particulier Clara, Nico the fabulous beer brewer, Stephan et Thibault, keep going! Je vous envoie toutes mes bonnes ondes. Valentin, Aurélie, Pauline, Alexis, merci pour avoir rendu les longues journées de manips et de rédaction plus douces.

Et évidemment à mes acolytes de toujours ma Rroulietta, Caro GP et Godefroy de Montmirail milles mercis ! Qu'aurais-je fais sans vous... Merci d'avoir été là depuis le début et jusqu'à la fin. Votre soutien, votre expérience, votre bienveillance, vos conseils et aussi vos blagues pourries (Geoffroy, ne te sens surtout pas visé ;)) m'ont porté tout au long de cette aventure. A cette meilleure pizza de tous les temps à Rome, au cirque que tu m'as fait, Juliette, pour aller

manger à Jean Burger, et à nos nombreuses aventures Bordelaises, vous resterez les plus belles rencontres de ma thèse. « Vous êtes vraiment au-dessus du game ! »

Je tiens également à remercier tous les doctorants EPOC, ISPA et autres que j'ai eu la chance de connaître lors des JEST, JDED ou encore des conseils de labo/ED. J'ai une pensée particulière pour Betty, Bettie, Claire-Elise, Simon, Charlie et Royston, j'ai passé de super moments avec vous pour l'organisation de la JDED 2018.

J'ai eu l'immense chance de travailler avec des étudiants pleins de bonnes volontés et porteurs d'un vent frais remontant dans les heures sombres de la thèse. Chloé, tu as été la toute première étudiante que j'ai eu le plaisir d'encadrer, et quelle étudiante ! Merci pour toute l'énergie que tu as mis dans cette thèse, merci pour ta bonne humeur quotidienne malgré tes 1700 infinissables pesées et nos trous argileux d' 1m^3 sous 40°C . Kévin, Nicolas, merci pour votre gentillesse et votre travail (Kévin, au moment où j'écris, j'ai une image qui me revient, celle de toi en espadrilles dans les vignes boueuses de Marcillac x'D). Laurie, Pauline, Noémie, Anne-Claire merci pour votre sympathie, votre implication et votre travail toujours très consciencieux. Merci à tous, il appartient à chacun de vous un petit bout de cette thèse. Et puis aussi parce que toute expérience est bonne à prendre, merci à toi Enzo pour m'avoir appris où se situaient les limites de ma patience.

Olivier, Mayalen, merci à vous également de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche pour mon stage de M2 et de m'avoir permis de m'initier à la science avec un sujet passionnant. A tous mes professeurs de l'Université de Toulon, Mr et Mme Jamet, Mme Jean, Mr Misson, Mme Molmeret, Mme Lenoble, Mme Patel, Mr Mounier, Mr Garnier et tant d'autres, un immense MERCI ! Mes années master resteront les meilleures. Merci de nous avoir transmis bien plus que des connaissances. Merci de nous avoir transmis la petite flamme de la recherche qui lorsqu'elle vous brûle ne s'en va plus jamais. Je n'aurai pas choisi cette voie sans vous, sans vos conseils bienveillants et vos petits coups de pieds aux fesses (spéciale dédicace à toi Jean-Louis, Merci !)

J'ai un remerciement tout particulier à te faire à toi, Cédric. Il paraît que dans notre vie d'étudiant on rencontre tous un jour un professeur qui nous marque plus que les autres. Pour moi, il y en a eu deux. Jean-Louis et toi. Un des souvenirs que je chéris particulièrement est l'image de ton petit sourire en coin sur le zodiac du labo, lorsque tu naviguais tellement vite que nous tenions en lévitation avec les sondes et la niskin entre les jambes. Quels précieux moments... Et puis sans toi, je n'aurai probablement jamais eu cette thèse, ça n'a été qu'un coup de fils pour toi mais tellement plus pour moi. J'aurai tellement aimé que tu puisses lire ce manuscrit et être parmi nous le jour de la soutenance. Merci infiniment merci.

Parce qu'on ne peut s'épanouir complètement sans amitiés sincères. A mes amis en or Audrey, Cyril, Kéké, Ju, Max, Nasta, Seb, Presc, Manounette, Anaïs, nous avons été si loin pendant ces 4 années et en même temps vous étiez toujours si près. Merci pour tous ces moments de répit qui font du bien au cœur et à l'âme. Vous êtes la famille que j'ai choisie.

« L'amitié ne connaît ni feinte ni déguisement, tout y est sincère, tout part du cœur »

Il est important aussi de conserver des petits moments pour soi pendant la thèse, ainsi je tiens à remercier tous mes ami(e)s de 'Ori Tahiti. Tous ces vendredis soirs et dimanches de répétitions, ces samedis « costumes » qui m'ont permis de m'évader et de retourner le temps de quelques heures par semaine sur cette île que j'aime tant. Mauruuru roa ! Je remercie également mes ami(e)s jardinier(e)s, les empotés de Curvale, pour tous ces samedis matins, les mains dans la terre (comme si ma thèse ne me suffisait pas) à cultiver nos jolies courges et autres légumes de saisons. Ce petit air de campagne, toujours en bonne compagnie, est un vrai moment de détente.

Mes parents, beaux-parents, merci de votre soutien. Même si le chemin que nous avons parcouru ensemble n'a pas toujours été rose, je suis consciente d'être une privilégiée car vous m'avez donné toutes les armes nécessaires pour faire de ma vie ce dont j'avais envie. Et je compte bien ne pas gâcher cette chance. Ma sœur, tu es le plus beau cadeau qui m'ai été donné de recevoir. Merci de lire si bien en moi.

Et puis il est des raisons bien plus profondes, bien plus violentes, nées d'un excès de colère et de tristesse, qui ne vous lâcheront jamais. Mon frerot, nous avons tous compris à nos dépendis que la vie est fragile, que notre environnement est précieux et qu'il est grand temps d'agir. Le souvenir de ton courage, de ta persévérance et de ton optimisme dans les pires moments m'a transporté tout au long de ce travail. Je devais le faire, pour toi. Merci ! Merci également à tout le reste de ma famille/belle famille qui m'a toujours encouragé et soutenu même si ce que je faisais vous paraissait parfois très abstrait.

A toi Rémy, qui a été là du début à la fin. Qui ne m'a pas lâché même avec mon sale caractère. Tu as écouté tous les soirs avec patience tous les périples de chaque journée et tu as laissé le silence s'installer les soirs où je n'avais pas envie de parler. La thèse n'est pas un long fleuve tranquille pour le doctorant, elle ne l'est pas non plus pour la personne qui partage sa vie. Merci pour ton soutien et pour être toujours resté à mes côtés ♡

Evolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés

Résumé :

Les vignes ont de tout temps été présentes en Gironde mais c'est au 19^{ème} siècle que la viticulture voit son essor. L'apparition de la bouillie bordelaise à base de sulfate de cuivre en 1885 puis celle des premières substances organiques vers 1960 permet à la viticulture de combattre les maladies de la vigne impactant la production. Avec l'usage intensif et répété de produits phytosanitaires, les sols viticoles ont été et sont soumis à un fort apport anthropique de substances organiques et inorganiques. Le sol est le réceptacle initial des retombées, soit directes, soit indirectes, des produits phytosanitaires. Le sol étant une matrice vivante et complexe, les processus physico-chimiques et biologiques s'y produisant rendent le devenir de ces produits phytosanitaires encore mal connus en conditions in-situ et difficilement extrapolable au large panel de ces substances.

L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre la dynamique in-situ des pesticides retrouvés dans les sols viticoles soumis à des phénomènes variés pouvant entraîner leur transfert en mettant en avant trois questions :

- Comment expliquer la contamination en surface actuelle des sols ?
- Existe-t-il une migration des contaminants en profondeur et comment l'expliquer ?
- Existe-t'il une dynamique de dissipation des pesticides dans les sols viticoles importante et variable au cours du temps ?

Ces questions ont été explorés sur un bassin versant expérimental du Blayais avec une variabilité pédologique et chimique, des sols acides à neutres propices aux transferts.

Le chapitre 1 présente une caractérisation large de la contamination de surface des sols du site expérimental. Sur 205 molécules et 4 métaux recherchés, 63 molécules et le cuivre ont été retrouvés avec des concentrations variant de 0,01 ng/g à 1170 ng/g pour les organiques et allant de 6 à 197 mg/kg pour le cuivre. La mise en relation usage-présence a permis de relier la présence de chaque molécule à son utilisation passée ou présente et ainsi d'établir un indice de leur persistance dans les sols. La persistance accrue pour certaines molécules aujourd'hui interdites est également visible pour des molécules toujours utilisées.

Le chapitre 2 se focalise sur la mobilité verticale de ces contaminants via un carottage d'un mètre de sol. Pour le cuivre, l'usage ancien marque fortement les sols avec une incorporation progressive jusqu'à 60 cm de profondeur avec les années d'usage viticole et un stock total pouvant atteindre 1,8 tonnes de cuivre par hectare dans les parcelles les plus anciennes. Si peu de molécules organiques dépassent les 45 cm de profondeur, certaines, actuelles ou passées, telle que des métabolites de triazines ou le fluopicolide peuvent être retrouvées jusqu'à a minima 75 cm de profondeur dans certains sols échantillonnés.

Le chapitre 3 met en évidence ces phénomènes de transferts verticaux à plus faible échelle temporelle et in-situ avec le suivi sur une année des flux sortants de produits phytosanitaires via le drainage agricole fortement liés à la pluviométrie. En parallèle, une dynamique

temporelle des échanges sol-solution a également été montré sur une année de culture via le suivi à la fois de la solution de sol et du sol. Par comparaison prélèvement actif-passif, l'hypothèse d'une augmentation de la fraction de cuivre disponible à la fin de l'hiver lors de la reprise de la minéralisation par les communautés microbiennes des sols est émise. Cette dynamique est également visible pour un grand nombre de molécules organiques présentes en solution tout au long de l'année et ce, même pour des métabolites de molécules non autorisées depuis 15 ans.

Ces suivis in-situ ont permis d'identifier les pesticides les plus persistant mais également ceux présentant les plus forts risques de transferts soit vers les écosystèmes aquatiques, soit vers les organismes non cibles du sol, soit vers les deux, en prenant en compte la variabilité temporelle liés aux conditions environnementales réelles.

Mots clés :

Pesticides ; cuivre ; sols ; solution de sol ; eaux de drain ; DGT

Spatial and temporal evolution of organic and inorganic contaminants mobility in contrasted vineyard soils.

Abstract:

Vines have always been present in Gironde but it was in the 19th century that viticulture saw its development. The discovery of Bordeaux mixture based on copper sulphate in 1885 and then the first organic substances around 1960 enabled viticulture to fight against vine diseases affecting production.

With the intensive and repeated use of phytosanitary products, wine-growing soils have been and are subject to a strong anthropogenic input of organic and inorganic substances. The soil is the initial receptacle for the fallout, either direct or indirect, of phytosanitary products. As the soil is a living and complex matrix, the physicochemical and biological processes occurring there make the fate of these phytosanitary products still poorly understood in in-situ conditions and difficult to extrapolate to the large panel of these substances.

The objective of this work is to better understand the in-situ dynamic of pesticides found in wine-growing soils subject to various phenomena that can lead to their transfer by highlighting three questions:

- How to explain the current surface contamination of soils?
- Is there a deep migration of contaminants and how to explain it?
- Is there a significant dynamic of pesticide dissipation in wine-growing soils that varies over time?

These questions were explored on an experimental watershed of Blayais with pedological and chemical variability, from acidic to neutral soils conducive to transfers.

Chapter 1 presents a broad characterization of the surface contamination of the soils of the experimental site. Out of 205 molecules and 4 metals sought, 63 molecules and copper were found with concentrations varying from 0.01 ng/g to 1170 ng/g for organics and ranging from 6 to 197 mg/kg for copper. The use-presence relationship made it possible to link the presence of each molecule to its past or present use and thus to establish an index of their persistence in soils. The increased persistence for some now banned molecules is also visible for molecules still in use.

Chapter 2 focuses on the vertical mobility of these contaminants via a one-meter coring of soil. For copper, old use strongly marks the soils with a gradual incorporation up to 60 cm in depth with the years of wine use and a total stock of up to 1.8 tons of copper per hectare in the oldest plots. While few organic molecules exceed 45 cm in depth, some, current or past, such as triazines metabolites or fluopicolide can be found up to a minimum of 75 cm in depth in some sampled soils.

Chapter 3 highlights these phenomena of vertical transfers on a smaller temporal scale and in-situ with the monitoring over one year of the outgoing flows of phytosanitary products via agricultural drainage, strongly linked to rainfall. In parallel, a temporal dynamic of soil-solution exchanges was also shown over a year of cultivation via the monitoring of both the soil solution and the soil. By comparing active-passive sampling, the hypothesis of an increase in the available fraction of copper at the end of winter when the mineralization resumes by the microbial communities of the soils is put forward. This dynamic is also visible for a large number of organic molecules present in solution throughout the year, even for metabolites of molecules not authorized for 15 years.

These in-situ monitoring made it possible to identify the most persistent pesticides but also those presenting the highest risk of transfers either to aquatic ecosystems, or to non-target organisms in the soil, or to both, taking into account the temporal variability related to actual environmental condition.

Keywords :

Pesticide ; copper ; soil ; soil solution ; drain water ; DGT

**Unité mixte de recherche ISPA (Interactions Sol-Plante-Atmosphère) INRAE
Bordeaux, 71 Avenue Edouard Bourlaux, CS20032, 33883 Villenave-d'Ornon
Cedex**

Sommaire général

Introduction générale.....	27
Chapitre I : Etat de l'art.....	33
I. Les pesticides en zone viticole.....	37
II. Devenir des pesticides dans les sols	51
III. Biodisponibilité, bioaccumulation et toxicité des organismes terrestres	67
IV. Méthodologie de suivi des pesticides et limites actuelles.....	72
Chapitre II : Matériels et méthodes	77
I. Démarche scientifique et expérimentale :.....	81
II. Site d'étude	86
III. Choix des pesticides à étudier.....	87
IV. Stratégies d'échantillonnage	87
V. Méthodes d'extraction des pesticides	93
VI. Méthodes analytiques pour le dosage des pesticides	97
VII. Qualité des analyses de pesticides	100
Préambule.....	104
Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols.....	105
Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles	134
I. Part 1: Incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles	139
II. Part 2: Variation of incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles depending their nature.....	162
III. Devenir des pesticides organiques dans les profils de sol	179
Chapitre V : Suivi <i>in situ</i> du devenir des pesticides dans les sols viticoles	209
I. Partie 1 : Suivi in-situ de la composition en pesticides organiques de la surface des sols viticoles sur une année de culture : appréhension de la biodégradation	217
II. Partie 2 : Evolution de la composition de la solution de sol au cours d'une saison de culture.....	231
III. Partie 3 : Evolution de la composition des eaux de drains au cours d'une saison de culture	260
Chapitre VI : Discussion générale et perspectives	283
I. Comportement des molécules dans les sols : 4 scénarios identifiés	288
II. Couplage des données quantitatives in-situ aux seuils de toxicité.....	294

III. Limites de l'étude	299
IV. Comment la science environnementale peut-elle être un levier dans l'accompagnement vers l'agroécologie ?	301
V. Conclusion et perspectives.....	305
Références	307
Annexes	337

Liste des figures

Figure 1. Evolution du nombre de doses unités à usages agricoles appliqués en France au cours des années (source : UIPP).....	38
Figure 2. Evolution de la part de produits CMR des NODU à usages agricoles français au cours des années (source : IUPP).....	38
Figure 3. Carte représentative de la fréquence de traitement moyen par bassin viticole en 2016 (source : SSP- Agreste)	39
Figure 4. Indice de fréquence de traitement (IFT) moyen par type de traitement en 2010, 2013 et 2016 (source : Agreste)	40
Figure 5. Répartition sur 10 ans de la part des matières actives utilisées comme fongicide dans la vigne en Gironde (source DP-CIVB 2019)	41
Figure 6. Photographie d'une parcelle enherbée sur le site d'étude.....	41
Figure 7. Photographie d'une parcelle avec culture de fève en inter-rang sur le site d'étude	42
Figure 8. Photographies des différents champignons nuisibles de la vigne (source : BASF)..	48
Figure 9. Photographies des différents insectes nuisibles de la vigne.....	49
Figure 10. Schéma global des phénomènes pouvant être impliqués dans le devenir des pesticides	52
Figure 11. Evolution de la concentration dans l'eau d'isoproturon suite à l'application (issu de Novak et al., 1998).....	54
Figure 12. Voies possibles de dégradation des pesticides (adaptée depuis Kumar et al., 2018)	59
Figure 13. Les différentes formes de spéciation du cuivre dans le sol.....	61
Figure 14. Répartition du coefficient de partage sol-solution (Kd) des métaux en fonction du pH (issu de Sauvé et al., 2000)	62
Figure 15 : Schéma conceptuel de la biodisponibilité des contaminants pour les organismes du sol à trois composantes (adapté d'après Bravin, 2008)	68
Figure 16. Schéma du devenir des pesticides en zone viticole	81
Figure 17. Schéma représentatif des différents constituants du sol extrait par extractions sélectives	84
Figure 18. Photographies du dispositif de récupération des eaux de drains.....	85
Figure 19. Schéma conceptuel et photo du dispositif mis en place pour le suivi de la solution de sol	85
Figure 20. Photographies aériennes de la zone d'étude	86
Figure 21. Schéma représentatif du montage d'un échantillonneur de type DGT	89
Figure 22. Photographies de la mise en place des DGT.....	91
Figure 23. Photographies de la mise en place du dispositif de suivi des eaux de drains	92
Figure 24. Schéma général des phénomènes étudiés dans le cadre de cette thèse	104
Figure 25. Extraction procedure performance with (a) the supplemented samples quantification limits in ng/g and (b) the supplemented samples extraction efficiency in percentage.....	115
Figure 26. Frequency of detection of organic pesticides found in the 27 vineyard soils.....	116

Figure 27. Persistence index of sprayed molecules.....	124
Figure 28. Correlation matrix of pesticides between molecules persistence index and soil characteristics (correlations with p-value > 0.05 are not represented).....	126
Figure 29. Schéma représentatif des profils pédologiques des sols étudiés pour l'incorporation des pesticides en profondeur	138
Figure 30. Changes in the concentration of Cu in the different soil profiles	147
Figure 31. Partitioning of CuTamm as a proportion of Curegia (%)	150
Figure 32. Partitioning of CuCaCl ₂ as a proportion of Curegia (%)	151
Figure 33. Correlation between CuCaCl ₂ and Curegia.....	152
Figure 34. CuTamm stock (kg/ha) evolution depending parcels	160
Figure 35. Correlation between CuCaCl ₂ and pH	161
Figure 36. Comparison of the evolution of copper and iron oxide content of podzols profiles	171
Figure 37. Comparison of the evolution of copper and clay content of luvisols profiles	172
Figure 38. TammCu proportion comparing TotalCu (%)	175
Figure 39. Schéma représentatif de la préparation d'un podzosol à sa mise en culture.....	179
Figure 40. Scénario 1 : Aucune incorporation en profondeur - contamination de surface	185
Figure 41. Scénario 2 : Incorporation progressive en profondeur avec le temps.....	186
Figure 42. Scénario 3 : Incorporation en profondeur liée au labour	187
Figure 43. Scénario 4 : Effet adaptation sur la contamination de surface.....	188
Figure 44. Matrice de corrélation entre l'incorporation des pesticides et les propriétés physico-chimiques et entre l'incorporation des molécules entre elles.....	201
Figure 45. Scénario 1 : Rétention en surface uniquement.....	202
Figure 46. Scénario 2 : Incorporation progressive avec concentrations décroissantes	204
Figure 47. Scénario 3 : Incorporation plus importante en profondeur potentiellement liée au fonctionnement pédologique	206
Figure 48. Schéma représentatif des différentes voies de transferts gouvernant le devenir des pesticides dans les sols au cours de l'année	215
Figure 49. Suivi des concentrations présentes dans le sol au cours de l'année avant, pendant et après un épandage	220
Figure 50. Evolution temporelle de la concentration de boscalid, chlorantraniliprole et fluopicolide dans le sol au cours d'une année de culture	220
Figure 51. Evolution temporelle de la concentration de tébuconazole, cyprodinil, métalaxyl, thiaméthoxam, pyriméthanil et mandipropamide dans le sol au cours d'une année de culture	221
Figure 52. Evolution temporelle de la concentration d'isoxaben, napropamide, flusilazole, HSMZ, HTBA et métolachlore dans le sol au cours d'une année de culture.....	223
Figure 53. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant une diminution	227
Figure 54. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant des variations	228
Figure 55. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant une augmentation.....	229

Figure 56. Evolution of pH (a) and DOC (b) of soil solution and temperature (c) of soil through one year of culture	235
Figure 57. Evolution of soil solution copper concentration through one year of culture ($\mu\text{g/L}$)	236
Figure 58. Evolution of DGT copper concentration through one year of culture	237
Figure 59. Fréquences et concentrations retrouvées sur l'année dans la solution de sol des parcelles (a) D2 ; (b) D4 ; (c) D7 et (d) D13 (boxplot : concentration ; triangle : fréquence)	245
Figure 60. Evolution des concentrations de béalaxyl sur l'année au niveau des 4 parcelles	246
Figure 61. Evolution des concentrations de diméthomorphe au cours de l'année pour les 4 parcelles.....	247
Figure 62. Fréquences et concentrations retrouvées sur l'année dans la solution de sol des parcelles (a) D2 ; (b) D4 ; (c) D7 et (d) D13 (boxplot : concentrations ; triangle : fréquence)	249
Figure 63. Evolution de la concentration de napropamide au cours de l'année dans les parcelles D2, D4 et D7	251
Figure 64. Evolution de la concentration de chlorantraniliprole dans le solution de sol au cours de l'année pour les 4 parcelles suivies	252
Figure 65. Evolution de la concentration de thiaméthoxam en solution de sol au cours de l'année pour les 4 parcelles suivies	252
Figure 66. Evolution de la concentration de fluopicolide au cours du temps pour les 4 parcelles suivies.....	253
Figure 67. Fréquence de quantification et variation des concentrations des pesticides retrouvés dans les eaux de drains (a) D10-1 ; (b) D10-2 ; (c) E3 et (d) G8 (boxplot : concentrations ; triangle : fréquence).....	263
Figure 68. Evolution annuelle de la concentration de diméthomorphe (a) et (b), béalaxyl (c) et (d) et spiroxamine (e) et (f) au niveau des drains D10-1 et D10-2	265
Figure 69. Comparaison des concentrations de cuivre par prélèvement actif et passif au niveau des drains D10-1 (a), D10-2 (b), E3 (c), G8 (d) et B1 (e) sur une année de culture	266
Figure 70. Evolution annuelle des concentrations en tébuconazole au drain E3 (a), du chlorantraniliprole au drain D10-1 (b), du béalaxyl au drain E3 (c), du diméthomorphe au drain G8 (d) et du métalaxyl au drain D10-1 (e) et G8 (f)	268
Figure 71. Evolution annuelle de la concentration de diméthomorphe (a), boscalid (b), flusilazole (c) en E3 et chlorantraniliprole en G8	270
Figure 72. Evolution annuelle de la concentration de HTBA en D10-1 (a) et D10-2 (b) et d'HATZ en D10-1 (c) et D10-2 (d)	272
Figure 73. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane PES 0,1 (%).....	273
Figure 74. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane nylon 0,1 (%).....	273
Figure 75. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane nylon 30 (%).....	273
Figure 76. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS nylon 30 μm de boscalid, HTBA, métalaxyl et spiroxamine au niveau des 4 drains.....	274

Figure 77. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS PES 0,1 µm de HSMZ, HTBA et métalaxyl au niveau des 4 drains.....	275
Figure 78. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS nylon 0,1 µm de HTBA et métalaxyl au niveau des 4 drains.....	275
Figure 79. Schéma représentatif du scénario 1: Molécules ne présentant que peu de transferts vers la solution de sol et vers les eaux de surface	288
Figure 80. Schéma représentatif du scénario 2 : Molécules présentant de faibles transferts en profondeur et vers les eaux de surface mais fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année	290
Figure 81. Schéma représentatif du scénario 3 : Molécules peu persistantes transférées en profondeur et vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année	291
Figure 82. Schéma représentatif du scénario 4 : Molécules persistantes accumulées en profondeur, transférées vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année	292

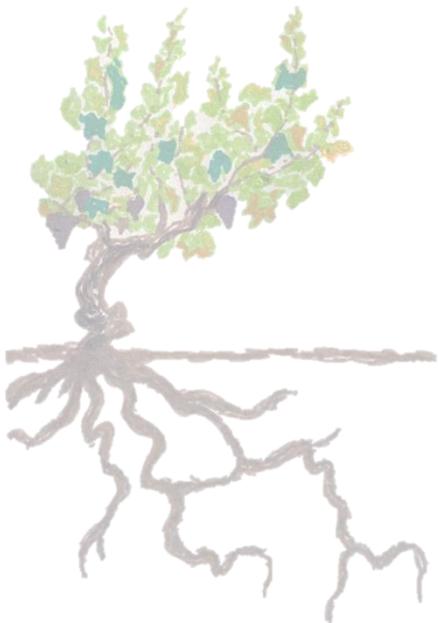
Liste des tableaux

Tableau 1. Classification des principaux groupes chimiques de pesticides	45
Tableau 2. Réactions de spéciation possible du cuivre en solution	62
Tableau 3. Extractions sélectives réalisées.....	95
Tableau 4. Nature des phases et polarité utilisées pour les analyses en LC-MS/MS.....	97
Tableau 5. Constitution of the three used mobiles phases for LC-MS/MS analyses	114
Tableau 6. Sprayed molecules in 2016 not found in soil in February 2017.....	117
Tableau 7. Molecules not sprayed in 2016 but found in 2017 (F: fungicide, H: herbicide, I: insecticide)	117
Tableau 8. Found metabolites in soils in 2017.....	119
Tableau 9. Categorization of molecules depending on their parcels detections (2016 sprayed parcels or 2016 non-sprayed parcels).....	122
Tableau 10. Physicochemical properties of sampled soils.....	132
Tableau 11. Pedological characteristics of profiles.....	143
Tableau 12. Stocks of Cu (Curegia and CuTamm) and carbon in the surface horizon and calculated inputs of Cu in the eight soils.....	148
Tableau 13. Copper fractioning data	158
Tableau 14. Pedological characteristics of profiles (F1: forest, F2: forest ploughed, P3: 3 years old parcel, P15: 15 years old parcel, P72: 72 years old parcel)	166
Tableau 15. Itinéraire technique simplifié du viticulteur pour la chronoséquence	180
Tableau 16. Résultats quantitatifs du dosage des pesticides dans les profils de la chronoséquence	183
Tableau 17. Itinéraires techniques simplifiés des viticulteurs A et B.	191
Tableau 18. Résultats quantitatifs des dosages des pesticides organiques dans les profils de podzosols et luvisols anciens (ng/g sol sec)	197
Tableau 19. Bilan des molécules épandues entre 2011 et 2018	217
Tableau 20. Dates d'épandage des molécules lors de la saison 2018	219
Tableau 21. Characteristics of the four parcels choose for the soil-solution screening	233
Tableau 22. Caractéristiques physico-chimiques des sols choisies pour le suivi de la solution de sol ainsi que leur concentration en HTBA, béalaxyl et spiroxamine dans le sol	241
Tableau 23. Bilan des scénarios de tendance temporelle de l'HBTA et du métalaxyl selon les 3 types de membranes POCIS et les 4 drains.....	276
Tableau 24. Bilan récapitulatif des concentrations minimales et maximales retrouvées dans le sol, la solution de sol et les drains et mise en relation avec les LC50 de <i>Eisenia fetida</i> , <i>Lumbricus terrestris</i> et <i>Daphnia magna</i> pour les molécules des scénarios.....	295
Tableau 25. Grille de lecture environnementale – aide au choix des molécules à utiliser sur le site d'étude	304

Listes des annexes

Annexe 1. Propriétés physico-chimiques des molécules prioritaires, épanchées sur le site d'étude depuis 2014	339
Annexe 2. Propriétés physico-chimiques des molécules secondaires, vendues dans la région ou couramment retrouvées dans l'environnement.....	345
Annexe 3. Performance analytique sur le système HPLC-MS/MS 6460 pour l'analyse des sols (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale.....	363
Annexe 4. Performances analytiques pour les analyses avec le système GC-MS/MS 7000B lors de l'ensemble des analyses (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ ki : Limite de quantification instrumentale).....	367
Annexe 5. Performance analytique sur le système LC-MS/MS 6490 pour l'analyse de la matrice eau (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale)	369
Annexe 6. Performances analytiques pour les analyses avec le système LC-MS/MS 6495B pour l'analyse de la matrice sol (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale).....	371
Annexe 7. Méthode analytique MULTIPEST pour les analyses avec le système GC-MS/MS	373
Annexe 8. Méthode analytique STROBILURINE pour les analyses avec le système GC-MS/MS	374
Annexe 9. Méthode analytique SUPPEST pour les analyses avec le système GC-MS/MS ..	374
Annexe 10. Méthode analytique FOLCAP pour les analyses avec le système GC-MS/MS .	375
Annexe 11. Méthode analytique FIPRO pour les analyses avec le système GC-MS/MS	375
Annexe 12. Méthode analytique EXOTIC pour les analyses avec le système GC-MS/MS ..	375
Annexe 13. Méthode analytique POS AA pour les analyses avec le système LC-MS/MS (POS AA pour phase acide acétique en mode d'ionisation positif)	376
Annexe 14. Méthode analytique POS AF pour les analyses avec le système LC-MS/MS (POS AF pour phase acide formique en mode d'ionisation positif).....	383
Annexe 15. Méthode analytique NEG AA pour les analyses avec le système LC-MS/MS (NEG AA pour phase acide acétique en mode d'ionisation négatif)	386
Annexe 16. Méthode analytique NEG eau pour les analyses avec le système LC-MS/MS (NEG eau pour phase eau MQ en mode d'ionisation négatif)	387
Annexe 17. Coefficients de corrélation de Pearson entre les caractéristiques des horizons des profils de sols et les concentrations de molécules retrouvées dans ces horizons ainsi qu'entre les concentrations de molécules entre elles	388
Annexe 18. Valeurs de p-value des corrélations de Pearson entre les caractéristiques des horizons des profils de sols et les concentrations de molécules retrouvées dans ces horizons ainsi qu'entre les concentrations de molécules entre elles.....	390

Introduction générale



1. Contexte et problématique sociétale

Les organismes nuisibles ont de tout temps été la principale préoccupation des agriculteurs. Certains récits d'Homère rapportent l'utilisation de soufre dès le VIII^{ème} siècle avant JC pour lutter contre ces organismes. En 1885, la mise au point de la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre) par A. Millardet démocratise l'utilisation de produits phytosanitaires. L'utilisation de substances organiques est plus récente avec une expansion de leur utilisation à la fin de la seconde guerre mondiale par la découverte du premier organochloré en 1939, le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). La propagation de bio-agresseurs et l'augmentation de la population mondiale ont conduit à une utilisation intensive de ces pesticides. En 1962, Rachel Carson dénonce pour la première fois les effets néfastes des pesticides sur l'environnement dans son ouvrage « Silent Spring » (Carson, 1962). Une prise de conscience sociétale du potentiel toxique de ces substances s'illustre par l'interdiction du DDT dès 1970 en Europe, de la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE), du Grenelle de l'environnement (2007) et du plan Ecophyto (2008).

La viticulture est une des cultures les plus consommatrices de pesticides en France, plus particulièrement de fongicides. En Gironde, elle fait face à des enjeux sociétaux et économiques importants. 120 809 hectares sont couverts par des exploitations agricoles ce qui fait de la Gironde le 1^{er} département viticole français avec plus de 80% de la valeur de la production agricole girondine. La viticulture représente seulement 3,7% de la surface agricole française mais consomme près de 20% en masse des pesticides épandus en France. Ces apports réguliers de pesticides peuvent entraîner à long terme une contamination des écosystèmes et impacter la faune et la flore. Il est donc nécessaire de se diriger vers une viticulture plus raisonnée.

2. Contexte et problématique scientifique

Lorsque les pesticides sont épandus, une partie n'atteint pas la cible. Le sol représente alors le réceptacle premier sur lequel ils peuvent se retrouver. Il est la plaque tournante qui va gouverner une grande partie du devenir des pesticides. Dans les sols, différents processus peuvent jouer un rôle dans la rétention et les transferts de ces pesticides vers d'autres compartiments tels que l'air, l'eau et le biote (Andreu et Picó, 2004; Baize, 2000).

Dans le cas des pesticides organiques, leur persistance, leur transfert, leur bioaccumulation et la phase du sol (solide, liquide ou gazeuse) dans laquelle ils vont préférentiellement se concentrer dépendent de leurs propriétés physico-chimiques mais aussi des propriétés biotiques et abiotiques du sol. Ainsi, selon leur solubilité et leur coefficient de partage carbone organique/eau (Koc), certains pesticides comme le diuron, la simazine et le carbofuran ont une plus grande affinité pour la phase soluble tandis que d'autres tels que le glyphosate, la trifluraline ou encore l'aminotriazole avec un Koc plus élevé présentent un risque moins important de contamination des nappes (Barriuso et al., 1996). Cependant, les caractéristiques des molécules ne permettent pas toujours d'expliquer leur comportement. Ainsi, une étude de Louchart et al. (2000) a montré que malgré la solubilité et le Koc du diuron, il existe une réelle dynamique entre la désorption et la rétention de cette dernière au cours du temps.

Introduction générale

Parallèlement à cela, des processus de dégradation et transformation des pesticides peuvent se produire en lien avec une activité microbienne importante au niveau de la couche superficielle du sol. La vitesse de dégradation d'un composé carboné au sein d'un sol est principalement reliée à la capacité métabolique de la population microbienne du sol à dégrader ces composés (Soulas, 1985). Des facteurs climatiques tels que la température et l'humidité peuvent influencer sur l'activité microbienne et donc sur la cinétique de dégradation des pesticides organiques (Barriuso et al., 1996). De plus, la présence d'un niveau initial de contamination dans les sols peut perturber l'activité microbienne et pourrait donc jouer sur la vitesse de dégradation.

Dans le cas du cuivre, l'utilisation intensive de la bouillie bordelaise depuis 1885 a conduit à une contamination importante des sols viticoles en cuivre. Cet élément n'est pas dégradé par les communautés microbiennes mais sa forme chimique peut évoluer au cours du temps. Ainsi, le cuivre peut se retrouver sous différentes formes dans le sol (Cu^{2+} ; $\text{Cu}(\text{OH})^+$ / $\text{Cu}(\text{OH})^2$; $\text{CuCO}_3/\text{CuHCO}_3^+/\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$; CuCl_2) et au niveau des 3 phases du sol.

Parmi les paramètres du sol responsables de la rétention des molécules organiques et du cuivre, **le taux de matière organique** a un rôle prépondérant. Des complexes entre les contaminants organiques et inorganiques avec la matière organique peuvent être formés par des phénomènes d'adsorption (De Munari et al., 2013; Narayanan et al., 2014). Ces complexes peuvent également être retrouvés dans la solution de sol, via la matière organique dissoute. Ayant une grande affinité avec la matière organique, les oxydes de fer et de manganèse et avec les argiles, le cuivre est principalement localisé en surface (Denaix et al., 1999; Fernández-Calviño et al., 2009). La formation de complexes cuivre-acides humiques et fulviques est l'un des mécanismes de rétention le plus fort. La matière organique particulaire permet donc d'augmenter la rétention du cuivre dans les sols et fait de cet élément, un contaminant très stable dans les sols.

En complément, Liu et al. (2018) ont démontré qu'en plus de la matière organique, **les oxydes de fer et d'aluminium** peuvent également favoriser la rétention des métaux d'origine anthropique (Cu, Pb, Zn, Cd) dans les particules fines du sol. Il en est de même pour certains pesticides organiques tel que le pentachlorophénol dont la diminution de sorption peut atteindre 85 % en absence d'oxydes de fer (Diagboya et al., 2016).

Le pourcentage d'argile du sol et sa nature sont également des paramètres importants dans la rétention des pesticides. Une affinité non négligeable du cuivre pour les argiles permet aussi de retenir ce métal dans les sols avec un taux de sorption dépendant du type d'argile. La quantité d'ions cuivre adsorbée sur les smectites peut atteindre 80% (Helios Rybicka et al., 1995). Ce phénomène est également observé pour certaines molécules telles que la simazine dont les liaisons hydrogène avec les argiles semblent être le mécanisme d'adsorption préférentiel (Dos Reis et al., 2017; Flores et al., 2009; Sakaliene et al., 2007).

Il est à noter que la présence de cuivre dans le sol peut également influencer le comportement de certains pesticides organiques comme le thiram dont la rétention augmente avec le taux de cuivre (Filipe et al., 2013).

L'enrichissement en surface des sols en phytosanitaires est maintenant bien documenté mais très peu d'études ont fait un état des lieux de la multi-contamination en zone viticole en

Introduction générale

adéquation avec les pratiques des viticulteurs et en corrélant les résultats de contamination obtenu avec l'historique d'épandage des parcelles. Il est ainsi difficile actuellement d'avoir une connaissance précise du devenir des pesticides dans les sols en conditions environnementales typiques d'un sol agricole soumis à des variations d'humidité, de température et d'entretien.

De par, la dégradabilité des composés organiques et le pouvoir de rétention de la matière organique, on pourrait penser que les transferts verticaux sont en théorie réduits. Néanmoins, le rôle des migrations colloïdales peut ne pas être négligeable dans certains sols (luvisols, podzosols). Une récente étude de Chabauty et al. (2016) montre que la matière organique dissoute percole à travers la colonne de sol entraînant avec elle des composés hydrophobes tels que l'époxiconazole mais aussi des composés moins hydrophobes. Les migrations d'argiles peuvent elles aussi engendrer un transfert en profondeur des contaminants. Les différents types de colloïdes (matières organiques, phyllosilicates, oxyhydroxydes) n'ayant pas le même potentiel de transfert des contaminants, il serait possible d'avoir des comportements de transfert variables selon la pédologie des sols. Plusieurs études ont démontré un transfert du cuivre en profondeur. Ces migrations en profondeur peuvent être expliquées de plusieurs manières. Komárek et al. (2010) ont répertorié un certain nombre d'études montrant une perte de la concentration en cuivre dans les sols pouvant atteindre 40% par rapport à la concentration épandue. Wu et al. (2013) ont montré qu'un enrichissement de la couche 15-40 cm pouvait également être lié au travail agricole. Brun et al. (1998) ont également démontré l'effet du labour sur la répartition du cuivre. Cependant, la pluie est considérée comme l'un des facteurs clé du lessivage en profondeur du cuivre ainsi que des pesticides organiques (Meite et al., 2018).

Baize (1997) a démontré que le transfert du cuivre pouvait aussi être expliqué par le **pH** du sol, notamment dans des sols acides comme dans certains podzosols via une solubilisation de la matière organique plus importante à pH acide entraînant le cuivre en solution. Ce même phénomène peut être observé pour les contaminants organiques. Plusieurs études montrent une augmentation de la mobilité de nombreux contaminants organiques due à la solubilisation de la matière organique (Chabauty et al., 2016; Gondar et al., 2012; Thevenot et Dousset, 2015).

Dans le cas des sols sableux, un enrichissement significatif des couches plus profondes (jusqu'à l'horizon 60-80 cm) résultant du faible pouvoir de fixation de ce type de sol pour les métaux peut être observé. En revanche, les carbonates de ces sols peuvent jouer un rôle fixateur du cuivre (Duplay et al., 2014). Il en est de même pour les contaminants organiques. Thevenot et Dousset (2015) ont montré une augmentation du lessivage, c'est-à-dire du transport des pesticides en profondeur via des particules solides, dans des sols sableux.

Dans certains sols (luvisols, podzosols), le fonctionnement pédogéochimique est contrôlé par les migrations de matières organiques, de fer ou d'aluminium, d'oxyhydroxydes ou de phyllosilicates. Les différents constituants (matières organiques, phyllosilicates, oxyhydroxydes) n'ayant pas le même potentiel de transfert des contaminants, il serait possible d'avoir des comportements de transfert variables selon la pédologie des sols. Quelques études en laboratoire montrent une corrélation entre la migration du cuivre via lessivage et la migration des colloïdes et de la matière organique dissoute (Paradelo et al., 2013).

Introduction générale

La formation de complexes cuivre-pesticides organiques tel que Cu-glyphosate peut également augmenter le risque de contamination en pesticides organiques des eaux souterraines dépendamment du type de sol par percolation à travers la colonne de sol (Dousset et al., 2007; Jacobson et al., 2005).

De plus la présence de drain favorise également la migration verticale rapide des contaminants via l'eau du sol vers les milieux aquatiques (Gouy et al., 2007). Quelques études mettent en avant le fait que les apports en phytosanitaires des milieux aquatiques pourraient varier selon le type de sol drainé mais aussi selon les conditions climatiques (Colin et al., 2000; Schreck, 2008). Une récente étude a montré que le taux de cuivre retrouvé dans une rivière drainant un bassin versant viticole était dû à 90% aux eaux de drainage (Rabiet et al., 2015). Cependant, cette question reste très peu documentée et peu quantifiée dans le temps en contexte viticole.

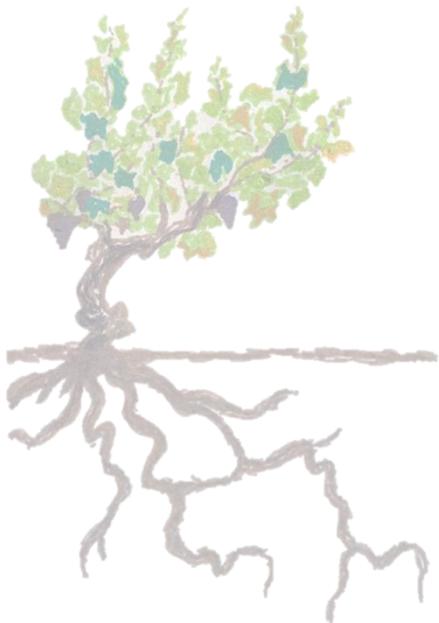
Il existe un réel risque que cette contamination impacte les différents organismes non-cibles du sol. Pour cela, les contaminants organiques et le cuivre doivent être disponibles. Cela implique en partie leur passage en solution. Ainsi, la disponibilité de ces contaminants est en partie contrôlée par les mécanismes d'échange sol-solution. Ceux-ci sont généralement étudiés en laboratoire, en conditions contrôlées. Il serait intéressant de documenter la question sur le terrain dans des situations environnementales réalistes. Dans le cas des pesticides organiques, la phase dans laquelle ils vont préférentiellement se concentrer dépend principalement de leurs propriétés physico-chimiques propres. Ainsi, selon leur solubilité et leur coefficient de partage carbone organique/eau (Koc), les pesticides vont se répartir plus ou moins facilement entre la phase solide et la phase liquide (Barriuso et al., 1996).

Plusieurs travaux ont étudié en laboratoire leur solubilité et les facteurs influençant cette solubilité. Parmi ceux les plus étudiés, la température montre un effet sur la solubilité de certaines molécules qui augmente lorsque la température augmente pouvant alors entraîner une lixiviation, c'est-à-dire une migration verticale via la phase liquide du sol, plus importante (Castillo et Torstensson, 2007; Flores et al., 2009). Il a également déjà été montré en laboratoire que la température peut influencer la solubilité de certains métaux tels que le cadmium (Cornu et al., 2008) au cours du temps. En revanche, aucune étude n'a fait un réel suivi *in situ* sur l'année pour voir ces variations.

Concernant l'effet du carbone organique dissous (COD) sur le passage en solution de certaines molécules, la littérature n'est pas homogène sur la question. Certains travaux montrent que le COD n'a que très peu d'effet sur les phénomènes de solubilisation des pesticides qui sont contrôlés principalement par leur affinité pour la phase solide du sol (Bailey et White, 1964; Spark et Swift, 2002).

Concernant le cuivre, certaines études montrent que les pratiques agricoles vont influencer la composition de la solution de sol. En effet, la plupart des articles expliquent les variations de composition de la solution de sol par la matière organique dissoute (Romkens, Hoenderboom et Dolfing, 1999). Ainsi, les amendements organiques augmentant la matière organique dissoute, ceci favorise la mobilité du cuivre dans la solution de sol (Cambier et al., 2014).

Chapitre I : Etat de l'art



Sommaire

I. Les pesticides en zone viticole.....	37
1. La problématique des pesticides en France.....	37
a. Historique et usages de pesticides en France	37
b. La viticulture, 1ère consommatrice de pesticide en France	39
2. Les pratiques en viticulture	41
a. Pratiques agronomiques	41
b. L'usage des produits phytosanitaires	43
3. Les pesticides : propriétés et réglementation	45
a. Familles et groupes chimiques	45
b. Mode d'action des pesticides	47
Modes d'action des fongicides.....	47
Modes d'actions des herbicides.....	48
Modes d'actions des insecticides.....	49
c. Réglementation	50
II. Devenir des pesticides dans les sols	51
1. Généralités.....	51
2. Transferts vers les eaux de surface.....	53
a. Cas des molécules organiques.....	53
b. Cas du cuivre.....	55
3. Rétention dans les sols	55
a. De la rétention provisoire aux résidus liés	55
b. Dégradation des pesticides.....	58
c. Dynamique des échanges sol-solution de sol.....	61
Spéciation du cuivre.....	61
Cas des pesticides organiques.....	63
Impact des paramètres physico-chimiques environnementaux et des pratiques	64
4. Transferts vers la profondeur du sol (lessivage, lixiviation).....	65
a. Cas des molécules organiques.....	65
b. Cas du cuivre.....	66
III. Biodisponibilité, bioaccumulation et toxicité des organismes terrestres	67
1. Concept de disponibilité, biodisponibilité et bioaccumulation	67

Chapitre I : Etat de l'art

2. Cas des molécules organiques.....	69
3. Cas du cuivre.....	70
IV.Méthodologie de suivi des pesticides et limites actuelles.....	72
1. Dosages des pesticides organiques dans les sols : évolution des techniques.....	72
2. Méthodologie du suivi des échanges sol-solution.....	74
a. Echantillonnage actif.....	74
b. Echantillonnage passif de type DGT pour le cuivre	74

I. Les pesticides en zone viticole

1. La problématique des pesticides en France

a. Historique et usages de pesticides en France

Avec l'expansion de l'agriculture française au 20^{ème} siècle, l'usage des pesticides s'est intensifié. Tout d'abord, la découverte de l'effet fongicide de la bouillie Bordelaise en 1885 par A. Millardet a permis de préserver les récoltes face aux attaques de champignon, et notamment le mildiou en viticulture. Le développement de l'industrie chimique, lors de la seconde guerre mondiale, a mené à l'apparition des premières substances phytopharmaceutiques tel que le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT). Son épandage massif a causé de nombreux dégâts à la fois sur la santé humaine mais également sur l'environnement. C'est ce qui a poussé la scientifique Rachel Carson à se questionner sur la dangerosité des pesticides dans son ouvrage « Silent Spring » (Carson, 1962). A partir des premières observations de toxicité causées par l'usage de pesticide, plusieurs plans d'actions ont été mis en place au sein de nombreux pays dont la France. Ainsi, suite au Grenelle de l'Environnement visant à une réduction de moitié de l'utilisation de pesticides en 10 ans ainsi qu'une réduction notable du nombre de produits commercialisés, le ministère de l'agriculture française a mis en place le plan Ecophyto en 2008. Ce plan vise à réduire l'utilisation des produits phytopharmaceutiques dans un but de préservation et de limitation des impacts sur l'environnement et la santé humaine. Ces plans d'actions sont une évolution des pratiques et des systèmes de culture, un renforcement des connaissances et des innovations scientifiques, une suppression de l'utilisation des produits phytopharmaceutiques dans les collectivités et les infrastructures publiques, ainsi qu'une meilleure sensibilisation des citoyens. A compter du 1^{er} janvier 2020, un nouveau texte a mis en place une distance réglementaire à respecter entre les zones d'épandages et les habitations dans le but de protéger les citoyens. Ces ZNT (zone non traitée) concernent tous les types d'agriculture et la distance varie entre 10 à 20 mètres pour les produits classés CMR1 (Cancérogène Mutagène Reprotoxique de classe 1).

Malgré le Grenelle de l'environnement et les deux plans Ecophyto, les ventes de produits phytosanitaires en France ont continué d'augmenter. En témoigne la Figure 1 qui représente le nombre de doses unités (NODU) pour les usages agricoles de 2009 à 2018. Cet indicateur permet de prendre en compte à la fois la surface traitée et les doses maximales autorisées appliquées. Il évalue pour un hectare cultivé, le nombre de traitements appliqués à la dose maximale homologuée. Malgré des baisses notables entre 2014-2015 et 2016-2017, une forte augmentation du NODU de l'ordre de 24% a été constaté entre 2017 et 2018 atteignant ainsi 126 millions d'hectares soit 6,5 traitements à pleine dose par hectare ramené à la surface agricole utile. Malgré cela, sur une plus longue échelle de temps, il a été observé une diminution de près de 40% des usages entre 1999 et 2018 passant de 120000 tonnes de matières actives utilisées à 68000 tonnes selon l'UIPP.

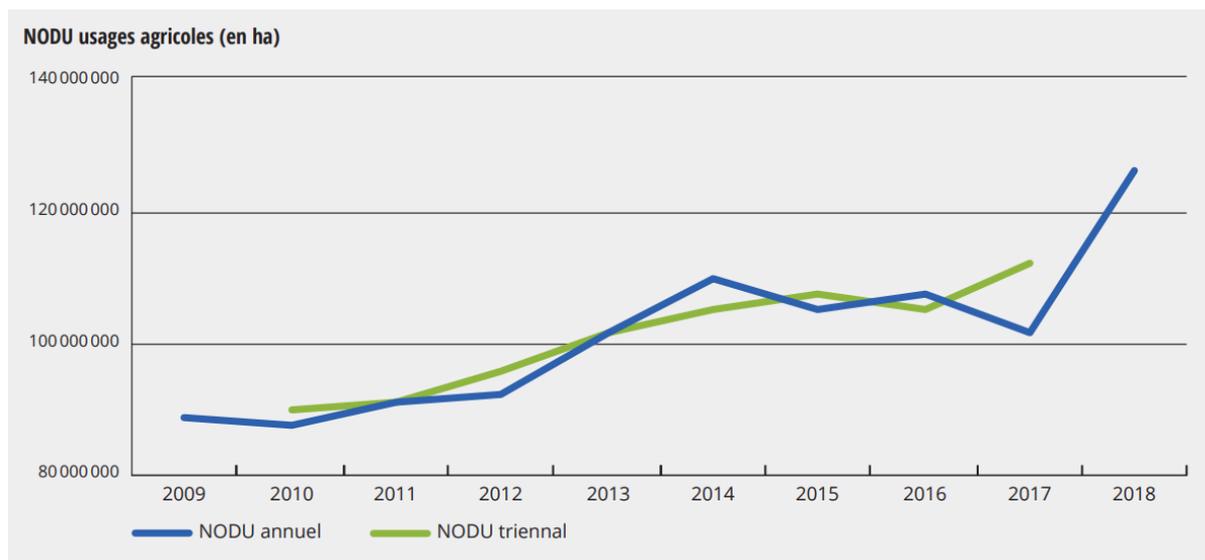


Figure 1. Evolution du nombre de doses unités à usages agricoles appliqués en France au cours des années (source : IUPP)

Toutefois, il faut noter une légère diminution de l'usage des produits classés CMR (cancérigène, mutagène et reprotoxique) depuis 2009 en lien avec l'interdiction de nombreuses substances actives ces 10 dernières années comme l'indique la Figure 2. Autre point important à prendre en compte est l'augmentation en volume de la vente de produits de biocontrôle passant de 13% en 2010 à 24% en 2017 selon l'IUPP.

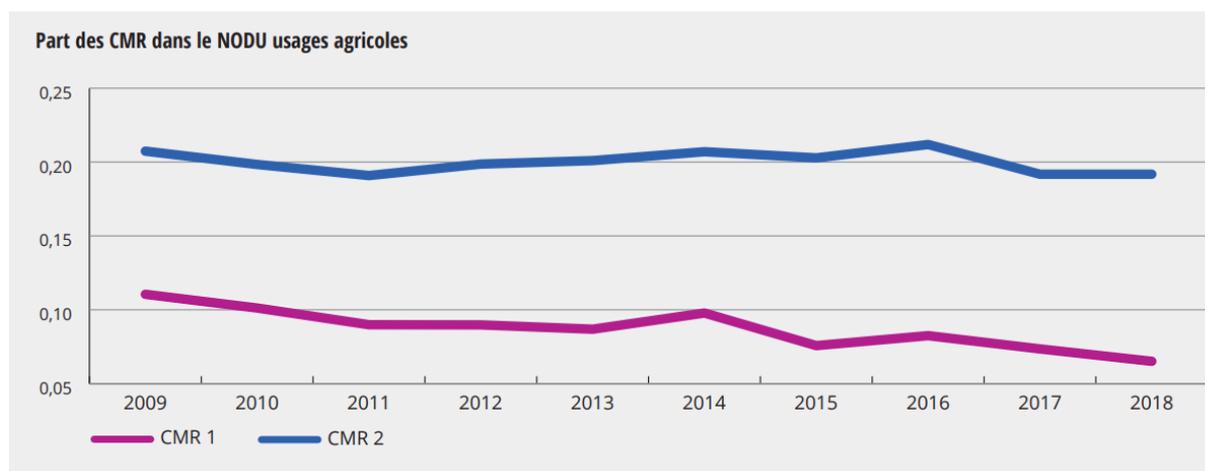


Figure 2. Evolution de la part de produits CMR des NODU à usages agricoles français au cours des années (source : IUPP)

Le plan Écophyto II+ a été lancé par le gouvernement en avril 2019 dans le but d'atteindre les objectifs énoncés lors de la mise en place du premier plan Écophyto en 2008 à savoir une diminution de 50% de l'usage des produits phytosanitaires avant 2025.

Concernant la protection des milieux aquatiques, la directive cadre sur l'Eau (2000/60/CE) a vu le jour en 2000 et vise à atteindre un bon état écologique des masses d'eau de surface et souterraine pour 2027 pour l'ensemble de l'Europe. Des normes de qualité environnementales

(NQE) ont donc été mises en place pour une liste définie révisée de 114 molécules. Ces NQE sont les concentrations maximales à ne pas dépasser dans le biote, le sédiment et l'eau afin de ne pas engendrer un potentiel effet toxique sur l'environnement.

En revanche pour les sols, il n'existe à l'heure d'aujourd'hui, aucune réglementation limitant les concentrations maximales à retrouver. Il existe quelques données de NOEC (no effect concentration) sur certaines espèces terrestres mais ces espèces modèles ne sont pas toujours représentatives des communautés de sols agricoles. Ainsi pour représenter le modèle annélides, un ver de fumier est couramment utilisé, *Eisenia foetida*, mais cette espèce vit dans des conditions d'humidité et d'acidité très différentes de celles rencontrées dans les sols agricoles. Ces données de toxicité sont donc à utiliser avec beaucoup de précaution. La raison principale de ce manque de données est une plus grande difficulté de mettre en culture les espèces rencontrées dans les sols agricoles tels que *Lumbricus terrestris* (Pelosi et al., 2013).

b. La viticulture, 1^{ère} consommatrice de pesticide en France

En France, les enjeux socio-économiques de la filière viticole sont conséquents. Avec près de 750 000 hectares, elle rassemble plus de 558 000 acteurs et représentait environ 9,4 milliards d'euros à l'exportation en 2018. Elle est donc le premier secteur agricole français en valeur avec 15% de la production agricole en valeur.¹ Malgré le fait que la surface agricole utilisée dans le cadre de la viticulture représente 3,7% de la surface agricole française, la viticulture consomme près de 20% en masse des pesticides épandus en France. Ce qui en fait également la première filière agricole consommatrice de pesticide en France.

La Nouvelle-Aquitaine fait partie des zones effectuant le plus de traitement à l'année avec la région Champagne et Bourgogne comme le montre la Figure 3.

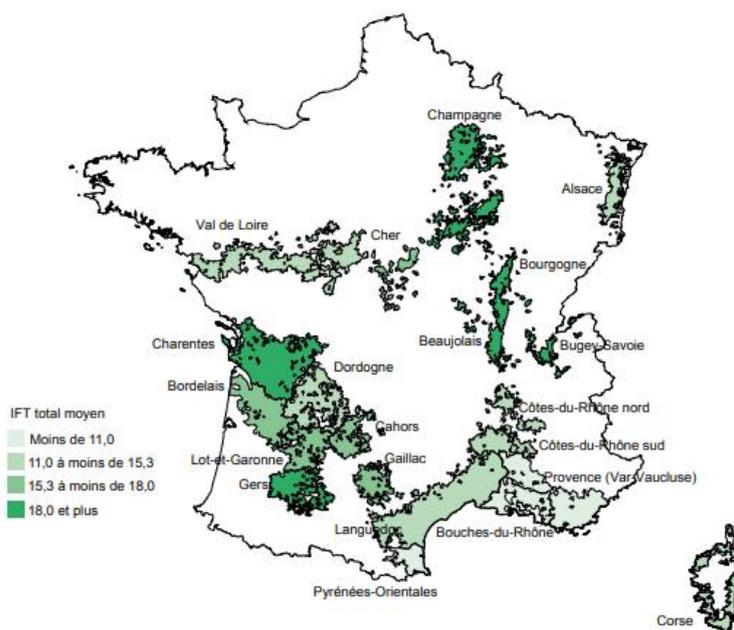


Figure 3. Carte représentative de la fréquence de traitement moyen par bassin viticole en 2016 (source : SSP- Agreste)

¹ Vin et société, données 2017

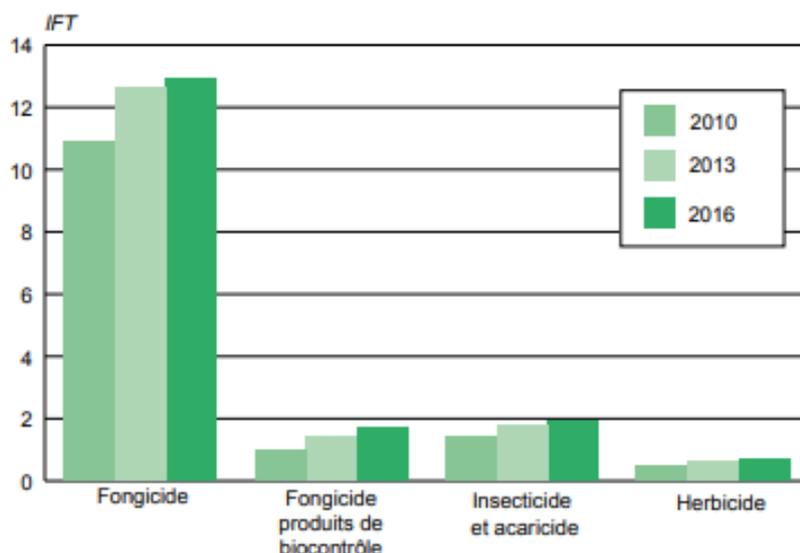


Figure 4. Indice de fréquence de traitement (IFT) moyen par type de traitement en 2010, 2013 et 2016 (source : Agreste)

En cohérence avec les données de ventes de produits phytosanitaires depuis 2009, on constate également une augmentation du nombre de traitements réalisés chaque année (IFT) au niveau de la viticulture entre 2010 et 2016 et cela peu importe la classe de produits utilisés (Figure 4). Toutefois, il faut être prudent face à l'interprétation de ces chiffres. Les conditions météorologiques varient énormément d'année en année notamment dans le contexte actuel de changement climatique. De plus, la modification des pratiques ainsi que celle des réglementations au niveau de la mise sur le marché des produits font qu'il est difficile de distinguer l'efficacité des mesures prises dans le cadre du plan Écophyto.

Au niveau de la Gironde, la viticulture représente près de $\frac{3}{4}$ de la valeur de la production agricole départementale. Le département possède à lui seul également 1.4 de la superficie des vins AOC français. Ce qui fait le premier secteur employeur en Gironde avec plus de 55 000 emplois directs et indirects.

L'évolution des proportions de classes de produits fongicides vendus depuis 2008 pour la viticulture en gironde est présenté dans la Figure 5. Il montre également une diminution de près de 30% de la vente des produits classés CMR arrivant ainsi à moins de 10% du tonnage des produits phytosanitaires vendus en 2017. On constate également depuis 2015 une augmentation du développement du biocontrôle et une utilisation plus importante de soufre arrivant aux alentours des 50% du tonnage des produits utilisés en 2017. Le cuivre est l'un des seuls produits pour lesquels il n'y a pas d'évolution au cours des dernières années correspondant à environ 7% du tonnage de produits utilisés.

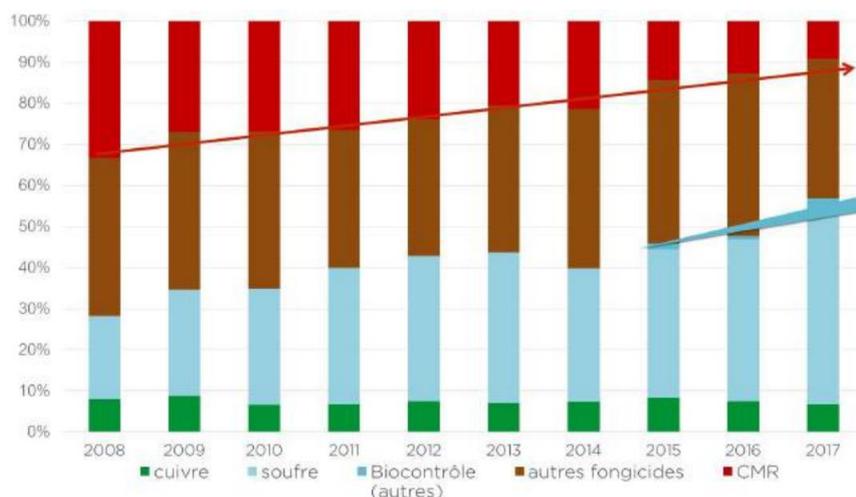


Figure 5. Répartition sur 10 ans de la part des matières actives utilisées comme fongicide dans la vigne en Gironde (source DP-CIVB 2019)

2. Les pratiques en viticulture

a. Pratiques agronomiques

Le sol est un élément très important dans la culture de la vigne puisqu'il représente le socle sur lequel se développe la vigne et confère une typicité au vin (notion de terroir). Les sols jouent sur la quantité et la qualité du raisin produit et donc du vin. Leur entretien est aussi primordial. Actuellement, la viticulture connaît une évolution allant vers des pratiques se voulant raisonnées et se rapprochant de l'agroécologie.

Une de ces pratiques est l'**enherbement**. L'enherbement, comme présenté dans la Figure 6, consiste à maintenir et entretenir un couvert végétal naturel ou semé. Selon les viticulteurs, l'enherbement est pratiqué sur l'ensemble de la parcelle ou bien un inter-rang sur deux. Une alternance de l'inter-rang enherbé est aussi observée chez certains viticulteurs selon les années. L'enherbement se fait également sur le contour des parcelles et dans les fossés. Il permet de développer et d'entretenir la biodiversité mais également de préserver les sols de l'érosion. De ce fait, l'utilisation d'herbicides est également réduite.



Figure 6. Photographie d'une parcelle enherbée sur le site d'étude

Gevao et al. (2000) ont répertorié différentes pratiques pouvant impacter les transferts des pesticides organiques, parmi lesquelles on retrouve l'enherbement. Les effets d'une couverture enherbée (zone tampon ou inter-rang enherbé) sur le lessivage des pesticides, qu'ils soient organiques ou inorganiques, ont été documenté lors de plusieurs études (Doussset et al., 2010 ; Duplay et al., 2014 ; Liger et al., 2016). De façon globale, la conclusion de ces études reconnaît l'enherbement comme étant bénéfique pour la qualité du sol et pour limiter la contamination des eaux de surface.

Une autre pratique importante en viticulture pour répondre aux besoins nutritifs de la vigne est **la fertilisation via l'apport d'engrais**. Cette pratique est relativement modérée en viticulture, avec des apports plus élevés à la plantation et réduits ensuite. Elle tend également à intégrer des pratiques d'agroécologie en diminuant l'apport d'engrais azotés de synthèse et en ensemençant l'inter-rang avec des légumineuses (Figure 7) qui fixent naturellement l'azote atmosphérique en symbiose avec des bactéries et de ce fait, enrichissent naturellement les sols en azote. D'autres engrais verts peuvent être utilisés tels que les graminées ou encore des crucifères. Ils sont cultivés puis incorporés dans les sols dans le but d'améliorer la fertilité des sols. Ils permettent également de protéger la structure des sols, favorisent la prolifération de micro-organismes et la disponibilité des éléments nutritifs pour l'année suivante.



Figure 7. Photographie d'une parcelle avec culture de fèverole en inter-rang sur le site d'étude

L'apport d'amendements organiques vise à conserver le stock organique des sols. En effet, la mise en culture des sols favorise la minéralisation de la matière organique. La mise en culture d'une forêt conduit à une perte de 0,5 tonnes par hectare et par an pendant les vingt premières années (Jolivet et al. 2003). Les sols de vignes sont en France ceux qui présentent les stocks de carbone les plus faibles (INRA, expertise collective, 2002). L'usage est donc d'apporter des amendements organiques mais de manière limitée, de façon à éviter un apport trop important d'azote.

Dans les sols acides, des amendements calciques sont également apportés pour éviter les transferts en profondeur des pesticides. En contrepartie, l'activité biologique est stimulée et permet ainsi une augmentation de la biodégradation et minéralisation des pesticides organiques.

Une pratique ancestrale toujours présente actuellement est **le labour** des sols. Il permet l'ameublissement et l'aération du sol. En viticulture, le labour, parfois profond jusqu'à 50 cm, est utilisé après l'arrachage des vignes avant une nouvelle plantation mais il peut également y avoir un labour de surface (15cm) fréquemment lors de la fertilisation des inter-rangs (Schreck, 2008). Les sols viticoles subissent également à leur création un labour profond lors de la déforestation d'une parcelle.

Il a été montré que le labour profond lors de l'arrachage ou de la replantation pouvait jouer sur la distribution des contaminants dans le sol notamment pour le cuivre (Brun et al., 1998). Le labour profond entraîne une modification de la distribution de la matière organique contenue dans l'horizon de surface favorisant ainsi les transferts en profondeur (Alletto et al., 2012).

Le drainage agricole est une opération qui consiste à favoriser l'écoulement des eaux contenues dans les sols pour éviter leur engorgement. Le drainage est soumis à autorisation et consiste en l'enfouissement de tuyaux perforés dans les sols à une certaine profondeur et à une certaine distance les uns des autres. Ce drainage est souvent nécessaire pour rendre un sol cultivable mais peut également générer des désavantages écologiques importants outre la baisse du plafond de la nappe souterraine. Le drainage entraîne également une diminution de la disponibilité de la ressource en eau pour les espèces de la faune et la flore locale. En période de sécheresse, ce mécanisme peut entraîner une amplification de ce phénomène. Concernant l'hydrologie du site, le drainage agricole entraîne globalement une augmentation légère du volume des crues dû à la diminution de l'infiltration des eaux jusqu'aux nappes phréatiques. En revanche, le drainage tend à diminuer l'intensité des pics de crue de par une diminution du ruissellement instantané. Le drainage va également pouvoir entraîner des particules colloïdales fines inférieures à 2 μm vers les eaux de surface via le lessivage. Outre ces aspects physiques, la qualité des eaux sera également impactée au vu de l'évacuation directe de l'eau et des colloïdes chargés en produits phytosanitaires des sols agricoles dans les fossés et les rivières. Ainsi, certaines études ont montré le fort impact de ce drainage sur la qualité chimique des eaux (nitrates, phosphates, pesticides...) avec des concentrations en sortie de drains pouvant dépasser la limite de bon état chimique de l'eau établie par la directive cadre sur l'eau (Colin et al., 2000; Penven and Muxart, 1995). Ces phénomènes sont importants lors de périodes pluvieuses, néanmoins, les concentrations les plus importantes retrouvées sont aussi après une longue période de sécheresse (Penven et Muxart, 1995).

b. L'usage des produits phytosanitaires

Avec la tension sociétale actuelle, la pression médiatique et les avancées scientifiques sur la question des pesticides, une prise de conscience des viticulteurs sur la nécessité d'une réduction de l'usage des produits phytosanitaires est observée. On ne parle plus d'utilisation intensive des pesticides mais d'une utilisation adaptée selon les années dépendamment des conditions météorologiques et des attaques de nuisibles. Une meilleure gestion de l'épandage est également possible grâce à des pulvérisateurs confinés permettant de récupérer jusqu'à 40% des produits appliqués, limitant ainsi la contamination de l'environnement (Renaud-Gentié et al., 2015).

Toutefois, l'utilisation de pesticides en viticulture reste élevée avec une utilisation majoritaire de fongicides.

D'autres viticulteurs ont choisi de s'orienter vers l'agriculture biologique ou la biodynamie. Dans ces modes de conduite, l'utilisation de produits chimiques de synthèse est interdite. Pour traiter les maladies principales de la vigne telles que le mildiou et l'oïdium, les viticulteurs ont recours aux traitements au cuivre (e.g bouillie bordelaise, oxychlorure de cuivre, hydroxyde de cuivre) et au soufre (e.g soufre mouillable). Les traitements en préventif sont importants en agriculture biologique.

Même si historiquement, de nombreux traitements sont épandus de façon systématique, de plus en plus de viticulteurs se basent sur le climat et notamment sur la pluviométrie pour évaluer la nécessité d'épandage. Vient ensuite le conseil des techniciens phytosanitaires et les bulletins d'avertissement agricoles. Il est maintenant courant d'épandre des produits commerciaux composés de plusieurs substances actives. Hors, une étude a montré que l'application simultanée de plusieurs molécules entraîne une compétition pour les sites de fixation et ainsi favorise le lessivage des molécules ayant une plus faible affinité pour la matière organique par exemple. C'est le cas pour l'héxazinone et le diuron qui seront lessivés plus facilement lorsque ces molécules sont appliquées en mélange (héxazinone, diuron et metsulfuron) (Dos Reis et al., 2017).

L'autorisation de Mise sur le Marché (Règlement européen 1107-09, règlement 396-2005) met en place les conditions d'usages de produits phytosanitaires et notamment une dose maximale autorisée d'épandage par hectare et par année qui permet un minimum de contrôle sur les quantités apportées. L'apport de trop fortes concentrations en pesticides organiques augmente leur persistance et peut également avoir un effet toxique sur les micro-organismes du sol qui sont déterminants dans le devenir des pesticides dans les sols (Rouchaud et al., 1997; Sahu et al., 2019). De plus l'application répétée peut accélérer la dissipation et décélérer la formation de résidus liés ce qui diminue la persistance (Pose-Juan et al., 2018). En effet, une adaptation des micro-organismes aux pesticides facilite ensuite leur dégradation (Jason Krutz et al., 2010). Ces observations ne sont cependant pas vraies pour toutes les molécules et toutes les conditions, et dépendent de leurs caractéristiques propres. Racke et Lichtenstein (1987) ont ainsi montré une plus importante formation de résidus de parathion liés en 3 applications qu'en une proportionnellement à la dose épandue.

Le cuivre est un élément métallique naturellement présent dans la croûte terrestre à des concentrations de l'ordre de 10 à 30 mg/kg sec en général mais pouvant atteindre 300 mg/kg sec dans les sols d'origine volcanique. Oligo-élément indispensable à la vie, il peut devenir toxique au-delà d'un certain seuil. Les apports anthropiques constituent eux aussi une source importante d'enrichissement des sols en cuivre, notamment dans les sols agricoles (Sogreah, 2007). Les sources anthropiques principales sont l'apport de pesticides, d'engrais minéraux et d'effluents d'élevage, en particulier les lisiers. L'apport de boues de stations d'épuration, réglementé en France, peut également contribuer à augmenter les teneurs en cuivre dans les sols agricoles.

Concernant les sols utilisés en viticulture, le cuivre est le contaminant métallique majoritairement retrouvé. C'est pour son caractère toxique que le cuivre est utilisé comme fongicide pour lutter contre le mildiou (Festa et Thiele, 2011). Dans les sols viticoles, l'utilisation intensive de la bouillie bordelaise peut entraîner de fortes contaminations métalliques pouvant atteindre jusqu'à plus de 1000 mg Cu/kg sec dans les sols français (Michaud et al., 2007) en comparaison avec la moyenne des sols agricoles français de 13,80 mg Cu/kg sec obtenue par le réseau de mesure de la qualité des sols (RMQS) (Antoni et al., 2011).

3. Les pesticides : propriétés et réglementation

a. Familles et groupes chimiques

Depuis la seconde guerre mondiale et avec l'augmentation de la population mondiale, l'usage des pesticides en viticulture a été généralisé. Ces pesticides sont nombreux et peuvent être regroupés en 3 catégories selon leurs cibles :

- Les fongicides, pour lutter contre les maladies dues à des champignons pathogènes qui endommagent la vigne et peuvent donc altérer à la fois les rendements et la qualité du raisin.
- Les herbicides, pour lutter contre les adventices qui sont en compétition avec la vigne en utilisant les ressources nutritives du sol, l'eau du sol et en captant l'énergie solaire.
- Les insecticides, pour lutter contre les insectes ravageurs des vignes et parfois vecteurs de maladies.

Chaque groupe de pesticides a donc des modes d'action propres selon les espèces ciblées. Il existe d'autres classes qui sont néanmoins beaucoup moins utilisées en viticulture (acaricides, rodenticides, nématicides, bactéricides). Les pesticides organiques de synthèse utilisés sur les parcelles sont issus de familles chimiques très variables dépendamment de leur usage et de leur mode d'action. Leur propriétés physico-chimiques sont donc également très variées, pouvant entraîner des différences de devenir lorsqu'elles se retrouvent dans l'environnement.

On distingue 3 catégories de pesticides : les pesticides organiques, souvent issus de la chimie de synthèse, les pesticides organométalliques et les pesticides inorganiques. Parmi les pesticides organiques, il existe plusieurs groupes chimiques tous présentant un squelette carboné mais possédant des fonctions chimiques différentes. Les plus grands groupes chimiques de pesticides sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Classification des principaux groupes chimiques de pesticides

Groupe chimique	Spécificité chimique	Exemples
dérivés ary-loxy-propionique	dérivés de l'acide propionique : noyau phénylique substitué d'une fonction -OCH ₂ (CH ₃)COOH en position 1 et d'une fonction éther arylique ou hétérocyclique aromatique en position 4	quizalofop-éthyl, fluazifop-p-butyl,

Groupe chimique	Spécificité chimique	Exemples
aryl-oxy acides et dérivés	noyau benzénique, naphtéinique ou anthracénique dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un atome d'oxygène lié à une chaîne hydrocarbonée comportant un groupe carboxyle	mécoprop, dichlorprop-p
benzonitriles	noyau benzénique substitué par un ou plusieurs groupes CN	bromoxynil, ioxynil
benzoyl urée	dérivé du N-benzoyl-N'-phénylurée	diflubenzuron, flufénoxuron,
carbamates	contenant une fonction R-NH-COO-R	iprovalicarbe, benthiavalicarbe
chloroacétamide	dérivé de la chloroacétamide : C ₂ H ₄ ClNO	alachlore, métolachlore
cyclohexanedione oxime	RR'-C=NOH dont au moins un des radicaux R est un groupement cyclohexanedione	cycloxydim, butoxydim
dérivés des éthers diphenyle	dérivés de deux cycles benzéniques liés par une liaison éther-oxyde (R-O-R')	bifénox, oxyfluorfen
dithiocarbamates	esters de l'acide dithiocarbamique : NH ₂ CS ₂ -R	thiram, mancozèbe
imidazole	cycle à 5 atomes contenant 3 atomes de carbone et 2 atomes d'azote en position 1 et 3	imazalil, prochloraze
imidazolinone	noyau d'imidazole avec une fonction cétone entre les deux atomes d'azote	imazamox, imazapyr
néonicotinoïde	dérivés de chloronicotinyle acyclique	imidaclopride, thiaméthoxame
oxime carbamate	NH ₂ CO ₂ N=C-RR'	aldicarb, aldoxycarb
composés organochlorés	au moins un atome de chlore	pentachlorophénol, endosulfan
composés organophosphorés	au moins un atome de phosphore lié directement à un carbone	chlorpyrifos éthyle, glyphosate
oxathiane	cycle à 6 atomes contenant au moins une liaison double, 1 atome de soufre et 1 atome d'oxygène.	carboxine, oxycarboxine
pyridine	cycle benzénique dont un des atomes de carbone est substitué par un atome d'azote	fluoroxypyr, pymétrozine
pyréthrinoïdes synthétiques	esters dérivés du noyau cyclopropane	cyperméthrine, fenvalerate

Groupe chimique	Spécificité chimique	Exemples
strobilurine	$H_3COO-R=COCH_3$	azoxystrobine, krésoxim-méthyl
sulfonylurée	$R-SO_2-NH-CO-NH-R'$	chlorsulfuron, flazasulfuron
dérivés triazine	hétérocycle aromatique de 3 atomes de carbone et 3 atomes d'azote	atrazine, terbuthylazine
triazole	cycle à 5 atomes contenant au moins une liaison double et 3 atomes d'azote	tébuconazole, triadimérol
urée	$RR'-N-CO-N-R''R'''$	diuron, isoproturon

Les pesticides inorganiques sont beaucoup moins nombreux et sont issus de minéraux. En agriculture ce sont principalement le cuivre utilisé dans la bouillie bordelaise sous forme de sulfate et le soufre. Il existe également des pesticides formant un complexe entre un composé organique et un métal. Ce sont les pesticides organométalliques. Les plus couramment utilisés sont le mancozèbe et le zinèbe à base de zinc et le manèbe à base de manganèse. Les produits phytosanitaires commerciaux peuvent contenir une ou plusieurs substances actives et sont catégorisés selon l'espèce cible mais également selon leur mode d'action.

b. Mode d'action des pesticides

Modes d'action des fongicides

Les fongicides permettent le contrôle de souches pathogènes fongiques. En viticulture, de nombreuses maladies sont dues à des champignons et notamment dans les régions chaudes et humides (Figure 8).

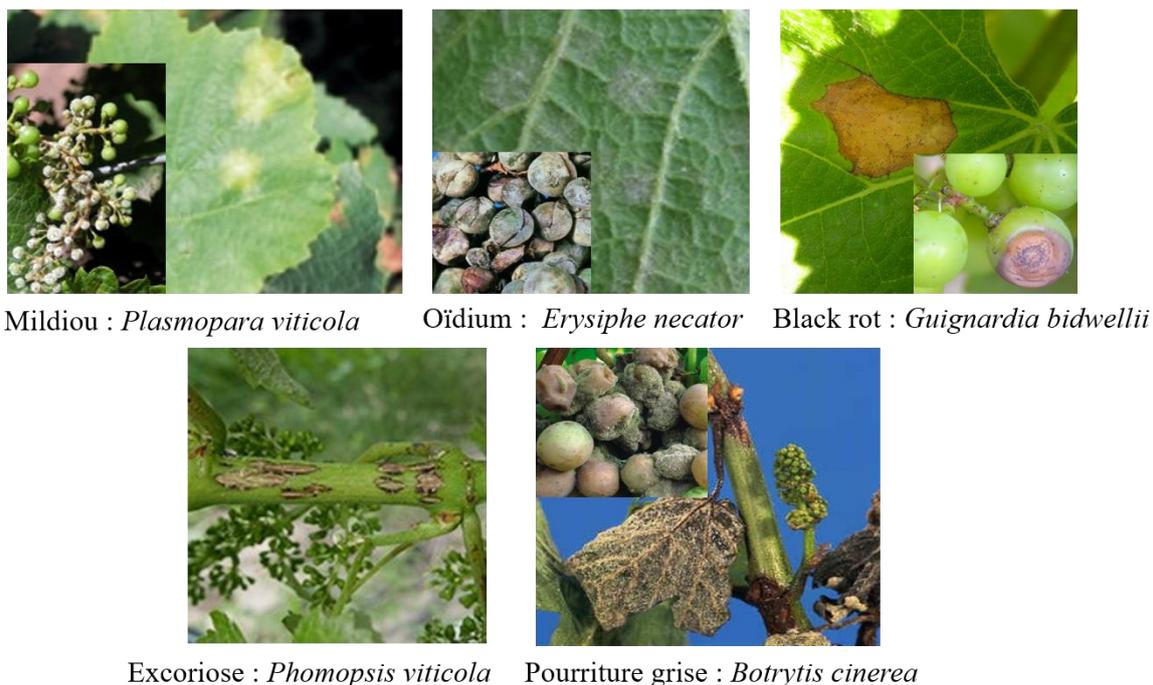


Figure 8. Photographies des différents champignons nuisibles de la vigne (source : BASF)

Les fongicides représentent donc de gros enjeux pour la viticulture. Avant l'apparition des fongicides de synthèses, le soufre et le cuivre étaient les principaux modes de lutte contre les champignons. Ces deux éléments minéraux sont toujours très utilisés et notamment en viticulture biologique, soit en application préventive soit en application curative lors d'une attaque. En fonction du type d'application, 3 grands modes d'actions peuvent être ciblés, chaque molécule pouvant donc jouer sur le champignon selon un de ces modes d'actions. Pour la plupart des cas, les fongicides vont altérer directement les fonctions essentielles du champignon telles que la respiration, la biosynthèse des stéroïdes ou la division cellulaire (Leroux, 2003).

Le premier mode d'action utilisé est l'inhibition des processus respiratoires via une réduction de la production d'énergie cellulaire. C'est notamment le cas des dithiocarbamates et des N-trichlorométhylmercaptans. Si ces molécules sont souvent utilisées pour leur efficacité, elles peuvent aussi provoquer des résistances qui conduisent à l'utilisation de mélanges de substances actives.

Le deuxième mode d'action est l'inhibition de la sécrétion de molécules permettant l'infection de tissu par les champignons. C'est le cas des anilinopyridines, des imidazoles, des pyrimidines, des pyridines et des triazoles.

Et enfin, le troisième mode d'action, celui des benzimidazoles, est l'inhibition de la formation des microtubules via un blocage de la division cellulaire et de l'élongation des hyphes mycéliens.

Modes d'actions des herbicides

L'usage des herbicides de synthèse en viticulture reste une pratique courante même si le désherbage mécanique et l'enherbement participent à la réduction de cette gamme de produits

phytosanitaires. Ils permettent de lutter contre les adventices concurrentes de la vigne et dans un même temps, d'empêcher le développement d'insectes ravageurs au niveau de ces adventices. Ils peuvent être de contact et avoir une action uniquement à la surface de la cible ou bien systémiques et avoir cette fois-ci la capacité de pénétrer dans le végétal cible. Parallèlement à cela, il est possible de cibler un végétal en particulier grâce à des substances actives dites sélectives ou bien de toucher plusieurs espèces présentes via des substances dites non sélectives. Une classification des herbicides en fonction de leur mode d'action biochimique a été réalisé par L'HRAC (Herbicide Resistance Action Committee). Cela permet d'établir des programmes de désherbage en limitant les possibilités d'apparition de résistance de certaines espèces végétales. Plusieurs modes d'actions sont possibles :

- L'inhibition de la photosynthèse limitant la production d'énergie nécessaire à la plante : Cas des triazoles, des isoxazolidinones, des triazines, des urées, des benzothiadiazoles et des nitriles.
- L'inhibition de croissance : cas des dinitroanilines et des pyridines, des carbamothioates, des phosphorodithioates, des chloro-acétamides et des acétamides, des acides aminés phosphorylés, des éthers de diphényle et des oxadiazoles
- L'altération des métabolismes cellulaires via l'inhibition de la synthèse d'enzymes telles que l'acétolactase (ALS), une enzyme responsable de la croissance végétale dans le cas des imidazolinones, des sulfonylurées, des sulfonanilides et des glycines ou encore l'acétyl-CoA carboxylase (ACCase), inhibitrice de la synthèse des lipides, comme dans le cas des aryloxyphénoxypropionates et des cyclohexanédiones,

Modes d'actions des insecticides

Certains insectes peuvent représenter un danger pour la vigne (Figure 9). Le plus ravageur, le phylloxéra (*Daktulosphaira vitifoliae*), a été importé des Etats-Unis via des boutures infectées dans les années 1860. Toutes les cultures infectées ont désormais été remplacées par des ceps immunisés. Toutefois, la lutte contre les insectes ne s'arrête pas là puisqu'il existe de nombreux autres insectes néfastes pour la culture de la vigne. Ce sont des hémiptères, des lépidoptères, des coléoptères, des diptères ou encore des acariens.

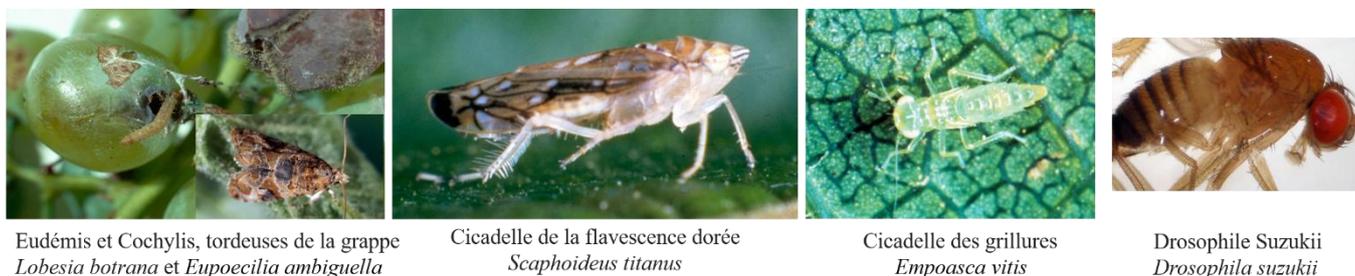


Figure 9. Photographies des différents insectes nuisibles de la vigne

Ces insectes attaquent la vigne de diverses manières : l'attaque directe des grappes et des feuilles en provoquant leur chute et leur noircissement comme le fait la tordeuse de la grappe. La cicadelle des grillures provoque une perte de sucre dans les raisins rendant alors le degré d'alcool plus faible. L'attaque des insectes peut aussi se faire par des piqûres au niveau du bois entraînant des effets néfastes sur la vigne et favorisant le développement de champignons. C'est

le cas de la *Cochylis Eupoecilia*, de la drosophile *Suzukii* mais également de l'eudémis *Lobesia* qui, après avoir consommé les boutons floraux de la vigne, laissent des agglomérats de déchets pouvant favoriser l'apparition de botrytis. Certains insectes sont également vecteurs de maladies tels que les cicadelles, vecteurs de la flavescence dorée ou encore le phytopte responsable de l'érinose de la vigne. Les insectes peuvent donc provoquer d'importantes pertes en terme de rendement et de qualité du raisin. Pour ces raisons, les insecticides font partie des molécules les plus actives en s'attaquant aux différents stades de développement de l'insecte. Les principaux modes d'action de ces insecticides sont :

- L'atteinte du système nerveux comme les carbamates et les organophosphates, qui est le mode d'action principalement utilisé (85% des ventes de pesticides au monde en 2014).
- Les inhibiteurs de croissance : cas de la cyromazine, des benzoylurées, de l'étoxazole, du phénoxy carb et du tébufénozide.
- L'atteinte respiratoire : cas du diafénthiuron, de la roténone, du cyflumétofène et de l'acéquinocycle.
- Les perturbateurs neuromusculaires : cas des carbamates, des organophosphorés, des néonicotinoïdes, des pyréthrinoïdes, des organochlorés et des phénylpyrazoles.

c. Règlementation

L'utilisation de bouillie bordelaise a été inventée en 1885 par A. Millardet. Avant la seconde guerre mondiale, son utilisation n'était pas contrôlée et il était commun d'épandre des quantités de l'ordre de 20 à 50 kilogrammes par hectare par année (Branas, 1984). L'usage de cuivre a été réglementé à l'échelle européenne pour l'agriculture biologique par la directive européenne CE/473/2002. Ainsi, les quantités autorisées à l'épandage ont évolué au cours des décennies passant de 8 kilogrammes par hectare par année en 2005 à 6 en 2006 calculé sur la moyenne de 5 ans de pratiques consécutives. A partir du 1^{er} février 2019 et pour l'agriculture conventionnelle uniquement, la limitation est descendue à 4 kilogrammes par hectare par année moyennée sur 7 années. Cette nouvelle restriction ne s'applique pas pour les agriculteurs en agriculture biologique qui restent à 6 kilogrammes par hectare par année moyenné sur 5 années (889/2009). Certains pays européens ont drastiquement réduit les apports pouvant aller jusqu'à 3kg/ha/an en conventionnelle comme en biologique mais il est toutefois à noter que ces pays (Suisse, Belgique, Luxembourg) n'ont pas les mêmes conditions de température et d'humidité que peuvent avoir certaines régions de France qui sont donc plus propices aux attaques de champignons.

Chaque substance active et produit phytosanitaire doit être soumis à une évaluation avant sa mise sur le marché. Cette évaluation est encadrée par un règlement commun à l'ensemble des pays membres de l'Union Européenne ((CE) n° 1107/2009). Ce règlement est composé de 5 règlements d'exécution régissant l'autorisation de mise sur le marché (AMM), l'utilisation et le contrôle des produits phytopharmaceutiques.

La liste des substances actives approuvées est disponible dans les règlements (UE) n°541/2011 , n°541/2011 et 542/2011. Les données à acquérir nécessaires pour l'évaluation de

chaque substance active sont également fournies dans le règlement (UE) n° 283/2013 . De même pour les produits phytopharmaceutiques, les données exigées sont toutes répertoriées dans le règlement (UE) n° 284/2013. Les conditions d'évaluation et le processus décisionnel pour une mise sur le marché homogène entre tous les états membres sont énumérés dans le règlement (UE) n° 546/2011. Enfin, les exigences concernant l'étiquetage des produits phytosanitaires font également part d'un règlement spécifique : le règlement (UE) n° 547/2011

D'autres textes législatifs forment le « paquet pesticide ». Parmi ces textes, la directive cadre Européenne 2009/128/CE vise à une utilisation durable des pesticides compatible avec une démarche de développement durable en proposant un cadre d'action communautaire. La directive 2009/127/CE vise elle au contrôle des machines destinées à l'utilisation des pesticides. Plusieurs règlements en font également partie. Le règlement CE n°1185/2009 permet l'établissement d'un cadre strict à l'ensemble des pays membres pour une collecte des données pour une mise sur le marché et une utilisation des produits avec une rigueur définie. Le règlement (CE) n°396/2005 évalue les limites maximales de résidus (LMR) de produits phytosanitaires dans et sur les produits agricoles voués à une consommation animale. Enfin, le règlement (CE) n° 1907/2006 permet de recenser, d'évaluer et de contrôler les substances chimiques mises sur le marché européen (REACH).

II. Devenir des pesticides dans les sols

1. Généralités

Dans les sols, différents processus physiques et biologiques peuvent impacter le devenir des pesticides (Barriuso et al., 1996). Ces phénomènes sont variables selon la nature même du sol mais également selon les conditions météorologiques. La

Figure 10. Schéma global des phénomènes pouvant être impliqués dans le devenir des pesticides illustre ces mécanismes.

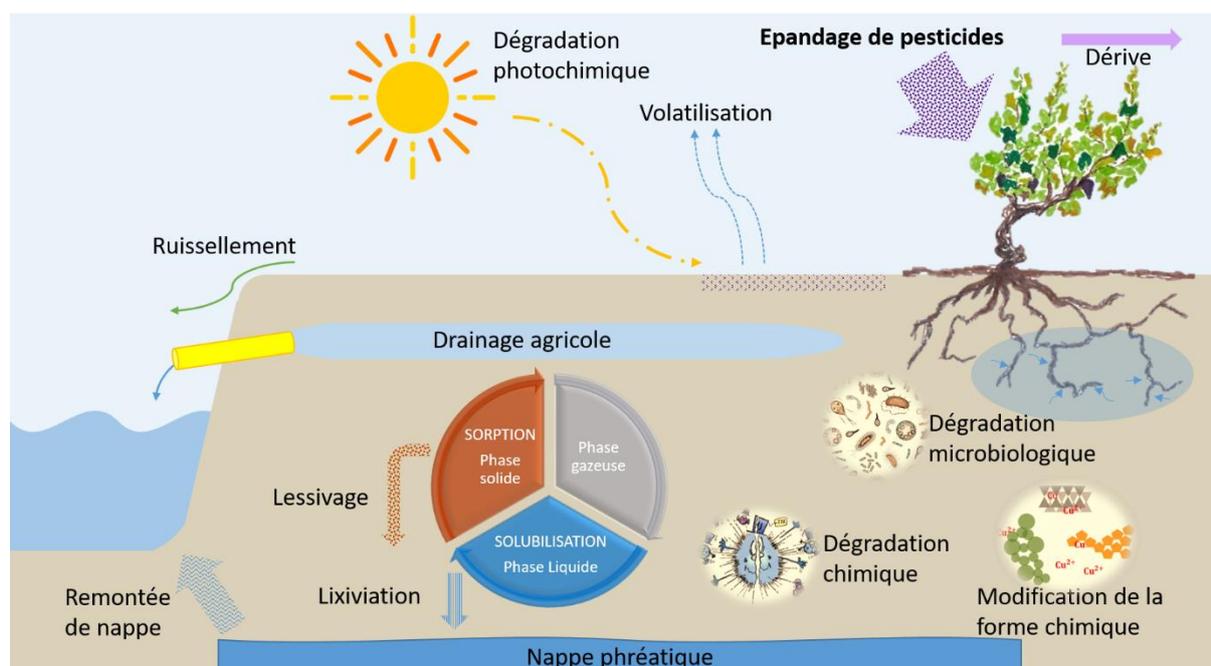


Figure 10. Schéma global des phénomènes pouvant être impliqués dans le devenir des pesticides

Lorsque les pesticides sont épandus sur la vigne, une partie retombe sur les sols. Une partie est dispersée dans l'atmosphère au cours de l'épandage : ce phénomène de dérive dépend du type de pulvérisateur, des conditions météorologiques lors de l'épandage mais aussi de la structure de la vigne (densité des rangs, présence de haies) (Brunet et al., 2013). Il peut également se produire des phénomènes de dégradation photochimique lié au rayonnement solaire mais également de volatilisation qui fait passer les pesticides dans le compartiment atmosphérique (Farha et al., 2016; Grass et al., 1994; Villiot et al., 2018). Si le pesticide atteint la surface des sols, des phénomènes de ruissellement peuvent être responsables du transfert direct des pesticides vers les eaux de surface (Babcsányi et al., 2016; Gouy et al., 2007; Louchart et al., 2000; Peyrard et al., 2016). Lorsqu'il intègre le sol, le pesticide va pouvoir se retrouver dans les 3 phases du sol : la phase liquide, via des phénomènes de solubilisation, la phase solide, via des phénomènes de sorption et la phase gazeuse, chacune pouvant interagir avec l'autre. Ces changements de phase sont réversibles, néanmoins, la phase gazeuse joue un rôle moindre par rapport aux deux autres phases.

Lorsque les pesticides se retrouvent en phase solide, il peut se produire du lessivage qui va alors pouvoir entraîner ces pesticides plus en profondeur (Carrillo-González et al., 2006; Lekfeldt et al., 2017; Paradelo et al., 2013). Le même phénomène peut être observé en phase liquide, c'est ce qu'on appelle la lixiviation (Fenoll et al., 2010; Lammoglia et al., 2018; Vela et al., 2017). Ces deux mécanismes jouent un rôle prépondérant dans les transferts des contaminants vers les eaux souterraines et vers les eaux de surface via le drainage agricole mais également via la remontée des nappes phréatiques en hiver vers les eaux de surface (Colin et al., 2000; Penven et Muxart, 1995; Rabiet et al., 2015). En parallèle de ces mécanismes, les pesticides organiques peuvent être dégradés soit chimiquement soit microbiologiquement (Andreu et Picó, 2004; Gul et Ahmad, 2018; Kumar et al., 2018). Pour les pesticides inorganiques tels que le cuivre, des modifications de spéciation c'est-à-dire de forme chimique peuvent se produire ce qui

entraînera alors des variations au niveau de leur rétention (Balint et al., 2015; Sauvé et al., 2000, 1996). La forme chimique a alors une importance clé face à la nature des différentes phases fixatrices du sol car selon les formes, le site de fixation préférentiel peut varier (Gevao et al., 2000).

Ces mécanismes ne vont pas tous entraîner le même devenir des pesticides selon la nature même du pesticide, du sol mais également des conditions climatiques. La pluie, la température et l'ensoleillement sont également des paramètres clés pour comprendre le devenir des pesticides (Ali et al., 2014; Castillo et Torstensson, 2007; Meite et al., 2018).

2. Transferts vers les eaux de surface

Un des phénomènes physiques naturels et donc difficilement contrôlables qui peut être responsable de la contamination des eaux de surface d'un bassin agricole est le ruissellement de surface. Ce dernier survient lors de forte pluie. Ces transferts d'eau le long du continuum sol-ruisseau entraînent également les pesticides présents à la surface des sols. Cet entraînement est plus ou moins important selon plusieurs critères et notamment selon la pente, le degré d'enherbement, le type de sol, les techniques culturales, l'intensité des précipitations mais également selon les caractéristiques physico-chimiques même de chaque pesticide. Le délai entre l'épandage et les périodes de pluies est également un facteur important. Ce surplus d'eau peut également être évacué via une technique culturale développée depuis les années 50 appelé le drainage agricole et dont l'aboutissant est le ruisseau des fossés agricoles qui se jette par la suite dans la rivière.

a. Cas des molécules organiques

La solubilité dans l'eau d'une molécule est une caractéristique importante à prendre en compte pour évaluer les risques de transferts vers les eaux. Elle donne une idée du pouvoir de dissolution de la molécule après son épandage. Plus une molécule sera hydrosoluble et plus les risques de transferts via la phase liquide seront importants. Les eaux de drainage et le ruissellement sont responsables d'apports de pesticides pouvant être importants vers les eaux de surface. Ces deux voies ne vont néanmoins pas avoir la même puissance de transfert des pesticides en termes de vitesse et de quantité transférée. En effet, les vitesses d'écoulement et le chemin d'accès aux eaux n'étant pas les mêmes, le ruissellement est responsable des plus fortes concentrations retrouvées (pouvant atteindre le mg/L). Le drainage lui peut engendrer des concentrations 1 à 2 fois moins importantes que le ruissellement à certaines périodes de l'année. En règle générale, dépendamment des conditions pluviométriques et hydriques, c'est l'une des deux voies qui prédomine.

L'épandage est souvent un des paramètres principaux expliquant les plus fortes concentrations rencontrées dans les eaux. En effet, les concentrations les plus importantes trouvées dans les eaux de drainage et de ruissellement sont généralement mesurées juste après les épandages (Cambier et al., 2014). Néanmoins ces fortes concentrations sont souvent suivies d'une décroissance exponentielle à la fois pour les eaux de ruissellement et pour les eaux de drains. Bien que la part de contaminant capable d'être transféré est fortement influencée par le stock présent dans le sol, Louchart et al. (2000) ont montré le fort impact des processus de rétention

notamment par la matière organique dans les quantités transférées. En effet, la diminution des concentrations dans les eaux n'est pas corrélée dans le temps avec l'évolution du stock de contaminant dans le sol. Il est possible d'attribuer ce phénomène à une adsorption croissante des contaminants résiduels sur la matrice du sol avec le temps ce qui limite les transferts vers le continuum aquatique. Il est cependant possible dans certains cas de retrouver des concentrations plus fortes dans les eaux suite à un fort épisode de pluie (Dages et al., 2015; Pérez-Mayán et al., 2020). Au vu de ces résultats, on pourrait croire à un phénomène de rétention positif sur le long terme de par une diminution des risques de transferts mais Novak et al. (1998) ont montré qu'il était possible notamment pour l'atrazine et l'isoproturon, que la matière organique relargue sur le long terme ces résidus liés suite à une modification des conditions physico-chimiques des sols (Figure 11).

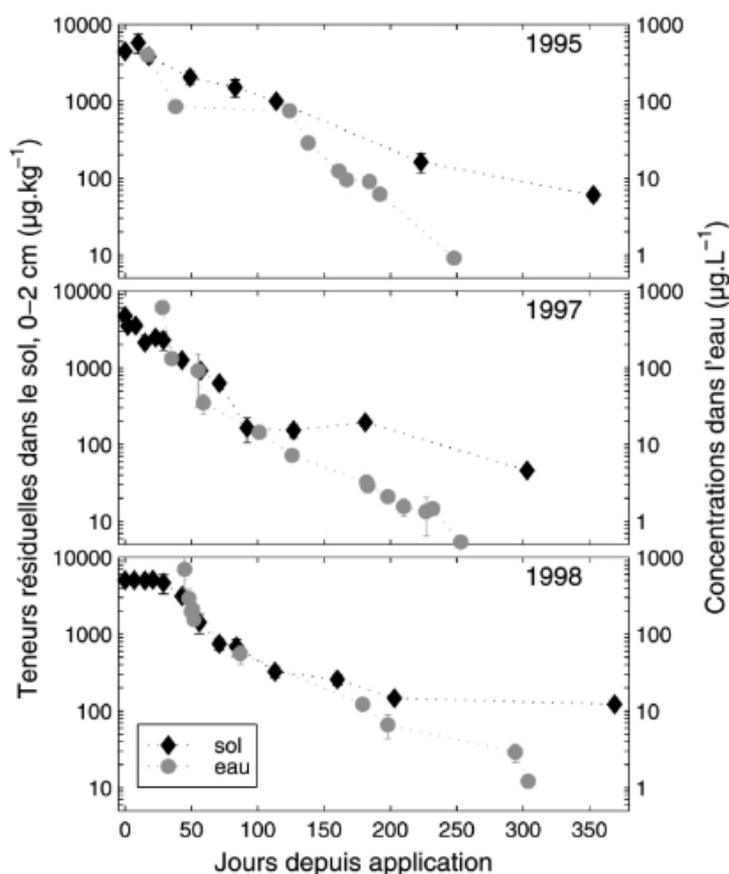


Figure 11. Evolution de la concentration dans l'eau d'isoproturon suite à l'application (issu de Novak et al., 1998)

Plusieurs paramètres peuvent être responsables des transferts plus ou moins importants. Parmi ces paramètres, l'entretien des sols joue un rôle prépondérant. Les pertes liées au ruissellement sont plus importantes dans les sols soumis à un désherbage chimique total sans labour par comparaison avec un sol en désherbage chimique du rang et avec un labour de l'inter-rang (Louchart et al., 2004). Une étude dans la zone viticole AOP Gaillac a également mis en évidence des transferts plus importants via le drainage agricole en condition de désherbage chimique total par rapport à des parcelles en désherbage chimique sous le rang et travail du sol en inter-rang et des parcelles en désherbage chimique sous le rang et enherbement semé

permanent en inter-rang (Schreck, 2008). Cette même étude a mis en évidence l'importance de la date d'application par rapport à la saison de drainage intense. En effet, le métalaxyl-M ainsi que le flazasulfuron sont retrouvés aux concentrations maximales quelques jours après leur épandage dû principalement au fait que ces molécules sont épandues en période de drainage intense. Comparativement, des molécules épandues en période estivale (juin-juillet) comme le chlorpyrifos-éthyl et la lambda-cyhalothrine sont détectées de façon très ponctuelle mais pas quantifiable et cela peu importe les conditions d'entretien des sols (Schreck, 2008). Cela peut aussi être expliqué par l'importance des propriétés physico-chimiques des molécules même puisque ces deux dernières présentent une faible solubilité et un coefficient Koc élevé.

b. Cas du cuivre

Il est connu que le cuivre est fortement retenu en surface dans les sols. Ces rétentions de surface peuvent engendrer des risques importants de transfert des pesticides par le phénomène de ruissellement. Banas et al. (2010) ont ainsi montré que les processus de transfert du cuivre vers les eaux de surface via le ruissellement peuvent être importants avec une moyenne de 54 µg/L de cuivre total dans les eaux de ruissellement en comparaison avec un maximum de 2 µg/L retrouvé dans les eaux d'infiltration. L'étude des niveaux de contamination des eaux d'un bassin de rétention en aval des parcelles viticoles recevant les eaux de ruissellement montrent des concentrations pouvant dépasser 100 µg/L et ainsi dépasser les LC50 d'un grand nombre d'espèces aquatiques. Malgré cela, le rapport entre la quantité exportée par ruissellement comparée à la quantité totale dans les sols reste très faible. Une étude estime à environ 1% la part de cuivre totale transférée par ruissellement dont seulement 15% sous forme dissoute (Babcsányi et al., 2016).

3. Rétention dans les sols

a. De la rétention provisoire aux résidus liés

Lorsqu'un pesticide rentre en contact du sol, plusieurs processus vont expliquer sa rétention et le temps est un facteur clé dans cette stabilisation. En effet, avec le temps, les phénomènes de rétention peuvent se montrer de moins en moins réversibles. Cela entraînera alors la formation de résidus liés, de moins en moins extractibles du sol. Cette stabilisation du composé entraînera alors sa rétention ferme mais également une dégradation de moins en moins facile.

Chaque pesticide ayant des caractéristiques physico-chimiques propres dues à leur structure moléculaire, leur rétention en sera dépendante. Evaluer la persistance des pesticides est primordial pour se diriger vers une agriculture raisonnée. Ainsi, la rétention de chaque molécule peut être prédite grâce à plusieurs caractéristiques comme le coefficient de partage (Kd) qui représente la distribution d'une molécule entre la phase liquide et la phase solide. Plus ce coefficient est élevé et plus l'adsorption sur la matrice sol est importante (Komárek et al., 2010). Le coefficient d'adsorption (Koc), étant le coefficient de partage carbone organique/eau, il indique l'affinité du composé avec la matière organique et donne également une idée du potentiel de rétention par la matrice solide organique des sols. Plus le Koc sera élevé, plus la molécule est adsorbée à la surface des constituants du sol. Il présentera alors moins de risque

de passage en solution de sol, en revanche, plus de risque de lessivage via les mouvements des colloïdes du sol (Komárek et al., 2010).

Le logarithme du coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow ou log P) permet d'estimer la sorption d'une molécule. Il définit l'hydrophobicité/hydrophilie d'une molécule à partir de l'étude de sa solubilité entre le n-octanol et l'eau. Plus ce coefficient est élevé, plus un composé aura tendance à se lier à la matière organique du sol. Lorsque ce coefficient est supérieur à 7-8, les composés sont très fortement adsorbés, presque immobile (Komárek et al., 2010).

Le comportement des molécules organiques va en grande partie dépendre des propriétés physicochimiques des produits épandus et de la nature et des propriétés des sols. Tout comme les métaux pour lesquels plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de leur rétention dans les sols : la précipitation/dissolution, l'adsorption, la complexation et les échanges ioniques. La spéciation des métaux va contrôler ces processus. Les pesticides peuvent être adsorbés sur la surface de particules du sol.

La nature des sols peut être un indicateur des comportements de rétention des pesticides. Parmi les différentes caractéristiques du sol, **la matière organique** joue un rôle clé dans cette rétention (De Munari et al., 2013; Narayanan et al., 2014). Komárek et al. (2010) ont pu ainsi mettre en avant l'affinité de plusieurs pesticides pour la matière organique. C'est notamment le cas pour le quinoxifène, le tébuconazole, l'azoxystrobine, le propiconazole et le penconazole.

Spark et Swift (2002) montrent que certains pesticides comme l'atrazine, l'isoproturon et le 2,4-D s'adsorbent préférentiellement sur la matière organique du sol mais n'interagissent pas avec la matière organique dissoute (MOD) de la solution de sol. En revanche, plusieurs études montrent la diminution de la rétention de nombreux composés due à l'apport de matière organique facilement soluble par entraînement de ces composés via la matière organique dissoute (Chabauty et al., 2016; Thevenot et Dousset, 2015).

Concernant le cuivre, les apports de ce dernier augmentent sa rétention dans les sols de par la formation de complexes avec la matière organique particulaire. La formation de complexes cuivre-acides humiques et fulviques est l'un des mécanismes de rétention dans les sols le plus fort du cuivre. La matière organique solide permet donc d'augmenter la rétention du cuivre dans les sols (Beatriz Cerqueira et al., 2011; Chaignon et al., 2003; Duplay et al., 2014; Liu et al., 2018b). Cela permet également une réduction de la toxicité du cuivre pour les micro-organismes. Il en est de même pour le plomb, le zinc et le cadmium (Ruttens et al., 2006). Pour ces raisons, une des pratiques couramment employée est l'apport de matière organique de type biochar, résidus de vinification, fumier ou autres (Fernández-Calviño et al., 2015; Filipe et al., 2010; Herrero-Hernández et al., 2011; Thevenot et Dousset, 2015).

Le comportement de la matière organique est sensiblement relié **au pH**. A pH acide, la solubilité de la matière organique du sol augmente. La solubilisation de cette matière organique aura pour conséquence de remettre en suspension une partie des pesticides présent à la surface de la matière organique provoquant ainsi une diminution de la part adsorbée de pesticides comme le paraquat et ainsi augmentant leur mobilité (Gondar et al., 2012). Il en est de même

pour le cuivre qui sera beaucoup plus fortement retenu dans des sols neutres à alcalins (McBride et Blasiak, 1979; Sauvé et al., 1996; Zeng et al., 2011).

Le pH et la matière organique peuvent donc avoir un effet synergique sur la rétention des pesticides dans les sols. Wu et al. (2016) ont ainsi mis en évidence une corrélation positive entre le taux de matière organique, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC) et les phénomènes d'adsorption/désorption de trois fongicides (krésoxym-méthyl, azoxystrobine et phénamacril). La même corrélation a été retrouvée pour le chlorpyrifos, l'un des insecticides les plus utilisés dans le monde (Mosquera-Vivas et al., 2016).

La présence d'**oxydes et oxyhydroxydes** jouera également sur le comportement des pesticides. Certains, ayant une affinité particulière pour ces composants, pourront se fixer dessus. C'est notamment ce qui a été montré pour le penconazole (Komárek et al., 2010). Une récente étude a également démontré une affinité plus forte du pentachlorophénol pour les oxydes de fer que pour la matière organique avec une réduction de la sorption du pentachlorophénol pouvant atteindre 85 % en absence d'oxydes de fer (Diagboya et al., 2016).

Liu et al. (2018) ont démontré, qu'en plus de la matière organique, les oxydes de fer et d'aluminium stabilisent les métaux d'origine anthropique (Cu, Pb, Zn, Cd) dans les particules fines du sol.

Le cuivre et les pesticides organiques peuvent avoir une grande affinité avec la matière organique, les oxydes de fer et de manganèse mais également avec les argiles. Dos Reis et al. (2017), Komárek et al. (2010), Narayanan et al. (2014) et Sakaliene et al. (2007) ont mis en avant le fort pouvoir de rétention des **sols argileux** vis-à-vis de certains pesticides organiques tels que le chlorothalonil, le métalaxyl, le tébuconazole et le penconazole. Dans le même sens, Thevenot et Dousset (2015) ont montré une diminution de la rétention du diuron dans des sols sableux. Ce sont les smectites qui jouent un rôle majoritaire dans la sorption de certains pesticides comme l'atrazine (Davies et Jabeen, 2003). Les interactions pesticides-argiles sont variées de par la grande diversité de pesticides organiques. L'argile permet aussi de retenir les métaux, qui sont sous forme cationique au pH des sols, sur leurs charges négatives par des phénomènes de sorption de sphère externe ou échange d'ion. Selon le type d'argile et sa charge, mais aussi selon le métal, les propriétés de sorption seront différentes. Ainsi, la smectite aura un pouvoir tampon 3 fois plus important que l'illite. La quantité d'ions cuivre et plomb adsorbée est comprise entre 70% et 80% ce qui montre une forte affinité de ces métaux pour les smectites. Cette valeur est comprise entre 40% et 50% pour le zinc et le cadmium (Helios Rybicka et al., 1995).

Gevao et al. (2000) ont pu répertorier les différents types d'interactions pesticides-sol selon les caractéristiques des molécules. Ainsi des liaisons ioniques très stables avec les groupements carboxyliques et hydroxyphénoliques des substances humiques se formeront principalement avec des molécules cationiques comme le diquat, paraquat mais aussi avec les triazines. La matière organique possède des surfaces hydrophobes permettant l'adsorption du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et d'autres pesticides organochlorés via des liaisons hydrophobes. Des liaisons covalentes peuvent également être formées avec des pesticides dont la structure ressemble aux composés phénoliques de l'humus. Ces liaisons sont souvent très

stables et augmentent donc la stabilité des molécules liées. C'est le cas pour les phénylurées, les phénylcarbammates, les dinitroanilines et les organophosphates tel que le parathion. Les liaisons hydrogènes permettront l'adsorption des pesticides anioniques polaires tels que le 2,4-D ou encore le dicamba. Tandis que des liaisons de type Van der Waals se formeront avec un grand nombre de composés anioniques et apolaires. Certains composés auront cependant la capacité de former simultanément différents types de liaisons. C'est le cas pour l'atrazine et l'isoproturon qui pourront former à la fois des liaisons hydrogènes, des liaisons de type Van der Waals et des échanges d'ions (Spark et Swift, 2002).

Gevao et al. (2000) ont également répertorié différentes pratiques pouvant impacter la persistance et les transferts des pesticides organiques.

L'apport de trop forte concentration en pesticides organiques augmente leur persistance tandis que leur minéralisation, biodégradation et adsorption diminuent de par un effet toxique sur les micro-organismes du sol à l'origine de la biodégradation des composés et de la formation de résidus liés au sol. De plus, l'application répétée peut accélérer la dissipation et décélérer la formation de résidus liés ce qui diminue la persistance. En effet, une adaptation des micro-organismes aux pesticides facilite ensuite leur dégradation. Ces observations ne sont cependant pas vraies pour toutes les molécules. Racke et Lichtenstein (1987) ont ainsi montré une plus importante formation de résidus de parathion liés en 3 application qu'en une. L'apport de fertilisants organiques augmente la dissipation et la formation de résidus liés. En contrepartie, la matière organique favorise la prolifération de micro-organismes et ainsi augmente la biodégradation et minéralisation.

Certaines pratiques comme l'enherbement et la création de zone tampon ont déjà montré une efficacité importante face à l'incorporation des pesticides dans les sols. En revanche, ils peuvent aussi être responsable d'un transfert facilité vers les eaux de surface.

Les pratiques mécaniques peuvent également permettre une réduction non négligeable des dépôts de pesticides sur les sols. Ainsi l'utilisation de panneaux récupérateurs a été montré comme particulièrement efficace. Néanmoins le traitement des eaux de lavages de ces instruments peut être une nouvelle source de contamination potentielle des eaux usées. En effet, tous les domaines viticoles ne sont pas équipés d'une zone de nettoyage spécifique permettant la récupération de ces eaux et leur traitement spécifique.

b. Dégradation des pesticides

Les pesticides organiques étant des molécules avec un squelette carboné, une des voies de dissipation est leur dégradation. Cette dégradation peut être d'origine biotique ou abiotique. La part de dégradation liée à chacune reste difficile à déterminer car les deux se produisent simultanément. Malgré cela, la biodégradation par les communautés bactériennes du sol est souvent la plus importante (Fenner et al., 2013). Néanmoins, dans des sols où les conditions ne sont pas propices au bon développement des communautés notamment en profondeur ou encore dans des sols trop acide ou trop contaminé, la dégradation abiotique est alors la voie de dégradation principale (Burrows et al., 2002; Stangroom et al., 2000). Les différentes voies de dégradation sont présentées dans la Figure 12.

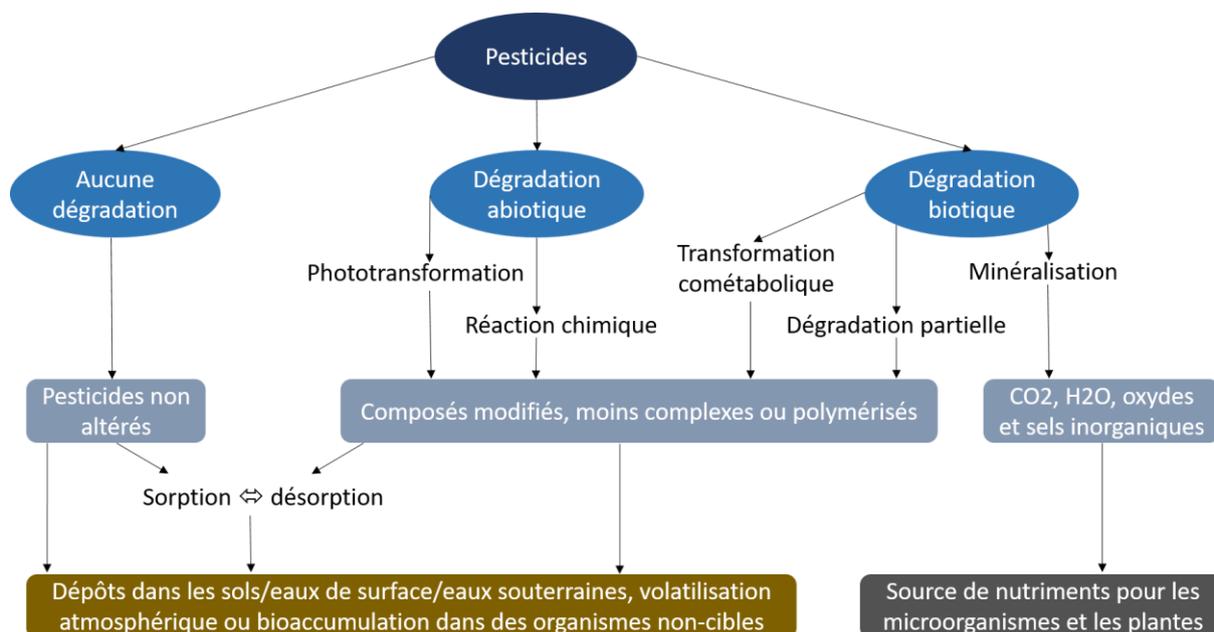


Figure 12. Voies possibles de dégradation des pesticides (adaptée depuis Kumar et al., 2018)

Tout d'abord, il est à noter que certaines molécules peuvent ne subir aucune altération dans certains sols. Ce sont souvent des molécules électroniquement stables et comprenant de nombreux substituants chlorés ou halogénés qui les rend difficilement dégradables. La molécule est donc extrêmement rémanente dans l'environnement. La première étape de dégradation consiste à former des molécules secondaires, des métabolites, issus de la transformation de la molécule mère. Ces métabolites peuvent être la résultante soit de paramètres abiotiques comme la phototransformation, l'hydrolyse, l'oxydation/réduction ou encore la (dé)alkylation via l'utilisation de constituants organiques et minéraux du sol, soit de la biodégradation par les communautés microbiennes des sols via des enzymes. Ces mécanismes de dégradation impliquent donc une modification de la structure moléculaire et donc des phénomènes de rétention dans les sols. Ces paramètres sont importants dans l'appréhension de la dégradation puisque c'est la rétention qui conditionnera la disponibilité d'un composé à être dégradé. Ces produits de dégradation sont souvent moins toxiques que la molécule initiale mais ce n'est pas toujours le cas (Andreu et Picó, 2004). De plus, ces métabolites sont souvent plus propices aux transferts de part une structure moléculaire moins complexe et surtout plus polaire et hydrophile. En revanche, dans certains cas, on peut retrouver de nouveaux composés polymérisés.

L'étape ultime est la dégradation complète d'un pesticide par les microorganismes. C'est ce qu'on appelle la minéralisation. Le pesticide est alors principalement transformé en CO₂ ou encore en oxydes ou sels minéraux.

Certaines **pratiques agricoles** peuvent influencer sur la dégradation. Ainsi, l'apport répété de produits phytosanitaires sur une parcelle peut conduire à une adaptation des microorganismes du sol qui seront alors moins soumis à la toxicité des substances présentes. Ce qui aura pour conséquence d'augmenter la biodégradation des composés et donc de diminuer l'effet toxique des contaminants. Cela pourra aussi promouvoir les consortia microbiens facilitant également la dégradation par une coopération métabolique.

L'apport d'amendement organique va également impacter la dégradation dans les sols. La matière organique représente un foyer idéal pour le développement et la prolifération de micro-organismes qui pourront ainsi dégrader les pesticides organiques (Paszko et Muszyński, 2017). En revanche, il a également été observé une augmentation des résidus liés et donc une diminution de la biodisponibilité des pesticides pour les microorganismes capables de les dégrader.

Les **conditions pédoclimatiques** jouent également un rôle très important dans les processus de dégradation. Tout d'abord, une augmentation de l'humidité et des températures des sols vont favoriser l'activité microbienne et les phénomènes de minéralisation. L'humidité va aussi déterminer la part de pesticide biodisponible pour les communautés microbiennes définissant ainsi également la part de dégradation possible.

Le pH est également important à prendre en compte. Dans des sols acides et dépendamment du pKa des molécules, l'ionisation des molécules organiques favorisera leur adsorption sur la phase solide du sol les rendant ainsi moins facilement dégradables. En revanche, dans un sol neutre à légèrement alcalin, les conditions de pH seront favorables à l'activité microbienne et donc à la biodégradation.

Chaque molécule possède également des caractéristiques propres qui permettent l'appréhension de leur persistance que l'on peut catégoriser selon le **temps de demi-vie (DT50)**. Ce paramètre empirique correspond au temps nécessaire à la dissipation de 50% de la quantité d'une molécule dans des conditions aérobies. Ces DT50 peuvent être classées en 4 catégories : non-persistante (DT50 <30 jours), modérément persistante (DT50 30<100 jours), persistante (DT50 100<365 jours) et très persistante (DT50 >365 jours). Les valeurs de DT50 sont liées principalement à la dégradation de la molécule qui elle-même sera plus ou moins importante selon les propriétés de la molécule, du sol mais également des conditions climatiques telles que l'humidité et la température. Ainsi, la valeur de DT50 mesurée peut être variable selon les études. C'est notamment le cas de la chlorantraniliprole qui selon les valeurs issues de l'évaluation de l'autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) relayé par la base de données des propriétés des pesticides (PPDB) est une molécule persistante à très persistante avec une DT50 de 204 jours en conditions de terrain et de 597 jours en conditions de laboratoire. Néanmoins dans la littérature, les valeurs diffèrent, variant de 23 à 100 jours en condition de laboratoire et pouvant descendre à 16 jours en condition de terrain (Redman et al., 2019; Sahu et al., 2019; Wu et al., 2017; J. M. Zhang et al., 2012). Les effets température et humidité ont également été testés sur le diuron et la simazine pouvant doubler la DT50 à une température plus basse et quadrupler la DT50 en sol très sec (Barriuso et al., 1996). Il est également à noter que l'on retrouve peu d'évaluation de ces DT50 sur le terrain et que la plupart des études sont réalisées en laboratoire. Le climat, le type de sol ainsi que les pratiques agricoles peuvent jouer sur cette valeur ainsi que la profondeur du sol (Juhler et al., 2008; Rodríguez Cruz et al., 2008). Par exemple, pour certains pesticides organiques comme le DDT, leur dégradation chimique peut être favorisée en présence d'oxydes de fer, en favorisant un système réducteur via des bactéries réductrices du fer (Li et al., 2010).

c. Dynamique des échanges sol-solution de sol

Spéciation du cuivre

Dans le but d'évaluer les conséquences d'une contamination d'un sol sur un organisme vivant, les notions de disponibilité et biodisponibilité sont utilisées. On définit la disponibilité comme étant l'exposition d'un organisme à un contaminant. Cette exposition fait donc appel aux transferts sol-solution du sol et met en jeu notamment la spéciation des métaux en phase solide mais aussi en phase liquide présentée dans la Figure 13.

Le cuivre peut se retrouver dans les différentes phases du sol sous différentes formes chimiques régies par différents types d'interactions. Le cuivre a une très forte affinité pour les différents composants de la phase solide du sol. Des phénomènes d'adsorption via des échanges d'ions et des complexations peuvent se produire avec les argiles, les oxyhydroxydes (Fe, Mn, Al principalement) et la matière organique. On retrouve également des phénomènes de précipitation sous forme de carbonates ou d'oxydes de cuivre, des inclusions de cuivre au niveau des réseaux cristallins de minéraux ou encore de l'incorporation de cuivre par la microfaune, les racines et les microorganismes.

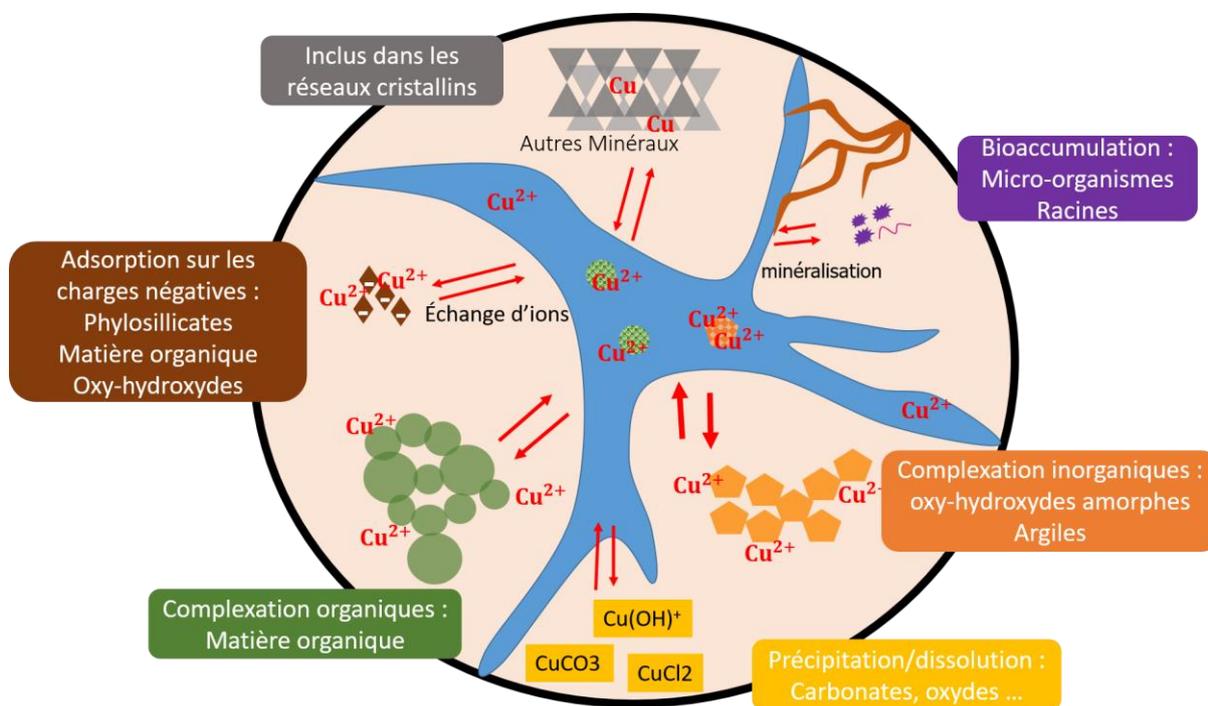


Figure 13. Les différentes formes de spéciation du cuivre dans le sol

En solution, le cuivre peut se retrouver sous forme libre (Cu^{2+}) ou liés à des ligands inorganiques (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et Cl^-) ou organiques (acides aminés, acides fulviques et humiques). Les complexes cuivre-MOD sont les plus fréquents en solution de sol, par rapport aux autres formes de spéciation, au vu de la grande affinité du cuivre pour cette phase (Bravin, 2008; Djae et al., 2017). Concernant les ligands inorganiques, le complexe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ peut être la forme majoritaire (Mcbride, 1989). Seulement une petite portion est dissoute dans la solution de sol. Il existe un équilibre de solubilité vis-à-vis de la phase minérale du sol. Pour les sols

extrêmement contaminés (allant jusqu'à 10000 mg de cuivre par kg de sol), l'équilibre est atteint (Sauvé et al., 1996). Cela signifie que pour certains cas particuliers de contamination intense, la phase minérale peut contrôler la solubilité du cuivre.

Le Tableau 2 représente l'ensemble des réactions de spéciation possible du cuivre en solution.

Tableau 2. Réactions de spéciation possible du cuivre en solution

Cu minéral
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{malachite}) + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{azurite}) + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuO}(\text{tenorite}) + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4(\text{bronchantite}) + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$

En solution, dépendamment du pH, on considère que la forme chimique du cuivre majoritaire est variable avec néanmoins une très faible proportion du cuivre libre Cu^{2+} . La plupart du temps le cuivre dissous présent en solution est complexé à la matière organique dissoute mais il est également possible de rencontrer des complexes inorganiques. Ces différentes formes chimiques vont ainsi définir ce qui sera disponible pour l'organisme. La Figure 14 représente la répartition du coefficient de partage sol-solution (K_d) des métaux dont le cuivre en fonction du pH.

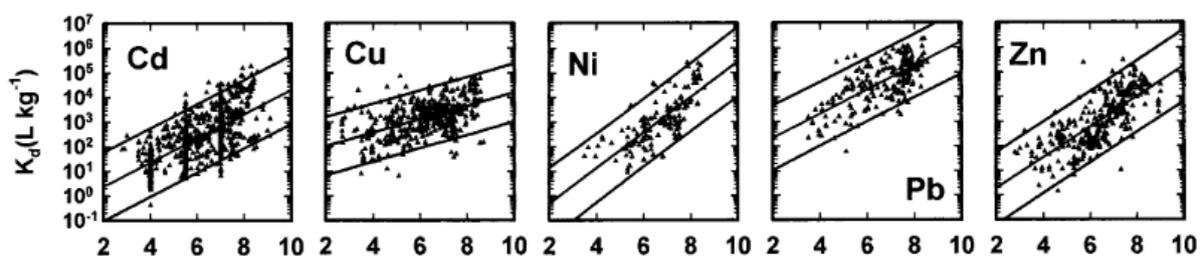


Figure 14. Répartition du coefficient de partage sol-solution (K_d) des métaux en fonction du pH (issue de Sauvé et al., 2000)

Le pH contrôle la solubilité du cuivre en grande partie, en raison de sa forte affinité pour les substances sorbantes de la phase solide des sols. C'est une des raisons majeures pour lesquelles le cuivre est retrouvé très faiblement en solution. De plus, la probabilité de retrouver de fortes proportions de l'ion cuprique en solution avec un pH supérieur à 6.5 est faible de part une dominance du cuivre sous forme de complexes hydroxydes (Plant et Raiswell, 1983). Cette forte rétention du cuivre sur la phase solide du sol à pH supérieur à 6 est notamment due à l'ionisation des surfaces des groupements alcooliques et carboxyliques induisant la formation de complexes sur des sites de fixation très spécifiques. Sauvé et al. (2000) ont défini une équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** permettant de calculer le logarithme de la concentration de cuivre dissous par rapport au pH, à la concentration de cuivre totale du sol et à la matière organique.

$$\log_{10}(\text{m\u00e9tal dissous}) = a + b \times \text{pH} + c \times \log_{10}(\text{m\u00e9tal total}) + d \times \log_{10}(\text{TOC}) \quad (\text{Eq. 1})$$

$\log_{10}(\text{m\u00e9tal dissous})$: le logarithme de la concentration de m\u00e9tal dissous en $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$

a, b, c, d : coefficients d\u00e9termin\u00e9s par r\u00e9gression lin\u00e9aire du jeu de donn\u00e9es

$\log_{10}(\text{m\u00e9tal total})$: le logarithme de la concentration totale du m\u00e9tal dans le sol en $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ sec

$\log_{10}(\text{TOC})$: le logarithme de la teneur en carbone organique du sol en pourcentage .

Il est \u00e9galement possible d'observer une augmentation du passage en solution du cuivre avec une augmentation de la mati\u00e8re organique soluble due \u00e0 la formation de complexes organom\u00e9talliques solubles pouvant repr\u00e9senter jusqu'\u00e0 75% de cuivre total dissous (Martinez et McBride, 1999). De plus, en pr\u00e9sence de certains pesticides organiques comme le difenzoquat, il a \u00e9t\u00e9 montr\u00e9 que l'adsorption du cuivre peut \u00eatre r\u00e9duit de par une comp\u00e9tition pour les sites de fixation (Pateiro-Moure et al., 2007).

Cas des pesticides organiques

Dans le cadre des pesticides organiques, beaucoup moins d'\u00e9tudes ont \u00e9tablis un suivi des pesticides en solution. Singh et al. (2018) a ainsi r\u00e9pertori\u00e9 23 \u00e9tudes sur la solution de sol *in situ*. Comme pour le cuivre, le type de sol peut entra\u00eener des variations dans les ph\u00e9nom\u00e8nes de solubilisation des mol\u00e9cules organiques. La sorption/d\u00e9sorption est un m\u00e9canisme cl\u00e9 dans la distribution des pesticides entre les particules solides du sol et la solution de sol. Le taux de mati\u00e8re organique d'un sol joue sur ces ph\u00e9nom\u00e8nes. Il a \u00e9t\u00e9 montr\u00e9 que pour certaines mol\u00e9cules telles que le chlorpyrifos et le parathion, la pr\u00e9sence de la mol\u00e9cule en solution de sol est not\u00e9e dans plusieurs sols mais \u00e0 des concentrations variables selon les types de sol et notamment selon que le sol soit plus ou moins riche en mati\u00e8re organique (Hwang et al., 2015; Olvera-Velona et al., 2008). La mati\u00e8re organique augmente la sorption de ces mol\u00e9cules sur la phase solide du sol et donc diminue leur disponibilit\u00e9 en solution. N\u00e9anmoins ces concentrations restent relativement faibles par comparaison avec les concentrations retrouv\u00e9es dans les sols. Hwang et al. (2015) ont ainsi montr\u00e9 que seulement 1,4 \u00e0 0,6 % du chlorpyrifos pr\u00e9sent dans le sol \u00e9tait retrouv\u00e9 en solution. En revanche, si cette mati\u00e8re organique se solubilise, alors il est possible d'observer une d\u00e9sorption importante des mol\u00e9cules vers la solution de sol (Trinh et al., 2017). La mati\u00e8re organique soluble n'est pas la seule composante de la solution capable de d\u00e9sorber des mol\u00e9cules organiques. Plusieurs \u00e9tudes ont ainsi montr\u00e9 que la pr\u00e9sence de surfactants et d'acides organiques tels que les acides carboxyliques exsud\u00e9s par les racines peuvent favoriser la d\u00e9sorption (Cheng et Wong, 2006; Gonzalez et al., 2010; Strobel, 2001; Trinh et al., 2017). En effet, les surfactants dont le r\u00f4le est de jouer sur la tension de surface, vont permettre une augmentation de la solubilisation des mol\u00e9cules hydrophobes telles que le DDT (Gonzalez et al., 2010).

Les carbonates mais surtout le taux et la composition des argiles minéralogiques vont également impacter la solubilisation de certains pesticides tels que le cadusafos ou encore le chlortoluron (Kodešová et al., 2012; Li et al., 2004; Olvera-Velona et al., 2008). Les argiles vont en effet jouer sur les phénomènes de sorption mais la présence de certains cations au niveau des feuillets des argiles va impacter les échanges ioniques avec les pesticides. Par exemple, une plus grande concentration de pesticides polaires pourra se fixer sur les argiles en présence de K^+ tandis que moins s'y fixeront en présence de Ca^{2+} (Li et al., 2004).

Ces variations selon les sols vont donc pouvoir entraîner des variations d'exposition des plantes et des organismes non-cibles. Cependant, il est important de considérer ces variations d'exposition sur le long terme car l'effet toxique en solution peut être persistant (Olvera-Velona et al., 2008). Un modèle défini par des observations in-situ a également montré que le chlorpyrifos pouvait rester jusqu'à 4 ans après les derniers épandages avant d'atteindre la limite de quantification de 0,03 ng/mL (Hwang et al., 2015).

De plus, la récente étude de Gámiz et al. (2016) a permis de mettre en avant une énantiosélectivité au niveau de la sorption/désorption du métalaxyl. Il est donc important de considérer chaque isomère comme molécule propre dans la prise en compte des risques écotoxiques. Cela remet en question à la fois l'application de mélange non racémique mais également celle de mélange racémique qui, part processus de dégradation dans le temps, deviendrait non racémique.

Impact des paramètres physico-chimiques environnementaux et des pratiques

Le pH des sols va jouer sur la forme chimique des composés organiques favorisant ou non leur transport. Selon les propriétés des molécules, des sols alcalins favoriseront leur mobilité comme c'est le cas pour le metsulfuron (Sondhia, 2009) et le métalaxyl (Arias et al., 2006). Le pKa d'une molécule pourra renseigner la forme chimique de la molécule au pH du sol. Ainsi certaines molécules seront plus facilement solubilisables à pH acide tandis que d'autres le seront à pH alcalin (Komárek et al., 2010).

Concernant le cuivre, le pH va directement impacter sa mobilité de par sa spéciation. A pH inférieur à 6, le cuivre se retrouvera principalement sous forme libre et sera donc plus fortement mobile. Sauvé et al. (1996) ont ainsi défini une relation entre le cuivre total, le pH et la concentration en ions cuivre libres (Cu^{2+}) en solution. Toutefois, à un pH d'environ 7,5, la mobilité du cuivre peut augmenter via la formation de complexes avec la matière organique du sol solubilisée (Komárek et al., 2010). Sauvé et al. (2000) ont montré un fort impact du pH et de la matière organique sur le coefficient de partitionnement sol – solution (K_d) de l'ordre de 42%. Ce coefficient a lui-même été relié à la mobilité de certains pesticides organiques avec une mobilité plus forte des molécules lorsque le K_d diminue (Baskaran et al., 1996). L'utilisation de la DGT a également montré une corrélation négative importante entre le flux de Cu DGT et l'acidité du sol (Bravin et al., 2009). La forme ionique du cuivre est également largement influencée par le pH tandis que la relation entre le cuivre total en solution et le pH n'est pas linéaire (McBride et Blasiak, 1979). Ces absences de variation peuvent être induites par une augmentation de la solubilisation de la matière organique dans la solution à pH plus élevé emportant avec elle du cuivre.

Les processus d'oxydo-réduction vont impacter la forme chimique des pesticides. Balint et al. (2015) ont ainsi montré une augmentation de la distribution du cuivre libre dans les sols soumis à une alternance de conditions redox notamment lors de la dissolution d'oxydes de fer, de manganèse et de la matière organique. Ceci contribuant alors à la mobilisation du cuivre. Remucal et Ginder-Vogel (2014) ont également mis en évidence des phénomènes d'oxydation des molécules organiques par les oxydes de manganèse en solution

Le taux d'humidité des sols va également influencer les échanges sol-solution des pesticides organiques. On pourrait penser que l'apport d'une forte quantité d'eau dans les sols pourrait augmenter les phénomènes de désorption et donc augmenter la part disponible de contaminants organiques. En effet, l'augmentation du taux d'humidité va augmenter le taux de désorption de certaines molécules organiques. En revanche, Roy et al. (2000) ont observé une augmentation de la sorption de certains pesticides sur les colloïdes avec l'augmentation de l'humidité.

4. Transferts vers la profondeur du sol (lessivage, lixiviation)

Malgré la forte rétention des pesticides en surface des sols, il est possible qu'une partie de ces contaminants soit transportée à travers la colonne de sol vers des horizons plus profonds. Le risque de contamination des horizons profonds des sols et des eaux de nappes est donc à prendre en compte. Deux processus peuvent entraîner les contaminants en profondeur : le lessivage et la lixiviation. La différence entre les deux réside dans le moyen de transport des contaminants. Le lessivage des sols entraîne les contaminants via les transferts de colloïdes. C'est-à-dire que les pesticides sorbés à la surface de ces constituants solides vont migrer en même-temps. Les colloïdes sont de plusieurs natures, variables suivant les sols. Dans les luvisols ou planosols, les argiles minéralogiques sont les constituants majoritairement présents dans les solutions gravitaires. Dans les podzols, des matières organiques et le fer ou l'aluminium peuvent également transporter des contaminants en profondeur. La lixiviation peut également entraîner les pesticides en profondeur mais cette fois-ci sous forme dissoute puisqu'il s'agit de migration d'eau à travers la colonne de sol. Quoi qu'il en soit, les quantités perdues par lessivage et lixiviation sont estimées en général entre moins de 1% et jusqu'à 5% de la quantité appliquée dans certains cas exceptionnels (Flury, 1996).

a. Cas des molécules organiques

Concernant les pesticides organiques, plusieurs caractéristiques du sol mais aussi des molécules elles-mêmes vont contrôler les risques de lixiviation et de lessivage.

La capacité d'échange cationique du sol (CEC) correspond aux charges négatives portées par les constituants des sols et ainsi au potentiel de sorption d'éléments cationiques. Cette valeur est reliée à la quantité de matière organique du sol et d'argile minéralogique mais également à leur nature et au pH du sol.

La capacité d'échange cationique est soulignée dans l'article d'Okada et al. (2016) comme étant la raison de la forte rétention de certains pesticides organiques tel que le glyphosate sur les

argiles. Cette valeur permet en effet d'identifier les horizons du sol plus propices aux échanges cationiques et donc à la fixation de composés sur les particules solides.

La nature de la matière organique apportée montre aussi des différences de lessivage. Les acides humiques favorisent une rétention des pesticides alors qu'en revanche l'apport de boue d'épandage favorisera le lessivage des pesticides organiques de par la présence de composés organiques de type surfactants dans ces boues (Gaonkar et al., 2019).

Au niveau de la molécule même, le coefficient d'adsorption (K_{oc}) indiquant l'affinité du composé avec le carbone organique donne une idée du potentiel de lixiviation. En effet, les particules dissoutes de matière organique peuvent entraîner les molécules fixées sur les sites spécifiques de fixation dans la solution de sol et ainsi augmenter le risque de lixiviation.

Les conditions météorologiques vont aussi modifier les transferts des composés. Quelques études et modélisations montrent que la pluviométrie est un des facteurs principaux du lessivage pouvant entraîner certains composés organiques jusqu'à 1 mètre de profondeur pendant les années de fortes pluies (Lammoglia et al., 2018). Lewan et al. (2009) ont observé un taux de lessivage d'herbicides plus important au printemps qu'en automne dû aux précipitations pendant l'hiver. Une étude révèle même la contamination des eaux de nappes phréatiques dans des sols de type arénosol exposés à de très fortes précipitations (Mirlean et al., 2007).

Certaines pratiques peuvent également favoriser ou à l'inverse limiter les risques de transferts verticaux des pesticides dans les sols. La présence d'une couverture enherbée a une incidence sur le lessivage des pesticides. Les études semblent montrer des différences d'effet de la couverture enherbée selon les molécules et les sites. Ainsi plusieurs études montrent une diminution du lessivage par cette technique agricole. C'est le cas de Dousset et al. (2010) qui ont testé cet effet sur le lessivage de 3 pesticides organiques en zone viticole (diuron, procymidone et tébuconazole). Il en ressort une diminution du lessivage dans des zones enherbées pour ces 3 composés dépendamment de leur coefficient d'adsorption ainsi que de leur affinité avec la matière organique dissoute favorisant leur lessivage. Liger et al. (2016b) ont également récemment montré une atténuation croissante du lessivage de l'isoproturon, du tébuconazole ainsi que du dimétomorphe à 50 cm de profondeur allant de 83 à 96% de la concentration initiale grâce à une bande enherbée. En revanche, Langenbach et al. (2008) ne montrent qu'un ralentissement du lessivage de l'atrazine mais pas une diminution. Wauchope et al. (1990) ne constatent aucune différence de lessivage du sulfométuron-méthyl et de la cyanazine selon l'enherbement. Dans ce cas-là, il semble que la durée de pluie et son intensité soit le facteur le plus influant sur le lessivage.

b. Cas du cuivre

L'accumulation du cuivre dans les sols est essentiellement située au niveau de l'horizon de surface (0-15 cm) en raison du fort pouvoir fixateur du sol vis à vis de ces éléments. Néanmoins, l'horizon 15-40 cm situé immédiatement au-dessous de celui dans lequel ont été incorporées les pesticides présente aussi un enrichissement lié au travail agricole du sol (Wu et al., 2013). Il a été montré que le labour profond lors de l'arrachage ou de la replantation pouvait jouer sur la distribution des contaminants dans le sol notamment pour le cuivre (Brun et al., 1998). De plus,

comme précisé précédemment, le labour profond entraîne une modification de l'intensité des phénomènes de sorption, rendant la désorption des pesticides plus importante et favorisant les transferts en profondeur (Alletto et al., 2012). La nature de la matière organique apportée lors d'épandages montre aussi des différences de lessivage. Pour le cuivre, Lekfeldt et al. (2017) ont montré une augmentation du lessivage en présence de boues. Des études révèlent d'autre part une mobilité plus importante des composés après une longue période d'apport de matière organique.

De manière générale il est admis que le cuivre a une faible mobilité dans les sols. Néanmoins, Baize (1997) a démontré que le transfert du cuivre pouvait avoir lieu notamment dans des sols acides comme dans certains podzosols, et l'accumulation dans l'horizon spodique, accumulant matières organiques et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Dans le cas des sols sableux, on observe un enrichissement significatif des couches plus profondes (jusqu'à l'horizon 60-80 cm) résultant du faible pouvoir de fixation de ce type de sol pour les métaux. En revanche, les carbonates de ces sols peuvent se lier au cuivre (Duplay et al., 2014). Komárek et al. (2010) ont répertorié un certain nombre d'études montrant une perte en cuivre pouvant atteindre 40% de la quantité épandue via ruissellement et érosion.

D'autres études ont montré l'existence d'interactions entre molécules organiques et cuivre notamment avec le glyphosate et le diuron rendant plus mobiles les pesticides organiques mais également le cuivre (Balint et al., 2015; Dousset et al., 2007).

Maeda et Bergström (2000) ont néanmoins montré que le lessivage du cuivre dans les sols était négligeable par comparaison avec d'autres métaux comme le zinc par exemple.

III. Biodisponibilité, bioaccumulation et toxicité des organismes terrestres

1. Concept de disponibilité, biodisponibilité et bioaccumulation

Les pesticides peuvent impacter les organismes non-cibles du sol en fonction de plusieurs paramètres et notamment leur persistance, leur disponibilité et leur potentielle toxicité. Ces impacts sont variés dépendamment des molécules mais il reste difficile à quantifier au vu de la complexité des mélanges rencontrés dans les sols. Le fonctionnement métabolique des espèces est également un facteur majeur étant donné leur potentielle adaptation qui sera dépendante de la durée et de l'intensité de l'exposition.

Le sol abrite plusieurs catégories d'organismes dont les microorganismes, la micro- ou mésofaune et la macrofaune. Ils ont tous un rôle important dans la vie des sols et sont la base à de nombreux services écosystémiques parmi lesquels un majeur dans le devenir des pesticides : le recyclage de la matière organique.

Les transferts vers les organismes impliquent le concept de biodisponibilité. Ce concept décrit par Peijnenburg et al. (1997) et normalisé (ISO 2006) se décompose en 3 processus présentés dans la

Figure 15.

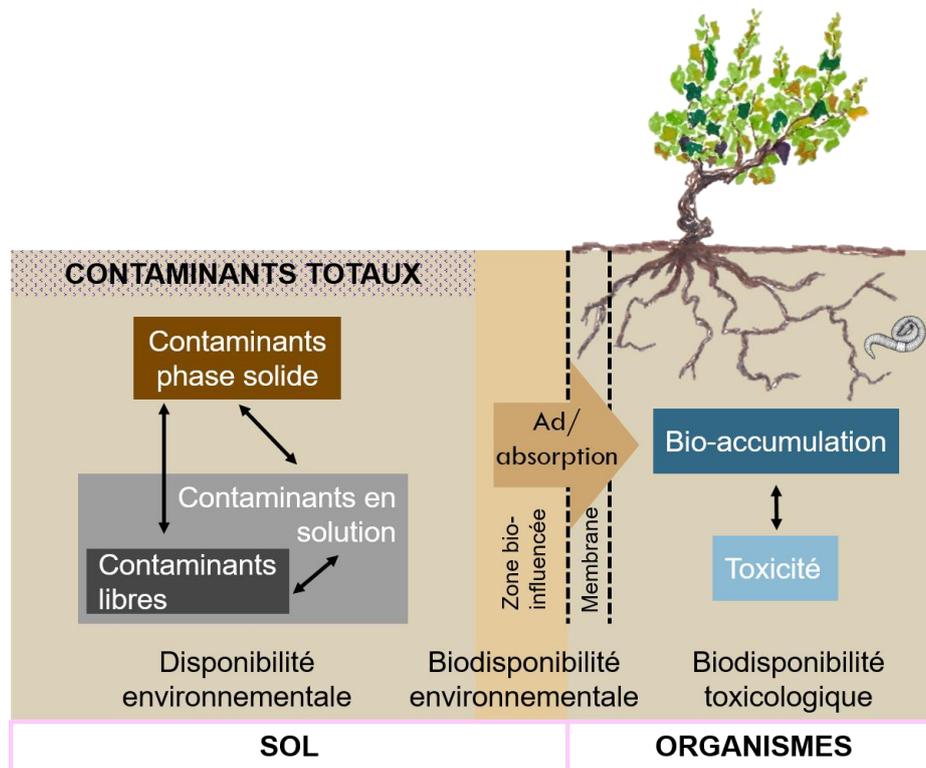


Figure 15 : Schéma conceptuel de la biodisponibilité des contaminants pour les organismes du sol à trois composantes (adapté d'après Bravin, 2008)

Le premier, **la disponibilité environnementale**, reflète la part de contaminants potentiellement disponible pour les organismes. Elle implique directement les échanges sol-solution de sol à travers la solubilisation et la sorption. La deuxième, **la biodisponibilité environnementale**, correspond à la part de contaminant disponible pour les organismes du sol et absorbée par des processus physiologiques. En prenant en compte la durée d'exposition, il est possible d'intégrer la notion de flux à cette biodisponibilité environnementale. Il faut ajouter à cela le fait que chaque organisme ne présentera pas les mêmes spécificités d'adsorption/absorption. Afin de limiter ces différences, il est donc préférable de réaliser la mesure de biodisponibilité au niveau de la zone bio-influencée, c'est-à-dire, là où les conditions physico-chimiques peuvent être modifiées par les organismes eux-mêmes. La dernière, **la biodisponibilité toxicologique** prend en compte les effets toxiques observés par l'exposition aux contaminants. Cette biodisponibilité toxicologique va dépendre directement de la part de contaminant adsorbée/absorbée par l'organisme donc de la biodisponibilité environnementale, elle-même dépendante de la quantité de contaminant disponible dans les sols pour les organismes c'est-à-dire de la disponibilité environnementale. Cette disponibilité environnementale va elle-même dépendre des conditions physico-chimique du sol. Or, ces mesures de disponibilité environnementale sont principalement réalisées en laboratoire sous conditions contrôlées et rarement *in-situ* avec les conditions physico-chimiques aléatoires du terrain. Il est donc difficile d'appréhender les variations de disponibilité des sols au cours d'une année de culture.

2. Cas des molécules organiques

Les organismes non-cibles du sol peuvent également être impactés par les résidus de pesticides organiques. Ces impacts sont variés dépendamment de la nature de la molécule, de sa quantité, de son temps d'exposition mais également de l'organisme exposé.

Les organophosphorés sont reconnus comme toxiques pour les humains, les animaux, les plantes et les insectes par l'inhibition de l'activité acétylcholinestérase entraînant des anomalies au niveau des systèmes respiratoire, reproducteur, nerveux, hépatique et rénal. L'utilisation répétée d'organophosphoré abaisse la communauté microbienne du sol et réduit la fertilité du sol (Sidhu et al., 2019). Une autre étude de Zhang et al. (2019) a montré un effet toxique de l'azoxystrobine sur les communautés bactériennes du sol mais également sur le système digestif du ver de terre *E. crypticus* qui peut directement être associé au taux de mortalité et aux troubles reproductif de l'espèce. De plus, l'exposition à l'azoxystrobine augmente l'abondance de gènes de résistance aux antibiotiques chez *E. crypticus*. L'utilisation massive de certaines molécules telle que le glyphosate peut également conduire à une modification de la composition de la communauté microbienne du sol mais également du système digestif des animaux par une sélection des espèces ayant développé une résistance au glyphosate. Cela peut engendrer une dangereuse prolifération de pathogènes pouvant par la suite nuire aux espèces végétales et animales présentes dans ce sol (Van Bruggen et al., 2018).

En parallèle, les microorganismes développent plusieurs mécanismes de tolérance, résistance (Ramakrishnan et al., 2019) et dégradation des pesticides. Une étude récente de Malik et al. (2019) a montré une forte capacité des microorganismes exposés depuis plusieurs années à des apports réguliers de pesticides à dégrader les organochlorés ou d'autres xénobiotiques même n'ayant jamais été épanchés. Cette capacité de dégradation vient néanmoins poser un autre enjeu environnemental important qui est celui de la nature des composés de dégradation et de l'évaluation de leur devenir et toxicité.

La grande capacité de dégradation des polluants des populations bactériennes est due à leur grande richesse de gènes cataboliques leur permettant de survivre à large échelle de pH, température, oxygène et concentration de métaux. Une des perspectives la plus efficace pour la bio-remédiation des sols contaminés par des pesticides semble être l'utilisation de microorganismes indigènes du sol (Dar et al., 2019).

Les vers de terre semblent métaboliser les pesticides et participer à leur dégradation mais aucune bioaccumulation n'est visible dans les tissus. En revanche, après une période d'exposition importante et des concentrations élevées, les vers de terre sont physiologiquement atteints (Schreck et al., 2008a). Certaines molécules telles que l'endosulfan, l'aldicarb, l'imidaclopride, le buprofezine, le triflumuron ou encore le lufénuron vont impacter la croissance des vers de terre (Badawy et al., 2013; Fernández-gómez et al., 2011; Mosleh et al., 2003) pouvant conduire à la mort. C'est notamment le cas lorsque *Eisenia fetida* est exposé à une concentration supérieure à 5 mg/kg d'imidaclopride (Fernández-gómez et al., 2011). Les concentrations auxquelles ces effets vont se produire varient selon les molécules et les espèces exposées. Certaines molécules comme le lufénuron peuvent inhiber la croissance

d'*Aporrectodea caliginosa* dès de faibles niveaux tel que 0,5 mg/kg (Badawy et al., 2013). A une concentration inférieure à 2 mg/kg, l'imidaclopride n'a plus d'effet létal sur *Eisenia fetida*, néanmoins, la croissance est toujours impactée et il apparait également de la reprotoxicité dans 89% des cas (Fernández-gómez et al., 2011). Dans le même sens, Reinecke et Reinecke (2007) ont observé une diminution de la biomasse d'*Aporrectodea caliginosa* en présence de chlorpyrifos due à une inhibition de la cholinestérase. Les mêmes observations avaient été faites sur *Eisenia fetida* par Lydy et Linck (2003). Dans ce même article, les auteurs montrent également que certains herbicides comme l'atrazine et la cyanazine peuvent être plus toxiques que l'insecticide chlorpyrifos-éthyl. Il montre également qu'à l'inverse, la simazine ne semble pas exercer de toxicité sur les vers.

Un des sujets émergents de la recherche sur les pesticides est la présence de plusieurs substances actives en simultané dans les sols agricoles. Les effets toxiques de ces mélanges de pesticides, appelé couramment « effets cocktails », sur les organismes non-cibles sont encore peu décrits dans la littérature, mais quelques données permettent déjà de comprendre qu'il s'agit ici d'enjeux majeurs pour le futur. Chen et al. (2018) ont ainsi constaté un effet antagoniste de l'herbicide tribénuron-méthyl et du fongicide tébuconazole sur le ver *Eisenia fetida*. Ces effets se traduisent par un stress oxydatif et une inhibition de l'activité de l'enzyme cellulase sans toutefois endommager l'ADN. L'atrazine et la cyanazine peuvent également augmenter la toxicité du chlorpyrifos-éthyl seul de 8 et 2 fois respectivement (Lydy et Linck, 2003). Cependant cette même étude montre que la simazine n'aura pas d'effet amplificateur sur la toxicité du chlorpyrifos-éthyl. Dans le même sens, une autre étude montre que les concentrations de mélanges d'insecticides retombés sur les sols suite au lessivage des feuilles et fruits ne sont pas létales pour *Eisenia fetida* (Hulbert et al., 2020).

Il est également possible de ne pas observer d'effet néfaste de certains insecticides. C'est le cas du chlorantraniliprole sur les actinomycètes, les champignons, les bactéries fixatrices d'azote et solubilisatrices de phosphates malgré toutefois un changement de la population microbienne. Cela peut être dû au fait que l'étude se focalisait sur une rhizosphère de culture de riz avec une dégradation rapide du chlorantraniliprole dans les sols, inférieure à 60 jours (Sahu et al., 2019). En aucun cas, des données de toxicologie ne peuvent être généralisées à l'ensemble des types d'agriculture et à l'ensemble des types de sol.

3. Cas du cuivre

Les vignes semblent tolérantes au cuivre à une concentration inférieure à 1 μM . La concentration médiane d'inhibition a été estimée à 3,9 μM par Juang et al. (2012). A des concentrations supérieures à 10 μM de cuivre en solution, des signes de toxicité au niveau de l'extrémité des racines ont été observés comme une augmentation de la vacuolisation et de la plasmolyse (Juang et al., 2012). Néanmoins la translocation du cuivre entre les racines et les autres parties plus éloignées de la vigne est très limitée (Brunetto et al., 2016; Juang et al., 2012). Ainsi Juang et al. (2012) suggèrent que la croissance des racines ainsi que les changements rhizodermal cellulaire peuvent être utilisés comme indicateur de phytotoxicité de la vigne sous stress cuprique.

Brunetto et al. (2016) résumant les stratégies agricoles possibles pour rendre des sols, dans lesquels l'accumulation de cuivre et les signes de toxicité sont déjà présents, plus fertiles et propices à la production agricole. Les effets du chaulage et de l'apport de matière organique sont bien documentés (Ambrosini et al., 2015; Besnard et al., 2001; Comin et al., 2018; Pearl, 2017; Sauvé et al., 1996). La teneur en carbone organique est reconnue comme étant l'un des facteurs majeurs influençant la toxicité du cuivre (Villanueva-Rey et al., 2019). Ainsi il est possible de voir de grande différence au niveau de la distribution, de la spéciation et de la biodisponibilité du cuivre dans des sols amendés avec de la matière organique ou non. L'utilisation de chaux est une stratégie de réduction de la phytotoxicité et de la disponibilité du cuivre couramment utilisée en viticulture. En effet les sols les plus contaminés traités avec de la chaux montrent une meilleure croissance et développement des jeunes vignes (Trentin et al., 2019). Ambrosini et al. (2015) montrent que le chaulage aux plus fortes doses testées augmente le pH du sol jusqu'à plus d'une unité pH, diminuant la concentration en cuivre extraite par CaCl_2 qui représente la fraction facilement remobilisable du cuivre. En plus de réduire la disponibilité du cuivre, cela va augmenter la part de calcium et magnésium assimilable par la plante, mais également prévenir les changements anatomiques des racines et être bénéfique pour la croissance et le développement des jeunes vignes sur des sols riches en cuivre.

De façon surprenante une étude de Lejon et al. (2008) montre que le cuivre biodisponible ne semble pas lié à la concentration en cuivre libre en solution mais en cuivre total. De plus, le pH joue un rôle déterminant dans la composition de la communauté microbienne du sol et est même le principal paramètre influençant la toxicité par rapport à la concentration totale de cuivre. Une autre étude a montré la même chose avec une tolérance bactérienne au cuivre 9 fois plus importante dans les sols contaminés par comparaison avec des sols n'ayant jamais vu de cuivre. La raison de ces résultats se trouvait au niveau de la valeur de pH mais également de carbone organique et de la texture du sol. La plus faible tolérance a été observée dans les sols ayant les plus forts pH et taux de carbone organique, probablement en raison du fait que le cuivre est moins biodisponible à pH élevé et avec un fort taux de carbone organique. Au niveau de la texture du sol, le pourcentage de limon semble augmenter la tolérance bactérienne probablement en raison du fait que les particules fines du sol diminuent la biodisponibilité du cuivre par fixation à la surface. Mais cette fois-ci la teneur totale en cuivre semble être corrélée avec l'augmentation de la résistance bactérienne (Fernández-Calviño et al., 2011).

De plus, l'analyse de la composition des communautés bactériennes d'un sol de vigne a suggéré une meilleure tolérance au cuivre des communautés présentes dans les sols de vignes anciennes par rapport aux sols de vignes abandonnées n'ayant pas vu de cuivre depuis plusieurs années. Cette meilleure tolérance n'est pas corrélée directement avec la concentration en cuivre dans les sols mais avec le pH (Fernández-Calviño et al., 2012).

Il est aussi à noter que dépendamment de la forme du cuivre présent dans la formulation d'un produit commercial, l' EC_{50} est variable. Les nano formulations sont celles présentant la toxicité la plus forte pour les collemboles (Neves et al., 2019).

IV. Méthodologie de suivi des pesticides et limites actuelles

1. Dosages des pesticides organiques dans les sols : évolution des techniques

Les différentes phases fixatrices de pesticides, comme la matière organique, les argiles etc, composant la matrice sol rendent son analyse complexe. La fiabilité des résultats se joue dès l'étape d'échantillonnage. Le choix du matériel d'échantillonnage ainsi que celui du conditionnement est très important. Pour les pesticides organiques, il faut éviter tout contact avec du plastique qui peut engendrer des phénomènes d'adsorption des pesticides à sa surface (Wessel-Bothe et al., 2000). Il faut donc favoriser l'usage de métal ou du verre. Pour pouvoir doser un pesticide, il faut ensuite préparer l'échantillon sans risque d'altération des composés présents, puis les extraire en essayant de casser les liaisons les plus fortes qui les retiennent à la phase solide afin d'avoir les meilleurs rendements d'extraction possibles et d'essayer de prendre en compte les résidus liés. Cet étape clé est souvent la plus longue et fastidieuse car des problèmes de contaminations lors de la manipulation peuvent altérer fortement par la suite la qualité de l'analyse. La plupart du temps, l'extraction se fait à l'aide de solvants organiques. Il existe plusieurs méthodes d'extraction selon les caractéristiques physico-chimiques des molécules recherchées afin d'obtenir les meilleures performances possibles. Les premières extractions de sol ont été faites selon la méthode d'extraction de Soxhlet qui se fait par condensation du solvant d'extraction mais qui est également très consommatrice de solvant et de temps, pouvant alors engendrer des dégradations de contaminants pendant l'extraction (Williams et al., 1972). Parmi les méthodes dites classiques, on retrouve également l'extraction par agitation qui comme son nom l'indique consiste à mettre en agitation l'échantillon dans un solvant organique (Jurado-Exposito et Walker, 1998), l'extraction par ultra-sons qui améliore le contact entre les particules de sol et le solvant et facilite donc l'extraction ; c'est aussi la technique la plus utilisée de par son moindre coût mais présentant moins de fiabilité en terme de reproductivité (Assalin et al., 2014; Babić et al., 1998). On trouve également l'extraction liquide-liquide qui permet une distribution des pesticides entre une phase aqueuse et un solvant organique non miscible à l'eau mais qui joue surtout un rôle de purification dans le cas du traitement d'une matrice solide car ce traitement demande une pré-extraction en amont (Fu et al., 2009; Mansour et Danielson, 2018). Pour chacune de ces techniques, il est possible d'orienter le choix du solvant en prenant en compte le coefficient de partage des substances à extraire entre les phases aqueuse ou solide et le solvant d'extraction. Il est aussi important de prendre en compte si le solvant présente une sélectivité ou au contraire va permettre d'extraire un large spectre de molécules.

Actuellement, d'autres techniques plus récentes ont été développées telles que l'extraction assistée par micro-ondes, l'extraction par liquide pressurisé aussi appelé extraction par solvant accéléré (ASE), l'extraction par fluide supercritique et l'extraction sur phase solide (SPE). L'extraction assistée par micro-ondes utilise le principe d'un chauffage intra-matrice basé sur la rotation et la vibration des molécules. Elle permet une très bonne efficacité d'extraction en un temps réduit et en consommant moins de solvant (W. Zhang et al., 2012). Cette extraction

doit ensuite être suivie soit d'une filtration, soit d'une purification. On peut par exemple effectuer une purification via la technique d'extraction sur phase solide (Di et al., 2015; Redondo et al., 1993). L'extraction par solvant, grâce à la mise sous pression permet d'avoir atteindre des températures élevées dépassant même le point d'ébullition des solvants utilisés tout en les conservant dans un état subcritique ce qui permet une meilleure pénétration dans la matrice solide (viscosité plus faible) (Karlsson et al., 2016). L'extraction par fluide supercritique utilise, comme son nom l'indique, un fluide à l'état supercritique comme solvant extractant. Le plus souvent il s'agit du dioxyde de carbone qui permet une meilleure solubilisation des composés d'intérêts de par ses propriétés de viscosité et de diffusion (Snyder et al., 1992). Il est possible de réaliser successivement plusieurs de ces techniques afin d'obtenir une meilleure extraction (Castelo-Grande et al., 2017; Di et al., 2015; Naeeni et al., 2011). Avec des techniques qui permettent d'améliorer la sensibilité et la détection de plus en plus de composés, un des enjeux majeurs était de miniaturiser la préparation d'échantillons afin de consommer de moins en moins de solvants et permettre ainsi un coût financier et environnemental moins important. On trouve donc maintenant des techniques de micro-extraction en phase solide ou phase liquide qui permettent une extraction avec un volume de solvant bien plus faible par rapport au volume d'échantillon. La méthode QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) est l'une des dernières méthodes d'extraction mise au point et semble permettre de bons rendements d'extractions, variant entre 70 et 120% d'extraction et atteignant des limites de quantifications entre 0,1 ng/g et 50 ng/g (Asensio-Ramos et al., 2010; Đurović-Pejčev et al., 2019; Lesueur et al., 2008; Pszczolinska et Michel, 2016; Yu et al., 2016). Elle consiste en une extraction liquide-liquide utilisant peu de solvant organique mais des sels et des tampons pour une meilleure extraction. Elle peut également être suivie d'une étape de purification de type extraction sur phase solide.

Après l'extraction, il faut ensuite être en mesure de détecter les composés en séparant bien chaque analyte et en minimisant le bruit de fond afin d'être le plus sensible possible. La sensibilité est reflétée par la limite de quantification. La chromatographie en phases liquide ou gazeuse permet de séparer les analytes à l'aide de colonnes choisies en fonction des molécules cibles. Ces techniques sont couplées le plus souvent à la spectrométrie de masse en tandem pour la détection de chaque analyte ciblé. Un des enjeux actuels est d'établir des bilans de contamination les plus complets possible en ciblant les concentrations les plus faibles possible (ultra-traces) afin d'évaluer au mieux les risques environnementaux découlant des pratiques d'épandage sur les sols. Pour ce faire, il faut chercher à abaisser les limites de quantification afin de pouvoir quantifier les pesticides à l'état d'ultra-traces qui malgré de faibles concentrations peuvent présenter un risque toxicologique du fait de l'effet mélange. Jusqu'à ce jour, la plupart des études permettent une quantification jusqu'à la dizaine voire quelques fois le nanogramme par gramme de sol. Ce qui n'est néanmoins pas toujours suffisant. De plus, la plupart de ces articles visent uniquement l'étude d'une classe particulière de molécules ou bien d'un petit panel de molécules mais rarement dépassant la vingtaine de molécules (Álvarez-martín et al., 2017; Kogan et al., 2007; Landry et al., 2006; Pose-Juan et al., 2015; Renaud et al., 2018; Schreck et al., 2008b; Thevenot et Dousset, 2015; Vela et al., 2017). Peu d'articles proposent un état des lieux en rapport avec l'historique des contaminants divers et variés auxquels ont pu être exposés les sols agricoles depuis plusieurs décennies (Chiaia-Hernandez

et al., 2017; Silva et al., 2019). L'enjeu de l'analyse multi-résidus ultra-traces est de coupler limite de quantification et large panel de contaminants.

2. Méthodologie du suivi des échanges sol-solution

a. Echantillonnage actif

L'échantillonnage actif consiste en un prélèvement ponctuel à une date et sur une période courte. Ce type d'échantillonnage ne permet pas de réaliser un suivi sur une période longue hormis avec l'utilisation d'un préleveur automatique très coûteux et énergivore. Le risque avec ce type de prélèvement est de manquer un épisode de contamination intense très bref ou à l'inverse de tomber sur une période de basses concentrations. En ce qui concerne les prélèvements de solution de sol, l'échantillonnage actif consiste à aspirer la solution à travers une bougie poreuse par dépression. Le prélèvement de solution de sol par cette méthode ne peut pas être réalisé sur une longue période au risque de diluer l'échantillon par manque de temps de rééquilibrage de la solution avec le sol. Il existe plusieurs types de bougies poreuses. La plupart du temps, des bougies en téflon sont utilisées pour leur inertie avec les éléments traces métalliques. En revanche, ce matériau n'est pas inerte vis-à-vis des molécules organiques et peut provoquer une accumulation de ces molécules à la surface du téflon. Ainsi l'échantillonnage peut être faussé soit par une sorption de certaines molécules à la surface de la bougie et donc une absence de ces molécules dans l'échantillon ou à l'inverse, une désorption des molécules dans la solution avec le temps provoquant ainsi leur présence en solution non représentative de la contamination réelle de la solution au moment du prélèvement. Plusieurs études se sont donc penchées sur d'autres techniques d'échantillonnage de solution de sol dont l'échantillonnage passif est la plus fréquente. En revanche ce type d'échantillonnage dans les sols n'est pour l'instant réalisé que pour la détection et quantification des éléments traces métalliques. Pour les molécules organiques, cet échantillonnage reste à mettre au point.

b. Echantillonnage passif de type Diffusive Gradient in Thin films pour le cuivre

Un dispositif récent (1993) permet d'évaluer la concentration en métaux dans l'eau poreuse du sol ainsi que la capacité du sol à réapprovisionner la solution en contaminants. Il s'agit de la « diffusive gradient in thin films » (DGT). Ce dispositif est constitué de 2 résines ; une permettant l'accumulation des contaminants par échange d'ions et l'autre permettant une diffusion homogène. Les DGT permettent ainsi un bon échantillonnage des métaux dans les sols, basé sur 2 principes : le premier est la différence de coefficient de diffusion, le deuxième est la différence avec la phase de fixation.

Les DGT sont utilisés couramment dans plusieurs matrices : le sol, l'eau et les sédiments (Bravin et al., 2012; Uher et al., 2018; Zhang and Davison, 1995; Y. Zhang et al., 2019). Certaines études utilisent les DGT comme un outil de suivi des éléments traces puissants pour une intégration complète de l'information sur des échelles temporelles importantes permettant ainsi un meilleur suivi temporel que par des prélèvements ponctuels (Bretier et al., 2019; Buzier

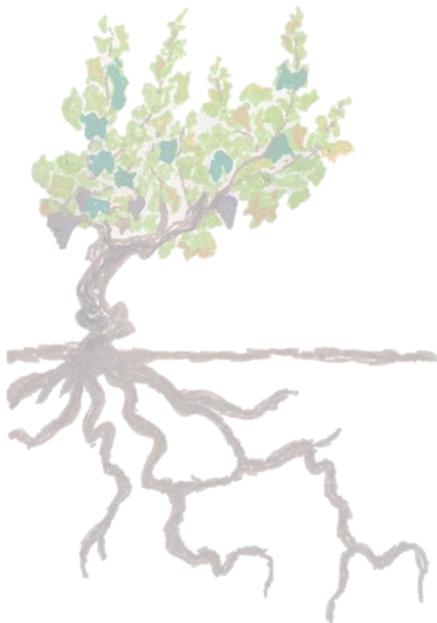
et al., 2014). Ainsi, il a pu être mesuré jusqu'à 500 µg/L de cuivre dans des sols de vignes anciennes (Cattani et al., 2006).

L'utilisation de DGT sur de plus longues périodes permet d'intégrer plusieurs pics de contamination élevée tout en prenant en compte les diminutions inter-pics se produisant et qui ne pourraient pas être pris en compte avec l'échantillonnage ponctuel notamment dans le cadre d'un suivi des eaux.

Plusieurs conditions environnementales jouent un rôle dans la diffusion des éléments traces métalliques et dans la concentration en cuivre des gels accumulateurs de DGT. Parmi ces conditions, la température est l'une des plus importantes puisque le coefficient de diffusion à travers le gel diffusif en dépend. La mesure de la température lors de l'exposition est donc primordiale pour une bonne évaluation de la concentration en métaux tout comme le temps d'exposition exact en seconde.

L'utilisation de DGT dans les sols a été démontré comme étant un bon indicateur de la biodisponibilité en éléments métalliques par comparaison avec les taux retrouvés dans les racines (Soriano-Disla et al., 2010; Tandy et al., 2011). Cependant la plupart des études ont été réalisées en laboratoire en conditions contrôlées à un instant t. Il a déjà été démontré une influence du pH et de la matière organique sur le cuivre en solution de sol. Hors, les conditions environnementales auxquelles sont soumis les sols viticoles évoluent au cours de l'année. Concernant le pH, la rhizosphère est ainsi capable de modifier la dynamique de spéciation du cuivre en créant un gradient de pH autour des racines, limitant fortement l'exposition des racines au cuivre (Bravin et al., 2009). Une modification de la capacité de fixation de la matière organique soluble a également été démontrée au niveau de la rhizosphère permettant également une diminution du cuivre biodisponible (Bravin et al., 2012; Djae et al., 2017). Ainsi ces deux paramètres ne sont pas stables dans les sols et peuvent donc entraîner une variation du cuivre en solution au cours de l'année. Aucune étude ne rapporte à l'heure actuelle les résultats d'un suivi in-situ du cuivre en solution sur une année de culture. Il en est de même pour la biodisponibilité évaluée via la DGT mais au vu de l'influence des paramètres environnementaux sur le passage en solution du cuivre, il se pourrait que cette « biodisponibilité » du cuivre dans les sols puisse également varier dans le temps. Il semble donc nécessaire d'intégrer la saisonnalité dans la notion de biodisponibilité.

Chapitre II : Matériels et méthodes



Sommaire

I. Démarche scientifique et expérimentale :.....	81
1. Démarche scientifique.....	81
2. Démarche expérimentale.....	82
a. Choix du site d'étude	82
b. Choix des molécules à suivre.....	83
c. Echantillonnage.....	83
Screening de surface	83
Profils de sol.....	83
Suivi des eaux de drainages	84
Suivi de la solution de sol.....	85
II. Site d'étude	86
III. Choix des pesticides à étudier.....	87
IV. Stratégies d'échantillonnage	87
1. Screening de surface de janvier-février 2017.....	87
2. Profils de sols sur un mètre de profondeur d'octobre 2017	87
3. Suivi de la solution de sol de mars 2018 à mars 2019	88
a. Echantillonnage ponctuel.....	88
b. Echantillonnage passif de type DGT pour le cuivre	89
Préparation des gels et montage des dispositifs DGT	89
Dépôt in-situ des dispositifs DGT	90
4. Suivi des eaux de drainage de mars 2018 à mars 2019.....	91
a. Montage des Mini-POCIS.....	91
b. Exposition in-situ des mini-POCIS.....	92
5. Suivi de la contamination des sols de surface de mars 2018 à mars 2019.....	92
V. Méthodes d'extraction des pesticides	93
1. Matrice sol.....	93
a. Pesticides organiques	93
b. Pesticides inorganiques	94
2. Matrice eau.....	95
3. Echantillonneurs passifs.....	96
a. Elution des gels de DGT après exposition	96

Chapitre II : Matériels et méthodes

b. Extraction des pesticides de la phase des mini-POCIS	96
VI. Méthodes analytiques pour le dosage des pesticides	97
1. Les pesticides organiques.....	97
a. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.....	97
b. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem	98
2. Le cuivre.....	99
a. Spectroscopie d'absorption atomique	99
b. Calculs permettant de définir la concentration métaux DGT	99
VII. Qualité des analyses de pesticides	100
1. Performances instrumentales pour le dosage des pesticides	100
a. Justesse de quantification.....	100
b. Limites de quantification	101
2. Validation des techniques d'extraction des pesticides organiques	102
a. Blancs de manipulation.....	102
b. Justesse d'extraction : rendements d'extraction.....	102

I. Démarche scientifique et expérimentale :

1. Démarche scientifique

Avec l'usage de produits phytosanitaires, les sols viticoles sont soumis à un fort apport anthropique de contaminants d'origines organique et inorganique. Afin de comprendre leur devenir et leur dynamique dans les sols viticoles (Figure 16), nous nous intéressons à 4 grandes questions :

- (1) Comment expliquer la contamination en surface actuelle des sols ?
- (2) Existe-t-il une migration des contaminants en profondeur et comment l'expliquer ?
- (3) Quels sont les flux sortants de contaminants de la parcelle vers le ruisseau via le drainage agricole ?
- (4) Comment évolue les transferts de contaminants en solution au cours du temps ?

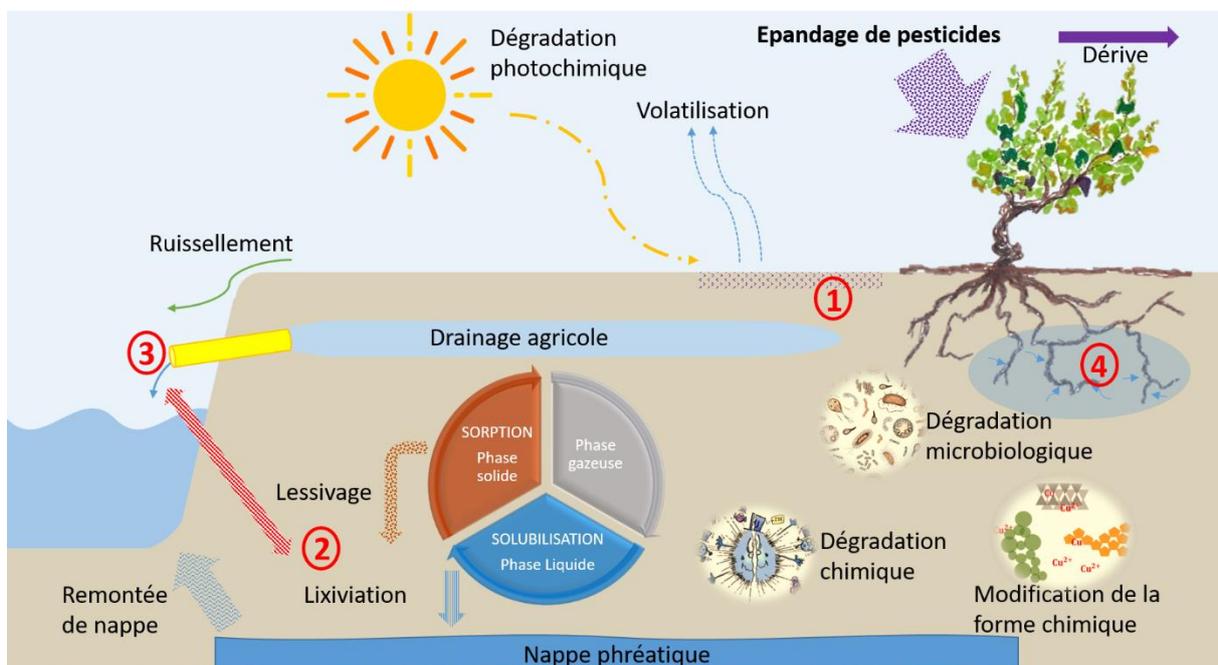


Figure 16. Schéma du devenir des pesticides en zone viticole

Pour expliquer la contamination en surface des sols, il faut établir un bilan historique du site. La concentration des contaminants dans les sols est reliée à plusieurs phénomènes:

- La quantité apportée qui peut être directement reliée à l'âge de pratique viticole pour le cuivre ou bien aux itinéraires techniques pour les pesticides organiques.
- La quantité initiale de contaminants dans les sols via un sol de même nature non viticole.
- La quantité de contaminants incorporée en profondeur notamment via le fonctionnement de sols de différentes natures.
- La quantité de contaminants organiques dégradée par l'activité microbienne des sols, elle-même variable selon le taux de matière organique, la température, l'humidité et les propriétés des molécules elles-mêmes.

L'étude de l'ensemble de ces critères est donc importante pour comprendre la dynamique des pesticides dans les sols. Les échanges sol-solution sont également importants à mesurer, afin d'estimer les migrations en profondeur potentielles des contaminants via la solution de sol par lixiviation et ainsi, d'étudier le risque de contamination à la fois des espèces non cibles et des sols dans les horizons plus profonds.

Pour comprendre et expliquer la migration des contaminants en profondeur, il est possible d'établir trois stratégies. La première est d'étudier l'évolution temporelle de la migration des contaminants à travers une chronoséquence : des parcelles situées sur un même type de sol, associés à un même viticulteur mais d'âges viticoles différents afin de minimiser les effets sol et viticulteur sur la migration des contaminants. La deuxième stratégie est d'étudier l'effet de la diversité pédologique sur la migration des contaminants et de tenter de relier les observations de migration avec le fonctionnement des sols. L'analyse des caractéristiques des sols tels que le taux de carbone, d'azote, d'oxydes amorphes, d'argile et le pH sont nécessaires pour caractériser le profil de sol et comprendre son fonctionnement. Le dosage des contaminants organiques-inorganiques, dans les différents horizons de sol, permet d'étudier la migration des contaminants au travers du profil de sol. Pour les métaux, il est possible d'aller plus loin en étudiant leur localisation sur les différentes phases réactives du sol à l'aide de plusieurs types d'extractions sélectives. Une autre façon d'étudier la migration des contaminants est de caractériser ce qui sort des parcelles drainées. Pour cela il faut équiper les drains pour pouvoir récupérer les eaux chargées en contaminants et estimer le volume drainé afin de calculer les flux sortants de contaminants vers le continuum aquatique du site d'étude.

Pour étudier l'évolution des transferts sol-solution des contaminants au cours du temps, il faut prendre en compte plusieurs variables : le pH, la température et l'humidité des sols qui peuvent moduler le passage en solution des contaminants, les apports en produits phytosanitaires et la part de contaminant qui migre en profondeur via la solution de sol. Ainsi, les parcelles doivent être équipées de sondes de température et de bougies poreuses pour récupérer la solution de sol. Il est possible en complément de la bougie poreuse, d'utiliser des échantillonneurs passifs afin de pouvoir caractériser un flux de contaminants sur une période définie.

2. Démarche expérimentale

a. Choix du site d'étude

Le site d'étude a été choisi pour 3 raisons principales :

- Son activité principalement viticole qui permet d'avoir une contamination d'origine viticole
- Sa proximité avec la rivière La Livenne
- Sa grande diversité pédologique et des sols acides à neutres maximisant les transferts.

Les parcelles ont ensuite été sélectionnées selon leur diversité pédologique (podzosols, luvisols, peyrosols, brunisols et planosols), leur historique et leur proximité au ruisseau qui draine le bassin versant. Des entretiens avec les viticulteurs ont été menés par Francis Macary (Gambier,

2016; Torchy, 2016) afin de connaître leurs pratiques et d'obtenir des informations sur l'historique des parcelles. Ces informations ont été complétées à l'aide d'identifications sur des photos aériennes passées notamment pour connaître l'âge viticole des parcelles. Suite aux entretiens, un choix définitif de 53 parcelles a été fait pour l'étude.

b. Choix des molécules à suivre

Afin de pouvoir doser les contaminants dans les sols, dans un premier temps, les informations concernant les pesticides épandus et les quantités utilisées (itinéraires techniques) ont été recueilli, dans le but d'établir une liste de contaminants cibles à rechercher. Cette liste a été réalisé suivant 3 questions :

- Quelles sont les traitements appliqués sur le site
- Quelles sont les produits vendus sur le site
- Quelles sont les molécules couramment retrouvées dans l'environnement dans la région.

Des développements analytiques ont été réalisés pour les molécules jamais étudiées au laboratoire. Des méthodes d'extraction des contaminants organiques ont également été développés pour la matrice sol. Les méthodes analytiques ont été optimisées pour avoir des performances analytiques permettant le dosage de contaminants à l'état d'ultra-traces (ng/g pour le sol et ng/L pour l'eau).

c. Echantillonnage

Screening de surface

Une série de prélèvement à la tarière a été réalisée sur l'horizon 0-15 cm afin de connaître la concentration actuelle en pesticides dans cet horizon et de pouvoir faire une caractérisation pédologique (taux de matière organique, d'azote, d'oxydes amorphes, d'argiles/limons/sables, pH, CEC). Afin de comprendre les échanges sol-solution de chaque parcelle, les solutions de sols de chaque parcelle sont récupérées à l'aide de bougies poreuses en laboratoire et dosées en cuivre.

Profils de sol

A partir de ces données, 14 profils de sol ont été choisis selon deux stratégies ciblées :

- (1) Pour étudier l'évolution temporelle de la migration des contaminants, une chronoséquence a été sélectionné : des parcelles en podzosols, issues d'un même viticulteur de 4 ans, 16 ans, 73 ans d'âge viticole ainsi qu'une forêt comme point de référence pour le bruit de fond pédogéochimique.
- (2) Pour étudier l'effet de la diversité pédologique sur la migration des contaminants et de tenter de relier les observations de migration avec le fonctionnement des sols, des parcelles en luvisols et podzosols d'âge viticole ancien (au moins 73 ans) ont également été sélectionné

Un carottage a été réalisé afin d'obtenir des profils de sols nets qui ont été caractérisés visuellement puis que l'on a découpé en tranches régulières de 15 cm afin d'obtenir un échantillonnage par couche de sol. Les pesticides ont ensuite été extraits par minéralisation pour le cuivre et par extraction micro-onde pour les pesticides organiques. Les résultats des dosages des contaminants organiques et inorganiques pour les différentes tranches permettent dans un premier temps de regarder s'il y a eu ou non migration. Dans un second temps, les concentrations de pesticides par horizon ont été couplés aux résultats de dosages du taux de carbone, d'azote, d'oxydes amorphes, d'argile et du pH des différents profils, pour comprendre comment ont été entraînés les contaminants en profondeur, et relier ces phénomènes au fonctionnement pédogéochimique des sols.

Pour compléter ces informations, nous avons caractériser la localisation du cuivre sur les différentes phases réactives du sol à l'aide de 4 types d'extractions (Figure 17) :

- L'extraction à l'eau régale pour le dosage du cuivre total
- L'extraction Tamm pour connaître le taux de cuivre retenu à la fois sur les complexes organo-minéraux, les oxydes amorphes et les charges négatives du sol.
- L'extraction au pyrophosphate de sodium pour connaître le taux de cuivre retenu à la fois sur les complexes organo-minéraux et les charges négatives du sol.
- L'extraction au CaCl_2 pour connaître le taux de cuivre retenu uniquement sur les charges négatives du sol.

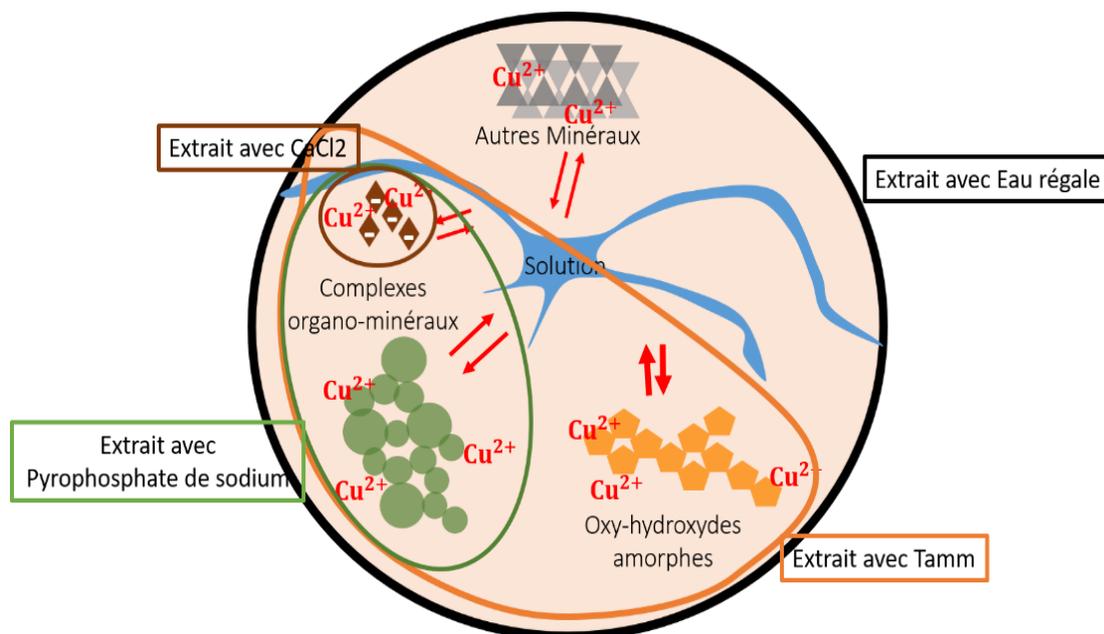


Figure 17. Schéma représentatif des différents constituants du sol extraits par extractions sélectives

Suivi des eaux de drainages

Pour étudier la migration des contaminants sur l'année, les sorties de drains ont été équipées d'une boîte récupératrice des eaux chargées en contaminants. Cette boîte conçue dans le cadre de cette thèse est composée d'un premier bac de sédimentation permettant de limiter le passage des colloïdes vers un deuxième bac d'exposition des échantillonneurs à l'eau drainée. Un compteur

d'eau est installé en sortie du bac et permet d'estimer le volume d'eau drainé (Figure 18). Deux types de prélèvements ont été réalisés sur cet outil :

- (1) Des prélèvements ponctuels d'eau à un temps t .
- (2) Des prélèvements passifs à l'aide de mini-POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) pour les organiques et de DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour les métaux afin d'estimer un flux moyen sur un temps défini avec un volume d'eau connu.



Figure 18. Photographies du dispositif de récupération des eaux de drains

Suivi de la solution de sol

Pour l'étude de l'évolution des transferts sol-solution des contaminants au cours du temps, nous avons choisi de suivre 4 parcelles. Deux luvisols et deux podzols ont été sélectionnés avec des concentrations en cuivre et pesticides organiques variables mais non négligeables. Ces parcelles ont été équipées de sondes de température et de bougies poreuses afin de récupérer la solution du sol (Figure 19). Les solutions de sol ont été récupérées toutes les 2 semaines si les conditions d'humidité étaient suffisantes. Le pH de la solution est mesuré à chaque prélèvement ainsi que l'humidité et la température du sol.

En complément, des capteurs passifs de type DGT ont été déposés à 15 cm de profondeur des sols afin d'estimer la disponibilité du cuivre sur 24h. Les itinéraires techniques permettent de connaître la date et la quantité de contaminants apportés sur ces parcelles tout au long de l'année et ainsi de suivre ces apports dans la solution de sol.

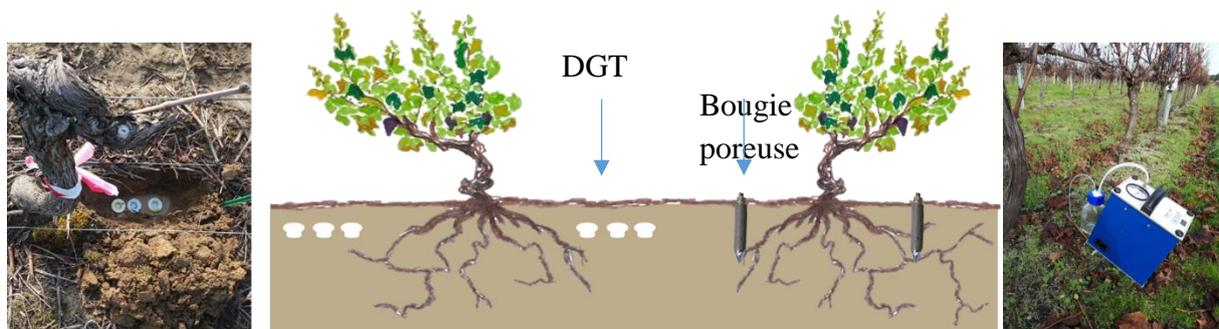


Figure 19. Schéma conceptuel et photo du dispositif mis en place pour le suivi de la solution de sol

II. Site d'étude

La problématique de ces travaux de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « phytoCOTE », intégrant l'usage des pesticides dans les vignobles Bordelais, leurs transferts et leurs impacts sur différents compartiments des sols vers l'estuaire de la Gironde.



Figure 20. Photographies aériennes de la zone d'étude

Le site d'étude est localisé sur la commune de Marcillac ($45^{\circ}16'17.8''N0^{\circ}31'25.1''W$) en Gironde (France) à 70 km au nord de Bordeaux (Figure 20). Il s'agit du bassin versant des souches qui a été choisi lors du démarrage du projet phytoCOTE pour plusieurs raisons :

- Son occupation des sols est principalement viticole (75% Surface Agricole Utile (SAU))
- Son lien direct par le ruisseau des Souches avec la rivière la Livonne qui se jette ensuite dans la Garonne et qui peut donc amener à une contamination des systèmes aquatiques
- La présence de sols acides à neutres, sableux favorisant le transfert potentiel en profondeur et vers les eaux de surface.

Les viticulteurs associés au projet sont en majorité adhérents à la coopérative de Tutiac « Les vigneronns de Tutiac ». L'acquisition des itinéraires techniques par Francis Macary a donc été simplifiée pour un grand nombre de viticulteurs partenaires car centralisés et accessibles via la coopérative. Malgré tout, des entretiens avec les viticulteurs ont également été menés par Francis Macary.

III. Choix des pesticides à étudier

La sélection de pesticides à suivre n'est pas anodine. Elle doit suffisamment bien cibler les pesticides ayant la plus forte probabilité d'être retrouvés dans l'environnement et principalement sur le site d'étude. Lors du projet phytoCOTE, de nombreuses enquêtes ont permis d'établir une liste non exhaustive mais suffisamment large pour englober le maximum de composés d'intérêt à partir de 3 critères :

- Leur épandage sur la commune de Marcillac,
- Leur vente sur la commune de Marcillac ou plus généralement dans la région,
- Leur rémanence dans l'environnement

Ainsi une liste de 250 substances a été définie parmi laquelle on trouve 205 molécules organiques et le cuivre. Les propriétés physico-chimique de ces 205 substances actives ainsi que leur type d'usage sont présentés dans les tableaux Annexe 1 et Annexe 2. Il s'agit majoritairement de fongicides de par leur forte utilisation en viticulture.

IV. Stratégies d'échantillonnage

1. Screening de surface de janvier-février 2017

Dans le cadre du screening de surface, des entretiens avec les 8 viticulteurs volontaires et engagés dans le projet phytoCOTE volet sol ont été réalisés fin janvier 2017. Ces entretiens ont permis d'obtenir de nombreuses informations concernant l'historique des parcelles, les pratiques mécaniques mais également chimiques effectuées sur chacune. A partir de ces données, 53 parcelles ont été sélectionnées dont 2 de type forêt et 7 de type prairie afin d'obtenir des données de bruit de fond. Des prélèvements sur ces parcelles ont été faits à la tarière manuelle sur 15 cm de profondeur au niveau du rang de vigne, là où les retombées sont maximisées. L'échantillonnage a été fait sous format composite soit l'homogénéisation de 6 prélèvements à la tarière, de 15 cm de profondeur, réalisés sous 6 pieds de vignes. Les échantillons ont été aliquotés après homogénéisation manuelle en 2 parties égales. Une partie du sol a été mise dans une barquette en aluminium, congelée à -18°C, lyophilisée à -40°C (Thermo Fisher Scientific / Heto PowerDry LL3000) puis tamisée à 2 mm et broyée au broyeur à billes pour le dosage des pesticides organiques. L'autre partie a été mise dans des sachets en plastique, séchée à l'étuve à 50°C puis tamisée à 2mm et broyée au broyeur à billes pour le dosage des métaux.

2. Profils de sols sur un mètre de profondeur d'octobre 2017

Une seconde campagne de prélèvement a été réalisée en octobre 2017 pour étudier l'incorporation des contaminants dans le profil de sol. Ainsi, des carottages sur 0-105 cm ont été réalisés sur 14 parcelles à l'aide d'une tarière mécanique. Les parcelles ont été choisies en fonction des résultats du screening mais également en fonction de leur pédologie. 2 stratégies ont été mises en place. La première a consisté à mettre en avant l'impact de l'usage viticole sur

l'incorporation des contaminants en profondeur notamment grâce à une chronoséquence. Cette chronoséquence a pu être réalisée grâce au fait qu'un viticulteur disposait sur un même type de sol (podzosol), plusieurs parcelles d'âges viticoles différents. Deux forêts ont été sélectionnées pour retracer l'état chimique des sols avant même la mise en place des parcelles. Une des forêts venait d'être déforestée, l'autre avait été déforestée puis labourée sur 60 centimètres. Ce sont les 2 premières étapes lors de la mise en place d'une nouvelle parcelle. Puis une parcelle mise en vigne il y a 3 ans, une parcelle mise en vigne il y a 15 ans et une parcelle en vigne depuis plus de 72 ans mais ayant été replantée et labourée il y a 30 ans ont été sélectionnées.

La deuxième stratégie a été de comparer les parcelles entre elles selon leur typologie de sol. Ainsi 7 luvisols, 2 peyrosols redoxiques et 2 autres podzosols tous en vigne depuis au moins 40 ans ont été choisis.

Chaque carotte de sol a ensuite été découpée tous les 15cm afin de pouvoir comparer les profondeurs entre sols. Les horizons ont été préalablement décrits afin de conserver l'information malgré un découpage selon une logique mathématique et non pédologique.

Chaque échantillon de 15 cm a ensuite été conservé dans des barquettes en aluminium puis aliquoté en laboratoire en 2 parties égales. Les échantillons pour le dosage des organiques ont été congelés à -18°C, lyophilisé à -40°C, tamisés à 2mm puis broyés au broyeur à bille. Les échantillons pour le dosage du cuivre ont été séchés à 50°C à l'étuve, tamisés à 2mm puis broyés au broyeur à bille.

3. Suivi de la solution de sol de mars 2018 à mars 2019

a. Echantillonnage ponctuel

Pour le suivi de la solution de sol, 4 parcelles ont été sélectionnées selon les résultats du screening de surface. 2 podzosols et 2 luvisols avec des concentrations de cuivre allant de 16 à 197 mg/kg et des propriétés physico-chimiques variables ont été sélectionnés. Chaque parcelle a été équipée de 2 bougies poreuses en acier inoxydable installées de chaque côté d'un pied de vigne de 15 à 5 cm de profondeur. En parallèle des sondes températures ont été installées dans les sols. Des prélèvements ont été réalisés tous les 15 jours si les conditions d'humidité des sols le permettaient. Les prélèvements ont été possibles via un phénomène de dépression provoqué par une pompe à vide. Les échantillons ont été récoltés dans des flacons en verre afin de minimiser la sorption de certaines molécules organiques. Un aliquotage en 4 parties a ensuite été réalisé au laboratoire : 1mL pour le dosage du cuivre, 1mL pour le pH, 5mL pour le dosage du carbone organique dissous et au moins 10mL pour le dosage des pesticides organiques. Les flacons en verre pour le dosage des pesticides organiques ont été congelés à -18°C tandis que l'échantillon pour le dosage du cuivre a été acidifié à 2% HNO₃ puis conservé à 4°C à l'obscurité tout comme l'échantillon pour le dosage du DOC.

En parallèle des prélèvements ponctuels, des prélèvements passifs pour le dosage du cuivre ont été effectués. Des échantillonneurs passifs de type DGT (Diffusive Gradient in Thin film) ont été déposés dans le sol. 6 DGT permettant une bonne représentativité de la variation possible

liée à la matrice sol, ont été enterrés à 15 cm de profondeur dans les 4 parcelles suivies. Ils ont été exposés pendant 24h toutes les 2 semaines. Une réhumectation légère des sols a été réalisée avant chaque dépôt de DGT afin d'optimiser le contact entre la surface de l'échantillonneur DGT et de celle du sol.

b. Echantillonnage passif de type DGT pour le cuivre

Préparation des gels et montage des dispositifs DGT

L'échantillonneur passif de type DGT a été utilisé à la fois implanté dans le sol et dans l'eau dans le cadre de la thèse pour le suivi in-situ du cuivre. Cet outil est composé de 2 gels (résine Chelex et gel diffusif) fabriqués au laboratoire, d'un filtre et d'un support en téflon. La Figure 21 représente le montage.

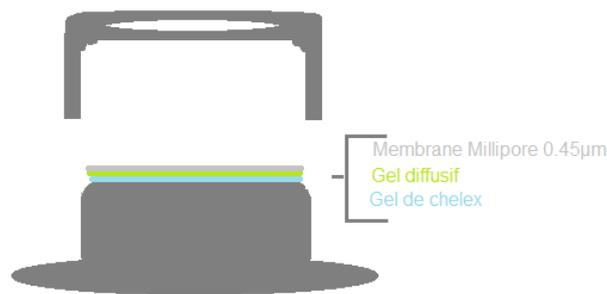


Figure 21. Schéma représentatif du montage d'un échantillonneur de type DGT

Pour le gel de Chelex, 0,5g de résine Chelex 100 (200-400 mesh) sont ajoutés dans un tube à fond conique avec 2mL de la solution de gel DGT (18,75 g de solution d'acrylamide à 40%, 7,5 g de gel DGT cross-linker et 23,75 g d'eau ultra-pure). L'ensemble est homogénéisé au vortex puis laissé au repos au moins une heure. Une fois reposé, 4µl de TEMED (N,N,N'N'-TetraMéthylEthylèneDiamine, 99%) et 12µL de persulfate d'ammonium 10% sont ajoutés. Le tout est homogénéisé au vortex puis très rapidement pipeté et coulé dans le moule (2 plaques de verres espacées par un espaceur) préalablement monté avec l'espaceur en téflon de 0,25cm d'épaisseur. Le moule est ensuite placé 1 heure à l'étuve préalablement chauffée entre 42°C et 46°C en position horizontale afin de permettre la sédimentation par gravité de la résine de Chelex sur un côté du gel. Au bout d'une heure, le gel est démoulé puis placé dans de l'eau milli-Q pendant 24 heures à température ambiante afin que le gel s'hydrate. Le gel est ensuite stocké au réfrigérateur dans de l'eau milli-Q.

Pour le gel diffusif, 2,5mL de la solution de gel DGT sont placés dans un tube eppendorf à fond conique. 6,25 µL de TEMED suivi de 17,5 µL de solution de persulfate d'ammonium à 10% sont ensuite ajoutés. Le tout est rapidement homogénéisé au vortex puis l'ensemble est pipeté et coulé dans le moule préalablement monté avec l'espaceur en téflon de 0,5 mm. Le moule est ensuite placé 1 heure à la verticale dans une étuve chauffée entre 42°C et 46°C. Au bout d'une heure, le gel est démoulé et placé dans une solution de NaNO₃ à 0,1M pendant 24h à température ambiante. Le gel va alors s'hydrater et prendre du volume. Le gel est ensuite stocké à 4°C dans une solution de NaNO₃ 0,01 M.

L'épaisseur finale du gel diffusif doit être de 0,4cm et celle du gel de Chelex de 0,8cm, contrôlés à l'aide d'une règle. Les gels sont ensuite découpés grâce à un emporte-pièce au diamètre du support en téflon préalablement acheté. Chaque échantillonneur DGT est ensuite monté 24h avant son dépôt *in-situ* en déposant d'abord un gel de Chelex (grains vers le haut), un gel diffusif puis un filtre Millipore 0,45 µm avant de refermer le dispositif avec l'anneau en téflon.

Dépôt in-situ des dispositifs DGT

Pour chaque parcelle, le suivi DGT a été réalisé dans le même rang de vigne et près des pieds de vignes ayant été choisi lors du prélèvement pour le screening de surface. Un trou à fond plat à quinze centimètres de profondeur est creusé et humidifié à l'eau distillée (20mL) de chaque côté du pied choisi (Figure 22).

Un nettoyage de la surface du trou à l'aide d'un grattoir en plastique est réalisé afin d'enlever les gros éléments, tels que les cailloux, pouvant altérer le flux de la solution du sol vers le dispositif. Au total 6 dispositifs DGT sont installés par parcelle, 3 de chaque côté du pied de vigne choisi par parcelle. Le filtre de surface doit être au contact du sol. La prise de contact avec le sol est optimisée par l'humidification légère du sol. Pour cela, il faut enfoncer légèrement l'échantillonneur DGT et sentir un effet ventouse. Les DGT sont ensuite recouverts de sol et laissés exposés 24 heures. Après 24 heures d'exposition, les dispositifs peuvent être récupérés. Pour cela, l'emplacement d'exposition est soigneusement déterré. Les DGT doivent être correctement nettoyés à l'eau ultra-pure puis conditionnés individuellement dans des sachets en plastique propres préalablement étiquetés.

En parallèle il est important d'avoir un suivi de la température sur le temps d'exposition des dispositifs. Pour cela, une sonde température comportant 2 thermocouples (un de chaque côté du pied de vigne) est installée sur chaque côté du pied de vigne de chaque parcelle choisie entre 0 et 15 cm de profondeur. Une mesure de la température est réalisée toutes les heures sur 24 heures et enregistrée par la centrale. Les données sont par la suite récupérées et moyennées. La température est importante afin de définir le coefficient de diffusion de chaque métal qui varie selon ce paramètre.

De même pour le temps d'exposition, il est important de noter exactement l'heure de dépôt et l'heure de récupération. Le temps d'exposition sera ensuite exprimé en secondes.

L'humidité du sol est également mesurée en récupérant chaque sol et en le pesant au laboratoire avant et après séchage à l'étuve à 50°C.



Figure 22. Photographies de la mise en place des DGT

4. Suivi des eaux de drainage de mars 2018 à mars 2019

Pendant la même période de suivi de la solution de sol, les eaux de drainage ont également fait l'objet d'un suivi. 5 drains drainant 4 parcelles différentes ont ainsi été équipés de boîtes à drains récupératrices de ces effluents. Chaque boîte était équipée d'un compteur d'eau permettant de connaître la quantité d'eau sortant sur une période déterminée. Des prélèvements ponctuels et passifs ont été réalisés à l'aide de ces boîtes chaque semaine si les drains coulaient. Pour l'échantillonnage ponctuel, un flacon était rempli de l'eau contenu dans la boîte toutes les 2 semaines. Concernant l'échantillonnage passif, des DGT ont été déposés dans ces boîtes toutes les 2 semaines et exposés pendant 2 semaines. Des mini-POCIS développés dans le cadre de la thèse de Vincent Dufour (2017) ont également été déployés dans une but qualitatif dans un premier temps afin de voir potentiellement des molécules trop peu concentrées dans les échantillons ponctuels. Ces mini-POCIS ont également été déposés toutes les 2 semaines et exposés pendant 1 semaine puis congelés au laboratoire avant leur démontage et élution.

a. Montage des Mini-POCIS

Les mini-POCIS ont été mis au point lors de la thèse de Vincent Dufour (2017). Ils permettent l'accumulation des pesticides organiques sur une longue période tout en étant facilement déployables *in-situ* de par leur taille réduite. Ils sont classiquement constitués de 2 anneaux en acier inoxydable, de 32 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur, enfermant deux membranes, elles-mêmes enfermant la phase accumulatrice. Dans la cadre de la thèse, 3 types de membranes ont été utilisés afin de pouvoir capter la plus large gamme possible de contaminants au regard de leur propriétés physico-chimiques : deux membranes en Nylon mais avec une porosité variable (0,1 et 3 μm) et une membrane en PES (Poly-éthersulfone) avec une porosité de 0,1 μm . Le montage a été réalisé au laboratoire. Une première membrane est déposée sur un anneau puis l'ensemble est positionné sur la balance. 80mg de phase PRC sont alors déposés sur la membrane puis la deuxième membrane et le deuxième anneau sont délicatement déposés sur la phase. Le tout est ensuite serré ensemble grâce à 3 vis.

b. Exposition in-situ des mini-POCIS

3 mini-POCIS (1 de chaque type de membrane) sont attachés ensemble puis suspendus au couvercle de la boîte afin qu'ils ne soient pas en contact avec les potentiels colloïdes qui pourraient sédimenter au fond de la boîte (Figure 23). Les dispositifs sont exposés pendant 1 semaine toutes les 2 semaines si les conditions d'humidité sont suffisantes pour qu'il y ait un flux d'eau. Ils sont nettoyés à l'eau ultra-pure après les avoir retirés puis emballés dans de l'aluminium avant d'être congelés. En parallèle, le volume d'eau avant exposition indiqué sur le compteur d'eau est noté ainsi que le volume observé après exposition lors de la récupération des mini-POCIS. Ces informations sont essentielles pour calculer des flux.



Figure 23. Photographies de la mise en place du dispositif de suivi des eaux de drains

5. Suivi de la contamination des sols de surface de mars 2018 à mars 2019

Les 4 parcelles choisies pour le suivi des solutions de sol ont également été choisies pour un suivi du sol de surface sur l'année. Ainsi des prélèvements de sol sur 15 cm de profondeur au niveau du rang ont également été réalisés 1 fois par mois pendant 1 an. Le protocole employé a été le même que celui décrit pour le screening de surface à savoir la réalisation d'un échantillon composite de 6 pieds de vignes. Ce suivi n'a concerné que les pesticides organiques, de ce fait, aucun aliquotage n'a eu lieu et les échantillons ont été conservés et préparés comme décrit pour le screening.

V. Méthodes d'extraction des pesticides

1. Matrice sol

a. Pesticides organiques

Deux protocoles ont été développés pour le dosage des molécules organiques : un pour les molécules hydrophiles-polaires et un pour les molécules hydrophobes apolaires à peu polaires. Les deux protocoles ont été basés sur une extraction assistée par micro-ondes.

Pour le protocole concernant les molécules hydrophiles-polaires, une prise d'essai de 300 mg par échantillon est extraite. En parallèle 300 mg de sable et 300 mg d'un sol témoin ont été utilisés pour la réalisation d'échantillons supplémentés en pesticides ciblés permettant la validation du protocole d'extraction en tenant compte des effets matriciels. Chaque échantillon a été enrichi avant l'extraction avec une solution d'étalons internes préparée en amont dans le méthanol permettant le dosage par étalonnage interne (dilution isotopique). De la même façon, un blanc protocole a été réalisé sans utiliser de matrice mais en ajoutant la même solution d'étalons internes permettant ainsi de contrôler la qualité de la manipulation et les potentielles contaminations externes à l'échantillon. Pour les sols supplémentés, une solution de molécules natives contenant l'intégralité des molécules suivies a été rajoutée en plus de la solution d'étalons internes. 25 mL d'un mélange MeOH:H₂O (50:50; v:v) ont ensuite été ajoutés dans les matras. Les échantillons subissent une extraction assistée par micro-ondes 15 min à 15 W. 20 mL de surnageant sont transférés dans des tubes à centrifuger en verre et centrifugés pendant 15 min à 3000 rpm. 5 mL de l'extrait est ensuite récupéré et évaporé sous flux d'azote jusqu'à 1 mL. Le concentrat est ensuite dilué dans 50 mL d'eau ultra-pure acidifiée à pH 2 (avec HCl 30%) pour une étape de purification sur phase solide.

Des cartouches Oasis HLB SPE (60 mg ; 3cc) sont conditionnées avec 3 mL de MeOH et 3 mL d'eau ultra-pure à pH 2. L'extrait est ensuite percolé sur la cartouche qui est séchée 30 min sous vide. Les analytes sont ensuite élués avec 3 mL de MeOH dans des flacons de 7 mL. L'extrait final est reconcentré sous flux d'azote à 300 µL. L'échantillon est ensuite aliquoté en 2 parties afin de conserver une sauvegarde puis analysé par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS).

Pour le protocole concernant les molécules hydrophobes, une prise d'essai de 1g est utilisée par échantillon. De même que pour le protocole hydrophiles-polaires, deux échantillons supplémentés sont réalisés à partir de sable et d'un sol témoin. Les échantillons et le blanc manipulation sont enrichis avec une solution d'étalons internes préalablement préparée dans l'acétate d'éthyle. Les échantillons supplémentés sont également enrichis avec la même solution d'étalons internes ainsi qu'avec une solution de composés natifs également dans l'acétate d'éthyle. 15 mL de dichlorométhane sont ensuite ajoutés puis les échantillons subissent une extraction assistée par micro-ondes 15 min à 15 W. Les 15 mL sont ensuite récupérés et filtrés sous vide avec de la fibre de verre. Les 15 mL sont évaporés au rapid vap (vitesse 40%, t° 50°C, temps 13 min, P 700 Mbar) jusqu'à n'avoir plus que 2 mL. Les 2 mL sont alors transvasés dans des tubes de 7 mL et reconcentrés sous flux d'azote jusqu'à 300 µL. Les 300

μL sont aliquotés en deux afin de garder une sauvegarde et sont ensuite conservés au congélateur. Les extraits sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS).

b. Pesticides inorganiques

Concernant les métaux, trois types d'extractions ont été réalisés au cours de la thèse (Tableau 3). Ces extractions avaient comme spécificité de cibler chacune d'elle l'extraction du métal fixé sur une ou plusieurs phases réactives du sol spécifiques.

- L'extraction à l'eau régale est une extraction semi-totale
- L'extraction Tamm est une extraction du métal sur les oxyhydroxydes amorphes et les complexes organo-minéraux
- L'extraction CaCl_2 permettra l'extraction du métal uniquement fixé sur les charges négatives des sols et donc facilement remobilisable

La quantification des métaux se fait par via une gamme d'étalonnage et non par isotopie comme dans le cas des pesticides organiques.

Concernant l'extraction à l'eau régale, 0,5g d'échantillon sont utilisés comme prise d'essai et insérés dans un matra en téflon. Un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (25 :75 ; v :v) est ensuite ajouté dans chaque matra. Un blanc manipulation ainsi qu'un sol de référence sont également conditionnés de la même manière afin de contrôler la qualité de l'extraction. Le sol de référence utilisé a varié selon la nature des échantillons. Ainsi pour le screening de surface avec des sols ayant eu des amendements organiques, le sol BCR 158 a été utilisé tandis que pour les profils de sol sur 1m de profondeur a tendance sableuse et pauvre en matière organique, le sol BCR 142 a été utilisé.

Après préparation des échantillons, une minéralisation par micro-ondes (Anton Paar Multiwave PRO Microwave Reaction System) est réalisée pendant 20 minutes à 1300W et 180°C. Les extraits sont ensuite filtrés sur filtre Whatmann en acétate de cellulose de 2 mm puis les 5 mL d'extraits acides sont dilués dans 100 mL d'eau ultra-pure afin d'obtenir un extrait final acidifié à 2%. Les échantillons sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption atomique (PinAAcle 900T, PerkinElmer) selon deux techniques, à la flamme si les échantillons sont très concentrés ou au four si les concentrations sont faibles.

Concernant l'extraction Tamm, une prise d'essai de 0,5 g de sol est également utilisée. Les échantillons sont ensuite mis au contact de 20 mL du réactif Tamm pendant 4 heures à l'obscurité. Ce réactif est un mélange d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium à 0,1 M. Les extraits sont ensuite centrifugés pendant 10 minutes à 7500 rpm puis filtrés à l'aide de filtre Whatmann en acétate de cellulose 2 mm. Le réactif étant à pH 3, il n'est pas nécessaire d'acidifier les extraits.

Concernant l'extraction au CaCl_2 , 10g de prise d'essai sont mis au contact de 20 mL d'une solution de chlorure de calcium à 0,01M pendant 20 minutes. Au bout de 20 minutes, les

échantillons sont centrifugés 10 minutes à 5000 rpm puis filtrés à l'aide de filtre en acétate de cellulose à 0,2µm. Chaque échantillon est ensuite acidifié à 2% d'acide nitrique.

Tableau 3. Extractions sélectives réalisées

Extractions	Référence	Fractions du sol extraites
HNO ₃ :HCl (3,75:1,25, v:v)		Sol total
Réactif TAMM : 43 % acide oxalique (VWR <i>AnalaRNormapur</i>) 0,2 M and 57 % oxide d'ammonium 0,2 M (<i>Normapur</i>)	Schwertmann et al. 1964	Complexes organominéraux et oxyhydroxydes amorphes
CaCl ₂ : chlorure de calcium 0,01M	Sauvé et al., 1996	Fraction labile du sol

2. Matrice eau

Pour l'extraction des pesticides organiques dans les échantillons d'eau, 2 prises d'essais ont été choisies dépendamment du volume disponible de l'échantillon lors du prélèvement. Chaque prise d'essai a préalablement subi des tests en laboratoire afin d'identifier la qualité d'extraction et les performances analytiques qui en découlent. Ainsi l'extraction a été réalisée soit sur une prise d'essai de 50 g soit sur une prise d'essai de 10 g. La masse exacte de l'échantillon a été répertoriée puis des échantillons supplémentés ont également été réalisés à l'aide d'eau vitell en se basant sur les mêmes prises d'essais. Chaque échantillon a ensuite été acidifiés à pH 2 à l'aide d'acide chlorhydrique 10%. Les échantillons ainsi qu'un blanc manipulation ont ensuite été enrichis à l'aide d'une solution d'étalons internes. Les échantillons supplémentés ont été enrichis à la fois avec la solution d'étalons internes et la solution de composés natifs.

Des cartouches Oasis HLB SPE (60 mg ;3 cc) ont ensuite été conditionnées. Pour cela, de la fibre de verre a été déposée sur le dessus de chaque cartouche avant de recevoir successivement 3 mL de méthanol puis 3mL d'eau ultra-pure préalablement acidifiée à pH 2 qui sont élués au goutte à goutte. Les cartouches ne doivent pas sécher entre les 2 solvants de conditionnement ni après l'élution du dernier solvant. Pour cela 3mL d'eau ultra-pure sont rajoutés à nouveau sans faire d'élution. Des adaptateurs et des réservoirs sont ensuite installés sur les cartouches afin d'y déposer les échantillons et les faire percoler sur les cartouches. Chaque cartouche est ensuite séchée sous vide pendant 30 minutes. Une fois le séchage terminé, les analytes de chaque cartouche sont élués avec 3 mL de méthanol au goutte à goutte. L'extrait est reconcentré sous flux d'azote jusqu'à 300 µL. Une sauvegarde est conservée au congélateur et les extraits analysés par LC-MS/MS. Pour l'analyse par GC-MS/MS, les extraits sont reconcentrés à sec sous flux d'azote afin de pouvoir transférer l'échantillon dans un solvant compatible avec les analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem. 300 µL d'acétate d'éthyle sont alors rajoutés.

Concernant les métaux, l'acidification des échantillons d'eau à 2 % suffit à extraire l'intégralité du cuivre présent dans l'échantillon par dissolution des interactions cuivre-matière organique dissoute. Les échantillons sont ensuite directement analysés par spectrométrie d'absorption atomique et dilués manuellement par gravimétrie si nécessaire. La quantification se fait suite au passage d'une gamme d'étalonnage.

3. *Echantillonneurs passifs*

a. Elution des gels de DGT après exposition

Une fois au laboratoire, les échantillonneurs sont démontés puis les gels de Chelex sont rapidement rincés, égouttés et mis à éluer dans des tubes préalablement pesés et remplis avec 2 mL d' HNO_3 à 1 M (soit 6 %). Les tubes sont alors repesés avec les 2 mL d' HNO_3 . Les gels de Chelex y sont déposés et laissés pour élution au moins 24 heures. Les tubes sont alors pesés à nouveau avec le gel de Chelex afin de connaître son volume. Au bout de 24 heures les gels de Chelex sont retirés des tubes et les extraits conservés au réfrigérateur. Chaque tube doit être pesé à nouveau une fois le gel enlevé afin de calculer la concentration exacte de cuivre dans les éluats. Les échantillons sont ensuite analysés par spectrométrie d'absorption atomique par four à l'aide d'une méthode analytique spécifique DGT permettant le dosage à un pourcentage d'acidification plus important. La qualité des gels est contrôlée en mettant à éluer un gel de Chelex non exposé. Cet échantillon servira de blanc gel. Les unités DGT peuvent être nettoyées (eau, HNO_3 2 % puis eau ultra-pure) pour être réutilisées.

b. Extraction des pesticides de la phase des mini-POCIS

L'extraction des molécules d'intérêt est réalisée par élution des composés adsorbés sur la phase. Les mini POCIS sont au préalable démontés. La phase accumulatrice est récupérée et déposée à l'intérieur d'une cartouche préalablement pesée. Les cartouches contenant la phase sont alors séchées sous vide puis pesées à nouveau afin de connaître la masse de phase ayant accumulé les pesticides. Des blancs et des échantillons supplémentés sont également réalisés afin de servir de contrôles, de vérifier que l'élution fonctionne, donne de bons rendements d'extraction et qu'il n'y a pas eu de contamination lors des manipulations. Pour cela de la phase non exposée est utilisée. Les étalons internes sont déposés dans les flacons qui recueillent l'éluat. Ils sont utilisés pour caractériser quantitativement les molécules d'intérêt.

L'élution des cartouches est réalisée à l'aide de deux solvants organiques, le méthanol (MeOH) et le dichlorométhane (DCM) suivant un gradient du solvant le plus polaire au solvant le moins polaire afin de récupérer le plus de molécules accumulées en jouant sur leur polarité. Pour cela, les cartouches sont dans un premier temps éluées deux fois avec 5 mL de méthanol, puis deux fois avec 5 mL d'un mélange MeOH : DCM (50 : 50 ; v : v) et pour finir deux fois avec 5 mL de DCM.

Chaque éluat est ensuite reconcentré via un système d'évaporation à vide (Rapidvap) pendant 45 minutes afin d'évaporer l'intégralité du DCM dans un premier temps puis une grande partie du MeOH. Les 2 mL d'extrait restant sont reconcentrés sous flux d'azote jusqu'à un volume

final de 300 µL. Le tout est transféré dans trois flacons d'injections (100 µL chacun) : un pour les analyses par LC-MS/MS, un pour les analyses par GC-MS/MS et un flacon de sauvegarde conservé au congélateur.

VI. Méthodes analytiques pour le dosage des pesticides

1. Les pesticides organiques

a. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Dans le cadre de la démarche expérimentale, trois systèmes HPLC-MS/MS ont été utilisés. Dans un premier temps, le système HPLC Infinity 1290 Agilent Technologies (Santa Clara, CA USA) couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle 6460 Agilent Technologies a été utilisé pour le screening. Les composés présents dans les 5 µL d'injection ont été séparés à l'aide d'une colonne Kinetex (100 x 2,1 mm ; 1,7 µm, Phenomenex, Torrance CA, USA) en phase inverse greffée C18, maintenue à 35 °C avec un gradient de phase mobile (0,5 mL.min⁻¹) dont la composition varie selon la méthode analytique utilisée. 4 méthodes analytiques ont permis le screening large de 170 molécules en HPLC-MS/MS. Les différentes phases utilisées sont synthétisées dans les Annexe 13, Annexe 14, Annexe 15, Annexe 16.

Tableau 4. Nature des phases et polarité utilisées pour les analyses en LC-MS/MS

Phase mobile	A	B	Polarité	Nom attribué
Phase acide acétique	Eau Milli-Q + 0,1 % acide acétique + 5mM acétate d'ammonium	Méthanol	Positif	POS AA
			Négatif	NEG AA
Phase acide formique	Eau Milli-Q + 0,1 % acide formique + 5mM acétate d'ammonium	Méthanol + 5 mM acétate d'ammonium	Positif	POS AF
Phase aqueuse	Eau Milli-Q	Méthanol	Négatif	NEG EAU

Le gradient commence à 100 % de phase aqueuse et passe à 100 % de phase organique en 14 minutes puis repasse à 100 % de phase aqueuse pour conditionner le système (pendant 4 minutes) pour une nouvelle injection (18 minutes d'analyse au total). Après séparation, les composés sont ionisés avec une source de type électrospray soit en mode positif soit en mode négatif dépendamment de la méthode analytique. L'azote est le gaz de collision permettant l'analyse en spectrométrie de masse en tandem en mode dynamique MRM.

L'utilisation de cette technologie a permis le dosage d'une liste de 205 molécules sur un panel d'échantillons inconnus. Par la suite, la liste de molécules à suivre pour les différents chantiers a été réduite passant de 205 à 97 pour l'étude des profils de sols puis à 80 pour le suivi annuel des eaux et du sol. Ce choix s'est basé à la fois sur les données du screening mais également sur les performances d'extraction et analytiques. Les molécules non identifiées dans la liste principale phytoCOTE et non retrouvées dans les échantillons de screening ont été retirées. Certaines molécules phytoCOTE non retrouvées et présentant de mauvaises performances à la fois d'extraction et analytiques ont également été retirées. Les molécules non identifiées phytoCOTE mais retrouvées dans les échantillons de screening ont été conservées ainsi que leur potentiel métabolites. Enfin, certaines molécules présentant des rendements faibles mais répétables et retrouvées dans les échantillons ont été conservés pour la suite de la thèse.

Pour la suite, deux autres technologies d'HPLC-MS/MS ont été utilisées permettant de meilleures performances analytiques de par leur architecture et leur optique, les spectromètres de masse triple quadripôle Agilent technologies 6490 et 6495B. Ainsi la transformation de la cellule de collision avec un angle à 90°, le remplacement de l'octopole par deux ion funnel, l'augmentation de la tension du détecteur, le rajout d'une pompe primaire et la modification du capillaire en capillaire hexabore permettent d'obtenir des performances analytiques 2 à 5 fois supérieures à celle de la technologie du spectromètre de masse triple quadripôle 6460 dépendamment des molécules et de la polarité. La stratégie a donc été d'utiliser ces technologies sur une liste plus réduite et sur des échantillons nécessitant une sensibilité accrue. Pour les eaux de solutions de sol et de drains, le 6490 a été utilisé tandis que pour l'étude des profils de sol et du suivi de biodégradation, le 6495B a été utilisé. Le 6495B présentant des performances 2 à 3 fois supérieures à celles du 6490 principalement dû à augmentation par 2 de la tension du détecteur.

Au vu de la réduction de la liste de molécules à suivre, le nombre de molécules par méthode analytique ainsi que le nombre de méthodes analytiques a également été revu à la baisse permettant ainsi un gain au niveau des performances analytiques mais également un gain de temps pour le retraitement et la quantification des échantillons.

b. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

Le reste des molécules a été analysé par GC-MS/MS au vu de leur plus forte hydrophobicité. Au total 55 molécules ont donc été analysées à l'aide du triple quadripôle 7000B Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) en mode « multi reaction monitoring » (MRM) (Annexe 7, Annexe 8, Annexe 9, Annexe 10, Annexe 11, Annexe 12). Sur ces 55 molécules, 20 étaient analysées à la fois par GC-MS/MS et LC-MS/MS lors du screening de surface. L'outil analytique présentant la meilleure sensibilité pour le dosage de ces composés a ensuite été choisi pour les autres chantiers. Les composés ont été séparés à l'aide d'une colonne HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm film thickness; 5 % phénylméthylsiloxane) (Agilent J&W GC columns, Santa Clara, CA, USA) sous flux constant d'hélium (1,1 mL.min⁻¹) avec une source à impact électronique (EI) à 70 eV. Les transitions pour chaque composé ont été acquises en injectant individuellement chaque étalon (à 10 µg/g, Acétate d'éthyle): en mode balayage. Ceci a permis

de choisir l'ion précurseur majoritaire à partir duquel l'ion fils majoritaire a également été déterminé selon différentes énergies de collision.

2. Le cuivre

a. Spectroscopie d'absorption atomique

Le dosage du cuivre a été réalisé à l'aide du spectromètre d'absorption atomique (Perkin Elmer PinAAcle 900T). La double fonctionnalité four-flamme a permis une analyse d'échantillons plus ou moins concentrés. Ainsi pour les échantillons de sol, les analyses ont été réalisées à la flamme air acétylène oxydante. Une lampe à cathode spécifique par dosage du cuivre a permis le dosage à une intensité fixée à 72A et une longueur d'onde de 324 nm. Concernant les échantillons plus faiblement concentrés ou possédant un plus faible volume d'échantillonnage, les analyses ont été réalisées au four graphite avec plateforme (Graphite Furnace Atomic Adsorption Spectroscopy). La raie analytique utilisée a été fixée à 324nm avec une fente de 0,7 nm. C'est le cas pour toutes les solutions de sol, les eaux de drains et les DGT.

Une gamme d'étalonnage externe a été réalisée à l'aide d'une solution étalon de cuivre (Merck, 1000 mg/l Cu Certipur®) pour les deux techniques et a été faite dans les mêmes conditions d'acidité que les extraits à analyser. Pour les analyses au four, un modificateur de matrice (Merck, $c(\text{Pd}) = 10,0 \pm 0,2 \text{ g/L}$ ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 / \text{HNO}_3$ ca. 15%)) est prélevé automatiquement avant le prélèvement de chaque échantillon dans le but de stabiliser le degré d'ionisation de l'échantillon et ainsi d'optimiser la réponse analytique.

b. Calculs permettant de définir la concentration métaux DGT

Calcul de la masse de métal accumulée sur le gel Chelex :

$$M = Ce (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel Chelex}}) / Fe \quad (\text{Eq. 2})$$

Ce : Concentration en métaux dans la solution d'éluion d' HNO_3 ($\mu\text{g/L}$)

V(HNO₃) : Volume ajouté au gel Chelex (2 mL, soit 0,002 L)

V(gel) : volume du gel Chelex

Fe : facteur d'éluion pour chaque métaux (0,8 pour Cu)

Calcul du flux de métaux mesuré par la DGT :

$$F = M / (t \times A) \quad (\text{Eq. 3})$$

t : temps d'exposition des DGT dans le sol (en secondes)

A : surface du gel Chelex exposée (3,14 cm^2)

Calcul concentration en métaux dans la DGT :

$$C_{DGT} = F \times \Delta g / D \quad (Eq. 4)$$

Δg = épaisseur du gel + épaisseur du filtre = 0,8 + 0,14 mm

D : coefficient de diffusion du métal dans le gel (à déterminer avec le volume de gel et la température lors de l'exposition)

VII. Qualité des analyses de pesticides

1. Performances instrumentales pour le dosage des pesticides

a. Justesse de quantification

Avant chaque séquence d'échantillon, les performances analytiques sont vérifiées à l'aide d'une solution de référence à concentration connue en étalons internes et composés natifs. Cette solution permet d'obtenir une concentration calculée qui, par comparaison avec la concentration connue, donne le rendement de quantification en pourcentage. Cette concentration est calculée selon le principe de l'étalonnage interne qui consiste en l'ajout d'un composé marqué isotopiquement à une concentration connue dans l'échantillon. Ce composé marqué est un étalon interne. Idéalement, chaque molécule à rechercher devrait avoir son étalon qui lui est propre. En effet, lors de l'extraction ou de l'analyse, les comportements des molécules varient selon les propriétés physico-chimiques de chacune. Ainsi, afin d'obtenir une réponse similaire de l'étalon et de son composé lors de l'analyse pour une quantification la plus juste possible, les structures moléculaires doivent être les plus proches possibles. Dans le cadre de cette thèse, le grand nombre de molécules recherchées n'a pas permis d'avoir un étalon interne propre car pour un grand nombre de molécules, la molécule marquée n'est pas disponible à la vente. Un compromis en termes de coût a également dû être mené. Un travail d'association étalon interne-composé natif a donc dû être produit. Les étalons internes sont ajoutés dans les échantillons avant extraction afin de subir exactement les mêmes processus d'extraction et d'analyse que les composés natifs recherchés. Afin de corriger les variations potentielles entre le composé natif et l'étalon interne, un coefficient de réponse est calculé (K_i). Pour cela, une solution de référence comportant les étalons internes et les composés natifs de concentrations connues est analysée avant l'injection des séquences.

$$K_i = \frac{m_x \times A_{EI}}{m_{EI} \times A_x} \quad (Eq. 5)$$

K_i : Coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne

m_x : Masse du composé d'intérêt dans la solution de référence

A_{EI} : Aire de l'étalon interne

m_{EI} : masse de l'étalon interne dans la solution de référence

A_x : Aire du composé d'intérêt

C'est à partir de ce coefficient de réponse que la masse des composés d'intérêt dans les échantillons est ensuite déterminée selon la formule suivante :

$$m_x = \frac{K_i \times m_{EI} \times A_x}{A_{EI}} \quad (\text{Eq. 6})$$

m_x : Masse du composé d'intérêt dans l'échantillon

K_i : Coefficient de réponse du composé par rapport à son étalon interne

m_{EI} : masse de l'étalon interne ajoutée à l'échantillon

A_x : Aire du composé d'intérêt

A_{EI} : Aire de l'étalon interne

L'avantage de l'étalonnage interne par rapport à l'étalonnage externe est la correction des potentielles pertes lors de la préparation et de l'extraction des échantillons ainsi que la correction des potentiels effets matriciels. En effet, dans le cadre de cette thèse plusieurs matrices ont été analysées. Un même composé recherché n'a pas forcément présenté une justesse de quantification correcte pour un étalon interne donné selon que l'échantillon était du sol ou de l'eau. Ainsi, pour certains composés, leur quantification n'a pas pu être réalisée par le même étalon interne dépendamment des deux matrices. L'association composé natif - étalon interne pour chaque matrice est donnée dans les tableaux 3,4,5 et 6.

Concernant le cuivre, la méthode utilisée est l'étalonnage externe. L'étalonnage externe se base sur la comparaison chromatographique de deux aires de pics. En effet, la concentration d'un composé dans un échantillon sera proportionnelle à l'aide du pic. Une gamme d'étalonnage est donc réalisée afin d'associer une aire à une concentration connue. Une connaissance des gammes de concentrations des échantillons est alors préférable afin de ne pas être hors gamme lors de l'analyse des échantillons. Le désavantage de cette technique est qu'elle ne prend pas en compte la perte éventuelle de composés pendant les étapes d'extractions ni le potentiel effet matriciel sur la réponse analytique. Dans le cas du cuivre, cette méthode est suffisamment robuste et cela a été validé sur des échantillons de référence certifiés permettant de valider à la fois la méthode d'extraction et de dosage.

b. Limites de quantification

Lors d'une étude environnementale, il ne peut pas être certifiée la non présence des molécules recherchées mais leur potentielle présence à des concentrations inférieures aux limites de quantification obtenues grâce aux contrôles qualités. Etant donné la toxicité avérée de certaines molécules même à des concentrations de l'ordre des ultra-traces et le potentiel effet accumulateur de certaines molécules dans des organismes non cibles, la recherche de limites de

quantification les plus basses possibles est nécessaire pour une meilleure évaluation de l'état chimique d'un écosystème et des potentiels impacts associés. Ainsi, afin d'être le plus exhaustif possible, la définition des limites de quantification a été primordiale pour cette étude. Ces limites de quantification ont été calculées à partir d'une solution de référence à concentration connue proche des concentrations attendues dans l'échantillon. Pour chaque molécule, le rapport de la quantité injectée multipliée par 10 sur le rapport du signal de la molécule sur le bruit de fond instrumental (S/N) permet d'indiquer la limite de quantification. Pour la limite de détection, on considère un $S/N = 3$ par comparaison avec le $S/N = 10$ de la limite de quantification. Pour calculer cette limite de détection il faut donc établir le rapport de la quantité injectée multipliée par 3 sur le signal sur bruit. La zone de bruit utilisée pour ce signal sur bruit doit être dans la zone d'élution chromatographique du composé et est généralement sélectionnée avant le pic correspondant au composé.

2. Validation des techniques d'extraction des pesticides organiques

a. Blancs de manipulation

La recherche des pesticides à l'état d'ultra-traces conduit à être particulièrement précautionneux et de contrôler systématiquement la qualité des manipulations afin d'éviter la production de faux positifs. Pour cette raison, un blanc manipulation est réalisé à chaque fois afin de quantifier les potentielles contaminations ayant une provenance extérieure à l'échantillon. Ces blancs manipulation subissent exactement la même préparation et le même parcours analytique que l'ensemble des échantillons. Dans cette étude, plusieurs molécules ont présenté des problèmes de contamination. Quelques molécules de façon très ponctuelles ce qui peut être due à l'ambiance du laboratoire tandis que pour d'autres présentes dans les blancs manipulation de façon récurrentes, la contamination provient de leur étalon interne propre.

Pour discriminer totalement les risques de fausse quantification, les quantités présentes dans les blancs sont automatiquement soustraites aux quantités retrouvées dans l'échantillon. De plus, la limite de quantification est retravaillée à partir de ces quantités en multipliant la quantité retrouvée dans le blanc par 10 de façon à rendre le blanc négligeable.

b. Justesse d'extraction : rendements d'extraction

Pour quantifier le plus justement possible et émettre une réserve sur les concentrations obtenues, il est important d'évaluer la justesse de chaque extraction en prenant en compte les potentiels effets matriciels. Ainsi pour le dosage des pesticides organiques, un échantillon supplémenté est réalisé à chaque manipulation. Un échantillon supplémenté correspond à un échantillon de référence enrichi à l'aide des solutions de natifs et d'étalons internes à une concentration connue. Le rapport de cette concentration connue sur la concentration calculée après analyse donne la justesse d'extraction en pourcentage. Dépendamment de la matrice de l'échantillon, l'échantillon de référence varie. Pour les sols, 2 types de matrice sont utilisés pour réaliser les échantillons supplémentés. Une matrice sableuse (sable de fontainebleau calciné à 450°C) et

Chapitre II : Matériels et méthodes

un sol agricole témoin plus riche en matière organique que la matrice sableuse. Pour les eaux de sol et de drains, une eau Vittel est utilisée. Les rendements obtenus pour chaque molécule sont présentés dans les Annexe 3, Annexe 4, Annexe 5, Annexe 6.

Concernant le dosage du cuivre dans les sols, un échantillon de référence certifié (BCR) est utilisé. Chaque BCR (142, 143 et 158) utilisé a une concentration propre de cuivre à mesurer selon le protocole d'extraction utilisé. La variation entre la concentration retrouvée et celle certifiée doit être inférieure à 10%. C'est le cas pour toutes les manipulations réalisées dans le cadre de la thèse.

Préambule

Comme discuté dans la partie précédente, le devenir des pesticides dans l'environnement est contrôlé à la fois par leurs caractéristiques propres, les caractéristiques physico-chimiques des compartiments environnementaux mais également fortement variable selon les conditions météorologiques. Le sol est un compartiment réceptacle suite aux épandages mais jusqu'à présent, peu d'études ont investigués, *in-situ*, et sur un suivi annuel, son rôle dans le transfert de ces pesticides vers les autres compartiments environnementaux. Pour évaluer les connaissances actuelles sur le devenir des pesticides dans les sols, le chapitre 3 fait un état des lieux de la contamination de surface des sols viticoles sur un panel large de pesticides et un bilan de la persistance des molécules retrouvées par rapport à leur historique d'épandage. La question de l'incorporation des pesticides en profondeur est abordée dans le chapitre 4 et un suivi annuel *in-situ* des niveaux de concentrations des pesticides dans le sol, la solution de sol et les eaux de drainages via échantillonnage ponctuel et passif est présenté dans le chapitre 5. Ces chapitres tenteront de répondre à 4 interrogations illustrées dans la Figure 24.

1. Quels sont les concentrations en pesticides dans la couche superficielle des sols viticoles et peut-on les relier aux pratiques agricoles ?
2. Peut-il y avoir une incorporation en profondeur dans ces sols et peut-on expliquer cette incorporation par le fonctionnement pédologique et le temps d'usage viticole ?
3. Comment évoluent les transferts de ces pesticides vers la solution de sol au cours de l'année et existe-t-il des périodes où la toxicité est plus élevée ?
4. Quelles sont les gammes de concentrations dans les eaux de drainage sur l'année et sont-elles stables au cours de l'année ?

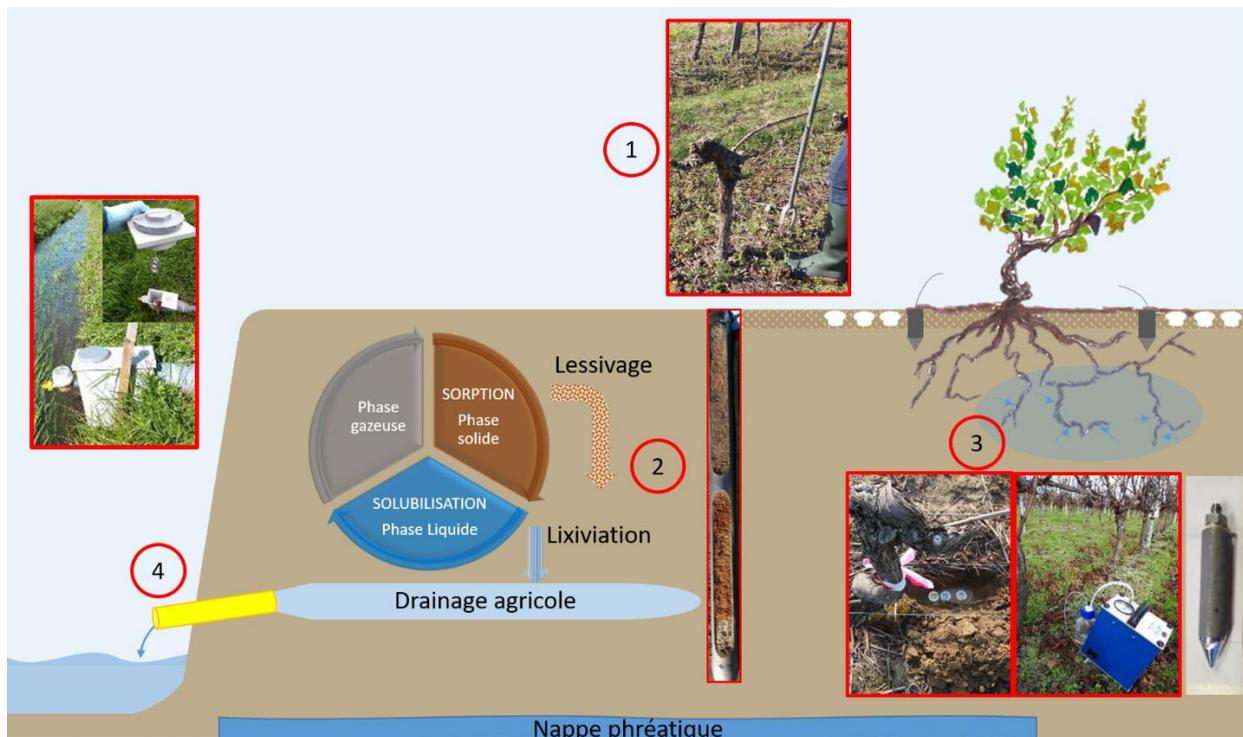
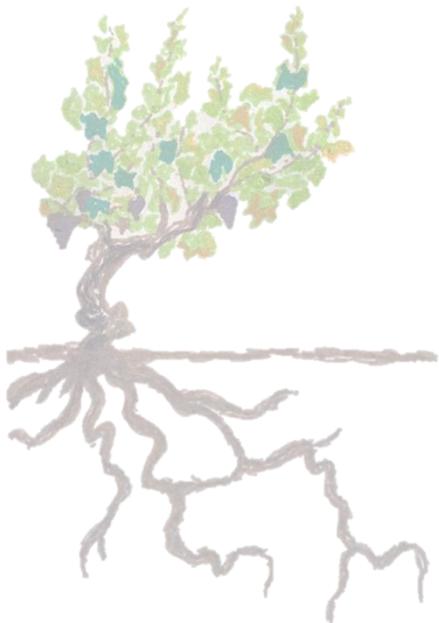


Figure 24. Schéma général des phénomènes étudiés dans le cadre de cette thèse

Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols



Sommaire

1. Abstract :	109
2. Graphical abstract :	110
3. Introduction	111
4. Materials and methods	112
a. Experimental area: soil sampling	112
b. Pesticides prioritization	112
c. Chemicals and solutions	112
d. Chemical extractions: Inorganic pesticides	113
e. Chemical extractions: Organic pesticides	113
f. Analytical techniques	113
g. Quality controls and quantification	114
5. Results	115
a. Frequency of pesticide residues in vineyard soils	115
b. Concentrations of pesticide residues in vineyard soils	116
Eleven 2016-sprayed molecules were not found in vineyard soils in 2017	116
Thirty-one not 2016-sprayed molecules were found in vineyard soils	117
Six metabolites were detected	119
Twenty-seven 2016-used pesticides are detected in 2017	120
c. Modelling the persistence of organic molecules	126
6. Discussion	127
a. Unexpected pesticide residues in vineyard soils	127
b. Persistence of molecule in function of their use	128
7. Conclusion	130

Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols

Ce chapitre vise à évaluer les concentrations dans les surfaces de 27 sols viticoles présentant des variations de pédologie, de temps d'usage viticole et de pratiques agricoles.

Au total, 64 pesticides avec une moyenne de 23 résidus dans une même parcelle ont été retrouvés. Certains pesticides comme le chlorantraniliprole et le cuivre sont retrouvés dans 100% des parcelles échantillonnées. La majorité des composés retrouvés ont été épandus récemment mais 10 molécules interdites et 3 métabolites de molécules interdites ont été retrouvés. Pour le cuivre, les concentrations retrouvées sont fortement corrélées à l'âge viticole des parcelles. Pour les molécules organiques, certaines concentrations sont fortement corrélées à la teneur en carbone organique des sols comme c'est le cas pour l'amétoctradine, le cyprodinil, le difénoconazole, le métalaxyl, la spiromaxime et le tébuconazole. Pour les autres de plus faibles corrélations existent avec le taux de carbone organique, d'argile, d'oxydes ou de carbonates des sols.

Au niveau de la persistance, certaines molécules sont rapidement dissipées dans les sols tandis que d'autres peuvent persister plus de 10 ans comme c'est le cas des molécules interdites retrouvées plus de 10 ans après pour certaines comme les triazines et leurs métabolites. Certaines molécules d'utilisation plus récentes telles que le boscalid, le chlorantraniliprole, le diméthomorphe et le tébuconazole persistent également plus longtemps que les données théoriques permettent de le prédire. Ainsi, pour prédire correctement les concentrations retrouvées aujourd'hui, il faut intégrer jusqu'à 6 années d'épandage pour les molécules à temps de demie vie long, comme par exemple, pour le boscalid.

A 206 organic and inorganic pesticide screening show a long-term contamination in Bordeaux vineyards soils

Manon Pierdet^{1,2}, Juliette Gaillard¹, Marie-Hélène Dévier¹, Francis Macary³, Laurence Denaix², Hélène Budzinski¹

¹University of Bordeaux-CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, Talence, France

²INRA of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France

³IRSTEA of Bordeaux - ETBX, Cestas, France

E-mail contact: manon.pierdet@u-bordeaux.fr

1. Abstract :

In France, vine is among the crops, which use the most pesticides. These regular inputs lead to long-term contamination of ecosystems and thereby affect fauna and flora. The theoretical retention mechanisms of pesticides in soils are well documented but there is very little scientific evaluating the presence of a large number of different chemical contaminants in in-situ different soil types and understanding why there are present.

The level of contamination was assessed in surface of different soil types. The 0-15 cm horizon of 27 plots with important pedological diversity were sampled. The soils were characterized and concentrations of total copper and 205 organic molecules were measured.

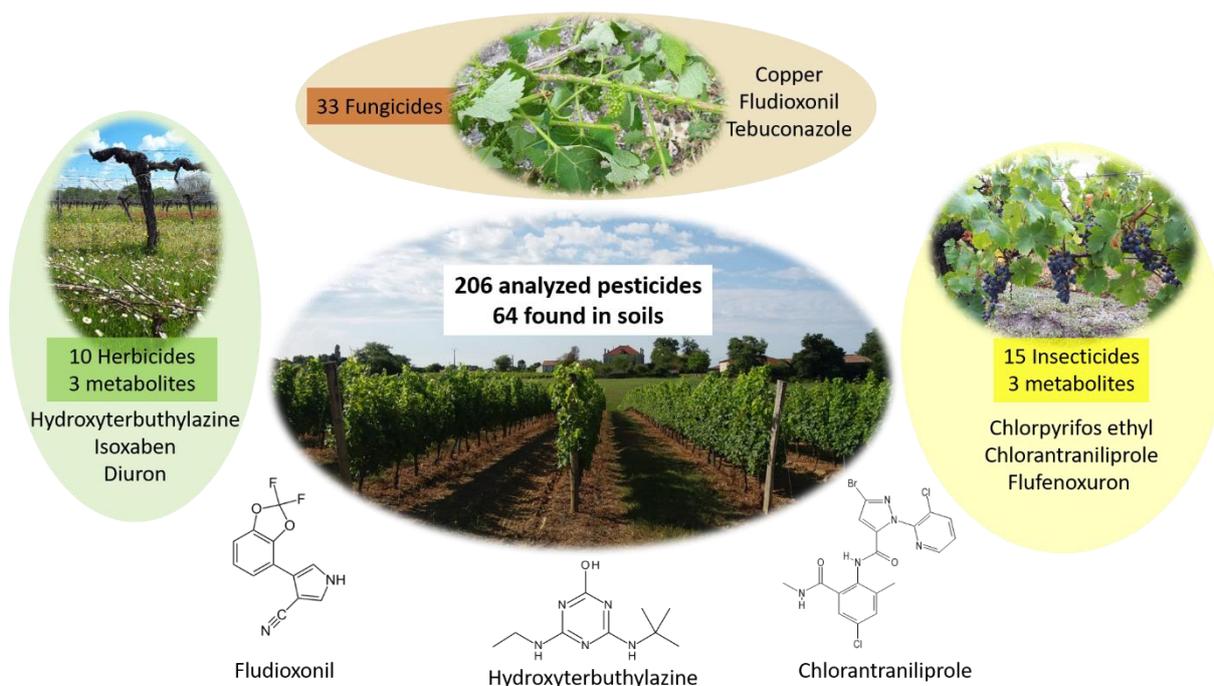
Copper contamination reaching 197 mg/kg of dry soil was due to the past and current use of copper sulphate in Bordeaux mixture.

63 organic pesticide molecules were found (32 fungicides, 18 insecticides and 13 herbicides). The persistence of molecules currently used in vineyard differed. Most degraded rapidly but some persisted longer as the presence of forbidden molecules demonstrate it.

This work highlights the presence of pesticide cocktails (at least 16 organic pesticide residues) on one parcel. The results of screening were compared with the technical agricultural itineraries for each parcel. 30% of 2016 sprayed molecules were not found at the beginning of the new season in February 2017, all were considerate as “non-persistent” considering their typical field DT50. 26 sprayed molecules were found. Moreover, 31 molecules not sprayed in 2016 were found including 11 banned molecules and 3 metabolites of banned molecules.

This work highlights the variation between theoretical known persistence and real conditions persistence for a large number of molecules. It is now important to know if the dissipation of some is due to their degradation or their transfers and if the longer persistence of molecules induced longer risk of contamination to non-targeted organisms.

2. Graphical abstract :



Highlights :

- 63 organic pesticides and copper were quantified
- Chlorantraniliprole, Fludioxonil and copper were found in each parcel
- Thirteen forbidden molecules or their metabolites are still found in soil

Keywords : vineyard soils , persistence , copper , pesticide cocktail

3. Introduction

Pesticide use in vineyards is an important source of soil contamination. Only 3.7% of agricultural area in France concern vineyards but this culture consumes nearly 20% of used pesticides in France. The Bordeaux mixture based on copper sulfate is one of the oldest pesticide used in France, used to control mildew since 1885. Pesticides represent a real sanitary issue for human health and environment due to their potential toxicity, persistence in soils and transfers to other compartments. Nowadays, pesticides are found in each environmental compartment: air, surface water, ground water and soils (Chevrier, 2018; Louchart et al., 2000; Peyrard et al., 2016; Reilly et al., 2012).

Soil is a major receptacle of pesticides. The long-term use of copper can result on its accumulation on soils. Some synthetic pesticides were found to be very persistent as well which can cause environmental and toxicological problems.

However, there is a real lack in literature of a large screening in soils. Most studies on soils only focus on few pesticides (Chiaia-Hernandez et al., 2017; Dos Reis et al., 2017; Komárek et al., 2010; Patinha et al., 2018; Silva et al., 2019; Szmigielski et al., 2017) . A recent study realized on the integrality of European Union found 2 to 5 residues on the 76 prioritized pesticides in 50 % of soils samples and no residues on the other 50% of soils collected from vineyard of south west of France (Silva et al., 2019). The concentrations were ranging between 50 and 150 ng/g taking account glyphosate and its degradation product AMPA. Schreck et al. (2008) focused on seven pesticides on Gaillac vineyard soils. This study showed concentrations around 10 ng/g. It is important to know that concentrations of organic pesticides residues are mainly low in studies focusing on vineyard soils. This can reach up to 1000 mg of copper per kilogram of dry soil (Anatole-monnier, 2015; Flores-Vélez et al., 1996). In comparison, the mean value for French agricultural soils is 13.8 mg of copper per kilogram of dry soil obtain by the monitoring network RMQS (Antoni et al., 2011).

The aim of this research was to evaluate the presence and persistence of pesticides in vineyard soils.

To investigate a long-term multi-pesticide contamination of vineyard soils and to explain the surface contamination of vineyard soils, it is important to establish an historical overview of the site. We based our study on the fact that the actual residues concentrations on soils are linked to several criteria:

- The quantity applied which can directly be correlated with the age of vineyard for copper or using the technical agricultural itineraries for organic pesticides.
- The initial quantity of contaminants in non-vineyard soil with a similar pedology.
- The contaminant quantity that migrate with colloidal soil particles.

The organic contaminant quantity degraded by soil microorganisms, variable depending on organic matter content, temperature, humidity and molecules properties. The study of all these parameters is important to understand the pesticide dynamic in soils.

4. Materials and methods

a. Experimental area: soil sampling

The study site is located at Marcillac (45°16'17.8"N0°31'25.1"W) in Gironde (France). 27 vineyard parcels have been selected with a diversity of historical use and pedology. The surface layer (0-15 cm) were sampled with an auger in February 2017, just before the first pesticide applications, and six months after the last pesticide application. These parcels are in conventional (24) or organic (3) agriculture. Each soil sample was a composite of six samples, which are taken under the rank in one-meter square surface. The soil samples were separated in two parts. One was stock on plastic bag, dry at 50°C, sieved at 2 millimeters and crushed (RETSCH PM 400) for metals analyses. The other part was frozen on aluminum tub, freeze-dried at -40°C (Thermo Fisher Scientific / Heto PowerDry LL3000), sieved at 2 millimeters and crushed (RETSCH mm 200) for organic pesticides analyses.

A physicochemical characterization has also been made by the LAS lab in Arras under standardized methods (granulometry - **NF X 31-107**, pH – NF , organic matter and nitrogen content by dry combustion - **NF ISO 13878**, Fe and Mn extraction by Tamm method and ICP-AES determination - , CEC by cobaltihexammine - NF X 31-130, CaCO₃). (supplementary data Tableau 10)

b. Pesticides prioritization

Surveys with winegrower were realized to recover information about the nature of pesticide used, the date and the quantity sprayed for each molecule used in 2016, 2015 and 2014. Data from the wine-growing cooperative and from in-situ surveys realized by IRSTEA-ETBX allowed to know the substances applied or sold in the study site until 2014.

Additionally, substances applied or sold in the region and most commonly found in environment were added using data from l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, l'AIRAQ and thesis (Cruz, 2016; Lévy, 2016).

A total of 205 organic pesticides and 1 inorganic pesticide (copper) were followed (71 herbicides and 15 herbicide metabolites, 64 fungicides and 3 fungicide metabolites, 47 insecticides and 5 insecticide metabolites).

c. Chemicals and solutions

Solvents were HPLC grade quality. Methanol (MeOH) and dichloromethane (DCM) were supplied by Atlantic Labo (Eysines, France) and ethyl acetate (EtAc) was supplied by ICS (Belin-Beliet, France). Milli-Q grade water was prepared from a Milli-Q system (Millipore SA, St Quentin les Yvelines, France) according to following criteria: total organic carbon < 2 ppb, resistivity 18,2 MΩ ° at 20 °C. All the molecules and internal standards were high purity grade from Cluzeau Info Labo (Ste Foy la Grande, France). Oasis® HLB SPE cartridges (3cc, 60 mg) were purchased from Waters (Guyancourt, France).

The chloridric acid and the nitric acid purity was 69% (Aristar® for trace analysis, VWR Chemicals). A BCR® certified Reference Material (BCR 143) from Sigma-Aldrich was used to determine the extraction efficiency of copper extraction.

d. Chemical extractions: Inorganic pesticides

The pseudo total concentrations of copper was obtained after microwave assisted digestion Anton Paar (multiwave PRO) in aqua regia media (HNO₃:HCl 3.75:1.25, v:v). Each sample was then extracted 20 minutes at 1300 W and 180°C. The samples were then analyzed by furnace atomic absorption spectroscopy (PinAAcle 900T, PerkinElmer). The quantification limit was 0.03mg/L.

e. Chemical extractions: Organic pesticides

Two protocols were developed. For hydrophobic molecules, 1 g of dried sample was put into a microwave specific glass flask with 50 ng of internal standards and 15 mL of DCM. Each sample was extracted using a microwave at 15 W during 15 minutes. The extract is then filtered and evaporated with a rapidvap during 15 minutes. The final extract is concentrated under nitrogen flux until 300µL and then analyzed by gas chromatography.

For hydrophilic-polar molecules, the microwave assisted extraction method is used as well but with a different solvent: 25 mL of a solvent mix of MeOH and ultrapure water (50/50 ; v/v). After the microwave extraction (15min at 15W), 20 mL of the extract are centrifuged during 15 min at 8000 rpm. 5 mL of the supernatants are evaporated under nitrogen flux to reduce the solvent volume to 1 mL. The solution is then diluted into 50 mL of ultra-pure water beforehand acidified to pH 2 with 10 % HCl acidic solution. Oasis® HLB solid phase extraction cartridge (60 mg ; 3cc) is conditioned with successively 3 mL of MeOH and 3 mL of pH 2 ultra-pure water. Each sample is percolated through a cartridge and dried under vacuum during 30 min. The analytes are eluted from the cartridge phase using 3 mL of MeOH. The final extract is concentrated to 300 µL, and then analyzed by liquid chromatography.

f. Analytical techniques

The organic pesticides were analyzed using two chromatography types:

A 7000B Quadrupole GC-MS/MS Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) was used for hydrophobic compounds. They were separated on a HP 5 MS UI column (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film thickness; 5 % phenylmethylsiloxan) (Agilent J&W GC columns, Santa Clara, CA, USA) with helium (6.0) as carrier gas set at constant flow (1.1 mL.min⁻¹). Total runtime was 48.54 min. Detector was a 7000 B GC MS Triple Quadrupole tandem mass spectrometer (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA) operated under multi reaction monitoring (MRM) mode (nitrogen was used as collision gas, 6.0 purity, Linde Gas), with an electronic impact (EI) source operated at 70 eV. Transitions for each compound were optimized by injections of individual standards (at 10 µg.g⁻¹ , EtAc): first, injections in full scan mode were

performed to select most intense precursor ions and then injections in daughter scan mode were performed at different collision energy levels, in order to select most intense product ions.

A High Performance Liquid chromatography separation was realized with the 6490 Triple Quadrupole LC/MS System Agilent with a C18 kinetex column (1.7 μ m C18 100A 100x2.1mm). Three different mobile phases were used. Their composition are resumed in the Tableau 5. The spectrometer was operated using nitrogen as the collision gas with a positive and negative electropray ion source depending on the pesticides detected.

Tableau 5. Constitution of the three used mobiles phases for LC-MS/MS analyses

Mobile phase type	A	B
Acetic Acid phase	Milli-Q water + 0.1 % acetic acid + 5mM ammonium acetate	Methanol
Formic Acid phase	Milli-Q water + 0.1 % formic acid + 5mM ammonium acetate	Methanol + 5 mM ammonium acetate
Aqueous phase	Milli-Q water	Methanol

g. Quality controls and quantification

About the organic pesticides extractions, extractions procedures performance was evaluated by extraction of pyrolysed sand and soil supplemented to reach 50 ng.g⁻¹ of each pesticide. A reference soil from forest was also extracted to subtract the background contamination of soil due to atmospheric deposit. The mean recovery revealed satisfactory performance of the procedure for most of the compounds except for the most polar pesticides which are not trapped by the Oasis® HLB sorbent during the purification step (Figure 25b). For 89 % of the 205 molecules, the extraction procedure allowed an extraction between 50% and 150 % with a high repetability (80% with less than 25% of variation).

The quantification limits presented a high sensitivity for the detection of the 205 molecules. 49% had a quantification limits below 100 pg/g and 87 % below 1 ng/g (Figure 25a).

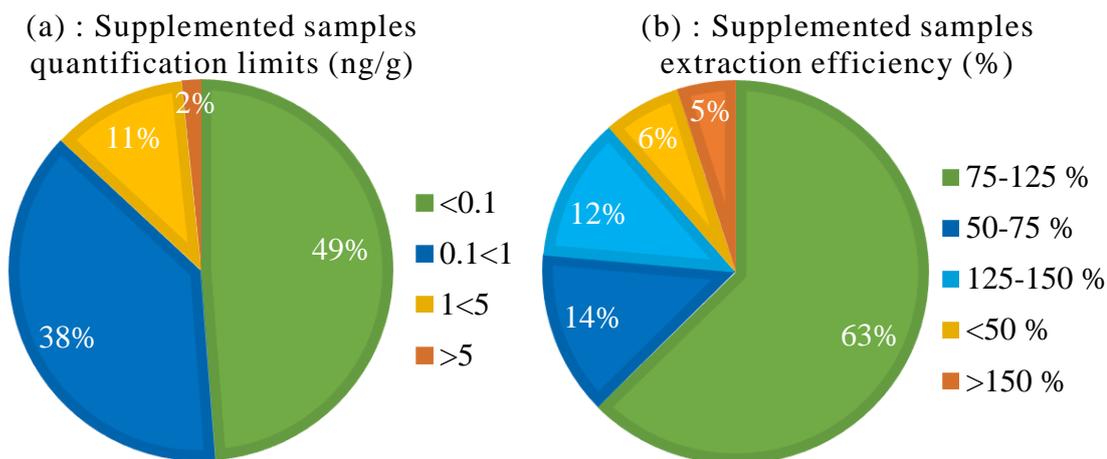


Figure 25. Extraction procedure performance with (a) the supplemented samples quantification limits in ng/g and (b) the supplemented samples extraction efficiency in percentage.

Results were processed using Agilent Masshunter quantitative analysis (for QQQ) and quantification was realized with Microsoft Excel using formulas

$$Ki = (m_x \times A_{EI}) / (m_{EI} \times A_x) \quad (Eq. 7)$$

Ki : response factor of compound compared to its internal standard

m_x : interest compound mass in reference solution,

A_{EI}: peak area of internal standard,

m_{EI}: internal standard mass in reference solution,

A_x: peak area of interest compound.

Which allows quantifying the interest compound in samples using:

$$m_x = (m_{EI} \times A_x \times Ki) / A_{EI} \quad (Eq. 8)$$

5. Results

a. Frequency of pesticide residues in vineyard soils

100% of vineyard soil contained one or more residues, even the organic agriculture parcels. 63 organic molecules (32 fungicides, 18 insecticides and 13 herbicides) and copper were found (Figure 26). The minimum residues number found in one parcel is 16 and the maximum 35 with a median of 23. 26 pesticides were sprayed on at least one parcel of our panel during 2016, 30

pesticides were not used since 2014, and 11 are banned since at least 2008. On the 63 pesticide molecules found, 22 are considered as no persistent (DT50 < 30 days), 18 as moderately persistent (DT50 between 30 and 100 days), 14 as persistent (DT50 between 100 and 365 days) and 3 as very persistent (DT50 > 365 days).

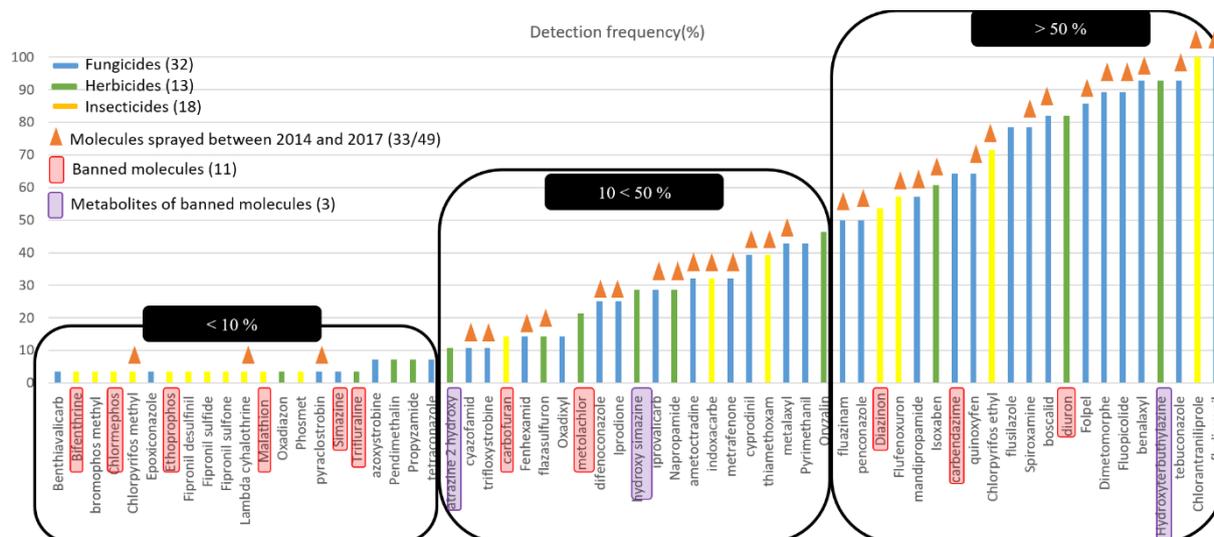


Figure 26. Frequency of detection of organic pesticides found in the 27 vineyard soils

Copper and 2 molecules (the insecticide chlorantraniliprole and the fungicide fludioxonil) were found in every parcels. At least, the most frequently found molecules (>50% of parcels) were sprayed between 2014 and 2016 (supplementary data). Diazinon, carbendazim, flusilazole, diuron and hydroxyterbutylazine (hydroxyTBA) were the five frequently found pesticides not use at least since 2014. 10 banned molecules are still found in soils: bifenthrin, malathion, trifluralin, carbendazim, diazinon, chlormephos, ethoprophos, simazine, carbofuran and diuron. Three metabolites of banned molecules were also found: atrazine-2-hydroxy, hydroxy-simazine and hydroxyTBA. Only diuron and hydroxyTBA were found in respectively 82% and 93% of the parcels. The others were all found in less than 30% of parcels.

b. Concentrations of pesticide residues in vineyard soils

Eleven 2016-sprayed molecules were not found in vineyard soils in 2017

11 molecules sprayed in 2016 are not found in any soil sample in 2017 (Tableau 6): 3 insecticides (2 pyrethroids and 1 neonicotinoid), 4 herbicides and 6 fungicides. Their limits of quantification were all low, between 10 pg/g and 2 ng/g except for Cymoxanil (22 ng/g).

For 10 on these 11 molecules, their DT50 is under 35 days, which means that they would be rapidly degraded. However, triadimenol has a higher DT50 (65 days), it should still be found in 2017 and it is not the case.

Tableau 6. Sprayed molecules in 2016 not found in soil in February 2017

Molecules	Type	DT 50	QL(ng/g)	2016 sprayed parcels number
cyfluthrine	Insecticide	33	1.46	3
alpha-cypermethrin	Insecticide	35	1.96	17
acrinathrin	Insecticide	22	1.08	3
cycloxydim	Herbicide	5	0.01	7
carfentrazone ethyl	Herbicide	0.5	0.38	2
flumioxazin	Herbicide	17.6	0.49	2
penoxsulam	Herbicide	5.9	0.02	3
cymoxanil	Fungicide	1.4	22.44	14
zoxamide	Fungicide	5.5	0.14	5
kresoxim-methyl	Fungicide	16	0.001	9
triadimenol	Fungicide	65	0.18	2

Thirty-one not 2016-sprayed molecules were found in vineyard soils

Tableau 7. Molecules not sprayed in 2016 but found in 2017 (F: fungicide, H: herbicide, I: insecticide)

Molecules	Type	2017 detection frequency	LQ (ng/g)	Median concentration n (ng/g)	Maximum concentration n (ng/g)	DT50	Banned year
azoxystrobine	F	5	0.04	1.54	2.23	181	
benthiavalicarb	F	2	0.12	1.31	1.31	14.3	
bifenthrin	I	2	0.05	3.08	3.08	86.8	2013
bromophos methyl	I	2	0.04	0.39	0.39	22	
carbendazim	F	39	0.43	0.76	5.35	22	2009
carbofuran	I	9	0.007	0.02	0.31	14	2008

Molecules	Type	2017 detection frequency	LQ (ng/g)	Median concentratio n (ng/g)	Maximum concentratio n (ng/g)	DT50	Banned year
chlormephos	I	2	0.03	0.52	0.52	20	2010
chlorpyrifos ethyl	I	66	0.25	4.95	188.50	27.6	
chlorpyrifos methyl	I	2	0.14	1.82	1.82	1.24	
diazinon	I	5	0.1	0.39	0.58	18.4	2007
diuron	H	52	0.02	0.26	2.24	229	2008
epoxiconazole	F	2	0.21	0.64	0.64	120	
ethoprophos	I	2	0.03	0.99	0.99	1.3	2011
flufenoxuron	I	34	0.04	0.16	2.94	42.9	
fluopicolide	F	55	0.01	0.16	12.97	138.8	
flusilazole	F	50	0.24	1.30	15.19	94	
iprovalicarb	F	18	0.04	0.39	2.12	15.5	
lambda cyhalothrin	I	2	1.23	1.55	1.55	26.9	
malathion	I	2	0.06	1.55	1.55	1	2008
s-metolachlor	H	14	0.06	0.25	0.96	21	
oryzalin	H	30	0.06	2.64	17.70	98.2	
oxadiazon	H	2	0.01	0.46	0.46	165	
oxadixyl	F	9	0.05	0.09	0.93	75	
pendimethalin	H	2	0.55	0.56	0.56	101	
phosmet	I	2	0.14	1.84	1.84	9.6	
propyzamide	H	5	0.03	1.45	1.66	233	
pyraclostrobin	F	2	0.01	0.10	0.10	33.3	
pyrimethanil	F	25	0.07	0.28	1.40	31.4	

Molecules	Type	2017 detection frequency	LQ (ng/g)	Median concentration n (ng/g)	Maximum concentration n (ng/g)	DT50	Banned year
simazine	H	2	0.16	0.82	0.82	90	2003
tetraconazole	F	5	0.18	2.22	2.93	430	
trifluraline	H	2	0.03	2.28	2.28	170	2009

31 molecules (11 fungicides, 8 herbicides and 12 insecticides) were present in soils in February 2017 whereas no spraying of these molecules occurred in the past culture season. 24 molecules on the 31 are detected on less than 30% of parcels but some as flusilazole, diuron, fluopicolide and chlorpyrifos ethyl are found in more than 50% of parcels.

The mean concentration for each molecules is between 0.07 ng/g and 5 ng/g which is very low, excepted for chlorpyrifos ethyl with a medium concentration of 25 ng/g and a maximum concentration of 188 ng/g. The higher maximum concentrations found are for molecules which are also the more detected; flusilazole, fluopicolide and chlorpyrifos ethyl. Concerning diuron, even if it is found in more than 50 % of parcel, the concentrations are all less than 3 ng/g.

The DT50 of these molecules is very variable. 14 molecules are considerate as non-persistent with a DT50 lower than 30 days. 8 molecules are moderately persistent (DT50 between 30 and 100 days), 8 are persistent (100-365 days) and one, the tetraconazole is very persistent with a DT50 of 430. Nevertheless, this last molecule is found in less than 10% of the parcels.

Six metabolites were detected

All metabolites found in soils are metabolites of banned compounds in vineyards. The most frequently and concentrated metabolites found were from triazine compounds: terbuthylazine, simazine and atrazine banned from respectively 2004, 2003 and 2003. HydroxyTBA is the most frequently found with 57% of detection frequency. The 3 fipronil metabolites were only found in one parcel supposing a localized contamination.

Tableau 8. Found metabolites in soils in 2017

Metabolites	Type	Parent compound	2017 detection frequency (%)	Maximum concentration found (ng/g)	Median concentration found (ng/g)	LQ (ng/g)	Banned year
Hydroxy-terbuthylazine	Herbicide	Terbuthylazine	57	103	8.5		2004

Metabolites	Type	Parent compound	2017 detection frequency (%)	Maximum concentration found (ng/g)	Median concentration found (ng/g)	LQ (ng/g)	Banned year
Hydroxy-simazine	Herbicide	Simazine	18	6	1.5		2003
Hydroxy-atrazine	Herbicide	Atrazine	5	44	24		2003
Fipronil desulfinil	Insecticide	Fipronil	2	0.3	0.3		-
Fipronil sulfide	Insecticide	Fipronil	2	0.5	0.5		-
Fipronil sulfone	Insecticide	Fipronil	2	0.4	0.4		-

Twenty-seven 2016-used pesticides are detected in 2017

Copper was found in each parcels from 6 to 197 mg/kg with a median value of 71 mg/kg.

26 organic pesticides were sprayed in 2016 but not on all parcels.

By comparing the 2017 detection frequency and the 2016 use frequency, 3 groups of molecules can be distinguished (Tableau 9): Molecules detected only on parcels where they were applied the previous year (1) ; molecule detected only on parcels where they were not applied and not on parcel where it was used (2) and molecules that are detected on both parcels where they were used and parcels where they were not used (3).

Folpel and cyazofamid are only found in 2016-sprayed parcels, respectively in 9% and 7% of parcels, while they were sprayed on 91% and 61% of parcels.

15 molecules are mostly found in 2016-sprayed parcels but also in non-sprayed parcels. In contrast, 8 molecules (chlorantranilprole, fluazinam, ametoctradin, metalaxyl, boscalid, isoxaben, indoxacarb and iprodione) were mostly found in parcels where the molecules have not been sprayed. Napropamide is the only molecule found only on non-sprayed parcels with 7% of 2016 use frequency and 18% of detection frequency on 2017. Thus, 16 sprayed molecules were identified to not be found in all sprayed parcels.

The 4 highest concentrated molecules were boscalid (maximum concentration of 758 ng/g ; mean concentration of 64 ng/g), dimethomorph (maximum concentration of 209 ng/g ; mean concentration of 18 ng/g), fludioxonil (maximum concentration of 103 ng/g ; mean concentration of 11 ng/g) and tebuconazole (maximum concentration of 76 ng/g ; mean

concentration of 18 ng/g). Dimethomorph, fludioxonil and tebuconazole maximum concentrations were found in 2016-sprayed parcels. In contrast, boscalid maximum concentration was found in a not 2016 sprayed parcels but the minimum concentration found was much higher in sprayed parcels than in non-sprayed (16 ng/g compare to 0.4 ng/g).

Taking account of DT50, 11 molecules are non-persistent (<30 days), 11 are moderately persistent (30-100 days) and 4 are considered as persistent (100-365 days). Among these 4 persistent molecules, boscalid, isoxaben and chlorantraniliprole are mostly found on non-sprayed parcels. Folpel, cyazofamid, fenhexamid, flazasulfuron and trifloxystrobin, the less detected molecules (<10%), are all considered as non-persistent. However, the maximum concentrations of the non-persistent molecules fenhexamid, flazasulfuron, trifloxystrobin, ametoctradin, indoxacarb and iprodione are found in non-sprayed parcels. Moreover, fludioxonil, one of the 4 highest concentrated molecules, is also considerate as non-persistent taking account of its field DT50.

Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols

1

Tableau 9. Categorization of molecules depending on their parcels detections (2016 sprayed parcels or 2016 non-sprayed parcels)

Category	Molecules	Types	DT50	2016 use frequency %	2017 detection frequency %	Mean concentration on sprayed plot (ng/g)	Minimum concentration on sprayed plot (ng/g)	Maximum concentration on sprayed plot (ng/g)	Mean concentration on not sprayed plot (ng/g)	Minimum concentration on not sprayed plot (ng/g)	Maximum concentration on not sprayed plot (ng/g)
Less detected / only on sprayed parcels	folpel	Fungicide	3	91	9	2.15	0.38	6.11	0.00	0.00	0.00
	cyazofamid	Fungicide	4.5	61	7	0.44	0.28	0.54	0.00	0.00	0.00
More detected on sprayed parcels	spiroxamine	Fungicide	57.5	80	61	0.72	0.01	2.94	0.96	0.05	3.65
	benalaxyl	Fungicide	66.8	64	57	0.96	0.01	5.48	0.39	0.01	2.67
	fludioxonil	Fungicide	20.5	64	57	14.63	0.03	103.43	5.13	0.03	24.14
	tebuconazole	Fungicide	47.1	91	57	19.54	1.98	75.54	0.40	0.37	0.43
	dimethomorph	Fungicide	44	57	55	30.57	0.92	208.70	2.65	0.23	5.96
	quinoxifen	Fungicide	169.3	64	39	0.79	0.15	2.23	0.35	0.09	0.76
	mandipropamid	Fungicide	13.6	43	34	2.61	0.43	5.36	0.46	0.09	1.36
	thiamethoxam	Insecticide	39	41	25	1.30	0.15	4.21	1.63	1.46	1.80
	cyprodinil	Fungicide	45	57	23	1.84	0.16	5.77	1.19	0.32	1.69
	penconazole	Fungicide	90	23	23	0.26	0.26	0.26	2.55	0.40	11.63
	metrafenone	Fungicide	62	20	18	1.61	0.33	3.03	0.09	0.03	0.19
	difenoconazole	Fungicide	85	61	16	1.49	0.56	3.29	1.54	0.77	2.70
	fenhexamid	Fungicide	0.43	16	9	2.05	2.05	2.05	4.14	0.80	10.07
	flazasulfuron	Fungicide	10	18	9	0.39	0.23	0.56	0.54	0.32	0.75
trifloxystrobin	Fungicide	1.69	30	7	0.03	0.03	0.03	0.08	0.05	0.11	
More detected on not sprayed parcels	chlorantraniliprole	Insecticide	204	32	61	11.02	0.45	26.88	3.01	0.003	24.15
	fluazinam	Fungicide	16.4	16	59	9.26	0.81	23.73	0.14	0.005	1.01
	ametoctradin	Fungicide	19.7	36	57	0.93	0.04	3.18	0.44	0.02	3.18
	metalaxyl	Fungicide	38.7	43	57	1.16	0.23	4.50	0.15	0.01	0.43
	boscalid	Fungicide	254	9	50	34.37	15.55	44.02	68.22	0.39	757.89
	isoxaben	Herbicide	123	16	39	0.33	0.22	0.45	1.50	0.07	6.53
	indoxacarb	Insecticide	5.97	7	20	0.63	0.52	0.74	0.84	0.35	1.64
iprodione	Fungicide	11.7	7	16	1.11	0.88	1.33	6.37	2.62	10.02	
Only detected on not sprayed parcels	napropamide	Herbicide	72	7	18	0.00	0.00	0.00	3.71	2.12	8.98

2

As the quantity of pesticide sprayed on the different sampled parcels varied depending on the winegrower's practices, these different concentrations measured could be due to different sprayed quantities. To better compare these data, we chose to normalize the results with the 2016-sprayed quantity, using the persistence index (Pi). This index consist on a ratio of the quantity of the molecule measured in the 0-15 cm soil layer in 2017 to the quantity of sprayed molecule in 2016 $Pi_x = (C_{x2017} \times D_y \times h) / (Q_{x2016} \times 10^{-5}) \times 100$).

$$Pi_x = (C_{x2017} \times D_y \times h) / (Q_{x2016} \times 10^{-5}) \times 100 \quad (Eq. 9)$$

Pix: Persistence Index of the molecule x (%)

Cx2017: concentration of the molecule x measured in the 0-15 soil layer in 2017 (in ng/g)

Dy: Soil bulk density in kg/m³

h: Soil layer depth (in m)

Qx2016: Total quantity of the molecule x sprayed in 2016 (in kg/ha)

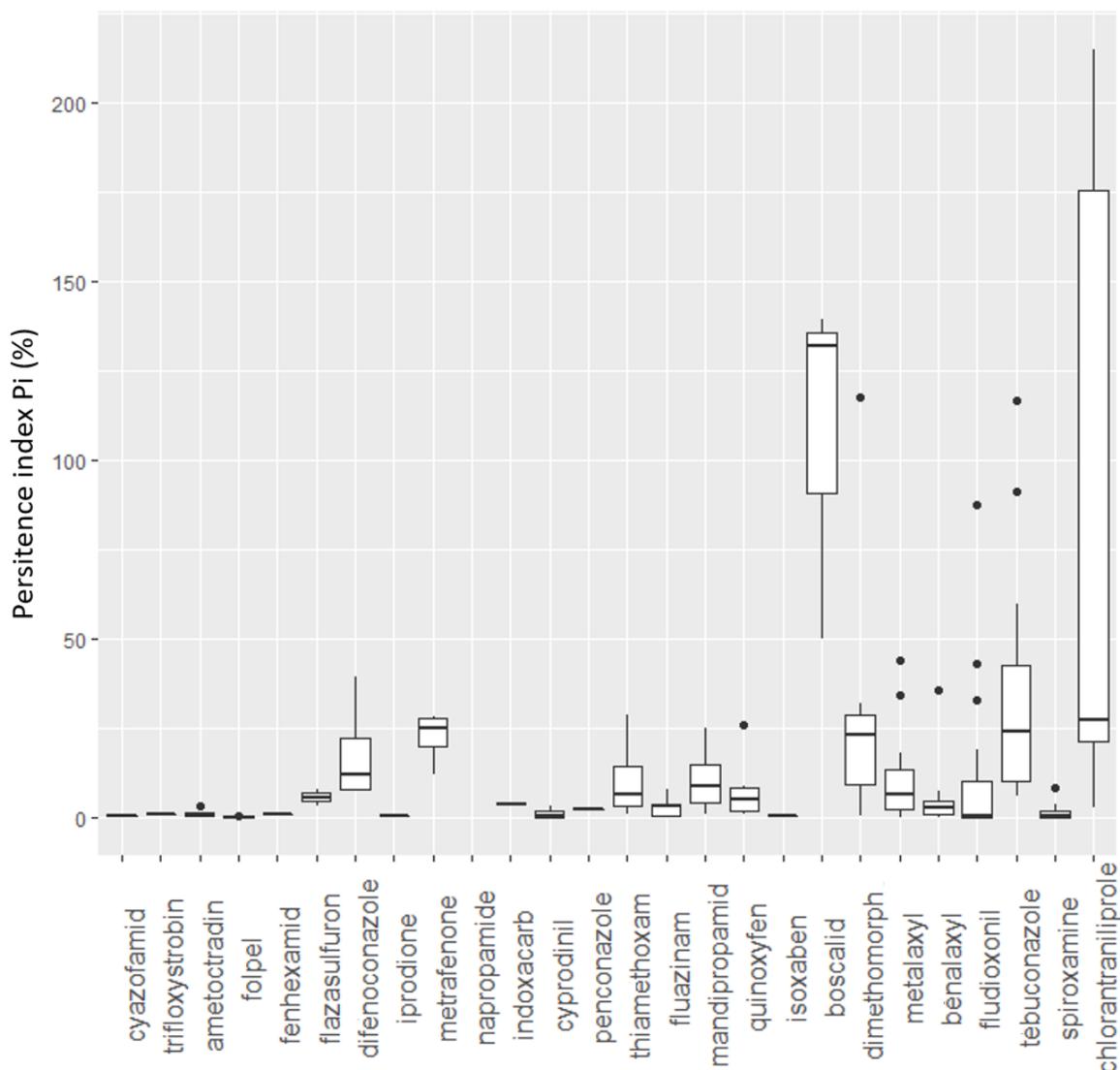


Figure 27. Persistence index of sprayed molecules

The Figure 27 present a wide range of persistence index for all the 2016-sprayed molecules. For a majority of compounds, the index is less than 25% persistence. But 4 molecules (chlorantraniliprole, dimethomorph, tebuconazole and boscalid) have a Pi exceeding 100 % on some parcels. As the quantities measured in 2017 exceeded the quantities applied in 2016, it suggest that some residues of these molecules were present in 2016 before the spraying period.

An important individual variation of persistence is observed for chlorantraniliprole (from 3 to 215 %), boscalid (from 50 to 140%), tebuconazole (from 6 to 117), fludioxonil (from 0.01 to 87%) and dimethomorph (from 0.6 to 118 %). Chlorantraniliprole and boscalid are usually considerate as persistent such as isoxaben and quinoxifen but there is a huge difference of persistence regarding at their persistence index. In this study, isoxaben persistence is always less than 0.3% and quinoxifen usually behind 9%.

This variability could be due to different degradation speed in the soil, depending on soil properties. A correlation matrix was then built between persistence index of molecules and soil characteristics (Figure 28). Two main molecule groups are distinguished. The first one is

constituted of flazasulfuron, mandipropamid, fluazinam, chlorantraniliprole and cyazofamid. The second one is constituted of cyprodinil, difenoconazole, metalaxyl, spiroxamine and ametoctradin. Their persistence index are quite different and their exceeding index level is not the same but these correlations mean that their persistence could be correlated. Copper content in soil seems to play a low role in the persistence of 5 molecules. A positive correlation with trifloxystrobin and tebuconazole was observed whereas a negative one with boscalid, penconazole and quinoxyfen is also demonstrated.

About the soil characteristics, only the organic carbon content shows strong positive correlation with the persistence of cyprodinil, difenoconazole, metalaxyl, spiroxamine, ametoctradin and tebuconazole. Low negative correlations were also observed with clay and oxides (copper, trifloxystrobin, benalaxyl, cyprodinil, difenoconazole, metalaxyl, spiroxamine, ametoctradin, chlorantraniliprole and tebuconazole), positive correlations with CaCO₃ (penconazole, quinoxyfen, dimethomorph and fludioxonil) and negative correlations with CaCO₃ (flazasulfuron, mandipropamid, fluazinam, chlorantraniliprole, cyazofamid, copper and trifloxystrobin).

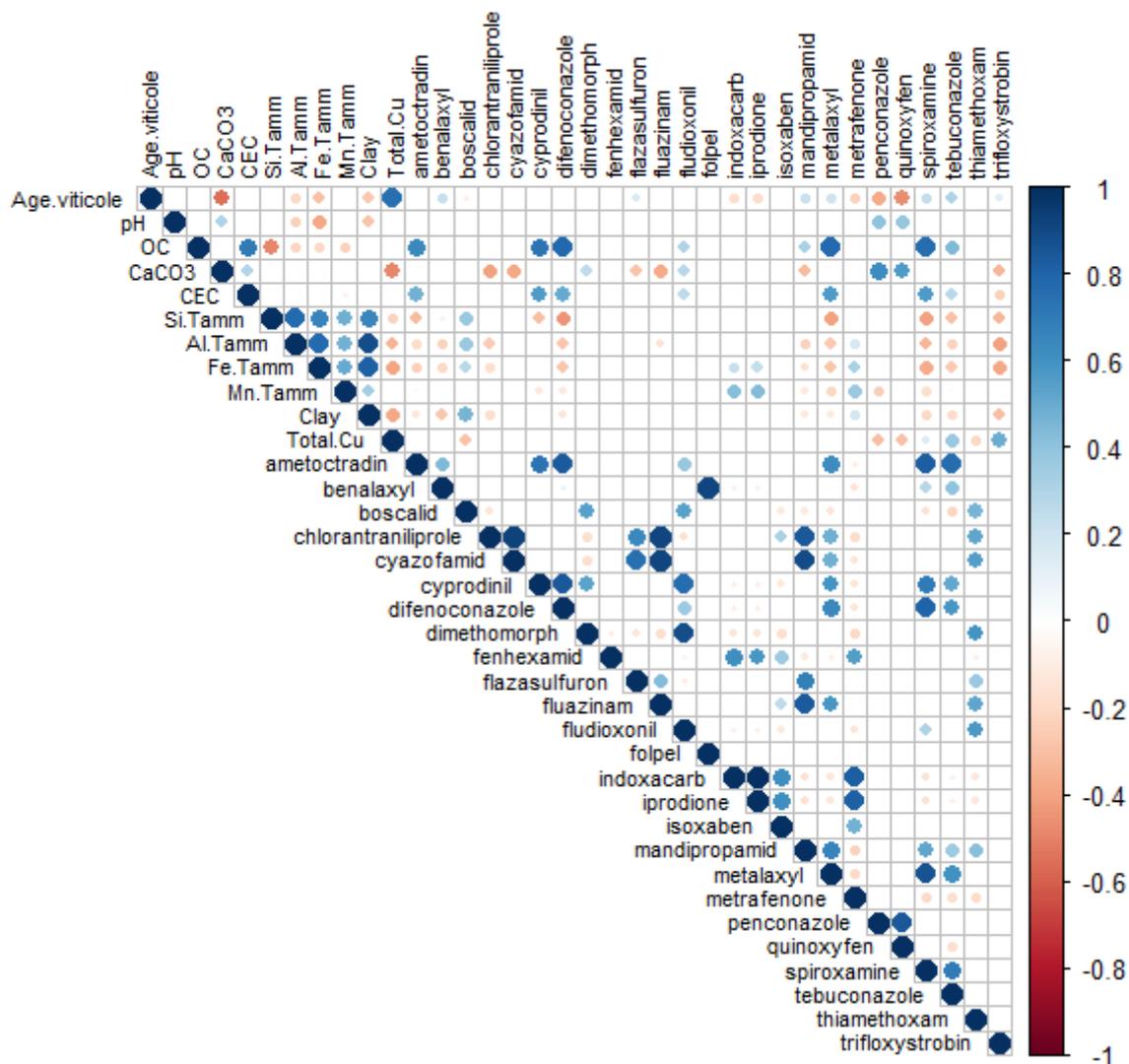


Figure 28. Correlation matrix of pesticides between molecules persistence index and soil characteristics (correlations with p -value > 0.05 are not represented)

c. Modelling the persistence of organic molecules

To better understand the behavior of these pesticide molecules in soils, we calculated a maximum theoretical quantity (T_{Qmax}) using the sprayed quantities and the date of spraying

as following ($T_{Qmax}(t) = \sum_{n=2014}^{2016} Q_n e^{\frac{\ln(\frac{1}{2})}{DT50}(t - tn)}$):

$$T_{Qmax}(t) = \sum_{n=2014}^{2016} Q_n e^{\frac{\ln(\frac{1}{2})}{DT50}(t - tn)} \quad (Eq. 10)$$

T_{Qmax} : Maximum theoretical quantity (kg/ha)

Q_n : Total quantity of the molecule sprayed in n year (in kg/ha)

$DT50$: half life of molecules (days)

t : time (in years)

By taking account of the real sprayed quantity, this calculation supposed that the totality of the sprayed molecules reached the soil and neglected the lost by lixiviation and superficial erosion. It is then the maximum quantity it should be found on soils. If DT50 was representative of the real in-situ dissipation of molecules, the analytical measured quantities should always been lower than this theoretical maximum calculating using this equation.

6. Discussion

Although, these results differ from a recent published study (Silva et al., 2019) which found for south west of France only residues on 50% of parcels and only 2-5 residues taking account of glyphosate and AMPA. This rather contradictory result may be due to lower quantification limits, which allowed us to quantify residues at lower concentrations and by this fact, to quantify molecules, which are considered as trace residues not identified before.

In accordance with the present results, Cruz (2016) and Silva et al. (2019) have demonstrated that boscalid is one of the highest concentrated residue in vine soils of South West of France with a maximum at respectively 410 ng/g and 1100 ng/g. 4.1 No detected pesticide molecules in soils

The results seem to be consistent with the molecules properties. All the molecules sprayed in 2016 but not found in 2017 are almost all considerate as non-persistent with a DT50 less than 30 days. 2 of the 3 insecticides and one fungicide, triadimenol are considerate as moderately persistent with a DT50 between 30 and 100 days. Triadimenol DT50 is the higher compare to those of other molecules (65 days). Approximately 6% of applied quantity should have been found 8 months after spreading corresponding to 1.94 ng/g. In accordance with the present results, Pose-Juan et al. (2015) have demonstrated that at the beginning of a new vine culture year no triadimenol residues were found in soils whereas a high quantity was present in June and September. Fenoll et al., (2010) demonstrated a potential leaching of triadimenol as 41% of applied quantity were found in leachates. Thus, even if these sprayed molecules are not found at the beginning of a new culture, it is important to consider their potential lixiviation, leaching or run-off. Indeed for flumioxazin, 45% of applied quantity could leached below 15cm depending pluviometric conditions (Kogan et al., 2007) and penoxsulam is more persistent in water than in soil (Tsochatzis et al., 2013). The atmospheric transfer is also possible. Cymoxanil and krezoxim-methyl have already been found in less than 25% of air samples in Nouvelle-Aquitaine (Chevrier, 2018).

a. Unexpected pesticide residues in vineyard soils

The presence of these banned molecules in the soils illustrate their past use. Diuron, bifenthrin and simazine were already measured in soils and run-off water (Chiaia-Hernandez et al., 2017; Cruz, 2016; Reilly et al., 2012; Schreck, 2008). Some of them were also measured recently in the air of Nouvelle-Aquitaine with high detection frequency like trifluralin and bifenthrin (Chevrier, 2018). Considering the DT50, 14 molecules (malathion, chlorpyrifos methyl and chlorpyrifos ethyl, ethoprophos, phosmet, carbofuran, benthialdicarb, iprovalicarb, diazinon,

chlormephos, bromophos methyl, carbendazim and lambda cyhalothrine) considered as non-persistent should not be present in soil. 5 of these molecules (Benthiavalicarb, chlorpyrifos methyl and chlorpyrifos ethyl, lambda cyhalothrin and iprovalicarb) have been sprayed for the last time respectively in 2015, 2014, 2014, 2014 and 2012. Another possibility is their transfer from further farming by atmospheric transfers as chlorpyrifos has already been detected in vineyard atmosphere (Villiot et al., 2018). In contrast among the 9 others non-persistent molecules, 7 are banned since at least 2012. Even if only diuron and carbendazim are found in high frequency (more than 40%); this result suggests that these molecules are protected from degradation, maybe because they are hydrophobic molecules.

For some, these results seem to be correlated with their DT50. The two most frequently found (more than 50%) molecules; chlorpyrifos ethyl and flupicolide were used for the last time in 2014 and 2015 respectively. The chlorpyrifos ethyl present also the highest concentrations found with a median concentration of 25 ng/g. Its presence in vineyard soils has already been demonstrated by Cruz (2016) and recently in air (Chevrier, 2018). Cruz (2016) also reported the presence of flusilazole even if it has not been sprayed during the last culture.

Nevertheless, comparatively with molecules forbidden since a decade and still found today, 3 banned triazine metabolites were also found. The most important one is hydroxyTBA, terbuthylazine metabolite forbidden since 2004. This last one is detected in 57% of the vine soils and this is even higher than the majority of current molecules. Its presence in soil has been highlighted recently by Pose-Juan *et al.* (2015) in the same order as our results. This metabolite presence is due to its higher adsorption capacity by soil than terbuthylazine (Bottoni et al., 2013). No water presence of hydroxyTBA have been reported in literature. For the rest of the molecules, the contamination seems to be much localized with 65% of molecules found in less than 10% of parcels.

However, the large presence of banned molecules or metabolites of banned molecules still today suggests that their impact could still be higher than current molecules.

b. Persistence of molecule in function of their use

The first question in this study sought to determine if unusual persistence of pesticides occurs in these vineyard soils to identify the potential risks.

First, copper was identified as strongly persistent in soils. The concentrations found are not the highest found in literature as Flores-Vélez et al. (1996) showed a contamination reaching 1500 mg/kg. But it is still higher than the median of agricultural soil in France (Antoni et al., 2011). The mean value found is on the same order as the median value of vineyard in Europe (50 ng/g) (Ballabio et al., 2018). Copper is known to have great affinity with organic matter and is also driven by pH (Baize, 1997; Ballabio et al., 2018). A strong relationship between the copper content in soils and the time of vineyard use of soils have been identified. This is mainly due to an intense use of Bordeaux mixture in past as for decades, its use has not been limited. Today, a limitation of 3 kg/ha/year have been introduced. This is far from tens or even hundreds of kilograms sprayed per year 20 years ago and responsible of the highest copper content of soils. It is important to take account of this copper contamination in soils. Some studies have identified

the impact of copper on other organic pesticides persistence as metalaxyl, diuron, penconazole or glyphosate (Arias et al., 2006; Dousset et al., 2007; Jacobson et al., 2005).

In this study, it is interesting to note that persistence index is very variable between molecules but also individually depending on parcels for some molecules. The molecules considered as persistent are not the ones showing the more important index as isoxaben and quinoxifen results demonstrate it. Moreover, the persistence index of these two molecules never exceed the theoretical one.

Few molecules are little found, as it is the case for folpel and cyazofamid. However, when they are found, their persistence index exceed the theoretical one. Folpel is known to have a high degradation kinetic in soil (Bermúdez-Couso et al., 2007; Schreck et al., 2008b). Moreover, its transfer to atmospheric compartment is important. A recent study of the pesticide presence in air of Nouvelle-Aquitaine area showed an important contamination by folpel between 50% and 60% of samples (Chevrier, 2018). This study highlights the potential risk for molecule considered as non-persistent in soil but potentially transferable to other compartments.

Surprisingly, some molecules are found more concentrated on 2016 non-sprayed parcels than sprayed one. This finding was unexpected and suggested two hypothesis: 1) atmospheric deposit can be an important source of contamination transfer and more important for some molecules; 2) they are past use trace. Cruz (2016) has already showed the presence of cyprodinil and trifloxystrobin on non-sprayed parcels. This last explanation seems unlikely regarding DT50 of some of the molecules as the half of concerned molecules are considered as non-persistent (iprodione, indoxacarb, fluazinam and ametoctradin). Moreover, iprodione, indoxacarb and fluazinam persistence index exceeded the theoretical index in every case. This finding, while preliminary, suggests that even non-persistent molecules can be found years after the last spreading.

It is also important to consider the individual variation of persistence of some molecule likely depending on parcels. It is the case for the highest concentrated molecules boscalid, tebuconazole, fludioxonil and dimethomorph. It is also the case for the highest DT50 molecules as chlorantraniliprole. Boscalid has already been detected as one of the highest concentration found on vineyard soils by two authors with maximum concentrations ranging 410 ng/g and 1072 ng/g (Cruz, 2016; Silva *et al.*, 2019). One study also showed his persistence 3 years after the last sprayed (Karlsson et al., 2016).

It is known that organic carbon has high affinity with pesticides as it play a role of sorbent (Spark and Swift, 2002). Strong positive correlations with organic carbon ($R^2 > 0.7$) have been demonstrated for some molecules as cyprodinil, spiroxamine, difenoconazole, tebuconazole, metalaxyl and ametoctradin. This is an important point to know for tebuconazole, metalaxyl and ametoctradin as these 3 molecules exceed the theoretical index in more than 75% of case. Thus, it is possible to think that their persistence is due to a higher content of organic carbon. The conclusion to this fact is not to limit the organic carbon input as the organic carbon is important to enhance the biodegradation of these compounds by microorganisms. Also, if tebuconazole, metalaxyl and ametoctradin had high affinity for organic carbon, this will limit

their transfer to soil solution and by this fact their bioavailability. This has already been highlighted by Marín-Benito *et al.* (2017) for metalaxyl.

No specific soil characteristic seems to have a high correlation with the persistence of others molecules. Karlsson *et al.* (2016) showed very low correlation of boscalid residues with organic carbon ($R^2=0.23$, $p = 0.05$). We also obtain a low correlation for boscalid with organic carbon but a negative one. A low positive correlation with clay and Si/Mn/Fe oxides were also observed. Nevertheless, these correlations can not explain totally the retention of this molecule in soils. A possible explanation is the molecule properties as K_d and K_{oc} , which indicate a high sorption capacity and by this fact an import retention of soils.

7. Conclusion

The present study was designed to determine first all the pesticide residues present in vineyard soils. Our study contributed to have a better understanding of the in-situ evolution over time of a large number of different chemical contaminants on different soil types. One of the more significant findings to emerge from this study is that 64 pesticides can be found in soils with a median of 23 residues in a same parcel. A majority of compounds was sprayed recently but some old pesticides or metabolite of old pesticides, now forbidden, can still be found as it is the case for diuron, atrazine-2-hydroxy or hydroxyTBA. It is the first evidence of a global contamination of soil by chlorantraniliprole, fludioxonil and copper. The results concerning copper confirmed the large impact of intense use of Bordeaux mixture on the concentration on vineyard soils. Even if the concentrations are lower than the NOEC for earthworms, some as boscalid are on the same order and it is possible to have a combined effect of multiple pesticides.

The evidence from this study suggests that pesticide can be retained in soil few years after the last sprayed. This is the largest study so far documenting a delayed onset of all the possibility of pesticide mixture, which could exerted a higher toxicity on soil organisms.

This research has thrown up many questions in need of further investigation. One of them is the persistence of sprayed molecules. This will be investigate in the part 2 of this article.

The main limit of our work is the absence of the soil biological process study. An experiment based on the enzymatic activity of soil microbial community could be useful to know more about the important role of microorganisms on biodegrading pesticide and how they could be impacted by pesticide mixtures.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Sylvie Bussière, Cécile Coriou, Sylvie Millin, Kevin Rocco (INRA of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their assistance during all the lab tests and Karyn Le Menach, Patrick Pardon, Laurent Peluhet (University of Bordeaux- CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, Talence, France) for their assistance during analytical analyzes. Thanks to Nawel Aouadi and Francis Macary (IRSTEA of Bordeaux - ETBX, Cestas, France) for their work on field surveys.

Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols

This work is made as part of the PhytoCOTE project with the financial support of ANR as part of the investment program at the COTE Excellence Laboratory (ANR-10-labx-45), of the Nouvelle-Aquitaine region and of European Union (project CPER A2E). Europe is engaged in Nouvelle-Aquitaine with the region development European investments (FEDER).

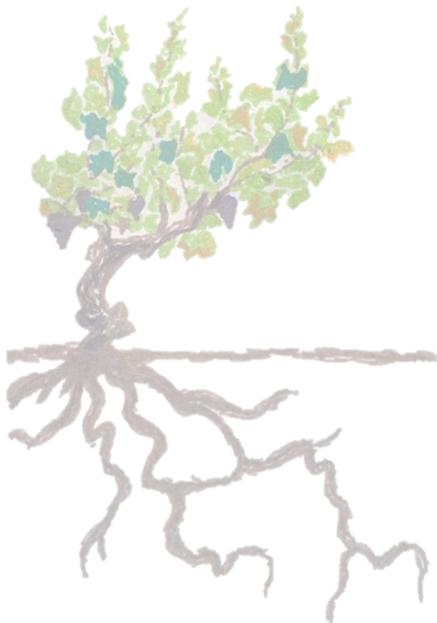
Supplementary Data*Tableau 10. Physicochemical properties of sampled soils*

Parcels	Actual usage	Estimated vineyard age	pH	Organic carbon (g/kg)	Total N (g/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	CEC (cmoles/k)	Fe Tamm (g/kg)	Mn Tamm	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
F1	Forest	0	4.5	35.4	1.5	2.8	4.8	0.1	0.01	4.9	8.8	86.3
P1	Vineyard	67	6.7	4.2	0.3	2.2	7.0	1.7	0.07	16.6	30.4	53.0
P2	Vineyard	31	6.0	10.5	1.0	2.7	5.4	2.4	0.10	13.9	41.1	45.0
P3	Vineyard	67	6.8	6.8	0.6	2.1	4.1	1.6	0.10	6.2	22.0	71.8
P4	Vineyard	72	6.5	11.9	0.9	2.1	4.9	1.1	0.05	5.0	16.7	78.3
P5	Vineyard	67	6.3	9.1	0.8	2.2	6.5	2.3	0.08	14.1	44.2	41.7
P6	Vineyard	60	5.8	20.5	1.6	1.8	6.4	1.5	0.02	9.5	16.5	74.0
P7	Vineyard	72	6.4	10.0	0.6	1.7	4.2	0.7	0.01	5.4	10.1	84.5
P8	Vineyard	72	6.8	11.7	1.0	1.8	6.5	1.8	0.22	9.0	45.2	45.8
P9	Vineyard	72	5.3	4.9	0.4	1.5	1.3	1.3	0.12	4.7	15.3	80.0
P10	Vineyard	2	6.7	15.5	0.9	3.0	5.1	0.9	0.03	7.5	13.2	79.3
P11	Vineyard	15	7.4	12.0	0.7	3.7	6.4	0.9	0.01	5.5	14.3	80.2
P12	Vineyard	72	6.8	8.4	0.4	1.5	3.0	0.4	0.03	3.6	11.1	85.3
P13	Vineyard	72	6.5	7.0	0.6	2.0	4.3	1.5	0.03	7.5	29.4	63.1
P14	Vineyard	72	6.5	6.4	0.5	2.4	3.5	1.5	0.23	7.1	37.8	55.1
P15	Vineyard	21	6.0	13.3	1.4	2.3	5.4	2.7	0.30	14.2	43.6	42.2
P16	Vineyard	72	7.0	11.7	1.0	2.6	5.8	1.1	0.12	6.7	20.8	72.5
P17	Vineyard	72	5.2	7.4	0.7	2.5	2.4	1.8	0.14	8.1	41.0	50.9
P18	Vineyard	14	5.6	14.6	1.4	2.4	5.1	2.3	0.06	14.3	43.9	41.8
P19	Vineyard	72	6.5	6.2	0.5	2.4	4.8	2.0	0.18	11.3	43.7	45.0

Chapitre III : Etat des lieux des niveaux de contamination de surface des sols

Parcels	Actual usage	Estimated vineyard age	pH	Organic carbon (g/kg)	Total N (g/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	CEC (cmoles/k)	Fe Tamm (g/kg)	Mn Tamm	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
P20	Vineyard	72	6.5	7.8	0.7	2.1	4.7	1.6	0.17	9.8	40.3	49.9
P21	Vineyard	72	6.1	37.8	1.9	2.5	10.7	0.8	0.07	7.3	21.2	71.5
P22	Vineyard	72	6.9	7.1	0.6	2.7	4.3	1.3	0.12	5.5	14.5	80.0
P23	Vineyard	44	6.0	14.6	1.3	2.5	3.8	1.6	0.03	8.6	28.0	63.4
P24	Vineyard	72	6.5	12.4	1.0	2.3	4.3	0.9	0.04	5.9	14.4	79.7
P25	Vineyard	26	6.6	11.9	1.0	2.2	5.7	2.1	0.08	9.4	38.0	52.6
P26	Vineyard	72	6.0	8.9	0.7	2.3	4.5	1.4	0.21	11.4	29.7	58.9
P27	Vineyard	72	6.2	9.6	0.9	2.2	5.4	1.9	0.18	12.7	46.0	41.3

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles



Sommaire

I. Part 1: Incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles	139
1. Abstract:.....	139
2. Introduction.....	140
3. Materials and methods	141
a. Study site and sampling	141
b. Sample preparation and determination of physical-chemical properties.....	142
c. Chemical extractions.....	142
d. Stock calculations	143
e. Quality controls.....	143
4. Results.....	143
a. Description of podzols	143
b. Incorporation of Cu on one meter profile	146
c. Progressive increase in Cu concentrations with time	148
d. Fractionation of Cu in the soil profiles	149
5. Discussion	153
a. Soil perturbation during soil preparation to cultivation: from forest to vines ..	153
b. Progressive surface accumulation of Cu on oxyhydroxides and organic matter	153
c. Progressive increase in the Cu stored in the 0-45-cm soil layer with time.....	155
d. Progressive incorporation of Cu with time and tilling.....	155
e. No influence of podsolization on Cu distribution due to liming	156
6. Conclusion	157
II. Part 2: Variation of incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles depending their nature.....	162
1. Abstract	162
2. Introduction.....	163
3. Materials and methods	164
a. Site and sampling	164
b. Physico-chemical properties	165
c. Chemical extractions.....	165
d. Quality controls.....	165
4. Results.....	166

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

a. Description of podzosoils :	166
b. Incorporation of copper on 1 meter podzols profiles.....	169
c. Incorporation of copper on 1 meter luvisols profiles.....	169
d. Reactive soil components to copper varying through podzols profiles	173
e. Reactive soil components to copper varying through luvisols profiles	173
f. Comparison of copper incorporation and partitioning in luvisols and podzosoils	173
5. Discussion	176
a. Processes contributing to the redistribution of copper in vineyard soil profiles	176
b. Variations of partitioning of copper in vineyard soil depending depth and soil nature	176
6. Conclusion	177
III. Devenir des pesticides organiques dans les profils de sol	179
Partie 1 : Effet du temps sur l'incorporation : cas de la chronoséquence	179
1. Résultats.....	181
2. Discussion	185
a. Rétention en surface uniquement.....	185
b. Incorporation progressive et décroissante avec le temps.....	185
c. Impact du labour sur la distribution verticale	186
d. Lien entre dégradation des molécules et adaptation des communautés microbiennes	188
3. Conclusion	188
Partie 2 : Effet du fonctionnement biogéochimique des sols : luvisols / podzosoils	191
1. Résultats.....	193
a. Contamination de surface	193
b. Intégration de la contamination dans le profil de sol.....	194
c. Mise en relation de l'incorporation des molécules avec les propriétés physico-chimique des sols et des molécules entre elles	200
2. Discussion	201
a. Rétention en surface uniquement.....	201
b. Incorporation progressive en profondeur avec le temps sans lien avec la pédologie	203
c. Incorporation en profondeur en lien avec la biogéochimie des luvisols.....	204
3. Conclusion	206

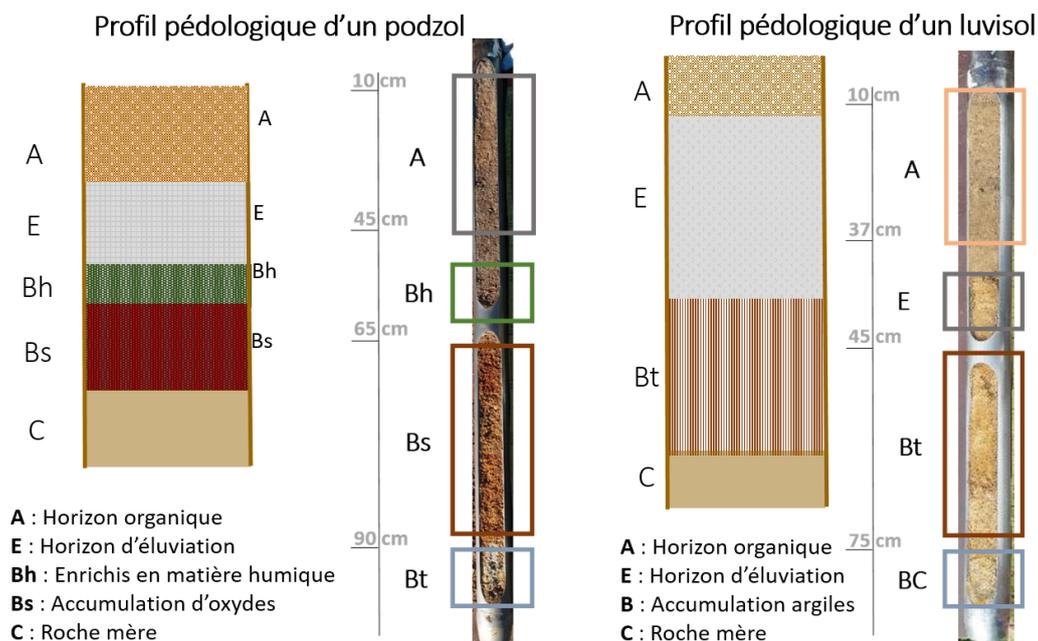


Figure 29. Schéma représentatif des profils pédologiques des sols étudiés pour l'incorporation des pesticides en profondeur

Ce chapitre présente l'incorporation des pesticides dans le profil de deux types de sol, le podzol et le luvisol ayant tous deux un fonctionnement pédologique basé sur la lixiviation ou le lessivage pour former un horizon d'accumulation en profondeur (Bh, Bs ou Bt). Dans le cas du podzol, la dynamique verticale est contrôlée par la migration de matières organiques solubles, de fer et d'aluminium, ces derniers précipitant sous forme d'oxyhydroxydes. Dans le cas du luvisol, la migration est majoritairement colloïdale, sous forme de phyllosilicates mais aussi d'oxydes de fer ou de manganèse. La nature de ces constituants pouvant entraîner des affinités différentes selon les molécules. La première question était d'étudier l'impact de ce fonctionnement pédogéochimique sur l'incorporation en profond des pesticides. Deux schémas expérimentaux ont été mis en place.

Le premier a été d'interroger le temps d'usage viticole sur l'incorporation des pesticides à travers une chronoséquence de podzols : 3 parcelles viticoles d'âges viticole différents et 2 parcelles forestières défrichées. Il a été démontré une incorporation progressive avec le temps du cuivre jusqu'à 60 cm de profondeur ainsi que de certains pesticides organiques jusqu'à 1 m comme le fluopicolide. En revanche, cette incorporation n'était pas liée au fonctionnement pédogéochimique, vraisemblablement à cause du blocage de cette dynamique naturelle par le chaulage (augmentation du pH) de ces sols acides.

Le deuxième schéma a permis la comparaison de luvisols et podzols de même âge viticole. Contrairement au podzol, une accumulation de cuivre ainsi que de certains pesticides comme le fluopicolide, l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA a été observée au niveau d'horizon d'accumulation du luvisol. Une plus forte rétention en surface a également été observée dans les podzols liée à leur plus forte teneur en carbone organique.

Part 1: Incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles

Manon Pierdet^{1,2}, Hélène Budzinski¹, Chloé Quenot², Marie-Hélène D  vier¹, Laurence Denaix²

¹University of Bordeaux-CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, Talence, France

²INRAE, Bordeaux Science Agro, ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France

E-mail contact: laurence.denaix@inrae.fr

1. Abstract:

Bordeaux mixture is one of the most widely used fungicides in viticulture. Its long-term and repeated use significantly increase total Cu contents in vineyard soils. The increase is mainly visible in the upper layer of Bordeaux vineyard soils and ranges from 6 to 197 mg/kg depending on the age of the parcel and vineyard practices.

We investigated the distribution of Cu with soil depth in 1-meter profile in parcels containing vines of different age but similar soil. Eight podzol parcels belonging to the same wine grower were sampled: one cleared forest, one cleared and tilled forest, two parcels representing four years of vineyard practices, two parcels representing 16 years of vineyard practices and two vineyard parcels at least 73 years old and probably treated since the beginning of Bordeaux mixture (1885). The main aim was to follow the incorporation of Cu with depth and to test the role of natural Fe oxides and organic matter. Three different extraction methods were used to evaluate sorption of Cu on different soil components. Total Cu extraction provided three main results: (a) significant loss of Cu after tilling the deforested soil, which represented the original Cu content before grapevine was planted. (b) Cu originating from Cu treatment was mainly concentrated in the 0-15 cm layer, except in the two older parcels that presented progressive Cu enrichments down to a depth of 60 cm. (c) Extraction using Tamm's reagent revealed a progressive increase in the concentration of organo-mineral complexes and amorphous oxy-hydroxides but also in terms of depth with the age of the vine.

The Cu stock stored in the surface (0-45 cm) layers was evaluated and highlighted large quantities that reached one to two tons of Cu per hectare in older parcels. Based on this stock, it was possible to calculate the theoretical inputs per year and per hectare and compare them with real known inputs. A correlation between Fe oxide and the organic matter enriched horizon and Cu accumulation in the deep horizon was only found in the forest and in the 3-year-old parcels not in older parcels. This suggests that liming podzols, which are naturally acidic, increases the pH and thus prevents natural migration of Fe oxides and of organic matter.

2. Introduction

Copper is an essential trace element found naturally in the Earth's crust. It is used as fungicide to combat mildew. In vineyard soils, the intensive and repeated use of Bordeaux mixture may lead to severe copper contamination that can reach 250 mg/kg in south-eastern France (Brun et al., 1998), 300 mg/kg in south-western France (Anatole-monnier, 2015) and 1,000 mg/kg in certain French vineyard soils (Michaud et al., 2007), whereas the mean value of European vineyard soil is around 50 mg/kg (Ballabio et al., 2018).

Pedogenesis is responsible for the natural mobility of elements in soils. Argilluviation consists of the migration of colloids in clay profile soils such as luvisols (Cornu et al., 2014); while podsolization causes the lixiviation of organic matter, silicon, iron and aluminum by acidocomplexolysis (Buurman and Jongmans, 2005; De Menezes et al., 2018; Rumpel et al., 2002).

Exogenous Cu can fix on colloids and may be exported from the soil surface. It is estimated that approximately 1% of all the Cu that enters a watershed in a year is exported (Babcsányi et al., 2016).

Agricultural practices can also influence the transfer of chemical elements and contaminants. Regular tilling to thirty centimeters homogenizes the soil surface layers. In vineyard soils, deep tilling to fifty centimeters is usually only practiced during uprooting or replanting. This may lead to a burying of surface layers and hence to unusual distribution of elements within the soil profile (Brun et al., 1998). The use of inputs (fertilizers, organic amendments or lime) may modify physical-chemical soil characteristics (pH, CEC) thereby influencing element geochemistry (Comin et al., 2018; Komárek et al., 2010; Placek et al., 2017; Sauvé et al., 1996). Liming and organic matter inputs are known to reduce metal bioavailability in soil (Hernandez-Soriano and Jimenez-Lopez, 2012; Lexmond, 1980; Zhu and Alva, 1993).

The metal trace elements from the amendments applied to the soil may be adsorbed by ion exchange on soil negative charges. Metals may also be complexed with organic matter, amorphous or crystallized oxyhydroxides of iron, aluminum, or manganese. Lastly, trace elements may be present in the crystalline network of primary, secondary or precipitated minerals (Tessier et al., 1979).

Many studies on Cu distribution in soil reactive phases have shown the high affinity of Cu for amorphous and crystalline oxyhydroxides (B Cerqueira et al., 2011; Denaix et al., 1999; Vega et al., 2010). Up to 57% of total Cu may be associated with iron and aluminum amorphous oxyhydroxides, which are more reactive than other soil components (Covelo et al., 2008).

Organic matter also plays a significant role in Cu retention due to its high affinity, with at least 50% of Cu accumulation in Spanish vineyard soils (Fernández-Calviño et al., 2009). Copper binding by organic matter and oxyhydroxides in the A horizon and spodic horizon of podzols has also been demonstrated (Bigalke et al., 2011; Keller and Védý, 1994).

Vertical transfers of soil components could result in the incorporation of trace element deeper in the soil. Even if copper is often characterized by low geochemical mobility, it has been demonstrated that Cu can be transported deeper via colloids (De Jonge et al., 2004) and can accumulate in the A and Bhs horizons of uncontaminated podzols (Keller and Domergue, 1996; Keller and Védý, 1994). One study also found that the concentration of Cu bound by organic matter increased with the age of podzol parcels (Brunetto et al., 2018). The same trend has been observed in calcareous Mediterranean soils with Cu accumulation on the surface with limited deep migration (Brun et al., 1998).

Copper contamination of the soil surface in vineyards is well documented, but data are lacking on the deeper horizons in contaminated vineyard soils. In this study, we investigated potential migration of Cu due to pedogenesis of contaminated podzols: does exogenous Cu leach in podzols with organo-mineral colloids and accumulate in spodic horizons?

3. Materials and methods

a. Study site and sampling

The study site is located at Marcillac (45°16'17.8"N0°31'25.1"W) in the Blaye wine region in southwestern France. We selected five parcels belonging to the same winegrower comprising one forest parcel deforested but not yet tilled (F1), one parcel that was deforested and tilled just before our sampling campaign (F2), three vineyards parcels planted after deforestation at different times (P4: 4 years ago, P16: 16 years ago, and P73: more than 73 years ago).

All the parcels are located within a 1.4-kilometer perimeter.

We conducted interviews with winegrower to select the parcels and to know their past land use, past and current practices and the different chemical and organic inputs used.

The soils are podzols developed on sand and clay deposits from the Eocene. The undisturbed forest soil (F1) is composed of an A horizon (0-10 cm), an E horizon (10-25 cm), a Bh horizon (25-35 cm), a Bs horizon (35 – 80 cm) overlying a B/C horizon. After deforestation, winegrowers till the soil before planting. The tilled F2 forest soil was thus disturbed to a depth of 40 cm and the original A horizon was buried a depth of between 20 and 40 centimeters, while the E horizon was located in the surface (0-20 cm) layer.

The vineyard soils comprise an organic horizon A (0 – 30 to 40 cm), a spodic horizon Bs (30 to 40 – 70 to 80 cm) overlying a B/C horizon.

Eight soil cores (two per vineyard parcel, one per forest parcel) were sampled in rows down to a depth of one meter using a soil column cylinder auger. Each soil core was divided into seven different sections corresponding to 15-centimeter layers (0-15, 15-30, 30-45, 45-60, 60-75, 75-90 and > 90).

b. Sample preparation and determination of physical-chemical properties

Each soil sample was dried at 50 °C, sieved at 2 millimeters and crushed at 900 rpm in a RETSCH PM 400 for five minutes before elemental analyses.

Soil pH was measured by potentiometry using a 1:2.5 ratio of soil to distilled water (NF ISO 10390). Total C and N contents were measured by dry combustion (NF ISO 10694).

Granulometry was determined according to NF X 31-107 standard method at Soil Analysis Laboratory at INRAE Arras. Sand results are presented in table 1. Clay and silt content were respectively between 2 and 9% and between 8 and 17 % in the three first horizons and between 5 and 42% and between 3 and 15% in deeper horizons.

Soil bulk density was measured in the 0-15, 15-30, 30-45 cm layers. Samples were collected with a 0.23 dm³ steel cylinder. The cylinder was gently inserted into the soil taking care to not compact the soil during insertion. Any material above and below the measuring cylinder was scraped off with a straight edge. Soil samples were air-dried, weighed and the weight/volume (bulk density) was determined.

c. Chemical extractions

Three selective extractions were performed in parallel to measure three fractions corresponding to different Cu pools present in the studied soils: (i) exchangeable fraction (labelled Cu_{CaCl2}), (ii) the fraction bound to amorphous oxyhydroxides and organo-mineral complexes (labelled Cu_{Tamm}), and (iii) the total fraction (labelled Cu_{regia}).

To extract the exchangeable Cu fraction, 10 g of ground sample were agitated with 20 ml of 0.01M chloride calcium (Merck Millipore >99%) for 20 min, centrifuged at 5,000 rpm for 10 min and then filtered through a 0.2- μ m cellulose acetate filter. Each sample was acidified with 2% HNO₃ (VWR Chemicals 69%) before analysis.

To extract the Cu fraction associated with amorphous oxyhydroxides (labelled Cu_{Tamm}), 0.5 g of ground sample was agitated with 20 mL of Tamm reagent (oxalic acid 0.2M *VWR Normapur*/ ammonium oxalate 0.2M *Normapur*) in the dark for four hours. The extracts were centrifuged at 7,500 rpm for 10 min and then filtered through a 0.2- μ m cellulose acetate filter.

To extract the total Cu fraction (labelled Cu_{regia}), 50 mg of ground sample were digested with 5 ml of aqua regia (25:75 HNO₃:HCl) (*VWR Normapur* 69% ; *VWR Normapur* 37%) in a microwave (Anton Paar Multiwave PRO Microwave Reaction System) at 1,300 W at 180 °C for 20 min. The extracts were then filtered through a 2-mm cellulose acetate Whatman filter. Each sample was diluted in 95 mL of ultra-pure water.

The Cu concentration in each fraction was measured by flame atomic absorption spectroscopy in the most concentrated samples (> 6 mg/kg) and by graphite furnace atomic absorption spectroscopy in the least concentrated samples (PinAAcle 900T, PerkinElmer). In addition to Cu, we have also analyzed the Fe concentration in the solution extracted by Tamm reagent.

This fraction (Fe_{Tamm}) corresponds to the pool of poorly crystalized and amorphous Fe-oxyhydroxides by atomic absorption spectroscopy (PinAAcle 900T, PerkinElmer).

d. Stock calculations

We have calculated the stocks of each element by multiplying bulk density, mean concentration of elements and the thickness of the horizon:

$$S = C \times D \times p \times 100 \quad (Eq. 11)$$

where:

S is the concentration of Cu of the soil layer (kg ha⁻¹)

C is the concentration of the element in the soil layer (g kg⁻¹)

D is the bulk density of the soil layer (kg dm³)

p is the thickness of the soil layer (cm)

e. Quality controls

A reference material (WEPALISE 973 Organic Sandy soil) was used to verify that no bias was introduced during the sample preparation procedures and analyses. The recovery percentage for Cu ranged between 90% and 100% for each HNO₃:HCl extraction.

To check the quality of each experiment, blanks were also analyzed for each protocol (< LQ). The quantification limit (LQ) was 0.03 mg/L for Cu.

4. Results

a. Description of podzols

Tableau 11. Pedological characteristics of profiles

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Sand (%)	Fe _{ox} (mg/kg)	Bulk density (kg.dm ⁻³)
F1 – Forest unperturbed							
0-15	A & E	4.3	2.6	68.08	88	603	1.5
15-30	E & Bh	4.6	1.2	27.6	86	1,067	1.5
30-45	Bh & Bs	4.8	1.7	68.09	83	1,340	1.1
45-60	Bs & BC	5.1	0.4	8.1	87	498	-
60-75	BC	5.2	< 0.1	3.8	92	387	-
75-90	BC	5.1	< 0.1	5.7	89	424	-
F2 – Forest after tilling							
0-15	A & E	5.1	0.6	19.4	93	136	1.1

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Sand (%)	Fe _{ox} (mg/kg)	Bulk density (kg.dm ⁻³)
15-30	A & E	5.0	0.7	24.6	92	72	1.5
30-45	A	4.3	2.0	54.4	84	172	1.5
45-60	E & Bh	5.1	0.4	10.8	96	757	-
60-75	Bs	5.2	0.4	8.7	90	1,760	-
75-90	Bs	5.0	0.4	6.7	64	2,912	-
> 90	BC	4.9	0.1	1.9	76	906	-
P4 – Podzol under vineyards for 4 years							
Profile P4-1							
0-15	A	6.4	1.1	20.5	84	882	1.7
15-30	A	6.7	0.8	16.6	78	686	1.5
30-45	A & E	5.5	0.4	6.2	84	611	1.6
45-60	E & Bs	5.1	0.4	5.0	78	418	-
60-75	Bs	5.0	0.3	4.9	73	291	-
75-90	Bs & BC	4.9	0.2	3.4	71	571	-
>90	BC	4.9	0.2	3.0	71	483	-
Profile P4-2							
0-15	A	6.0	1.2	25.1	75	1,162	1.7
15-30	A	4.9	1.3	29.0	74	909	1.5
30-45	A	4.7	0.7	14.7	75	822	1.6
45-60	Bs	4.6	0.6	12.2	67	1,324	-
60-75	Bs	4.6	0.2	2.5	79	411	-
75-90	Bs & BC	4.8	0.1	0.8	85	242	-
> 90	BC	5.0	0.1	0.7	90	186	-
P16 – Podzol under vineyard for 16 years							
Profile P16-1							
0-15	A	7.1	1.0	20.7	77	742	1.7
15-30	A	6.3	0.8	19.5	74	498	1.7
30-45	A & Bs	5.9	0.7	15.5	77	1,610	1.6
45-60	Bs	5.3	0.7	12.8	61	7,304	-
60-75	Bs	5.2	0.4	4.9	68	3,293	-
75-90	Bs	4.8	0.2	2.7	73	4,272	-
>90	BC	4.6	0.6	13.0	69	396	-
Profile 16-2							
0-15	A	6.7	0.9	17.7	86	693	1.7
15-30	A	6.9	0.7	16.6	83	833	1.7
30-45	Bs	6.6	0.5	8.4	87	1,361	1.6
45-60	Bs	6.5	0.2	2.3	86	775	-
60-75	Bs & BC	6.5	0.1	1.2	96	707	-

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Sand (%)	Fe _{ox} (mg/kg)	Bulk density (kg.dm ⁻³)
75-90	BC	5.4	0.1	0.9	80	610	-
> 90	BC	5.3	0.2	1.4	83	533	-
P73 – Podzol under vineyard for more than 73 years							
Profile P73-1							
0-15	A	6.4	1.2	21.5	88	589	1.9
15-30	A & Bs	7.1	0.8	15.9	87	735	1.7
30-45	Bs	6.0	0.6	14.2	86	1,633	2
45-60	Bs	5.9	0.3	6.8	93	752	-
60-75	Bs	5.3	0.2	3.5	89	713	-
75-90	Bs & BC	4.7	0.3	4.3	77	1,041	-
Profile P73-2							
0-15	A	6.7	1.1	20.4	86	613	1.9
15-30	A	6.6	0.6	11.7	76	679	1.7
30-45	Bs	7.4	14.1	8.9	74	1,096	2
45-60	Bs	7.3	14.6	5.4	82	1,232	-
60-75	BC	6.5	13.5	2.3	82	389	-
75-90	BC	6.7	15.5	1.2	84	257	-
> 90	BC	5.6	16.1	1.6	86	467	-

Tableau 11 lists the physical-chemical properties of the soil profiles. The pH was below 5.2 in all layers of the forest soils, the lowest value of the A horizon was 4.3. The pH increased in the vineyard soils. The older the vineyard, the more the increase in pH affected deep horizons. In the younger parcels (P4), the pH was around 5 in the 30-105 cm layer, and could increase progressively to 6-7 in the older parcels (P16-1, P73-2).

Carbon content was very high in the surface of the two forest soils with 68.1 and 54 g/kg, respectively and also in the Bh and Bs horizons. For F2, the A horizon was buried to 30-45 cm and then the highest carbon concentration was measured in this layer. Thereafter a significant decrease with depth was observed for both profiles F1 and F2 reaching 2 g/kg for F2. The concentrations were lower in the tilled forest soil than in the untilled forest soil. The A horizons in the vineyards contained less carbon than those of the forest with approximately 20 g/kg, but still represented the highest carbon content of all the profiles. Like in the two forest parcels, there was a significant decrease in carbon with depth that reached 1 g/kg. The C/N was high, as expected for podzols, and decreased when the soil was cultivated.

The soils at the study site were sandy with a minimum of 61% of sand and a median of 81%. The highest concentration of Fe_{Tamm} was measured in the Bs horizons, and was characteristic of the spodic horizons where concentrations ranged between 1,000 and 7,000 mg/kg depending on the parcel. In the forest soil after tillage, a significant decrease in both carbon and Fe_{Tamm}

content was measured in the surface horizon but an increase was observed in the deeper horizons. There was no difference between forest and vineyard parcels.

b. Incorporation of Cu on one meter profile

Figure 30 and Tableau 13 show changes in the concentration of Cu in the different soil profiles.

The Cu concentration in the F1 profile was equal to 3 mg/kg in the three surface layers, from 0 to 45-60 cm and then slowly increased to reach 1 to 1.5 mg/kg from 60 to 90 cm. It could be an estimation of the pedogeochemical background.

In the F2 profile, after tillage, there was an inversion in the 3 upper layers: from 1 to 2 mg/kg in 30-45 cm layers. Then, a small concentration decrease in 45-60 cm layer was also visible as for F1 and a progressive increase in the Bs deeper layers reaching 3 mg/kg. It suggested that there was an impact of soil perturbation after tillage on soil Cu distribution to 45 cm and a potential impact of pedogenesis on Cu incorporation through Bs horizons.

For the two profiles of 4 years vineyard (P4-1 and P4-2), the concentration in the upper layer (0-15 cm) was greater than the upper layers of the F1 and F2 profiles. An accumulation in the spodic layer (60-75 cm) was noticed only for one profile (P4-1).

For the 16 years old parcels, the Cu concentration exceeded 10 mg/kg in the surface layer but stayed under 4 mg/kg below, suggesting that the exogenous Cu was accumulated in the surface layer. There was no difference between the concentrations of Cu found on Bs horizon compare to F1 and F2. For P73-1 and P73-2, the Cu concentration increased on surface compared to the F1 and F2 profiles but there was also an important incorporation of Cu in the deeper horizons. From 45 cm, the Cu concentrations were similar to F1 and F2 profiles with no accumulation in the spodic horizons. For the P73-2 profile, the 15-30 cm soil layer was more concentrated in Cu than the 0-15 cm soil layer. This is not visible in P73-1 profile. This could be explain by the fact that after tillage 30 years ago, vines have been replanting the other way around. P73-1 sample profile was probably situated in a past inter-row 30 years ago and so less contaminated in surface. By this fact, the tillage would not have an impact as important as for P73-2 for which it is possible to see a horizon reversal between 0-15 cm and 15-30 cm soil layers.

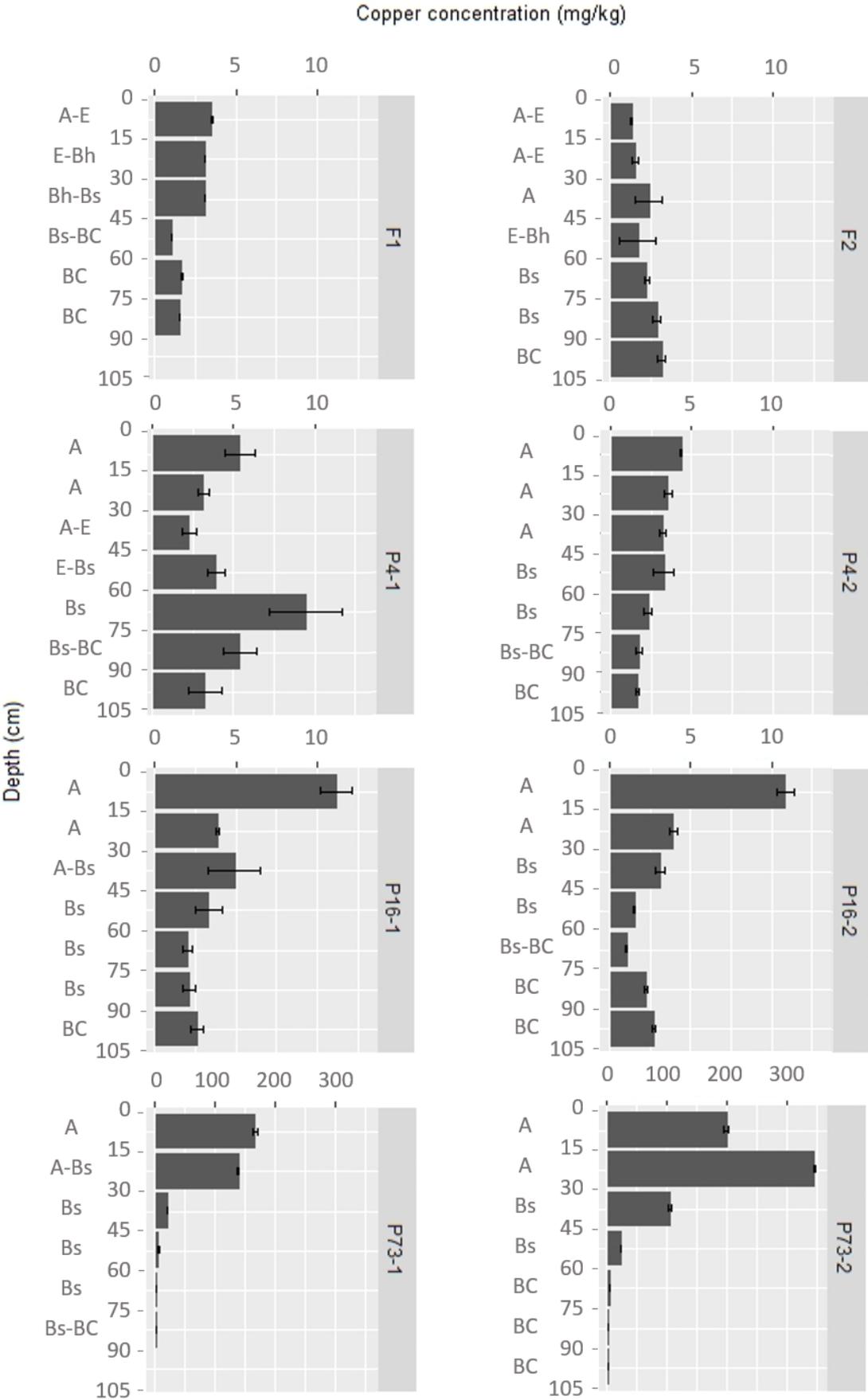


Figure 30. Changes in the concentration of Cu in the different soil profiles

c. Progressive increase in Cu concentrations with time

The stock of Cu in the 0-45 cm layer of the soil was calculated for each eight profile (Tableau 12). The Cu stock of upper layers in the deforested parcel (F1) was the double that in the deforested and tilled parcel F2, suggesting loss of Cu. The carbon stock showed also an important decrease of 30% after deforestation and tillage.

The Cu stock increased over vineyard use, up to a ton of Cu per hectare for the oldest parcels. The theoretical input of Cu per year was calculated by dividing the difference between the stock in the vineyard soil and the stock in the forest soil after tillage by the age of the vineyard. These theoretical inputs were compared to the real mean inputs calculated from the data given by the winegrower. On the P4 parcels, the mean input of active ingredient was 3.5 kg/ha/year during the fourth last years (3.5 kg in 2017, 3.1 kg in 2016, 3.7 kg in 2015 and 3.75 kg in 2014) that was equivalent to the theoretical input calculated with Cu budget.

For the older parcels, it was not possible to obtain the integrality of sprayed quantity since more than the 7 last years. The mean quantity of active ingredient applied for the last 7 years was 2.5 kg/ha/yr (3.5 kg in 2017, 3.1 kg in 2016, 3.7 kg in 2015 and 3.75 kg in 2014, 1.24 kg in 2013, 1.2 kg in 2012 and 1.2 kg in 2011) which approximated theoretical value based on stock for parcels P16. Concerning the oldest parcels P73-1 and P73-2, the theoretical input was higher than for younger parcels. This was mainly due to implementation more important use of Bordeaux mixture before the last twenty years.

Following the transformation of the forest into a vineyard, the stock of carbon decreased but it seemed to stay constant whatever the vineyard age.

Tableau 12. Stocks of Cu (Cu_{regia} and Cu_{Tamm}) and carbon in the surface horizon and calculated inputs of Cu in the eight soils

Soil	Age of vineyard (years)	Carbon stock in 0-45 cm layer (kg/ha)	Cu _{regia} stock in 0-45 cm layer (kg/ha)	Theoretical Cu input based on stock (kg/ha/yr)	Cu _{Tamm} stock / Cu _{regia} stock in 0-45 cm (%)
F1	0	145	19.6	0	78
F2	0	168	11.1	0	58
P4-1	4	75	25.9	3.7	40
P4-2	4	109	26.5	3.9	50
P16-1	16	75	50.5	2.5	70
P16-2	15	93	45.5	2.2	81
P73-1	72	96	880.7	11.9	90
P73-2	72	74	1,732.4	23.6	80

d. Fractionation of Cu in the soil profiles

The fraction extracted with Tamm reagent (Cu_{Tamm}) represents the Cu adsorbed on amorphous oxyhydroxides and on organo-mineral complexes, whereas the fraction extracted with $CaCl_2$ solution (Cu_{CaCl_2}) represents the Cu adsorbed on the negative charges of the soil i.e. that is rapidly exchangeable with soil solution.

Concerning the forest F1, the proportion of Cu_{Tamm} reached 75% of the total Cu on the 0-45cm layers (Figure 31). Deeper, this proportion stayed below 50 %, even in spodic horizons. In the tilled forest profile (F2), the proportion of Cu_{Tamm} stayed equal to 75 % in the buried A horizon (30-45 cm), but was equal to 50% of the total in the 0-15 and 15-30 layers, suggesting a loss in Cu initially adsorbed on amorphous oxyhydroxydes and on organo-mineral complexes.. After four years of vine practices, the Tamm fraction did not significantly increase in the surface layer and the distribution in the P4 profiles below 45 cm was equivalent to the F1 or F2 profiles.

After 16 years of vine practices (P16-1 and P16-2), the Cu_{Tamm} fraction in 0-15 cm layer exceeded 80% of the total Cu. It is not the case for the deeper layers, which have a progressive decrease of Cu_{Tamm} proportion as observed in the other soil profiles. After 73 years of vine practices (P73-1 and P73-2), the important incorporation of Cu until 45 cm as observed in previous results (Figure 1) led to an important increase of Cu_{Tamm} fraction on 0-45 cm layers. The Cu_{Tamm} fraction exceeded 90 % of the total Cu.

The Figure 32 presents the proportion of Cu exchangeable (Cu_{CaCl_2}) comparing to Cu_{regia} . The ratio was stable for almost all profiles and layers (Cu_{CaCl_2} is between 0.2%-0.5% of Cu_{regia}). That is because the Cu_{CaCl_2} concentration increased with time in correlation with Cu_{regia} . A good correlation was observed between $\log(Cu_{CaCl_2})$ and $\log(Cu_{regia})$ as shown on Figure 33. However, it is possible to observe a higher variation on profile P4-2 with higher Cu_{CaCl_2} in Bs horizon (45-60 cm) where a lite increase of Cu_{regia} was also visible and a higher Cu_{CaCl_2} reaching 1 and 1.5 % of Cu_{regia} was also visible in the two deeper horizons of this profile.

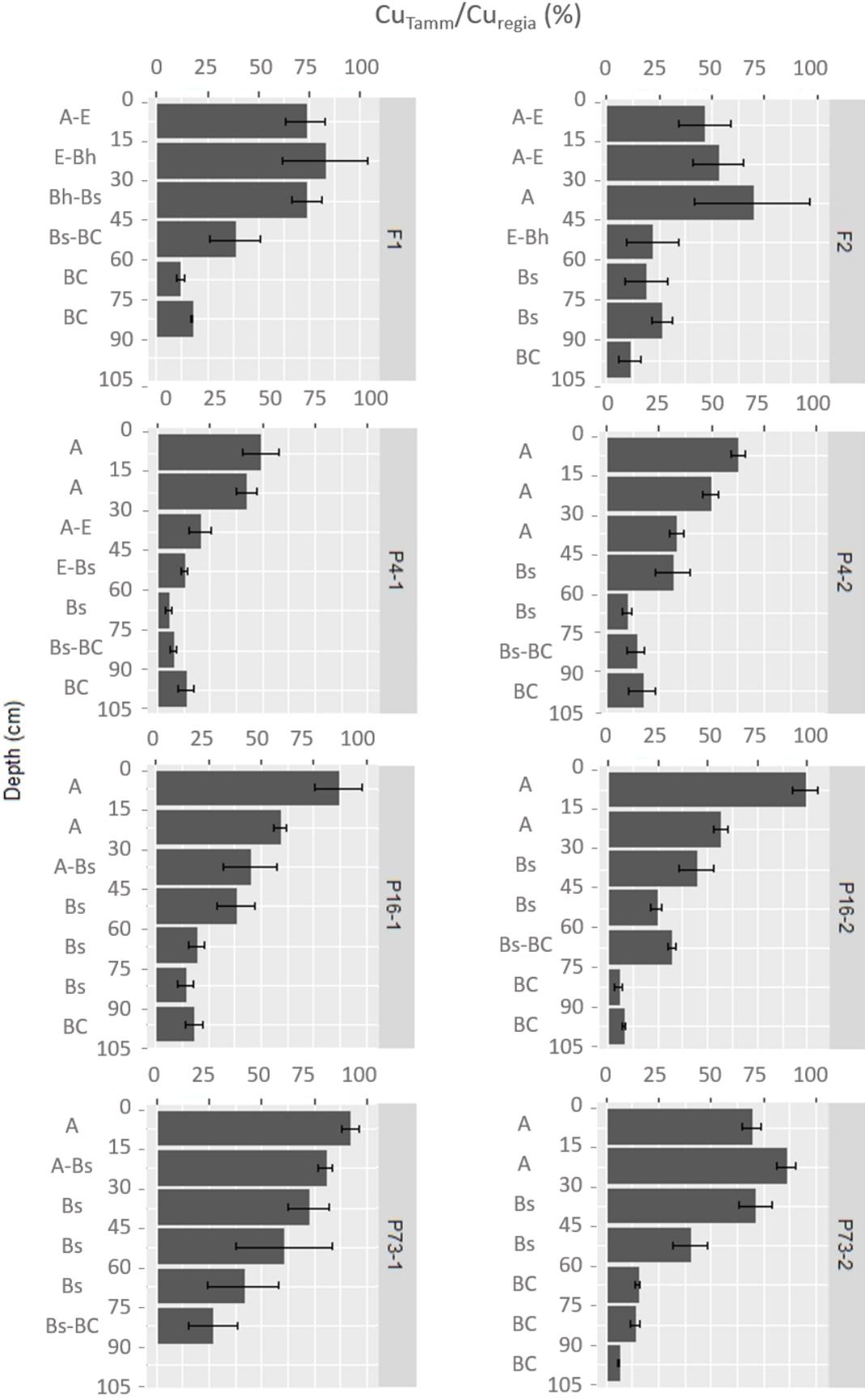


Figure 31. Partitioning of Cu_{Tamm} as a proportion of Cu_{regia} (%)

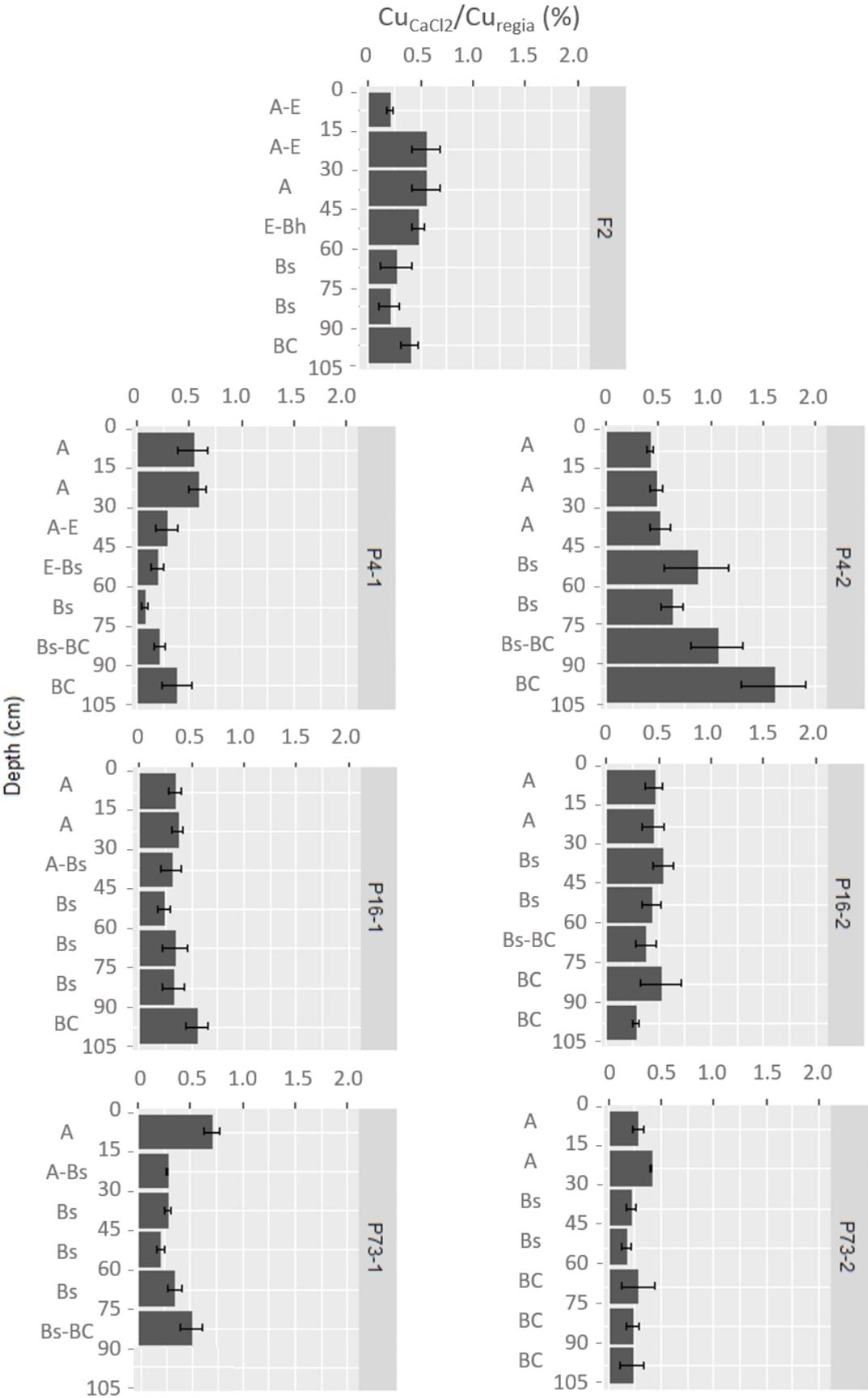


Figure 32. Partitioning of Cu_{CaCl_2} as a proportion of Cu_{regia} (%)

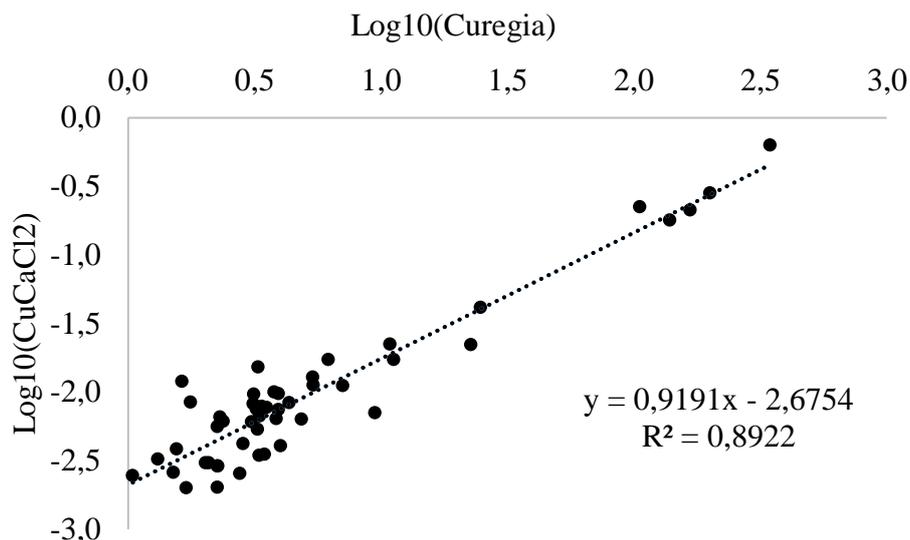


Figure 33. Correlation between CuCaCl2 and Curegia

Using the same method than the one for calculating Cu_{regia} surface stock, it is possible to evaluate the Cu_{Tamm} surface stock in order to evaluate the stock of copper fixed on organo-mineral complexes and amorphous oxyhydroxydes on soil surface. The evolution of Cu_{Tamm} stock of surface layers (0-45 cm) is presented in Figure 34.

In contrast with Figure 31, the Cu_{Tamm} stock of forest F1 is not similar in the three first layers. The two first layers (0-30 cm) have a more important Cu_{Tamm} stock than 30-45 cm layer. For forest F2, it is possible to see as for Cu_{regia} presented in figure 31, an important decrease of Cu_{Tamm} for each surface layer with a more important decrease for 15-45 cm layers.

After 4 years of vine practices (P4-1 and P4-2), there is an increase of Cu_{Tamm} on the first layer 0-15 cm which return to the same stock as forest F1. This is not the case for the deeper layers (15-45 cm) even if there is a small increase compare to forest F1, the Cu stock is still not comparable with the initial stock in forest F1.

After 16 years of vine practices, the increase of Cu_{Tamm} on 15-45 cm layers is now comparable with the initial stock in these layers on forest F1. However, the stock in the first layer 0-15 cm is now four times higher than the initial stock of forest F1.

After 73 years of vine practices (P73-1 and P73-2), each surface layers (0-45 cm) have largely exceeded the initial stock of each layer on forest F1. Moreover, even the 30-45 cm layer Cu_{Tamm} stock has exceeded the total surface layers (0-45 cm) stock of others profiles.

Another important information observed is the fact that it is possible to have a more important Cu_{Tamm} stock on 15-30 cm compare to 0-15 cm as P73-2 results shows it and previously explained by the change of the direction of crop rows 30 years ago after tillage.

By comparing the total surface layers (0-45cm) stock of Cu_{Total} and Cu_{Tamm} (Tableau 12 and Figure 34), it is clearly possible to demonstrate the progressive charge of Tamm fraction with the years of vine. At 4 years of vine practices (P4-1 and P4-2), approximately 12 kg/ha of Cu

are adsorbed to Fe-oxyhydroxides and OM (extracted by Tamm reagent) for a Cu_{regia} of approximately 25 kg/ha on the surface horizons (0-45cm). At 16 years of vine practices, the Cu_{Tamm} amount increases to 35 kg/ha for a total of 48 kg/ha and at 73 years, it increases until 1400 kg/ha for a total of 1700 and until 800 kg/ha for a total of 900.

5. Discussion

a. Soil perturbation during soil preparation to cultivation: from forest to vines

At the beginning, vineyards were forests first. To transform a forest soil in vine cultivating soil, few human activities have to be done in order to allow the plantation. First, forest has to be deforested, then, the soil has to be tilled and for acidic soil, liming is a frequent process. After that, winegrowers can begin the vine plantation.

The level of copper in non-contaminated forest F1 in this study was around 3 mg/kg in the three first horizons and less than 2 mg/kg in deeper horizons. The results of the Cu fractionation showed that in a deforested soil (F1), before tilled and limed processes, the majority of Cu is complexed with amorphous oxyhydroxides and organo-mineral fractions in the three first horizons (Figure 31). After tillage, the deforested F2 soil presented less Cu on surface horizons and more copper in deeper horizons compared to forest F1, which seems to be the result of tillage. Moreover, there was less Cu complexed on amorphous oxyhydroxides and organo-mineral phases correlated with the loss of organic matter and iron oxides. This result demonstrates that, at the beginning, before viticulture, the majority of surface Cu was not complexed on amorphous oxyhydroxides and organo-mineral fractions. Moreover, a 35% drop of the stock of carbon is observable in the forest F2 that seems to be link to tillage. It is well known that tillage can lead to a loss of between 50% and 80% of the original carbon stock (Pellerin et al., 2019). Copper has a strong affinity for organic matter in soil. Thus, this supposed that this major carbon loss could also be responsible for the loss of Cu by carrying copper in-depth.

b. Progressive surface accumulation of Cu on oxyhydroxides and organic matter

It is well known that the soil surface of vineyards is highly contaminated by Cu over time (e.g., Brunetto et al., 2018). The P4 parcels were deforested, tilled, and limed four years before vine plantation. The P4 parcel compared with the F1 parcel revealed similar Cu concentrations in the 0-15 cm layer. However, the deforested and tilled F2 parcel had 4 to 5 times lower Cu concentrations than parcel P4 (Figure 30). This is why it is so important to compare the results of vineyard soil with the results of tilled forest to correctly evaluate the accumulation of Cu in the soil due to vineyard practices. In the 4-year-old parcels (P4), the Cu was still mainly associated with other particles than organic matter and amorphous oxyhydroxydes. This Cu is considered to be very stable because it is complexed on less reactive soils particles as minerals (Sonoda et al., 2019).

After 16 years of vineyard practices (P16), more Cu accumulated in the 0-15 cm layer, and after 73 years of vine practices, accumulation in the surface layer was even higher (Figure 30). Regarding Cu fractionation, we recorded a progressive change over time in the Cu in organic matter and amorphous oxyhydroxydes, which are more reactive soil components by their number of reactive fixation site (Spadini et al., 2018; Vega et al., 2010), and as a result, an increase in the quantity. After 16 years of vineyard practices, the Cu in the 0-15-cm surface layer was almost completely complexed with amorphous oxyhydroxides and organo-mineral complexes. After 73 years, almost all the Cu was complexed with amorphous oxyhydroxides and organo-mineral complexes. This observation leads us to conclude that the quantity of Cu complexed with amorphous oxyhydroxides and organo-mineral complexes increases with the length of the period of vineyard activities.

The predominance of humus-Cu complexation in the upper layer has already been demonstrated in highly contaminated soils (Besnard et al., 2001; Brunetto et al., 2018; Fernández-Calviño et al., 2009; Strawn and Baker, 2009). Humus is already known to be a very reactive soil phase to other organic and inorganic particles making them easily complexed (Besnard et al., 2001; Spadini et al., 2018). In another hand, microorganisms can break down the organic matter, which can increase Cu reactivity, as demonstrated by Yamamoto et al. (2018) and lead to easily remobilisable Cu in soil solution and consequently potentially easily bioavailable (Mcbride, 1989). By this fact, the more important humus-Cu complexation process increases the possibility for Cu to be released into the soil solution and potentially to be more toxic for non-target surface organisms (Djae et al., 2017). Humus-Cu complexes could also promote risk of leaching to groundwater by increasing the mobility of Cu induced by organic matter colloids migration through horizons, as shown by (Heil and Sposito, 1995; Temminghoff et al., 1998; Yamamoto et al., 2018).

Another important result is the fact that the higher the Cu content, the higher the concentration of easily remobilisable Cu, as shown by the results of the CaCl_2 extraction. Nevertheless, the proportion of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ to Cu_{regia} remained unchanged across the different parcels. Arias-Estévez et al. (2007) hypothesized a decreasing effect of exchangeable Cu with age, but this phenomenon was not observed in our study. Although the proportion of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ was the same as in some other studies (Hamels et al., 2014), other studies showed higher proportions of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ reaching 1.5% of Cu_{regia} in the surface horizon (Komárek et al., 2008; Pietrzak and McPhail, 2004). Da Rosa Couto et al. (2015) reported results comparable with those of our study for forest profile. They found a $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ of around 0.2%, and of between 0.6% and 0.2% for old vineyard soil where 0.6% corresponded to the top soil layer (0-10 cm). Surprisingly in the present study, no relation was found between CaCl_2 Cu and pH, unlike in the classically acid soil reported in past study of Chaignon et al. (2003). Their study reported a strong positive correlation between extractible Cu and Cu linked to organo-mineral complexes (K-pyrophosphate extraction) in calcareous soils where the pH was approximately 8 but not in acidic soils where pH was the main factor controlling Cu solubility. This could be explained by the liming practiced in our study site. As shown by our results, there was a marked increase in pH in the surface layer of vineyard soils.

In addition, in the present study, the carbon stored in the surface remained unchanged despite years of vineyard practices. We thus suggest an antagonist impact of liming practices and carbon content on a balanced proportion of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$. By liming and continuously adding organic matter to maintain carbon stocks, it may be possible to minimize the exchangeable Cu rate in surface layers.

c. Progressive increase in the Cu stored in the 0-45-cm soil layer with time

Even if most Cu accumulated in the 0-15-cm soil layer, there was nevertheless a notable increase in the amount of Cu stored in the whole 0-45 cm layer with time (Figure 30). In the P4 parcels, the amount of stored Cu is comparable with that stored in the forest F1 parcel, but as mentioned above, the forest F2 parcel has to be considered as the departure state for comparison. It is therefore possible to observe an increase of 15 kg/ha of Cu with four years of frequent Cu inputs. However, the older the parcel, the higher the concentration of Cu reaching one to two tons of Cu per hectare in P73. The difference in practices over the years accentuated the marked difference in the amount stored between parcels. Today, the authorized amount of Cu inputs is 4 kg/ha/yr but in past decades, the amount of Cu applied was considerably higher: it is possible to find historical data reporting typical inputs of between 20 and 50 kg/ha/yr (Branas, 1984). That is why the increase in the quantity of Cu stored in this chronosequence is exponential and calculated Cu stock reached very high values. Moreover, our comparison of theoretical Cu inputs with real inputs revealed high retention of Cu, suggesting the risk of Cu exportation is low.

d. Progressive incorporation of Cu with time and tilling

We also observed the incorporation of Cu in deeper Bs horizons in deforested parcels (Figure 30). The increase was also visible in P4 parcels but the concentration of Cu was in the same order as that in the deforested parcels. In deforested parcels, there is more copper associated with organo-mineral complexes and amorphous oxyhydroxides in surface. Cu_{Tamm} progressively decreased through the profile. Nevertheless, whatever the depth, the majority of copper is associated with other phases.

This was not the case in the older P16 and P73 parcels, as we found no correlation between Cu distribution and the Fe oxides (Fe_{Tamm}), and no increase of Cu_{tot} in the Fe_{Tamm} enriched horizon (Bs). Nevertheless, in parcels P73 incorporation of Cu was greater at depth due to the length of the period vineyard practices had been applied.

After 16 years of vineyard practices, the Cu in the deeper horizons was still mainly associated with other phases than organo-mineral complexes and amorphous oxyhydroxides. In the 73-year-old vineyards, the deeper incorporation of Cu led to increasing amorphous oxyhydroxide and organo-mineral complexes with depth.

The proportion of $\text{Cu}_{\text{CaCl}_2}$ to Cu_{regia} remained stable throughout all the parcel's profiles with no variation in the proportion at depth compared to in the surface horizon. This result contrasts

with those of previous studies in which the proportion in the 0-15 cm layer was higher than in the 15-45 cm layer (da Rosa Couto et al., 2015; Pietrzak and McPhail, 2004) and conversely, lower in 0-10 cm layer than in the 40-60 cm layer (Komárek et al., 2008).

In the deeper layers, in the present study we found no relation between Cu_{CaCl_2} and pH (Figure 35). The increase in pH due to liming may also have an impact on deeper layers as our results showed a progressive increase in pH over time. The older parcels had the highest pH at depth. This could be explained by the liming practiced in our study site. A higher pH can limit the exchangeable Cu amount and is probably the reason why there was no difference between Cu_{CaCl_2} in the surface horizon and at depth (Figure 32). However, in deeper horizons, we did not consider the Cu as exogenous source as it is the same concentrations in the deforested parcels. There was also less organic matter than in the surface layer. This suggests that the hypothesized antagonist impact of liming practices and carbon content on a balanced proportion of Cu_{CaCl_2} is valid whatever the depth and the age of the incorporation of Cu.

Even if the majority of Cu accumulates on the soil surface and its incorporation at depth is the result of long-term vineyard amendments inputs, some practices such as liming and tillage may also be responsible for the deeper incorporation of Cu (Brun et al., 1998; Kelepertzis et al., 2018; Mallmann et al., 2014). This phenomenon was visible in one of the P73 parcels, which was deforested and limed for the first time at least 73 years ago, then tilled again 30 years ago in order to plant new vines. Tillage after a long period of vineyard practices is responsible for the important incorporation of Cu in deeper horizons as evidenced in P73-2 in the 15-30 cm layer. This phenomenon has already been demonstrated by Brun et al., (1998) and Kelepertzis et al., (2018). Moreover, as previously seen in 4.1, tillage is responsible for a 35% drop of forest stock of carbon. Regarding the carbon stored in parcel P4, the loss continued to reach approximately 70% of carbon loss, which is in agreement with the observation made by Pellerin et al., 2019.

e. No influence of podsolization on Cu distribution due to liming

Originally, all the parcels were cleared forest that was tilled and limed. At this level, it is possible to see the impact of tillage on the loss of Cu. This loss suggests a potential risk of contamination of groundwater or non-target organisms caused by increased transfer of Cu in soil solution. An increase in available Cu in tillage parcels has already been reported by Shuman and McCracken (1999).

In contrast, liming reduced the available Cu (Comin et al., 2018; Sauvé et al., 1996). The impact of liming on podsolization has already been demonstrated by Bogner et al. (2012) and suggested by Righi et al. (1991). After being tilled, the soil is limed to increase the pH and avoid phytotoxicity of some mineral and organic elements by decreasing their availability (Bravin, 2008; Flores-Vélez et al., 1996; Lexmond, 1980; McBride, 1989; Meite et al., 2018; Zeng et al., 2011). By increasing the pH, the natural evolution of acidic soil is blocked, as podzols are typically acid. This acidity is responsible for the migration of some colloids including colloidal Fe oxides. If migration is blocked, then Cu accumulation in deeper horizon cannot be correlated with these migrations. Bigalke et al. (2011) and Saur and Juste (1994) demonstrated an

accumulation of copper in Bhs horizons of non-contaminated podzol with no liming process. It is also visible in mine contaminated soil with no liming process as Herbert JR (1997) and Motuzova et al. (2014) showed an accumulation of copper reaching 50 mg/kg in illuviate horizons. This is not what we observed in the four oldest parcels where contamination level is similar compare to these studies.

6. Conclusion

These results showed no Cu migration from the soil surface to the deeper horizons due to pedogenesis as liming blocked the natural functioning of podzols and stopped enrichment of Bs in Fe oxide, thereby preventing accumulation in the spodic horizon. However, Cu was progressively incorporated at depth over time due to repeated inputs of Cu.

These results also revealed the important impact of tillage and liming on Cu distribution throughout the soil profile. Tillage can lead to deeper incorporation of Cu in old replanted parcels but also to the loss of Cu in deforested parcels. Liming could also have a balancing effect on exchangeable Cu whatever the depth and age of the vineyard. Repeated inputs of organic amendments such as mushroom and grape compost may also play a role in the complexation of Cu with less stable soil components.

The evidence produced by this study implies that further field investigations are now needed to evaluate the influence of vineyard practices on Cu stored in soils at the spatial scale of a field, as this study already revealed variations within the same parcel as spreading engine don't allow a homogenized pesticide repartition through the parcel.

The key strengths of this study are its in-situ aspect and the use of the known sprayed quantities to better evaluate the quantity of Cu stored and potential risk of loss of Cu from contaminated vineyard podzols.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Sylvie Bussière, Cécile Coriou and Nicolas Dupuy (INRAE of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their assistance during all the lab tests and analytical analyzes. Thanks to Thierry Robert, Stéphane Thunot, Valérie Sappin-Didier, Emma Vivien and Jean-Yves Cornu (INRAE of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their help during the sampling period. Thanks to Zuzana Fekiacova (CEREGE, Aix-en-Provence, France) for her careful rereading. Thanks to Francis Macary and Naouel Aouadi (INRAE-ETBX, Villenave-d'Ornon, France) for their work on winegrower interview and site study. This study was part of the PhytoCOTE project with financial support from the ANR as part of the investment program at the COTE Excellence Laboratory (ANR-10-labx-45), of the Nouvelle-Aquitaine region and of European Union (project CPER A2E). Europe is engaged in Nouvelle-Aquitaine through the European Regional Development Fund (ERDF).

Supplementary data

Tableau 13. Copper fractioning data

Parcels	Vineyard age (years)	Horizon (cm)	Mean Cu _{regia} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu _{tamm} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu _{CaCl2} (mg/kg)	standard deviation
F1	0	0-15	3.49	0.04	2.56	0.39	0.032	0.002
F1	0	15-30	3.08	0.02	2.56	0.74	0.041	<0.001
F1	0	30-45	3.07	0.03	2.27	0.25	0.019	<0.001
F1	0	45-60	1.03	0.04	0.40	0.15	0.002	<0.001
F1	0	60-75	1.64	0.06	0.19	0.04	0.002	<0.001
F1	0	75-90	1.51	0.03	0.26	0.01	0.004	<0.001
F2	0	0-15	1.31	0.05	0.50	0.24	0.003	0.001
F2	0	15-30	1.56	0.18	0.81	0.19	0.004	0.001
F2	0	30-45	2.38	0.84	1.48	0.22	0.006	0.001
F2	0	45-60	1.70	1.11	0.36	0.17	0.002	0.001
F2	0	60-75	2.25	0.15	0.42	0.27	0.002	0.001
F2	0	75-90	2.84	0.23	0.61	0.09	0.004	0.001
F2	0	90-105	3.14	0.27	0.33	0.18	0.010	0.001
P4-1	4	0-15	5.38	0.92	2.58	0.23	0.013	0.003
P4-1	4	15-30	3.12	0.35	1.30	0.08	0.008	0.001
P4-1	4	30-45	2.26	0.44	0.44	0.10	0.003	0.001
P4-1	4	45-60	3.93	0.56	0.49	0.02	0.007	0.001
P4-1	4	60-75	9.44	2.20	0.49	0.10	0.007	0.001
P4-1	4	75-90	5.39	1.00	0.40	0.01	0.011	0.001
P4-1	4	90-105	3.25	1.00	0.42	0.06	0.005	0.002
P4-2	4	0-15	4.34	0.02	2.71	0.18	0.008	0.001
P4-2	4	15-30	3.53	0.25	1.75	0.09	0.008	0.001

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Parcels	Vineyard age (years)	Horizon (cm)	Mean Cu _{regia} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu _{tamm} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu _{CaCl2} (mg/kg)	standard deviation
P4-2	4	30-45	3.22	0.23	1.06	0.09	0.008	0.002
P4-2	4	45-60	3.26	0.66	1.00	0.22	0.015	0.007
P4-2	4	60-75	2.31	0.22	0.22	0.06	0.007	0.001
P4-2	4	75-90	1.76	0.20	0.24	0.08	0.008	0.002
P4-2	4	90-105	1.63	0.09	0.21	0.16	0.012	0.003
P16-1	16	0-15	11.20	0.98	9.63	1.18	0.017	0.003
P16-1	16	15-30	3.86	0.10	2.27	0.12	0.006	0.001
P16-1	16	30-45	4.85	1.59	2.04	0.36	0.006	0.002
P16-1	16	45-60	3.29	0.82	1.20	0.20	0.003	0.001
P16-1	16	60-75	2.02	0.29	0.38	0.06	0.003	0.001
P16-1	16	75-90	2.08	0.39	0.28	0.08	0.003	0.001
P16-1	16	90-105	2.26	0.30	0.30	0.07	0.006	0.001
P16-2	16	0-15	10.85	0.55	10.75	0.60	0.022	0.006
P16-2	16	15-30	3.93	0.25	2.21	0.08	0.010	0.002
P16-2	16	30-45	3.08	0.29	1.35	0.28	0.006	0.001
P16-2	16	45-60	1.51	0.08	0.36	0.04	0.003	0.001
P16-2	16	60-75	1.04	0.06	0.23	0.17	0.002	0.001
P16-2	16	75-90	2.25	0.09	0.09	0.06	0.003	0.000
P16-2	16	90-105	2.76	0.09	0.12	0.17	0.003	0.001
P73-1	73	0-15	167.29	3.40	153.84	7.92	0.212	0.013
P73-1	73	15-30	138.73	0.52	111.09	5.77	0.179	0.021
P73-1	73	30-45	22.62	0.19	16.32	2.61	0.022	0.005
P73-1	73	45-60	7.06	0.87	4.22	1.73	0.011	0.002
P73-1	73	60-75	3.38	0.32	1.39	0.64	0.008	0.002

Parcels	Vineyard age (years)	Horizon (cm)	Mean Cu_{regia} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu_{tamm} (mg/kg)	standard deviation	Mean Cu_{CaCl2} (mg/kg)	standard deviation
P73-1	73	75-90	3.78	0.84	0.90	0.42	0.010	0.003
P73-2	73	0-15	199.82	3.87	138.20	10.69	0.284	0.004
P73-2	73	15-30	344.98	1.37	295.31	18.10	0.636	0.024
P73-2	73	30-45	105.28	1.89	74.45	9.54	0.224	0.026
P73-2	73	45-60	24.80	0.46	6.93	5.54	0.042	0.006
P73-2	73	60-75	6.17	0.20	1.02	0.19	0.017	0.000
P73-2	73	75-90	4.01	0.35	0.81	0.44	0.004	0.001
P73-2	73	90-105	3.45	0.13	0.33	0.21	0.004	0.002

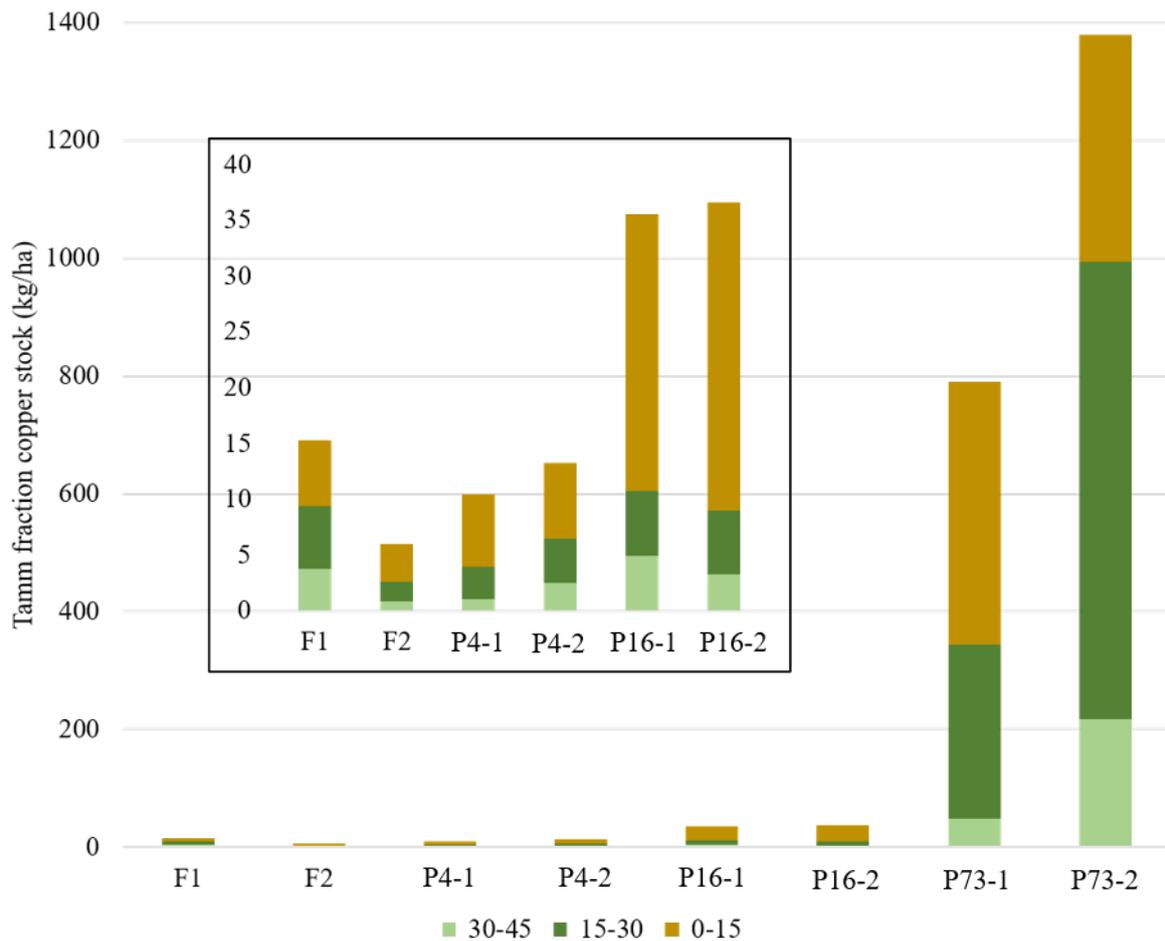


Figure 34. Cu_{Tamm} stock (kg/ha) evolution depending parcels

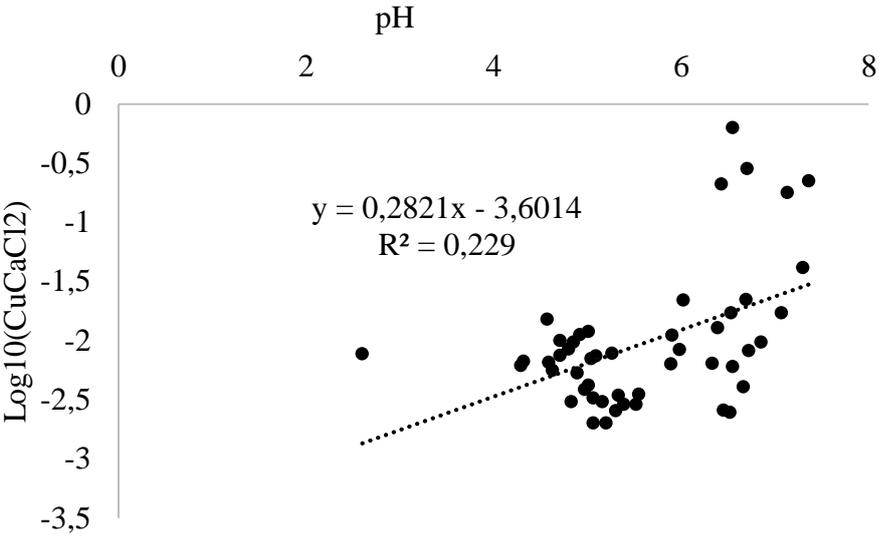


Figure 35. Correlation between CuCaCl2 and pH

II. Part 2: Variation of incorporation and partitioning of copper in vineyard soil profiles depending their nature.

Manon Pierdet^{1,2}, Hélène Budzinski¹, Chloé Quenot², Marie-Hélène D evier¹, Laurence Denaix²

¹University of Bordeaux-CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, Talence, France

²INRA of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France

E-mail contact: manon.pierdet@u-bordeaux.fr

1. Abstract

The important attack of mildew fungus on vineyards led to an important and repeated use of Bordeaux mixture as fungicide since 1885. This long-term use induced high copper content on soil surface of old vines reaching 350 mg/kg in this study. Depending on soil characteristics, it is well known that the affinity of copper for the components of soils is different.

The distribution and partitioning of copper with soil depth was investigate through 1-meter profile of parcels from two soil types and a long-term use as vineyards. Four podzol parcels and four luvisol parcels were sampled. The initial hypothesis was to evaluate the potential role of soil natural evolution on copper incorporation through leaching by colloids. These two soil types were selected, as they are known to have colloidal migrations. The nature of the colloids is different depending the soil type: clay for luvisols and iron oxide for podzosols. Concerning podzosols, the liming practice increased the pH and blocked the natural migration of iron oxide. There is such no accumulation of copper deeper caused by colloidal migration. In contrast, luvisols evolution is not impact by liming, as they are naturally not acidic soils. It exists migrations of clay colloids, which could be responsible of deeper copper incorporation. Nevertheless, the level of carbon in clay-enriched horizon can be a key to increase the retention of copper. The major risk from these transfers to deep horizons in luvisols is the transfer of copper to surface and ground water. To evaluate the sorption of copper on different soil components, two different extractions were operated. The total Cu extraction showed two main information: (a) Cu from Cu treatment presented a progressive incorporation until 45 cm and 60 cm for the most concentrated parcel due to long-term input; (b) there is more quantity of copper on podzosols than in luvisols probably due to more important loss of copper on luvisols.

The Tamm fraction extraction presented an important charge of organo-mineral complexes and amorphous oxy-hydroxides fraction in surface horizons (0-45cm) of podzosols and luvisols but a small part of total copper on deeper horizons. There is also more charge of minerals components of soils in luvisols compare to podzosols whatever the depth.

2. Introduction

Bordeaux vines are usually impacted by mildew fungus as humidity and temperature conditions of this region are favorable to its growth. Since 1885, Bordeaux mixture used the harmful potential of copper as fungicide to combat mildew (Festa and Thiele, 2011). The intensive used of Bordeaux mixture led to an important copper accumulation on soil surface, reaching 1000 mg/kg in French vineyard soils (Anatole-monnier, 2015). Whereas the mean value of European vineyard soil is around 50 mg/kg (Ballabio et al., 2018).

The nature of interaction between copper and soil components are well documented in laboratory. There is also an important number of publication about the copper contamination on soil surface. However, the integration of copper through soil different depth is poorly known. Moreover, there is no study focusing on the natural soil evolution processes impact on copper migration through soil profile. Some studies showed important migration of colloids on depth but with a higher structural stability in these deeper horizons (Jagercikova et al., 2014; Rieckh et al., 2015).

A large amount of study revealed the contamination of surface and ground water by copper. One of the phenomenon, which could be responsible for these transfers, is the leaching. Leaching consists on the migration of colloids through soil profiles. The nature of colloids is variable depending soil type. It could be clay particles for luvisols or iron oxides for podzolsols.

Lixiviation can also be responsible of copper exports to others ecosystems by soil solution migration on soil. This phenomenon has been demonstrated for podzolsols through acidocomplexolysis (Thevenot and Dousset, 2015). Cornu et al. (2014) also show an eluviation between 25 to 90% of particles in deeper horizons by argilluviation.

Besides natural process of soils, the human practices have also been demonstrated as a factor influencing transfers as ploughing (Brun et al., 1998). Another usually used practice is the liming. This modifies the soil pH in order to decrease the bioavailability and then the potential toxicity of pesticides (Comin et al., 2018; Komárek et al., 2010; Placek et al., 2017; Sauvé et al., 1996). The highest the soil pH is, the most stable in soils is copper. Few studies suggested an important impact of liming on natural podzolsols evolution by a slowdown of iron redox process due to the increase of pH (Cornu et al., 2007) (Pierdet et al., 2020).

Input of organic amendments have also been reported as influencing the mobility of metals. Depending the nature of these amendments it can increase the mobility (Cambier et al., 2014; Santos et al., 2010) or in contrast decrease the mobility by higher surface complexation mechanisms (Mendoza et al., 2019).

Copper has variable affinity for soil components depending pH : organic matter, amorphous or crystallized Fe/Mn/Si oxy-hydroxides, clay, crystalline network of primary, secondary or precipitated minerals (Babcsányi et al., 2016; Shi et al., 2018; Spadini et al., 2018; Tessier et al., 1979).

Many studies realized concerning copper distribution on the soil reactive phases showed a high affinity of copper to amorphous and crystalline oxy-hydroxides (B Cerqueira et al., 2011; Covelo et al., 2007; Denaix et al., 1999; Vega et al., 2010). Thus, until 57% of total copper could be fixed on iron and aluminum amorphous oxy-hydroxides which have the most important reactivity comparing to others soil components (Covelo et al., 2008).

The organic matter also plays a significant role on copper retention due to its high affinity with at least 50% of copper fixation on Spanish vineyard soils (Fernández-Calviño et al., 2009).

Clay content is also known to have specific interaction with copper. Depending on clay content and nature of clay, the retention is variable as smectite and vermiculite seem to have higher affinity to copper (Ammann et al., 2005; Babcsányi et al., 2016; Covelo et al., 2007; Helios Rybicka et al., 1995; Mihaljevič et al., 2019; Zhang et al., 2005). The presence of microcrystalline and non-crystalline oxides in clay fraction could result on an increase of metals immobilization (Cavallaro and McBride, 1984).

The vertical migrations of soil colloids could result to the incorporation of trace element deeper. Moreover, depending the affinity of copper for the nature of the colloids, this incorporation could induce variable risk of leaching and lixiviation (Zhang et al., 2005). Copper is often characterized by a low geochemical mobility. The same trend was observed on calcareous Mediterranean soils with a copper accumulation on surface and a low deep migration (Brun et al., 1998). Nevertheless, Plénet and Tauzin (1995) showed that the lixiviated copper content could be important in agricultural podzols.

In this study, the hypothesis was that the pedogenesis of podzols and luvisols could influence the copper migration with two type of colloids and induces variable profiles of risk contamination of others ecosystems.

3. Materials and methods

a. Site and sampling

The studied site is located at Marcillac (45°16'17.8"N0°31'25.1"W), in the South-West of France, in the Blaye wine region. Eight parcels planting approximately at the same time were chosen depending their soil nature: 4 podzosols and 4 luvisols. All these parcels are in a perimeter of 3.5 kilometers. The soils are podzosols and luvisols developed on sand and clays deposits from Eocene. The podzosols are composed of an organic horizon A (0 – 30 to 40 cm), a spodic horizon Bs (30 to 40 – 70 to 80 cm) surrounding a B/C horizon. The luvisols are composed of a sandy organic horizon A (0 – 30 to 40 cm), a textural horizon Bt (30 to 40 – 70 to 80 cm) surrounding a B/C horizon.

Eight soil profiles were sampled in rows on one meter-depth with a soil column cylinder auger. Each soil core was cut in seven different layers of 15 centimeters (0-15, 15-30, 30-45, 45-60, 60-75, 75-90 and > 90).

b. Physico-chemical properties

Each sample was dried at 50°C, sieved at 2 millimeters and crushed (5 min, 900 rpm, RETSCH PM 400) for elemental analyses.

Soil pH was measured potentiometrically in a 1:2.5 ratio of soil to distilled water (NF ISO 10390). Total C and N contents were measured by dry combustion (NF ISO 10694).

Sand size fraction was determined by wet sieving.

Total copper was analyzed by GF-AAS (PinAAcle 900T, PerkinElmer) after extraction in aqua regia using a microwave (Anton Paar Multiwave PRO Microwave Reaction System). 0.5g of crush dried sample were put into a microwave specific Teflon flask with an acid mix composed of HNO₃:HCl (3.75:1.25, v:v) (Aristar® for trace analysis, VWR Chemicals 69% purity). Each sample was then extracted 20 minutes at 1300 W and 180°C. The extract was filtered on a 2 mm cellulose acetate Whatman filter and the final volume was adjusted to 100 mL with ultra-pure water.

c. Chemical extractions

Two selective extractions were performed as single extractions in parallel to measure two fractions of copper: total fraction and fraction bound to amorphous oxyhydroxydes and organo-mineral complexes.

For the total fraction, 50 mg of ground sample were extracted with 5 ml of aqua regia (HNO₃ : HCl , 25 :75) in a microwave (Anton Paar Multiwave PRO Microwave Reaction System) for 20 min at 1300 W and 180°C. Then extracts were filtered with a 2mm cellulose acetate Whatmann filter. Each samples were diluted in 95 mL of ultra-pure water.

For the Tamm fraction associated to amorphous oxyhydroxydes and organo-mineral complexes, 0.5g of ground sample were agitated with 20 mL of Tamm reagent (oxalic acid 0.2M *VWR Normapur*/ ammonium oxalate 0.2M *Ref*) in the dark for 4 hours. The extracts were centrifuged for 10 min at 7500 rpm and then filtered with a 0.2 µm cellulose acetate filter. For the both fraction, copper was measured by flame atomic absorption spectroscopy for the most concentrated samples (>6 mg/kg) and by graphite furnace atomic absorption spectroscopy for the less concentrated samples (PinAAcle 900T, PerkinElmer). Iron was also measured in Tamm extraction by atomic absorption spectroscopy (PinAAcle 900T, PerkinElmer).

d. Quality controls

A standard sample use as reference was used for the calibration (WEPALISE 973 Organic Sandy soil). The recovery percentage was between 90 and 100% for each HNO₃:HCl extraction.

For the quality control of each experiment, blanks were also analyzed for each protocols (<LQ). The blank concentrations were subtracted to the sample concentrations.

The samples were then analyzed by atomic absorption spectroscopy (PinAAcle 900T, PerkinElmer). The quantification limit (LQ) is 0.03 mg/L.

4. Results

a. Description of podzosoils :

Tableau 14. Pedological characteristics of profiles (F1: forest, F2: forest ploughed, P3: 3 years old parcel, P15: 15 years old parcel, P72: 72 years old parcel)

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	Feox (mg/kg)
Luvisols								
L1								
0-15	A	6.4	0.06	12.50	8	29	63	1714
15-30	Ae	6.6	0.07	13.54	18	21	61	1681
30-45	Bt	7.0	0.01	3.00	19	16	65	874
45-60	Bt	6.5	0.02	3.26	23	28	49	682
60-75	Bt	5.7	0.01	1.44	22	28	50	554
75-90	Bt	5.3	0.01	0.97	21	27	52	490
> 90	Bt	5.3	0.01	0.93	20	27	53	362
L2								
0-15	A	5.3	0.04	8.68	10	17	73	1564
15-30	Ae	5.1	0.07	15.99	10	16	73	1947
30-45	Ae	5.9	0.01	2.14	10	14	76	1572
45-60	Ae & Bt	5.5	0.01	0.74	17	18	66	575
60-75	Bt	5.0	0.01	0.51	20	20	61	558
75-90	Bt	4.7	0.01	1.07	22	26	52	948
> 90	BC	4.9	0.01	1.01	21	28	51	1065
L3								
0-15	A	6.0	0.08	16.41	7	19	74	538
15-30	A	6.2	0.07	14.43	6	18	77	478
30-45	Ae	6.1	0.04	10.09	6	20	74	444
45-60	Ae & Bt	5.9	0.01	3.07	8	25	68	591

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	Feox (mg/kg)
60-75	Bt	5.9	0.01	1,72	10	25	65	1070
75-90	Bt	5.7	0.01	1,87	15	23	63	1030
> 90	Bt	5.1	0.01	1,08	18	20	62	792
L4								
0-15	A	6.8	0.05	10.32	9	35	57	1321
15-30	Ae	7.1	0.04	7.37	10	36	54	1309
30-45	Bt	7.2	0.01	1.26	13	26	61	1147
45-60	Bt	7.1	0.02	2.56	12	33	55	1397
60-75	BC	7.1	0.01	0.99	10	23	67	635
75-90	BC	7.1	0.01	0.98	10	18	72	1138
> 90	C	6.4	0.01	0.57	8	19	74	550
Podzosols								
P1								
0-15	A	5.9	0.08	25.41	4	22	74	807
15-30	A	6.0	0.07	21.55	5	22	74	763
30-45	E	6.1	0.04	13.38	4	17	79	475
45-60	Bs	6.1	0.03	6.60	9	15	76	2523
60-75	Bs	5.8	0.04	20.64	8	9	83	3620
75-85	Bs	5.8	0.03	9.81	10	8	83	852
85-90	Bs	5.1	0.01	2.41	15	2	83	206
> 90	BC	4.9	0.02	5.18	73	8	19	796
P2								
0-15	A	6.4	0.08	29.67			75	427
15-30	A	6.1	0.09	28.83			72	587
30-45	E	6.2	0.05	14.66			69	1172
45-60	Bs	5.2	0.06	24.16			51	3043
60-75	Bs	5.0	0.05	20.14			48	720
75-90	Bs	5.2	0.01	5.44			83	647

Depth (cm)	Horizon	pH	Nitrogen (g/kg)	Carbon (g/kg)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	Feox (mg/kg)
>90	BC	5.2	0.01	2.44			90	382
P3								
0-15	A	6.43	0.06	15.11			88	589
15-30	A & Bs	7.13	0.04	11.36			87	735
30-45	Bs	6.02	0.02	8.74			85	1633
45-60	Bs	5.90	0.02	5.09			93	752
60-75	Bs	5.26	0.01	2.54			90	713
75-90	Bs & BC	4.71	0.01	2.61			77	1041
P4								
0-15	A	6.70	0.04	12.40	4	15	81	613
15-30	A	6.55	0.03	8.15	4	12	85	679
30-45	Bs	7.36	0.03	6.32	6	17	77	1096
45-60	Bs	7.30	0.01	3.68	8	11	81	1232
60-75	BC	6.530	0.01	1.69	7	3	90	389
75-90	BC	6.66	0.004	0.80	5	3	93	257
>90	BC	5.55	0.005	0.96	12	4	84	467

The physico-chemical properties of soils profiles are described in Tableau 14. The mean pH was around 6.3 ± 0.7 for all the surface layers (0-45cm) of luvisols and 6.4 ± 0.5 for all the surface layers (0-45 cm) of podzols. For both luvisols and podzols, the pH decreased a little on the deeper layers (45-105) at 5.8 ± 0.8 for luvisols and 5.6 ± 0.7 for podzols. The pH decreased higher in podzols profiles than in luvisols profiles.

The carbon content was much different between the two soil types. On podzols, the mean carbon content on surface layers (0-30 cm) was 40.3 ± 8.1 g/kg whereas it is divided by two for luvisols (19.2 ± 5.9 g/kg). Deeper (> 30 cm), the mean carbon content was lower than in surface for the two soil types but still higher in podzols (16.1 ± 11.8 g/kg for podzols and 2.9 ± 3.2 g/kg for luvisols). The variability of carbon content on deeper layers of podzols was due to a higher level of carbon in 60-75 cm for P1 and 45-60 cm for P2 but not on the two others podzols.

The podzols were sandy with a mean of 77 % of sand and a maximum of 93 % whereas the luvisols were clayey with a mean of 14 % of clay and a maximum of 23 %. The highest concentrations of iron oxides (extracted by Tamm reagent), were measured in the Bs horizons

of podzols (until 3000 mg/kg), what is characteristic for spodic horizons. Regarding luvisols, the highest concentrations of iron oxide were globally found in surface but with less important concentrations than Bs of podzols.

b. Incorporation of copper on 1 meter podzols profiles

Figure 36 presents the evolution of copper concentration comparing to the evolution of iron oxide content on podzols profiles. The first observation possible is a progressive incorporation of copper on profile with high copper content until at least 45 cm with value varying from 25 mg/kg to 100 mg/kg on this horizon depending parcels. For the P4 parcel, a high content of copper is also found until 60 cm. This is also the most contaminated parcel with surface copper content higher than 340 mg/kg in 15-30 cm horizon.

The incorporation of copper on depth is not reliable with iron oxide content. There is no observation of copper accumulation on Bs layers, where the iron oxide content is higher. Even if no accumulation in Bs layers is visible, the copper content of Bs horizons of P4 (30-60 cm) is higher than in others parcels with a mean value of 62 mg/kg comparing with a copper content less than 10 mg/kg for others.

Another observation is the more important content of copper on the 15-30 cm horizon of P4 comparing to the 0-15 cm horizon. The concentrations are almost doubled in the 15-30 cm horizon.

On P1, it is also possible to observe a small increase of copper content on deeper horizon 85-90 cm. This corresponds also to a clay-enriched horizon, as these podzols are ocric podzols based on clay substrate.

c. Incorporation of copper on 1 meter luvisols profiles

Figure 37 presents the evolution of copper concentration comparing to the evolution of clay soil content on luvisols profiles. The progressive incorporation of copper on profile is also visible for luvisols as for podzols with high copper content until at least 45 cm. The results show three scenarios of copper incorporation depending parcels. The first scenario is concerning parcel L1. The clay content of the profile is high from the 15-30 horizon, which means that the Bt horizon is higher than other parcel's Bt. Concerning the copper content, it is high until 30 cm and then an important decrease occurred. The carbon content and iron oxide content are also high in 0-30 cm horizons. The second scenario is concerning parcel L2. There is a progressive decrease of copper content through the profile but still important level of copper until 105 cm (10 mg/kg stable from 45 cm to 105 cm comparing to around 5 mg/kg for others parcels). It is also possible to observe a higher stable clay content on these horizons. The last scenario is concerning the parcels L3 and L4. There is also a progressive decrease of copper content on the three first horizons but it is possible to observe a slight increase of copper content on deeper horizons 75-90 cm for L3 and 45-60 cm for L4. At the same horizons, it is possible to see an important increase of clay content.

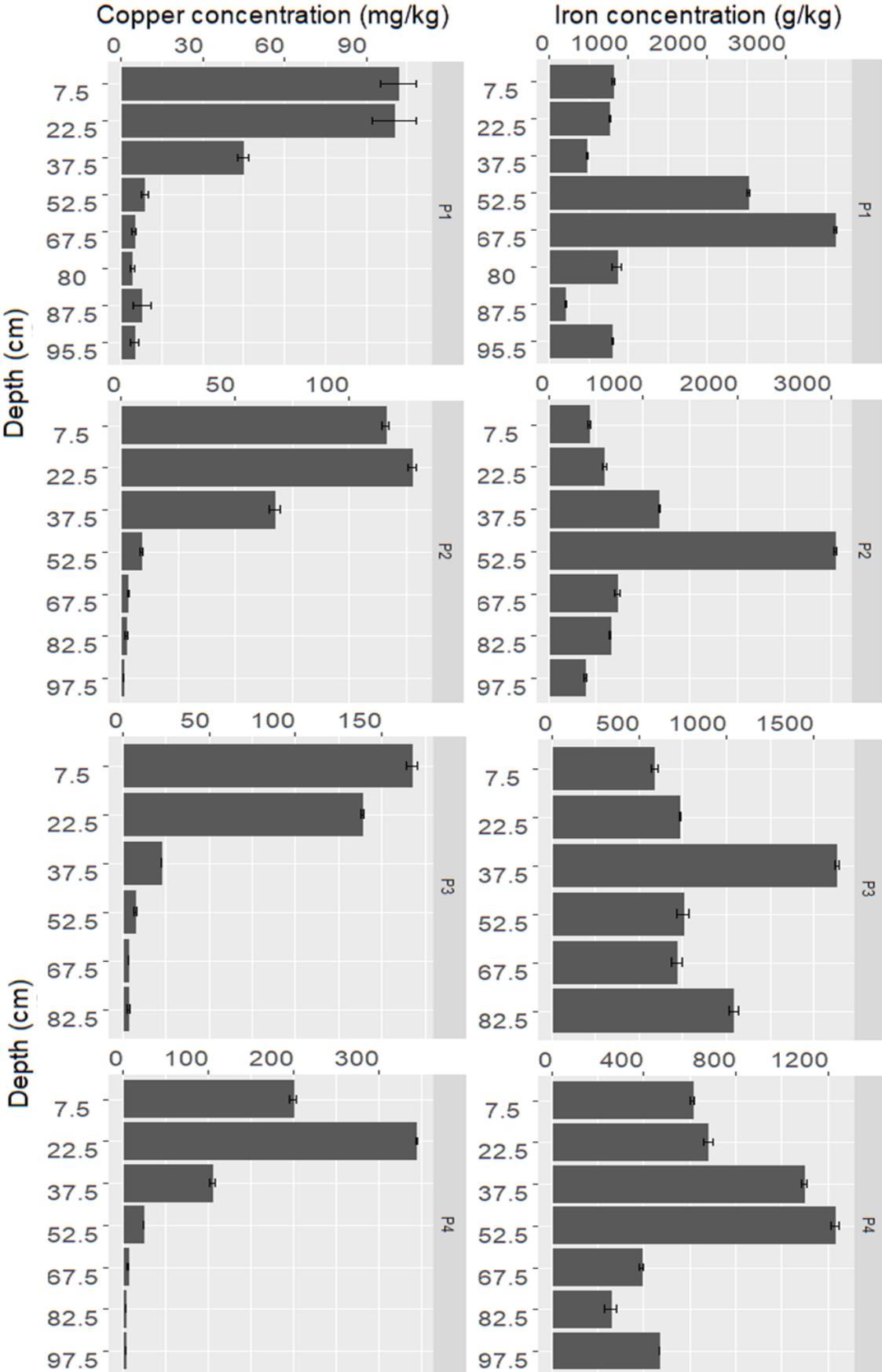


Figure 36. Comparison of the evolution of copper and iron oxide content of podzols profiles

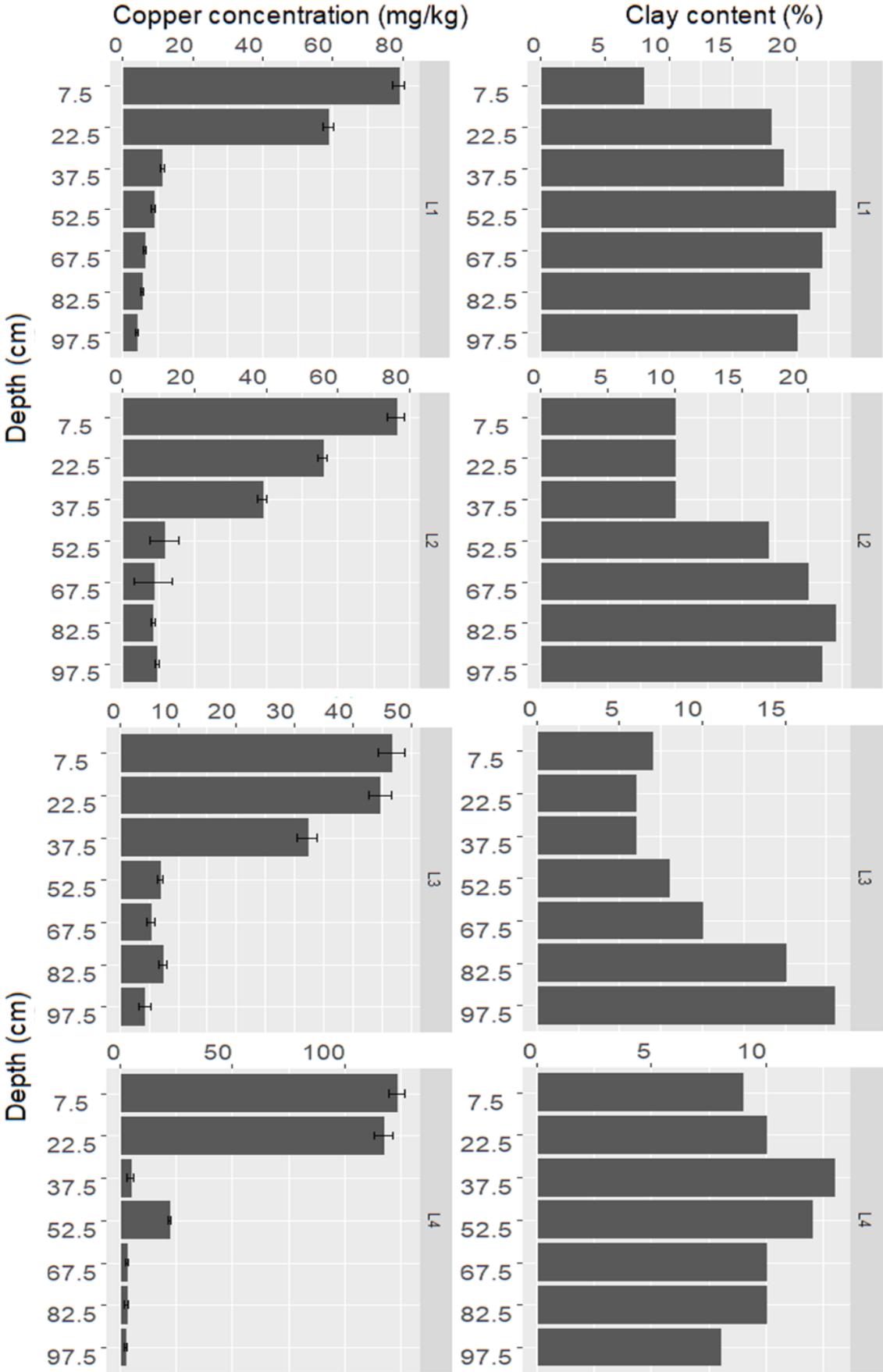


Figure 37. Comparison of the evolution of copper and clay content of luvisols profiles

d. Reactive soil components to copper varying through podzols profiles

On the Figure 38, results present the partitioning of copper on the different component of soil. The $Total_{Cu}$ fraction allows estimating the copper present on the totality of soil components. The $Tamm_{Cu}$ fraction represent the copper adsorbed on oxyhydroxydes and on organo-mineral complexes. Concerning podzosols, the $Tamm_{Cu}$ fraction is important compare to the $Total_{Cu}$ fraction on the 0-45cm layers but not deeper. For the surface horizons (0-45 cm), the $Tamm_{Cu}$ fraction is almost the same as the $Total_{Cu}$ fraction (with a mean concentration between 76% and 84% of $Total_{Cu}$ fraction). There are also the most carbon-enriched horizons. From 45 cm, there is a progressive decrease of $Tamm_{Cu}$ fraction, even with the decrease of $Total_{Cu}$ fraction, arriving between 40% and 20% of $Total_{Cu}$ fraction. This is not correlated with the carbon and iron oxide content of deeper horizons as Bs horizons showed important level of carbon and oxides.

e. Reactive soil components to copper varying through luvisols profiles

Concerning luvisols, the $Tamm_{Cu}$ fraction is also important comparing with $Total_{Cu}$ fraction in surface horizons (0-45 cm) but less important than podzosols for L1, L2 and L3 with respectively 54%, 70% and 47% of $Total_{Cu}$ fixed on amorphous oxy-hydroxides and organo-mineral complexes.

The important decrease of copper on $Tamm_{Cu}$ fraction for deeper horizons is also visible for luvisols and even more important than for podzosols. Concerning the horizons where copper is more retain or incorporate deeper on clay-enriched Bt horizons, it is also possible to see a more important level of $Tamm_{Cu}$ fraction; comparing with others deeper horizons and L1 where there is no incorporation of copper in deeper horizons. An interesting thing is also to see a decrease of $Tamm_{Cu}$ fraction after these copper accumulation horizons, as it is possible to see in parcels L3 and L4. On the parcel L3, the $Tamm_{Cu}$ fraction is stable and important (approximately 50% of $Total_{Cu}$) until the accumulation horizon (75-90cm). Then, on 90-105 cm horizon, there is an important decrease of copper link to $Tamm_{Cu}$ fraction, which represents only 13% of $Total_{Cu}$. It is also visible on parcel L4 where the $Tamm_{Cu}$ accumulated on 45-60 cm horizon represents approximately 30% of $Total_{Cu}$. Then, on the 60-105 cm horizon, the $Tamm_{Cu}$ fraction represents less than 2% of $Total_{Cu}$. For the parcel L1 where no incorporation of copper in deep is observed, the $Tamm_{Cu}$ fraction represents approximately 14% of $Total_{Cu}$. On the parcel L2, the most important copper content through the deeper horizons are also more linking with amorphous oxy-hydroxides and organo-mineral complexes as $Tamm_{Cu}$ fraction represents approximately 23% of $Total_{Cu}$.

f. Comparison of copper incorporation and partitioning in luvisols and podzosols

Comparing podzosols and luvisols results, the copper incorporation of surface is similar for the two types of soil. However, there is a dissimilarity concerning the deeper incorporation. Concerning podzosols, Bs horizons do not have an important copper content. It is not the same for the Bt of luvisols which seems to be correlated with the incorporation of copper deeper or

at least maintain an important level of copper even in deeper horizons. Regarding the concentrations, there is more copper on surface (0-45cm) of podzols (between 80 mg/kg and 200 mg/kg by mean) than in luvisols (between 40 and 80 mg/kg by mean). However, in deeper horizons (45-105 cm), there is more copper on luvisols (between 6 and 10 mg/kg by mean) than in podzols (between 3 and 9 mg/kg by mean).

Looking at the partitioning of copper on luvisols and podzols, there is a similar incorporation of total copper on surface but not the same distribution through the different soil phases. Globally, the copper of luvisols will be less fixed on amorphous oxy-hydroxides and organo-mineral complexes than in podzols and this even in deeper horizons. There is only on copper accumulation Bt in deeper horizons of luvisols than the $Tamm_{Cu}$ fraction of luvisols is similar than on podzols.

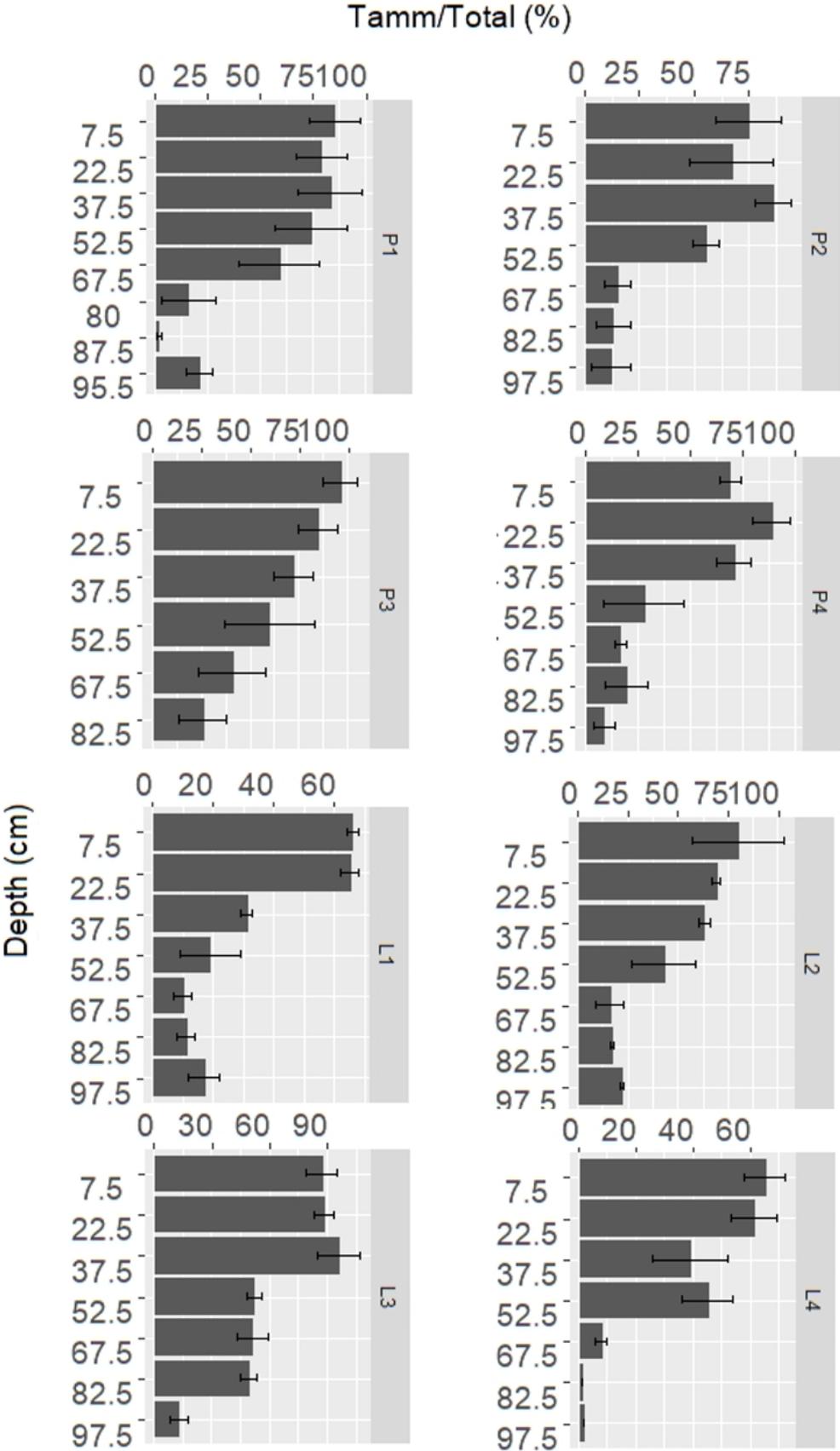


Figure 38. TammCu proportion comparing TotalCu (%)

5. Discussion

a. Processes contributing to the redistribution of copper in vineyard soil profiles

Copper is usually retained in soil surface due to its high affinity for organic matter. This surface contamination increases with time as copper is stable in soils. Results on Figure 36 and Figure 37 showed a progressive incorporation of copper in deep horizons of podzols as well as for luvisols due to a long time copper input in vineyard soils. A recent study (Pierdet et al., in prep.) showed no incorporation in deep horizons of old podzols compared to new ones due to liming practice. Indeed, the increase of pH on a naturally acidic soil blocked the podsolization of soils. There is such no iron oxide colloidal transfers in soils, which could incorporate copper deeper. The impact of liming on podsolization has already been demonstrated by Bogner et al. (2012) and suggested by Righi et al. (1991). Concerning podzols, the incorporation on deep is mainly due to high quantity through years. Higher is the surface copper concentration, deeper is the incorporation. That is why it was possible to find a non-negligible copper concentration on Bs in the highest concentrated parcels. Nevertheless, the Figure 37 suggested that it is not the case on luvisols, as their natural process of evolution does not need acidic conditions. Indeed, it is possible to see incorporation of copper in Bt horizons deeper due to clay colloidal migrations. Three scenarios were distinguished. The first one showed an important retention of copper until 30 cm and then, a huge decrease with no deep incorporation by comparison with others luvisols. This seems to be due to a very important clay content in surface (18% at 15-30 cm horizon). This clay content is doubled or tripled compared to other luvisols 15-30 cm horizon. Moreover, there is also an important carbon content and iron oxides in this horizon. The surface retention seems to be high in this case. The impact of carbon content and iron oxides on retention of copper in Bt horizons has already been demonstrated (Agbenin and Olojo, 2004). The second scenario presents a stable non-negligible copper content through the deeper horizons (45-105 cm). This stability of copper content deeper is correlated with a high stable clay content through these horizons. The last scenario corresponds to a clearly visible incorporation horizon in depth. The increase of copper content deeper is produced on the Bt horizons, where clay content is higher due to clay migration.

The comparison of concentration found in the two soil types suggests a higher transfer of copper on luvisols in deeper horizons by colloidal leaching but probably also by lixiviation. The cultivation of vines on luvisols with poor carbon content could produce higher risk of surface and ground water. Nevertheless, there is no study demonstrating or supposing this phenomenon.

b. Variations of partitioning of copper in vineyard soil depending depth and soil nature

The Figure 38 presents also dissimilarities of partitioning of copper depending the soil type. As already shown in the previous paper (Pierdet et al., in prep.), almost the totality of surface copper of podzols is fixed on $Tamm_{Cu}$ fraction. Which supposed a high affinity of copper for organo-mineral complexes and oxy-hydroxides. The high affinity of copper for organic matter

and iron oxides has already been demonstrated by (Balint et al., 2015). This is mainly due to the high content of carbon on this type of soil. Then, deeper, the fraction of copper linked to Tamm_{Cu} fraction is less and less important. These results confirm the fact that there is no iron oxide migration incorporating copper on podzols as the majority of copper is fixed on residual fractions.

These results are also comparable for luvisols but with some variations. There is also an important part of Tamm_{Cu} fraction compared to Total_{Cu} fraction but less important compared to podzols for 3 luvisols. This could directly be correlated with the lower carbon content present in luvisols surfaces. Concerning the other luvisol where Tamm_{Cu} fraction represents 90% of Total_{Cu} fraction, the carbon content is higher. However, the Tamm_{Cu} fraction on deeper copper-enriched horizons corresponding to Bt horizons are higher than other deep horizons. It could be explained by an increase of carbon content and iron oxides on these horizons also. Concerning the last cases of incorporation where the copper content is higher and stable through the deeper horizons, there is a higher level of clay but the lower level of carbon content, which could explain why there is no important Tamm_{Cu} fraction. Cavallaro and McBride (1984) have demonstrated that the microcrystalline oxides contained in clay could play an important role on copper retention.

By comparison of podzols and luvisols, it is such possible to see the important role of carbon content on copper incorporation on soil surface. Globally, there is less Total_{Cu} fixed on luvisols surface than podzols but the same level when the deeper horizons contained the same carbon content. The only difference is that the copper accumulation level is higher in luvisols compared to podzols suggesting an important role of clay interaction with copper in the retention of copper deeper in luvisols. As for the distribution of copper on luvisols, there is no literature showing these variations of partitioning of copper on luvisols.

It seems important to input organic amendment on luvisols to enhance the surface retention and limit the migration of copper through the profile. On another hand, it should be interesting to focus on the role of the nature of clay on the copper incorporation and distribution. This study suggests that clay with higher content of carbon could have a higher copper retention.

6. Conclusion

The study of incorporation of copper on two types of soil revealed an important difference of copper becoming depending on the natural evolution of soils. For podzols, the liming blocked the migration of iron oxides in depth. There is such no copper leaching through iron oxide colloids. The important level of copper on different soil horizons is due to a progressive incorporation with time and copper input.

In contrast, clay colloids are at the origin of copper accumulation on depth on luvisols. Depending on different factors, this migration can be reduced. An important amount of organic matter on surface coupled with important clay content could almost totally block the copper on surface. The nature of clay could also be important to control copper retention. In this study, the important content of carbon on Bt horizon stops the migration of copper. However, less

copper is found in luvisols than podzosols probably meaning that leaching and lixiviation process induce a loss of copper.

The evidence from this study suggests that luvisols have to receive organic amendment in order to stabilize copper in surface to limit risk of leaching and lixiviation. The comprehension of the impact of human practices on soil evolution and on the becoming of copper in soils have to be more investigate. A study of copper content on soil lixivium and on drainage water should also be done in order to estimate the loss of copper in these two types of soils.

The key strengths of this study are its in-situ aspect with time process of copper incorporation.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Sylvie Bussière, Cécile Coriou and Nicolas Dupuy (INRA of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their assistance during all the lab tests and analytical analyzes. Thank you to Thierry Robert, Stéphane Thunot, Valérie Sappin-Didier, Emma Vivien and Jean-Yves Cornu for their help during the sampling period.

This work is made as part of the PhytoCOTE project with the financial support of ANR as part of the investment program at the COTE Excellence Laboratory (ANR-10-labx-45), of the Nouvelle-Aquitaine region and of European Union (project CPER A2E). Europe is engaged in Nouvelle-Aquitaine with the region development European investments (FEDER).

III. Devenir des pesticides organiques dans les profils de sol

Partie 1 : Effet du temps sur l'incorporation : cas de la chronoséquence

Les pesticides peuvent être transportés dans les profils de sol à travers les flux d'eau et peuvent par la suite s'adsorber, se désorber et ou être dégradés. Ainsi, les conditions météorologiques mais également les propriétés physico-chimiques des molécules et les caractéristiques des sols vont gouverner le passage des pesticides à travers les sols. Parallèlement à ces mécanismes, le fonctionnement pédologique d'un sol en lui-même peut être vecteur d'incorporation des pesticides dans le profil notamment via la migration de colloïdes pouvant être une phase d'adsorption de certains pesticides et ainsi entraîner leur transfert. Dans le cas des podzosols aussi appelés podzols, les sols sont composés d'un horizon A de surface, principalement sableux et riche en matière organique, puis d'un horizon E dit d'éluviation, appauvri en matière organique et autres éléments, suivi d'un horizon Bs/Bh enrichi en matière organique et en oxydes de fer via la migration de ces éléments à travers l'horizon E et enfin un horizon B/C qui est formé principalement de roche mère non dégradée. Ainsi, l'hypothèse de base de ce travail est qu'il existe une couche d'accumulation de pesticides en profondeur au niveau des horizons Bs/Bh via l'affinité de certains pesticides pour les oxydes et la matière organique qui migrent à travers l'horizon E jusqu'à ces horizons enrichis. La chronoséquence permettra également de mettre en avant les risques d'une accumulation plus forte avec l'usage agricole.

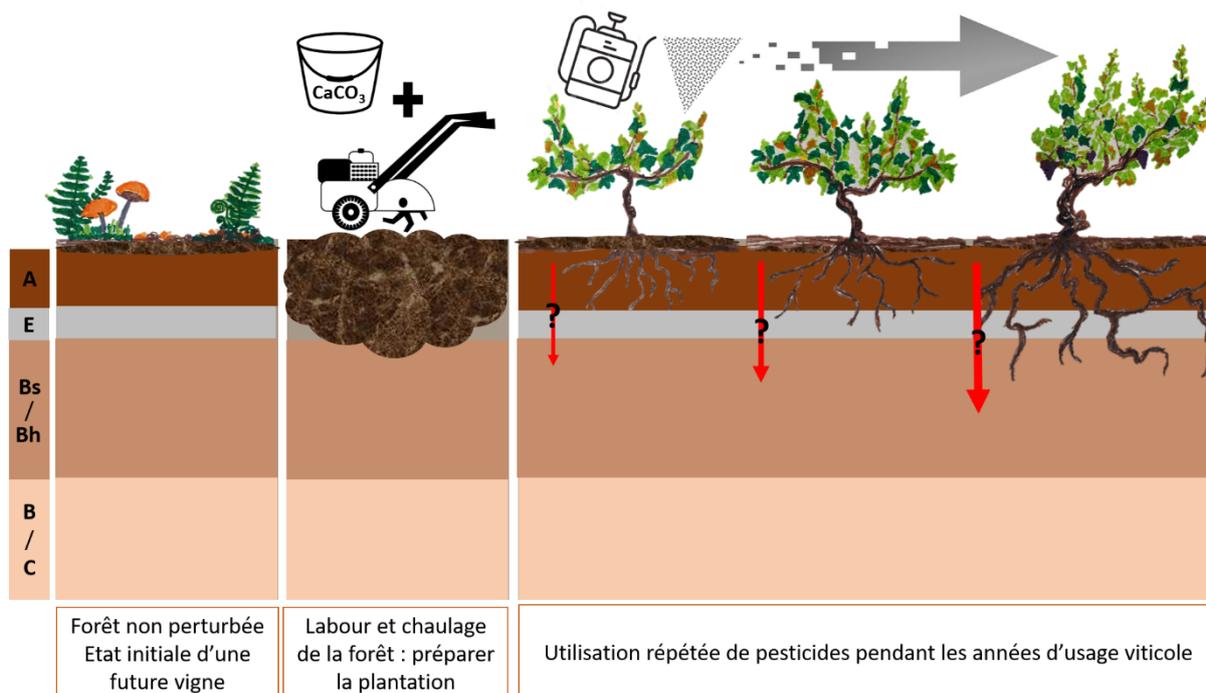


Figure 39. Schéma représentatif de la préparation d'un podzosol à sa mise en culture

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

L'étude de l'incorporation des pesticides dans des profils de sols par les pesticides organiques a ainsi été réalisée. Selon les mêmes démarches expérimentales que pour le cuivre, l'incorporation des molécules pesticides en fonction du temps a été étudiée sur un même type de sol à travers une chronoséquence d'usages, composée d'une forêt, d'une forêt labourée, d'une parcelle viticole de 4 ans, d'une parcelle viticole de 16 ans et d'une parcelle viticole de plus de 73 ans (Figure 39).

Les données d'épandages de 2011 à 2017 ont pu être collectées. Les quantités épandues ne permettront pas dans ce chapitre de reconstituer leur devenir quantitativement du fait de la forte hétérogénéité spatiale dans les parcelles. Néanmoins, la liste de molécules va servir pour définir les usages d'un point de vue qualitatif. Les molécules utilisées durant la période de temps considérée, sont répertoriées dans le Tableau 15:

Tableau 15. Itinéraire technique simplifié du viticulteur pour la chronoséquence

Molécules utilisées	Années d'épandage
alpha-cyperméthrine	2016 - 2017
amétoctradine	2012 - 2013 - 2014 - 2015
bénalaxyl	2016 - 2017
boscalid	2011 - 2012 - 2013 - 2014
chlorantraniliprole	2014 - 2015 - 2016
Chlorpyrifos-éthyl	2011 - 2013 - 2014
cyazofamide	2015 - 2016 - 2017
cyflufénamid	2017
cyprodinil	2011 - 2014 - 2016 - 2017
difénoconazole	2015 - 2016 - 2017
diméthomorphe	2014 - 2015 - 2016 - 2017
fenbuconazole	2017
fenhexamid	2012 - 2013
fluazinam	2012 - 2013 - 2014
fludioxonil	2011 - 2014 - 2016 - 2017
fluopicolide	2017
folpel	2012 - 2014 - 2015 - 2016 - 2017
glyphosate	2016
cuivre (hydroxyde/oxyde)	2015 - 2016 - 2017
indoxacarbe	2011 - 2012 - 2013
iprodione	2012 - 2015
krésoxim-méthyle	2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2015
lambda-cyhalothrine	2011 - 2012
mandipropamide	2012 - 2014 - 2015
métalaxyl	2013
métirame	2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2015 - 2016 - 2017
penconazole	2016
pyriméthanyl	2011

Molécules utilisées	Années d'épandage
quinoxyfen	2013 - 2016
spiroxamine	2014 - 2016
sulfate de cuivre	2011 - 2012 - 2013 - 2014
tau-fluvalinate	2017
tébuconazole	2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2016
thiaméthoxame	2014 - 2015 - 2016 - 2017
triadiménol	2011
trifloxystrobine	2015- 2016 - 2017

1. Résultats

Sur les 108 molécules recherchées (Tableau 16), 10 molécules ont été retrouvées à des concentrations supérieures à la limite de quantification, sur la parcelle la plus ancienne (P73), 9 sur la parcelle de 16 ans (P16), 8 sur la parcelle de 4 ans (P4), 3 sur la forêt labourée et 4 molécules sur la forêt non perturbée. Parmi ces molécules, on retrouve les traces des épandages récents mais également des traces de molécules non épandues depuis 2011 et pour certaines interdites depuis plus de dix ans.

Au niveau de l'horizon de surface de la forêt non perturbée, le fluopicolide épandu en 2017 a été retrouvé dans des concentrations de l'ordre du nanogramme par gramme de sol ainsi que le proquinazide, molécule non référencée comme étant épandue mais cette fois-ci dans des concentrations de l'ordre de 0,1 ng/g de sol. En plus de ces deux molécules, les métabolites de deux molécules interdites depuis 2003 ont été retrouvés. Il s'agit de l'hydroxy-atrazine (HATZ) à 1 ng/g et de l'hydroxy-terbuthylazine (HTBA) à 0,6 ng/g. Ces deux métabolites ont également été retrouvés dans la forêt labourée F2 mais non pas dans l'horizon de surface mais dans l'horizon 30-45 cm avec des concentrations respectives de 0,3 ng/g et 1,2 ng/g. Le béalaxyl a également été retrouvé au niveau de l'horizon de surface à des concentrations de l'ordre de la dizaine de pg/g.

Au niveau de la surface de la parcelle la plus récente (P4), 4 molécules récemment épandues sont retrouvées avec des concentrations variables. Il s'agit du béalaxyl (0,02 ng/g), du chlorantraniliprole (1,7 ng/g), du diméthomorphe (0,2 ng/g) ainsi que du fluopicolide (4,4 ng/g). En plus de ces molécules, l'isoxaben, le napropamide et l'HATZ sont également retrouvés en surface malgré qu'ils ne soient pas référencés comme étant épandus depuis 2011. Si l'HATZ (métabolite de l'atrazine, interdite depuis 2003) est retrouvé à l'état de traces (0,04 ng/g), l'isoxaben et le napropamide sont présents à des concentrations sensiblement plus fortes respectivement 1,9 ng/g et 5,4 ng/g. Parmi ces molécules, certaines sont également retrouvées au niveau de l'horizon 15-30 cm comme c'est le cas de l'HATZ, du chlorantraniliprole et de l'isoxaben avec des concentrations inférieures à 0,11 ng/g pour l'HATZ et l'isoxaben mais néanmoins à 1 ng/g pour le chlorantraniliprole. En plus de ces molécules, le DMST, métabolite du dichlofuanide est retrouvé uniquement dans l'horizon 15-30 cm à faible concentration (0,03 ng/g).

Concernant la parcelle de 16 ans, 7 molécules sur les 8 retrouvées en surface ont été épandues récemment. Allant de concentrations très faibles pour le bénomyl (0,05 ng/g), le diméthomorphe (0,4 ng/g) et le fenbuconazole (0,1 ng/g) à des concentrations non négligeables pour le boscalid (1,2 ng/g), la chlorantraniliprole (2,8 ng/g), le fenhexamid (1 ng/g) et le fluopicolide (19 ng/g). La 8^{ème} molécule non recensée comme épandue est l'isoxaben avec une concentration de 0,08 ng/g. Certaines de ces molécules sont également retrouvées dans des horizons plus profonds comme c'est le cas notamment du chlorantraniliprole allant jusqu'à 45 cm de profondeur et le fluopicolide allant jusqu'à 105 cm de profondeur avec des concentrations qui décroissent rapidement passant de 2,8 à 0,8 puis 0,3 ng/g pour le chlorantraniliprole et de 19 à 2 puis 0,8 et enfin 0,06 ng/g pour le fluopicolide. L'HATZ, non retrouvée en surface est néanmoins retrouvée dans l'horizon 15-30 cm mais à une concentration très faible de 0,07 ng/g.

Au niveau de la parcelle la plus ancienne (P73), 6 molécules récemment épandues sont retrouvées en surface, toutes à des concentrations inférieures à 1 ng/g (bénomyl, diméthomorphe, pyriméthanil, tébuconazole) sauf le chlorantraniliprole à 2,5 ng/g et le fluopicolide à 8,9 ng/g. 4 autres molécules sont également retrouvées en surface mais celles-ci ne sont pas référencées comme étant épandues depuis au moins 2011 et dont 3 sont des molécules ou métabolites de molécules interdites depuis plus de 10 ans. Il s'agit du diuron, interdite en 2003, de l'HSMZ, métabolite de la simazine interdite en 2003, de l'HTBA, métabolite de la terbuthylazine interdite en 2004 et de l'isoxaben. Toutes sont retrouvées à des concentrations inférieures (diuron et HSMZ) ou de l'ordre du nanogramme par gramme (HTBA et isoxaben). Comme pour les autres parcelles, certaines sont retrouvées en profondeur comme c'est le cas du chlorantraniliprole, du diméthomorphe, du fluopicolide, de l'HSMZ, de l'HTBA et de l'isoxaben. Le diméthomorphe est ainsi retrouvé jusqu'à 30 cm de profondeur passant de 0,9 ng/g en surface à 0,3 ng/g à 30 cm. Le chlorantraniliprole, l'HSMZ, l'HTBA et l'isoxaben sont quant à eux retrouvés jusqu'à 45 cm de profondeur. Pour le chlorantraniliprole et l'isoxaben, les concentrations diminuent progressivement avec la profondeur passant ainsi de 2,5 à 0,2 ng/g pour le chlorantraniliprole et de 1 à 0,02 ng/g pour l'isoxaben. En revanche, pour l'HSMZ et l'HTBA, les concentrations maximales sont retrouvées dans l'horizon 15-30 cm passant respectivement de 0,1 ng/g et 1 ng/g en surface à 0,6 ng/g et 3,4 ng/g dans l'horizon 15-30 cm puis diminuant à 0,1 ng/g et 0,5 ng/g dans l'horizon 30-45 cm. Le fluopicolide est retrouvé plus profondément jusqu'à l'horizon 45-60 cm avec des concentrations supérieures à 1 ng/g dans les deux horizons de surface (8,9 ng/g dans l'horizon 0-15 cm et 1,3 ng/g dans l'horizon 15-30 cm). L'horizon 30-45 cm ne comporte pas de résidus mais il est retrouvé 0,04 ng/g dans l'horizon 45-60 cm.

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Tableau 16. Résultats quantitatifs du dosage des pesticides dans les profils de la chronoséquence

Profondeur	HATZ (ng/g)	bénalaxyl (ng/g)	boscalid (ng/g)	chlorantraniliprole (ng/g)	diméthomorphe (ng/g)	diuron (ng/g)	DMST (ng/g)	fenbuconazole (ng/g)	fenhexamid (ng/g)	fluopicolide (ng/g)	HSMZ (ng/g)	HTBA (ng/g)	isoxaben (ng/g)	napropamide (ng/g)	proquinazide (ng/g)	pyriméthamil (ng/g)	tébuconazole (ng/g)
F1 - Forêt non perturbée																	
0-15	1,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,95	<LD	0,55	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD
15-30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
F2 - Forêt labourée																	
0-15	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	0,26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4 - Podzol en vigne depuis 4 ans																	
0-15	0,04	0,02	<LD	1,69	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	4,35	<LD	<LD	1,89	5,41	<LD	<LD	<LD
15-30	0,07	<LD	<LD	1,04	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Profondeur	HATZ (ng/g)	bénalaxyl (ng/g)	boscalid (ng/g)	chlorantraniliprole (ng/g)	diméthomorphe (ng/g)	diuron (ng/g)	DMST (ng/g)	fenbuconazole (ng/g)	fenhexamid (ng/g)	fluopicolide (ng/g)	HSMZ (ng/g)	HTBA (ng/g)	isoxaben (ng/g)	napropamide (ng/g)	proquinazide (ng/g)	pyriméthanol (ng/g)	tébuconazole (ng/g)
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P16 - Podzol en vigne depuis 16 ans																	
0-15	<LD	0,05	1,19	2,83	0,37	<LD	<LD	0,10	1,02	18,50	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	0,07	<LD	<LD	0,83	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	0,26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,80	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P73 - Podzol en vigne depuis 7 ans																	
0-15	<LD	0,02	<LD	2,54	0,94	0,11	<LD	<LD	<LD	8,86	0,09	1,03	1,06	<LD	<LD	0,17	0,92
15-30	<LD	<LD	<LD	2,42	0,33	<LD	<LD	<LD	<LD	1,27	0,55	3,41	0,66	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	0,51	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LQ (ng/g)	0,10	0,03	1,48	0,04	0,31	0,15	0,04	0,28	0,46	0,05	0,18	1,36	0,01	0,02	0,01	0,05	0,84
LD (ng/g)	0,03	0,009	0,49	0,01	0,10	0,05	0,01	0,09	0,15	0,02	0,06	0,45	0,003	0,01	0,003	0,017	0,28

2. Discussion

a. Rétention en surface uniquement

Une molécule n'est retrouvée qu'en surface pour toutes les parcelles peu importe leur âge viticole. C'est le bénomyl. Tandis que d'autres sont retrouvées ponctuellement en surface (Figure 40): diuron, tébuconazole et pyriméthanol pour la parcelle la plus ancienne, boscalid, fenbuconazole et fenhexamide pour la parcelle de 16 ans et napropamide pour la parcelle de 4 ans.

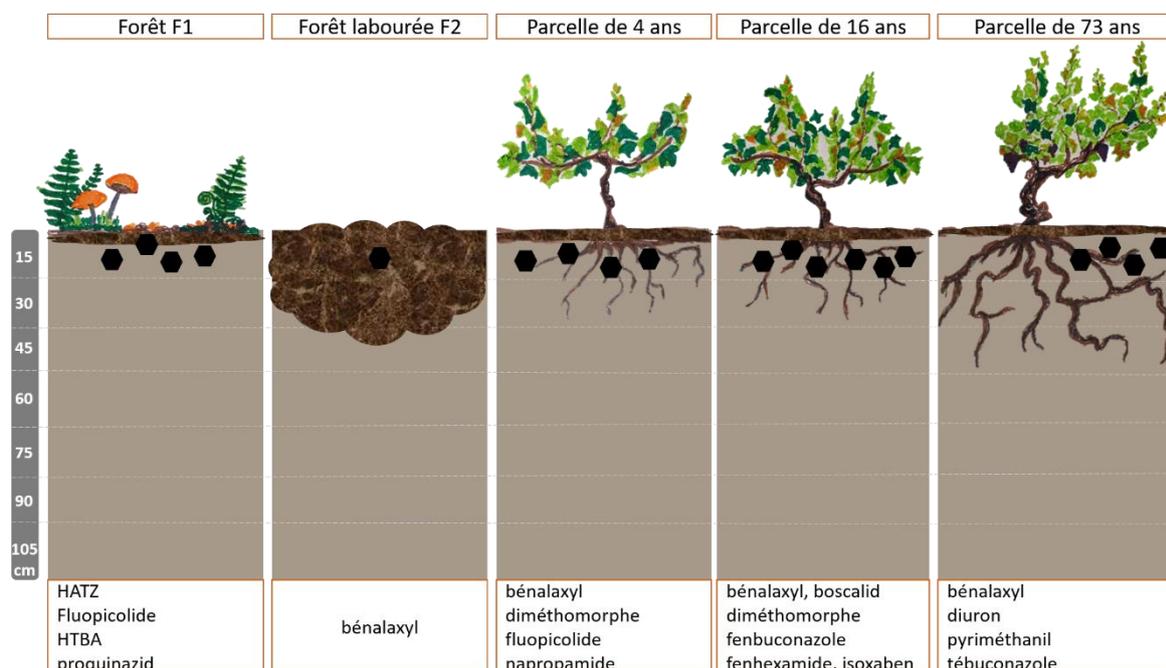


Figure 40. Scénario 1 : Aucune incorporation en profondeur - contamination de surface

b. Incorporation progressive et décroissante avec le temps

D'autres molécules, plus actuelles sont également retrouvées jusqu'à 45 cm. C'est le cas de l'isoxaben, du chlorantraniliprole et du fluopicolide. Le diméthomorphe est quant à lui retrouvé jusqu'à 30 cm de profondeur au niveau de la plus vieille parcelle (P73) tandis qu'il n'est retrouvé qu'en surface pour les parcelles les plus jeunes. Cette rétention principalement en surface du diméthomorphe caractérise le site d'étude et permet d'émettre l'hypothèse d'un faible transfert en profondeur de cette molécule. Même si cette étude ne s'intéresse pas directement au transfert vers les eaux souterraines, l'étude de l'incorporation en profondeur des pesticides permet malgré tout de mettre en avant la probabilité, plus ou moins importante selon les molécules, de contamination pouvant atteindre les eaux de nappes souterraines. Dans le cas du diméthomorphe pour lequel la probabilité d'incorporation en profondeur est démontrée lors de cette étude, il est possible de mettre nos résultats en parallèle de ceux d'une étude américaine montrant que moins de 8% des eaux souterraines contenaient du diméthomorphe aux Etats Unis (Reilly et al., 2012). Néanmoins ce phénomène peut ne pas être le cas sur tous les sites puisque des concentrations supérieures à 0,1 µg/L ont été retrouvées dans des eaux souterraines

chinoises (Kong et al., 2016). Dans le cas du chlorantraniliprole, la molécule est également retrouvée jusqu'à 45 cm de profondeur dans la parcelle de 16 ans et jusqu'à 30 cm de profondeur dans la parcelle de 4 ans. Le diméthomorphe et le chlorantraniliprole montrent une augmentation progressive au cours du temps de la concentration en surface, mais également une incorporation progressive en profondeur avec le temps.

Le fluopicolide a également été retrouvé jusqu'à 105 cm de profondeur dans la parcelle de 15ans tandis qu'elle n'a été retrouvée qu'en surface sur la parcelle de 4 ans. En revanche l'isoxaben n'a été retrouvé qu'en surface pour la parcelle de 16 ans et jusqu'à 30 cm pour la parcelle de 4 ans (Figure 41).

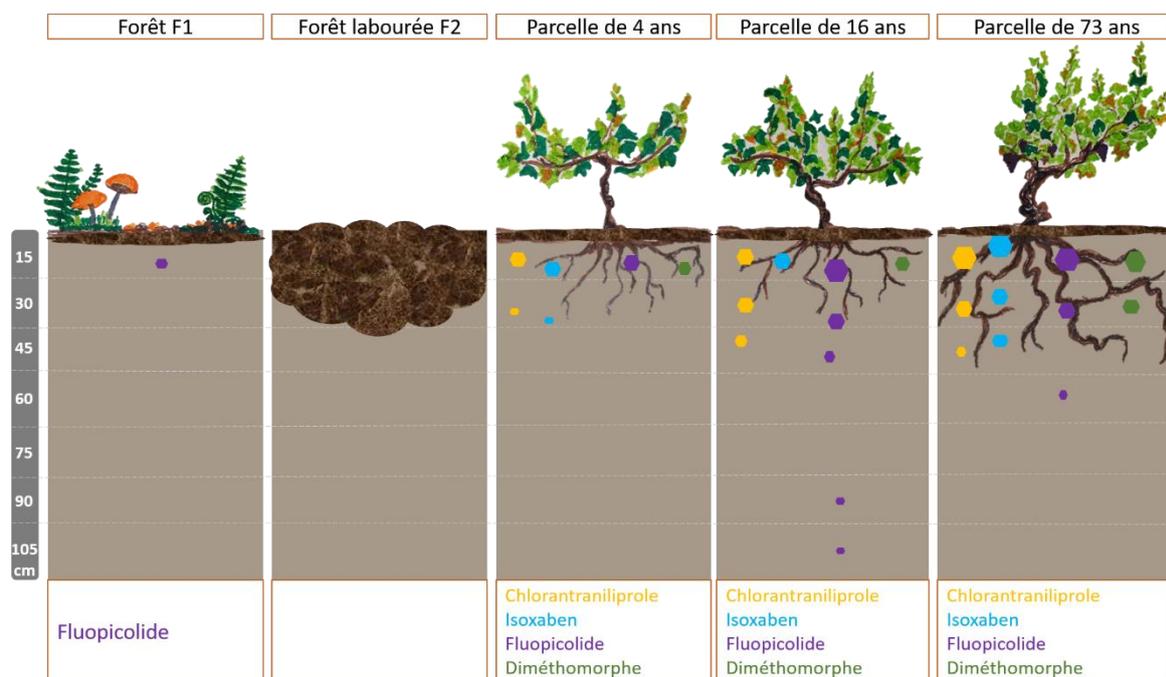


Figure 41. Scénario 2 : Incorporation progressive en profondeur avec le temps

c. Impact du labour sur la distribution verticale

La première observation possible est, comme pour le cas du cuivre, un effet du labour sur l'enfouissement des pesticides en profondeur (Figure 42). Cet effet a été constaté pour la forêt labourée avec un enfouissement de métabolites de molécules historiques, l'HATZ et l'HTBA uniquement présents dans l'horizon 30-45 cm. Ceci a également été observé avec le labour profond de 45 cm remontant à 30 ans lors de la replantation de la parcelle la plus âgée d'au moins 73 ans. Cet effet n'est pas visible sur la totalité des molécules puisqu'il est fortement dépendant de l'ancienneté d'usage des molécules. Ainsi, l'effet labour, correspondant à l'inversion des horizons de surface avec ceux plus profond, n'est visible que pour les métabolites de la terbuthylazine (l'HTBA) et de la simazine (l'HSMZ). Cet effet labour se traduit par une augmentation de la concentration de ces deux métabolites dans l'horizon 15-30 cm par comparaison à l'horizon 0-15cm. La persistance de ces deux métabolites avait déjà été démontrée lors du screening de surface. Néanmoins, cette étude permet de mettre en évidence l'importance de ne pas sous-estimer les concentrations se trouvant sous les 15 premiers

centimètres du sol et notamment dans le cas de molécules historiques telles que les triazines. De plus, cette persistance est probablement accrue par le fait que dépendamment de la profondeur, la DT50 et le Kd d'une molécule peuvent varier en conditions *in-situ* selon le type de sol (Flores et al., 2009; Rodríguez Cruz et al., 2008) et sont souvent plus importants avec la profondeur comme c'est le cas de la bentazone avec une DT50 passant de 56 jours dans l'horizon 0-10 cm à 520 jours dans l'horizon 70-80 cm (Rodríguez Cruz et al., 2008). Un enfouissement des pesticides dans des zones plus profondes dû au labour pourrait donc accroître la persistance de ces molécules dans les sols par une plus forte adsorption dans le sol mais également en raison d'une biodégradation par les microorganismes du sol moindre par rapport à la surface (Alletto et al., 2013; Dechesne et al., 2014; Rodríguez Cruz et al., 2008). La dégradation chimique peut également être moins importante dans une couche où les températures et le rayonnement lumineux sont moins propices à la dégradation. Le labour est également connu pour réduire les phénomènes de ruissellement des pesticides en surface du sol (Elias et al., 2018; Louchart et al., 2004), et de ce fait peut favoriser leur transfert en profondeur dans les sols par rapport à un sol non labouré (Alletto et al., 2012).

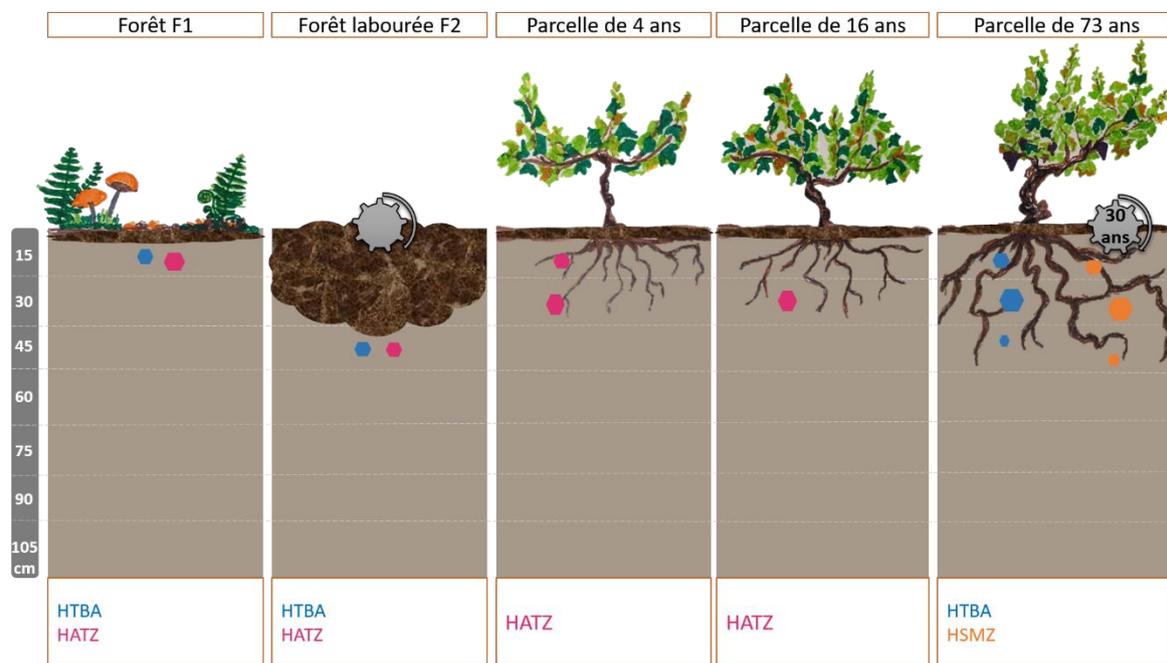


Figure 42. Scénario 3 : Incorporation en profondeur liée au labour

Concernant les forêts, tout comme les autres parcelles labourées, le bénomyl a été détecté mais non quantifié en surface de la forêt labourée. Tandis que la forêt non labourée présentait à sa surface de l'HATZ, de l'HTBA, du proquinazide et du fluopicolide. Deux hypothèses peuvent être émises à partir de cette observation : (1) le labour pourrait entraîner une dégradation rapide de certaines molécules; (2) tout comme pour le cuivre, le labour de la forêt pourrait entraîner une perte de certains pesticides présents en surface probablement via des phénomènes de lessivage. En revanche, pour les molécules les plus rémanentes comme l'HTBA, le labour semble favoriser la persistance en profondeur.

d. Lien entre dégradation des molécules et adaptation des communautés microbiennes

L'HATZ n'est détectée que dans les sols les plus jeunes alors qu'elle est un métabolite de molécule historique interdite depuis plus de 10 ans. Elle est également quantifiée dans les sols forestiers à des concentrations 4 à 25 fois supérieures aux concentrations retrouvées dans les sols viticoles (Figure 43). Le fait que ce métabolite soit retrouvé de façon beaucoup plus importante quantitativement dans les forêts que dans les parcelles viticoles et ne soit pas retrouvé dans la plus ancienne parcelle laisse penser à une meilleure dégradation de la molécule dans les parcelles soumises à des apports répétés de produits phytosanitaires. Il s'agirait alors d'une adaptation des communautés microbiennes avec le temps : plus elles sont exposées à la molécule et plus leur capacité à la dégrader s'amplifie. Une étude a déjà montré une différence de dégradation de l'atrazine et de ces métabolites dans des sols contenant des communautés microbiennes non adaptées. Ainsi selon Krutz et al. (2010), les DT50 de l'atrazine et de ces métabolites sont fortement augmentés dans des sols où les communautés microbiennes ne sont pas adaptées génétiquement. Dans cet article, un autre facteur joue également sur le taux de dégradation de l'atrazine, il s'agit du pH. En effet, un pH acide peut avoir un effet néfaste sur le développement des microorganismes et ainsi ralentir la dégradation des composés. Il est possible que ce soit aussi le cas dans la présente étude puisque les sols des forêts sont des sols à pH acide.

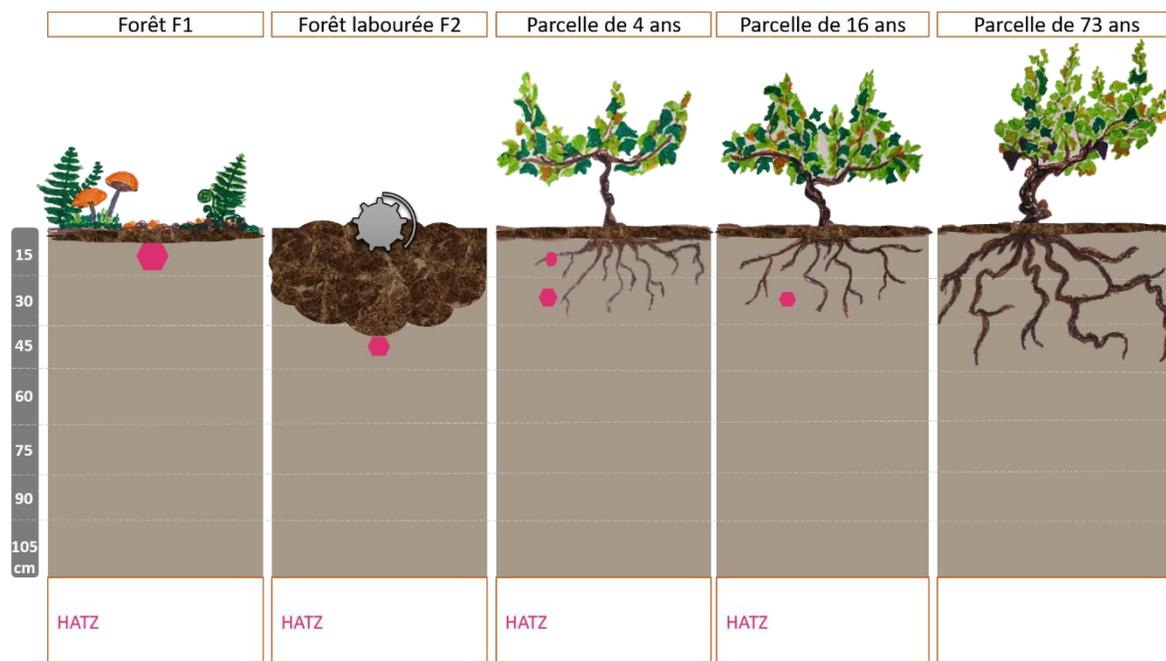


Figure 43. Scénario 4 : Effet adaptation sur la contamination de surface

3. Conclusion

Lors de la préparation des sols forestiers pour les transformer en parcelles viticoles, le viticulteur laboure et chaule le sol à l'aide de carbonates de calcium. Ce procédé permet de remonter le pH du sol afin d'aider l'implantation d'une nouvelle plantation. Les podzosols sont

des sols naturellement très acides et le fait de chauler augmente considérablement leur pH. Hors le fonctionnement classique d'un podzosol à lieu à pH acide. Notre hypothèse de base était que la migration naturelle de matières organiques solubles dans les podzosols pouvait être responsable de l'incorporation de contaminants organiques dans les horizons d'accumulation. Les résultats obtenus ne montrent pas d'accumulation particulière de composés dans ces horizons, tout comme l'a démontré la 1^{ère} partie de ce chapitre se focalisant sur le cuivre. Une potentielle explication serait que le chaulage d'un sol naturellement très acide pourrait stopper le fonctionnement classique de ces sols et ainsi empêcher les migrations de matières organiques dans des horizons d'accumulation.

En revanche, 4 scénarios ont pu ressortir des résultats obtenus. Le premier correspond à la rétention en surface uniquement d'un grand nombre de molécules sans trace d'une potentielle incorporation en profondeur. C'est notamment le cas d'un certain nombre de molécules épandues récemment et toujours autorisées à l'usage actuellement comme le béalaxyl, le boscalid, le fenbuconazole, le fenhexamid, le pyriméthanil et le tébuconazole. C'est aussi le cas du diuron, interdit depuis 2003, retrouvé uniquement sur la plus vieille parcelle et de 3 molécules ou métabolites de molécules non référencées comme épandues depuis 2011 : le DMST, métabolite du dichlofuanide, le napropamide et le proquinazide. En revanche, d'autres molécules épandues récemment et toujours autorisées à l'utilisation présentent une incorporation progressive qui toute fois reste décroissante avec la profondeur. Il s'agit du scénario 2. C'est notamment le cas du chlorantraniliprole, du diméthomorphe qui s'incorporent en dessous de l'horizon de surface uniquement sur la plus vieille parcelle et du fluopicolide qui s'incorpore lui beaucoup plus profondément que les autres molécules actuelles et ce dès 16 ans d'usage viticole. L'isoxaben s'incorpore également dans les profils mais il n'a pas été référencé comme épandu depuis 7 ans. Pour cette dernière molécule, deux questions se posent : (1) les résidus retrouvés proviennent-ils d'un épandage ancien et dans ce cas, ne serait-il pas nécessaire d'être vigilant sur son utilisation car elle semble présenter une persistance dans le profil non négligeable ; (2) les résidus retrouvés proviennent-ils d'un épandage voisin, auquel cas il serait nécessaire d'étudier particulièrement le devenir de cette molécule dans l'environnement lors d'une utilisation car il se pourrait qu'elle soit à la fois volatile mais également susceptible d'être incorporée par la suite profondément dans le profil de sol par lessivage ou lixiviation.

Un autre scénario, plus inquiétant montre la rémanence de métabolites de molécules historiques de la famille des triazines interdites à l'utilisation depuis au moins 2004. Ainsi, dans la parcelle la plus ancienne, l'hydroxysimazine (HSMZ) et l'hydroxyterbuthylazine (HTBA) sont retrouvées jusqu'à 45 cm de profondeur. La différence avec les autres molécules est que ces molécules sont retrouvées à des concentrations supérieures dans l'horizon 15-30 cm par rapport à l'horizon de surface. Ce phénomène s'explique par le fait que cette parcelle datant d'au moins 73 ans, a été arrachée et replantée il y a 30 ans. Et comme pour toute préparation de sol viticole, il s'est alors produit un labour du sol, mélangeant ainsi les horizons de sub-surface et incorporant alors les résidus présents en surface vers des horizons plus profonds. De plus, une fois dans ces horizons plus profonds, la dégradation biologique et chimique est moins active et les résidus sont alors plus persistants. Ce phénomène est également visible pour l'hydroxyatrazine (HATZ) mais de façon moins importante puisqu'il semble y avoir une

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

adaptation des communautés microbiennes sur les sols ayant eu davantage de traitements au fil des ans. C'est le scénario 4. La molécule présente à des concentrations de l'ordre du nanogramme par gramme dans la forêt non perturbée, est ensuite retrouvée dans l'horizon 30-45 cm suite au labour de la forêt labourée de l'ordre de 0,3 ng/g puis décroît progressivement avec les années d'usages viticoles jusqu'à atteindre 0,07 ng/g dans la parcelle de 16 ans et finalement n'est plus retrouvée dans la parcelle de 73 ans.

La question ensuite posée était de savoir si ces scénarios étaient aussi retrouvés dans un autre type de sol et pour les mêmes ou d'autres molécules ou si pour des sols non acides, une incorporation en profondeur liée au fonctionnement pédologique des sols était possible.

Partie 2 : Effet du fonctionnement biogéochimique des sols :
luvisols / podzosols

Parallèlement à la chronoséquence, d'autres parcelles ont été échantillonnées afin d'évaluer l'impact de la nature d'un autre type de sol, le luvisol, sur l'incorporation en profondeur des pesticides dans les sols. De la même façon que pour le podzosol, des transferts de colloïdes à travers le sol partent de l'horizon A puis traversent l'horizon E pour former un horizon d'accumulation appelé Bt. A la différence des podzosols, les colloïdes des luvisols sont des argiles pouvant elles aussi avoir de fortes affinités pour certains pesticides organiques. Ainsi 4 profils de luvisols en vigne depuis au moins 73 ans ont été extraits afin de connaître la teneur en pesticides de chaque horizon. Par comparaison avec 2 podzosols d'âge viticole similaire, il a ainsi été possible d'évaluer l'effet de la pédologie sur l'incorporation des pesticides organiques. L'hypothèse, est que les luvisols peuvent aussi favoriser l'incorporation de certaines molécules organiques jusqu'à l'horizon d'accumulation des colloïdes de type argile. Cette hypothèse suppose que les molécules entraînées par les argiles peuvent être différentes de celles potentiellement entraînées par les colloïdes de type oxyde ou par la matière organique des podzosols.

Contrairement à la chronoséquence, les parcelles n'appartenaient pas toutes au même viticulteur, elles n'ont donc pas reçu exactement les mêmes traitements phytosanitaires. Pour le viticulteur A, il a été possible de collecter les données d'épandages sur 7 années consécutives (de 2011 à 2017) tandis que pour le viticulteur B, il n'a été possible de récupérer les données que sur seulement 3 années : 2014, 2016 et 2017 (Tableau 17). Au total sur les 7 années passées, le viticulteur A a épandu 38 molécules différentes à plusieurs reprises par année et pour certaines sur plusieurs années. Le viticulteur B, a lui épandu 34 molécules différentes sur les années collectées. Certaines molécules n'ont été épandues que par l'un des deux viticulteurs. Par exemple, contrairement au viticulteur B, le viticulteur A a épandu entre 2011 et 2017 du chlorantraniliprole, du chlorpyrifos-éthyl, du fenbuconazole, de la lambda-cyhalothrine, du penconazole, du pyriméthanil, du tau-fluvalinate et du thiaméthoxam. A l'inverse, le viticulteur B a épandu entre 2014 et 2017, du chlorpyrifos-méthyl, de la flumioxazine, de l'iprovalicarbe, de la métrafénone et du propyzamide. Chaque viticulteur suit globalement le même plan d'épandage pour toutes les parcelles lui appartenant.

Tableau 17. Itinéraires techniques simplifiés des viticulteurs A et B.

Molécules	Années d'épandage du viticulteur A (P2 - L1 - L2)	Années d'épandage du viticulteur B (P4 - L3 - L4)
alpha-cyperméthrine	2016-2017	2014-2016-2017
amétoctradine	2012-2013-2014-2015	2014-2016
bénalaxyl	2016-2017	2016
boscalid	2011-2012-2013-2014	2014
chlorantraniliprole	2014-2015-2016	-

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Molécules	Années d'épandage du viticulteur A (P2 - L1 - L2)	Années d'épandage du viticulteur B (P4 - L3 - L4)
chlorpyrifos-éthyl	2011-2013-2014	-
chlorpyrifos-méthyl	-	2014
cuiivre (oxyde/hydroxyde/ sulfate/oxychlorure)	2011-2012-2013-2014-2015-2016- 2017	2014-2016-2017
cyazofamide	2015-2016-2017	2017
cyflufénamid	2017	2016
cyprodinil	2011-2014-2016-2017	2014-2016
difénoconazole	2015-2016-2017	2016-2017
diméthomorphe	2014-2015-2016-2017	2016
fenbuconazole	2017	-
fenhexamid	2012-2013	2014-2016
fluazinam	2012-2013-2014	2014
fludioxonil	2011-2014-2016-2017	2016
flumioxazine	-	2014
fluopicolide	2017	-
folpel	2012-2014-2015-2016-2017	2014-2016
glyphosate	2016	2014-2017
indoxacarbe	2011-2012-2013	2014
iprodione	2012-2015	2014
iprovalicarbe	-	2014
krésoxim-méthyle	2011-2012-2013-2014-2015	2014-2016-2017
lambda-cyhalothrine	2011-2012	-
mandipropamide	2012-2014-2015	2016
métalaxyl	2013	2014-2016-2017
métirame	2011-2012-2013-2014-2015-2016- 2017	2014-2016-2017
métrafénone	-	2014
penconazole	2016	-
propyzamide	-	2017
pyriméthanyl	2011	-
quinoxifen	2013-2016	2014-2016-2017
spiroxamine	2014-2016	2014-2016-2017
tau-fluvalinate	2017	-
tébuconazole	2011-2012-2013-2014-2016	2014-2016-2017
thiaméthoxame	2014-2015-2016-2017	-
triadiménol	2011	2014
trifloxystrobine	2015- 2016-2017	2014

1. Résultats

a. Contamination de surface

La première observation est la rétention d'un plus grand nombre de molécules en surface dans les deux podzosols par rapport aux luvisols (Tableau 18). En effet, sur l'horizon 0-15 cm, un total de 10 et 18 résidus ont été détectés sur les 2 podzosols contre 6, 9, 6 et 3 résidus sur les 4 luvisols. Au niveau de la surface du podzosol P2, 6 résidus retrouvés ont été épandus entre 2011 et 2017 (bénalaxyl, chlorantraniliprole, diméthomorphe, fluopicolide, pyriméthanil et tébuconazole) et 4 sont non référencés comme épandus depuis 2011 (isoxaben) dont 3 étant interdits depuis au moins 2004 (diuron, HSMZ et HTBA). Les concentrations sont toutes inférieures ou de l'ordre de 1 nanogramme par gramme sauf pour deux molécules, le fluopicolide épandue en 2017 et retrouvé à 8,9 nanogrammes par gramme et le chlorantraniliprole épandu en 2014, 2015 et 2016 et retrouvé à 2,5 nanogrammes par gramme. Pour le deuxième podzosol (P4), 8 molécules retrouvées ont été épandus en 2014, 2016 et ou 2017 (amétoctradine, boscalid, cyprodinil, diméthomorphe, mandipropamide, métalaxyl, spiroxamine et tébuconazole) et 10 molécules sont non référencées comme épandues pendant ces 3 années (chlorantraniliprole, chlorpyrifos-éthyl, fluopicolide, isoxaben, penconazole et thiaméthoxam) dont 4 interdites depuis au moins 2004 (HATZ, diuron, HSMZ et HTBA). Contrairement au podzosol P2, un plus grand nombre de molécules dépassent les 1 nanogramme par gramme, 6 au total dont seulement 2 répertoriées comme épandues pour les années connues. Il s'agit du boscalid atteignant 22,3 ng/g et du tébuconazole atteignant 2,4 ng/g. Les 4 autres ne sont pas référencées comme épandues néanmoins 3 peuvent l'avoir été dans les 10 dernières années comme c'est le cas du chlorantraniliprole retrouvé à 37,9 ng/g, du chlorpyrifos-éthyl retrouvé à 15,5 ng/g et de l'isoxaben retrouvé à 1,6 ng/g. En effet, le chlorantraniliprole et le chlorpyrifos-éthyl sont des molécules couramment utilisées sur le site du bassin versant par d'autres viticulteurs. En revanche, pour l'HTBA retrouvé à 10,3 ng/g, ce résidu est le métabolite de la terbuthylazine, molécule interdite à l'utilisation de puis 2004.

Concernant le luvisol L1, 3 des 6 molécules retrouvées en surface ont été épandues entre 2011 et 2017 : le diméthomorphe à 0,3 ng/g, le chlorantraniliprole à 7,4 ng/g et le fluopicolide à 7,7 ng/g. Les 3 autres n'ont pas été référencées comme épandues (isoxaben, HTBA, HSMZ) et 2 sont des métabolites de molécules interdites depuis au moins 2004, l'HTBA et l'HSMZ. Seule l'HTBA est retrouvé à une concentration dépassant les 1 ng/g, 2,8 ng/g.

Le luvisol L2 est celui contenant le plus grand nombre de molécules en surface malgré le fait qu'il ait reçu les mêmes traitements que le luvisol L1. Ainsi 9 molécules sont retrouvées à sa surface parmi lesquelles 5 sont référencées comme épandues et 4 ne le sont pas dont 3 molécules ou métabolites de molécules interdites. Les 5 molécules épandues et retrouvées sont le bénalaxyl à 0,02 ng/g, le chlorpyrifos-éthyl à 0,36 ng/g, le diméthomorphe à 0,6 ng/g le chlorantraniliprole à 3,7 ng/g, et le fluopicolide à 12 ng/g. Les 4 autres molécules sont l'HATZ à 0,1 ng/g, l'isoxaben à 1,6 ng/g, l'HSMZ à 1,6 ng/g et l'HTBA à 6,7 ng/g toutes interdites depuis au moins 2004 sauf l'isoxaben. Ainsi, les mêmes molécules non épandues sont

retrouvées dans les luvisols, L1 et L2, témoins d'une contamination historique toujours présente ou dans le cas de l'isoxaben, d'une potentielle contamination extérieure à la culture.

Les deux autres luvisols appartenant au viticulteur B sont moins contaminés en surface. Au niveau du luvisol L3, seulement deux molécules épandues récemment sont retrouvées, le boscalid et le métalaxyl et toutes deux à faible concentration puisque retrouvées respectivement à 0,6 ng/g et 0,04 ng/g. Les 4 autres retrouvées n'ont pas été recensées comme épandues récemment mais parmi elles, 3 ont potentiellement pu l'être précédemment ou peuvent être des résidus d'épandage de parcelles avoisinantes. Il s'agit du chlorantraniliprole à 1,2 ng/g, de l'isoxaben à 0,4 ng/g et du napropamide à 0,13 ng/g. L'HATZ est également retrouvé à 0,7 ng/g. En revanche, il s'agit de la seule parcelle dans laquelle l'HSMZ et l'HTBA ne sont pas retrouvés.

Le luvisol L4 est la parcelle la moins contaminée avec seulement 3 résidus retrouvés en surface mais aucun n'étant référencé comme épandu. Il s'agit de deux métabolites de molécules interdites, l'HSMZ à 0,2 ng/g et l'HTBA à 0,7 ng/g et du chlorantraniliprole à 1,1 ng/g. La seule similitude entre les deux luvisols L3 et L4 du viticulteur B est la présence de chlorantraniliprole à la même concentration (1,1 et 1,2 ng/g).

b. Intégration de la contamination dans le profil de sol

En comparaison des podzosols et des luvisols, un plus grand nombre de résidus sont retrouvés dans les 2 horizons suivants la surface (jusqu'à 45cm) au niveau des podzosols que des luvisols. Cependant, dans 3 luvisols sur 4, on observe une incorporation plus profonde de certains composés que dans les 2 podzosols pouvant atteindre 105 cm dans le cas du fluopicolide (L2) mais également 90 cm dans le cas de l'HATZ (L3) ou encore 75 cm dans le cas de l'HSMZ et de l'HTBA (L1). Dans le cas de deux podzosols, il n'y a pas d'incorporation dépassant les 60 cm de profondeur.

Ainsi au niveau du podzosol P2, le diméthomorphe est retrouvé jusqu'à 30 cm avec une concentration décroissante avec la profondeur passant de 0,9 ng/g en surface à 0,3 ng/g à 30 cm. Le chlorantraniliprole, l'HSMZ, l'HTBA et l'isoxaben sont retrouvés jusqu'à 45 cm de profondeur avec des concentrations décroissantes pour le chlorantraniliprole et l'isoxaben passant respectivement de 2,5 ng/g à 0,2 ng/g et de 1 ng/g à 0,02 ng/g. Comme discuté dans la partie 1, l'HSMZ et l'HTBA sont retrouvés plus concentrés au niveau de l'horizon 15-30 cm en raison du labour lors de la replantation de la vigne sur cette parcelle il y a 30 ans passant ainsi respectivement de 0,1 à 0,6 puis à 0,1 ng/g et de 1 à 3,4 puis à 0,5 ng/g. Le fluopicolide lui est retrouvé jusqu'à l'horizon 45-60 cm mais n'est pas retrouvé dans l'horizon 30-45 cm. On retrouve également une forte décroissance avec la profondeur au niveau des concentrations puisqu'il passe de 8,9 ng/g en surface à 0,04 ng/g entre 45 et 60 cm de profondeur.

Au niveau du deuxième podzol P4, sur les 18 molécules retrouvées en surface, 12 le sont également jusqu'à 30 cm de profondeur parmi lesquelles trois sont retrouvées jusqu'à 60 cm de profondeur et une jusqu'à 75 cm de profondeur. Parmi celles présentes jusqu'à 30 cm de profondeur, on identifie le boscalid, le métalaxyl, la spiroxamine et le tébuconazole qui ont été épandus récemment avec des concentrations décroissantes passant respectivement de 22,3 à 1,8

ng/g, de 0,2 à 0,03 ng/g, de 0,8 à 0,07 ng/g et de 2,4 à 0,6 ng/g. On a également 4 molécules non référencées comme épandues : HATZ, diuron, isoxaben et thiaméthoxam dont 2 interdites depuis 2003 (HATZ et diuron) mais avec des concentrations ne dépassant pas 0,2 ng/g dans l'horizon 15-30 cm. Les trois molécules retrouvées jusqu'à 60 cm de profondeur et celle retrouvée jusqu'à 75 cm de profondeur sont toutes non référencées comme épandues récemment (respectivement chlorantraniliprole, HSMZ, HTBA et chlorpyrifos-éthyl) dont deux qui sont des métabolites de molécules interdites depuis au moins 2004, l'HSMZ et l'HTBA. Pour le chlorantraniliprole, le chlorpyrifos-éthyl et l'HTBA, les concentrations restent importantes, supérieures à 1 ng/g jusqu'à 45 cm de profondeur (respectivement 1,8 ng/g, 6,8 ng/g et 4,5 ng/g) puis sont toutes inférieures à 0,9 ng/g en dessous de cet horizon. Pour l'HSMZ, les concentrations restent du même ordre de grandeur dans les trois premiers horizons (inférieures à 1,1 ng/g) puis décroissent jusqu'à 0,09 ng/g dans l'horizon 45-60 cm.

Même si moins de molécules sont rencontrées après 45 cm de profondeur dans les luvisols, celles qui le sont vont plus profond que dans les podzosols. Au niveau du luvisol L1, seule le chlorantraniliprole épandu récemment est retrouvé jusqu'à 30 cm avec une concentration passant de 7,4 ng/g à 1 ng/g. L'HSMZ et l'HTBA sont retrouvés jusqu'à 75 cm de profondeur avec des concentrations qui diminuent jusqu'à 45 cm de profondeur puis augmentent légèrement dans l'horizon 45-60 cm et diminuent à nouveau dans l'horizon 60-75 cm de profondeur. Ainsi, l'HTBA est présent à des concentrations de l'ordre de 2,5 ng/g en surface et dans l'horizon 45-60 cm et de l'ordre de 1,5 ng/g dans le reste du profil tandis que l'HSMZ reste à des niveaux inférieurs au ng/g sur tout le profil. Un autre métabolite de molécule interdite depuis 2003 est également retrouvé uniquement dans l'horizon 90-105 cm, le déisopropyle-atrazine (DIA) à une concentration non négligeable de l'ordre de 3 ng/g.

Dans le deuxième luvisol du viticulteur A, le L2, plus de molécules sont retrouvées jusqu'à 30 cm par rapport aux autres luvisols. C'est le cas du chlorpyrifos-éthyl et du diméthomorphe épandus récemment mais également de l'HATZ, de l'HSMZ et de l'HTBA, métabolites de molécules interdites depuis au moins 2004. Si les concentrations des 3 premières molécules sont inférieures à 0,6 ng/g dans cet horizon, pour l'HSMZ et l'HTBA, les concentrations rencontrées sont plus élevées, respectivement 1 ng/g et 5 ng/g dans l'horizon 15-30 cm. Plus profondément, on retrouve le chlorantraniliprole épandu récemment et l'isoxaben non épandu depuis au moins 2011 jusqu'à 45 cm de profondeur. Pour ces deux molécules, les concentrations de l'horizon 30-45 cm sont plus importantes que celles de l'horizon 15-30 cm, même si toujours inférieures à celles de surface. Passant ainsi de 3,7 à 0,3 puis 2,3 ng/g pour le chlorantraniliprole et de 1,6 à 0,08 puis 0,16 ng/g pour l'isoxaben. Le fluopicolide quant à lui est la molécule retrouvée la plus profondément puisqu'atteignant l'horizon 90-105 cm. Comme pour le chlorantraniliprole et l'isoxaben, la concentration de l'horizon 30-45 cm est supérieure à celle de l'horizon 15-30 cm puis décroît jusqu'à 75 cm et à nouveau augmente dans l'horizon 75-90 et reste de même ordre dans l'horizon 90-105 cm passant ainsi de 12 ng/g en surface à 1,9 ng/g puis à 3,8 ng/g dans l'horizon 30-45 cm puis passant de 0,3 à 0,2 puis à 0,5 ng/g dans les horizons 75-90 et 90-105 cm.

Concernant les luvisols du viticulteur B, beaucoup moins de molécules sont rencontrées profondément. Dans le luvisol L3, seule le chlorantraniliprole et l'isoxaben sont retrouvés

jusqu'à 45 cm de profondeur avec des concentrations décroissantes avec la profondeur et ne dépassant pas à 0,3 ng/g. En revanche, l'HATZ est présent jusqu'à 90 cm de profondeur. Même si les concentrations sont faibles (inférieures à 0,7 ng/g), il est possible d'observer une diminution progressive jusqu'à l'horizon 45-60 cm de profondeur et une légère ré-augmentation dans les horizons 60-75 cm et 75-90 cm avec des concentrations restant toutefois inférieures à 0,3 ng/g.

Le deuxième luvisol du viticulteur B, le luvisol L4, est le moins contaminé en surface mais également en profondeur puisqu'on ne distingue que deux molécules ayant atteint l'horizon 15-30 cm : le chlorantraniliprole et l'HSMZ avec des concentrations qui restent faibles passant respectivement de 1,1 à 0,4 ng/g et de 0,2 à 0,1 ng/g.

En mettant en parallèle les résultats d'incorporation des types de sol entre eux, il est difficile de mettre en évidence la plus ou moins facilité d'incorporation de certaines molécules selon la nature du sol. Ainsi, pour les molécules atteignant les horizons les plus profonds, il est possible d'observer que le fluopicolide et l'HATZ n'ont incorporé le profil que d'un luvisol parmi les 4 et différents entre les deux molécules et à l'inverse que le chlorantraniliprole et le chlorpyrifos-éthyl avec le podzosol P4, ou bien encore l'HSMZ et l'HTBA sont retrouvés profondément à la fois chez certains podzosols et luvisols.

Tableau 18. Résultats quantitatifs des dosages des pesticides organiques dans les profils de podzols et luvisols anciens (ng/g sol sec)

Profondeur (cm)	amétoctadine (ng/g)	HATZ (ng/g)	bénalaxyl (ng/g)	boscalid (ng/g)	chlorantraniliprole (ng/g)	chlorpyrifos-éthyl (ng/g)	cyprodinil (ng/g)	DIA (ng/g)	diméthomorphe (ng/g)	diuron (ng/g)	fluopicolide (ng/g)	HSMZ (ng/g)	HTBA (ng/g)	isoxaben (ng/g)	mandipropamide (ng/g)	métalaxyl (ng/g)	napropamide (ng/g)	penconazole (ng/g)	pyriméthanol (ng/g)	spiroxamine (ng/g)	tébuconazole (ng/g)	thiaméthoxam (ng/g)
P2 - Podzol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	<LD	<LD	0,02	<LD	2,54	<LD	<LD	<LD	0,94	0,11	8,86	0,09	1,03	1,06	<LD	<LD	<LD	<LD	0,17	<LD	0,92	<LD
15-30	<LD	<LD	<LD	<LD	2,42	<LD	<LD	<LD	0,33	<LD	1,27	0,55	3,41	0,66	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	0,51	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P4 - Podzol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	0,20	0,04	<LD	22,29	37,90	15,47	0,52	<LD	0,13	0,05	0,33	0,85	10,26	1,64	0,10	0,19	<LD	0,64	<LD	0,78	2,40	0,77
15-30	<LD	0,06	<LD	1,79	6,81	21,95	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	1,10	8,81	0,13	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,07	0,57	0,17
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	1,75	6,83	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,66	4,47	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	0,88	0,79	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	0,56	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L1 - Luvisol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	<LD	<LD	<LD	<LD	7,39	<LD	<LD	<LD	0,34	<LD	7,68	0,75	2,81	0,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	<LD	<LD	<LD	<LD	1,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,54	1,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	1,54	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	2,20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,10	1,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Profondeur (cm)	améctradine (ng/g)	HATZ (ng/g)	bénalaxyl (ng/g)	boscalid (ng/g)	chlorantraniliprole (ng/g)	chlorpyrifos-éthyl (ng/g)	cyprodinil (ng/g)	DIA (ng/g)	diméthomorphe (ng/g)	diuron (ng/g)	fluopicolide (ng/g)	HSMZ (ng/g)	HTBA (ng/g)	isoxaben (ng/g)	mandipropamide (ng/g)	métalaxyl (ng/g)	napropamide (ng/g)	penconazole (ng/g)	pyriméthanil (ng/g)	spiroxamine (ng/g)	tébuconazole (ng/g)	thiaméthoxam (ng/g)
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L2 - Luvisol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	<LD	0,13	0,02	<LD	3,73	0,36	<LD	<LD	0,60	<LD	11,96	1,61	6,72	1,59	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	<LD	0,05	<LD	<LD	0,28	0,56	<LD	<LD	0,14	<LD	1,90	0,97	4,95	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	2,26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,77	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,47	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L3 - Luvisol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	<LD	0,74	<LD	0,59	1,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,39	<LD	0,04	0,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	<LD	0,39	<LD	<LD	0,33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	0,21	<LD	<LD	0,23	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	0,31	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
75-90	<LD	0,29	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L4 - Luvisol en vigne depuis au moins 73 ans																						
0-15	<LD	<LD	<LD	<LD	1,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16	0,68	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15-30	<LD	<LD	<LD	<LD	0,39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
45-60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
60-75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

Profondeur (cm)	améctradine (ng/g)	HATZ (ng/g)	bénalaxy (ng/g)	boscalid (ng/g)	chlorantraniliprol e (ng/g)	chlorpyrifos-éthyl (ng/g)	cyprodinil (ng/g)	DIA (ng/g)	diméthomorphe (ng/g)	diuron (ng/g)	fluopicolide (ng/g)	HSMZ (ng/g)	HTBA (ng/g)	isoxaben (ng/g)	mandipropamide (ng/g)	métalaxy (ng/g)	napropamide (ng/g)	penconazole (ng/g)	pyriméthanil (ng/g)	spiroxamine (ng/g)	tébuconazole (ng/g)	thiaméthoxam (ng/g)
75-90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
90-105	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LQ (ng/g)	0,31	0,10	0,03	1,48	0,04	0,12	1,07	0,74	0,31	0,15	0,05	0,18	1,36	0,01	0,17	0,09	0,02	0,52	0,05	0,13	0,84	0,21
LD (ng/g)	0,10	0,03	0,009	0,49	0,01	0,04	0,36	0,25	0,10	0,05	0,02	0,06	0,45	0,003	0,06	0,03	0,007	0,17	0,02	0,04	0,28	0,07

c. Mise en relation de l'incorporation des molécules avec les propriétés physico-chimique des sols et des molécules entre elles

Afin de comprendre les paramètres pouvant entraîner le transfert des pesticides dans les horizons profonds, une matrice de corrélation (Figure 44) entre les quantités de molécules retrouvées selon les horizons et les caractéristiques physico-chimiques de ces horizons a été réalisée. En parallèle, les quantités de molécules par horizon ont été corrélées entre elles afin de voir si certaines molécules présentent des comportements de transfert similaires.

Les données issues de cette matrice de corrélation montrent une corrélation entre le taux carbone des sols et les concentrations de certaines molécules. Ainsi, selon les molécules, le coefficient de corrélation (Annexe 17 et Annexe 18) est plus ou moins important : entre 0,55 et 0,7 pour le chlorantraniliprole, le métalaxyl, l'HSMZ, l'HTBA, le tébuconazole et le thiaméthoxam et entre 0,47 et 0,55 pour l'amétoctradine, le boscalid, le cyprodinil, le mandipropamide, le penconazole et la spiroxamine. On a donc une rétention accrue de ces molécules lorsque le taux de matière organique est important. Au regard des données de carbone des profils, la majorité du carbone dans les sols se trouve dans les 3 premiers horizons. Passé les 45 premiers centimètres, le taux de carbone est considérablement réduit. On peut donc penser qu'une grande partie des pesticides sera retenue en surface. Hors, plusieurs publications mettent en évidence la présence de molécules dans les eaux de nappes phréatiques remettant alors en question le faible potentiel de transfert en profondeur de certaines molécules (Affum et al., 2018; Kong et al., 2016; Novak et al., 1998; Reilly et al., 2012; Salazar-Ledesma et al., 2018). Une des hypothèses avancées est de supposer un potentiel impact du fonctionnement pédogéochimique de certains sols tels que les luvisols dont la particularité est un lessivage des argiles de surface vers la profondeur formant ainsi un horizon d'accumulation d'argile appelé horizon textural ou Bt. Cette hypothèse est valide pour certaines molécules telles que le fluopicolide, l'HSMZ, l'HATZ et l'HTBA. La question est donc de savoir s'il existe une corrélation entre le taux d'argile et la concentration en pesticide retrouvé pour chaque horizon. Dans un premier temps, la matrice de corrélation ne démontre aucune corrélation entre les concentrations en pesticides retrouvés le long des profils et les teneurs en argile. Néanmoins, des corrélations avec le carbone organique ont été mise en évidence pour l'amétoctradine, le boscalid, le chlorantraniliprole, le cyprodinil, le diuron, l'isoxaben, l'HSMZ, l'HTBA, le mandipropamide, le métalaxyl, le penconazole, la spiroxamine, le tébuconazole et le thiaméthoxam.

Autrement, il est possible d'observer de fortes corrélations ($>0,7$) entre molécules. Ainsi on peut distinguer 3 groupes principaux regroupant les molécules entre elles. Le premier groupe rassemble des molécules récentes telles que l'amétoctradine, le boscalid, le chlorantraniliprole, le cyprodinil, le mandipropamide, le métalaxyl, le penconazole, la spiroxamine, le tébuconazole et le thiaméthoxam. Le deuxième groupe rassemble à la fois des molécules plus historiques et des molécules actuelles comme l'hydroxy-simazine, l'hydroxy-terbuthylazine, le chlorantraniliprole et l'isoxaben. Le dernier groupe rassemble le béalaxyl, le diméthomorphe et le fluopicolide.

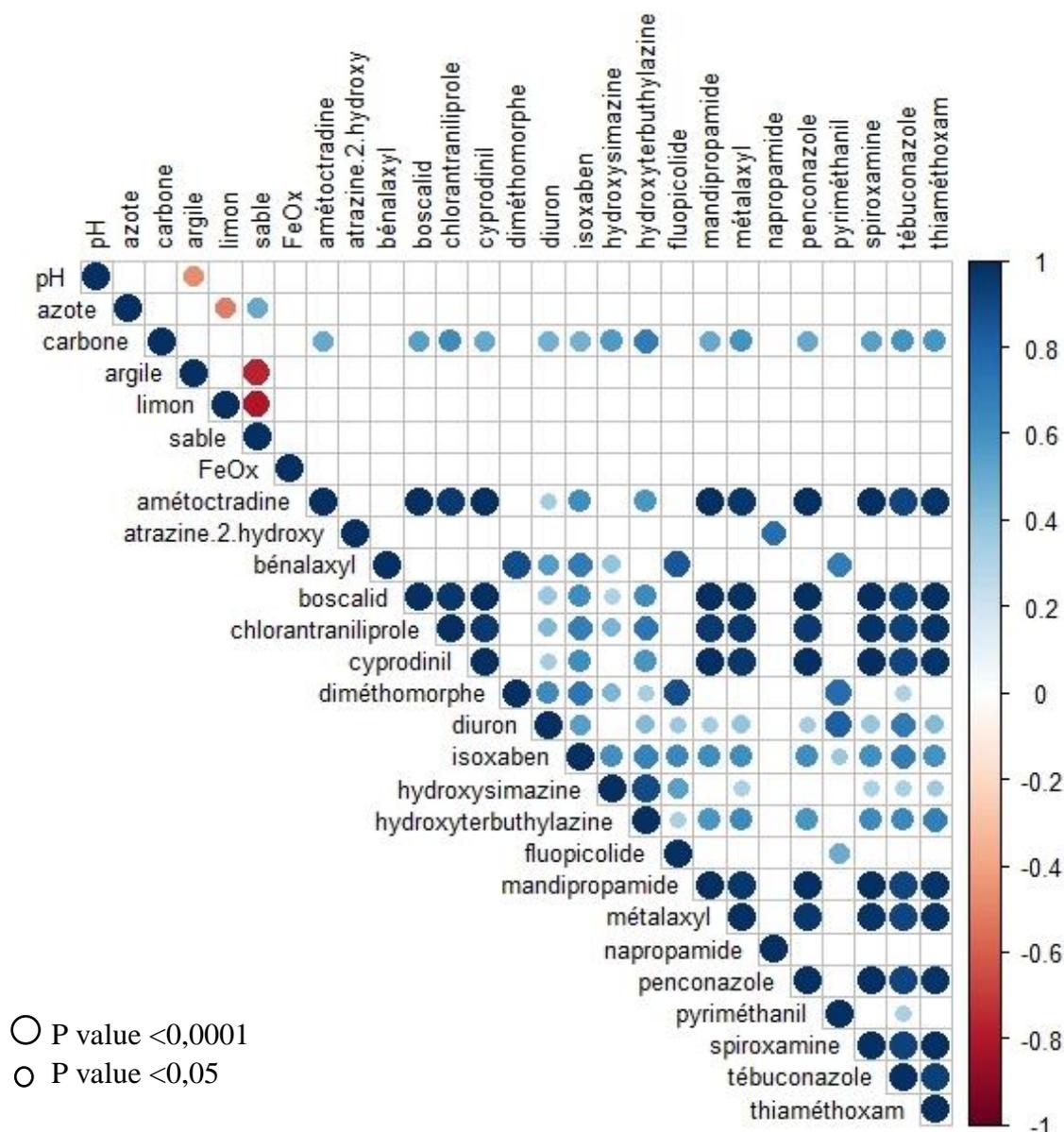


Figure 44. Matrice de corrélation entre l'incorporation des pesticides et les propriétés physico-chimiques et entre l'incorporation des molécules entre elles

2. Discussion

a. Rétention en surface uniquement

Sur l'intégralité des sols échantillonnés, aucune molécule commune à toutes les parcelles n'a été quantifiée. Ceci peut se justifier par le fait que les parcelles choisies ne reçoivent pas les mêmes traitements. De plus, même si elles se situaient toutes dans un périmètre de 3,5 km, elles étaient, suffisamment espacées (entre 200 m et 800 m à vol d'oiseau) pour limiter la dérive lors de l'épandage et donc une homogénéisation des molécules au niveau de l'ensemble des parcelles. De plus, certaines n'ont été retrouvées qu'en surface et jamais dans les horizons plus profonds des sols échantillonnés (bénalaxyl, pyriméthanil, amétoctradine, cyprodinil, mandipropamide, penconazole et napropamide) (

Figure 45). D'autres n'ont été retrouvées qu'en surface de certains sols mais retrouvées plus en profondeur dans d'autres sols (boscalid, diuron, tébuconazole, diméthomorphe, fluopicolide, isoxaben, métalaxyl et hydroxy-terbuthylazine).

Les 2 podzosols plus riches en matière organique en surface sont aussi ceux comportant le plus grand nombre de molécules en surface.

Concernant les 3 parcelles du viticulteur A (P2, L1 et L2), il a été possible de reconstituer leur historique grâce aux itinéraires techniques. Ainsi, le béalaxyl, le diméthomorphe, le tébuconazole, et le fluopicolide ont été épandus en 2017, le chlorantraniliprole en 2016 et le pyriméthanil en 2011. En revanche, l'isoxaben présent dans tous les 3 sols (en surface pour L1 et plus profond pour P2 et L2) n'a pas été épandu entre 2011 et 2017. Il semble donc que cette molécule soit rémanente. Tout comme le sont le diuron, l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA dans ces mêmes parcelles.

Concernant le viticulteur B (P4, L3, L4), les résidus retrouvés ont pour la plupart été épandus entre 2014 et 2017 (métalaxyl, spiroxamine, tébuconazole, amétoctradine, cyprodinil, boscalid, mandipropamide, diméthomorphe). Il est également possible de retrouver certaines molécules historiques rémanentes comme le diuron, l'HTBA, l'HATZ et l'HSMZ. En revanche, certaines molécules comme le chlorantraniliprole, l'isoxaben, le fluopicolide, le thiaméthoxam et le penconazole n'ont pas été épandus entre 2014 et 2017 mais sont retrouvées. Au regard des concentrations retrouvées pour ces dernières, dans la majorité des cas, les niveaux sont faibles (< 1.6 ng/g). En revanche, le chlorantraniliprole au niveau de la parcelle P4 est retrouvé à la plus forte concentration (38 ng/g) même par comparaison avec les concentrations retrouvées pour les parcelles du viticulteur A qui pourtant avait réalisé un épandage de la substance en 2016. C'est aussi dans la parcelle P4 que l'on retrouve les plus grandes concentrations par rapport aux autres parcelles dans la majorité des cas (boscalid, chlorantraniliprole, chlorpyrifos-éthyl, HTBA, isoxaben et tébuconazole).

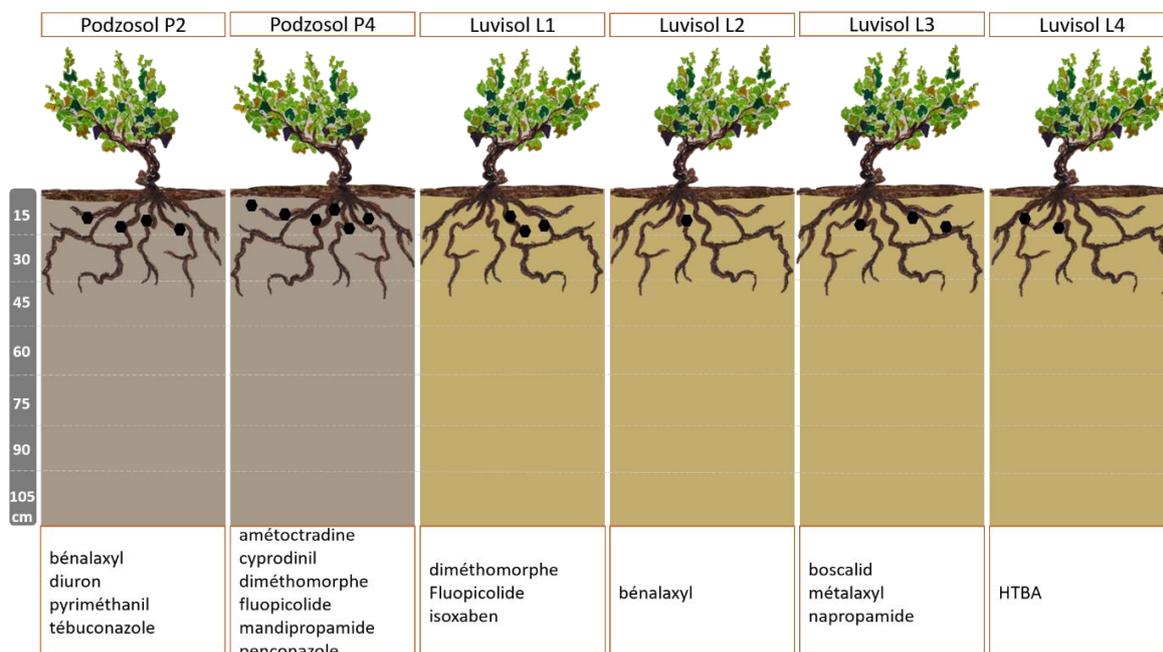


Figure 45. Scénario 1 : Rétention en surface uniquement

b. Incorporation progressive en profondeur avec le temps sans lien avec la pédologie

Le chlorantraniliprole a été incorporé dans les profils de toutes les parcelles échantillonnées (Figure 46). C'est aussi une des molécules retrouvées aux plus fortes concentrations. Vela et al. (2017) ont déjà montré la présence de cette molécule dans de nombreux lixiviats et en profondeur pour 22% des sols échantillonnés lors de leur étude. De plus, il a été montré que sa dispersion augmente dans les sols sablo-limoneux (Spomer et al., 2011). L'isoxaben a également été incorporé dans 4 profils et est présent uniquement en surface sur une cinquième parcelle. Une des pratiques pouvant empêcher cette incorporation en profondeur est l'amendement de matière organique, pratique couramment employé sur le site d'étude. En effet, Fenoll et al. (2014) ont montré une augmentation de la présence de la molécule dans les lixiviats de parcelles non amendées.

Il est possible de distinguer une différence entre les deux viticulteurs. En effet le diméthomorphe, l'isoxaben et le fluopicolide sont visibles dans toutes les parcelles du viticulteur A (P2, L1 et L2). On distingue également une différence entre les 2 podzosols appartenant chacun à un viticulteur différent avec la présence d'un plus grand nombre de molécules dans le P4 (viticulteur B). Une molécule pour laquelle une faible migration était attendue et qui a néanmoins présenté de l'incorporation est le chlorpyrifos-éthyl. Cette dernière n'a été en revanche retrouvée que dans le profil du podzosol P4 et du luvisol L2 avec néanmoins une concentration 50 fois plus élevée dans le P4 que dans le L2. Cela pourrait être lié aux caractéristiques des sols en question : sableux et riches en matière organique. En effet, sa forte adsorption au sol fait que son incorporation en profondeur est le résultat de la migration de matières organiques à travers le sol. Ainsi, Estevez et al. (2016) ont démontré une très forte présence de la molécule (80%) dans les eaux souterraines issues de sols volcaniques très riche en carbone organique. Les usages vont également influencer sur sa présence dans les eaux souterraines. Dans des zones où la molécule est très fortement utilisée, la présence de la molécule dans les eaux souterraines est très fréquente comme par exemple au Ghana où 100% des échantillons d'eaux contenaient la molécule (Affum et al., 2018). Globalement, on observe que l'incorporation et/ou la migration progressive liée au temps de certaines molécules est facilitée dans les sols sableux de par la plus grande rapidité de diffusion des eaux du fait de la porosité de ces sols comme on peut l'observer avec les deux podzosols avec globalement plus de molécules dans les horizons 15-30 cm et 30-45 cm que dans les luvisols. De plus, il est possible d'observer une incorporation plus profonde dans les podzosols puisque certaines molécules atteignent l'horizon 45-60 cm. L'incorporation dans les podzosols semble toutefois s'arrêter au niveau de l'horizon Bs des sols sans pour autant s'y accumuler puisque les concentrations sont progressivement décroissantes tout au long des horizons d'incorporation.

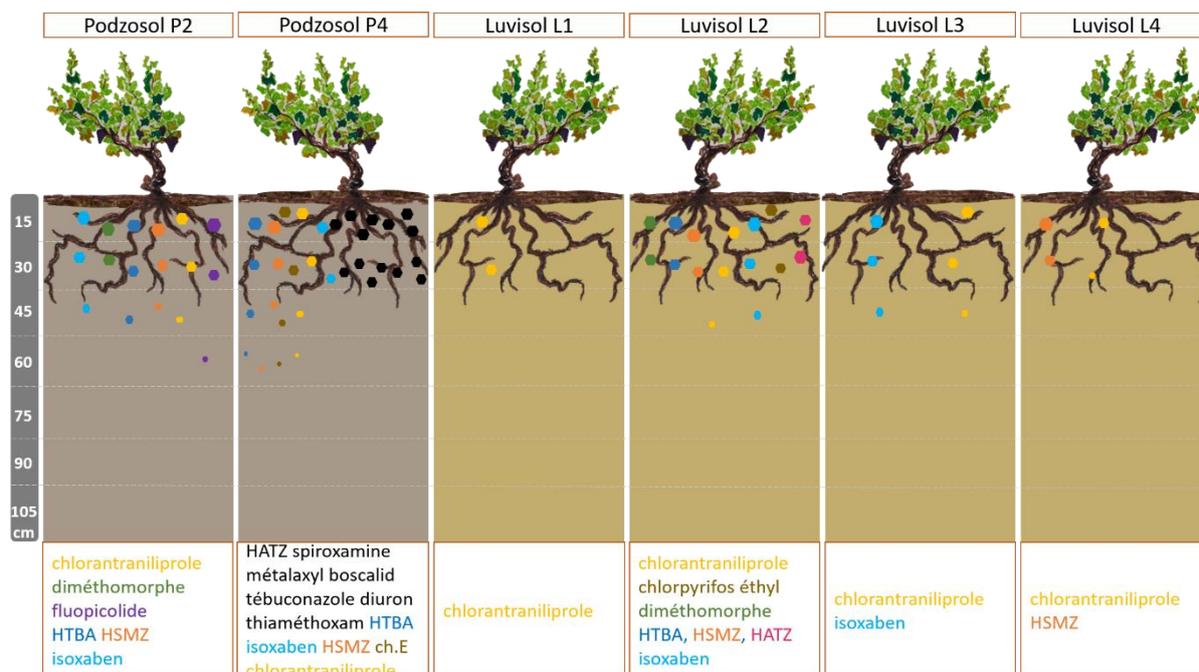


Figure 46. Scénario 2 : Incorporation progressive avec concentrations décroissantes

c. Incorporation en profondeur en lien avec la biogéochimie des luvisols

Sur les 4 luvisols étudiés, 3 montrent un potentiel effet du fonctionnement pédologique des luvisols avec une légère accumulation de certaines molécules en profondeur au niveau de l'horizon argileux Bt des profils (Figure 47). Selon les parcelles considérées, les molécules suivant ce schéma sont différentes. Pour la parcelle L1, deux métabolites de triazines (HTBA et HSMZ) sont incorporés jusqu'à l'horizon 60-75 cm avec des concentrations au niveau de l'horizon 45-60 cm (2,2 ng/g et 0,33 ng/g respectivement) supérieures aux concentrations dans l'horizon 30-45 cm (1,51 ng/g et 0,09 ng/g respectivement). Ces molécules n'ayant pas été appliquées depuis au moins 2004 (année d'interdiction), on est probablement sur une incorporation qui s'est faite sur un temps court il y a plusieurs années mais présentant une très faible dégradation. Ces molécules sont connues pour leur transfert vers les nappes souterraines (Bottoni et al., 2013; Grenni et al., 2009; Jurina et al., 2014; Mouvet et al., 1995; Saez et al., 1996). L'HTBA est même considérée comme plus mobile que sa molécule mère à travers la colonne de sol car hydroxylée et donc plus polaire et hydrophile. Pour la parcelle L2, le fluopicolide est présent sur l'ensemble du profil puisqu'il est possible de retrouver la molécule jusqu'à 105 cm de profondeur. Elle semble également s'accumuler légèrement au niveau de l'horizon Bt avec une concentration de 0,5 ng/g au niveau de l'horizon 75-90 cm supérieure aux concentrations des horizons 45-60 cm et 60-75 cm. Le fluopicolide ayant été autorisé en juin 2010 et n'ayant pas été appliqué par le viticulteur entre 2011 et 2016, seule l'application du 25 mai 2017 semble être responsable de cette intégration. Le prélèvement ayant été réalisé en octobre 2017, on peut donc constater une diffusion rapide de la molécule à travers le profil en seulement 5 mois, plus probablement lié aux intempéries qu'au fonctionnement pédologique. Lefrancq et al. (2017) a démontré un ruissellement de surface important en phase dissoute du fluopicolide pouvant atteindre 142 mg au total dans ces eaux de ruissellement lors d'un

évènement pluvieux intense, entraînant une toxicité importante des espèces aquatiques. Pour la parcelle L3, un autre métabolite de triazine (HATZ) présente une incorporation profonde jusqu'à 90 cm de profondeur avec un horizon d'accumulation au niveau des couches 60-75 cm et 75-90 cm avec une concentration de 0,31 ng/g et 0,29 ng/g respectivement, supérieure aux concentrations des 2 horizons supérieurs (30-45 cm et 45-60 cm). Il s'agit également pour cette molécule, d'une incorporation qui s'est faite dans le passé (interdite en 2004) et qui présente une faible dégradation donc une rémanence importante tout au long du profil. Plusieurs publications ont déjà montré sa présence dans des eaux de nappes souterraines (Mouvet et al., 1995; Saez et al., 1996). La matrice de corrélation ne révélant aucune corrélation de ces molécules avec le taux d'argile du sol., le phénomène pourrait s'expliquer par le fait que la forte concentration de ces molécules en surface, due à l'exposition principale de la surface du sol avec les pesticides, rend difficilement visible statistiquement l'effet de l'augmentation du taux d'argile dans un horizon profond. On se trouve ici dans un état de contamination en surface et en profondeur lié à différents facteurs. Les principales corrélations observables le seront principalement pour les effets pédologiques de surface car c'est là que se focalise les plus grandes concentrations de pesticides, d'où les corrélations pour le carbone observable pour certaines molécules. De plus, les phénomènes de lessivage via les colloïdes d'argile ne semblent pas être les phénomènes responsables du transfert profond. On peut émettre plutôt l'hypothèse d'un plus grand rôle des phénomènes de lixiviation liés à la pluviométrie dans l'entraînement des pesticides en profondeur. Le Bt riche en argile ne serait dans ce cas, qu'une couche plus imperméable retenant donc les composés et les accumulant.

Pour la parcelle L4, il ne semble pas y avoir le même phénomène d'incorporation dans la couche d'accumulation d'argile. Une potentielle explication serait la présence d'un très grand taux de limons dès l'horizon de surface (36%) pour un taux relativement faible d'argile tout au long du profil. Les contaminants restent donc bloqués en surface.

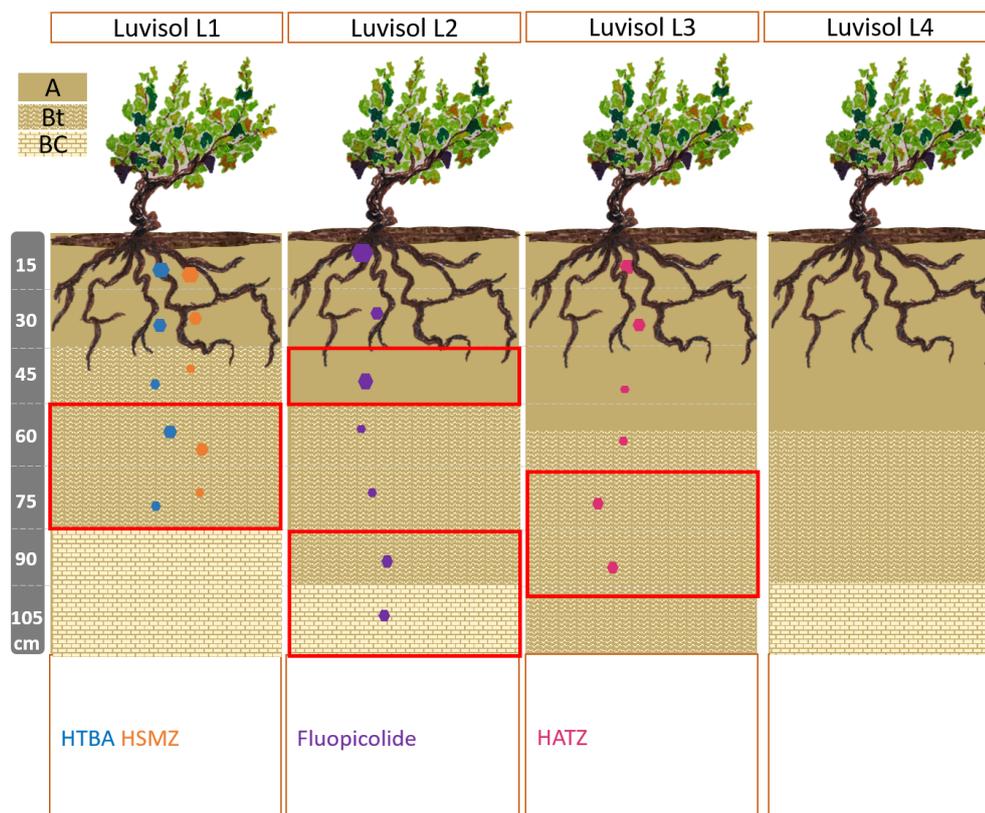


Figure 47. Scénario 3 : Incorporation plus importante en profondeur potentiellement liée au fonctionnement pédologique

3. Conclusion

Les résultats d'incorporation des pesticides dans les luvisols ont à la fois permis de valider l'hypothèse de base supposant une incorporation des pesticides dans un horizon d'accumulation engendré par le fonctionnement pédologique pour certaines molécules mais également de mettre en avant d'autres scénarios (Figure 45 et Figure 46) comme lors de l'étude de la chronoséquence.

Ainsi, le premier scénario est une rétention de surface uniquement pour certaines molécules. Parmi ces molécules, on en distingue un certain nombre épanché récemment et toujours autorisées actuellement et uniquement retrouvées en surface, toutes parcelles confondues. C'est le cas de l'amétoctradine, du bénomyl, du cyprodinil, du mandipropamide, du penconazole et du pyriméthanol, toutes à des concentrations faibles puisque inférieures au nanogramme par gramme. On retrouve aussi certaines molécules, épanchées récemment, uniquement en surface de certains sols mais avec une incorporation dans d'autres sols comme le boscalid, le diméthomorphe, le fluopicolide, le métalaxyl et le tébuconazole. On retrouve aussi certaines molécules, non référencées comme épanchées, en surface de certains sols comme l'isoxaben et le napropamide mais également des produits de transformation de molécules interdites depuis au moins 2004 comme le diuron et l'HTBA.

Malgré la rétention de surface de ces molécules, une incorporation dans les horizons plus profonds est également à noter pour un certain nombre de molécules actuelles comme interdites.

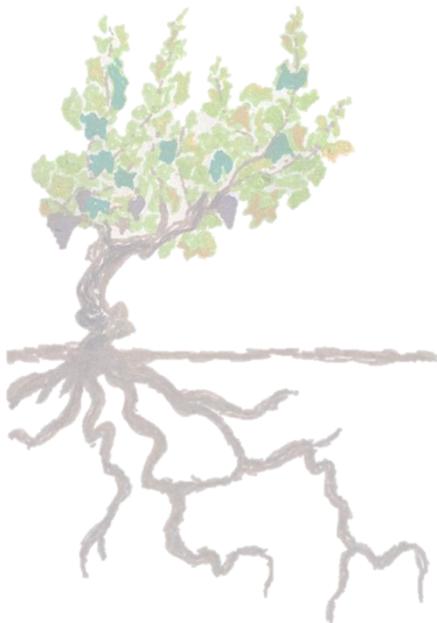
Chapitre IV : Incorporation des pesticides dans les profils de sols viticoles

C'est le scénario 2. Ainsi on distingue l'incorporation faible de certaines molécules épandues récemment comme le boscalid, le diméthomorphe, le métalaxyl, la spiroxamine, le tébuconazole et le thiaméthoxam mais également une incorporation plus importante d'autres telles que le chlorantraniliprole, le chlorpyrifos-éthyl et le fluopicolide. On distingue également l'incorporation en profondeur de molécules et métabolites de molécules interdites comme par exemple l'HATZ, le DIA, le diuron, l'HSMZ et l'HTBA ou non référencées comme épandues comme l'isoxaben.

A la différence des podzosols, il existe vraisemblablement une incorporation faible au niveau des horizons d'accumulation de colloïdes de type argile comme par exemple pour le fluopicolide, l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA. C'est le scénario 3.

Si l'on fait le bilan des pesticides retrouvés en profondeur, on constate que ce sont principalement les mêmes molécules à la fois pour les luvisols et pour les podzosols ; aucune corrélation entre l'incorporation d'une molécule et les propriétés physico-chimiques des sols n'a pu être mise en évidence. En revanche, cette étude a permis de mettre en avant le fort risque de contamination des eaux souterraines lors de leur remontée en hiver pour certaines molécules actuelles comme le chlorantraniliprole, le chlorpyrifos-éthyl surtout au niveau des podzosols ou encore le fluopicolide dans les deux types de sols mais également pour des molécules historiques comme les métabolites des 3 triazines, l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA, et ce pour les deux types de sols.

Chapitre V : Suivi *in situ* du devenir des pesticides dans les sols viticoles



Sommaire

I. Partie 1 : Suivi in-situ de la composition en pesticides organiques de la surface des sols viticoles sur une année de culture : appréhension de la biodégradation	217
1. Introduction.....	217
2. Résultats.....	218
a. Molécules épandues en 2018	218
b. Molécules épandues entre 2011 et 2017	220
Molécules retrouvées fréquemment	220
Molécules retrouvées ponctuellement	221
Molécules non retrouvées	222
c. Molécules non épandues depuis au moins 2011	223
3. Discussion	224
a. Dissipation rapide	224
b. Seuil stable	224
c. Bilan de la persistance des molécules sur 3 années de suivi.....	226
Les molécules dont la persistance calculée diminue avec le temps	226
Les molécules dont la persistance fluctue selon les années	227
Les molécules dont la persistance augmente avec le temps.....	228
4. Conclusion.....	229
II. Partie 2 : Evolution de la composition de la solution de sol au cours d'une saison de culture.....	231
Sous-partie 1: Evolution of soil solution copper composition during one field season of viticulture: comparison of passive DGT sampling and active sampling.....	231
1. Introduction.....	231
2. Materials and methods	232
a. Site and parcels characteristics	232
b. <i>In-situ</i> assessment of soil-solution transfers	233
c. Physico-chemical properties	233
d. DGT extraction and treatment.....	234
3. Results.....	235
a. Evolution of pH and DOC of soil solution and temperature of soil during one year	235
b. Evolution of copper on soil solution during one year	236

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

c. Evolution of DGT copper during one year	236
4. Discussion	237
a. Impact of copper fungicide application	237
b. Early spring contamination peak.....	238
c. Toxicity risks.....	238
5. Conclusion.....	239
Sous-partie 2 : Evolution de la composition de la solution de sol en pesticides organiques au cours d'une année de culture	241
1. Introduction et objectifs	241
2. Résultats	242
a. Molécules épandues l'année de suivi	242
Quantification et fréquence.....	242
Evolution sur l'année	245
b. Molécules non épandues en 2018	247
Molécules non épandues en 2018, retrouvées toute l'année.....	249
Molécules non épandues, retrouvées ponctuellement	250
Evolution sur l'année	251
3. Discussion	253
a. Les molécules épandues, non retrouvées	254
b. Les molécules épandues, retrouvées	254
c. Les molécules non épandues, retrouvées ponctuellement	255
d. Les molécules non épandues, retrouvées fréquemment.....	256
4. Conclusion.....	258
III. Partie 3 : Evolution de la composition des eaux de drains au cours d'une saison de culture	260
1. Introduction et objectifs	260
2. Résultats	261
a. Molécules épandues l'année de suivi sur la parcelle des drains D10-1 et D10-2	264
b. Molécules non épandues en 2018, épandues lors d'années précédentes	266
Molécules présentes de façon ponctuelle	266
Molécules présentes fréquemment sur l'année	267
c. Molécules autorisées non référencées comme épandues	269
d. Molécules interdites actuellement.....	270
Molécules retrouvées ponctuellement	270

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

Molécules non autorisées retrouvées fréquemment au cours de l'année.....	271
e. Molécules quantifiées par mini-POCIS	272
3. Discussion	276
a. Molécules épandues l'année du suivi pour les drains D10-1 et D10-2.....	277
b. Molécules épandues entre 2011 et 2017 sur le site d'étude.....	278
c. Molécules non référencées comme épandues sur le site d'étude.....	280
d. Comparaison échantillonnage passif-ponctuel.....	280
4. Conclusion.....	281

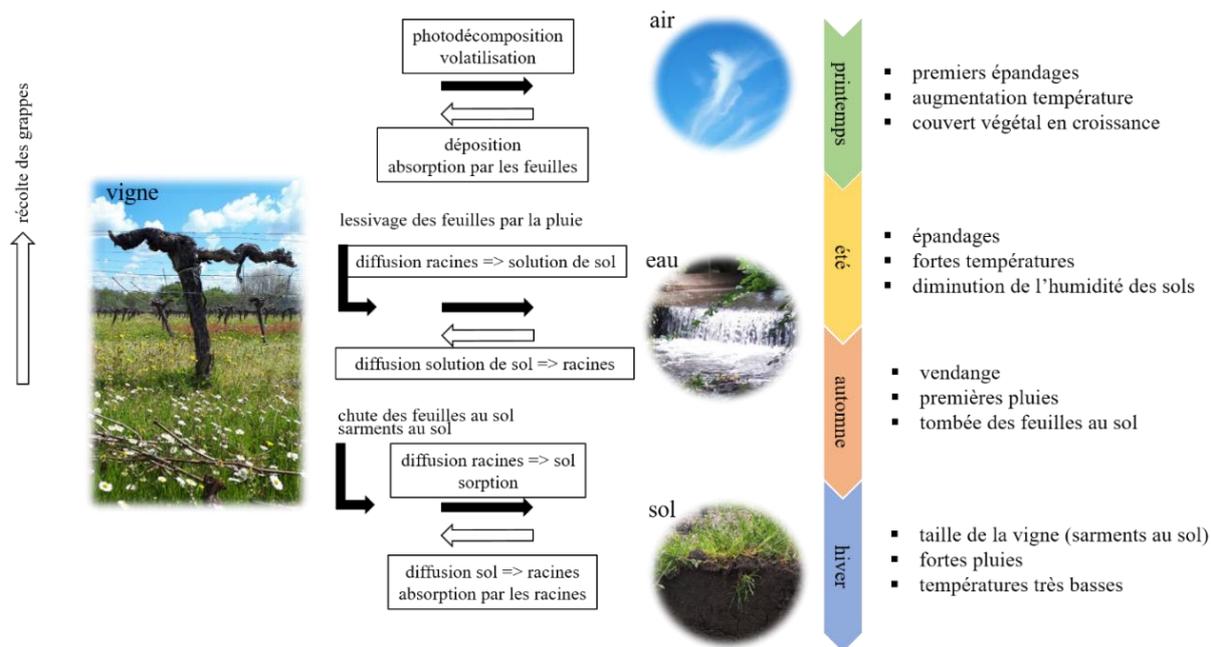


Figure 48. Schéma représentatif des différentes voies de transferts gouvernant le devenir des pesticides dans les sols au cours de l'année

Les processus impliqués dans la dissipation des pesticides dans l'environnement après leur épandage sont nombreux. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de suivre l'évolution des concentrations en pesticides de 3 compartiments ayant un rôle important dans la rétention et le transfert des pesticides sur une année de culture afin de mieux comprendre leur devenir.

Pour cela, nous avons suivi le sol de surface ce qui a permis de mettre en évidence la présence constante d'un certain nombre de molécules, épandues récemment ou non, et de réévaluer l'indice de persistance sur 3 années de suivi permettant d'observer pour certaines molécules une augmentation de leur persistance avec le temps.

Nous avons également suivi la solution de sol à la fois pour le cuivre et les pesticides organiques. Nous avons ainsi montré une forte variabilité intra-annuelle, avec deux périodes d'augmentation des concentrations : la période d'épandage, mais aussi le début de printemps, lors de la reprise de l'activité biologique des sols. Ce phénomène est également visible pour certains pesticides organiques et la présence récurrente toute l'année à de fortes concentrations de molécules interdites depuis 14 ans a également pu être mise en avant. L'usage d'échantillonneurs passifs de type DGT pour le dosage de la disponibilité du cuivre dans le sol a permis d'observer de grandes variations de disponibilité au cours de l'année avec, non pas une période critique au moment de l'épandage mais au moment de la remontée des températures lorsque les microorganismes reprennent la minéralisation de la matière organique.

Enfin, le suivi des eaux de drainage dans le but de comprendre les transferts vers les eaux de surface a permis de constater que 41 molécules ainsi que le cuivre peuvent être rejetés au cours de l'année avec des concentrations globalement faibles pour la plupart des molécules mais pouvant atteindre plusieurs centaines de nanogramme par litre pour certaines molécules, même

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

interdites depuis plus de 14 ans. Ces rejets sont d'autant plus importants à la reprise des précipitations à l'automne-hiver.

I. Partie 1 : Suivi in-situ de la composition en pesticides organiques de la surface des sols viticoles sur une année de culture : appréhension de la biodégradation

1. Introduction

Pour comprendre la dynamique des pesticides dans les sols viticoles que ce soit en surface de sol, en profondeur, en solution de sol ou au niveau des eaux de drains, un phénomène important à évaluer est la dynamique de biodégradation des molécules tout au long de l'année et en condition réelle de culture.

Pour cela, nous avons suivi la contamination de surface des sols, en parallèle du suivi des solutions de sol, sur une année de culture afin d'évaluer la dynamique de dissipation des pesticides. Nous avons donc réalisé 1 prélèvement de sol tous les mois pendant un an afin d'extraire les pesticides présents dans le sol chaque mois et d'évaluer la rapidité de dissipation de la molécule. Ainsi, les mêmes parcelles que celles du suivi de solution de sol (D2, D4, D7 et D13) ont été suivies ainsi qu'une autre parcelle drainée, la D10, appartenant toutes à un même viticulteur et permettant d'avoir les informations d'épandage à la fois en termes de date, de molécule et de quantité utilisées sur les 8 dernières années, de 2011 à l'année du suivi 2018. Les 33 molécules épandues sur cette période de temps sont référencées dans le Tableau 19.

Tableau 19. Bilan des molécules épandues entre 2011 et 2018

Molécules utilisées	Années d'épandage
alpha-cyperméthrine	2016 - 2017
amétoctradine	2012 - 2013 - 2014 - 2015
bénalaxyl	2016 - 2017 - 2018
boscalid	2011 - 2012 - 2013 - 2014
chlorantraniliprole	2014 - 2015 - 2016
chlorpyrifos-éthyl	2011 - 2013 - 2014
cyazofamide	2015 - 2016 - 2017 - 2018
cyprodinil	2011 - 2014 - 2016 - 2017
difénoconazole	2015 - 2016 - 2017 - 2018
diméthomorphe	2014 - 2015 - 2016 - 2017 - 2018
fenbuconazole	2017 - 2018
fenhexamid	2012 - 2013
fluazinam	2012 - 2013 - 2014
fludioxonil	2011 - 2014 - 2016 - 2017
fluopicolide	2017
folpel	2012 - 2014 - 2015 - 2016 - 2017
indoxacarbe	2011 - 2012 - 2013
iprodione	2012 - 2015
krésoxim-méthyle	2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2015
lambda-cyhalothrine	2011 - 2012

Molécules utilisées	Années d'épandage
mandipropamide	2012 - 2014 - 2015
métalaxyl	2013
penconazole	2016
pyriméthanol	2011
quinoxifen	2013 - 2016
spiroxamine	2014 – 2016 - 2018
tau-fluvalinate	2017
tébuconazole	2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2016
thiaméthoxame	2014 - 2015 - 2016 - 2017
triadiménol	2011
trifloxystrobine	2015- 2016 - 2017

2. Résultats

Au total, 32 molécules différentes sur 81 recherchées ont été retrouvées au cours de l'année, tout échantillon compris dont 23 avec une fréquence d'au moins 50% sur au moins une parcelle. Parmi ces 32 molécules, 21 ont été épandues entre 2018 et 2011 dont les 6 molécules épandues en 2018 et 11 molécules non référencées comme épandues dans cette période dont 4 molécules interdites actuellement et 3 métabolites de molécules interdites. En revanche sur les 33 molécules épandues entre 2018 et 2011, 9 n'ont pas été retrouvées.

Parmi ces 32 molécules, certaines sont communes à toutes les parcelles comme c'est le cas par exemple pour 5 molécules épandues l'année du suivi, le béalaxyl, le difénoconazole, le diméthomorphe, le fenbuconazole et la spiroxamine. En revanche, le cyazofamid n'a été retrouvé ponctuellement que sur les parcelles D2 et D4. Concernant les molécules épandues récemment entre 2017 et 2011, on retrouve 4 molécules au moins 1 fois sur l'intégralité des parcelles : le chlorantraniliprole, le fluopicolide, le métalaxyl et le thiaméthoxame. Trois molécules non référencées comme épandues depuis 2011 sont également retrouvées au moins 1 fois sur toutes les parcelles échantillonnées : l'HSMZ, l'HTBA et l'isoxaben. L'HSMZ et l'HTBA ont été retrouvées toute l'année sur toutes les parcelles échantillonnées.

D'autres molécules sont également présentes toute l'année mais seulement sur certaines parcelles comme c'est le cas pour certaines molécules épandues l'année du suivi telles que le béalaxyl, le diméthomorphe, le fenbuconazole et la spiroxamine. Il en est de même pour des molécules récemment épandues comme le chlorantraniliprole, le boscalid, le fluopicolide et le tébuconazole et certaines non référencées comme épandues depuis 2011 comme le flusilazole et l'iprovalicarbe.

a. Molécules épandues en 2018

Les 6 molécules épandues en 2018 (Tableau 20) ont été retrouvées avec des fréquences variables. 5 sont retrouvées dans plus de 50% des échantillons de toutes les parcelles il s'agit du béalaxyl, du diméthomorphe, du difénoconazole, du fenbuconazole et de la spiroxamine. Certaines sont même retrouvées dans 100% des échantillons de certaines parcelles comme c'est le cas du

bénelaxyl au niveau des parcelles D2, D4, D7 et D13, du diméthomorphe au niveau des parcelles D2, D4 et D13, du fenbuconazole au niveau de la parcelle D4 et de la spiroxamine au niveau des parcelles D2, D4, D10 et D13. Les concentrations sont variables selon les molécules mais relativement semblables entre parcelles. On retrouve des concentrations relativement faibles tout au long de l'année sauf peu de temps après l'épandage pour le bénelaxyl avec des concentrations comprises entre 0,04 ng/g avant l'épandage et 12 ng/g juste après l'épandage. En revanche, le cyazofamid n'est retrouvé qu'au niveau de la parcelle D2 lors de deux prélèvements les 11 juin et 18 juillet suite aux épandages du 8 et 13 juin et du 1^{er} juillet. Il est également retrouvé au niveau de la parcelle D4 le 18 juillet. Les concentrations sont malgré tout faibles puisque comprises entre 0,5 et 1,1 ng/g.

Tableau 20. Dates d'épandage des molécules lors de la saison 2018

Molécules épandues en 2018	Dates d'épandage sur le suivi 2018				
spiroxamine	18/05/2018	26/05/2018	08/06/2018	13/06/2018	01/07/2018
bénelaxyl	18/05/2018	26/05/2018			
fenbuconazole	01/06/2018	08/07/2018			
diméthomorphe	01/06/2018				
difénoconazole	20/06/2018	25/06/2018	08/07/2018		
cyazofamid	08/06/2018	13/06/2018	01/07/2018		

Au niveau de la dynamique des molécules au cours du temps, on note un pic de concentration plus important pendant la période d'épandage pour le bénelaxyl (Figure 49), avec un facteur d'augmentation compris entre 3 et 100 selon les parcelles, avec un maximum obtenue pour la parcelle D2, parcelle la plus acide. Ce pic est également visible pour le diméthomorphe avec un facteur compris entre 2 et 6, le fenbuconazole avec un facteur compris entre 2 et 23 et la spiroxamine avec un facteur compris entre 2 et 50 mais principalement plus important au niveau de la parcelle D2.

Un autre phénomène observable est l'augmentation de la concentration au début du printemps pour le bénelaxyl, le fenbuconazole et la spiroxamine pouvant atteindre un facteur 4 selon les parcelles pour le bénelaxyl et le fenbuconazole et 6 pour la spiroxamine.

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

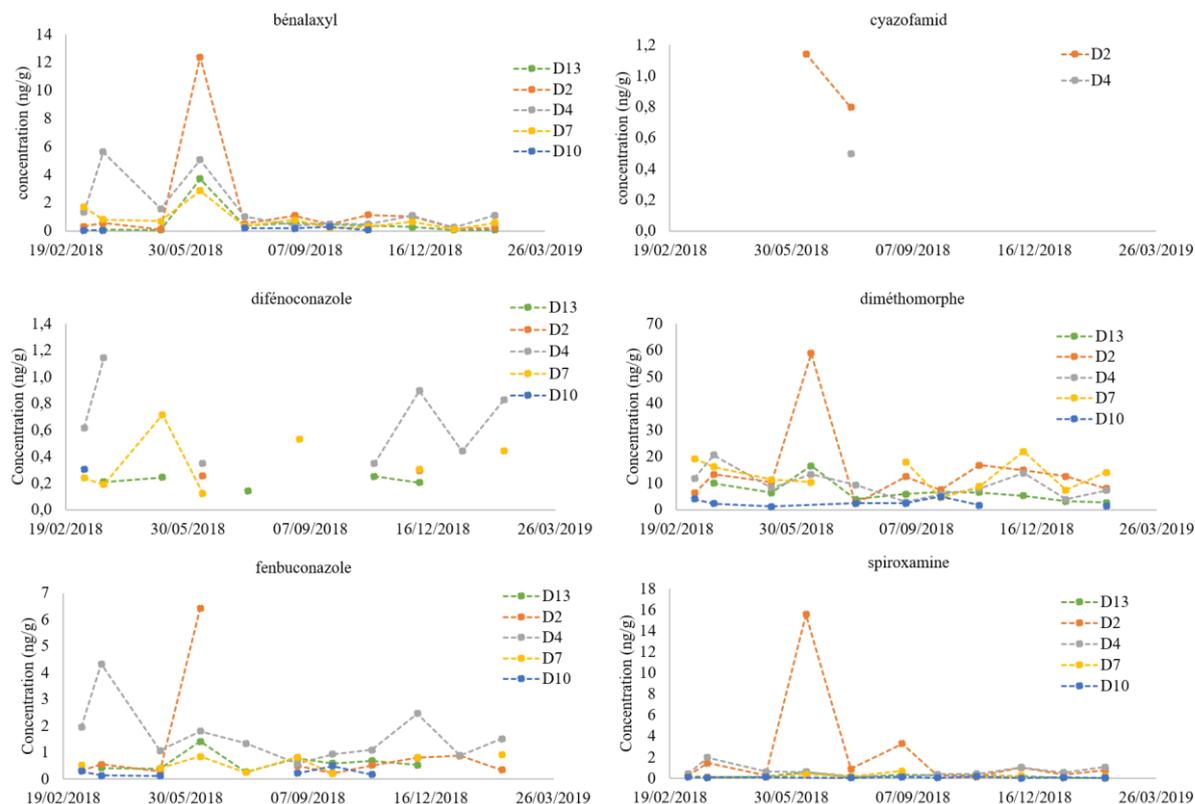


Figure 49. Suivi des concentrations présentes dans le sol au cours de l'année avant, pendant et après un épandage

b. Molécules épandues entre 2011 et 2017

Molécules retrouvées fréquemment

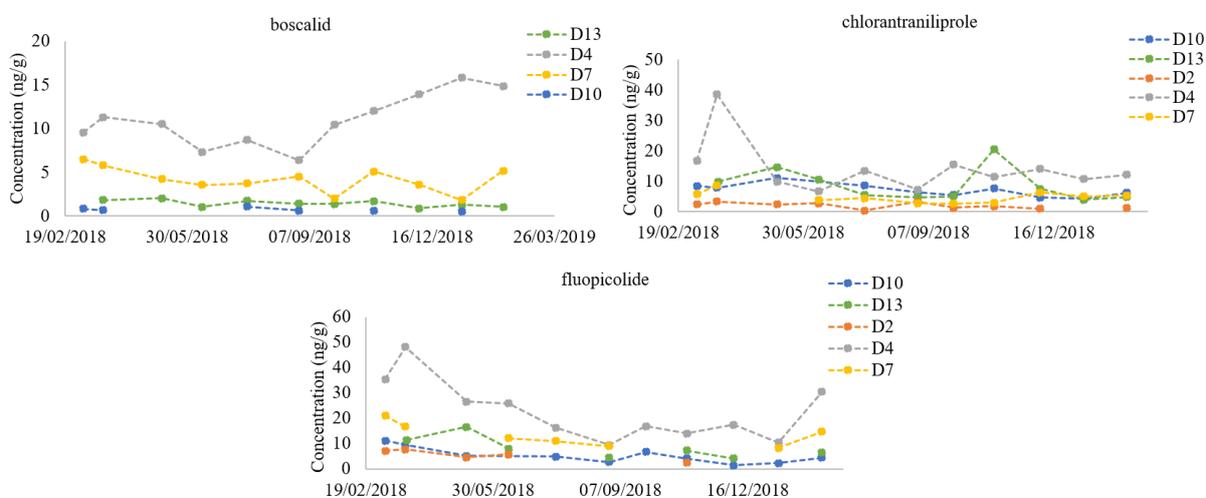


Figure 50. Evolution temporelle de la concentration de boscalid, chlorantraniliprole et fluopicolide dans le sol au cours d'une année de culture

10 molécules sont retrouvées à une fréquence supérieure à 50% dans tous ou seulement certains sols. Parmi ces 10 molécules, 3 sont retrouvées à des concentrations pouvant dépasser fréquemment les 10 ng/g. Il s'agit du fluopicolide avec un maximum rencontré de 48 ng/g au niveau de la D2, du chlorantranilprole avec un maximum de 39 ng/g et du boscalid avec un maximum de 16 ng/g au niveau de la parcelle D4 (Figure 50).

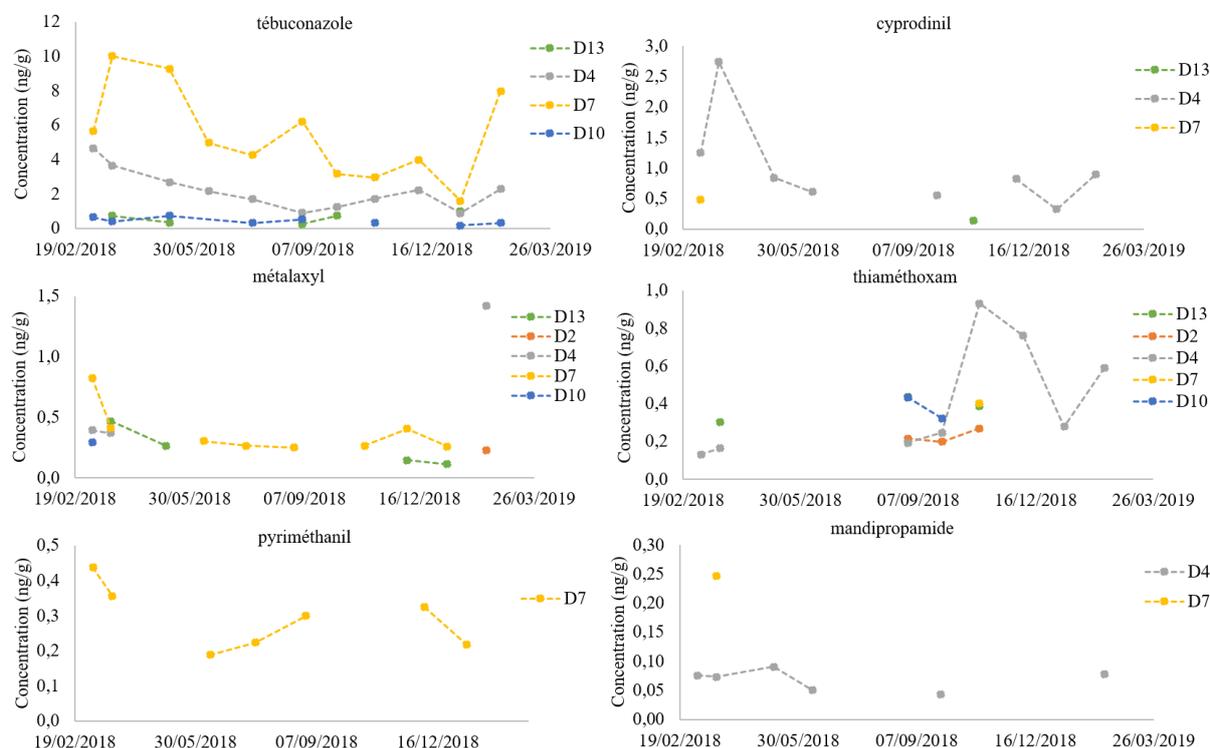


Figure 51. Evolution temporelle de la concentration de tébuconazole, cyprodinil, métalaxyl, thiaméthoxam, pyriméthanil et mandipropamide dans le sol au cours d'une année de culture

Les 6 autres molécules sont retrouvées à des concentrations bien moins importantes (Figure 51). Il s'agit du tébuconazole, du cyprodinil, du métalaxyl, du thiaméthoxame, du pyriméthanil et de la mandipropamide. Les concentrations maximums ne sont pas rencontrées pour toutes ces molécules au niveau de la même parcelle. Ainsi, la concentration maximale du tébuconazole (10 ng/g), du mandipropamide (0,3 ng/g) et du pyriméthanil (0,4 ng/g) l'est au niveau de la D7 tandis que celle du cyprodinil (2,7 ng/g), du métalaxyl (1,4) et du thiaméthoxam (0,9 ng/g) l'est au niveau de la D4.

Molécules retrouvées ponctuellement

3 molécules sont retrouvées uniquement ponctuellement. Il s'agit de l'amétoctradine épandue de 2012 à 2015, du quinoxifen épandu en 2013 et 2016 et de la trifloxystrobine épandue de 2015 à 2017.

L'amétoctradine est uniquement retrouvée au niveau de la parcelle D7 sur la période mars-avril avec des concentrations respectivement de 0,06 et 0,08 ng/g et au niveau de la parcelle D10 en mai et octobre avec des concentrations encore plus faibles puisque respectivement 0,05 ng/g et 0,02 ng/g. Cette molécule était déjà retrouvée sur ces parcelles en 2017 au même ordre de

grandeur de concentration au niveau de la parcelle D7 (0,08 ng/g) et à une concentration jusqu'à 10 fois supérieure au niveau de la parcelle D10 (0,38 ng/g) mais également au niveau des parcelles D13 et D4, ce qui n'est pas le cas en 2018. L'indice de persistance de cette molécule était cohérent avec la persistance attendue vis-à-vis de la DT50 pour les parcelles ayant reçu la molécule lors de l'année 2016 mais pas pour celles ayant reçu le traitement antérieurement comme c'est le cas pour les parcelles étudiées lors de ce suivi. Il est donc important d'implémenter le calcul de l'indice de persistance avec les nouvelles données de concentrations obtenues début 2018 et début 2019 afin de qualifier l'évolution de la persistance de cette molécule.

Le quinoxifen n'est retrouvé qu'au niveau de la parcelle D4 de mars à mai puis en décembre et février avec des concentrations relativement stables sur ces périodes comprises entre 0,17 et 0,31 ng/g. Il était déjà retrouvée sur cette même parcelle en 2017 avec une concentration de l'ordre du nanogramme par gramme. Il était également présent au niveau de la parcelle D13 mais à une concentration plus faible que sur la parcelle D4 puisque de l'ordre de 0,2 ng/g. L'indice de persistance calculé ne présentait pas de phénomène de persistance accrue pour cette molécule.

La trifloxystrobine n'est elle aussi retrouvée qu'au niveau de la parcelle D4 fin mars avec une concentration très faible de l'ordre de 0,08 ng/g. En revanche comparé aux autres molécules, elle n'était pas présente au niveau de la parcelle D4 lors du screening de surface de 2017, peut-être dû à une concentration proche de la LQ qui est de 0,03 ng/g. Elle l'était en revanche au niveau de la parcelle D7, faiblement puisque de l'ordre de 0,05 ng/g. Le calcul d'indice de persistance ne présentait pas non plus de signe de persistance accrue pour cette molécule.

Molécules non retrouvées

Sur les 33 molécules épandues entre 2011 et 2017, 11 n'ont pas été retrouvées dans les sols lors du suivi annuel de 2018. Il s'agit de l'alpha-cyperméthrine, du fenhexamide, du fludioxonil, du folpel, de l'indoxacarbe, du krésoxim-méthyle, de la lambda cyhalothrine, du penconazole, du tauflualinate et du triadiménol. Certaines ont été épandues plus récemment que d'autres comme par exemple l'alpha-cyperméthrine et le fludioxonil épandus l'année précédente du suivi mais également plusieurs années avant tandis que certaines comme le fenhexamide, l'indoxacarbe, la lambda-cyhalothrine ou encore le triadiménol n'ont pas été épandus à minima depuis 2013.

c. Molécules non épandues depuis au moins 2011

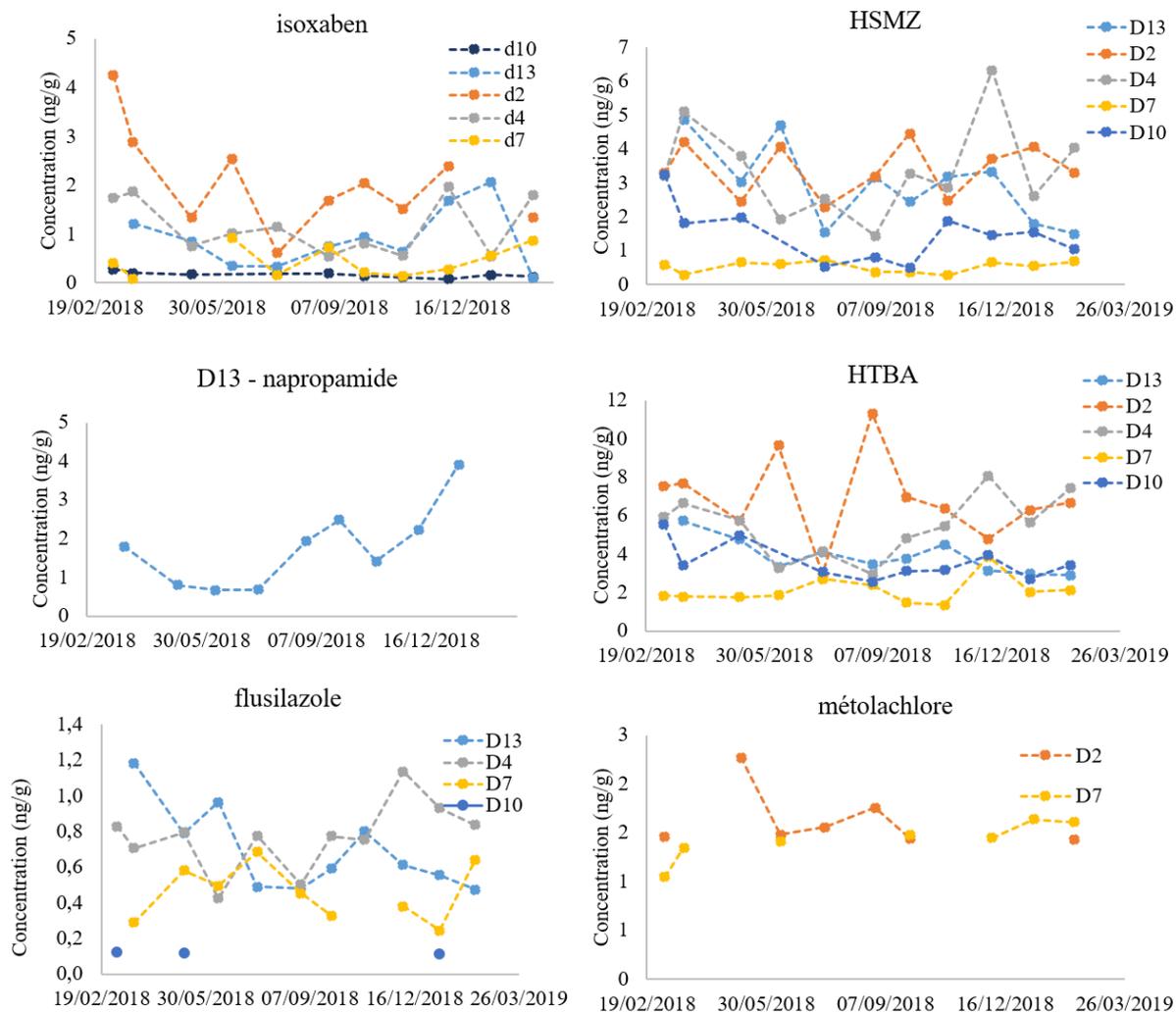


Figure 52. Evolution temporelle de la concentration d'isoxaben, napropamide, flusilazole, HSMZ, HTBA et métolachlore dans le sol au cours d'une année de culture

Plusieurs molécules retrouvées ne sont pas référencées comme épandues sur ces parcelles depuis au moins 2011 (Figure 52). Parmi ces molécules certaines sont retrouvées de façon fréquente. C'est le cas de l'isoxaben, le flusilazole, l'iprovalicarbe et le napropamide, toujours autorisées à l'usage aujourd'hui mais aussi certaines molécules ou métabolites de molécules interdites depuis au moins 10 ans. Ainsi l'HSMZ, l'HTBA, le métolachlore, le diuron et son métabolite le 1343 DCPMU ont été retrouvés lors du suivi annuel de sol très fréquemment voire même constamment, comme c'est le cas de l'HSMZ et de l'HTBA.

On distingue aussi 2 molécules présentes uniquement ponctuellement, le proquinazide et le DMSA métabolite du dichlofuanide.

Au niveau des concentrations, seul l'HTBA dépasse les 10 ng/g avec un maximum de 12 ng/g rencontré une fois sur la parcelle D2. Les molécules retrouvées les plus concentrées sont les deux métabolites de triazines, l'HTBA et l'HSMZ

3. Discussion

a. Dissipation rapide

On distingue plusieurs catégories de molécules pouvant être caractérisées comme se dissipant rapidement dans les sols. Il s'agit dans un premier temps des molécules épandues entre 2011 et 2017 et non retrouvées en 2018. Un grand nombre n'avait déjà pas été retrouvé sur ces parcelles lors du screening de surface de 2017 comme c'est le cas de l'alpha-cyperméthrine, du fenhexamide, de l'indoxacarbe, du krésoxim-méthyle et du triadiménol. Concernant la lambda-cyhalothrine, épandue pour la dernière fois en 2012, elle n'avait été retrouvée que sur la parcelle D2 en 2017 avec une concentration de l'ordre de 1,5 ng/g. Il en est de même pour le penconazole, épandu en 2016 et retrouvé uniquement sur la parcelle D4 en 2017 avec une concentration de l'ordre de 0,5 ng/g et un indice de persistance ne montrant pas de persistance accrue par rapport à celle attendue avec la DT50. Le fludioxonil quant à lui a été épandu plusieurs années et en 2017 pour la dernière fois. Il était retrouvé sur toutes les parcelles sauf la D2 en 2017 mais avec des concentrations faibles comprises entre 0,05 et 3 ng/g. Cette molécule présentait aussi un indice de persistance ne dépassant pas celle attendue. Toutes ces molécules ont une DT50 inférieure à 35 jours les classant comme facilement dégradables dans les sols hormis le triadiménol qui a une DT50 de 65 jours. Cette dernière molécule a déjà été observée comme rapidement dégradée après épandage par Pose-Juan et al. (2015).

Il est aussi possible d'observer une dissipation très rapide du cyazofamide suite à son épandage l'année du suivi. De par sa faible DT50, le cyazofamide est considéré comme faiblement persistant dans les sols. Singh et Tandon (2015) ont déjà démontré sa rapide dissipation dans les sols en condition de laboratoire ainsi que son faible risque de lessivage. De plus il ne faut pas négliger les autres voies de dissipation du cyazofamide. Il est l'un des pesticides le plus retrouvé dans l'air (Villiot et al., 2018) en Champagne entre 2011 et 2015 ; les risques de ruissellement de surface sont également possibles (Lefrancq et al., 2014).

Parmi les autres molécules épandues cette année-là, toutes, sauf le diméthomorphe, présentent une dissipation rapide suite à l'épandage jusqu'à atteindre des concentrations faibles, inférieures à 2ng/g en moyenne sur l'année. Cette dissipation est d'autant plus importante au niveau de la parcelle D2 qui présente les plus fortes concentrations rencontrées suite à l'épandage puis une très importante diminution de la concentration quelques semaines après. Ces molécules (bénalaxyl, spiroxamine, difénoconazole et fenbuconazole) ont déjà été rencontrées dans des sols agricoles européens mais globalement avec des maximums plus importants que dans notre étude notamment pour le difénoconazole et le fenbuconazole avec des concentrations de l'ordre de plusieurs centaines de nanogramme par gramme (Silva et al., 2019). De plus, Qin et al. (2014) avait déjà démontré une rapide dissipation du bénalaxyl dans les sols.

b. Seuil stable

Toutes les autres molécules présentes ont toutes été retrouvées sans variations notables au cours de l'année et donc plutôt stables. Là aussi, plusieurs catégories peuvent être identifiées.

Tout d'abord, au niveau des molécules épandues cette année, seule le diméthomorphe présente une concentration importante de l'ordre de la dizaine de nanogramme par gramme, stable sur plusieurs mois suite à l'épandage. Néanmoins, les concentrations retrouvées dans cette étude sont très faibles par rapport à celles rencontrées dans des sols viticoles espagnol variant de 300 à 3000 ng/g (Pérez-Mayán et al., 2020).

Les molécules ayant été épandues entre 2011 et 2017 et retrouvées en 2018 présentaient toutes également des niveaux de concentrations similaires tout au long de l'année. Il s'agit principalement du boscalid, du chlorantraniliprole et du fluopicolide avec des concentrations élevées toute l'année mais également des tébuconazole, cyprodinil, métalaxyl, thiaméthoxame, pyriméthanil et mandipropamide avec des concentrations plus faibles inférieures à 10 ng/g tout au long de l'année. Le boscalid était la molécule retrouvée à la plus forte concentration lors du screening de surface de 2017 avec un sol contenant près de 1170 ng/g. Cette molécule avait été retrouvée au même ordre de grandeur de concentration dans des sols viticoles Bordelais par Cruz (2016). Avec une DT50 de 254 jours en condition terrain, cette molécule est classée comme persistante dans les sols. Les résultats obtenus semblent montrer un taux résiduel dans le sol difficilement dégradable. Pour les autres molécules, elles sont toutes retrouvées à de plus fortes concentrations dans la littérature (50 ng/g pour le tébuconazole et le métalaxyl par Schreck et al. (2008b) et Silva et al.(2019) ; 100 ng/g pour le pyriméthanil par Pérez-Mayán et al. (2020)) mais peu de suivi sur le long terme ont été mis en œuvre. He et al. (2016) ont montré que les concentrations de chlorantraniliprole et de thiaméthoxame pouvaient être stables plusieurs jours mais avec des concentrations bien supérieures à celles retrouvées dans notre étude puisque de l'ordre de 1000 ng/g et 300 ng/g respectivement dans des sols agricole en Chine. De même pour le pyriméthanil dont les résidus peuvent rester quasiment intacts dans des sols stérilisés sur plusieurs dizaines de jours (Marín-Benito et al., 2012). A l'inverse, Liu et al. (2014) ont montré la rapide dissipation en quelques jours du métalaxyl suite à un épandage ce qui est contraire aux résultats de notre étude.

Enfin, les molécules retrouvées en 2018 malgré leur non épandage depuis au moins 2011 montrent également des niveaux de concentrations stables dans le temps, induisant une quasi non-dégradation. Il s'agit de l'isoxaben, du flusilazole, de l'iprovalicarbe, du S-métolachlore et du napropamide, toujours autorisés ainsi que de l'HSMZ, l'HTBA, le diuron et son métabolite le 1343 DCPMU molécules ou métabolites de molécules interdites depuis au moins 10 ans. L'iprovalicarbe a été démontré comme pouvant être très persistant sur plusieurs dizaines de jours dans des sols stérilisés (Marín-Benito et al., 2012). Dans le même sens, Camper et al. (2001) ont montré que la dissipation de l'isoxaben était fortement dépendante de l'activité microbienne des sols et Chandran et Derr (1999) ont mis en évidence l'augmentation de la concentration de résidus persistants suite à plusieurs épandages d'isoxaben au cours du temps. Concernant les molécules ou métabolites de molécules interdites, leur présence dans les sols agricoles a déjà été démontrée comme par exemple pour le métolachlore dont la dégradation serait fortement liée à la modification de la structure de la matière organique et des communautés microbiennes dû au labour (Alletto et al., 2013). Chiaia-Hernández et al. (2020) ont également récemment mis en évidence la persistance du diuron dans les sols. Hvezdova et al. (2018), celle de l'HSMZ et Pose-Juan et al. (2015), celle de l'HTBA.

Si pour les molécules non référencées comme épandues, il n'est pas possible de mathématiquement calculer leur persistance dans les sols, il est en revanche possible de le faire pour les molécules dont on connaît les quantités et les dates d'épandage entre 2011 et 2018.

c. Bilan de la persistance des molécules sur 3 années de suivi

Grâce aux données collectées lors de ce suivi et en repartant des données acquises lors du screening de surface, il a été possible d'implémenter les indices de persistance de chaque molécule épanchée afin d'observer l'évolution de leur persistance sur 3 années de suivis. Ainsi, 3 scénarios sont obtenus :

Les molécules dont la persistance calculée diminue avec le temps

Pour certaines molécules dont la persistance calculée était au-dessus de la persistance attendue en février 2017, les données acquises à la même période de 2018 et 2019 ont permis de mettre en évidence la diminution de cette persistance accrue avec le temps (Figure 53). Il s'agit de l'amétoctradine dont la persistance avait augmenté en 2018 pour la D07 et la D10 mais qui n'est pas retrouvée en 2019, du fenbuconazole dont la persistance accrue caractérisée en 2018 a diminué en 2019, des fludioxonil, folpel, iprodione, penconazole uniquement retrouvés en 2017, de la spiroxamine dont la persistance accrue en 2018 a diminué en 2019 et de la trifloxystrobine dont la persistance accrue en augmentation entre 2017 et 2018 n'a pas été retrouvée en 2019. Pour toutes ces molécules, il semble donc que le risque de persistance diminue avec les années, probablement lié à une augmentation de la capacité de dégradation de ces molécules par les communautés microbiennes suite à leur exposition sur le long terme à ces contaminants. Pour la plupart, la littérature montre également une bonne dissipation notamment pour le folpel.

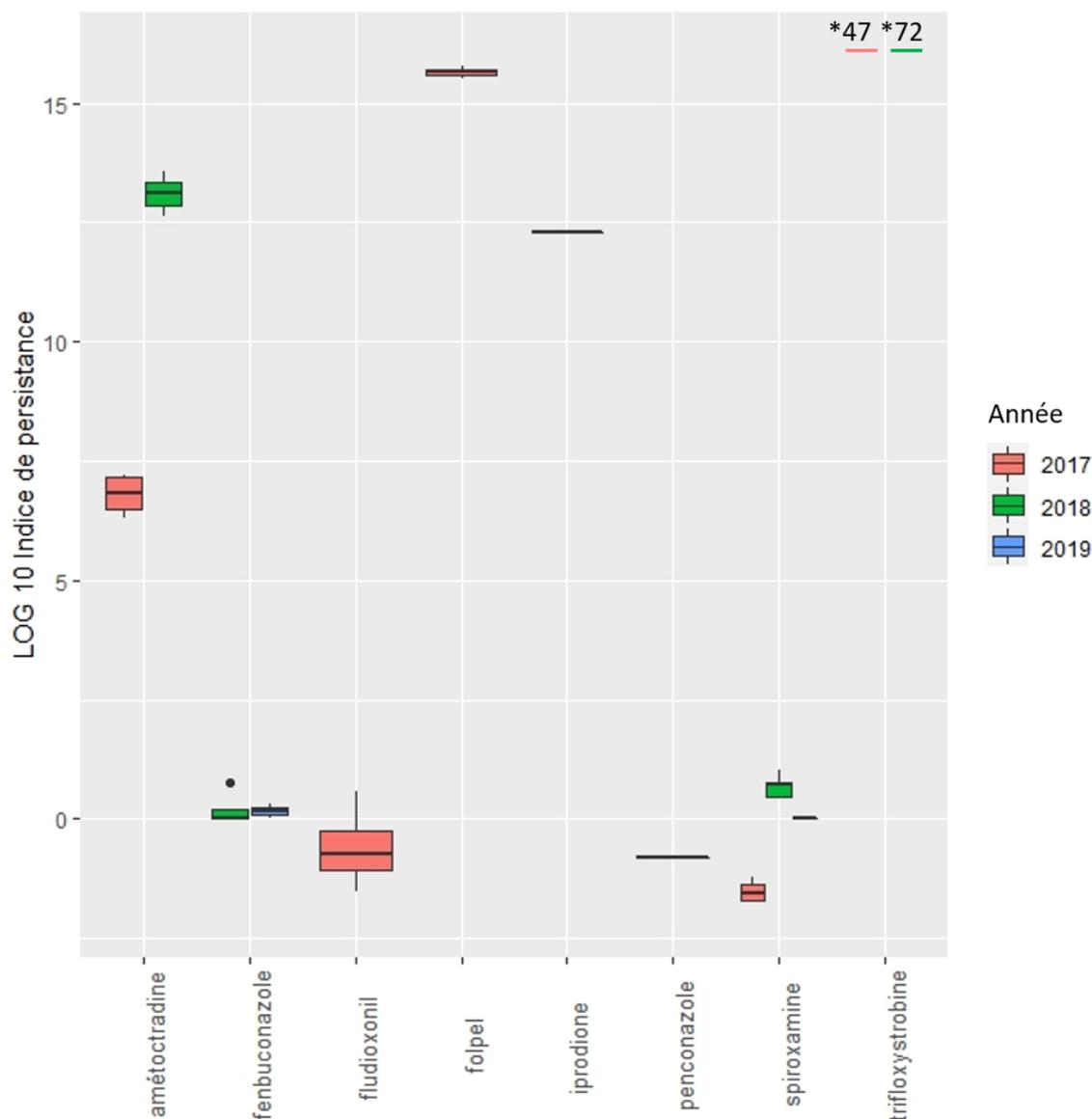


Figure 53. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant une diminution

Les molécules dont la persistance fluctue selon les années

Il est également possible de distinguer des molécules pour lesquelles la persistance calculée fluctue au cours du temps par rapport à la persistance attendue (Figure 54). Le béalaxyl, le difénoconazole et le diméthomorphe qui présentaient une persistance calculée plus forte en 2018 par rapport à 2017, retrouvent globalement le même niveau en 2019 qu'en 2017 avec une persistance calculée quasiment identique à la persistance attendue pour le béalaxyl et le difénoconazole (indice de persistance proche de 0). Néanmoins, le diméthomorphe présente en 2019, un plus grand nombre de parcelle avec un indice de persistance de même ordre que celui de 2017. L'indice de persistance du cyazofamide est très élevé en 2018 par rapport à celui attendu mais ceci est probablement lié à son épandage cette année-là. Il est ensuite très rapidement dissipé et donc non retrouvé en 2019. Pour les cyprodinil, mandipropamide et thiaméthoxame, on constate une augmentation de la persistance calculée avec les années mais néanmoins cette persistance accrue est retrouvée sur moins de parcelles en 2019 qu'en 2018. Il

y a donc une augmentation de la persistance pour certaines parcelles et une diminution pour d'autres en 2019.

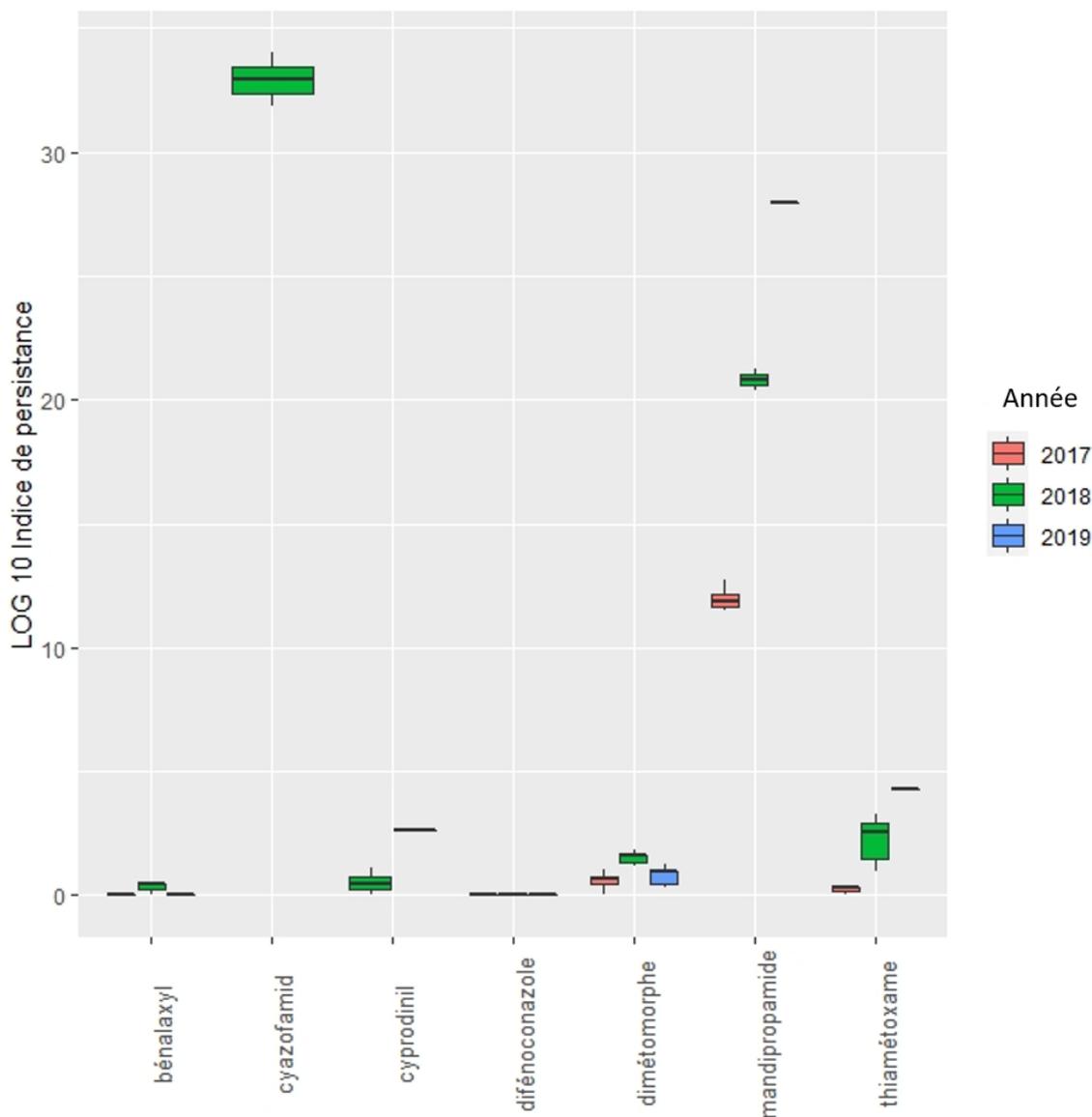


Figure 54. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant des variations

Les molécules dont la persistance augmente avec le temps

Et enfin, il est également possible de constater une augmentation de la persistance calculée par rapport à la persistance attendue avec le temps pour un certain nombre de molécules (Figure 55). Il s'agit des boscalid, chlorantraniliprole, fluopicolide, métalaxyl, pyriméthanil, quinoxyfen et tébuconazole. Pour les boscalid, fluopicolide et métalaxyl, il est également possible de voir que le nombre de parcelles pour lesquelles la persistance augmente avec le temps, augmente lui aussi avec le temps. Pour le pyriméthanil, peu de parcelles ont un indice de persistance accrue par rapport à la persistance calculée mais cette persistance est l'une des plus fortes parmi toutes les molécules avec un indice de persistance de $4,7 \times 10^{23}$.

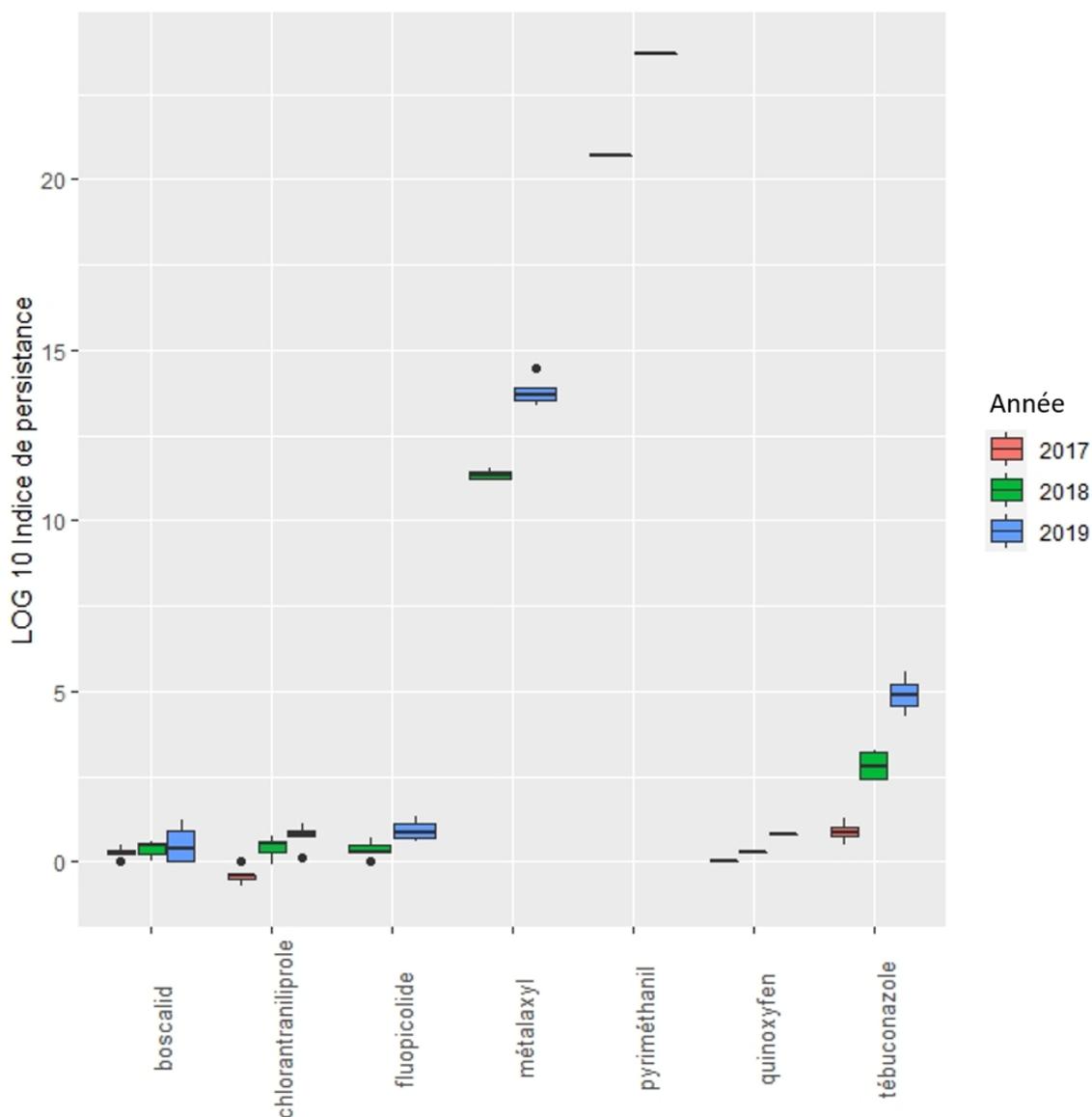


Figure 55. Evolution de la persistance au cours des années : molécules présentant une augmentation

4. Conclusion

Ce suivi de la surface des sols sur une année de culture a permis de mettre en évidence la complexité de comportement de dissipation d'un grand nombre de molécules. C'est la première étude au niveau européen à avoir réalisé un suivi annuel sur des sols viticoles sur un large panel de molécules et prenant en compte les quantités épandues. Ce suivi a notamment mis en avant qu'il existe plusieurs scénarios de dissipation des pesticides dans les sols ne dépendant visiblement pas de la nature des sols mais des propriétés mêmes de chaque molécule en lien à la fois avec le sol, les conditions météorologiques et les pratiques agricoles. La faible dissipation d'un certain nombre de molécules épandues récemment ou non a été démontrée avec une stabilité des concentrations retrouvées au cours du temps. Si pour la plupart des molécules, les concentrations retrouvées sont faibles, inférieures à dix nanogramme par gramme, il est possible

d'observer des molécules stables dans les sols à des concentrations supérieures comme pour les boscalid, chlorantraniliprole, diméthomorphe et fluopicolide.

Les données acquises pendant ce suivi ont permis de recalculer sur une plus longue période, les indices de persistance initialement caractérisés lors du screening de surface de 2017. Plusieurs scénarios ont été proposés pour tenir compte de l'évolution de cet indice au cours du temps, démontrant d'autant plus la complexité du devenir des pesticides dans les sols. Certaines molécules présentent une persistance accrue et amplifiée avec les années. Cette rémanence dans les sols peut être liée à une mauvaise capacité de dégradation des communautés microbiennes induites par un substrat peu propice à leur développement mais également pouvant être liée à un potentiel effet toxique sur ces communautés microbiennes. Pour compléter ces données, il serait nécessaire de pouvoir suivre les évolutions de concentrations en solution pour comprendre la potentielle toxicité induite par cette persistance sur les communautés microbiennes et telluriques.

II. Partie 2 : Evolution de la composition de la solution de sol au cours d'une saison de culture

Sous-partie 1: Evolution of soil solution copper composition during one field season of viticulture: comparison of passive DGT sampling and active sampling

Manon Pierdet^{1,2}, Hélène Budzinski², Marie-Hélène D evier², Laurence Denaix¹

¹INRAE, ISPA, UMR 1391, Villenave d'Ornon, France

²University of Bordeaux-CNRS, EPOC, UMR 5805, LPTC, Talence, France

E-mail contact: laurence.denaix@inrae.fr

1. Introduction

Due to long term use of copper as fungicide against mildew since 1885, vineyards soils in Europe are contaminated with concentrations reaching more than 1000 mg/kg (Michaud et al., 2007) and 300 mg/kg in Bordeaux vineyard soils (Anatole-monnier, 2015). Depending on the copper availability, phytotoxicity could occur affecting plants sensitive to copper (Kader et al., 2016) . Copper ecotoxicity is the reason why the European regulation tends to decrease authorized copper quantity input. But this could be problematic for organic agriculture, for which copper is the main fungicide used. Therefore, a realistic measurement of copper availability is a main issue.

Metal phytoavailability in soils corresponds to the quantity of elements, which could be absorbed by plants. Only a few percentage of copper is available in soils and the challenge is to obtain a method mimicking the plant uptake.

The availability could be evaluate using soil pore concentration or passive samplers, such as DGT (Diffusive Gradient in Thin films). In 1994, the development of DGT by Zhang & Davison allowed first the detection of metals in marine waters and sediments using a chelating gel.

Later, Zhang et al. (2001) used it in soils and showed a very good correlation between the DGT copper concentration and the copper concentration in plants. DGT is a good tool to evaluate availability of copper on soil by mimicking the plant uptake by comparison with roots concentrations (Soriano-Disla et al., 2010; Tandy et al., 2011).

Applied in water and sediments, DGT allows to measure a long period print of contamination and to record its variability across time.

Nevertheless, in soils, the use of DGT are mainly performed in laboratory with fixed humidity and temperature conditions but in the field, the temperature and humidity of soils fluctuate. Moreover, it has been demonstrated that pH and dissolved organic matter rate could have an influence on copper concentrations on solution. A modification of the quality soluble organic matter modify the fixation capacity of copper and then the bioavailability (Djae et al., 2017). These two parameters are not stable through the year on soil and so could be responsible, in part, of a variation of copper concentration on soil solution on this long period. At this time, no study relates results of an *in-situ* monitoring of soil solution copper concentrations or the copper availability through one year of culture.

To better understand the soil-solution transfers of copper in field conditions, we aimed to measure the *in-situ* copper availability during one year of culture. The objective of this study was to measure the potential variation of copper availability using two sampling methods, active sampling and passive sampling, in order to evaluate if it exists most critical periods of potential phytotoxicity through one year of culture.

2. Materials and methods

a. Site and parcels characteristics

The studied site is located at Marcillac (45°16'17.8"N0°31'25.1"W), in the South-West of France, in the Blaye wine region. 4 vineyard soils were selected, 2 luvisols and 2 podzolsols from a same winegrower with similar practices on each parcels. The surface layer (0-15 cm) were sampled with an auger in February 2017, just before the first pesticide applications. A pedological characterization has been made (organic carbon and nitrogen content, amorphous oxide content, granulometry, pH, CEC). The total copper was characterized after microwave assisted extraction using HNO₃:HCl (3.75:1.25, v:v) by atomic absorption spectrometry.

These parcels presented variable copper contamination (from 15 to 197 mg/kg), variable pH from 5.3 to 7.4 and and organic carbon content from 0,5 to 1,2 %. Their clay content are low, below than 7 % (Tableau 21).

Before the *in-situ* experiment, DGT copper concentration and soil solution copper concentration were also measured in laboratory at 20 °C using sampled soil humidified at 60% of its capacity and depositing 3 DGT and one rhizon micro-porous cup. The DGT were desposit for 24h before being eluted and soil solution was sampled using syringe fixed on the micro-porous cup after 24h too.

Tableau 21. Characteristics of the four parcels choose for the soil-solution screening

Parcels	Vineyard age (years)	pH	Cu (mg/kg)	Cu DGT at 20°C (µg/L)	Cu solution at 20°C (µg/L)	Organic carbon (g/kg)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
D04	15	7.4	16	3	86	12	5.5	14.3	80.2
D02	>70	5.3	101	18	369	4.9	4.7	15.3	80
D07	>70	6.8	197	315	358	8.4	3.6	11.1	85.3
D13	>70	6.5	161	79	188	6.4	7.1	37.8	55.1

b. *In-situ* assessment of soil-solution transfers

Two microporous stainless steel cups (SDEC SW-074-4) were installed in each parcel at 10 cm depth in order to sample soil solution. The specificity of these microporous stainless steel cups is the possibility to analyze also organic pesticides by avoiding adsorption phenomenon of organic molecules on ceramic or plastic surfaces, which was also studied in this project. Soil temperature sensors were installed at the same depth to sampling connected to data logger (Kimo KTT-220-O) in order to register the soil temperature variation. Soil solutions were sampled every 2 weeks if moisture conditions were sufficient (no sampling between the 31st July and 27th October, 2018). DOC, copper concentrations and pH were measured in each sampling solution. In addition, 6 passive samplers DGT were deposited every 2 weeks in each soil during 24 h at 10 centimeters depth, to estimate the availability of copper. A hole of 20 cm long and 10 cm large was dug and the bottom of the hole was humidified with 20 mL of pure water in order to create a good suction contact between the soil and the DGT surface. A sample of soil was collected at 10 cm depth at each sampling date to measure the soil moisture. The pesticide applications, especially date and quantity of applied copper have been documented.

The monitoring lasted from February 2018 to March 2019.

c. Physico-chemical properties

Each soil solution sample was acidified at 2% HNO₃ (Aristar® for trace analysis, VWR Chemicals 69% purity) and stocked at 4°C in obscurity before analysis.

Soil solution pH was measured potentiometrically using a RedRod electrode.

Dissolved carbon of soil solution was measured using a TOC analyzer (Shimadzu TOC-V).

Total copper of solution was analyzed by AAS (PinAAcle 900T, PerkinElmer), by flame atomic absorption spectroscopy for the most concentrated samples (>6 mg/kg) and by graphite furnace atomic absorption spectroscopy for the less concentrated samples.

d. DGT extraction and treatment

The Chelex gels made with Chelex100 resins (200-400 mesh) and diffusive gels were all prepared in laboratory. DGT were fitted in laboratory using the usual scheme: chelex resin, diffusive resin and Whatmann filter. After *in-situ* exposure, each DGT device had been lightly washed with ultra-pure water (18 mΩ) and dismantle. The Chelex resins were eluted 24h in 2mL HNO₃ (1M).

First, we evaluate the accumulated metal mass on Chelex gel :

$$M = Ce (V(\text{HNO}_3) + V(\text{Chelex gel})) / Fe$$

Ce : Metals concentration in HNO₃ eluting solution (μg/L)

V(HNO₃) : Volume of added solution to Chelex gel (0.002 L)

V(gel) : volume of Chelex gel

Fe : Eluting factor of each metals (0.8 for Cu)

Then, the metal flow measured by DGT has been calculated :

$$F = M / (t \times A)$$

t : Exposure time of DGT on soil (in seconds)

A : Chelex gel exposed surface (3.14 cm²)

Finally, the metal concentration on DGT allowed to calculated the bioavailability of copper on soil using :

$$C(\text{DGT}) = F \times \Delta g / D$$

Δg = gel thickness + filter thickness = 0.8 + 0.14 mm

D : Diffusion coefficient of metal on gel (determine using gel volume and exposition temperature)

The DGT concentration were calculated using diffusion coefficient of metal at the mean soil temperature registered during the 24 hours.

3. Results

a. Evolution of pH and DOC of soil solution and temperature of soil during one year

The results of the evolution of pH of the four parcels through the year is presented in Figure 56(a).

For the soil solution of 3 parcels (D04, D07, D13), the pH is stable all the year between 7 and 8. In contrast, there is an important variation of pH through the year for the soil solution of parcel D02 with an important decrease from 7 in spring to 4.5 in summer and then an increase to 6.5 in autumn and winter. This parcel is also the most acidic soil with a pH of the soil equal to 5.3. The evolution of DOC, presented in Figure 56(b), shows a classical concentration between 5 and 15 mg/L with some variations through the year. Two major temporal increases can be identified. The first one is visible in the end of winter and is reproducible for the 4 parcels. This end of winter increase can be variable depending years as it is illustrated in this study with a higher increase in 2019 compared to 2018. The second increases is visible at beginning of summer. These variations can lead to a important DOC concentration variation with a factor 7.

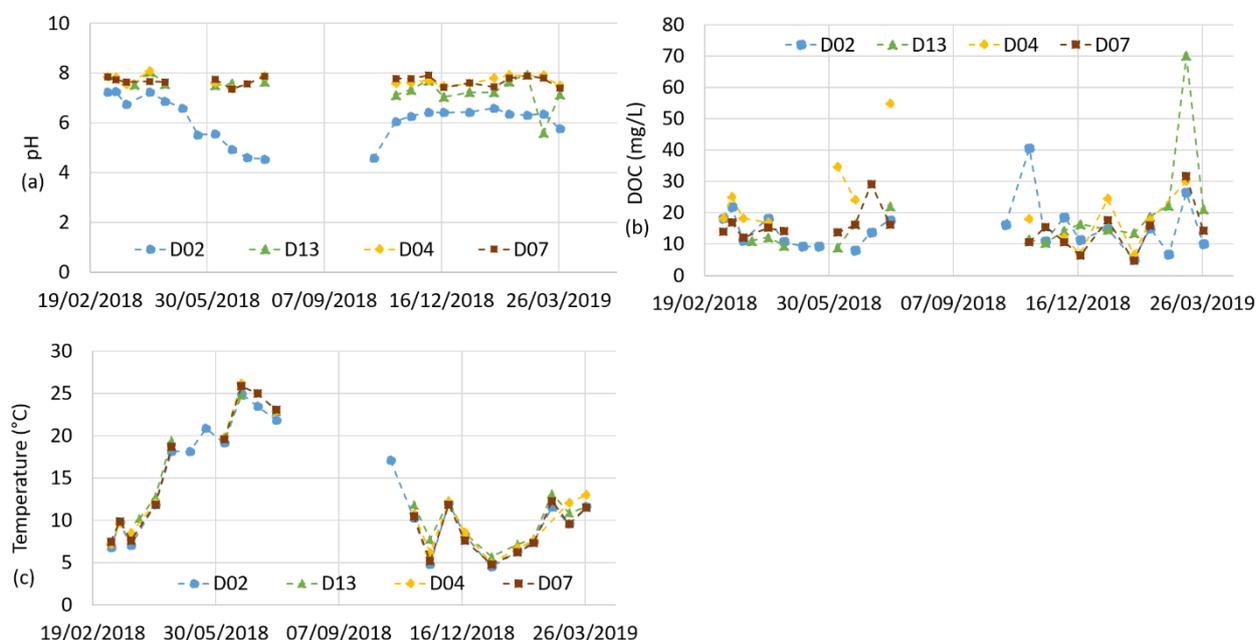


Figure 56. Evolution of pH (a) and DOC (b) of soil solution and temperature (c) of soil through one year of culture

The soil temperature evolution presented in Figure 56 (c), shows an important variation through year link to seasons. At the end of winter, soil temperature exceeds 5 degrees and progressively increases to 25 degrees in the end of spring. It is also possible to see potential soil temperature increase in autumn depending climate variations.

b. Evolution of copper on soil solution during one year

The Figure 57 represents the evolution of soil-solution copper concentration through year for the 4 different parcels. The concentrations are not stable through the year and present simultaneous variations between parcels depending time period, suggesting variation of copper availability in field conditions through year. For the less contaminated soil D04, the concentrations are the lowest, mainly around 50 µg/L; from 14 µg/L to 91 µg/L. For the three other parcels, more contaminated, the concentrations are mainly around 200 µg/L; from 41 µg/L to 304 µg/L for D13; from 95 µg/L to 1377 µg/L for D02 and from 46 to 858 µg/L for D07.

There is two main periods during the year when variations occur with an increase factor from 6 to 38 depending on parcels : the early spring and the early summer. The most important increase for 3 of the parcels (D04, D07, D13) is produced in early spring with concentrations reaching respectively 91 µg/L, 858 µg/L and 304 µg/L. As for DOC concentration, it exists also a variation of contamination intensity on the early springs of different years as it is illustrated here with the parcel D07 and D04. There is a factor 2 between the highest concentrations found at the 2018 early spring compared to 2019 early spring. But this is not visible for D02 and D13. Concerning parcel D02, the highest copper concentration is found in summer with concentration reaching 1377 µg/L. At this period, copper fungicide application had been made (represented by the arrows on the graphic) from the end of May to August. Therefore, the copper increases in summer time can be correlated with the application periods.

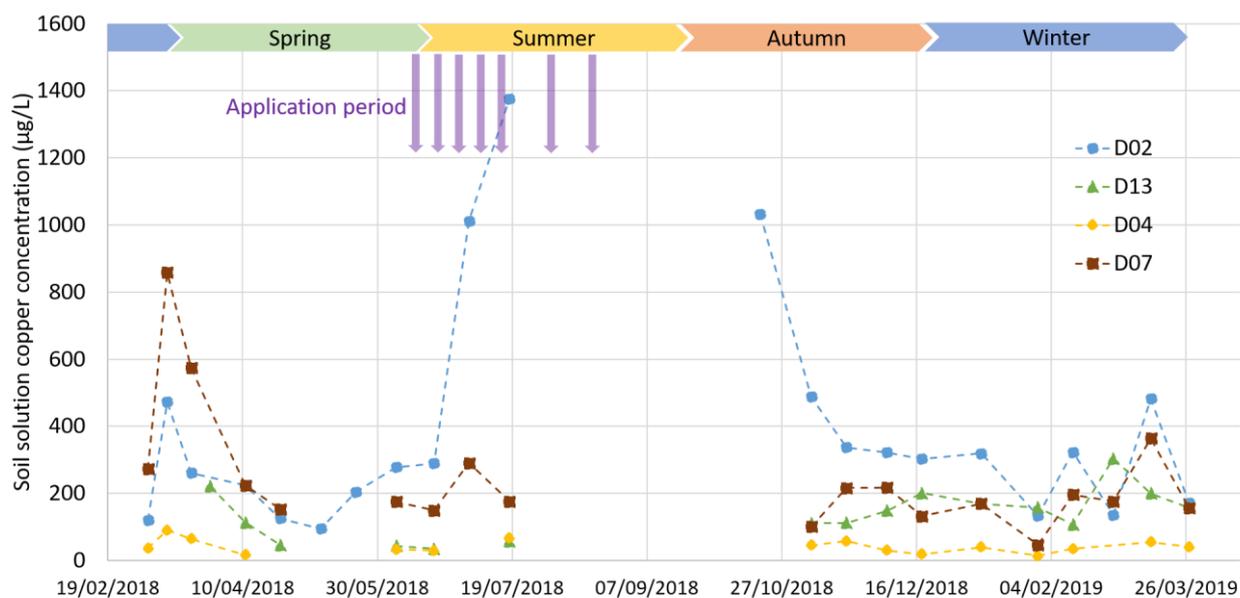


Figure 57. Evolution of soil solution copper concentration through one year of culture (µg/L)

c. Evolution of DGT copper during one year

The Figure 58 represents the evolution of DGT copper concentration through year. The use of DGT also demonstrated the presence of copper concentration variations for all parcels with a factor from 10 to 50 in the early spring. As for soil solution, the copper concentrations of the

less contaminated parcel D04 are the lowest. Concentrations are mainly around 10 µg/L through the year but can reach 39 µg/L in the early spring. For the 3 other more contaminated parcels, the concentration values are very similar with a concentration mainly around 100 µg/L. During the early spring peak contamination, the concentration of the three parcels reach 400 µg/L. As for copper concentration in soil solution, there is variation of contamination intensity on the early springs of two years also illustrated with DGT results. There is also a factor 2 between the highest copper concentration of early spring 2018 and early spring 2019 but in contrast with soil solution, the highest concentrations are found for the early spring 2019.

In contrast with soil solution, copper fungicide applications seems to have no impact on DGT copper concentration.

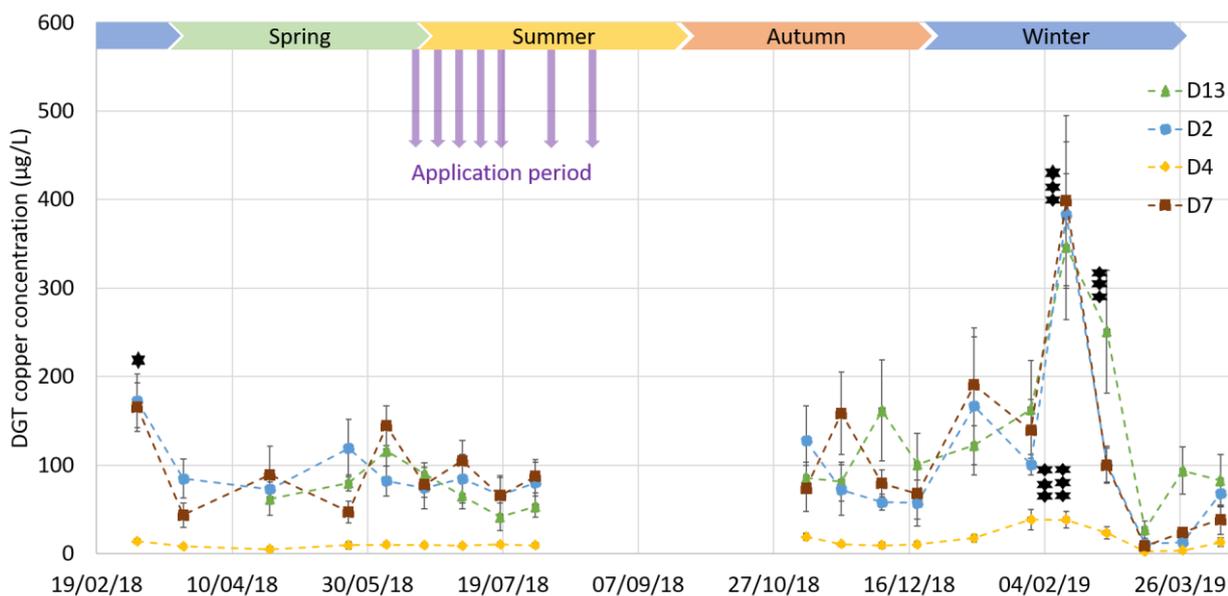


Figure 58. Evolution of DGT copper concentration through one year of culture

4. Discussion

a. Impact of copper fungicide application

From May to August in 2018, 7 applications of copper fungicides were made. The same quantities were applied on all the four parcels at the same week.

The highest variation of copper concentration on soil solution corresponds to the period of fungicide application for one parcel (D2). On this parcel, there was also an important variation of pH (up to 3 pH units) which is correlated with the temperature increase. The impact of copper application on soil solution concentration was more pronounced for this most acidic parcel as parcel D2. This could be due to the low buffering capacity of this sandy soil with low organic matter content. This huge increase for this parcel leads up to the highest concentrations found across all parcels and all periods. Cloutier-Hurteau et al. (2008) already showed an more important copper link to organic matter in solution when pH was acid and suggested a potential

role of microbial mineralization on the supply of copper to the soluble fraction of rhizosphere. They also suggesting a real role of microorganisms on copper speciation dynamic. For the others parcels, the application of copper did not lead to an important increase of copper concentration on soil solution. A small increase is still noticed only for D7, the most contaminated parcel. The fact that copper application induced no important increase of concentrations on soil solution may suggest that this copper was rapidly complexed in the soils with organic matter or other soil constituents such as oxyhydroxides of iron or aluminum (Sauvé et al., 2000; Vega et al., 2010). Therefore, for parcels with an important buffering capacity, there should not have a problem of higher copper contamination on soil solution at spreading period.

However, no significant variation of DGT concentrations was noticed for all parcels at this moment even for the acidic D2 parcel. DGT results showed low variation of copper concentration during period of fungicide application. Laurent et al. (2020) already showed that pH and organic matter changes could counteract Cu contamination in soils by decreasing the Cu^{2+} activity in soil solution.

b. Early spring contamination peak

At the end of 2018 wintertime, when the soil temperature increased, we noticed an increase of copper concentration in soil solution, reaching 800 $\mu\text{g/L}$ in parcel D07 (Figure 57). Simultaneously, it is possible to observe an increase of temperature, which was correlated with an increase of dissolved organic matter probably due to a recovery of mineralization by soil microorganisms. This microbial flush phenomenon could induce a remobilization of copper initially sorbed on this organic matter. This phenomenon was observable for all the parcels but more pronounced for the highest contaminated soils. The same observation was visible at the end of 2019 wintertime too but not as pronounced than for 2018 wintertime, reaching 400 $\mu\text{g/L}$ (Figure 57). Probably due to higher temperature during all the wintertime and so a less important microorganism flush at the end of winter. This phenomenon is also visible with DGT measurements but in contrast with soil solution results, the most important contamination peak is for the end of 2019 wintertime reaching 400 $\mu\text{g/L}$ for parcel D07 compared to the end of 2018 wintertime reaching 180 $\mu\text{g/L}$ (Figure 58).

The hypothesis behind the fact that DGT measurements is less important in 2018 compared to soil solution concentration is probably that the copper was not bioavailable and complexed with dissolved organic matter. In the opposite, in wintertime 2019, the copper was probably more bioavailable due to a less important microbial flush and so a more important free copper level.

c. Toxicity risks

Vines seem to be tolerant to copper at total concentration less than 1 μM (Juang et al., 2012). The median inhibition concentration has been estimated at 3.9 μM by Juang et al. (2012). At soil solution copper concentrations up to 10 μM , the first toxicity signs can be observed at the roots extremity as an increase of vacuolation and plasmolysis (Juang et al., 2012).

Regarding the concentrations observed in this study, only the less contaminated and younger parcel D04 is almost always behind the $1\mu\text{M}$ ($63.5\ \mu\text{g/L}$) vines tolerance threshold. In contrast, the first inhibition level estimated at $3.9\ \mu\text{M}$ ($243.75\ \mu\text{g/L}$) is exceeded sometimes in others parcels and mainly in parcels D02 and D07. Moreover, it was possible to observed copper concentrations around $1000\ \mu\text{g/L}$ in these two parcels which represent $16\mu\text{M}$, exceeding the first toxicity signs level fixed at $10\ \mu\text{M}$. However, these toxicity values were obtain using a hydroponic system in which copper is mainly in free ion Cu^{2+} form. This is not the case in real soils where copper is mainly complexed to organic particles. It is thus not really precise to compare copper concentration in *in-situ* soil solution with values from hydroponic system.

5. Conclusion

This field monitoring one year around allowed demonstrating that the copper concentrations in soil solution were not stable but fluctuated during the year by a factor 6 to 38 depending of the soil with 2 different critic period during the year. The DGT concentration also varied by a factor 12 to 45 depending of the soils but the higher concentrations found did not correspond to the same period with the ones found in soil solution. Application of copper had an impact on soil solution concentration only for the strongly acidic parcels as their buffering capacity is low. The high copper concentration in the acidic parcel D02 is also corresponding with the increase of temperature and the decrease of pH. Nevertheless, this phenomenon is not observable in DGT measurements. This is mainly explained by the fact that DGT measurements are not impacted by variation of pH as it only adsorbed available copper. When copper is sampled in soil solution using pore water cup, all the form of copper present in soil solution are samples even the DOM complexed form. This would suggest that this period is not a critical toxicity period for plants as DOM adsorbed copper in soil solution.

However, an important increase of copper concentration was observed both for passive and active sampling at the early spring, when the soil temperature and the microbial activities increased. The microorganisms start degrading organic matter and, by this fact, release both DOM and copper in soil solution. The fact that even DGT measurements can observed this copper increase signifies that at this period time, the free ion Cu^{2+} form is higher. The DOM content is probably not enough to complex all the copper in solution. The role of organic matter mineralization seemed to be major to explain the soil-solution equilibrium and the availability of copper in the contaminated vineyard soils.

Regarding this two critical periods, it is possible to conclude that the choice of the sampling period of soils could modify the results of the DGT measurements in lab.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Sylvie Bussière and Cécile Coriou (INRAE of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their assistance during all the lab tests and analytical analyzes. Thank you to Marie Lebeau, Chloé Quenot and Thierry Robert (INRAE of Bordeaux- ISPA, UMR 1391, Villenave-d'Ornon, France) for their help during the sampling

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

period. This work is made as part of the PhytoCOTE project with the financial support of ANR as part of the investment program at the COTE Excellence Laboratory (ANR-10-labx-45), of the Nouvelle-Aquitaine region and of European Union (project CPER A2E). Europe is engaged in Nouvelle-Aquitaine with the region development European investments (FEDER).

Sous-partie 2 : Evolution de la composition de la solution de sol en pesticides organiques au cours d'une année de culture

1. Introduction et objectifs

Le sol est un compartiment complexe composé de 3 phases : solide, liquide et gazeuse. Si les interactions entre la phase gazeuse et les deux autres phases du sol, la phase solide et la phase liquide, semblent minimales, les interactions entre la phase solide et la phase liquide du sol peuvent être importantes. La phase liquide correspond à la solution de sol encore appelée l'eau interstitielle du sol. Elle joue un rôle clé dans le concept de disponibilité des éléments puisque c'est à partir de celle-ci que les végétaux et autres espèces terrestres puisent les ressources énergétiques nécessaires à leur croissance et leur développement. Aucune étude ne s'est focalisée sur les concentrations retrouvées dans les solutions de sol ainsi que sur leur potentielle variabilité au cours du temps. La solution de sol étant directement impactée par les conditions hydriques et le passage en solution des éléments en partie lié à la dégradation de la matière organique par les microorganismes du sol mais aussi aux propriétés intrinsèques de chaque molécule, il est probable que ces transferts varient tout au long de l'année selon les conditions environnementales. Il est donc primordial d'étudier la composition de cette solution de sol in-situ sur une année complète de culture afin d'évaluer les risques toxicologiques potentiels pouvant découler de ces transferts du sol vers la solution de sol. Deux questions se posent : 1) Quelles sont les molécules retrouvées en solution de sol et de quel est l'ordre de grandeur des concentrations ? ; 2) Y'a-t-il une évolution au cours du temps de la composition de la solution de sol soumis aux conditions météorologiques lors d'une année complète de culture et peut-on identifier des périodes critiques de potentielle toxicité et en identifier les causes ?

Tableau 22. Caractéristiques physico-chimiques des sols choisies pour le suivi de la solution de sol ainsi que leur concentration en HTBA, béalaxyl et spiroxamine dans le sol

Parcelle	Age viticole	pH	Cu total (mg/kg)	HTBA (LQ 0,5 ng/g)	Béalaxyl (LQ 0,1 ng/g)	Spiroxamine (LQ 0,01 ng/g)	Carbone organique (g/kg)	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)
D02	74	5,3	101	3,6	0,1	0,01	5	4,7	15	80
D04	17	7,4	16	0,6	0,6	0,6	12	5,5	14	80
D07	74	6,8	197	1,8	3	0,2	8	3,6	11	85
D13	74	6,5	161	2,7	1	0,1	6	7,1	38	55

Pour répondre à ses questions, 2 bougies poreuses en inox ont été installées de chaque côté d'un pied de vigne sur 4 parcelles ayant des propriétés différentes, référencées dans le Tableau 22. Un prélèvement a été réalisé toutes les deux semaines pendant une année de culture à l'aide d'une pompe à vide si les conditions d'humidité le permettaient. Ainsi, aucun échantillon n'a pu être collecté entre août et mi-octobre. Les échantillons ont été stockés dans des flacons en verre, partagés (quartage) en 4 échantillons dans le but de réaliser à la fois des mesures de pesticides organiques, de cuivre, de carbone organique dissous et de pH. Les échantillons pour

l'analyse des pesticides organiques ont été congelés puis extraits à l'aide d'une extraction sur phase solide (SPE) avant d'être analysés par LC-MS/MS et GC-MS/MS.

2. Résultats

a. Molécules épandues l'année de suivi

Quantification et fréquence

Les graphiques de la

Figure 59 représentent la fréquence de quantification des molécules épandues ainsi que les variabilités de concentrations retrouvées au cours de l'année. Sur les 6 molécules épandues et recherchées, 1 n'est jamais retrouvée. Il s'agit du cyazofamid, épandu entre le 08 mai 2018 et le 08 juillet 2018.

Concernant les 5 autres molécules, elles sont toutes retrouvées dans les 4 parcelles étudiées sauf le difénoconazole épandu le 20 juin, le 25 juin et le 08 juillet 2018 qui n'est pas retrouvé au sein des parcelles D2 et D13. Au sein de la parcelle D4, elle est la molécule la moins retrouvée en fréquence (31% des échantillons) et avec des concentrations comprises entre 0,72 ng/L et 1,61 ng/L ce qui fait d'elle également la molécule la moins concentrée parmi les 4 molécules présentes dans les échantillons. Au sein de la parcelle D7, le difénoconazole est plus fréquemment retrouvé (64% des échantillons) et avec des concentrations légèrement plus importantes que dans la parcelle D4 allant de 1,17 ng/L à 3,18 ng/L. Malgré cela, elle reste la molécule retrouvée aux plus basses concentrations dans la parcelle D7 également.

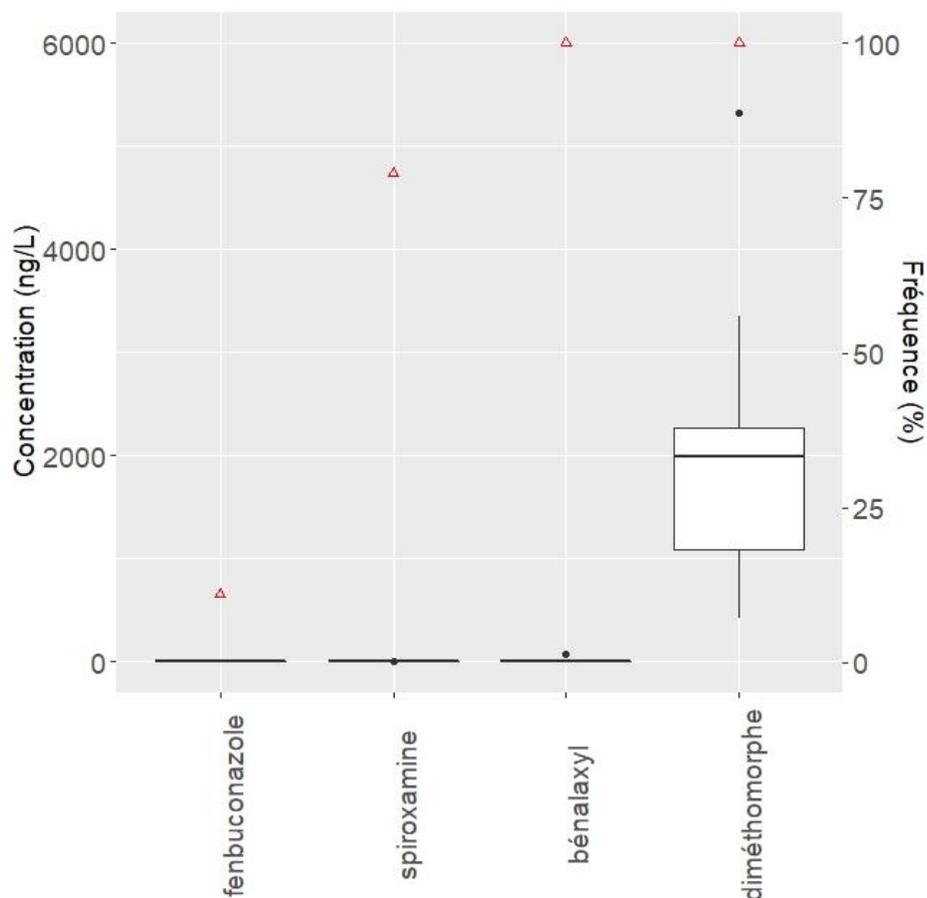
Autre molécule moins fréquemment retrouvée et avec des concentrations plus faibles que les autres, le fenbuconazole. Cette molécule a été épandue le 01 juin et le 08 juillet 2018. Elle est retrouvée dans 11%, 62 %, 57% et 40% dans les parcelles D2, D4, D7 et D13 respectivement avec des concentrations bien plus importantes pour la D4 et la D7 (entre 0,94 et 8,84 ng/L pour la D4 et entre 1,91 et 14,1 pour la D7) que pour la D2 et la D13 avec des concentrations comprises entre 1,16 et 3,26 ng/L et entre 0,49 et 1,73 ng/L respectivement.

La spiroxamine n'est retrouvée dans 100% des échantillons que dans la parcelle D7, néanmoins sa présence est quasi annuelle également pour les autres parcelles puisqu'elle est retrouvée dans 79%, 92% et 70% des échantillons des parcelles D2, D4 et D13 respectivement. Malgré cela, les concentrations retrouvées sont relativement basses puisque comprises entre 0,07 et 5,33 ng/L pour la D2, entre 0,21 et 7,12 ng/L pour la D4, entre 0,41 et 17,35 ng/L pour la D7 et entre 0,05 et 3,36 ng/L pour la D13.

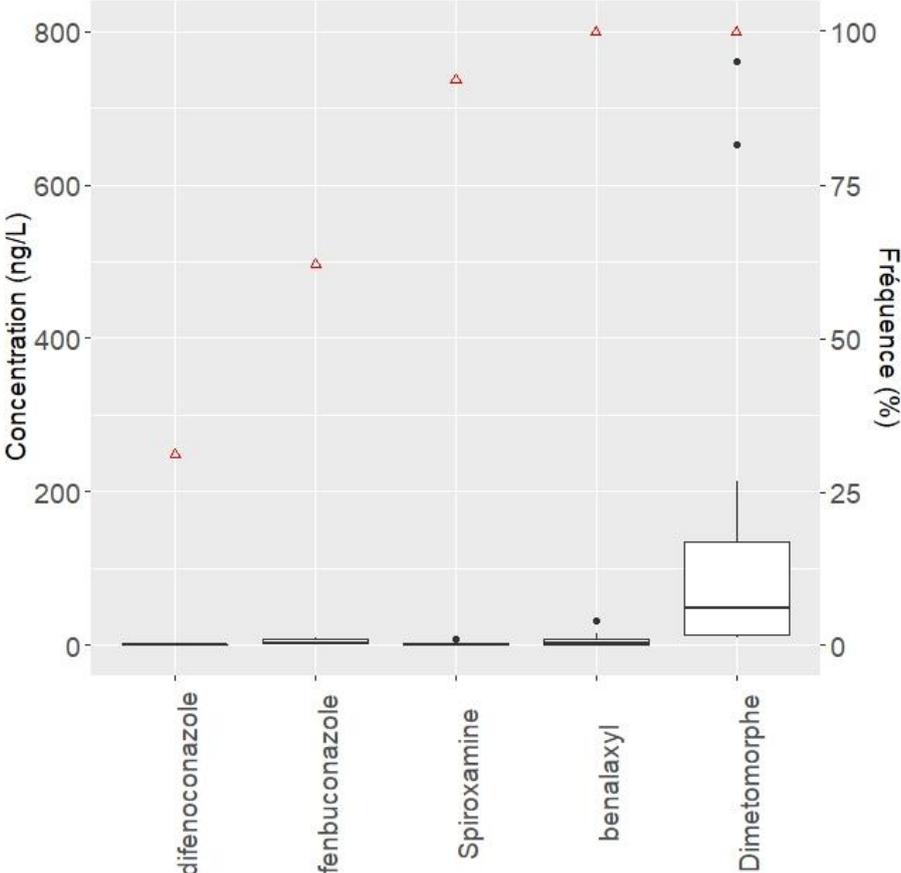
Les deux dernières molécules épandues, le diméthomorphe et le béalaxyl, sont retrouvées tout au long de l'année dans les 4 parcelles étudiées puisqu'elles ont pu être quantifiées dans 100% des échantillons. En revanche, au niveau des concentrations, il est possible de constater une très grande différence entre ces deux molécules. Le béalaxyl est retrouvé à des concentrations comprises entre 0,85 et 69,4 ng/L dans la parcelle D2, entre 0,16 et 32 ng/L dans la parcelle D4, entre 0,80 et 52 ng/L dans la parcelle D7 et entre 0,28 et 11 ng/L dans la parcelle D13.

Concernant les concentrations du diméthomorphe, elles sont bien plus élevées avec des concentrations comprises entre 423 et 5330 ng/L dans la parcelle D2, entre 10 et 760 ng/L dans la parcelle D4, entre 34 et 1851 ng/L dans la parcelle D7 et entre 100 et 2067 ng/L dans la parcelle D13.

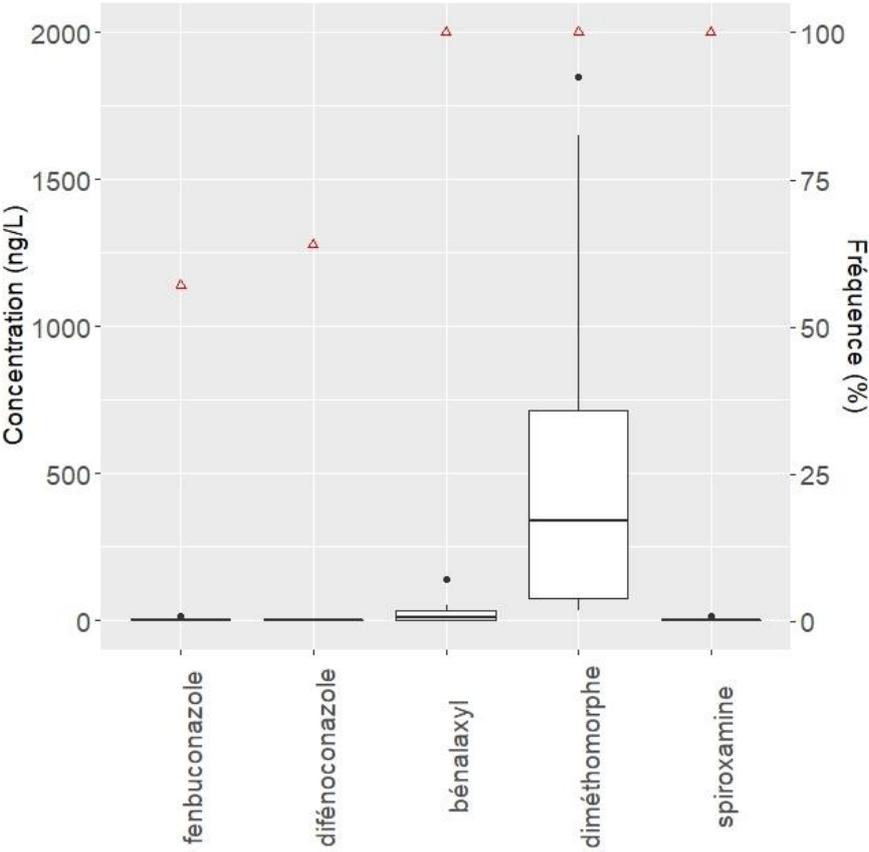
Il est ainsi possible d'observer des variations de contamination selon les parcelles mais également les molécules. Les parcelles D4 et D7 qui sont toutes deux des podzosols présentent les plus fortes concentrations mais également les fréquences de quantification les plus importantes pour 3 des 5 molécules retrouvées : le difénoconazole, le fenbuconazole et la spiroxamine. En revanche, pour les 2 autres molécules retrouvées dans 100% des échantillons, la parcelle D2 qui est un luvisol présente les plus fortes concentrations à la fois pour le diméthomorphe et le béalaxyl. Concernant le béalaxyl, la parcelle D7 présente également de fortes concentrations tandis que pour le diméthomorphe, la parcelle D13, également un luvisol, présente également les plus fortes concentrations.



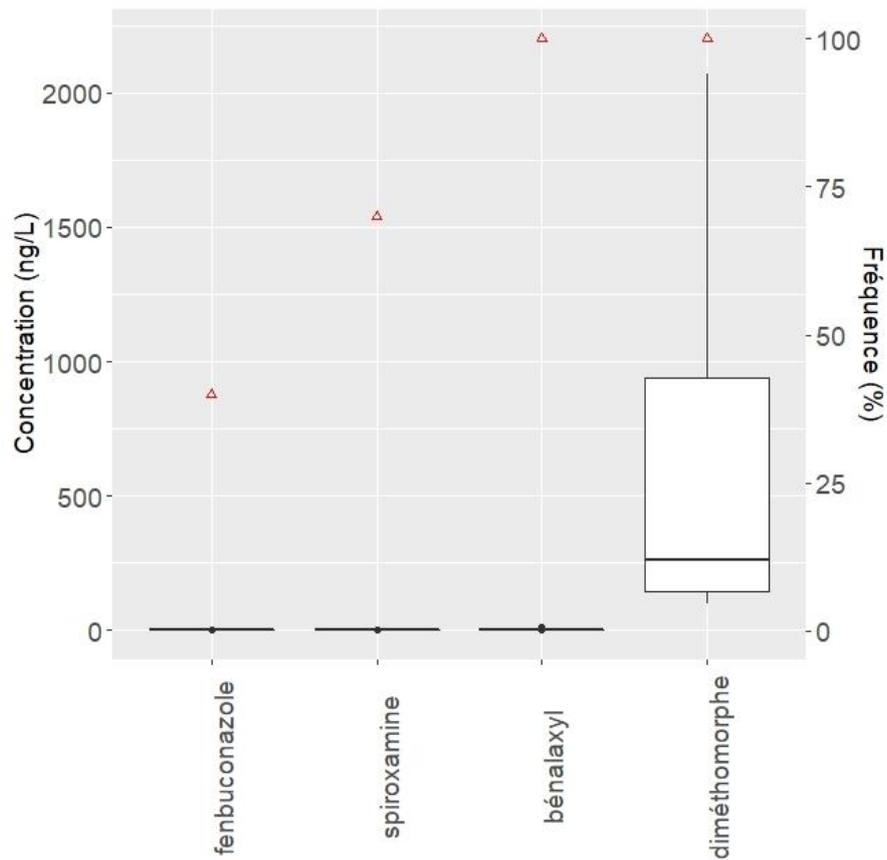
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 59. Fréquences et concentrations retrouvées sur l'année dans la solution de sol des parcelles (a) D2 ; (b) D4 ; (c) D7 et (d) D13 (boxplot : concentration ; triangle : fréquence)

Evolution sur l'année

Comme illustré par la Figure 60, certaines molécules présentent un pic de contamination important peu de temps après la date d'épandage (Tableau 20). C'est le cas pour le béalaxyl, la spiroxamine et le fenbuconazole. En revanche, aucun pic lié à la période d'épandage n'est observé pour le diméthomorphe et le difénoconazole.

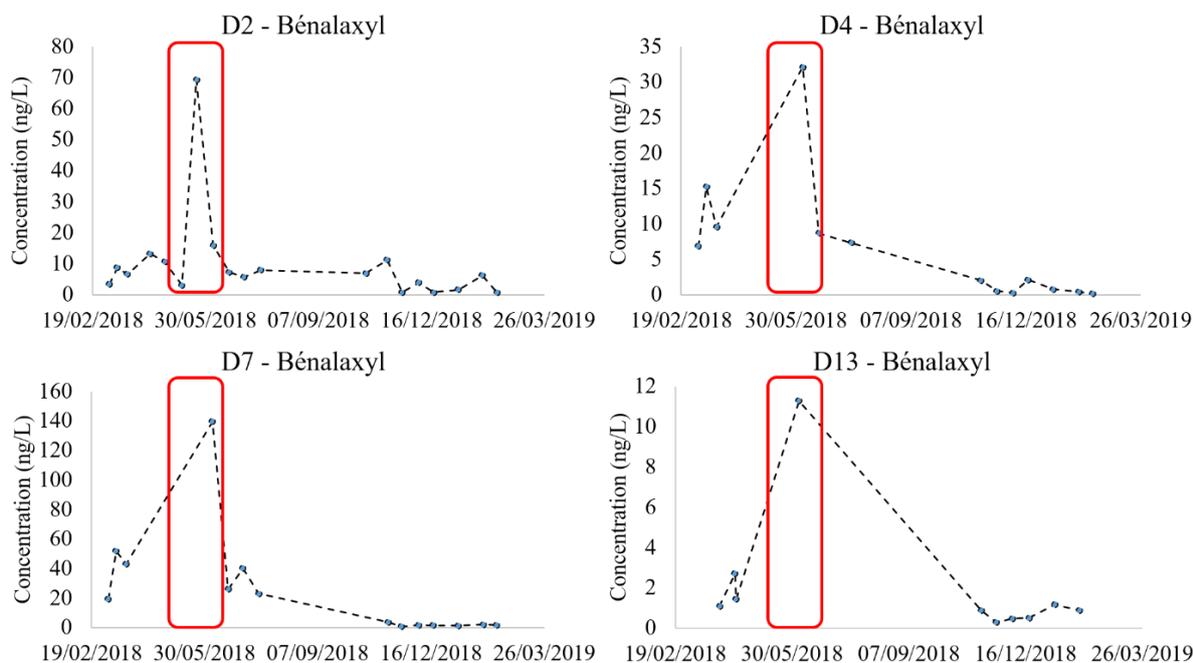


Figure 60. Evolution des concentrations de béalaxyl sur l'année au niveau des 4 parcelles

Une deuxième période à laquelle il est possible d'observer un pic de contamination est au moment de l'augmentation des températures au début du printemps 2018, le 13 mars 2018. C'est le cas pour le diméthomorphe sur les parcelles D2, D4 et D7 et pour le béalaxyl sur toutes les parcelles qui montre cependant un le pic de contamination plus faible que celui lié à l'épandage. Concernant le diméthomorphe, ce pic de début de printemps est responsable des plus fortes concentrations pour les parcelles D4 et D7. Il n'est pas possible d'observer si ce phénomène s'est également produit sur la parcelle D13 en raison d'un début de suivi différé sur cette parcelle. Néanmoins, aucun pic n'est observé pour ces molécules au printemps 2019 (Figure 61).

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

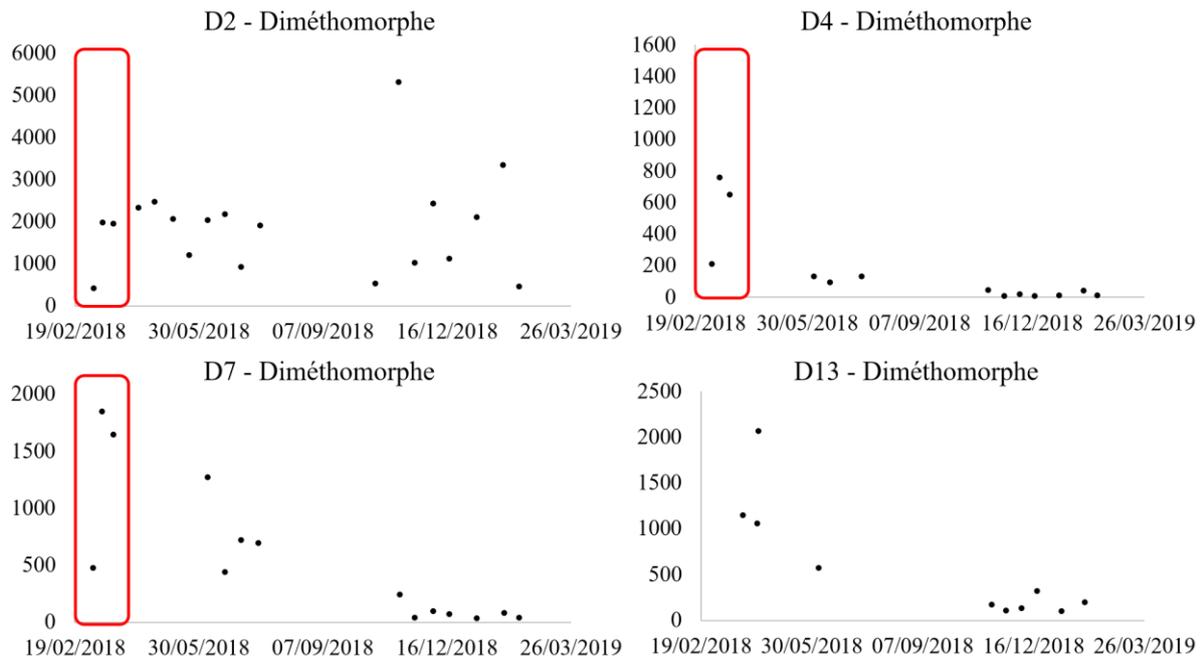
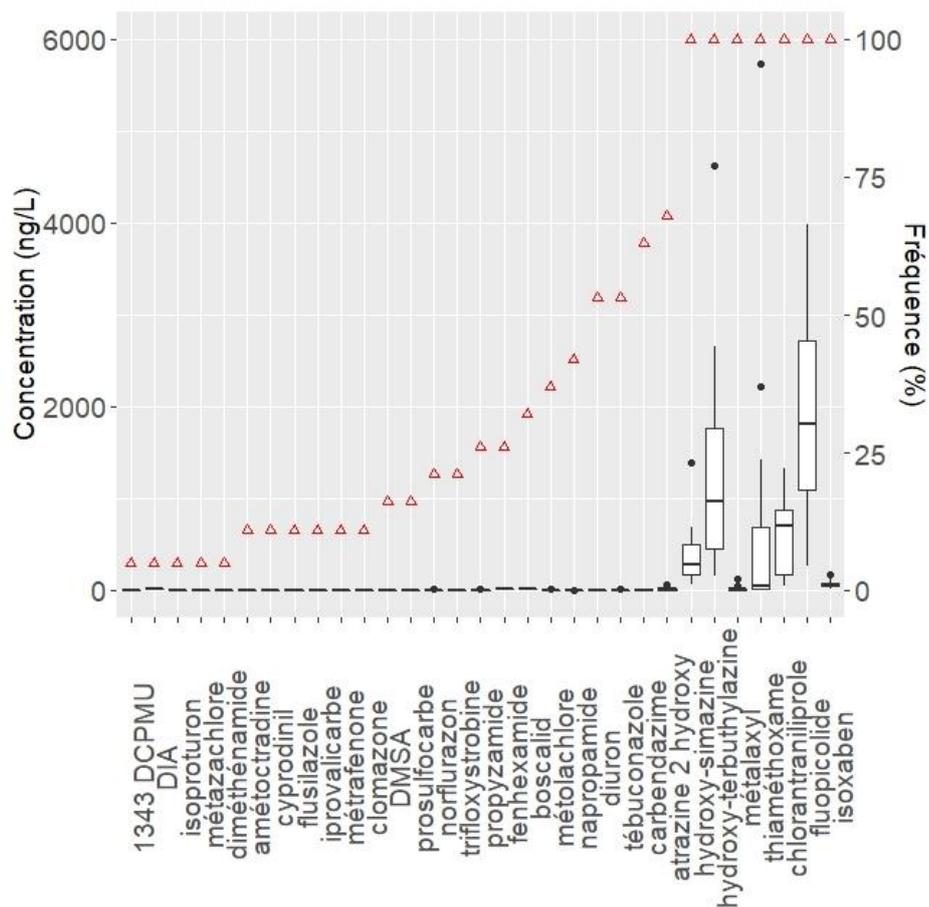
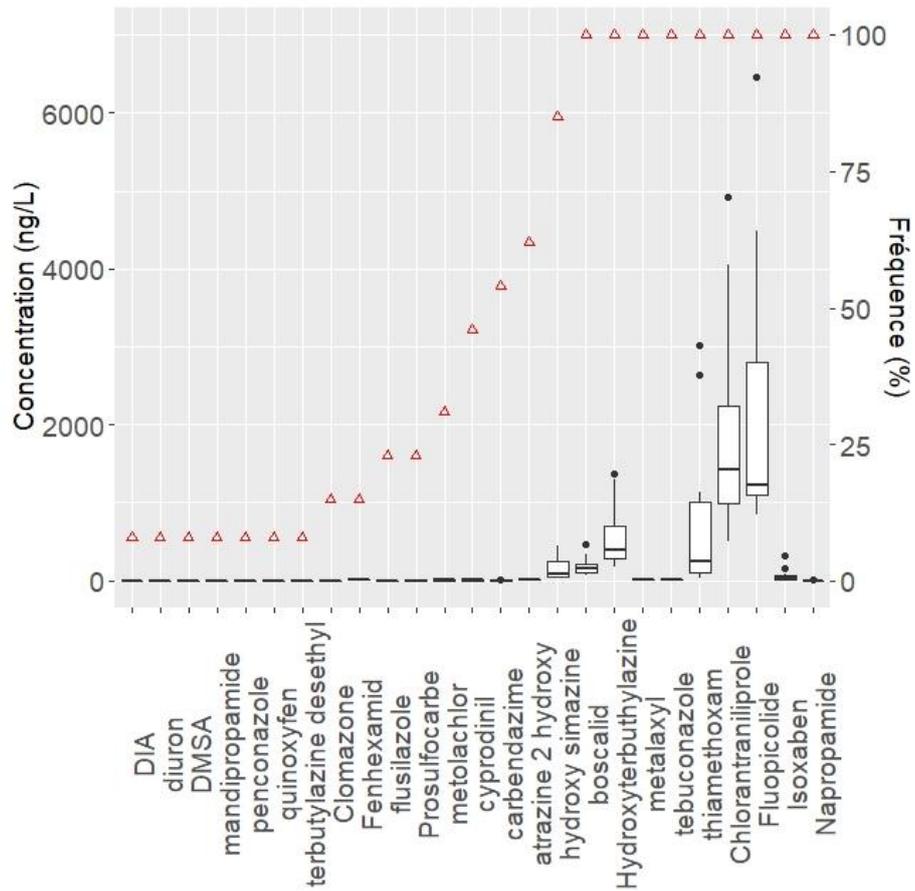


Figure 61. Evolution des concentrations de diméthomorphe au cours de l'année pour les 4 parcelles

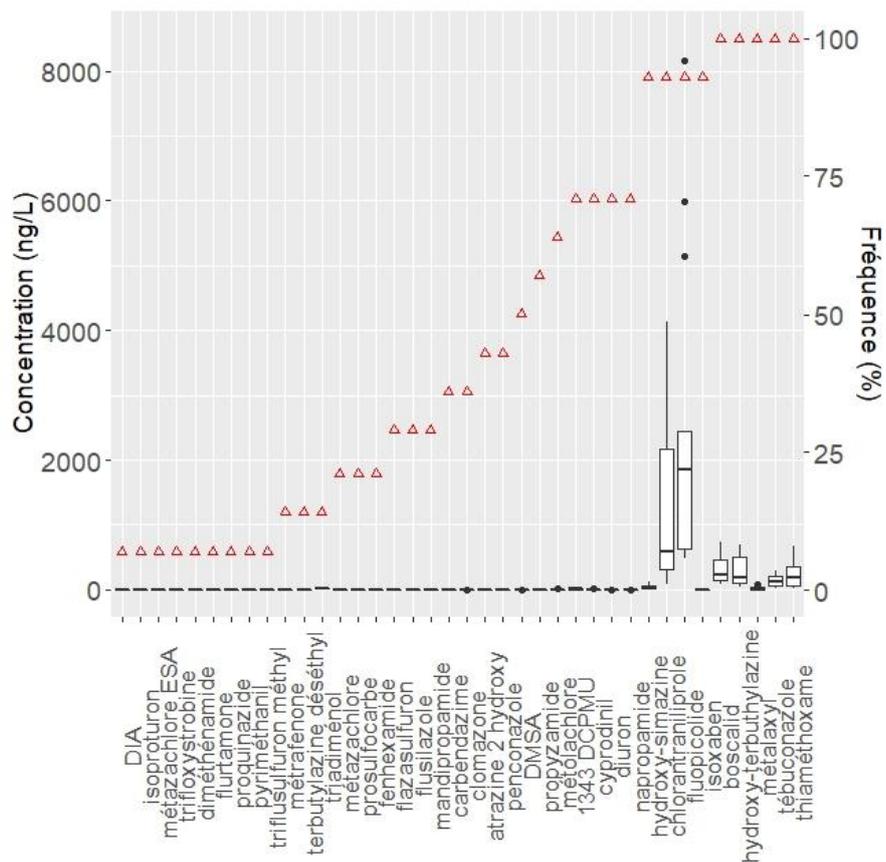
b. Molécules non épandues en 2018



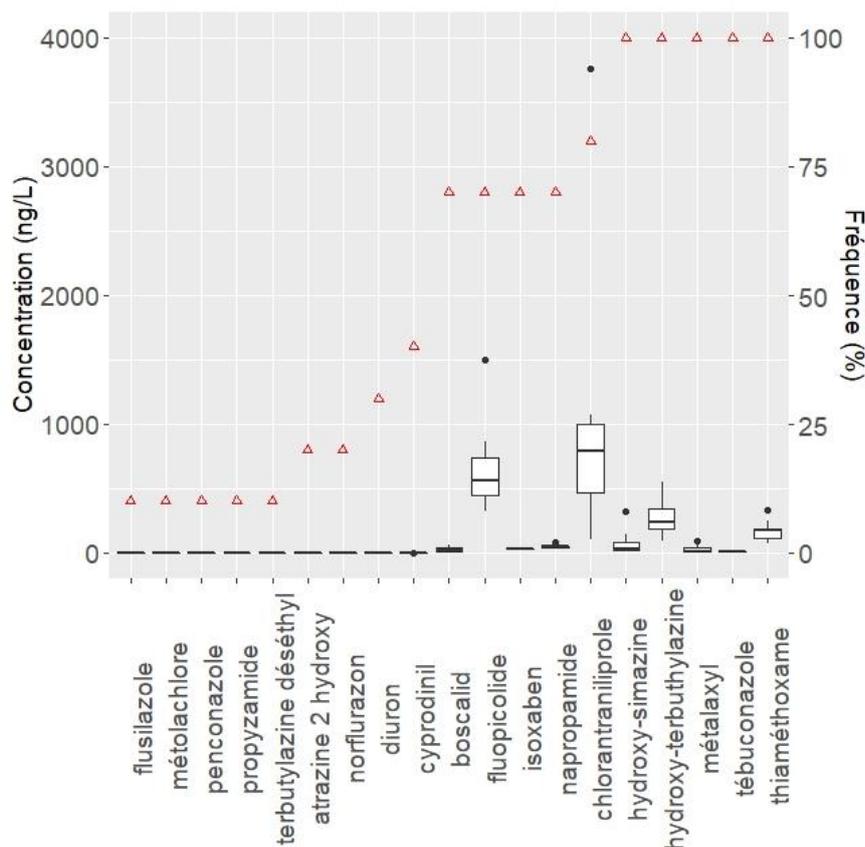
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 62. Fréquences et concentrations retrouvées sur l'année dans la solution de sol des parcelles (a) D2 ; (b) D4 ; (c) D7 et (d) D13 (boxplot : concentrations ; triangle : fréquence)

Molécules non épandues en 2018, retrouvées toute l'année

Sur le panel de molécules suivies, 43 n'ayant pas été épandues l'année du suivi, sont malgré tout retrouvées en solution (

Figure 62). Certaines étant présentes toute l'année et d'autres retrouvées ponctuellement.

Parmi les molécules présentes toute l'année, on retrouve des molécules épandues les années précédentes. C'est le cas du thiaméthoxam et du fluopicolide épandus en 2017, du chlorantraniliprole, du cyprodinil et du tébuconazole épandus en 2016, du boscalid épandu en 2014 et du métalaxyl épandu en 2013. Ces molécules peuvent également être retrouvées dans certaines parcelles à des concentrations dépassant celles des molécules épandues l'année même du suivi. C'est notamment le cas pour le boscalid (D4 : 74-471 ng/L ; D7 : 73-727 ng/L ; D13 : 7-62 ng/L), la chlorantraniliprole (D2 : 41-1319 ng/L ; D4 : 499-4918 ng/L ; D7 : 85-4141 ng/L ; D13 : 1300-3764 ng/L), le fluopicolide (D2 : 263-3986 ng/L ; D4 : 840-6451 ng/L ; D7 : 472-8165 ng/L ; D13 : 319-1503 ng/L), le thiaméthoxam (D2 : 11-2209 ng/L ; D4 : 39-3010 ng/L ; D7 : 27-676 ng/L ; D13 : 72-333 ng/L) et le tébuconazole dans le cas de la parcelle D7 avec des concentrations comprises entre 24 et 298 ng/L. En revanche, dans les autres parcelles, le tébuconazole est retrouvé à des concentrations moins importantes (entre 0,70 et 10 ng/L dans la D2, entre 5 et 31 ng/L dans la D4 et entre 2 et 13 ng/L dans la D13). Le métalaxyl est

également retrouvé à des concentrations plus basses dans l'ensemble des parcelles (D2 : 0,32-122 ng/L ; D4 : 0,63-26 ng/L ; D7 : 2-79 ng/L ; D13 : 5-88 ng/L).

On distingue également des molécules n'ayant pas été épandues entre 2011 et 2018 mais ayant potentiellement pu l'être auparavant. C'est notamment le cas de l'isoxaben et du napropamide avec des concentrations retrouvées, respectivement comprises entre 20-165 ng/L et entre 0,1-2 ng/L dans la D2 ; 16-327 ng/L et 1-10 ng/L dans la D4 ; 0,6-5 ng/L et 0,2-4 ng/L dans la D7 ; 22-44 ng/L et 38-84 ng/L dans la D13. 2 produits de dégradation sont également retrouvés toute l'année. Il s'agit de l'hydroxy-terbuthylazine et de l'hydroxy-simazine, métabolites de 2 triazines interdites à l'utilisation en 2003 qui sont la terbuthylazine (ré-autorisée en maïsiculture en 2017) et la simazine. Ces deux molécules sont retrouvées à des concentrations très importantes pouvant même être la concentration la plus importante retrouvée dans certaines parcelles. Concernant l'hydroxy-simazine, les concentrations varient entre 66 et 1383 ng/L dans la D2, entre 37 et 450 ng/L dans la D4, entre 5 et 118 ng/L dans la D7 et entre 14 et 324 ng/L dans la D13. L'hydroxy-terbuthylazine présente, elle, des concentrations plus importantes que l'hydroxy-simazine variant de 158 à 4618 ng/L dans la D2, de 166 à 1369 ng/L dans la D4, de 39 à 698 ng/L dans la D7 et de 92 à 548 ng/L dans la D13. Le diuron, interdit d'usage depuis 2008 mais probablement épandu antérieurement sur le site et son métabolite le 1343 DCPMU sont retrouvées à des concentrations comprises entre 0,5 à 5 ng/L pour le diuron et de 4 à 24 ng/L pour le 1343 DCPMU. Le cyprodinil et le diuron sont également retrouvés dans les autres parcelles mais de façon ponctuelle (fréquence de quantification inférieure à respectivement 40% et 50% et concentrations inférieures à respectivement 4,5 ng/L et 1 ng/L).

Molécules non épandues, retrouvées ponctuellement

On met en évidence également des molécules épandues les années précédentes parmi les molécules retrouvées ponctuellement. C'est le cas de la trifloxystrobine épandue en 2017, du cyprodinil, du penconazole et du quinoxyfen épandus en 2016, de l'amétoctradine et du mandipropamide épandus en 2015, du fenhexamid épandu en 2013 et du pyriméthanil épandu en 2011.

Tout comme le napropamide et l'isoxaben, certaines molécules retrouvées ponctuellement n'ont pas été épandues entre 2011 et 2018 mais l'ont potentiellement été avant. C'est le cas de la clomazone, du diméthanamide, du DMSA (métabolite du dichlofuanide), du flazasulfuron, de la flurtamone, du flusilazole, de l'iprovalicarb, de l'isoproturon, du métazachlore, du métazachlore ESA (métabolite du métazachlore), du S-métolachlore, de la métrafénone, du norflurazon, de la propyzamide, du proquinazide, du prosulfocarbe et du triflusaluron-méthyl. C'est aussi le cas pour un certain nombre de molécules interdites d'utilisation actuellement telles que la terbuthylazine et son métabolite la terbuthylazine déséthyle, le diuron et son métabolite le 1343 DCPMU, la carbendazime et deux métabolites de l'atrazine, l'hydroxy-atrazine et l'atrazine déisopropyle (DIA).

Néanmoins, toutes ces molécules retrouvées ponctuellement, ne présentent pas de concentrations importantes, ne dépassant pas 63 ng/L pour la parcelle D2 avec une médiane à

1,2 ng/L ; 19 ng/L pour la D4 avec une médiane à 1,7 ng/L ; 14 ng/L pour la D7 avec une médiane à 1 ng/L et 3 ng/L pour la D13 avec une médiane à 0,5 ng/L.

Evolution sur l'année

A la différence des molécules épandues qui peuvent présenter un pic de contamination au moment de l'épandage, les molécules non épandues et toujours présentes en solution devraient avoir une évolution relativement stable dans le temps. Ce n'est pas le cas pour certaines molécules retrouvées tout au long de l'année. En effet, il est également possible pour les molécules non épandues, d'observer des pics de contamination au début du printemps qui peut alors être la période de l'année présentant les plus fortes concentrations de ces molécules. C'est notamment le cas pour le chlorantraniliprole au niveau des parcelles D4 et D13, le boscalid, le tébuconazole au niveau de la D2 et de la D13, le napropamide (Figure 63) et pour le cyprodinil et le diuron pour la parcelle D7.

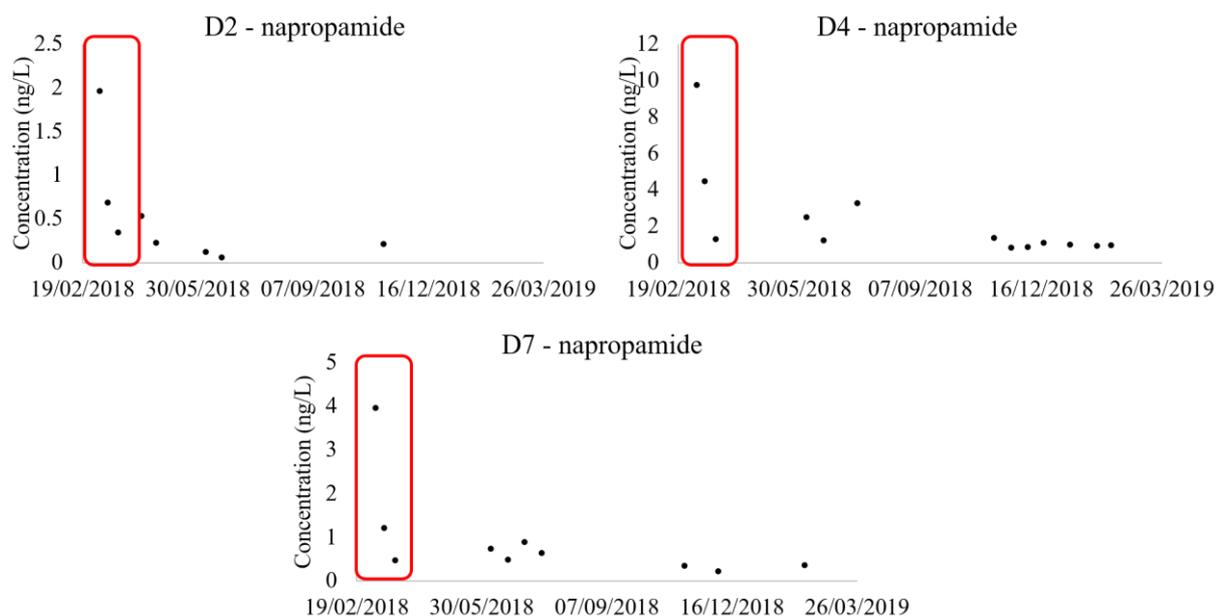


Figure 63. Evolution de la concentration de napropamide au cours de l'année dans les parcelles D2, D4 et D7

En revanche, d'autres molécules vont également montrer ce pic au printemps mais celui-ci ne correspond pas aux plus fortes concentrations rencontrées sur l'année. Il s'agit du chlorantraniliprole (Figure 64) et du tébuconazole au niveau des parcelles D4 et D7, de l'hydroxy-terbuthylazine au niveau de l'ensemble des parcelles et du 1343 DCPMU pour la parcelle D7.

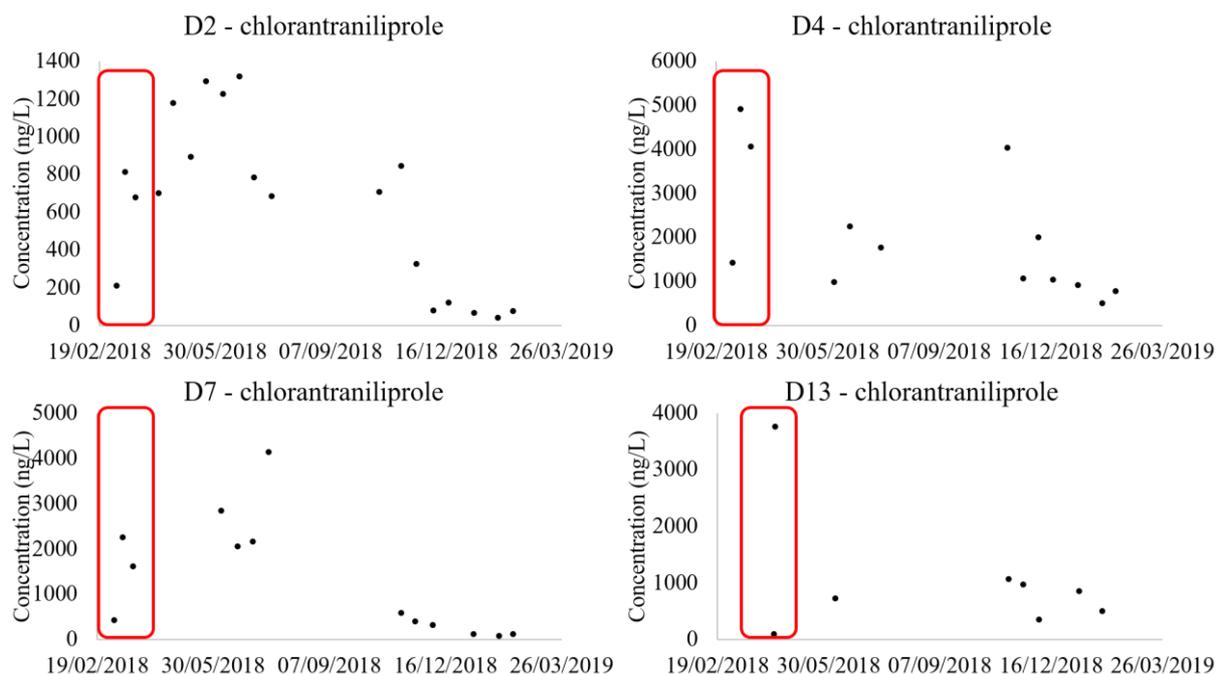


Figure 64. Evolution de la concentration de chlorantraniliprole dans la solution de sol au cours de l'année pour les 4 parcelles suivies

Le thiaméthoxam, montre un pic de contamination sur 3 des parcelles (D2, D4 et D7), début novembre, à la reprise des précipitations (Figure 65). Ce pic correspond pour ces parcelles aux plus fortes concentrations rencontrées et pouvant provoquer une augmentation 500, 80 et 25 fois supérieures aux concentrations rencontrées au printemps et à l'été pour les parcelles D2, D4 et D7 respectivement.

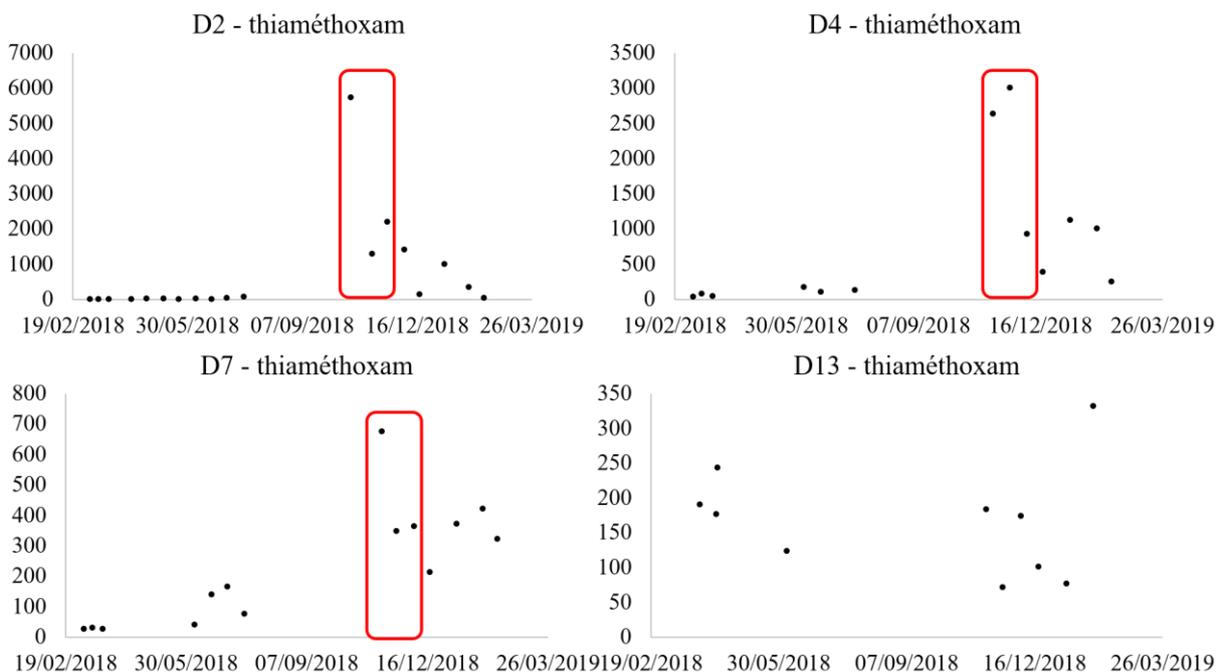


Figure 65. Evolution de la concentration de thiaméthoxam en solution de sol au cours de l'année pour les 4 parcelles suivies

Les autres molécules rencontrées toute l'année ne montrent aucun pic distinctif de contamination. C'est le cas du fluopicolide qui reste quasiment stable toute l'année avec des concentrations dépassant le microgramme par litre pour les parcelles D2, D4 et D7 (Figure 66), du métalaxyl, de l'isoxaben et de l'hydroxy-simazine.

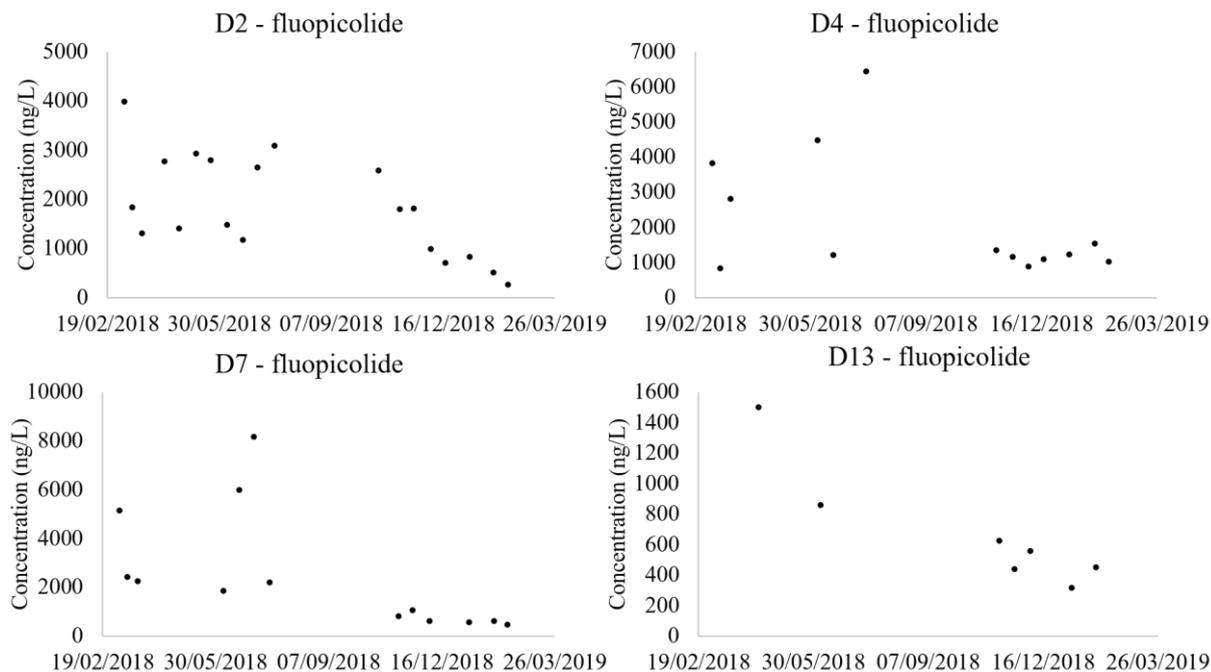


Figure 66. Evolution de la concentration de fluopicolide au cours du temps pour les 4 parcelles suivies

3. Discussion

Aucune publication à notre connaissance ne présente à la fois un suivi temporel de la solution de sol et un screening large des molécules pouvant être retrouvées. Les résultats présentés ci-dessus permettent d'établir une classification des molécules selon plusieurs scénarios de comportement en solution de sol sur l'année.

Concernant le screening large échelle et large temporalité des pesticides en solution, il est possible de catégoriser les molécules selon plusieurs critères :

- Les molécules épandues, non retrouvées
- Les molécules épandues, retrouvées
- Les molécules non épandues, retrouvées ponctuellement
- Les molécules non épandues, retrouvées fréquemment

Il est également possible de mettre en parallèle ces résultats avec l'évolution au cours du temps afin d'essayer d'identifier et d'expliquer des périodes à risque de transferts importants.

a. Les molécules épandues, non retrouvées

Pour ce suivi, il s'agit uniquement d'un fongicide couramment utilisé en viticulture, le cyazofamid. Lors du screening de surface réalisé en partie 1 de cette thèse, le cyazofamid avait été retrouvé dans uniquement 7% des parcelles. Très peu d'études étudient son comportement dans l'environnement, néanmoins, la plupart d'entre elles mettent en avant sa non persistance dans l'environnement avec un temps de demi-vie compris entre 3 et 7 jours selon les sols et les conditions environnementales et avec une non détection au bout de 15 jours (Singh et Tandon, 2015; Xu et al., 2017). Il n'y a aucune donnée répertoriant sa présence en solution de sol mais au vu de sa valeur de Koc de 16430 L/kg, sa mobilité dans les sols semble être très faible ce qui est en accord avec nos données. Si aucune étude ne s'est focalisée sur la solution de sol, certaines études ont néanmoins étudié la dissipation de cette molécule dans la matrice aqueuse et ont ainsi permis de montrer un temps de demi-vie également faible dans cette matrice, compris entre 3 et 4 jours selon pH (Tandon et Singh, 2015). Plus le pH est basique et plus la dissipation de la molécule est rapide. Le phénomène principal de dissipation étant la photolyse puis l'hydrolyse, en solution de sol, la photolyse doit jouer un rôle moins important au vu de l'arrêt des UV par la matrice sol en elle-même. Il est donc probable que le temps de demi-vie en solution de sol puisse être plus important que ceux rapportés dans cette étude. Le fait que notre étude ne mette pas en avant la présence de cette molécule pourtant épandue ne semble pas incohérent au vu de ses caractéristiques. Un autre point à cependant ne pas oublier est la potentielle part de résidus non extractibles qui peut temporairement ou de façon plus longue dans le temps rendre non disponible ces résidus (Barriuso et al., 1996). De plus, il ne faut négliger pas la formation de produits de dégradation. Pour le cyazofamid, Xu et al. (2017) ont mis en avant une dissipation moins rapide du CCIM, métabolite primaire plus toxique que sa molécule mère qui néanmoins présente une DT50 relativement faible comprise entre 5 et 12 jours selon le sol. De plus sa persistance peut être accrue dans des sols amendés comme l'ont montré Tang et al. (2019). Ce métabolite n'a pas été suivi dans le cadre de cette présente étude mais au vu de ses caractéristiques de persistance décrit dans la bibliographie, il semble peu probable qu'il aurait été détecté durant ce suivi.

b. Les molécules épandues, retrouvées

Parmi les 6 molécules épandues et suivies cette année-là, 5 sont retrouvées dont 3 toute l'année sur toute les parcelles : le diméthomorphe, la spiroxamine et le béalaxyl. Le difénoconazole et le fenbuconazole sont retrouvés moins fréquemment et à des concentrations moindres. Pourtant, si l'on regarde les valeurs de Koc respective de chaque molécule (430,2415, 4998, 3759 et 4425 L/kg), toutes sont considérées comme très peu mobiles dans le sol sauf le diméthomorphe considéré comme moyennement mobile.

Ces 5 molécules sont très souvent utilisées en agriculture et principalement en viticulture car elles présentent un effet fongicide. Pour cette raison, elles ont déjà été retrouvées à plusieurs reprises dans les sols et dans l'eau (Bermúdez-Couso et al., 2007; Herrero-hernández et al., 2013; Reilly et al., 2012; Vašíčková et al., 2019). Dans le cadre de cette thèse, lors du screening de surface des sols, elles avaient déjà été quantifiées avec une fréquence de quantification plus importante (de l'ordre de 60%) concernant la spiroxamine, le béalaxyl et le diméthomorphe

tandis que le difénoconazole n'était retrouvé lui que dans 16% des parcelles. Le fenbuconazole, non épandu avant 2018, n'avait pas été retrouvé. En termes de persistance, la spiroxamine, le bénomyl et le difénoconazole ne présentaient pas de risque de persistance accrue par rapport à ce qui était attendu via leur temps de demi-vie (moins de 20% de persistance accrue). En revanche, le diméthomorphe présentait des indices de persistance dépassant celle attendue dans plus de 70% des parcelles au vu des concentrations retrouvées. Cela semble donc cohérent avec nos observations lors du suivi de la solution de sol à fois en termes de fréquence de quantification et de concentration puisque seul le diméthomorphe présente des concentrations au-dessus de 70 ng/L (Figure 61) et pouvant atteindre plusieurs microgrammes par litre suggérant effectivement un plus grand risque de persistance dans les sols et donc un plus grand risque de contamination des plantes et autres espèces non-cibles du sol. Aucune publication ne s'est focalisée sur la teneur en pesticides de la solution de sol. Néanmoins, certaines publications montrent qu'il est possible d'observer une adsorption de certaines de ces molécules comme le diméthomorphe et le fenbuconazole par les racines des plantes supposant ainsi une potentielle contamination des eaux de sol à travers laquelle l'adsorption serait possible et pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de microgrammes par gramme de plante (Fu et al., 2020; Gong et al., 2020; Ju et al., 2020; Wang et al., 2019)

Concernant l'évolution sur l'année, il est possible de distinguer un pic de contamination plus important au moment de l'épandage pour le bénomyl, la spiroxamine et le fenbuconazole. Ce pic est ensuite fortement dissipé sur l'année. Cela montre une dynamique très rapide entre la retombée des pesticides sur le sol, leur incorporation dans la phase solide du sol et leur passage en phase liquide. Ce phénomène était prévisible mais n'est pas visible pour toutes les molécules. En effet, pour le difénoconazole présentant des fréquences de quantification faibles, aucun pic n'a pu être constaté lors de l'épandage. Dans le cas du diméthomorphe les concentrations étant relativement élevées tout au long de l'année, l'apport supplémentaire a pu être lissé du fait des concentrations déjà élevées. En revanche, un autre phénomène de forte contamination a pu être observé au début du printemps pour le diméthomorphe mais aussi pour le bénomyl. Ce phénomène d'augmentation de la concentration des résidus dans la solution peut être associé à l'activité microbienne qui reprend de façon très intense lors de l'augmentation des températures à la fin de l'hiver provoquant ainsi un plus grand apport de matière organique dissoute et donc de pesticides en solution. Ce phénomène n'a jamais été démontré dans la littérature. En revanche, Huang et Lee (2001), Rodríguez-liébana et al. (2018) and Wang and Chen (2018) ont montré la formation de complexes pesticides-carbone organique dissous lors d'épandage d'eaux usées sur des sols agricoles, entraînant ainsi une désorption et le passage en solution des pesticides et notamment de certains pesticides hydrophobes.

c. Les molécules non épandues, retrouvées ponctuellement

Parmi les molécules non épandues sur les parcelles suivies et retrouvées ponctuellement, 4 molécules ont été épandues récemment par d'autres viticulteurs. Il s'agit du flazasulfuron, de l'iprovalicarbe, du métrafénone et du proquinazide. Toutes les 4 ont une pression de vapeur supérieure à 10^{-5} , respectivement de 0,0133, $7,9 \times 10^{-5}$, 0,153 et 0,09 mPa. Elles sont donc considérées comme volatiles ce qui soutient l'hypothèse d'un transfert de ces molécules des

autres parcelles vers les parcelles suivies. De plus, le flazasulfuron et l'iprovalicarbe ont également un Koc de respectivement 46 et 106 L/kg, les qualifiant de facilement solubles. Herrero-hernández et al. (2013) ont retrouvé l'iprovalicarbe dans les eaux de plusieurs bassins versants viticoles espagnols à des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de nanogramme par litre. En revanche, le métrafénone et le proquinazide ont une valeur de Koc très élevée, respectivement de 7061 et de 18870, les qualifiant de peu mobiles.

A l'inverse, un certain nombre de molécules retrouvées ponctuellement dans la solution de sol n'ont pas non plus été épandues par les autres viticulteurs du site. C'est le cas de la clomazone du diméthanamide, du flurtamone, du flusilazole, de l'isoproturon, du métazachlore, du métolachlore, du norflurazon, du propyzamide, du prosulfocarbe et du triflurosulfuron-méthyle. Toutes ces molécules, hormis le flurtamone, ont une pression de vapeur supérieure à 10^{-5} les classant comme volatiles. Un certain nombre ont d'ailleurs été retrouvé dans l'air en Aquitaine en 2018 : la clomazone, le diméthanamide, le métazachlore, le métolachlore, le propyzamide et le prosulfocarbe (Chevrier, 2018) mais aussi dans d'autres sites viticoles (Villiot et al., 2018). Il est donc possible que ces molécules proviennent d'autres sites agricoles et que la voie atmosphérique soit la voie de transfert expliquant leur présence ponctuelle sur les parcelles suivies.

Il est à noter que sur les 16 molécules non épandues et retrouvées ponctuellement dans la solution de sol, 5 ont été également retrouvées ponctuellement dans les sols lors du suivi annuel 2018-2019 (DMSA, flusilazole, iprovalicarbe, métolachlore et proquinazide) et 6 lors du screening de 2017 (flazasulfuron, flusilazole, iprovalicarbe, métolachlore, métrafénone et proquinazide). De plus les fréquences de quantification de ces molécules sont en accord à la fois lors du suivi du sol de surface et lors du suivi de la solution de sol. Cela soutient donc l'hypothèse que ces molécules ne sont pas fixées définitivement dans le sol mais peuvent à certains moments de l'année passer dans la solution de sol et donc peuvent encore être transférées vers la faune et de la flore du sol.

Pour les autres molécules retrouvées en solution, elles ne l'avaient pas été lors du screening de surface des sols de 2017 ni pendant le suivi annuel de 2018-2019. Ceci pourrait laisser supposer que les résidus considérés comme non-extractibles par des processus chimiques lors de l'analyse de sol en laboratoire et donc non quantifiables, serait potentiellement en réalité que partiellement disponibles pour des microorganismes adaptés dont les systèmes enzymatiques permettraient de décrocher plus facilement ces résidus de la phase solide du sol (Xu et al., 1996). Ceci amène à poser la question de quel compartiment, du sol ou de la solution de sol, serait est le plus pertinent à analyser pour caractériser au mieux la contamination environnementale à laquelle sont exposés les différentes espèces floristiques et faunistique mais également pour caractériser le potentiel risque de contamination des autres écosystèmes reliés au sol tels que les eaux de surfaces et les eaux de nappes phréatiques.

d. Les molécules non épandues, retrouvées fréquemment

Parmi les molécules retrouvées fréquemment, on distingue deux catégories de molécules. Celles épandues il y a peu de temps, et celles épandues il y a au moins plus de 10 ans dont certaines

sont interdites depuis à minima 2008. Il est important de ne pas interpréter les résultats de la même manière pour les deux catégories de molécules.

Les molécules épandues entre 2011 et 2017 et retrouvées fréquemment sont le thiaméthoxam, le fluopicolide, le chlorantraniliprole, le tébuconazole, le boscalid et le métalaxyl. Ces molécules ont toutes été retrouvées dans les sols lors, à la fois du screening de surface en 2017 et du suivi du sol de 2018-2019, avec des fréquences élevées de quantification et un indice de persistance accrue par rapport à la persistance attendue. Les valeurs de Koc sont assez variables selon les molécules classant certaines comme peu mobiles dans le sol avec un Koc supérieur à 500 L/kg comme c'est le cas du tébuconazole et du boscalid, d'autres comme moyennement mobiles avec un Koc compris entre 100 et 500 L/kg comme c'est le cas des chlorantraniliprole, fluopicolide et métalaxyl et enfin facilement mobiles avec un Koc de 56 L/kg pour le thiaméthoxam.

Deux molécules toujours autorisées et non référencées comme épandues depuis au moins 2011 ont été retrouvées très fréquemment en solution de sol. Il s'agit de l'isoxaben et du napropamide. Ces deux molécules ont cependant été épandues récemment par d'autres viticulteurs du bassin versant. Il est donc possible que leur présence soit liée à ces épandages. En effet, leur valeur de pression de vapeur étant supérieure à 10^{-5} mPa, elles sont considérées comme volatiles. Néanmoins, leur forte présence en solution de sol n'était pas attendue considérant leur valeur de Koc respectivement de 726 et 400 L/kg, les classant comme modérément mobiles à immobiles. Cela peut être dû à leur présence en solution sous la forme de complexe à la matière organique dissoute. Pourtant, Pelosi et al. (2021) ont récemment démontré la présence de napropamide dans les vers de terre.

Un certain nombre de molécules interdites ont également été retrouvées fréquemment en solution au cours de l'année : la carbendazime, le diuron et 3 métabolites de triazines, l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA. Hormis l'HATZ avec un Koc de 10 L/kg, toutes ont un Koc entre 100 et 500 L/kg les classant comme moyennement mobiles. Leur persistance pendant tant d'années dans les sols agricoles est probablement la raison pour laquelle on les retrouve également en solution de sol. Celles présentant les plus fortes concentrations sont souvent les métabolites de triazines. Celle qui ressort particulièrement est l'hydroxy-terbuthylazine avec des concentrations pouvant même dépasser les concentrations des molécules utilisées actuellement. Il est d'autant plus important de documenter au maximum les données environnementales sur cette molécule car la terbuthylazine a été ré-autorisée en 2017 dans le cadre de la culture de maïs. Au vu de ces résultats de persistance accrue dans le sol mais aussi dans la solution de sol, avec une dynamique très importante sur l'année, les risques de bioaccumulation par les plantes et autres organismes du sol sont donc très importants. Aucune publication n'a relevé sa présence en solution, ni dans les racines de plantes mais Anastassiadou et al. (2020) et R. Schroll et al. (1994) ont pu mettre en avant la bioaccumulation de la terbuthylazine dans les plantes via leur racine supposant ainsi la présence de la molécule dans la solution de sol.

Comme pour les molécules épandues l'année du suivi, il est également possible de distinguer pour certaines molécules non épandues en 2018, des périodes où les risques de contamination via la solution de sol sont plus importants au cours de l'année. Il est possible de distinguer 2

périodes à forts risques de transferts en solution. Le premier pic de contamination en solution de certaines molécules, telles que le bénomyl, le chlorantraniliprole, le diméthomorphe et le napropamide, correspond, comme c'est le cas pour certaines molécules épandues l'année du suivi, à la remontée des températures en fin d'hiver/début de printemps lorsque les communautés microbiennes reprennent une activité de dégradation de la matière organique importante. Ceci est suggéré suite à l'observation d'une augmentation de la quantité de carbone organique dissous rencontrée en solution et témoin de cette activité microbienne importante. En effet, la matière organique dissoute peut entraîner la désorption de certains pesticides organiques vers la phase liquide du sol (Gondar et al., 2012; Rodríguez-liébana et al., 2018; Wu et al., 2018).

Une autre période critique n'a été rencontrée que pour le thiaméthoxam mais nécessite malgré tout une attention particulière car elle pourrait également survenir pour d'autres molécules hydrophiles. En effet, un pic de contamination a lieu lors de la reprise des précipitations au début de l'automne. La solution de sol étant principalement liée aux précipitations, un décrochage des molécules fixées sur la phase solide du sol peut donc se produire pour les molécules les plus hydrophiles favorisant ainsi leur transfert vers le système aqueux du sol. Ce phénomène a déjà été observé dans des eaux de surface d'un bassin versant agricole qui montrent une augmentation de la concentration en pesticides après un fort épisode pluvieux (Climent et al., 2019). Il est donc possible que ce phénomène soit également produit en solution de sol. Cette observation pourrait se compléter d'une analyse des eaux de drainage dont la dynamique s'installe lors des fortes précipitations. Il serait donc judicieux de poursuivre cette étude à travers un suivi des eaux de drainage également.

4. Conclusion

La contamination de la solution de sol n'a jamais été suivie, à notre connaissance, que ce soit *in-situ* ou sur une année complète de culture et sur un nombre conséquent de molécule. Ainsi dans cette étude, 48 molécules sur 81 ciblées ont pu être quantifiées dans les solutions de sol. La démarche de lier usage présent à concentrations retrouvées est également innovante et a permis de mettre en avant plusieurs scénarios de comportement des pesticides en solution de sol. Le premier point marquant est qu'il existe des molécules telles que le cyazofamide, le difénoconazole et le fenbuconazole qui n'ont visiblement pas le temps de passer en solution car soit très rapidement dégradées (ce qui semble la piste la plus plausible au vu de leur faible temps de demi-vie) soit très fortement retenues sur la phase solide du sol formant des résidus non-extractibles. Cette hypothèse d'existence de résidus non-extractibles semble néanmoins la moins plausible. En effet, certaines autres molécules telles que la clomazone, le diméthanamide, le flazasulfuron, l'isoproturon, le métazachlore, le norflurazon, le propyzamide et le triadimérol, retrouvées ponctuellement en solution de sol semblent provenir de résidus non-extractibles, dégradées par les micro-organismes et non-extractibles par la chimie lors de notre screening de surface des sols et lors de notre suivi 2018-2019. Ils sembleraient donc que le terme de résidus dit non-extractibles ne concerne que des extractions chimiques faites en laboratoire. Les micro-organismes possédant des systèmes enzymatiques complexes et acquis par des phénomènes d'adaptation suite à une exposition aux pesticides pourraient probablement

permettre le relargage, certes minime, mais malgré tout réel de molécules que nous n'avons pas pu extraire et détecter lors des analyses du suivi annuel des sols des 4 parcelles. Un autre scénario important à noter est le fait que des molécules non épandues depuis plus de 10 ans puissent encore avoir un impact notamment via leurs métabolites sur les communautés floristiques et fauniques présentes dans le sol via la solution de sol, et pour certaines à des concentrations dépassant même les concentrations de molécules épandues actuellement comme c'est notamment le cas pour l'hydroxy-terbuthylazine.

Cette étude a également pu mettre en évidence une réelle dynamique de certaines molécules sur l'année avec un rôle prépondérant des microorganismes, en lien avec les conditions météorologiques, dans le relargage des pesticides en solution de sol. Cela suggère donc que la disponibilité des pesticides au cours de l'année est variable et que la mise en place de seuils de toxicité devrait se faire non pas sur une concentration totale dans le sol mais sur la concentration en solution de sol car pour une même valeur de pesticide dans le sol, la concentration disponible peut être très variable.

Des propositions d'adaptation des pratiques dans le but d'anticiper les périodes à risques de toxicité peuvent être faites mais nécessiteraient des études sur leurs effets sur les concentrations de contaminants en solution, avant de pouvoir être envisagées.

La première serait un apport de nouveaux sites de fixation en phase solide en début de printemps, juste avant le flush microbien afin de limiter au maximum le relargage des pesticides en solution au moment même où la plante a besoin de ressources qu'elle vient puiser dans la solution de sol pour son développement. Plusieurs études ont notamment montré l'effet positif de l'épandage de biochar sur la sorption des pesticides sur la phase solide du sol (Ali et al., 2019; Szmigielski et al., 2017; Tang et al., 2019).

Une autre solution pour limiter la contamination des solutions de sol serait de sélectionner les molécules à employer en fonction de leur comportement dans le sol et notamment de leur dynamique de transfert. Il n'est évidemment pas possible de le faire pour toutes les molécules car certaines vont avoir une cible spécifique pour laquelle il n'existe pas de molécules alternatives. De plus l'apport de connaissances nouvelles peut permettre également d'enrichir les bases de données servant à la réévaluation de l'autorisation de mise sur le marché des molécules. Ceci est notamment le cas de la terbuthylazine, ré-autorisée en 2017 dans le cadre de la maïsiculture. Même si cette molécule mère ne présente pas un comportement persistant et n'est pas facilement transférable en solution, son métabolite l'hydroxy-terbuthylazine pour lequel il n'existe aucune donnée toxicologique à ce jour, peut être une molécule à risque pour l'écosystème global au vu de sa forte persistance à la fois dans les sols et les solutions de sol.

III. Partie 3 : Evolution de la composition des eaux de drains au cours d'une saison de culture

1. Introduction et objectifs

Après avoir étudié le comportement des molécules dans le sol ainsi que suivi les niveaux de contamination en pesticides des solutions de sol sur une année de culture, il était important d'avoir une idée des transferts de ces molécules des parcelles vers les eaux de surface via les eaux de drainage. En effet, un certain nombre de parcelles sont drainées afin de limiter la stagnation de l'eau en trop grande quantité dans des sols où l'évacuation est difficile et ainsi de limiter les effets néfastes que cette eau pourrait avoir sur le rendement. Pour cela, des tuyaux perforés sont installés à 60 cm de profondeur et se rejettent dans les ruisseaux autour des parcelles eux-mêmes connectés par la suite à la rivière La Livenne.

Ainsi, cette étude vise, dans un premier temps, à évaluer la composition en pesticides des eaux de drainage afin d'évaluer les risques de toxicité sur les eaux de surface via le processus de drainage et ainsi d'expliquer la source de ces contaminations ; puis dans un second temps, d'étudier la dynamique temporelle de ces transferts afin d'évaluer les périodes temporelles les plus à risques pour ces transferts.

Pour se faire, une boîte à drain équipée d'un compteur d'eau a été conçue dans le cadre de cette thèse afin de récupérer les eaux de drainage et d'en connaître le volume total écoulé sur une période définie. Quatre parcelles ont été équipées de ces boîtes. L'avantage de ces boîtes était également de permettre d'y déposer des échantillonneurs passifs dans le but de déployer des échantillonneurs passifs en parallèle des prélèvements actifs. Ainsi, des prélèvements d'eau ont été réalisés toutes les deux semaines pendant 1 an si les conditions d'humidité étaient suffisantes pour faire couler ces drains. Chaque échantillon a été divisé en 4 : 1 stocké dans un flacon en verre puis congelé pour le dosage des pesticides organiques, 1 stocké dans un tube en plastique puis acidifié pour le dosage du cuivre, 1 pour le pH dont la mesure était réalisée dès le retour au laboratoire et 1 pour le dosage du carbone organique dissous (COD) stocké à l'obscurité et à 4°C.

En parallèle, des échantillonneurs passifs de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les organiques et DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) pour le cuivre ont été installés pendant deux semaines pour le cuivre et une semaine pour les POCIS dès que le drain coulait afin d'intégrer un signal de contamination sur une période plus longue. Le but était principalement de voir si les prélèvements ponctuels suffisent à comprendre les niveaux de concentration rejetés. L'usage des POCIS en eaux de drain est expérimental. La calibration afin de déterminer le taux d'échantillonnage en litre par jour (Rs) n'ayant pas pu être réalisée dans le cadre de cette étude, une approche plus qualitative a été menée par comparaison des POCIS entre eux, dans le but de savoir (1) s'ils permettent une caractérisation plus complète des molécules rejetées même pour des faibles concentrations et (2) s'il est possible d'observer des périodes de relargage sur l'année. Pour cela, 3 types de membranes ont été testés : une

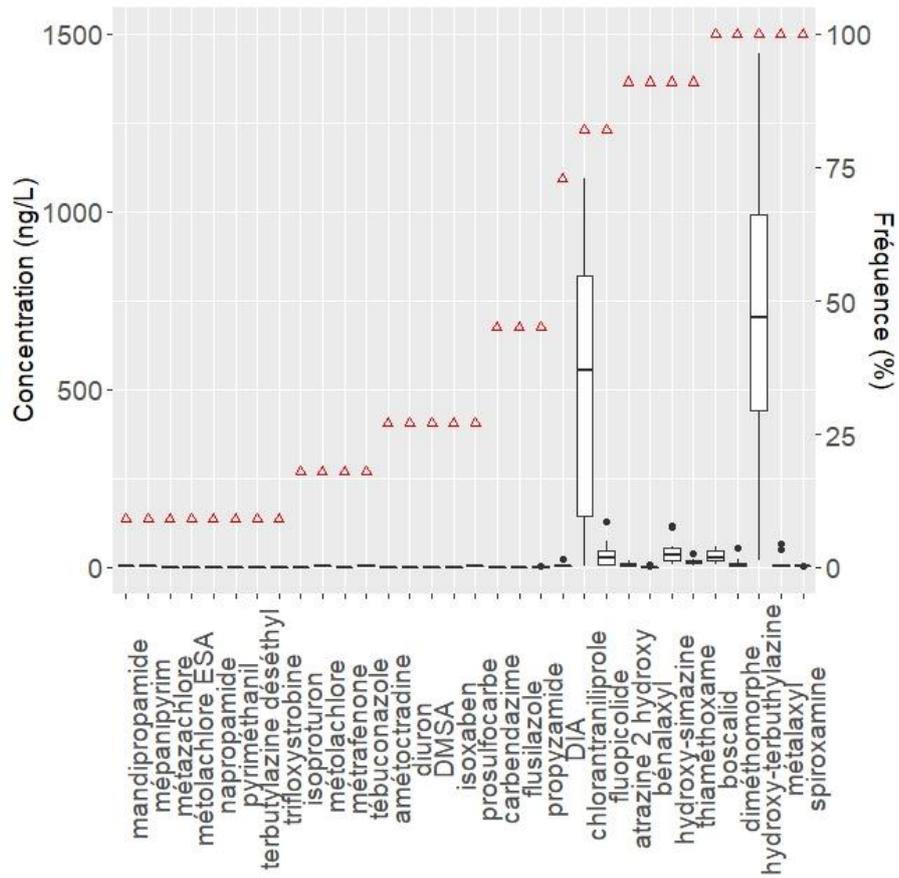
membrane en PES(Polyethersulfone) à 0,1 μm , une membrane en nylon à 0,1 μm et une membrane en nylon à 30 μm .

2. Résultats

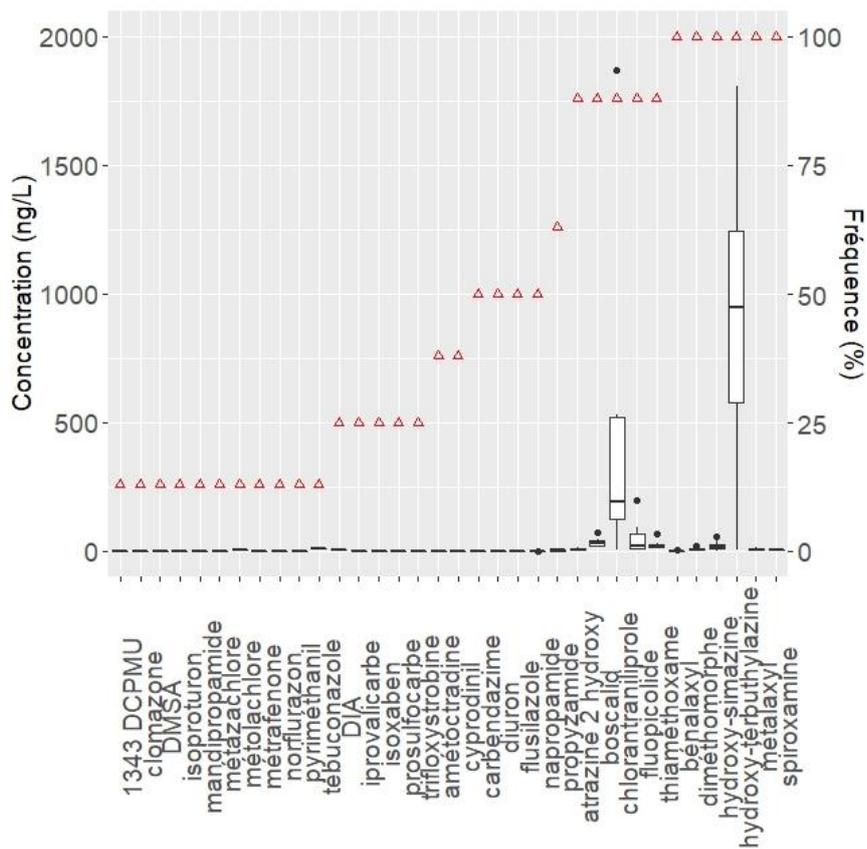
La

Figure 67 présente les 41 molécules retrouvées en tout après extraction classique des eaux de drains sur les 81 molécules recherchées : 32 molécules dans le drain D10-1, 34 dans le D10-2, 26 dans le E3 et 33 dans le G8. Certaines étant associées à une parcelle et d'autres communes à toutes les parcelles. 21 molécules sont communes à toutes les parcelles : le chlorantraniliprole, le fluopicolide, l'isoxaben, le métolachlore, la métrafénone, le tébuconazole, l'amétoctradine, le diuron, le DMSA métabolite du dichlofuanide, la carbendazime, le flusilazole, le propyzamide, la DIA et l'atrazine-hydroxy métabolites de l'atrazine, le bénomyl, l'hydroxysimazine métabolite de la simazine, le thiaméthoxam, le boscalid, le diméthomorphe, l'hydroxy-terbuthylazine métabolite de la terbuthylazine, le métalaxyl et la spiromamine. 6 molécules sont communes aux parcelles D10-1, D10-2 et G8 : le mandipropamide, le métazachlore, l'isoproturon, le napropamide, le pyriméthanil et le thiaméthoxame et 1 molécule est commune aux parcelles D10-2, E3 et G8, le cyprodinil. On retrouve aussi un certain nombre de molécules communes à seulement 2 parcelles : le métolachlore ESA, le mépaniprim et la terbuthylazine-déséthyle entre les drains D10-1 et G8 ; la trifloxystrobine et le prosulfocarbe entre les drains D10-1 et D10-2 ; le norflurazon entre le drain de la parcelle D10-2 et E3 ainsi que le métazachlore OA entre le drain de la parcelle E3 et G8. Quelques molécules sont également retrouvées uniquement au niveau d'un seul drain comme le 1343 DCPMU métabolite du diuron, la clomazone et l'iprovalicarbe au niveau du drain D10-2, l'oxadixyl au niveau du drain E3 et le flazasulfuron et le métolachlore ESA au niveau du drain G8 avec cependant des fréquences de quantification inférieures à 50%. Comme pour les solutions de sol, certaines molécules sont retrouvées toute l'année avec des concentrations plus ou moins importantes tandis que d'autres sont retrouvées de façon très ponctuelle.

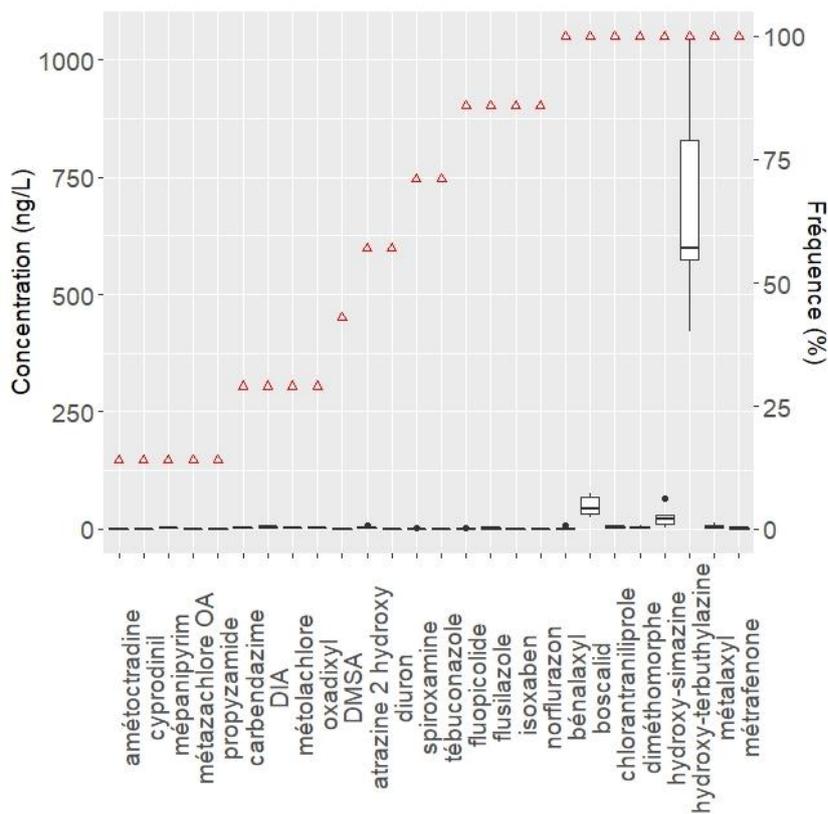
Concernant le cuivre, il est retrouvé dans toutes les parcelles et toute l'année avec cependant une variation des concentrations sur l'année. Concernant le cuivre, les rejets de cuivre via le drainage ont été suivis à la fois par prélèvements ponctuels et par prélèvements passifs via l'utilisation de DGT. L'usage de DGT a permis dans le cadre de ce volet de récupérer une empreinte de contamination sur une longue durée d'exposition de deux semaines dès que les drains coulaient. En plus des quatre drains suivis également pour le dosage des pesticides organiques, une parcelle en agriculture biologique utilisant de la bouillie Bordelaise a également été suivie. Elle est référencée sous l'acronyme B1.



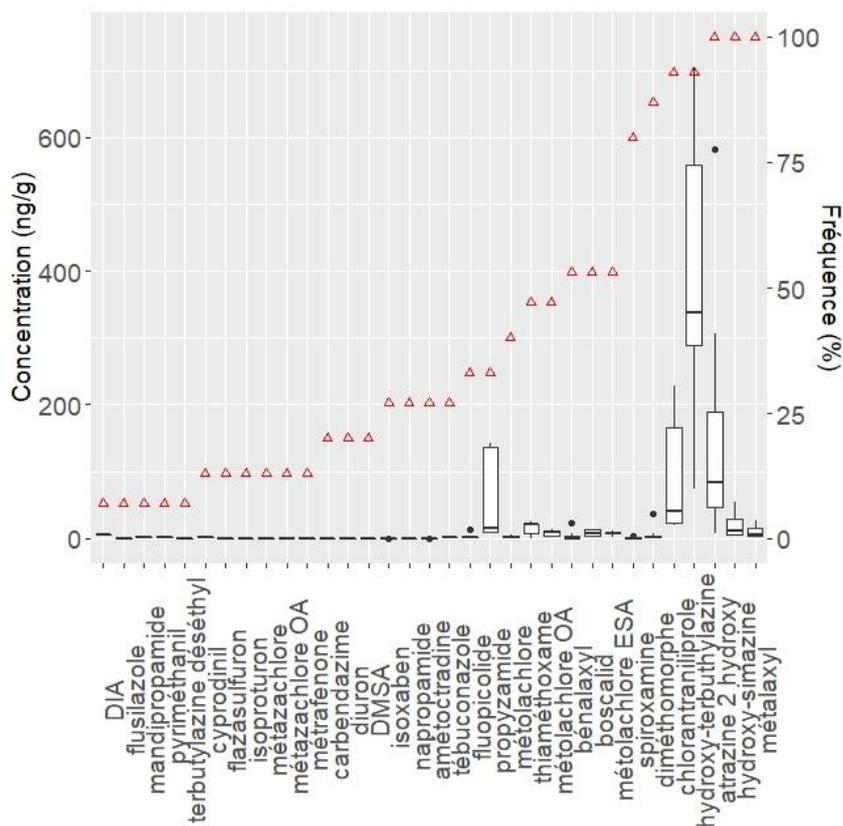
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 67. Fréquence de quantification et variation des concentrations des pesticides retrouvés dans les eaux de drains (a) D10-1 ; (b) D10-2 ; (c) E3 et (d) G8 (boxplot : concentrations ; triangle : fréquence)

a. Molécules épandues l'année de suivi sur la parcelle des drains D10-1 et D10-2

Sur les 6 molécules épandues l'année du suivi, seules 3 sont retrouvées au cours de l'année. En effet, le cyazofamid non retrouvé dans les solutions de sol, ne l'est pas non plus dans les eaux des drains. C'est aussi le cas des deux conazoles épandus cette année-là, à savoir le difénoconazole et le fenbuconazole qui étaient déjà les molécules les moins fréquemment retrouvées dans les solutions et aux concentrations les plus basses. En revanche, les 3 molécules retrouvées le plus fréquemment dans les solutions de sol, le sont aussi pour les eaux des drains. En effet, le béalaxyl, le diméthomorphe ainsi que la spiromaxine sont retrouvés sur les deux drains, toutes avec de fortes fréquences de quantification, respectivement 91%, 100% et 100% pour le drain D10-1 et 100% pour les 3 molécules pour le drain D10-2. Néanmoins les concentrations sont relativement faibles allant de 0,1 à 8 ng/L et 0,1 à 3 ng/L pour le béalaxyl, de 2,6 à 52 ng/L et 2 à 22 ng/L pour le diméthomorphe qui pourtant présentait de fortes concentrations dans les solutions de sol et de 0,3 à 4,3 ng/L et 0,5 à 3,5 ng/L pour la spiromaxine respectivement au niveau du drain D10-1 et D10-2.

Il est possible d'observer des pics de contamination à certain moment de l'année (Figure 68). Au niveau du drain D10-1, un pic est dans un premier temps visible lors du prélèvement du 11 juin 2018 suite à la période d'épandage pour le diméthomorphe et le béalaxyl. Ce pic n'est cependant pas visible au niveau du drain D10-2 car l'humidité de ce drain n'était pas suffisante au moment de l'épandage pour pouvoir collecter un échantillon. En revanche, on retrouve un autre pic de contamination plus tardif, en décembre et ce pour les 3 molécules au niveau du drain D10-2 ainsi que pour la spiromaxine sur le drain D10-1. Ce pic coïncide avec la forte teneur en eau des sols liée aux précipitations automnales et hivernales à cette période de l'année.

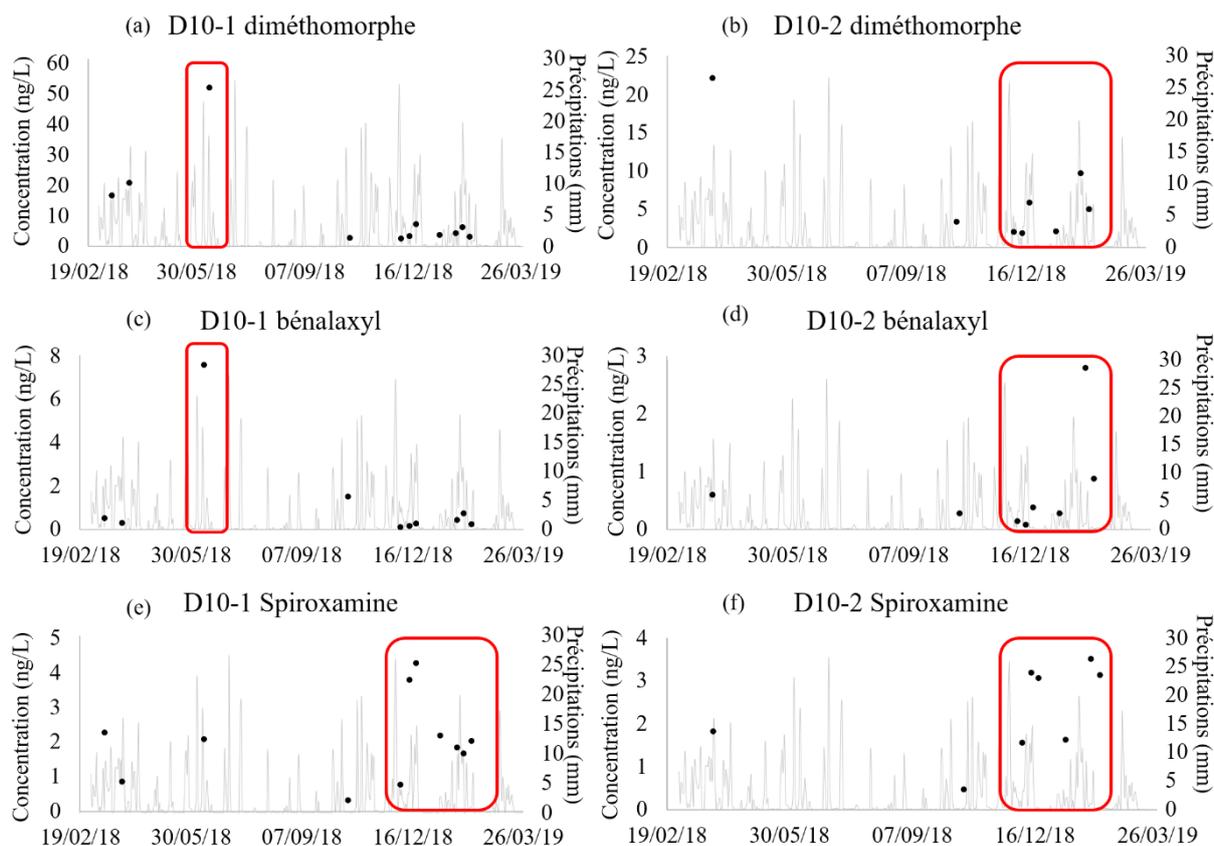


Figure 68. Evolution annuelle de la concentration de diméthomorphe (a) et (b), bénomyl (c) et (d) et Spiroxamine (e) et (f) au niveau des drains D10-1 et D10-2

Concernant le cuivre, si l'on se focalise sur les prélèvements ponctuels (points orange, Figure 69), on distingue des niveaux annuels plutôt similaires entre toutes les parcelles en agriculture conventionnelle de l'ordre de la cinquantaine de microgrammes par litre d'eau écoulée. En revanche, pour la parcelle en agriculture biologique, les concentrations moyennes sont plus basses puisque de l'ordre de la vingtaine de microgrammes par litre d'eau écoulée. Les premiers prélèvements (19 octobre 2018) suite aux applications de cuivre durant l'été 2018 ne semblent pas présenter de pics de contamination plus importants qu'avant application. En revanche dans les parcelles D10-1 et D10-2 il semble y avoir un pic de contamination tardif en hiver lorsque l'intensité des précipitations est importante ce qui n'est pas le cas dans les deux autres parcelles conventionnelles, E3 et G8 et la parcelle biologique B1. Un pic de contamination plus important au début du printemps est toutefois observable au niveau de la parcelle biologique B1.

En mettant en parallèle les prélèvements ponctuels et passifs (Figure 69), les observations varient pour toutes les parcelles. En effet, on observe pour l'ensemble des parcelles un niveau de contamination plus faible de février 2018 à novembre 2018 en cohérence avec les précipitations. Ainsi, de la fin d'hiver au début du printemps 2018, les niveaux de concentrations sont de l'ordre de la dizaine de microgrammes par litre d'eau écoulée pour les drains des parcelles en agriculture conventionnelle et de l'ordre de deux microgrammes par litre d'eau écoulée pour les drains de la parcelle biologique B1. Puis de la fin de printemps 2018 jusqu'au début du mois de novembre, les niveaux de concentrations sont encore plus faibles, allant de cinq microgrammes par litre d'eau écoulée pour les parcelles en conventionnel au

microgramme par litre d'eau écoulee pour la parcelle biologique. En revanche, le pic de contamination en hiver, lors des précipitations intenses et fréquentes est observable pour toutes les parcelles, conventionnelles et biologique confondues avec néanmoins un niveau bien plus faible pour la parcelle biologique. En effet, on observe des niveaux de contamination atteignant deux cent à deux cent cinquante microgrammes par litre d'eau écoulee pour les parcelles en conventionnel contre trente à quarante microgrammes par litre d'eau écoulee pour la parcelle en biologique. L'intégration d'une plus longue période de la contamination des eaux via l'usage de la DGT a ainsi permis une meilleure appréhension des risques de contaminations des eaux de surface via le drainage en permettant de récupérer l'intégralité des rejets sur une longue période et notamment de récupérer des pics de contamination non récupérés lors des prélèvements ponctuels notamment comme cela a été le cas au niveau des drains E3, G8 et B1. A l'inverse, il a permis de lisser des périodes pour lesquelles les prélèvements ponctuels n'ont récupéré que des pics de contamination comme cela a été le cas pour toutes les parcelles en début et fin de printemps 2018.

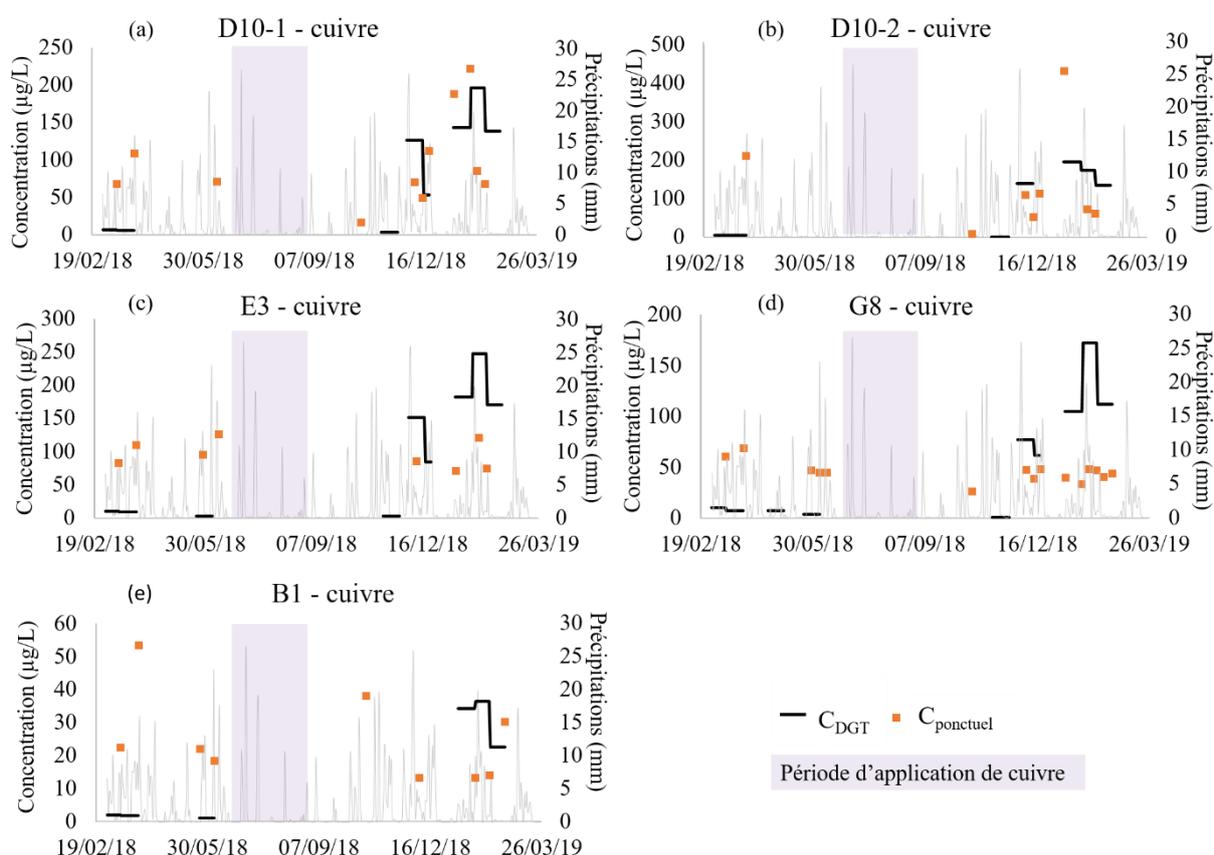


Figure 69. Comparaison des concentrations de cuivre par prélèvement actif et passif au niveau des drains D10-1 (a), D10-2 (b), E3 (c), G8 (d) et B1 (e) sur une année de culture

b. Molécules non épanchées en 2018, épanchées lors d'années précédentes

Molécules présentes de façon ponctuelle

Parmi le panel de molécules retrouvées, un certain nombre sont toujours autorisées et ont été retrouvées de façon ponctuelle. Elles représentent la majorité des molécules retrouvées en

nombre (62% dans le D10-1, 68% dans le D10-2 et 79% dans le G8) sauf dans le drain E3 où elles représentent un peu moins de 50% des molécules. Parmi ces molécules, certaines ont été recensées comme épandues sur le site d'étude dans les 7 dernières années dans le cas des drains D10-1 et D10-2, pour les années 2016 et 2017 pour le drain E3 et pour les années 2014, 2016 et 2017 pour le drain G8. Ces molécules diffèrent selon les drains puisque les parcelles n'ont pas toutes reçu les mêmes traitements au cours des années. Ainsi, il est possible de voir la résurgence de nombreuses molécules au niveau des eaux de drains plusieurs mois voire années après leur épandage.

Au niveau du drain D10-1, 5 molécules sur les 14 autorisées et retrouvées ponctuellement ont été épandues précédemment : la mandipropamide (2012, 2014, 2015), le pyriméthanil (2011), le trifloxystrobine (2015, 2017), le tébuconazole (2012, 2013, 2014, 2015, 2016) et l'amétoctradine (2012, 2013, 2014, 2015). Pour le drain D10-2, 6 molécules sur les 17 molécules autorisées et retrouvées ponctuellement ont été épandues précédemment, il s'agit des mêmes molécules que celles retrouvées au niveau du drain D10-1 avec en plus, le cyprodinil épandu en 2014, qui n'avait pas été retrouvé au niveau du drain D10-1. Au niveau du drain E3, 2 molécules sur les 6 autorisées et retrouvées ponctuellement, ont été épandues précédemment : l'amétoctradine en 2016 et 2017 et le cyprodinil en 2016. Pour le drain G8, 8 molécules sur les 17 autorisées et retrouvées ponctuellement ont été épandues précédemment. Il s'agit du mandipropamide (2016), du cyprodinil (2014, 2016), du métrafénone (2014), de l'amétoctradine (2014, 2016), du propyzamide (2017), du tébuconazole (2014, 2016, 2017), du béalaxyl (2016) et du boscalid (2014).

Molécules présentes fréquemment sur l'année

Un petit panel de molécule est également retrouvé très fréquemment sur l'année (fréquence de quantification supérieure à 70%). Pour les drains D10-1 et D10-2, sur les 8 molécules autorisées et retrouvées fréquemment, toutes ont été épandues les années précédentes. Il s'agit du boscalid (2011, 2012, 2013, 2014), du chlorantraniliprole (2016), du fluopicolide (2017), du thiaméthoxame (2014, 2015, 2016, 2017), du béalaxyl (2016, 2018), du diméthomorphe (2016, 2018), du métalaxyl (2013) et de la spiroxamine (2014, 2016, 2018). Pour le drain E3, 6 molécules sur les 12 autorisées et retrouvées fréquemment ont été recensés comme épandues en 2016 et/ou 2017. C'est le cas pour la spiroxamine (2017), le tébuconazole (2016), l'isoxaben (2016), le béalaxyl (2016), le métalaxyl (2017) et la métrafénone (2016, 2017). Pour le drain G8, 3 molécules sur les 4 autorisées et retrouvées fréquemment ont été recensées comme épandues en 2014, 2016 et/ou 2017. Il s'agit de la spiroxamine (2014, 2016, 2017), du diméthomorphe (2016) et du métalaxyl (2014, 2016, 2017).

Certaines molécules comme le tébuconazole et l'isoxaben au niveau du drain E3 ont un niveau de concentration relativement faible et stable tout au long de l'année (a) tandis que les molécules présentées dans la Figure 70 montrent des fluctuations. Il est possible d'observer un pic printanier comme pour les solutions de sol au niveau de certains drains avec un léger retard par rapport aux solutions (29 mars pour les drains contre 13 mars pour les solutions) (b). C'est notamment le cas des chlorantraniliprole, fluopicolide, métalaxyl et boscalid au niveau des drains D10-1 et D10-2 et du métalaxyl au niveau du drain E3. Pour les deux drains pour lesquels

les informations d'épandage n'ont pas pu être collectées sur l'année 2018, il peut être observé des pics pendant les périodes d'épandages habituelles liés à un potentiel épandage l'année du suivi, comme c'est le cas du tébuconazole, de la spiroxamine et du métrifénone sur le drain E3 et de la spiroxamine sur le drain G8 (c). Le retour de pluies continues et intenses peut également être responsable d'un pic de contamination tardif dans l'année, lors de l'automne et de l'hiver (d). C'est ce qui a pu être observé au niveau du drain G8 avec un pic important de diméthomorphe le 19 octobre 2018 puis un niveau très faible et stable, ainsi qu'au niveau des drains D10-1 et D10-2 avec un pic important de thiaméthoxame survenant le 31 janvier 2019. Pour certaines molécules, plusieurs de ces phénomènes peuvent engendrer des fluctuations de concentrations au cours du temps. Par exemple, il est possible d'observer à la fois un pic printanier puis un pic tardif lié à la pluie (e) comme dans le cas du métalaxyl au niveau des drains D10-1 et D10-2 avec un pic automnal plus important que le pic printanier à l'inverse des chlorantraniliprole, fluopicolide et boscalid qui eux présentent un pic printanier plus important. Il est également possible de rencontrer à la fois un pic printanier, un pic automnal et un pic potentiellement lié à un épandage (f) comme c'est le cas pour le métalaxyl au niveau du drain G8.

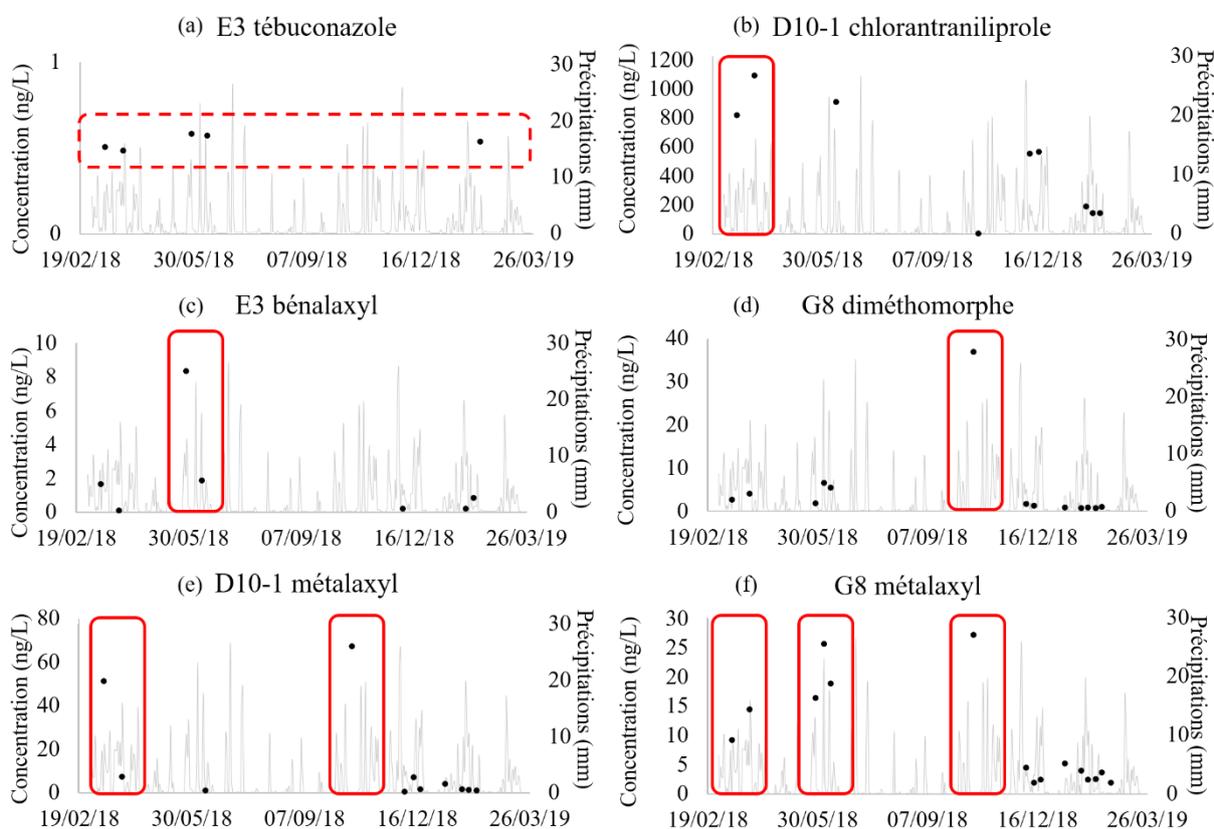


Figure 70. Evolution annuelle des concentrations en tébuconazole au drain E3 (a), du chlorantraniliprole au drain D10-1 (b), du bénomyl au drain E3 (c), du diméthomorphe au drain G8 (d) et du métalaxyl au drain D10-1 (e) et G8 (f)

c. Molécules autorisées non référencées comme épandues

Pour les drains D10-1 et D10-2, les informations d'épandage collectées ont permis de remonter aux épandages réalisés depuis 2011 permettant ainsi une identification de la source et du temps de persistance dans les sols plus complète que pour les drains E3 et G8 pour lesquels il n'a été possible de collecter les données d'épandage que sur 2 et 3 années respectivement.

Ainsi pour les drains D10-1 et D10-2, seules certaines molécules retrouvées ponctuellement n'ont pas pu être identifiées comme épandues mais ont potentiellement pu l'être avant 2011. Pour le drain D10-1, il s'agit du mépanipyrim, du napropamide, de l'isoproturon, du métrafénone, du DMSA métabolite du dichlofuanide, de l'isoxaben, du prosulfocarbe, du flusilazole et de la propyzamide, toutes avec des fréquences de quantification inférieures à 45% et des concentrations inférieures à 4 ng/L. Pour le drain D10-2, il s'agit des mêmes molécules que celles retrouvées au niveau du drain D10-1 sans le mépanipyrim mais avec 3 autres molécules non retrouvées au niveau du drain D10-1, la clomazone, le norflurazon et l'iprovalicarbe.

Pour les drains E3 et G8, en raison du faible nombre d'années d'épandage ayant pu être collecté, certaines molécules retrouvées fréquemment n'ont pas été recensées comme épandues à l'inverse des drains D10-1 et D10-2. Il s'agit du chlorantraniliprole au niveau du drain G8, retrouvé malgré tout dans 93% des échantillons et parmi les molécules présentes aux plus fortes concentrations au niveau de ce drain (médiane à 49 ng/L et maximum à 230 ng/L) et des fluopicolide, flusilazole, norflurazon, boscalid, a chlorantraniliprole et diméthomorphe dans plus de 86% des échantillons au niveau du drain E3, toutes à des concentrations inférieures à 10 ng/L sauf pour le boscalid, pouvant aller jusqu'à 76 ng/L. Pour certaines molécules, il se peut donc qu'elles aient été épandues lors d'autres années si l'on considère leur fréquence d'utilisation par d'autres viticulteurs.

Là encore, il est possible de voir des fluctuations au cours de l'année (Figure 71). Dans le cas du drain E3, il est possible d'observer à la fois un pic lié à un potentiel épandage suivi d'un pic automnal tardif lié aux précipitations comme c'est le cas pour les diméthomorphe et fluopicolide (a). Il est également possible de voir à la fois un pic printanier et un pic lié à un potentiel épandage (b) au niveau du suivi des boscalid et chlorantraniliprole. Concernant les flusilazole et norflurazon, les concentrations sont très faibles et relativement stables tout au long de l'année (c). Dans le cas du drain G8, le chlorantraniliprole présente à la fois un pic printanier, un pic lié à un potentiel épandage ainsi qu'un pic tardif automnal lié aux précipitations (d).

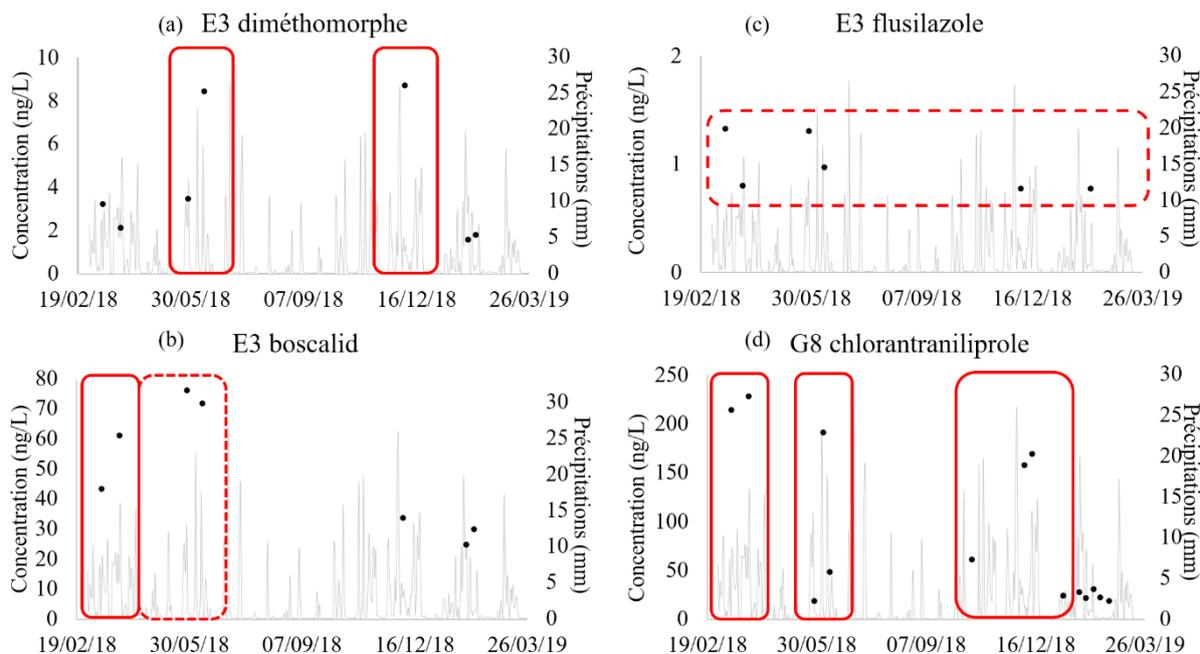


Figure 71. Evolution annuelle de la concentration de diméthomorphe (a), boscalid (b), flusilazole (c) en E3 et chlorantraniliprole en G8

d. Molécules interdites actuellement

Molécules retrouvées ponctuellement

Deux molécules mères non autorisées depuis au moins 10 ans ont été retrouvées dans les eaux de drains. Il s'agit du diuron et de la carbendazime. En revanche, pour le drain E3 qui présente le moins de molécules retrouvées, 6 molécules sont des molécules interdites et leur métabolite.

Le diuron a été retrouvé dans tous les drains avec des fréquences de quantification variable mais des concentrations relativement similaires : respectivement 14% et concentrations inférieures à 0,2 ng/L pour le drain G8, 57% et concentrations inférieures à 0,3 ng/L pour le drain E3, 27% et concentrations inférieures à 1 ng/L pour le drain D10-1 et 50% et concentrations inférieures à 0,4 ng/L pour le drain D10-2. La carbendazime a également été retrouvée dans tous les drains à des fréquences de quantification globalement plus faibles que le diuron mais à des concentrations plus importantes : 45% pour la D10-1, 50% pour le D10-2, 29% pour le E3 et 14% pour le G8. Au niveau des concentrations, elles sont inférieures à 1 ng/L pour le D10-1, inférieures à 2 ng/L pour le D10-2, inférieures à 1 ng/L pour le E3 et inférieures à 1 ng/L pour le G8.

Des métabolites de molécules interdites ont également été retrouvés de façon ponctuelle. Il s'agit de la terbuthylazine déséthyle métabolite de la terbuthylazine pour les drains D10-1 et G8, du 1343 DCPMU métabolite du diuron pour le drain D10-2 et de l'atrazine-déséthyle (DIA) et l'atrazine-2-hydroxy métabolites de l'atrazine au niveau de tous les drains. Toutes sont présentes à des fréquences de quantification inférieures à 20% dans le drain D10-1 sauf les métabolites de la triazine, inférieures à 25% dans le drain D10-2 sauf pour l'atrazine-2-hydroxy, inférieures à 60% dans le drain E3 et inférieures à 60% dans le drain G8. En revanche pour

toutes les molécules et pour tous les drains, les concentrations maximales retrouvées ne dépassent pas 5 ng/L.

Au niveau du drain D10-2, la présence simultanée du diuron et de son métabolite, le 1343 DCPMU est observé. En revanche, il est possible de retrouver également uniquement le diuron sans ses métabolites au niveau des drains D10-1, E3 et G8. A contrario, il a également été retrouvé des métabolites sans trace de leur molécule mère. C'est notamment le cas de la terbuthylazine-déséthyle au niveau du drain D10-1, de la DIA au niveau du drain D10-2, de la DIA et de l'atrazine-2-hydroxy au niveau du drain E3 et de la DIA, de la terbuthylazine-déséthyle au niveau du drain G8.

Molécules non autorisées retrouvées fréquemment au cours de l'année

Dans le cas des molécules retrouvées fréquemment, il s'agit uniquement de métabolites de molécules interdites de la famille des triazines. Il a été retrouvé principalement, avec une fréquence de quantification importante, l'hydroxy-simazine métabolite de la simazine et l'hydroxy-terbuthylazine, métabolite de la terbuthylazine dans tous les drains (respectivement 91% et 100% pour le drain D10-1, 100% et 100% pour le drain D10-2, 100% et 100% pour le drain E3 100% et 93% pour le drain G8). Il a également été retrouvé deux métabolites de l'atrazine, la DIA et l'atrazine-2-hydroxy. Ces deux molécules sont retrouvées avec des fréquences importantes seulement dans le drain D10-1 (respectivement 73% et 91%). L'atrazine-2-hydroxy est également fréquemment retrouvé au niveau des drains D10-2 et G8 avec respectivement 88% et 100% de fréquence de quantification contre seulement 25%, et 7% pour la DIA. Concernant la parcelle E3, la fréquence des deux métabolites de l'atrazine, le DIA et l'hydroxy-atrazine, ne sont pas importantes puisqu'elles ne sont retrouvées que dans 29% et 57% des échantillons. Au niveau des concentrations, l'hydroxy-terbuthylazine est le composé présentant les plus fortes concentrations retrouvées, toutes molécules confondues y compris celles épandues cette année ou les années précédentes allant de 20 à 1446 ng/L dans le D10-1, de 6 à 1800 ng/L dans le D10-2, de 421 à 1044 ng/L dans le E3 et de 74 à 703 ng/L dans le G8. Pour les autres, hormis l'atrazine-2-hydroxy dans le drain G8 allant de 7 à 581 ng/L, les concentrations ne dépassent pas 120 ng/L. Il a été retrouvé ainsi au niveau du drain D10-1, 7 à 117 ng/L pour l'hydroxy-simazine, 2 à 20 ng/L pour l'atrazine 2 hydroxy et 3 à 22 ng/L pour la DIA. Au niveau du drain D10-2, l'atrazine-2-hydroxy a été retrouvé entre 1 à 13 ng/L, et l'hydroxy-simazine entre 1 à 57 ng/L. Le drain E3 et G8 présentent de l'hydroxy-simazine à des concentrations similaires comprises entre 3 et 64 ng/L et entre 3 et 54 ng/L respectivement.

Il est possible d'observer une réelle dynamique en hiver lorsque les flux d'eau sont plus importants pour l'atrazine-2-hydroxy et l'hydroxy-terbuthylazine au niveau des drains D10-1 et D10-2 avec une augmentation progressive des concentrations retrouvées (Figure 72). Cependant, cette augmentation n'est pas visible pour l'hydroxy-simazine.

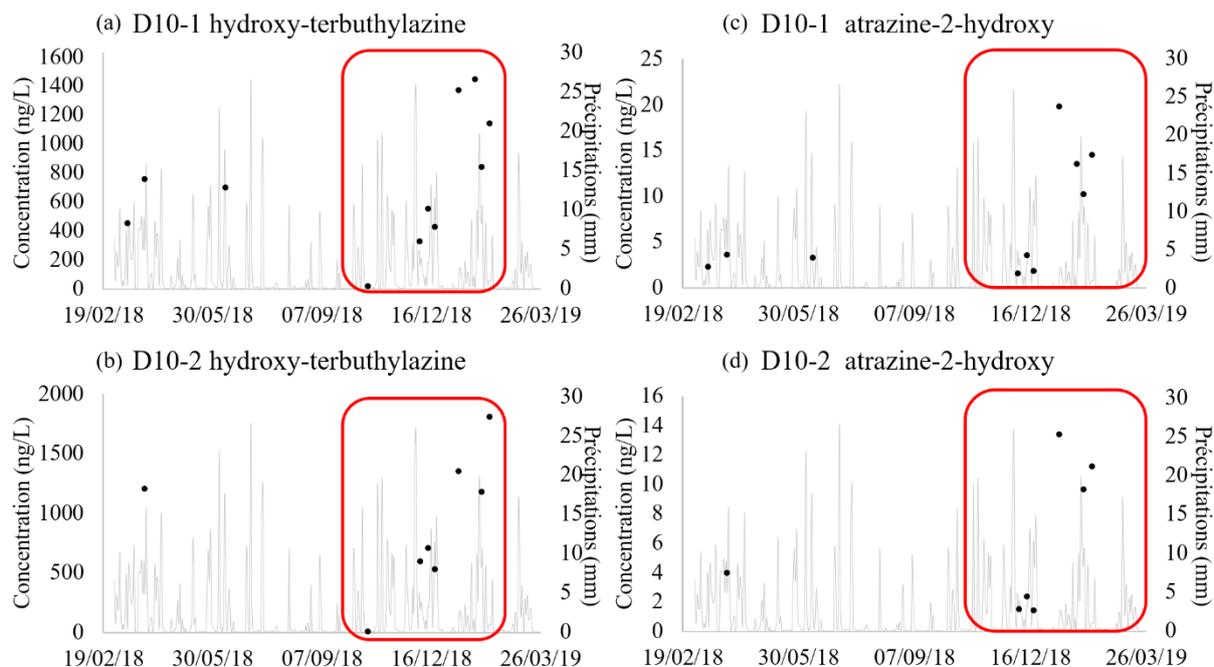


Figure 72. Evolution annuelle de la concentration de HTBA en D10-1 (a) et D10-2 (b) et d'HATZ en D10-1 (c) et D10-2 (d)

e. Molécules quantifiées par mini-POCIS

Les Figure 73, Figure 74, Figure 75 présentent la fréquence de quantification pour chaque molécule retrouvée par les mini-POCIS. La nature des membranes a joué un rôle sur l'adsorption des molécules. Ainsi le POCIS PES 0,1 a permis la quantification de 23 molécules contre 21 pour le POCIS nylon 0,1 et 16 pour le POCIS nylon 30. En revanche, au niveau des fréquences de quantification, c'est le POCIS nylon 30 qui a permis les fréquences de quantification les plus importantes pour les molécules retrouvées avec une fréquence supérieure à 50% pour la spiroxamine (51%), le boscalid (54%), le métalaxyl (57%) et l'hydroxy-terbuthylazine (95%). Au niveau des mini-POCIS PES 0,1, 3 molécules sont retrouvées à plus de 50% de fréquence, l'hydroxy-simazine (53%), le métalaxyl (63%) et l'hydroxy-terbuthylazine (97%). Pour les mini-POCIS nylon 0,1, seul le métalaxyl et l'hydroxy-terbuthylazine sont retrouvés à plus de 50% de fréquence, respectivement 50 % et 95 %. Il est à noter que chaque type de membrane a permis d'échantillonner régulièrement à la fois l'HTBA et le métalaxyl, un métabolite d'herbicide interdit depuis 2004, la terbuthylazine et un fongicide couramment utilisé sur le site d'étude. L'HSMZ et la spiroxamine sont également fréquemment retrouvés au niveau des autres types de POCIS mais avec une fréquence de quantification inférieure à 50%. Pour l'HSMZ, la fréquence de quantification est de 45% pour le POCIS nylon 0,1 et 49% pour le POCIS nylon 30 et pour la spiroxamine, elle est de 45% pour le POCIS PES 0,1 et 37% pour le POCIS nylon 0,1. Le boscalid est moins fréquemment retrouvé au niveau du POCIS PES 0,1 avec 11% de fréquence contre 42% au niveau du POCIS nylon 0,1.

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

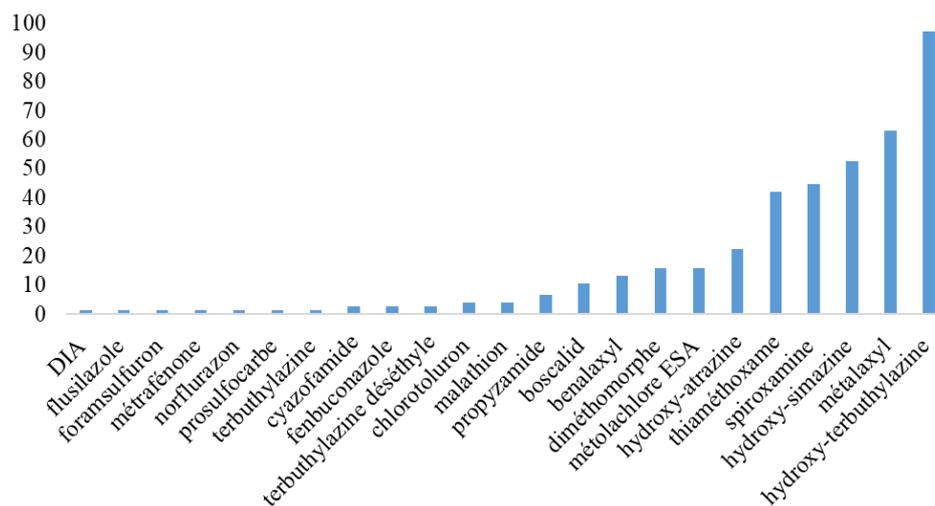


Figure 73. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane PES 0,1 (%)

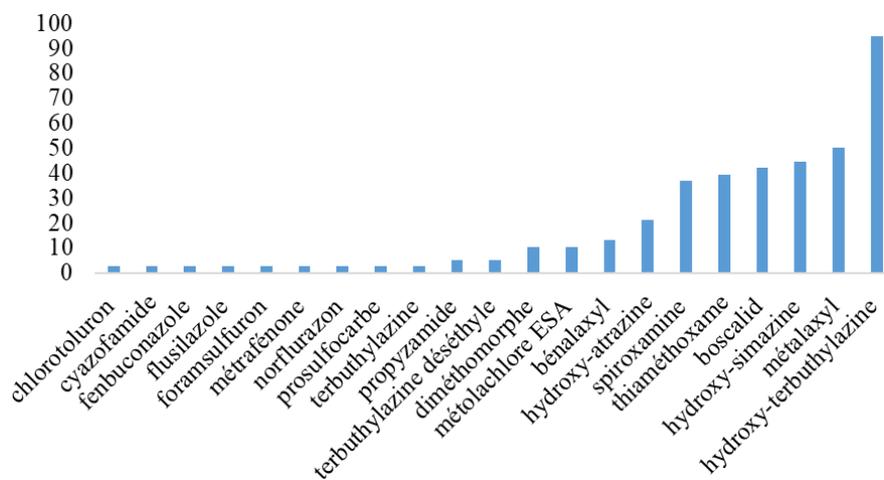


Figure 74. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane nylon 0,1 (%)

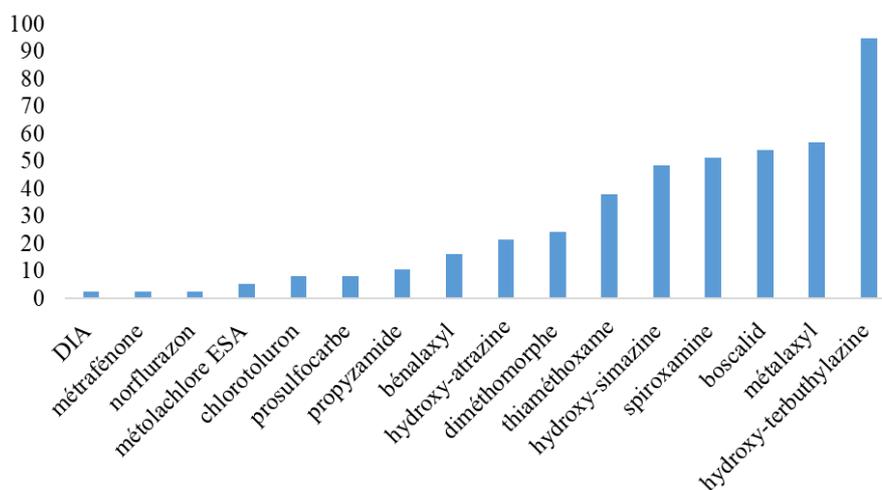


Figure 75. Fréquence de quantification des molécules retrouvées avec la membrane nylon 30 (%)

Une tendance des périodes menant à un relargage plus important (plus fortes concentrations) peut être déduite de ces résultats pour les molécules les plus fréquemment quantifiées. Ainsi, les Figure 76, Figure 77, Figure 78 présentent l'évolution de la concentration dans la phase des mini-POCIS au cours du temps pour les 3 types de membranes. Une des observations est la différence de niveaux de concentration dans la phase entre les molécules avec HTBA > boscalid > HSMZ > métalaxyl > spiroxamine. Par comparaison des médianes des concentrations rencontrées sur l'année pour les 5 molécules selon le type de membrane, toutes sont du même ordre. Néanmoins, il est possible d'observer des différences en termes de maximum rencontré. C'est notamment le cas au niveau du POCIS nylon 30 avec un maximum rencontré inférieur à celui rencontré dans les autres POCIS pour l'HTBA et l'HSMZ (respectivement de l'ordre de 50 ng/g et 5 ng/g pour le nylon 30 contre 305 ng/g et 8 ng/g pour le POCIS PES 0,1 et 765 ng/g et 20 ng/g pour le POCIS nylon 0,1). A l'inverse, le maximum rencontré peut être plus important au niveau du POCIS nylon 0,1 pour le boscalid avec 46 ng/g contre 8 ng/g pour le PES 0,1 et 10 ng/g pour le POCIS nylon 30. De même pour le POCIS PES 0,1 pour la spiroxamine avec un maximum de 19 ng/g contre 1,3 pour les deux POCIS nylon.

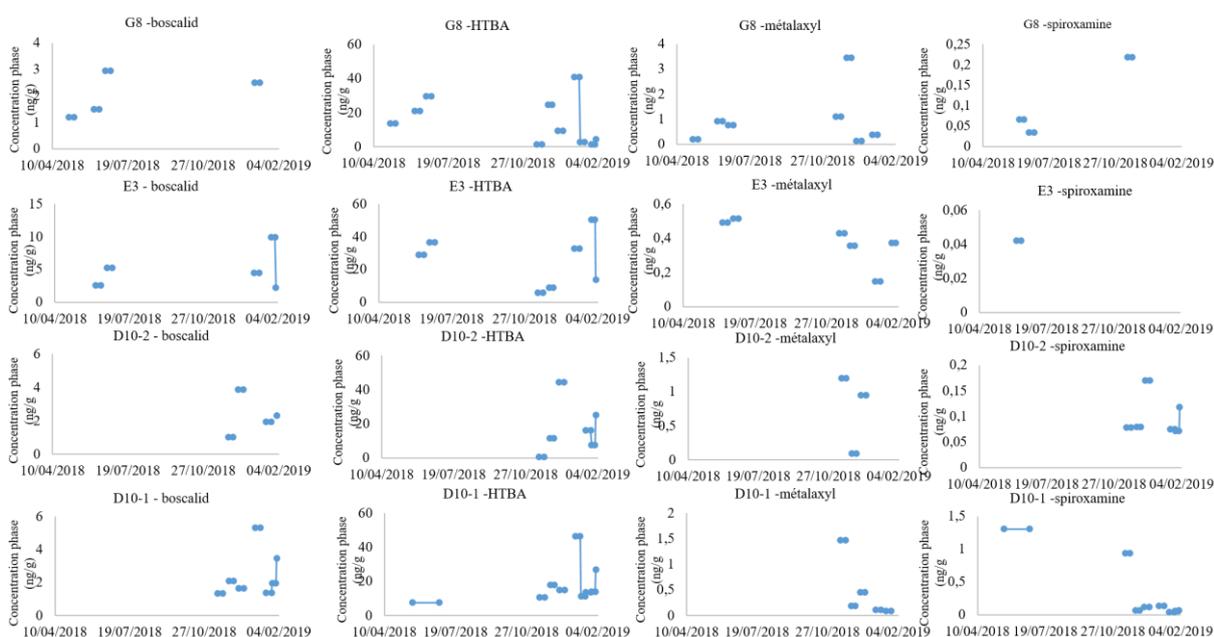


Figure 76. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS nylon 30 µm de boscalid, HTBA, métalaxyl et spiroxamine au niveau des 4 drains

Chapitre V : Suivi in situ du devenir des pesticides dans les sols viticoles

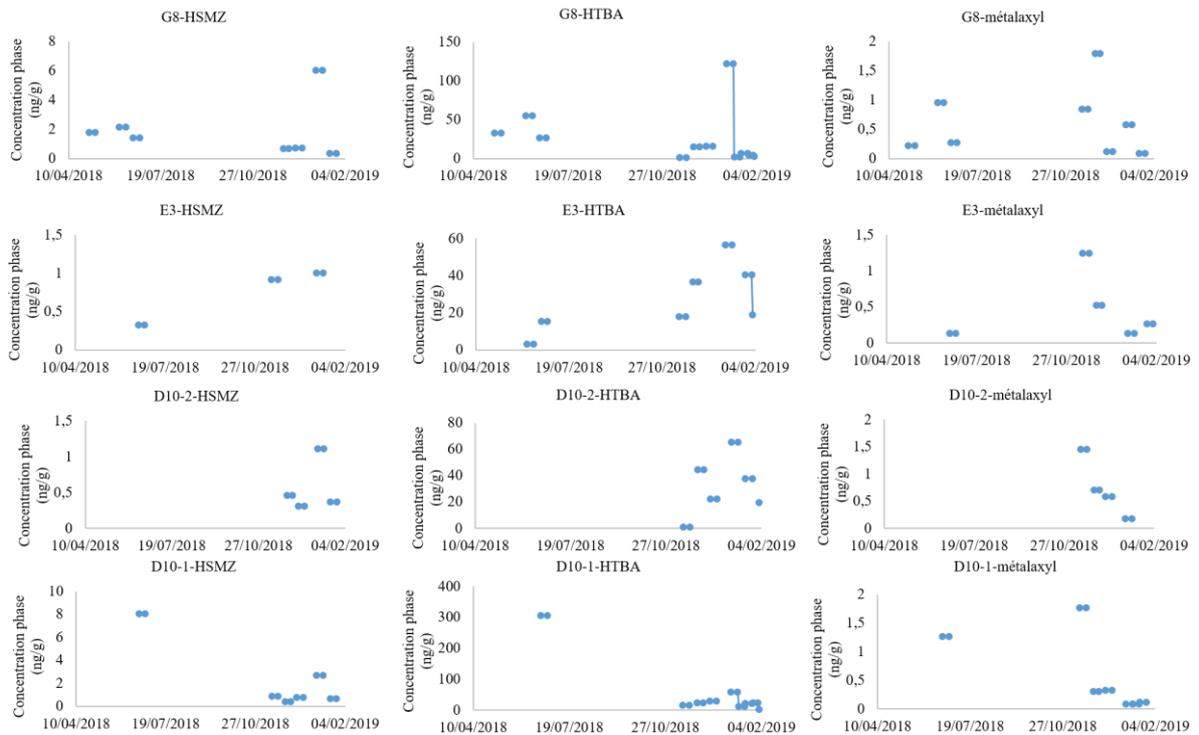


Figure 77. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS PES 0,1 µm de HSMZ, HTBA et métalaxyl au niveau des 4 drains

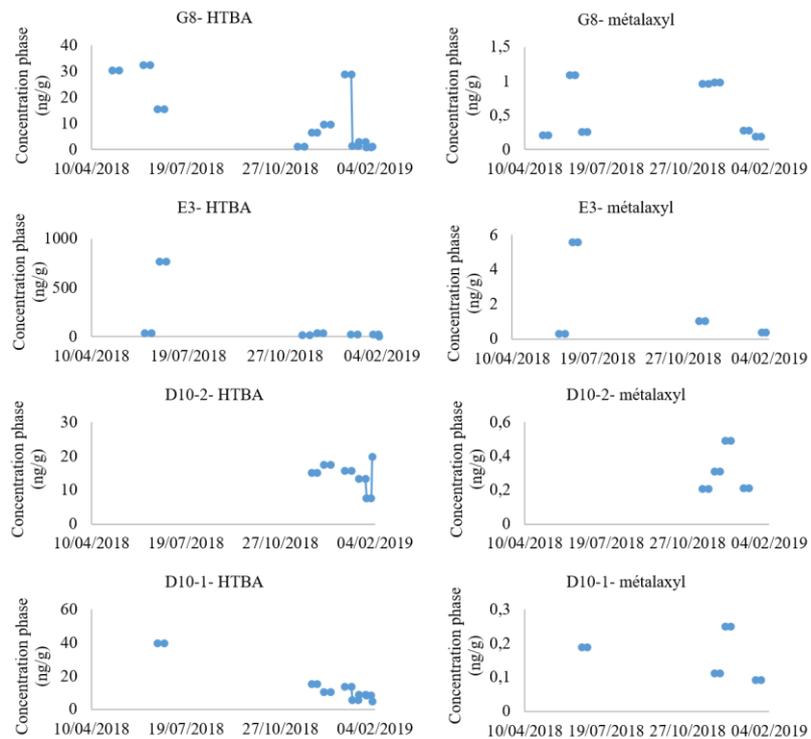


Figure 78. Evolution annuelle des concentrations dans la phase des POCIS nylon 0,1 µm de HTBA et métalaxyl au niveau des 4 drains

Au niveau de l'évolution des périodes de relargage, le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**Erreur ! Source du renvoi introuvable. Tableau 23 présente plusieurs scénarios dépendant à la fois du type de membrane, du drain et de la molécule : (1) des concentrations stables au cours de l'année, (2) un pic de concentration en juin suite à plusieurs jours de pluie fin mai-début juin, (3) un pic de concentration en décembre-janvier suite à une succession de fortes pluies et (4) un pic de concentration à la fois en juin et en décembre.

Au niveau du POCIS nylon 30, les concentrations de spiroxamine sont faibles mais toujours de même ordre (1) sauf pour le drain D10-1 pour lequel il est possible d'observer un pic en juin et en décembre du même ordre de grandeur (4). Concernant le métalaxyl, un pic plus important en décembre (3) est également visible pour les drains G8, D10-1 et D10-2 mais pour le drain E3, le niveau de concentration est faible et du même ordre de grandeur toute l'année (1). Concernant le boscalid et l'HTBA, deux pics de concentration sont observés au niveau des drains G8 et E3 (4). Ils sont du même ordre de grandeur sauf pour le boscalid au niveau du drain E3, légèrement plus important en décembre. Pour les deux autres drains, les drains D10-1 et D10-2, un seul pic de concentration en décembre est visible (3).

Au niveau du POCIS PES 0,1, toutes les molécules présentent un pic de concentration plus important en hiver (3) excepté dans le drain D10-1 où un pic en juin est observé et pas en décembre pour l'HSMZ et l'HTBA (2). En revanche, pour le métalaxyl au niveau du même drain, un pic de concentration en décembre est également observé en plus du pic de juin et du même ordre de grandeur (4).

Au niveau du POCIS nylon 0,1, deux pics de concentration du même ordre de grandeur sont observés au niveau du drain G8 à la fois pour l'HTBA et pour le métalaxyl (4). En revanche, pour le drain E3, uniquement un pic en juin est observé (2) pour les deux molécules. Aucun pic n'est observé au niveau du drain D10-2 pour les deux molécules et au niveau du drain D10-1 pour le métalaxyl (1) ; mais un pic d'HTBA est visible en juin pour ce dernier (2).

Tableau 23. Bilan des scénarios de tendance temporelle de l'HTBA et du métalaxyl selon les 3 types de membranes POCIS et les 4 drains

	HTBA				métalaxyl			
	D10-1	D10-2	E3	G8	D10-1	D10-2	E3	G8
Nylon 30 µm	3	3	4	4	3	3	1	3
Nylon 0,1 µm	2	1	2	4	1	1	2	4
PES 0,1 µm	2	3	3	3	4	3	3	3

3. Discussion

Il n'est pas retrouvé, à notre connaissance, dans la littérature, de suivi des eaux de drainages de site agricole sur un aussi large panel de molécule à une temporalité longue d'une année de culture. Comme pour les eaux de solution de sol, il est possible de classer les différents comportements des molécules présentes selon leur historique.

a. Molécules épandues l'année du suivi pour les drains D10-1 et D10-2

Par comparaison avec les données issues du suivi de sol et de solution de sol, il est possible de voir un effet dilution selon les molécules. Le cyazofamide était retrouvé ponctuellement dans les sols mais pas du tout dans les solutions de sol. C'est également le cas au niveau du drain. Au vu de son faible temps de demi-vie et son importante pression de vapeur, les phénomènes de biodégradation et de volatilisation peuvent être à l'origine de sa rapide dissipation. Il a d'ailleurs été retrouvé dans l'air en Aquitaine en 2018 (Chevrier, 2018).

On trouve également les difénoconazole et fenbuconazole, retrouvés dans les sols fréquemment lors du suivi annuel mais ponctuellement en solution. Ces deux molécules ne sont ensuite pas retrouvées au niveau des eaux de drainage. Avec des valeurs de Koc de respectivement 3759 et 4425 les classant comme très peu mobiles dans les sols, les résultats semblent cohérents. Néanmoins la présence de difénoconazole dans les sédiments d'un lac Suisse bordant des bassins versant agricoles a été démontré par Chiaia-Hernández et al. (2020). D'autres phénomènes non étudiés dans le cadre de cette thèse peuvent toutefois être à l'origine du transfert du difénoconazole vers les eaux de surface comme par exemple le ruissellement de surface ou la lixiviation via un certain type de colloïde.

Le béalaxyl, le diméthomorphe et la spiroxamine ont toutes les 3 été retrouvées dans les sols lors du suivi annuel mais n'ont cependant pas révélé le même comportement de persistance. Ainsi si le béalaxyl et la spiroxamine ne montrent pas de persistance accrue dans les sols par rapport à celle attendue, ce n'est pas le cas du diméthomorphe. Malgré leur valeur de Koc supérieure à 500 L/kg, elles ont également été retrouvées fréquemment dans les eaux de solution de sol et dans les eaux des drains avec néanmoins un facteur de variation de concentration important, probablement lié à un effet dilution. Le fait que le diméthomorphe soit plus persistant dans les sols que les 2 autres peut expliquer le fait de retrouver des concentrations bien supérieures dans les solutions de sol et dans les eaux de drains pour le diméthomorphe que pour les deux autres molécules pouvant aller jusqu'à une différence d'un facteur 10. Elles ont également déjà été retrouvées dans les eaux de bassins versants agricoles (Dupraz et al., 2019; Herrero-hernández et al., 2013) à des concentrations pouvant atteindre 4,8 µg/L pour le diméthomorphe et 91 ng/L pour le béalaxyl.

Le fait de distinguer un relargage de pesticides à de plus fortes concentrations suite à une longue période de précipitations avait déjà été montré pour certaines molécules dans des eaux de surface (Climent et al., 2019; Lewan et al., 2009). En revanche, le fait d'observer un pic de forte concentration juste après l'épandage semble montrer un phénomène de lessivage très rapide qui peut dans le cas de cette étude être facilité par un bref passage de pluie à ce moment-là qui a eu lieu fin mai 2018 (Louchart et Voltz, 2007), justifiant d'autant plus ce que font déjà les viticulteurs, à savoir prévoir les jours d'épandage en fonction des prévisions météorologiques.

Concernant le cuivre, également appliqué lors du suivi de 2018-2019, sa persistance dans les sols est largement connue (Ballabio et al., 2018; Kelepertzis et al., 2018; Komárek et al., 2010; Patinha et al., 2018; Pietrzak and McPhail, 2004). Ce qui était moins connu était les gammes de concentrations en cuivre présent à la fois en solution de sol et dans les eaux de drainage au

cours de l'année. Comme pour les molécules organiques, un effet dilution est observable entre la solution de sol et les eaux de drainages avec des concentrations respectives comprises entre 14 et 3569 µg/L pour la solution de sol et entre 9 et 432 µg/L pour les eaux de drainages avec une moyenne DGT relativement faible de 6µg/L de mars à novembre puis une moyenne plus importante de 143 µg/L de décembre à février lors des fortes précipitations. Si l'on compare la concentration moyenne de cuivre des prélèvements ponctuels réalisés dans les eaux d'un bassin versant agricole espagnol lors d'un suivi allant du printemps à l'automne 2016 (Arenas-Sánchez et al., 2019) à celle de cette étude, les niveaux retrouvés sont bien plus importants dans les eaux de drainage puisque de l'ordre du microgramme par litre pour les eaux du bassin versant espagnol contre la vingtaine de microgrammes par litre pour cette étude. Ceci peut être dû à un effet dilution comme cela peut être le cas dans la Garonne, fleuve dans lequel se jettent de nombreuses rivières bordant les zones viticoles, avec une concentration de cuivre également de l'ordre de 1 µg/L (Masson et al., 2006). Le fait de retrouver un pic de forte concentration en hiver lors des fortes précipitations répétitives a déjà été identifié, ces fortes précipitations étant considérées comme le facteur majeur influençant le lessivage du cuivre (Maeda et Bergström, 2000; Meite et al., 2018).

b. Molécules épandues entre 2011 et 2017 sur le site d'étude

Parmi les molécules connues comme épandues sur le site d'étude entre 2011 et 2017, 7 sont retrouvées de façon ponctuelle (amétoctradine, cyprodinil, mandipropamide, propyzamide, pyriméthanil et trifloxystrobine). Ces molécules n'ont pas été retrouvées fréquemment dans les sols lors du suivi annuel mais pour ceux présentant des résidus, la persistance était accrue par rapport à celle attendue ce qui peut être lié au fait de les retrouver de manière ponctuelle dans certains sols. Elles ont également été retrouvées de manière ponctuelle dans les solutions de sol. Les observations de cette étude semblent être en cohérence avec leurs valeur de Koc très élevées les classant comme très peu mobiles dans le sol. Cependant, des résidus d'amétoctradine et de trifloxystrobine ont été observés par Cruz (2016) au niveau des eaux de la Garonne et des résidus de pyriméthanil et de cyprodinil à une concentration, plus de 10 fois supérieure au maximum rencontré dans cette étude, ont été retrouvés dans les eaux de sites agricoles Américains par Reilly et al. (2012), démontrant ainsi un potentiel de transfert important de ces molécules.

A l'inverse, les boscalid, béalaxyl, chlorantraniliprole, e diméthomorphe, fluopicolide, isoxaben, métalaxyl, métrafénone, spiroxamine, tébuconazole et thiaméthoxam présents fréquemment dans le sol et les solutions de sol ont également été retrouvés fréquemment dans les eaux des drains au cours de l'année. Pourtant, au vu de la variabilité de leur valeur de Koc, seul le thiaméthoxam avec un Koc de 56 est classé comme mobile dans les sols. Les chlorantraniliprole, diméthomorphe, fluopicolide et métalaxyl sont classés comme moyennement mobiles tandis que les autres sont tous considérés comme très peu mobiles dans le sol. Néanmoins, tous ces composés ont déjà été montrés comme rémanents dans les eaux de surface (Álvarez-martín et al., 2017; Lalonde and Garron, 2020; Lefrancq et al., 2017; Patakioutas et al., 2002; Peyrard et al., 2016). Au niveau des concentrations, nos données sont assez hétérogènes par rapport à la littérature. En effet, il est possible de retrouver des

concentrations plus faibles dans la littérature notamment pour le chlorantraniliprole avec une concentration maximale de 155ng/L dans les eaux d'un bassin versant Canadien retrouvée par Lalonde et Garron (2020). Des concentrations du même ordre de grandeur ont également été retrouvées aux Etats-Unis par Reilly et al. (2012) pour le boscalid tandis qu'à l'inverse, pour le thiaméthoxam et le tébuconazole, les concentrations issues de la littérature peuvent être de 10 à 1000 fois plus élevées par rapport à cette étude (Berenzen et al., 2005; Herrero-hernández et al., 2013; Pose-Juan et al., 2015; Reilly et al., 2012). Il ne faut néanmoins pas oublier que toutes ces études se sont focalisées sur des eaux de surface pour lesquelles les mécanismes de transfert des pesticides peuvent être différents du lessivage et donc non similaires aux processus mis en œuvre dans les eaux de drainage de cette présente étude. De plus il n'est pas forcément possible de comparer directement eaux de drainage et eaux de surface. Les eaux de drainage n'ont été que très peu étudiées en termes de flux sortant de pesticides. Une des seules données issue de Schreck (2008) a montré la présence de métalaxyl avec un maximum de 14 ng/L dans des eaux de drainage d'un site viticole contre 68 ng/L dans cette étude.

Si l'on compare maintenant les concentrations retrouvées en solution de sol au cours de cette étude à celles retrouvées au niveau des drains, toutes les molécules sont diluées à minima par 2 lorsqu'elles sont retrouvées dans les eaux de drainage et ce, même pour des molécules retrouvées à de fortes concentrations dans les drains comme le chlorantraniliprole avec un maximum de 1868 ng/L. Pour l'isoxaben, le diméthomorphe et le thiaméthoxam, les différences de concentration solution/drains peuvent même atteindre un facteur d'une à plusieurs centaines.

Même si ces molécules n'ont pas été épandues l'année du suivi, il est possible d'observer des périodes plus propices aux transferts importants de contaminants. Selon les molécules et les sols drainés, ces périodes sont variables.

Si l'impact de fortes précipitations répétitives sur l'augmentation des concentrations dans les eaux de lessivage a déjà été démontré (Lewan et al., 2009; Meite et al., 2018) et est également observé dans cette étude pour le diméthomorphe et le thiaméthoxam, certains phénomènes identifiés dans cette étude ne l'avait jamais été avant. C'est notamment le cas pour l'augmentation de concentration correspondant à un pic printanier comme pour les solutions de sol, observable pour les chlorantraniliprole, fluopicolide, métalaxyl et boscalid. Pour certaines parcelles, il est même possible d'observer à la fois un pic printanier et un pic hivernale dus aux précipitations au cours de l'année pour ces molécules. Ce pic printanier peut être expliqué par la dégradation accentuée de la matière organique par les microorganismes à cette période de l'année. Cette dégradation entraîne une augmentation de la quantité de carbone organique dissous dans la phase liquide du sol. Peña et al. (2020) ont démontré l'impact qu'une augmentation de COD dans le sol pouvait avoir sur le lessivage de certains pesticides organiques.

Enfin, certaines molécules montrent une stabilité de concentrations faibles rejetées tout au long de l'année comme pour le tébuconazole et l'isoxaben. Cela peut être expliqué par le fait que la présence depuis plusieurs mois dans le sol génère une persistance plus forte avec un lessivage moins important comme cela a déjà été démontré pour le tébuconazole par Álvarez-martín et al. (2017).

c. Molécules non référencées comme épandues sur le site d'étude

Certaines molécules retrouvées n'ont pas été référencées comme épandues sur le site d'étude. Ainsi, il a été retrouvé de façon ponctuelle les flusilazole, clomazone, DMSA métabolite du dichlofuanide, iprovalicarbe, isoproturon, mépanipyrin, napropamide, norflurazon et prosulfocarbe. En plus de ces molécules, des métabolites de molécules interdites actuellement ont également été retrouvés de façon ponctuelle : la terbuthylazine-déséthyle, le 1343 DCPMU et l'atrazine-déséthyle (DIA). Si la présence de ces molécules dans le sol n'a pas été démontrée lors du suivi annuel, elles ont toutes été trouvées dans les solutions de sol. Toutefois, les napropamide, DMSA, 1343 DCPMU et flusilazole ont été retrouvés également ponctuellement dans le sol lors du suivi annuel. On retrouve également une grande différence entre les valeurs de Koc de chacune de ces molécules avec le DMSA et le DIA considérés comme mobiles dans les sols. En revanche la clomazone, l'iprovalicarbe, l'isoproturon, le 1343 DCPMU et la terbuthylazine-déséthyle sont moyennement mobiles tandis que les autres molécules sont considérées comme très peu mobiles.

D'autres molécules et métabolites de molécules interdites ont également été retrouvés mais plus fréquemment. Il s'agit de l'HATZ, l'HSMZ et l'HTBA, métabolites d'herbicides de type triazines (atrazine, terbuthylazine et simazine) interdits pour un usage viticole depuis respectivement 2003, 2004 et 2003 ainsi que de la carbendazime (fongicide) et le diuron (herbicide) interdits pour l'usage agricole depuis respectivement 2009, 2003 et 2003. Toutes ont également été retrouvées à la fois dans le sol lors du suivi annuel et lors du screening de surface et à la fois fréquemment dans les solutions de sol. Si toutes sont considérées comme moyennement mobiles par leur valeur de Koc sauf l'HTBA, considérée comme mobile, elles ont néanmoins toutes déjà été retrouvées dans des eaux de surface (Gouy et al., 2007; Louchart et al., 2004; Pose-Juan et al., 2015; Poulier et al., 2015; Reilly et al., 2012; Schreck et al., 2008b; Tan et al., 2020; Van Metre et al., 2017).

Comme pour certaines molécules utilisées récemment, l'hydroxy-terbuthylazine, l'hydroxy-simazine et l'hydroxy-atrazine montrent une augmentation importante et progressive de leur concentration dans les eaux de drains lors de la reprise des précipitations en automne-hiver et ce à des concentrations 100 fois plus importante pour l'HTBA par rapport à l'HSMZ et l'HATZ. En revanche, toutes les autres ont des concentrations très faibles et plutôt stables dans le temps avec donc un transfert sans pic de contamination au cours de l'année.

d. Comparaison échantillonnage passif-ponctuel

L'utilisation des mini-POCIS a permis de détecter des molécules non détectées lors de l'échantillonnage ponctuel : 4 herbicides, 2 interdits depuis 2003, le norflurazon et la terbuthylazine, retrouvés très fréquemment dans les eaux d'un bassin viticole du Beaujolais en 2007 (Pages et Hurault, 2008) et 2 autorisés, le foramsulfuron et le chlortoluron qui n'avaient pas non plus été retrouvés par prélèvement ponctuel dans les eaux d'un bassin versant viticole Espagnol en 2011 (Herrero-hernández et al., 2013) ; 2 fongicides épandus l'année du suivi, le cyazofamide et le fenbuconazole ; et 1 insecticide interdit depuis 2014, le malathion.

Au niveau de la variation des concentrations sur l'année, les mini-POCIS permettent une meilleure caractérisation des périodes de relargage intense par rapport aux prélèvements ponctuels. L'échantillonnage ponctuel n'a permis la détection d'un relargage en juin suite aux précipitations printanières qu'au niveau du drain G8 tandis que les POCIS ont permis la détection de ce pic également au niveau du drain E3 et D10-1 pour l'HTBA, le métalaxyl, le boscalid et l'HSMZ. Concernant le pic hivernal, l'échantillonnage ponctuel permettait la détection d'un pic de concentration en octobre après la reprise immédiate des précipitations mais pas en décembre comme l'ont montré les mini-POCIS. Il est donc possible que ce pic d'octobre présent en ponctuel ait été lissé suite à une exposition d'une semaine et qu'à l'inverse, le pic de décembre ait pu échapper au prélèvement ponctuel. L'usage de mini-POCIS dans le but d'une détection de molécules non détectables par échantillonnage ponctuel ainsi que dans le but d'une meilleure quantification des flux sur le long terme de pesticides avaient déjà été montré par Dufour (2018) au niveau d'eaux urbaines mais n'avait jamais été utilisé en eaux de drains.

4. Conclusion

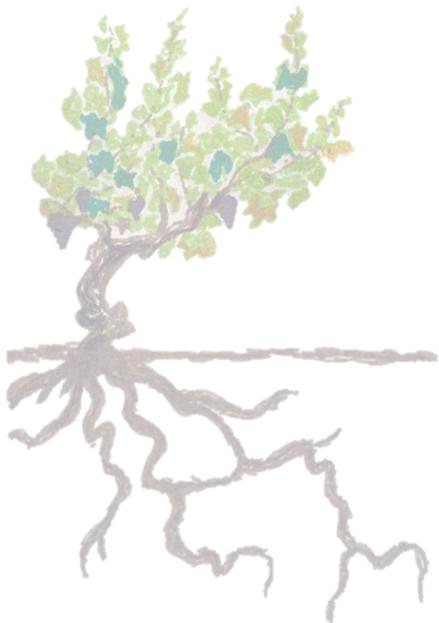
Cette étude a permis de mettre en avant le large panel de molécules retrouvées dans les eaux de drains au cours de l'année. Le cuivre ainsi que 41 molécules organiques ont été quantifiés au moins une fois lors de l'année de suivi dont le cuivre et 17 molécules avec une fréquence de quantification supérieure à 50%. Si la plupart sont des molécules récemment épandues, 10 molécules interdites sont malgré tout retrouvées dont 6 faisant partie des plus souvent retrouvées. Toutes avaient également été retrouvées en solution de sol. L'usage de mini-POCIS a également mis en avant la présence de 7 molécules non quantifiées par prélèvement ponctuel. Au niveau des concentrations, il y a un effet dilution important par rapport aux concentrations retrouvées dans les solutions de sol. 31 molécules sont retrouvées à des concentrations maximales inférieures à 50 ng/L et 33 à des concentrations moyennes inférieures à 10 ng/L. La molécule retrouvée aux plus fortes concentrations est l'hydroxy-terbuthylazine, métabolite de la terbuthylazine interdite pour l'usage viticole depuis 2004 suivi du chlorantraniliprole, molécule toujours utilisée actuellement. Ces deux molécules ont également été retrouvées dans les sols et les solutions de sol, également à de très fortes concentrations. Il est toutefois important de noter que l'usage de la terbuthylazine a été ré-autorisé pour la maïsiculture en 2017. Nos résultats interrogent au vu des forts risques à la fois de persistance mais également de transferts continus sur l'année de son métabolite à fois dans les solutions de sol et dans les eaux de drainage.

Cette étude a également permis d'identifier plusieurs périodes de risques importants de transfert des pesticides vers les eaux de surface à travers le drainage et une meilleure caractérisation de ces périodes via l'usage de mini-POCIS pour les molécules organiques et de DGT pour le cuivre. Si le rôle des fortes pluies répétitives avait déjà été montré dans d'autres études comme facilitant le lessivage et donc la présence de molécules dans les eaux de surface, il a pu être identifié pour la première fois une possible augmentation des concentrations lessivées au début du printemps à la remontée des températures, lorsque les microorganismes se retrouvent dans des conditions optimales pour minéraliser à nouveau la matière organique. L'augmentation du

lessivage avec l'augmentation du carbone organique dissous avait déjà été démontré mais principalement dans des études regardant l'impact d'épandages de boues ou d'eaux usées sur les sols. Elle n'avait jamais été reliée à l'activité microbienne dans les sols.

Nos résultats permettent de mieux cibler les molécules les plus à risques mais également de réfléchir à des solutions de contrôle des rejets lors des périodes de relargage plus intense. En effet, même si les concentrations relevées ne sont pour la plupart pas trop importantes, il ne faut pas négliger la somme de ces concentrations rejetées dans les eaux de surface qui peuvent ensemble représenter une quantité non négligeable de résidus. Une calibration de mini-POCIS pourrait s'avérer très utile pour mieux quantifier ces concentrations. De plus, si tous les drains ont le même ruisseau final, les concentrations qui seront retrouvées in fine peuvent être d'autant plus importantes.

Chapitre VI : Discussion générale et perspectives



Sommaire

I. Comportement des molécules dans les sols : 4 scénarios identifiés	288
II. Couplage des données quantitatives in-situ aux seuils de toxicité	294
III. Limites de l'étude	299
1. Limites analytiques	299
2. Limites liées à la stratégie d'échantillonnage	299
3. Limite de l'étude pour un suivi complet des voies de transferts	300
4. Limites des monitoring in-situ	300
5. Limites du couplage des données in-situ aux seuils de toxicité	301
a. Des espèces modèles peu cohérentes avec les espèces rencontrées in-situ	301
b. Etudes principalement en conditions contrôlées de laboratoires	301
IV. Comment la science environnementale peut-elle être un levier dans l'accompagnement vers l'agroécologie ?	301
V. Conclusion et perspectives	305

« French pupils ‘poisoned’ by Bordeaux vineyard pesticides», The Times 2016, «Glyphosate, un scandale européen », Le Monde 2017, « Pesticides: le gouvernement lance une consultation citoyenne », Le Figaro 2019, « Pesticide widely used in US particularly harmful to bees, study finds», The Guardian 2019, « Should a Study on Pesticides Affect Our Use of Them? », The New York Times 2020. Des dizaines et des dizaines de gros titres qui illustrent les craintes grandissantes de la population face à la pollution anthropique liée à l’usage agricole des pesticides et ce, malgré la mise en place du Grenelle de l’environnement en 2007 et du plan Ecophyto en 2008, en France, et de nombreuses démarches similaires à travers l’Europe et les Etats-Unis. Il est plus que jamais nécessaire d’accroître les connaissances scientifiques sur cette thématique et notamment sur la compréhension du devenir des produits phytosanitaires dans l’environnement afin d’être en mesure de proposer des solutions durables qui permettent à la fois la protection de l’Homme et de son environnement mais également de continuer à nourrir les presque 8 milliards d’êtres humains sur terre. Ce sujet de thèse a ainsi exploré 3 grandes questions se focalisant principalement sur le devenir des pesticides dans les sols viticoles, réceptacle initial lors des épandages :

- Comment expliquer la contamination en surface actuelle des sols ?
- Existe-t-il une migration des contaminants en profondeur et comment l’expliquer ?
- La dynamique de dissipation des pesticides dans les sols viticoles est-elle importante et variable au cours du temps ?

La pression phytosanitaire étant très importante en Gironde, 1^{er} département viticole de France, cette étude a donc été ancrée dans cette zone.

Le premier axe a permis d’établir un état des lieux et un bilan de la persistance d’un grand nombre de molécules organiques en surface en mettant en relation les usages avec les résidus retrouvés de façon quantitative. La grande hétérogénéité spatiale de la contamination des sols en pesticides tant en terme de nombre de substances retrouvées que de concentrations mesurées a également été mise en avant.

Le deuxième s’est focalisé sur l’étude de la distribution des produits phytosanitaires au sein des profils de sol jusqu’à 1m de profondeur en visant 2 grandes questions (1) les pesticides utilisés en viticulture s’incorporent-ils en profondeur au cours du temps ? et (2) si les pesticides migrent dans les profils, vont-ils s’accumuler en profondeur dans les horizons d’accumulation en lien avec le fonctionnement pédologique ?

Enfin, le troisième axe a été construit pour décrire la mobilité des pesticides du sol vers la solution au cours d’une année de culture, afin de comprendre la dynamique temporelle de mobilité des pesticides dans les sols viticoles. Ainsi, un suivi *in situ* des concentrations en pesticides organiques et du cuivre sur une année, en conditions réelles de viticulture a été réalisé dans :

- L’horizon de surface du sol, en analysant à la fois les teneurs totales pour les pesticides organiques dans le but d’étendre l’indice de persistance calculé à 3 années de suivi, et les concentrations disponibles mesurées par DGT pour le cuivre dans le but d’évaluer la variation de disponibilité du cuivre au cours de l’année de culture

- La solution du sol, extraite par bougie poreuse
- Les eaux de drainage des parcelles permettant d'estimer les flux de pesticides sortants des parcelles sur l'année. L'usage de DGT et de mini-POCIS a également permis d'établir une empreinte de contamination moyenne sur une période de 2 semaines permettant ainsi d'intégrer à la fois des relargages intenses ponctuels et d'autres moins intenses sur des périodes plus longues cumulées

Nous avons choisi des sols particulièrement fragiles (faible capacité d'échange et acides à neutre), avec des fonctionnements pédologiques favorisant la migration des éléments ou des constituants (matières organiques, oxyhydroxydes).

205 molécules organiques et 4 métaux ont de plus été choisis selon 3 critères :

- Leur épandage/vente passés et présents sur le site d'étude
- Leur épandage/vente passés et présents dans la région
- Leur présence déjà documentée dans l'environnement.

I. Comportement des molécules dans les sols : 4 scénarios identifiés

L'étude des différents axes a permis d'établir un bilan des potentialités de transferts vers la solution de sol, vers les horizons profonds des sols et vers les eaux de drainage. Nous avons pu regrouper les molécules étudiées selon leurs comportements. Ainsi, nous avons dégagé quatre scénarios dans le site étudié.

Scénario 1 : Molécules ne présentant que peu de transferts vers la solution de sol et vers les eaux de surface

3 catégories : surface uniquement		Molécules
Molécules épandues mais non retrouvées		alphaméthrine, fluazinam, indoxacarbe, krésoxim-méthyl, lambda cyhalothrine, tau-fluvalinate, triadiménol
Molécules épandues présentes en surface dans les sols – peu persistantes		chlorpyrifos éthyl, cyazofamide, fenhexamide, fludioxonil, folpel, iprodione, penconazole
Molécules épandues présentes en surface - persistantes		amétoctradine, mandipropamide, pyriméthanyl, quinoxyfen, trifloxystrobine

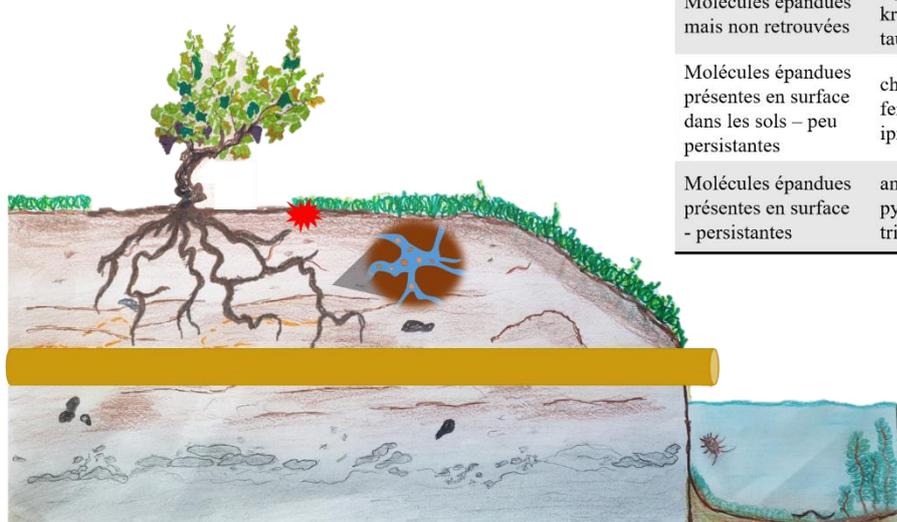


Figure 79. Schéma représentatif du scénario 1: Molécules ne présentant que peu de transferts vers la solution de sol et vers les eaux de surface

Le premier scénario regroupe un grand nombre de composés pour lesquels aucune trace n'a été retrouvée ni en solution de sol, ni dans les profils de sols ni dans les eaux de drainages (Figure 79). Il s'agit donc de molécules présentant de faibles risques de transferts. Parmi ces molécules, il est possible de distinguer plusieurs sous-catégories.

La **première sous-catégorie** regroupe des molécules épandues sur le site et jamais retrouvées au cours de cette étude malgré des performances d'extraction et analytiques suffisamment sensibles (faibles limites de quantification). Il s'agit de l'alpha-cyperméthrine, du fluazinam, de l'indoxacarbe, du krésoxim-méthyl, de la lambda cyhalothrine, du taufluvalinate et du triadiménol. Ce comportement est principalement dû à leur faible temps de demi-vie dans les sols : quasiment toutes ces molécules sont considérées comme non-persistante du fait d'une DT50 inférieure à 30 jours. Seuls l'alpha-cyperméthrine, avec une DT50 de 35 jours, et le triadiménol, avec une DT50 de 65 jours, sont considérés comme modérément persistants. Néanmoins, leur dernier épandage remontant à 2017 et 2011 respectivement, il ne semble pas aberrant de ne plus les retrouver en 2018 et 2019. Pose-Juan et al. (2015) avait déjà montré l'absence de triadiménol au début de la saison suivant le dernier épandage. De plus, Lalonde and Garron (2020) montrent également l'absence de l'alpha-cyperméthrine et de la lambda cyhalothrine dans les eaux d'un bassin versant malgré leur épandage. Seuls Fenoll et al. (2010) ont retrouvé le triadiménol dans 41% des eaux de lessivage qu'ils ont étudiés. Leur valeur de Koc, permettant d'évaluer l'adsorption potentielle d'un composé sur le sol, semble également en accord avec cette étude car toutes ces molécules ont un Koc supérieur à 500, caractérisant donc ces molécules comme très peu mobiles sauf pour le krésoxim-méthyl qui a un Koc de 308, le classifiant ainsi dans la catégorie modérément mobile.

La **deuxième sous-catégorie** correspond aux molécules épandues et retrouvées en surface, ne présentant pas de persistance accrue par rapport à celle attendue. C'est le cas du chlorpyrifos-éthyl, du cyazofamide, du fenhexamide, du fludioxonil, du folpel, de l'iprodione et du penconazole. Hormis le cyazofamide retrouvé en 2018, toutes les autres molécules n'ont été retrouvées qu'en 2017. Toutes ces molécules ont déjà été démontrées comme présentant de faibles risques de lessivage et donc de transfert vers les eaux de surface ainsi qu'une forte affinité pour la matière organique, justifiant leur présence dans les sols. Leur biodégradation rapide est connue et a également été observé dans cette étude (Bermúdez-Couso et al., 2007; Pérez-Mayán et al., 2020; Reilly et al., 2012; Schreck et al., 2008b; Singh and Tandon, 2015; Syversen and Haarstad, 2005). Selon le Koc, toutes sont considérés comme très peu mobiles dans le sol hormis le folpel et le fenhexamide qui ont un Koc respectif de 304 et 475, les classant comme moyennement mobiles. Ceci est en accord avec nos résultats puisque nous ne les avons ni retrouvés en solution de sol ni dans les eaux de lessivage au niveau des drains. En revanche, un phénomène non étudié dans cette étude, le ruissellement de surface, a déjà été montré comme pouvant être à l'origine du transfert de certaines de ces molécules comme le chlorpyrifos-éthyl, le penconazole, le fludioxonil ou encore le cyazofamide vers les eaux de surface (Bermúdez-Couso et al., 2007; Curchod et al., 2020; Lefrancq et al., 2014).

Et enfin la **troisième sous-catégorie** correspond aux molécules épandues et retrouvées en surface et présentant un risque de persistance accrue par rapport à celle attendue. Il s'agit ici de l'amétoctradine, du mandipropamide, du pyriméthanol, du quinoxyfen et de la trifloxystrobine.

Ces molécules ne sont pas retrouvées fréquemment mais lorsqu'elles le sont, l'indice de persistance calculé indique une persistance bien supérieure à celle attendue. Pour le mandipropamide, le pyriméthanil et le quinoxifène, cette persistance s'accroît d'année en année. Ces molécules ont déjà été identifiées comme persistantes dans des sols agricoles dont des sols viticoles (Chiaia-Hernández et al., 2020; Cruz, 2016; Komárek et al., 2010; Pérez-Mayán et al., 2020). Concernant l'amétoctradine et la trifloxystrobine, elles n'ont pas été retrouvées en début d'année 2019. Malgré leur dissipation en 2019, leur persistance est variable au cours du temps avec une augmentation de leur persistance entre 2017 et 2018 malgré un arrêt des épandages respectivement en 2015 et 2017. De plus, leurs Koc très élevés les classent comme très peu mobiles dans les sols hormis pour le pyriméthanil qui a un Koc de 419 qui le classe comme moyennement mobile. Cependant, l'amétoctradine et la trifloxystrobine ont été retrouvées dans les eaux de la Garonne à plusieurs reprises pour l'amétoctradine et moins fréquemment pour la trifloxystrobine par Cruz (2016), ce qui semble suggérer que ces pesticides peuvent atteindre les eaux soit à partir de sols viticoles de natures différentes de ceux étudiés dans le présent travail et/ou mettant en œuvre des processus non étudiés comme par exemple le ruissellement ou la voie atmosphérique (Chevrier, 2018; Villiot et al., 2018).

Scénario 2 : Molécules présentant de faibles transferts en profondeur et vers les eaux de surface mais fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

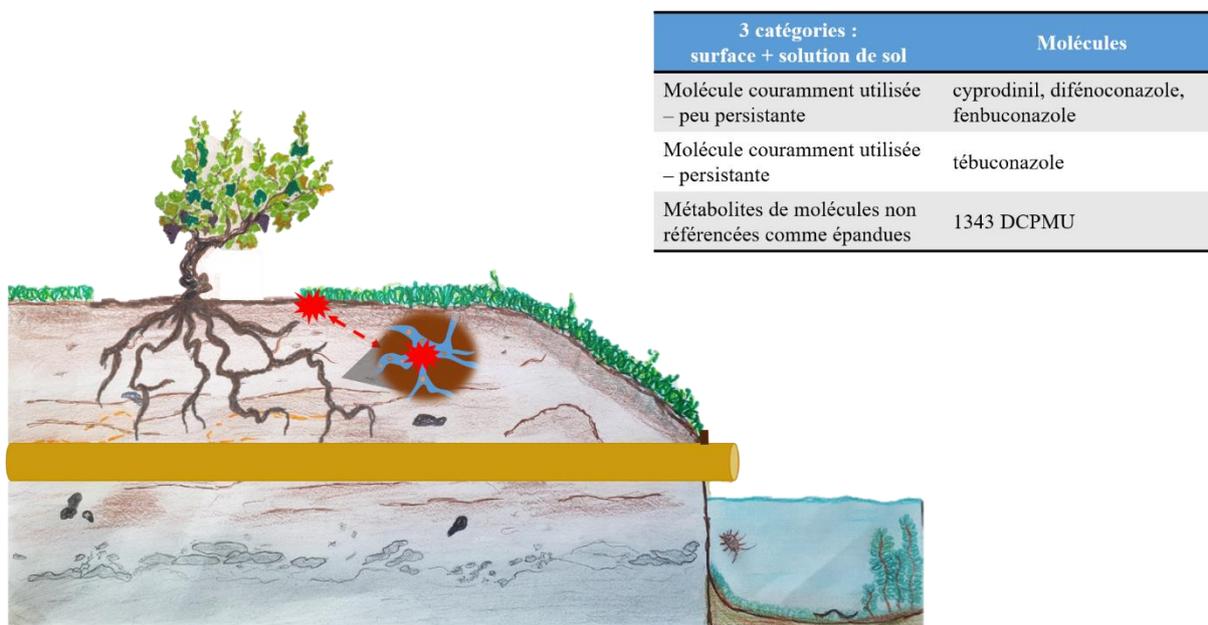


Figure 80. Schéma représentatif du scénario 2 : Molécules présentant de faibles transferts en profondeur et vers les eaux de surface mais fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

Le deuxième scénario correspond aux molécules peu retrouvées en profondeur et peu transférées vers les eaux de surface via le drainage mais présentant une dynamique importante en solution de sol au cours du temps (Figure 80). De même que pour le scénario 1, 3 sous-catégories sont également observables.

La **première sous-catégorie** correspond aux molécules épandues sur le site mais ne présentant pas de persistance accrue par rapport à celle attendue. Cette sous-catégorie regroupe le

cyprodinil, le difénoconazole et le fenbuconazole. Malgré des Koc très élevés (respectivement 1740, 3759 et 4425) les classant comme très peu mobiles, il déjà été démontré que ces molécules se désorbent facilement de la phase solide du sol vers la phase liquide et donc peuvent être les contributeurs principaux de la toxicité dans les sols (Gámiz et al., 2016; Lopez-Periago et al., 2006; Vašíčková et al., 2019). Une étude récente montre une accumulation dans le temps de difénoconazole dans des sédiments d'un lac Suisse laissant supposer, dans des sols différents des sols que nous avons étudiés, des transferts possibles des parcelles agricoles vers les eaux de surface (Chiaia-Hernández et al., 2020).

La **deuxième sous-catégorie** ne concerne qu'une seule molécule, le tébuconazole, épanchée mais présentant une persistance accrue au cours du temps par rapport à la persistance attendue. Cette molécule a déjà été mise en avant comme l'une des plus fréquemment retrouvées, persistantes d'une année sur l'autre de par sa forte affinité pour la matière organique (Berenzen et al., 2005). Malgré un Koc élevé de 1554 l/kg, le tébuconazole est retrouvé fréquemment en solution dans notre étude.

Enfin, la **dernière sous-catégorie** correspond à un métabolite de molécule non référencée comme épanchée et interdite depuis 2003 : le 1343 DCPMU, métabolite du diuron. Le diuron (présenté dans un autre scénario) est actuellement toujours présent dans les sols et les eaux de certains bassins versants (Climent et al., 2019; Cruz, 2016; Poulier et al., 2015; Van Metre et al., 2017) mais très peu d'études se sont intéressées à son métabolite, le 1343 DCPMU. Cruz (2016) a démontré sa présence en très faible quantité et à des fréquences faibles dans les eaux de l'estuaire de la Gironde. Tandis que Jacobson et al. (2005) et Landry et al. (2006) ont démontré la présence de DCPMU dans des eaux de lessivage de sols viticoles à de très faibles concentrations et en pourcentage inférieur à 1% de la dose de diuron appliquée. Sa valeur de Koc étant de 115, ce métabolite est classé comme moyennement mobile dans les sols.

Scénario 3 : Molécules peu persistantes transférées en profondeur et vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

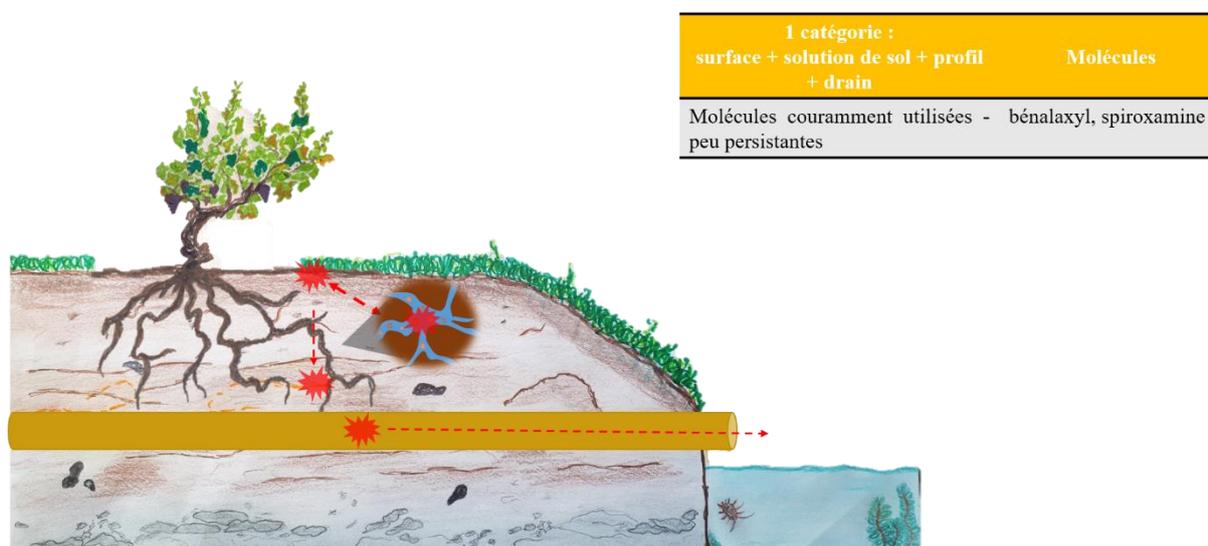


Figure 81. Schéma représentatif du scénario 3 : Molécules peu persistantes transférées en profondeur et vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

Le troisième scénario regroupe les molécules présentant un risque important de transfert à la fois en profondeur et vers les eaux de drainage et vers la solution de sol (Figure 81). Elles ont des persistances attendues non négligeables ainsi qu'une mobilité vers la solution et les eaux de drains importante. Il s'agit de deux molécules épandues sur le site, le béalaxyl et la spiroxamine. Qin et al. (2014) avaient mis en évidence un temps de demi-vie du béalaxyl moins important en condition environnementale (entre 20 à 58 jours) que celle attendue (66,8 jours). Le potentiel de transfert de ces molécules du sol vers les eaux de surface a déjà été mis en évidence (Dupraz et al., 2019; Patakioutas et al., 2002; Peyrard et al., 2016) malgré des valeurs de Koc de respectivement 4998 et 2415, les classant comme très peu mobile. Récemment, le 14 septembre 2020, le béalaxyl a vu son autorisation de mise sur le marché (AMM) non renouvelée par la commission Européenne (règlement d'exécution (UE) 2020/1280) en raison de risques importants pour l'environnement et notamment en raison du risque accru de contamination des eaux souterraines ainsi que des oiseaux consommateurs de vers de terre. Il semblerait donc que notre étude soit en accord avec ces conclusions.

Scénario 4 : Molécules persistantes accumulées en profondeur, transférées vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

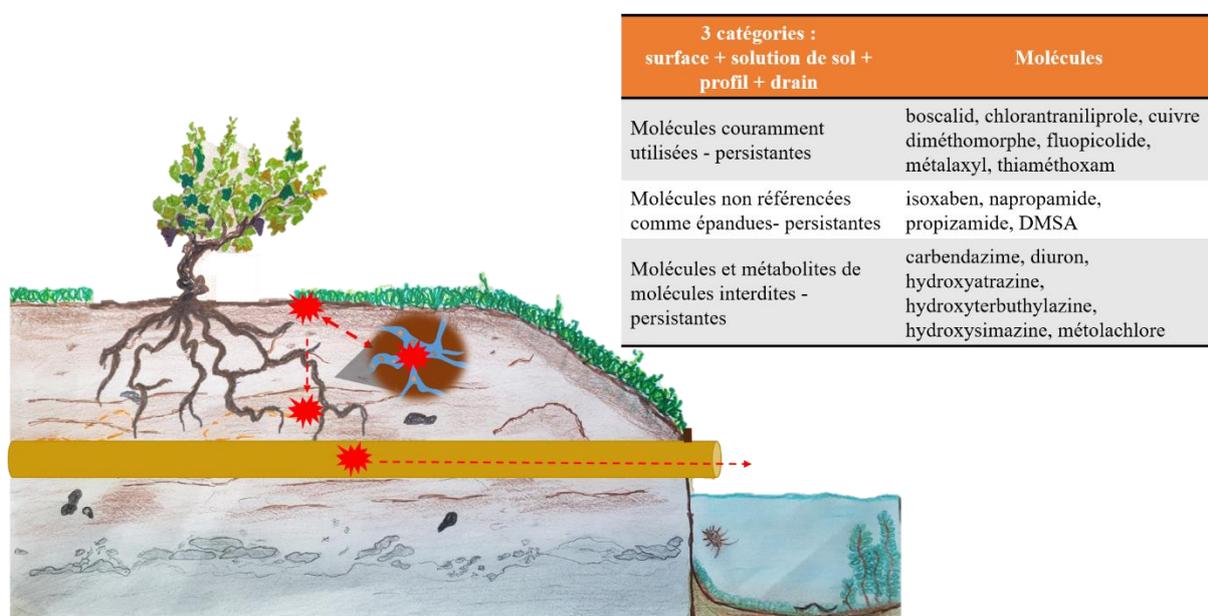


Figure 82. Schéma représentatif du scénario 4 : Molécules persistantes accumulées en profondeur, transférées vers les eaux de surface et fréquemment quantifiées en solution au cours de l'année

Le quatrième et dernier scénario regroupe les molécules présentant à la fois une persistance importante dans les sols, supérieure à celle attendue mais également un transfert en profondeur et vers les eaux de surface via le drainage ainsi qu'une importante mobilité vers la solution du sol au cours du temps (Figure 82). Ce dernier scénario regroupe le plus grand nombre de molécules. Nous l'avons divisé en 3 sous-catégories selon que les molécules étaient épandues sur les parcelles étudiées, non épandues mais présentes dans l'environnement, ou d'usage interdit.

La **première sous-catégorie**, correspondant aux produits couramment utilisés sur le site, regroupe le boscalid, la chlorantraniliprole, le diméthomorphe, le fluopicolide, le métalaxyl et le thiaméthoxam et le cuivre. Le cuivre est un élément métallique qui donc par définition ne peut être biodégradé. Sa persistance dans les sols agricoles est largement connue de par sa forte affinité avec la matière organique (Ballabio et al., 2018; Brunetto et al., 2016; Djae et al., 2017; Michaud et al., 2007). Les transferts de cuivre vers les eaux de surface et vers la plante sont également connus. Plusieurs études montrent que la disponibilité du cuivre peut être variable et impactée par différents paramètres tels que le pH ou la quantité de matière organique dans le sol (Bravin et al., 2009; Brun et al., 1998; Laurent et al., 2020; Navel, 2011; Rabiet et al., 2015). Notre étude a cherché à quantifier sur une année et *in-situ* ces variations de concentration et de disponibilité dans les sols et dans les drains par des méthodes à la fois passives et ponctuelles et ainsi d'identifier les périodes à fort risque de transfert vers la solution de sol ou de transfert vers les eaux de drains. Ainsi, le cuivre est un élément qui persiste en surface dans le temps. Il migre peu en profondeur et ses migrations dépendent surtout de pratiques telles que le labour. Il peut être transféré vers la solution de sol et vers les eaux de drainages avec des pics de concentrations à certaines périodes de l'année.

Concernant les molécules organiques, avant notre étude, seul le boscalid a déjà été considéré comme persistant dans les sols avec des résidus retrouvés 3 ans après le dernier épandage (Karlsson et al., 2016). Il a été retrouvé dans des sols agricoles (Cruz, 2016; Silva et al., 2019). Concernant les autres molécules, plusieurs études mettent en avant un temps de demi-vie bien inférieur à celui attendu en conditions de terrain comme c'est notamment le cas de la chlorantraniliprole, passant ainsi de 204 jours selon la base de données PPDB à entre 20 et 2 jours dans certaines études (He et al., 2016; Mariappan and Kaithamalai, 2020; Redman et al., 2019) mais cette demi-vie peut augmenter dans des sols drainés (Redman et al., 2020). Hormis pour le cuivre et le thiaméthoxam avec un Koc inférieur à 100, toutes ces molécules sont soit moyennement mobiles dans les sols soit très peu mobiles, comme le boscalid avec un Koc de 772. Néanmoins, toutes sont considérées comme rémanentes dans les eaux de surface et facilement transférable en solution. Mais aucune étude ne s'est intéressé aux concentrations en solution de sol au cours du temps ni aux flux sortants via le drainage agricole (Arias et al., 2006; Karlsson et al., 2016; Lalonde and Garron, 2020; Lefrancq et al., 2017; Marín-Benito et al., 2017; Pérez-Mayán et al., 2020; Peyrard et al., 2016; Silva et al., 2019).

Deuxième sous-catégorie : L'isoxaben, le napropamide, le propyzamide et le DMSA, métabolite du dichlofuanide sont des molécules qui n'ont pas été épandues sur le site. Aucune étude précédente à la nôtre n'a démontré leur persistance dans les sols. Les temps de temps de demi-vie publiés (Camper et al., 2001; Rouchaud et al., 1997) sont inférieurs au temps de demi-vie édité par la base de donnée PPDB. Jurado-Exposito and Walker (1998) montrent même une meilleure biodégradation que celle attendue du propyzamide avec le temps. En revanche, toutes ces molécules présentent des risques de désorption et donc de transfert vers les eaux (Fenoll et al., 2014; Khan and Brown, 2017; Passeport et al., 2013) malgré des Koc de 726, 400 et 840 pour l'isoxaben, le napropamide et le propyzamide respectivement. Concernant le DMSA, métabolite du dichlofuanide il n'y a aucune donnée sur sa présence dans les sols. Néanmoins

Cruz (2016) l'avait retrouvé dans l'estuaire de la Gironde ce qui est en accord avec sa valeur de Koc de 68, la classant comme mobile dans les sols.

Troisième sous-catégorie : Enfin, la carbendazime, fongicide, le diuron et le métolachlore, molécules interdites pour un usage agricole depuis respectivement 2009, 2003 et 2003 ainsi que l'hydroxyatrazine, hydroxyterbuthylazine, l'hydroxysimazine, métabolites de triazines (atrazine, terbuthylazine et simazine, molécules herbicides interdites pour un usage viticole depuis respectivement 2003, 2004 et 2003) sont retrouvés à la fois persistants dans le sol, la solution de sol et les eaux de drains. Le diuron, le métolachlore et la carbendazime sont actuellement toujours retrouvés dans les sols ainsi que dans les eaux malgré des valeurs de Koc respectives de 200, 309 et 120 l/kg les classant comme moyennement mobile (Alletto et al., 2013; Chiaia-Hernandez et al., 2017; Gouy et al., 2007; Louchart et al., 2004; Poulier et al., 2015; Reilly et al., 2012; Schreck, 2008; Tan et al., 2020; Van Metre et al., 2017). Une étude récente montre une augmentation de la solubilisation du diuron lorsque le sol contient plusieurs herbicides à la fois comme c'est le cas dans cette étude (Carneiro et al., 2020). Concernant les métabolites de triazines, l'atrazine est persistante dans les sols (Capriel et al., 1985). Elle est toujours retrouvée actuellement dans certains sols et son métabolite, l'HATZ retrouvé également dans cette étude est la forme chimique de l'atrazine la plus retrouvée au niveau de la plante (Li et al., 2019). Concernant l'HSMZ, son comportement de sorption/désorption a été montré comme dépendant des caractéristiques des sols avec une solubilisation plus facile dans certains sols (Flores et al., 2009). L'HATZ et l'HSMZ ont toutes deux été retrouvés dans des eaux de bassins versants européen (Van Metre et al., 2017). Seul l'HATZ possédant un Koc de 10 est classée comme mobile dans les sols contre 117 pour l'HSMZ et 104 pour l'HTBA. L'HTBA est fréquemment retrouvé dans les sols et les eaux de surface (Bottoni et al., 2013; Pose-Juan et al., 2015). L'usage de la terbuthylazine a toutefois été ré-autorisé pour la maïsiculture en 2017. Les résultats obtenus dans cette étude confirment les forts risques à la fois de persistance mais également de transferts de son métabolite à fois dans les solutions de sol et dans les eaux de drainage.

II. Couplage des données quantitatives in-situ aux seuil de toxicité

Scénario	Molécule	LQ sol (ng/g)	LQ eau (ng/L)	Concentration sol 0-15 cm min-max (ng/g)	Concentration sol 30-45 cm min-max (ng/g)	Concentration sol 60-75 cm min-max (ng/g)	Concentration solution max (ng/L)	Concentration drain min-max (ng/L)	NOEC - LC50 <i>Eisenia foetida</i> (ng/g)	NOEC - LC50 <i>Lumbricus terrestris</i> * <i>Lumbricus rubellus</i> ** (ng/g)	NOEC - EC50 <i>Daphnia magna</i> (ng/L)
1-A	alphanéthrine	1,96	4	-	-	-	-	-	2000-100000	Ø-7700 (Ebere & Akintonwa, 1995)*	30-220
	fluzaziam	0,004	0,01	-	-	-	-	-	1750-500000	-	10000-220000
	indoxacarbe	0,1	0,7	-	-	-	-	-	29200-625000	-	3900000-170000
	krésoxim-méthyl	0,96	0,3	-	-	-	-	-	6390-469000	-	32000-186000
	lambda cyhalothrine	1,23	1,9	-	-	-	-	-	320-500000	-	2,2-230
	tau-flvalinate	0,92	1,4	-	-	-	-	-	1440-500000	-	21-8900
	tradiéthénol	0,18	0,25	-	-	-	12,4-14 (22%)	-	100000-390500	-	100000-51000000
	chlorpyrifos éthyl	0,08	0,1	0,08-189	6,8	0,4	-	-	12700-129000	4600-9500 (Ma et al. 1993)**	4600-100
	cyazofamide	0,04	0,3	0,3-1	-	-	-	-	2000-500000	-	110000-190000
	fenhexamide	0,2	0,38	0,8-10,4	-	-	1,5-3,5 (17%)	-	9900-500000	-	1010000-18800000
1-B	fludoxonil	0,003	0,1	0,03-112	-	-	-	-	20000-1000000	-	5000-400000
	folpel	0,05	0,4	0,4-6	-	-	-	-	5180-500000	-	2000-680000
	iprodione	0,14	0,2	0,88-15	-	-	-	-	500000-500000	-	170000-660000
	penconazole	0,08	0,23	0,5-18	-	-	-	-	Ø-331500	-	60000-6750000
	amétoctadine	0,03	0,01	0,04-4,9	-	-	0,5-2 (14%)	-	20400-1000000	-	44000-590000
	mandipropamide	0,03	0,04	0,04-6	-	-	0,1-1,2 (5%)	0,06-0,42 (26%)	16000-500000	-	870000-7100000
	pyriméthanil	0,06	0,04	0,17-1,4	-	-	0,2-0,95 (9%)	0,44-1,1 (7%)	4120-313000	-	940000-2900000
	quinoxifén	0,09	0,04	0,13-2,3	-	-	0,87-0,87 (2%)	-	2670-923000	-	28000-80000
	trifloxystrobine	0,03	0,02	0,05-0,12	-	-	0,18-0,18 (2%)	0,06-0,44 (9%)	3500-500000	-	3000-11000
	cyprodinil	0,06	0,03	0,14-9	-	-	0,2-0,6 (9%)	0,12-1,3 (17%)	Ø-192000	-	8800-220000
2-A	difénonazole	0,13	0,04	0,14-5	-	-	0,18-8,5	-	200-610000	-	5600-770000
	fenbuconazole	0,04	0,17	0,10-6,4	-	-	0,7-3	-	39000-100000	-	78000-2300000
	tebuconazole	0,05	0,04	0,47-78	-	-	0,5-14	-	10000-1381000	-	10000-2790000
	1343 DCPMU	0,27	0,25	1,16-1,61	-	-	0,7-298	0,4-10 (28%)	-	-	-
	béthalaxyl	0,02	0,008	0,02-12,4	-	-	1,13-24	0,93-0,93 (2%)	36400-180000	-	30000-590000
	sproxamine	0,02	0,004	0,03-16	-	-	0,16-140	0,04-24	5000-500000	-	100000-6100000
	boscalid	0,38	0,6	0,5-1179	-	-	0,05-17	0,06-11	1200-500000	-	1300000-5350000
	chlorantranilprole	0,02	0,04	0,05-39	0,16-2,3	-	6,2-727	2,1-76	350000-1000000	-	4470-11600
	cuivre	500	3000	4000-242000	3000-177000	1100-25000	41-4918	9000-432000	15000-155000	-	181000-2300000
	diméthomorphe	0,05	0,06	0,13-225	-	-	14000-3569000	0,22-52	60000-500000	-	220000-20100000
4-A	flupicolidé	0,01	0,19	0,03-48	0,8-3,8	0,06-0,2	263-8165	0,2-195	62500-500000	-	370000-1800000
	métalaxyl	0,02	0,02	0,02-7	-	-	0,3-122	0,5-67,5	40000-1000000	-	1000000-3470000
	thiaméthoxam	0,04	0,04	0,13-4,5	-	-	11,4-5739	0,6-65	5340-1000000	-	100000000-1000000000
	isoxaben	0,005	0,004	0,08-7	0,02-0,16	-	0,6-327	0,02-0,62	3340-500000	-	690000-1300000
	napropamide	0,01	0,02	0,13-10	-	-	0,06-84	0,05-0,28	30000-282000	-	4300000-14300000
	propyzamide	0,03	0,07	1,2-1,7	-	-	0,5-5	0,2-143	34000-173000	-	600000-5600000
	DMSA	0,02	0,01	0,14-0,42	-	-	0,2-4	0,1-1,6	-	-	-
	carbendazime	0,29	0,03	0,37-5,4	-	-	0,44-8	0,25-1,5	1000-54000	Ø-1020 (Rombke et al. 2004)*	1500-150000
	diuron	0,02	0,02	0,03-2,2	-	-	0,11-5	0,07-0,34	15780-798000	-	96000-5700000
	hydroxyatrazine	0,1	0,02	0,13-44	0,21-0,26	0,3	0,23-63	0,40-581	-	-	-
4-C	hydroxysynazine	0,09	0,04	0,09-6	0,09-0,7	0,1	5-1383	0,92-117	-	-	-
	hydroxyterbutylazine	0,04	0,02	0,26-103	0,5-4,5	1	39-4618	3,7-1809	-	-	-
	métolachlore	0,05	0,08	0,06-2,3	-	-	0,35-13	0,3-15	Ø-140000	-	707000-23500000

Tableau 24. Bilan récapitulatif des concentrations minimales et maximales retrouvées dans le sol, la solution de sol et les drains et mise en relation avec les LC50 de *Eisenia foetida*, *Lumbricus terrestris* et *Daphnia magna* pour les molécules des scénarios

Les molécules présentées dans les scénarios 1, 2 et 3 dépassent rarement la concentration de 20 ng/g dans les sols (Tableau 24). Seuls le chlorpyrifos éthyl avec un maximum de 189 ng/g, le fludioxonil avec un maximum de 112 ng/g et le tébuconazole avec un maximum de 78 ng/g sont retrouvés à des concentrations plus importantes. Les molécules retrouvées dans notre étude ont des concentrations dans les sols soit du même ordre que celles rencontrées dans d'autres études comme par exemple pour le tébuconazole retrouvé à 50 ng/g par Schreck et al. (2008a) et 31 ng/g par Vašíčková et al. (2019), le pyriméthanil retrouvé à 2 ng/g par Pose-Juan et al. (2015), la spiroxamine retrouvée à 9 ng/g par Vašíčková et al. (2019) soit bien moins élevées comme pour le difénoconazole, le fludioxonil, le fenbuconazole ou encore le penconazole. En effet, les concentrations retrouvées par Bermúdez-Couso et al. (2007), Pose-Juan et al. (2015) et Silva et al. (2019) étaient bien supérieures à celles de notre étude, de l'ordre de 240 et 400 ng/g contre respectivement 5, 112, 6 et 18 ng/g dans notre étude. En revanche, des concentrations très variables sont retrouvées pour certaines molécules comme le chlorpyrifos-éthyl passant de 110 ng/g (Silva et al., 2019), proche de la concentration maximale retrouvée dans notre étude à moins de 0,5 ng/g (Cruz, 2016) voir même non quantifiable (Schreck et al., 2008b).

Les concentrations retrouvées dans les sols sont bien inférieures aux valeurs de NOEC et de LC50 de *Eisenia fetida*. Pour *Lumbricus*, il n'existe à l'heure actuelle des données de NOEC et de LC50 que pour l'alpha-cyperméthrine et le chlorpyrifos éthyl. Même si les valeurs de LC50 sont 13 fois inférieures à celles de *Eisenia fetida*, les concentrations retrouvées dans les sols restent bien inférieures : 189 ng/g retrouvée pour le chlorpyrifos pour une NOEC *Lumbricus rubellus* de 4600 ng/g.

Concernant les concentrations retrouvées dans les solutions de sols pour ces mêmes scénarios, hormis pour le tébuconazole et le béalaxyl, toutes sont retrouvées à des concentrations inférieures à 35 ng/L. Le béalaxyl, épandu l'année de nos prélèvements, est lui retrouvé jusqu'à 140 ng/L juste après l'épandage et le tébuconazole est retrouvé jusqu'à 298 ng/L. Au niveau des eaux de drainages, seuls le béalaxyl avec un maximum de 24 ng/L, la spiroxamine avec un maximum de 11 ng/L et le tébuconazole avec un maximum de 10 ng/L sont retrouvés à des concentrations dépassant 1,5 ng/L. Un facteur de dilution non négligeable est observé entre les concentrations retrouvées en solution et dans les drains pour le béalaxyl (facteur 6), le tébuconazole (facteur 30) et le 1343 DCPMU (facteur 26). Pour les autres molécules les concentrations restent globalement de même ordre de grandeur entre la solution du sol en surface et la solution en sortie de drain à soixante centimètres mais elles sont très faibles. Par comparaison avec les niveaux rencontrés dans les eaux d'autres bassins versants, les concentrations de ces molécules dans les eaux de drains sont relativement faibles dans notre étude. Comme pour les sols, certaines molécules non retrouvées dans notre étude l'ont pourtant été dans d'autres études comme par exemple le krésoxim-méthyl, le fludioxonil, le penconazole, le pyriméthanil et le triadiménol avec une concentration maximale retrouvée respective de 5 µg/L, 3 ng/L, 19 µg/L, 4 ng/L et 25 µg/L (Herrero-hernández et al., 2013; Reilly et al., 2012). Les concentrations mesurées en solution de sol ou en sortie de drain dans notre étude sont bien plus faibles que celles mesurées dans d'autres études. Pour le tébuconazole, un maximum de 3236 ng/L a été mesuré dans des eaux de bassin agricole espagnol par Herrero-

hernández et al. (2013) alors que la concentration maximale est de 10 ng/L dans notre étude. Le tébuconazole a également été retrouvé jusqu'à respectivement 9100ng/L et 4800 ng/L par Berenzen et al. (2005) et Pose-Juan et al. (2015). Le cyprodinil retrouvé à un maximum de 9 ng/L dans notre étude à quant à lui été retrouvé à un maximum de 180 ng/L par Reilly et al. (2012). Aucune molécule retrouvée dans les eaux de drains n'atteint les concentrations de NOEC et LC50 de *Daphnia magna*.

Concernant le dernier scénario, les concentrations dans les sols sont globalement plus élevées que dans les autres scénarios. Le boscalid est la molécule organique retrouvée aux plus fortes concentrations (jusqu'à 1179 ng/g). Cet ordre de grandeur a obtenu par Cruz (2016) et Silva et al. (2019) avec respectivement 1000 et 400 ng/g retrouvé dans les sols agricoles. Le diméthomorphe, l'hydroxyterbuthylazine, le fluopicolide, l'hydroxyatrazine et la chlorantraniliprole présentent aussi des concentrations dépassant les 10 ng/g, respectivement 225 ng/g, 103 ng/g, 48 ng/g, 44 ng/g et 39 ng/g. Toutes les autres molécules sont retrouvées à des concentrations inférieures à 10 ng/g dans les sols du site. Pour ces molécules les concentrations observées dans la littérature sont variables. Ainsi, le métalaxyl, avec une concentration maximale de 7ng/g dans notre étude, avait été retrouvé dans des sols viticoles espagnols avec un maximum de 12 ng/g (Pose-Juan et al., 2015) et dans des sols viticoles français avec un maximum de 5 ng/g (Cruz 2016) mais le screening européen des sols agricoles présente une concentration maximale de 50 ng/g (Silva et al., 2019). Le métalaxyl a également été retrouvé à près de 1000 ng/g dans des sols viticoles espagnols (Bermúdez-Couso et al., 2007). Le diméthomorphe a été retrouvé à des concentrations variant de 300 à plus de 3000 ng/g (Pérez-Mayán et al., 2020) pour un maximum de 225 ng/g dans notre étude. Certaines molécules comme le diuron et la carbendazime sont toujours retrouvées à des concentrations bien supérieures à celles retrouvées dans notre étude avec respectivement un maximum de 25 ng/g et 350 ng/g contre 2 et 5 ng/g dans notre étude (Chiaia-Hernández et al., 2020; Pérez-Mayán et al., 2020). L'hydroxyterbuthylazine et l'hydroxyatrazine ont quant à elles été mesurées avec les mêmes ordres de grandeurs plusieurs dizaines de ng/g (par Pose-Juan et al., 2015 ; Kosubova et al., 2020).

Pour le cuivre, élément métallique, les concentrations retrouvées dans les sols dépassent largement celles des molécules organiques avec jusqu'à 242 mg/kg. Le cuivre a été utilisé depuis 1885 en agriculture comme fongicide pour lutter contre le mildiou. C'est le seul fongicide autorisé en agriculture biologique. Sa persistance dans les sols est largement connue de par sa forte affinité avec la matière organique (Brunetto et al., 2016; Djae et al., 2017). Si l'on retrouve des sols particulièrement chargés en cuivre aujourd'hui, c'est principalement lié aux usages intensifs passés. C'est l'une des raisons pour lesquelles de nombreux changements ont eu lieu au niveau de la réglementation de son usage ces 20 dernières années, passant de 50 kg par hectare par année d'apports autorisés à 4 kg par hectare par année actuellement. Si la moyenne des sols agricoles Européen reste relativement modérée, 50 mg/kg (Ballabio et al., 2018), il est possible de retrouver jusqu'à 1000 mg/kg dans certains sols agricoles (Michaud et al., 2007). Si l'on compare nos données de cuivre dans les sols avec les valeurs de NOEC et LC50 de *Eisenia fetida*, les deux valeurs sont dépassées dans notre étude pour 8% des sols.

Au niveau des concentrations retrouvées dans les solutions de sol, la grande majorité des molécules dépasse 50 ng/L allant même jusqu'à plusieurs milliers de nanogramme par litre pour la chlorantraniliprole (4918 ng/L), le diméthomorphe (5331 ng/L), le fluopicolide (8165 ng/L), le thiaméthoxam (5739 ng/L), l'hydroxysimazine (1383 ng/L) et l'hydroxyterbuthylazine (4618 ng/L). Les plus faibles concentrations sont rencontrées soit pour des molécules non référencées comme épanchées sur la parcelle depuis 2011 ou interdites depuis au moins 2009. C'est le cas du propyzamide avec un maximum de 5 ng/L, du DMSA métabolite du dichlofuanide avec un maximum de 4 ng/L, de la carbendazime avec un maximum de 8 ng/L, du diuron avec un maximum de 5 ng/L et du métolachlore avec un maximum de 13 ng/L. Au niveau des eaux de drains, la majorité des molécules voient une diminution importante (à minima une dilution par 2) des concentrations par rapport à celles retrouvées en solution pouvant aller jusqu'à un facteur 500 pour l'isoxaben, 300 pour le napropamide et 100 pour le diméthomorphe et le thiaméthoxam. Les concentrations restent malgré tout importantes pour la chlorantraniliprole (1868 ng/L), le fluopicolide (195 ng/L) et l'hydroxyterbuthylazine (1809 ng/L). A l'inverse, certaines comme le propyzamide et l'hydroxyatrazine voient leurs concentrations multipliées dans les eaux de drainages par rapport aux solutions de sols. à certains moments de l'année par 29 et 9 respectivement. Peu d'études se sont intéressées aux eaux de drainage. Schreck (2008) a ainsi montré la présence de métalaxyl avec un maximum de 14 ng/L dans des eaux de drainage d'un site viticole contre 68 ng/L dans notre étude. La majorité des études s'intéressent aux exutoires de bassins versants. Les concentrations retrouvées dans la littérature au niveau de bassins versants agricoles montrent des concentrations de même ordre de grandeur concernant le boscalid avec un maximum de 109 ng/L (Reilly et al., 2012) contre 76 ng/L dans notre étude. En revanche, Lalonde and Garron (2020) montrent des concentrations de chlorantraniliprole bien inférieures dans un les eaux d'un bassin versant agricole Canadien (155 ng/L maximum contre 1868 ng/L dans notre étude) mais à l'inverse, des concentrations de thiaméthoxam bien supérieures avec un maximum de 500 ng/L contre 65 ng/L dans notre étude. Le métolachlore est lui aussi retrouvé à des concentrations bien supérieures à celles rencontrées dans notre étude avec un maximum de 1750 ng/L (Reilly et al., 2012) contre 15 ng/L dans notre étude. Par comparaison avec les données de NOEC et de LC50 de *Daphnia magna*, aucune molécule organique ne dépasse l'une des deux valeurs. En revanche, il n'est pas possible de conclure concernant les métabolites des triazines (HATZ, HSMZ et HTBA) ainsi que pour le métabolite du dichlofuanide, le DMSA car il n'existe pas de valeur connue. Une récente étude comparant la toxicité de la chlorantraniliprole sur *Chironomus dilutus*, insecte aquatique, avec celle du néonicotinoïde imidaclopride, montre une toxicité plus importante de la chlorantraniliprole qui pourtant est une molécule permettant le remplacement de ce néonicotinoïde interdit avec une LC50 de 4000 ng/L, concentration franchie en solution de sol (Maloney et al., 2020).

Pour le cuivre, les concentrations retrouvées en solution et au niveau des eaux de drainage sont également les plus importantes parmi tous les contaminants suivis, avec des concentrations entre 14 et 3569 µg/L pour la solution du sol et entre 9 et 432 µg/L pour les eaux de sortie de drains, avec un facteur de dilution pouvant atteindre 8 entre les concentrations retrouvées en solution et celles mesurées dans les eaux de drains. Les données de cuivre dans les eaux de bassins versants agricoles espagnols (Arenas-Sánchez et al., 2019) montrent des concentrations de même ordre que notre étude avec un maximum de 14 µg/L retrouvé par contre 25 µg/L dans

notre étude tandis que le niveau retrouvé dans la Garonne est de l'ordre de 5 µg/L (Masson et al., 2006). Par comparaison avec les valeurs de NOEC et LC50 de *Daphnia magna* de respectivement 181 µg/L et 2300 µg/L, nos résultats montrent que la NOEC est dépassé dans 8% des échantillons ponctuels collectés et dans 12% des échantillonneurs passif, au mois de janvier lors de notre suivi. Les données concernant la phytotoxicité dans la littérature sont moindres. Juang et al. (2012) ont montré les premiers signes de rhizotoxicité à 10 µM soit 635 µg/L en solution. Cette valeur seuil est dépassée dans 6% des échantillons de solution de sol en prélèvement ponctuel en fin d'hiver. Il faut malgré tout noter que les conditions dans lesquelles sont générées ces données ne sont pas du tout représentatives de celles du terrain puisqu'elles ont été obtenues en hydroponie (Juang et al., 2012).

III. Limites de l'étude

1. Limites analytiques

La première limite est analytique. En effet, il n'existe pas de sol de référence pour la validation des extractions de pesticides organiques dans le sol. Ainsi, les extractions de sol ont été validées en utilisant 2 matrices solides dépourvues de pesticides, un sable de Fontainebleau pyrolysé et un sol de prairie plus riche en matière organique préalablement analysé pour s'assurer qu'il ne contenait pas de pesticides. Chacun de ces sols était dopé manuellement à une concentration connue puis l'extraction était réalisée à la suite. Or, en fonction de la nature du sol et des propriétés physico-chimiques des pesticides, les interactions entre le pesticide et la matrice solide des sols seront plus ou moins fortes. Des résidus dits non-extractibles (NER) chimiquement peuvent même se former (Barchańska et al., 2020; Schäffer et al., 2018). Il est possible que notre méthode d'extraction ne soit pas efficace de la même manière pour tous les sols. Nous n'avons, par exemple, pas dopé de sol argileux. La durée de contact entre le pesticide et la matrice du sol pourrait avoir un effet sur le rendement d'extraction, ce que nous n'avons pas non plus pu tester.

Une autre grande limite analytique réside dans l'analyse d'un large panel de molécules qui augmente de façon non négligeable les limites de quantifications des molécules. En effet, plus le nombre d'ions à analyser dans une méthode analytique est grand, moins le détecteur d'ions sera sensible. Malgré cela, nous avons obtenus de très bonnes limites de quantification. Pour la plupart des molécules, nos limites de quantifications sont comprises entre la dizaine de pg/g et 1 ng/g tandis que les autres études ayant suivi un grand nombre de molécules ont des limites de quantification entre la dizaine de ng/g et 1 µg/g (Kosubova et al., 2020; Silva et al., 2019).

2. Limites liées à la stratégie d'échantillonnage

Un autre point à considérer est la grande variabilité spatiale des concentrations en pesticides dans les sols. En effet, les quantités arrivant au sol peuvent être très variables en particulier du fait de la dérive lors de l'épandage. Les propriétés du sol seront, elles aussi, très variables en fonction de l'historique d'usage des sols. De ce fait, les résidus de pesticides ne sont pas présents de façon homogène sur la parcelle. Au vue de la lourdeur analytique, il a fallu réduire

le nombre d'échantillons. Compte tenu de cette variabilité du milieu, nous avons essayé de limiter cette variabilité en prélevant uniquement sous le rang.

A cela s'est ajouté la variabilité pédologique, très notre site. Ainsi, lors des carottages de profils de sol, nous avons observé une très forte variabilité en profondeur malgré le fait que les deux profils prélevés dans chaque parcelle n'étaient espacés que de quelques dizaines de mètres. Nous n'avons donc pas pu les analyser comme des répliques.

3. Limite de l'étude pour un suivi complet des voies de transferts

Cette étude ne permet pas un bilan complet du devenir des pesticides lors de leur épandage car le compartiment atmosphérique n'a pas été suivi dans le cadre de cette thèse. Or il est connu que la part de perte de pesticide via volatilisation peut être importante et elle aussi variable selon les conditions climatiques lors de l'épandage du pesticide. De récentes études montrent qu'un grand nombre de composés retrouvés dans le cadre de cette thèse l'ont également été dans le compartiment atmosphérique (Chevrier, 2018; Villiot et al., 2018). De même concernant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines, le fait d'étudier l'incorporation des pesticides via le profil de sol ne permet pas d'affirmer un risque de contamination des eaux souterraines mais juste d'émettre l'hypothèse d'un potentiel risque de contamination de ces eaux au vu de la présence en profondeur de certains pesticides. Il aurait donc fallu pouvoir également échantillonner les eaux gravitaires et les eaux souterraines pour valider nos résultats d'incorporation. L'autre phénomène qui n'a pas été suivi lors de ces travaux, est le ruissellement de surface qui lui aussi peut être important (Babcsányi et al., 2016; Lefrancq et al., 2014; Louchart et al., 2004, 2000; Patakioutas et al., 2002).

Nous avons pu estimer la disponibilité du cuivre grâce à l'existence de capteurs passifs de type DGT facilement adaptables aux sols. Ceci n'a pas pu être mis en place pour les pesticides organiques, des capteurs passifs adaptés aux sols n'étant pas disponibles.

4. Limites des monitoring in-situ

Très peu d'études s'intéressent au suivi temporel *in situ* des concentrations en pesticides dans les sols et solutions de sols du fait de la lourdeur à la fois expérimentale et analytique. Nous n'avons ainsi pas pu répéter ce suivi sur plusieurs sites ni sur plusieurs années. D'autre part, un suivi *in situ* va être dépendant des aléas climatiques. Dans notre cas, la sécheresse estivale a impliqué un manque de données pendant cette période.

Enfin, les résultats obtenus peuvent être fortement dépendant des conditions locales et ils ne sont pas forcément généralisables à d'autres sites. Il faudrait de valider ces résultats sur d'autres sites. La difficulté de ces monitorings environnementaux, nécessaires pour assurer une protection maximale de l'environnement, est leur coût élevé.

5. Limites du couplage des données in-situ aux seuils de toxicité

a. Des espèces modèles peu cohérentes avec les espèces rencontrées in-situ

Pour pouvoir exploiter pleinement les résultats de concentrations dans les sols d'une telle étude, il faudrait pouvoir les relier avec des valeurs écotoxiques pour différents organismes non-cibles présent dans les sols agricoles. Actuellement, la majorité des tests écotoxicologiques est réalisée sur des espèces peu présentes dans les sols comme c'est notamment le cas d'*Eisenia fetida*, ver du fumier. Il serait intéressant de se pencher davantage sur les espèces *Aporrectodea caliginosa*, *Aporrectodea rosea*, *Lumbricus terrestris* ou encore *Lumbricus friendi* qui sont les espèces majoritaires retrouvées dans les sols agricoles européen (Dinter et al., 2013; Dittbrenner et al., 2011; Pelosi et al., 2015). Une étude récente met d'ailleurs en avant la sensibilité plus importante de ces espèces face à certains pesticides par rapport à *Eisenia fetida* (Pelosi et al., 2013). De plus, l'effet cocktail n'est pas pris en compte dans ces tests. Pourtant Schreck et al. (2008) montrent bien un effet neurotoxique accrue de *Aporrectodea caliginosa* en présence d'un mélange de 6 pesticides.

b. Etudes principalement en conditions contrôlées de laboratoires

Un point essentiel à aborder et à rapidement mettre en place pour la continuité de la mise sur le marché de nouvelles molécules est sans aucun doute la mise en place d'un plus grand nombre d'étude *in-situ* permettant de prendre en compte à la fois les variations de comportements liés intrinsèquement aux caractéristiques même des molécules mais également les variations de pédologie, de conditions climatiques au cours du temps et surtout les variations de fonctionnement biologique des sols qui a été montré comme régissant majoritairement la disponibilité des composés étudiés (Dewey et al., 2012; Gevao et al., 2000). Pour ce qui est du cuivre, les concentrations seuils sont donnés en concentration de cuivre total dans le sol. Or, il faut raisonner selon la disponibilité du métal et notre étude montre que cette disponibilité peut être variable au cours de l'année, qu'elle soit estimée par le capteur DGT ou la concentration en solution de sol. Les conditions physico-chimique du sol pouvant être un facteur clé dans le passage en solution des éléments (Bielská et al., 2018; Bravin et al., 2009; Brun et al., 1998; Chen et al., 2019; Gevao et al., 2000), il paraît donc peu précis et incertain d'associer des données de concentration totale à une potentielle phytotoxicité.

IV. Comment la science environnementale peut-elle être un levier dans l'accompagnement vers l'agroécologie ?

Au vu des résultats obtenus, il est possible de proposer des idées de nouvelles pratiques à tester puis potentiellement mettre en place à large échelle pour limiter le pouvoir toxique des pesticides vers des compartiments/espèces non-cibles. Si l'on considère dans un premier temps la disponibilité des composés vers les espèces non-cibles du sol via la solution de sol, il faut se focaliser sur les périodes à plus grands risques de transferts vers cette solution. Plusieurs

périodes ont été identifiées. La première correspond à un pic de contamination en solution à la fin de l'hiver, lorsque la température remonte et que le flush microbien entraîne un relargage des pesticides fixés sur la matière organique vers la solution. Ce phénomène a été observé à la fois pour des molécules interdites, toujours présentes, pour des molécules toujours autorisées et utilisées dans le passé, pour le cuivre mais également pour des molécules organiques utilisées lors des derniers épandages. La deuxième période de relargage important se produit lors de l'épandage des pesticides et enfin la dernière période de relargage important se produit à l'automne lors des premières grosses pluies. Plusieurs propositions pourraient potentiellement limiter ces pics de contaminations dans le but de ne pas atteindre un seuil de toxicité. La première proposition serait d'épandre de la matière organique ou de phases sorbantes avant chacune de ces périodes afin d'apporter un plus grand nombre de site de fixation et ainsi éviter un pic de forte concentration notamment au début du printemps, lorsque les plantes ont le plus besoin de ressources pour leur développement et donc vont potentiellement puiser de manière plus intense dans la solution de sol pour se nourrir. Plusieurs études montrent déjà un effet de sorption plus importante et donc d'une disponibilité moindre lors d'ajout de biochar de fumier de champignon ou d'autre type de matière organique (Álvarez-Martín et al., 2016; Bielská et al., 2018; Brunetto et al., 2016; Herrero-Hernández et al., 2011) A cette proposition s'ajoute le fait de favoriser la dissipation des molécules via biodégradation en apportant un substrat organique permettant d'optimiser les conditions de vie des communautés microbiennes des sols et ainsi favoriser leur développement (Ali et al., 2019; Marín-Benito et al., 2012; Novotny et al., 2020; Ren et al., 2018; Siedt et al., 2021).

Si l'on considère ensuite les risques de transferts vers les eaux de surface via les eaux de drainage, là aussi l'apport de matière organique permettra une meilleure rétention de surface des composés (Álvarez-martín et al., 2017; Fenoll et al., 2014; Ruttens et al., 2006; Sadegh-Zadeh et al., 2017). Une autre proposition à tester mais qui peut néanmoins s'avérer lourde en terme de gestion pour les viticulteurs et donc à potentiellement mettre en place par les collectivités serait d'installer des systèmes de filtration en sortie de drains pour également limiter au maximum les rejets de pesticides via ces eaux vers les ruisseaux et rivières alentours (Blum et al., 2019; Staben Pruchniak et al., 2020; W. Zhang et al., 2019). Que ce soit pour le contrôle de la qualité des solutions de sols ou pour celle des eaux de drains, il semble évident que ces pratiques doivent se faire en étant particulièrement vigilants aux conditions climatiques et donc en essayant au maximum d'effectuer ces tâches par anticipation des périodes de pluies et des hausses de températures, ce que font déjà les viticulteurs pour la mise en place des épandages.

Parallèlement à ces actions ciblant directement les compartiments environnementaux à contrôler et surveiller, il serait également possible d'orienter le choix des molécules à épandre selon leur scénario de devenir. Pour le site d'étude de ces travaux, il serait donc judicieux de se focaliser sur les molécules présentées dans le scénario 1, présentant peu de risque de transferts et donc d'impacts vers les autres compartiments. Les molécules des scénarios 2 et 3 pourraient également continuer à être utilisées mais nécessiteraient un travail plus conséquent concernant leur potentielle toxicité. Des études complémentaires sur les molécules du scénario 4 devraient également être rapidement mise en place. De plus, concernant l'hydroxy-terbuthylazine, sa

Chapitre VI : Discussion générale et perspectives

molécule mère, la terbuthylazine interdite en agriculture en 2004 a été ré-autorisé en 2017 pour la maïsiculture. L'absence totale d'étude écotoxicologique de ce métabolite émet une certaine réserve au vu de sa persistance et des concentrations retrouvées à la fois dans le sol, la solution de sol et les eaux de drainage. Le schéma étant de favoriser l'usage de pesticides qui sont peu persistants et qui ne présentent que peu de risques de transferts ou du moins que les risques de transferts soient minimales et sans potentiel toxique aux concentrations transférées, une grille de lecture environnementale pour aider au choix des molécules à utiliser sur le site a été créée suite aux résultats de cette étude (Tableau 25).

Scénario	Molécule	Type	Devenir dans les sols	Transferts vers la solution de sol	Transferts vers les eaux de lessivage	Cibles	Propositions de substitution
1- A	alphaméthrine	Insecticide				Les charançons; Mites; Les chenilles; Les acariens; Bollworm; Tortueuse des bourgeons; Mirid vert; Vers gris; Les pucerons; Vers fil de fer	-
	fluziazium	fongicide				Brûlure sclérotienne, mildiou, moisissure blanche, hématie, mildiou, tavelure, tache alternarienne, acariens	-
	indoxacarbe	Insecticide				Légionnaire de la betterave, fourmis de feu. Les cafards	-
	krésoxim-méthyl	fongicide				Gale; Les moisissures; Brûlure de la gaine	-
1- B	lambda cyhalothrine	Insecticide				Les pucerons; Thrips; Les coléoptères du Colorado; Les chenilles; Les moustiques; Les tiques; Mouches	-
	tau-fluvalinate	Insecticide	Peu persistant			Mites; Pucerons; Thrips; Cicadelles; Rouleaux à feuilles; Araignées; Acarien varroa	-
	trifluralin	fongicide				Oïdium; Rouilles	-
	chlorpyrifos éthyl	Insecticide		Peu de transferts	Peu de transferts	Puceron laineux; Rouleau à feuilles; Les chenilles; La chenille légionnaire; Vers gris; Alises; Mouches; Termites	-
1- C	cyazoflamide	fongicide				Mildiou	-
	fenhexamide	fongicide				Botrytis cinerea, Monilinia spp., Sclerotinia spp.	-
	flutoxonil	fongicide				bruissement à la base de la tige, black rot, botrytis, pourriture de stockage	-
	folpel	fongicide				Mildiou; Oïdium; black rot	-
2- A	iprodione	fongicide				Botrytis cinerea	-
	penconazole	fongicide				Oïdium; Gale; Tache d'anneau; Rouilles	-
	améctradine	fongicide	Persistant			Mildiou	-
	mandipropamide	fongicide				Mildiou	-
2- B	pyriméthanil	fongicide		Transferts fréquents		Botrytis; Oïdium; Gale; Mildiou; Tache des feuilles de Phomopsis	-
	quinoxifén	fongicide				Oïdium	-
2- C	trifloxystrobine	fongicide				Botrytis; Mildiou; Oïdium	-
	cyprodinil	fongicide	Peu persistant			Gale; Oïdium; Botrytis	pyriméthanil, trifloxystrobine
3	difénocanazole	fongicide		Transferts fréquents		black rot; Tache d'anneau; Mildiou	pyriméthérial
	fenbuconazole	fongicide				Oïdium, black rot, gale, rouilles, taches foliaires	folpel
4- A	tébuconazole	fongicide				Oïdium; botrytis; black rot	folpel, pyriméthanil, trifloxystrobine
	benlaxyl	fongicide	Peu persistant	Transferts fréquents	Transferts fréquents	Mildiou	améctradine, cyazoflamide, folpel
4- B	spiromamine	fongicide				Oïdium; Taches foliaires; Rouilles	quinoxifén, penconazole, trifluralin, trifloxystrobine
	boscalid	fongicide				Botrytis; Oïdium; Moisissure grise; Pourriture de la tige	pyriméthanil, trifloxystrobine
	chlorantraniliprole	Insecticide				Les légionnaires; Vers gris	chlorpyrifos éthyl
	cuivre	fongicide				Large gamme d'agents pathogènes fongiques, y compris les moisissures et les taches foliaires	pyriméthanil, trifloxystrobine
4- C	diméthomorphe	fongicide				Mildiou; Lantraenose; Pourriture des racines; Pourriture de la couronne	trifloxystrobine
	flupicolate	fongicide				Mildiou	améctradine, cyazoflamide, folpel
	métalaxyl	fongicide				Mildiou	améctradine, cyazoflamide, folpel
	thiaméthoxam	Insecticide				Les pucerons; Les aleurodes; Thrips; Les chrysopes; Cicadelles; Cochenilles; Taupins; Coléoptères moulus; Craneffies; Courtifère	tau-fluvalinate
4- B	isoxaben	herbicide	Peristant	Transferts fréquents	Transferts fréquents	Mauvaises herbes à feuilles larges (queue de cheval, vergerette vehe, mauve, sac à main du berger, herbit, checkwell, chardon-Marie)	tonne
	napropamide	herbicide				Graminées annuelles; Mauvaises herbes à feuilles larges	tonne
	propyzamide	herbicide				Certaines herbes; mauvaises herbes à larges feuilles (mouron d'Amérique, épaulé, pavot, liseron noir; chénopode blanc, speedwells)	tonne
	DMS A						
4- C	carbendazime	Usage interdit ancien					
	thuron						
	hydroxyatrazine						
	hydroxyméthazine						
	hydroxyterbutylazine						
	métolachlore						

Tableau 25. Grille de lecture environnementale – aide au choix des molécules à utiliser sur le site d'étude

V. Conclusion et perspectives

Cette étude permet dans un premier temps de faire un état des lieux environnemental des différents comportements des molécules dans les sols. Ainsi, il a pu être observé que toutes ces substances n'auront potentiellement pas le même « impact pollution » lors de leur application. Ces résultats montrent aussi que le sol n'aura pas le même effet sur les pesticides. Pour certains, il jouera un rôle épurateur en favorisant leur biodégradation rapide, pour d'autres, il jouera un rôle de stockage, les retenant plus que ce qu'il est attendu tandis que pour d'autres encore, il jouera un rôle transit, potentiellement filtreur dans le but de limiter les flux sortants. Cette étude montre qu'il est important de considérer le sol dans son entièreté en prenant compte tous les phénomènes s'y produisant.

Sur les 43 substances pour lesquelles il a été possible d'émettre des scénarios, 24 sont persistantes dans les sols. Sur ces 24 persistantes, 5 ne présentent que peu de risques de transferts en solution de sol, vers la profondeur du sol et vers les eaux de drainages, 2 présentent un risque de transfert en solution fréquent au cours de l'année et 17 présentent à la fois un risque de transfert en solution et vers les eaux de drains fréquent toute l'année. Parmi ces 17 molécules, 6 sont des molécules ou métabolites de molécules interdites depuis au moins 2009 et toujours retrouvés 10 ans après. Pour certaines comme l'hydroxyterbutylazine, les concentrations rencontrées dépassent même les concentrations de la majorité des molécules utilisées actuellement.

Au niveau des concentrations, aucune substance organique ne présente un dépassement des NOEC et LC50 pour à la fois *Eisenia fetida* pour les sols, et *Daphnia magna* pour les eaux de surface. Cependant, il n'existe pas de valeurs pour les métabolites retrouvés. Il arrive également de façon très ponctuelle et relativement peu fréquente de voir le cuivre dépasser les seuils de toxicité à la fois pour les organismes du sol et pour ceux des eaux de surface lors des prélèvements ponctuels. Si les résultats obtenus semblent présenter peu de risques pour l'environnement, il ne faut pas oublier que de nombreux mélanges de pesticides sont retrouvés à la fois dans les sols, dans les solutions de sol et dans les eaux de drainages. L'effet toxique peut donc s'avérer être multiplié par ces effets « cocktails ». Pour la première fois, il a été montré une variabilité temporelle des concentrations en solution, permettant d'identifier des périodes dites « à risques » comme c'est le cas en début de printemps lors de la remontée des températures mais également lors des premières grosses pluies automnales.

Une des perspectives de cette étude pourrait être la mise au point d'un dispositif de type DGT-POCIS dans le but d'évaluer la disponibilité des pesticides organiques et de voir si tout comme pour le cuivre, celle-ci varie dans le temps. Cela permettrait un bilan environnemental plus complet du devenir des pesticides dans les sols. Il faudrait également enrichir le volet écotoxicologique dans le but final de coupler « état des lieux » et « réel impact » sur la culture mais également au niveau des différentes espèces non-cibles du sol tels que les vers de terre et l'ensemble des communautés microbiennes présentes dans le sol cultivé. Ces communautés étant très importantes pour le bon fonctionnement écologique des sols et donc de la culture se développant sur ce sol, ces études permettraient de coupler l'intérêt écotoxicologique avec l'intérêt agronomique. En effet, le manque de données terrain et le manque d'informations

Chapitre VI : Discussion générale et perspectives

concernant les notions de disponibilité et biodisponibilité sont un réel frein face à la mise en place de tests écotoxicologique représentatifs de la réalité. L'étude soulève des questions sur certaines molécules. Les législateurs pourront se servir de nos données afin d'implémenter leurs bases de données visant à la réévaluation de l'approbation de ces molécules. De plus, la différence de comportement des pesticides selon la nature des sols n'a pas pu être mise en évidence ici au vu d'une diversité de sol et d'un nombre de sol échantillonné trop faible. Il serait intéressant de creuser la même approche en mettant cette fois-ci en avant le type de sol.

Références



Références

Références

- Affum, A.O., Acquah, S.O., Osae, S.D., Kwaansa-Ansah, E.E., 2018. Distribution and risk assessment of banned and other current-use pesticides in surface and groundwaters consumed in an agricultural catchment dominated by cocoa crops in the Ankobra Basin, Ghana. *Sci. Total Environ.* 633, 630–640. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.129>
- Agbenin, J.O., Olojo, L.A., 2004. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma* 119, 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00242-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00242-8)
- Ali, M., Kazmi, A.A., Ahmed, N., 2014. Study on effects of temperature, moisture and pH in degradation and degradation kinetics of aldrin, endosulfan, lindane pesticides during full-scale continuous rotary drum composting. *Chemosphere* 102, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.022>
- Ali, N., Khan, S., Li, Y., Zheng, N., Yao, H., 2019. Influence of biochars on the accessibility of organochlorine pesticides and microbial community in contaminated soils. *Sci. Total Environ.* 647, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.425>
- Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., 2012. Variability of retention process of isoxaflutole and its diketone nitrile metabolite in soil under conventional and conservation tillage. *Pest Manag. Sci.* 68, 610–617. <https://doi.org/10.1002/ps.2304>
- Alletto, L., Benoit, P., Bolognesi, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriuso, E., 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil Tillage Res.* 128, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.still.2012.11.005>
- Álvarez-martín, A., Sánchez-martín, M.J., Ordax, J.M., Marín-benito, J.M., Rodríguez-cruz, M.S., 2017. Leaching of two fungicides in spent mushroom substrate amended soil: Influence of amendment rate, fungicide ageing and flow condition. *Sci. Total Environ.* 585, 828–837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.126>
- Álvarez-Martín, A., Sánchez-Martín, M.J., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M.S., 2016. Effect of different rates of spent mushroom substrate on the dissipation and bioavailability of cymoxanil and tebuconazole in an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 550, 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.151>
- Ambrosini, V.G., Rosa, D.J., Corredor Prado, J.P., Borghezán, M., Bastos de Melo, G.W., Fonsêca de Sousa Soares, C.R., Comin, J.J., Simão, D.G., Brunetto, G., 2015. Reduction of copper phytotoxicity by liming: A study of the root anatomy of young vines (*Vitis labrusca* L.). *Plant Physiol. Biochem.* 96, 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.08.012>
- Ammann, L., Bergaya, F., Lagaly, G., 2005. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Miner.* 40, 441–453. <https://doi.org/10.1180/0009855054040182>
- Anastassiadou, M., Bernasconi, G., Brancato, A., Cabrera, L.C., Greco, L., Jarrah, S., Kazocina, A., Leuschner, R., Magrans, J.O., Miron, I., Nave, S., Pedersen, R., Reich, H., Rojas, A., Sacchi, A., Santos, M., Stanek, A., Theobald, A., Vagenende, B., Verani, A., 2020. Review of the existing maximum residue levels for terbuthylazine according to Article 12 of Regulation (EC). *EFSA J.* 18, 1–48. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.5980>

Références

- Anatole-monnier, L., 2015. Effets de la contamination cuprique des sols viticoles sur la sensibilité de la vigne à un cortège de bio-agresseurs To cite this version : HAL Id : tel-01198938 Docteur de l'université de Bordeaux.
- Andreu, V., Picó, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 23, 772–789. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.07.008>
- Antoni, V., Arrouays, D., Bispo, A., Brossard, M., Le Bas, C., Stengel, P., Villanneau, E., Baize, D., Barriuso, E., Blanca, Y., Boulonne, L., Briand, O., Cabidoche, Y., Caria, G., Chéry, P., Cluzeau, D., Cousin, I., Couturier, A., Decaëns, T., Denoroy, P., Dequiedt, S., Derrière, N., Desbourdes, S., Dupuits, E., Fardeau, J., Feix, I., Gabrielle, B., Gibaud, C., Guernion, M., Hartmann, A., Hénault, C., Jamagne, M., Jolivet, C., Laroche, B., Le Martret, H., Lehmann, S., Lemerrier, B., Lucas, S., Malet, J., Martin, M., Massad, R., Miskovsky, J., Moulin, J., Morard, V., Nazaret, S., Pasquier, C., Péres, G., Perrin, J., Perrin, P., Ranjard, L., Richard, G., Richer de Forges, A., Estrade, J., Saby, N., Sauter, J., Schnebelen, N., Vibert, M., Walter, C., 2011. L'Etat des sols de France. *Sol.*
- Arenas-Sánchez, A., Rico, A., Rivas-Tabares, D., Blanco, A., Garcia-Doncel, P., Romero-Salas, A., Nozal, L., Vighi, M., 2019. Identification of contaminants of concern in the upper Tagus river basin (central Spain). Part 2: Spatio-temporal analysis and ecological risk assessment. *Sci. Total Environ.* 667, 222–233. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.286>
- Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., Pateiro, M., López-Periago, E., 2007. Influence of aging on copper fractionation in an acid soil. *Soil Sci.* 172, 225–232. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31803063ab>
- Arias, M., Paradelo, M., López, E., Simal-Gándara, J., 2006. Influence of pH and soil copper on adsorption of metalaxyl and penconazole by the surface layer of vineyard soils. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8155–8162. <https://doi.org/10.1021/jf061526r>
- Asensio-Ramos, M., Hernández-Borges, J., Ravelo-Pérez, L.M., Rodríguez-Delgado, M.A., 2010. Evaluation of a modified QuEChERS method for the extraction of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils. *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 2307–2319. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3440-2>
- Assalin, M.R., Queiroz, S.C.N., Ferracini, V.L., Oliveira, T., Vilhena, E., Mattos, M.L.T., 2014. A method for determination of imazapic and imazethapyr residues in soil using an ultrasonic assisted extraction and LC-MS/MS. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 93, 360–364. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1330-6>
- Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G., 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. *Sci. Total Environ.* 557–558, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.037>
- Babić, S., Petrović, M., Kaštelan-Macan, M., 1998. Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil. *J. Chromatogr. A* 823, 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00301-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00301-X)
- Badawy, M.E.I., Kenawy, A., El-aswad, A.F., 2013. Toxicity Assessment of Buprofezin , Lufenuron , and Triflumuron to the Earthworm *Aporrectodea caliginosa* 2013.

Références

- Bailey, G.W., White, J.L., 1964. Soil-pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.* 12, 324–332. <https://doi.org/10.1021/jf60134a007>
- Baize, D., 2000. Guide des analyses en pédologie 2ème édition revue et augmentée, INRA. ed.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris.
- Balint, R., Said-Pullicino, D., Ajmone-Marsan, F., 2015. Copper dynamics under alternating redox conditions is influenced by soil properties and contamination source. *J. Contam. Hydrol.* 173, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.12.003>
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Sci. Total Environ.* 636, 282–298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Banas, D., Marin, B., Skraber, S., Chopin, E.I.B., Zanella, A., 2010. Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). *Environ. Pollut.* 158, 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.034>
- Barchańska, H., Czaplicka, M., Kyzioł-Komosińska, J., 2020. Interaction of selected pesticides with mineral and organic soil components. *Arch. Environ. Prot.* 46, 80–91. <https://doi.org/10.24425/aep.2020.134538>
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. Le sol, un Patrim. menacé? Paris, 24 Octobre 1996 3, 279–296.
- Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman, A., Tillman, R.W., 1996. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pestic. Sci.* 46, 333–343. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199604\)46:4<333::AID-PS361>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199604)46:4<333::AID-PS361>3.0.CO;2-A)
- Berenzen, N., Lentzen-Godding, A., Probst, M., Schulz, H., Schulz, R., Liess, M., 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere* 58, 683–691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.009>
- Bermúdez-Couso, A., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E., Soto-González, B., Simal-Gándara, J., 2007. Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Res.* 41, 4515–4525. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.029>
- Besnard, E., Chenu, C., Robert, M., 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environ. Pollut.* 112, 329–337. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00151-2)
- Bielská, L., Lucia, Š., Neuwirthová, N., Cornelissen, G., Hale, S.E., 2018. Sorption, bioavailability and ecotoxic effects of hydrophobic organic compounds in biochar amended soils. *Sci. Total Environ.* 624, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.098>
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W., 2011. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic

Références

- weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3119–3134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.005>
- Blum, K.M., Gallampos, C., Andersson, P.L., Renman, G., Renman, A., Haglund, P., 2019. Comprehensive assessment of organic contaminant removal from on-site sewage treatment facility effluent by char-fortified filter beds. *J. Hazard. Mater.* 361, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.009>
- Bogner, C., Borken, W., Huwe, B., 2012. Impact of preferential flow on soil chemistry of a podzol. *Geoderma* 175–176, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.01.019>
- Bottoni, P., Grenni, P., Lucentini, L., Caracciolo, A.B., 2013. Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. *Microchem. J.* 107, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.06.011>
- Branas, J., 1984. Histoire et fonctions du cuivre dans la viticulture de qualite [fongicides; France]. *Prog. Agric. Vitic.*
- Bravin, M., 2008. Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols à antécédants viticole. Montpellier SupAgro.
- Bravin, M.N., Garnier, C., Lenoble, V., Gérard, F., Dudal, Y., Hinsinger, P., 2012. Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.031>
- Bravin, M.N., Tentscher, P., Rose, J., Hinsinger, P., 2009. Rhizosphere pH gradient controls copper availability in a strongly acidic soil. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5686–5691. <https://doi.org/10.1021/es900055k>
- Bretier, M., Dabrin, A., Bessueille-Barbier, F., Coquery, M., 2019. The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring. *Sci. Total Environ.* 656, 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.303>
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.* 102, 151–161. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00120-1)
- Brunetto, G., Bastos de Melo, G.W., Terzano, R., Del Buono, D., Astolfi, S., Tomasi, N., Pii, Y., Mimmo, T., Cesco, S., 2016. Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere* 162, 293–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>
- Brunetto, G., Comin, J.J., Miotto, A., de Moraes, M.P., Sete, P.B., Schmitt, D.E., Gatiboni, L.C., de Melo, G.W.B., Morais, G.P., 2018. Copper and zinc accumulation, fractionation and migration in vineyard soils from Santa Catarina State, Brazil. *Bragantia* 77, 141–151. <https://doi.org/10.1590/1678-4499.2016391>
- Burrows, H.D., Canle L, M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 67, 71–108. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(02\)00277-4](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(02)00277-4)
- Buurman, P., Jongmans, A.G., 2005. Podzolisation and soil organic matter dynamics.

Références

- Geoderma 125, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.07.006>
- Buzier, R., Charriau, A., Corona, D., Lenain, J.F., Fondanèche, P., Joussein, E., Poulier, G., Lissalde, S., Mazzella, N., Guibaud, G., 2014. DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment. *Environ. Pollut.* 192, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.017>
- Cambier, P., Pot, V., Mercier, V., Michaud, A., Benoit, P., Revallier, A., Houot, S., 2014. Impact of long-term organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils. *Sci. Total Environ.* 499, 560–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.105>
- Camper, N.D., Kim, J., Riley, M.B., 2001. Degradation of isoxaben in soils and an aqueous system. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 6, 729–739. <https://doi.org/10.1081/PFC-100107407>
- Capriel, P., Haisch, A., Khan, S.U., 1985. Distribution and Nature of Bound (Nonextractable) Residues of Atrazine in a Mineral Soil Nine Years after the Herbicide Application. *J. Agric. Food Chem.* 33, 567–569. <https://doi.org/10.1021/jf00064a004>
- Carneiro, G.D.O.P., Souza, M. de F., Lins, H.A., Chagas, P.S.F. das, Silva, T.S., Teófilo, T.M. da S., Pavão, Q.S., Grangeiro, L.C., Silva, D.V., 2020. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. *Geoderma* 379. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114626>
- Carrillo-González, R., Šimůnek, J., Sauvé, S., Adriano, D., 2006. Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils. *Adv. Agron.* 91, 111–178. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(06\)91003-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(06)91003-7)
- Castelo-Grande, T., Augusto, P.A., Estévez, A.M., Barbosa, D., 2017. Application of Ultrasound-Assisted Supercritical Extraction to Soil Remediation. *Chem. Eng. Technol.* 40, 691–698. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600378>
- Castillo, M.D.P., Torstensson, L., 2007. Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. *J. Agric. Food Chem.* 55, 5725–5733. <https://doi.org/10.1021/jf0707637>
- Cattani, I., Fragoulis, G., Boccelli, R., Capri, E., 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere* 64, 1972–1979. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.007>
- Cavallaro, N., McBride, M.B., 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay : effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1050–1054. <https://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800050020x>
- Cerqueira, Beatriz, Covelo, E.F., Andrade, L., Vega, F.A., 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma* 162, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.013>
- Cerqueira, B, Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A., 2011. Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties * 1. *Pedosph. An Int. J.* 21, 603–614. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60162-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60162-8)
- Chabauty, F., Pot, V., Bourdat-Deschamps, M., Bernet, N., Labat, C., Benoit, P., 2016.

Références

- Transport of organic contaminants in subsoil horizons and effects of dissolved organic matter related to organic waste recycling practices. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 6907–6918. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5938-9>
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Pollut.* 123, 229–238. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00374-3)
- Chandran, R.S., Derr, J.F., 1999. Isoxaben Dissipation in Field Soil as Affected by Application Timing. *J. Environ. Qual.* 28, 1760–1764.
- Chen, C.H., Liu, P.W.G., Whang, L.M., 2019. Effects of natural organic matters on bioavailability of petroleum hydrocarbons in soil-water environments. *Chemosphere* 233, 843–851. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.202>
- Chen, J., Saleem, M., Wang, C., Liang, W., Zhang, Q., 2018. Individual and combined effects of herbicide tribenuron-methyl and fungicide tebuconazole on soil earthworm *Eisenia fetida*. *Sci. Rep.* 8, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21288-y>
- Cheng, K.Y., Wong, J.W.C., 2006. Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil – water system 62, 1907–1916. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.028>
- Chevrier, F., 2018. Bilan annuel 2018 Atmo Nouvelle-Aquitaine.
- Chiaia-Hernandez, A.C., Keller, A., Wächter, D., Steinlin, C., Camenzuli, L., Hollender, J., Krauss, M., 2017. Long-Term Persistence of Pesticides and TPs in Archived Agricultural Soil Samples and Comparison with Pesticide Application. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10642–10651. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02529>
- Chiaia-Hernández, A.C., Scheringer, M., Müller, A., Stieger, G., Wächter, D., Keller, A., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martin, P.A., Bucheli, T.D., Hollender, J., 2020. Target and suspect screening analysis reveals persistent emerging organic contaminants in soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 740, 140181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140181>
- Climent, M.J., Herrero-Hernández, E., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Pedreros, P., Urrutia, R., 2019. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. *Environ. Pollut.* 251, 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.117>
- Cloutier-Hurteau, B., Sauvé, S., Courchesne, F., 2008. Influence of microorganisms on Cu speciation in the rhizosphere of forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 40, 2441–2451. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.06.006>
- Colin, F., Puech, C., de Marsily, G., 2000. Relations between triazine flux, catchment topography and distance between maize fields and the drainage network. *J. Hydrol.* 236, 139–152.
- Comin, J.J., Ambrosini, V.G., Rosa, D.J., Basso, A., Loss, A., de Melo, G.W.B., Lovato, P.E., Lourenzi, C.R., Ricachenevsky, F.K., Brunetto, G., 2018. Liming as a means of reducing copper toxicity in black oats. *Cienc. Rural* 48. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20170278>

Références

- Cornu, J.Y., Denaix, L., Schneider, A., Pellerin, S., 2008. Temporal variability of solution Cd²⁺-concentration in metal-contaminated soils as affected by soil temperature: Consequences on lettuce (*Lactuca sativa* L.) exposure. *Plant Soil* 307, 51–65. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9580-x>
- Cornu, S., Montagne, D., Maguin, F., Lay, C. Le, Chevallier, P., Cousin, I., 2007. Influence of human impacts on Albeluvisol analysed by X-ray microfluorescence: Relative evolution of the transforming front at the tongue scale. *Sci. Total Environ.* 377, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.083>
- Cornu, S., Quénard, L., Cousin, I., Samouëlian, A., 2014. Experimental approach of lessivage: Quantification and mechanisms. *Geoderma* 213, 357–370. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.012>
- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2008. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *J. Hazard. Mater.* 159, 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.025>
- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Hazard. Mater.* 140, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>
- Cruz, J.M., 2016. Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau , air et sols : développement de nouveaux outils et application à l ' estuaire de la Gironde To cite this version : HAL Id : tel-01359188 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX.
- Curchod, L., Oltramare, C., Junghans, M., Stamm, C., Dalvie, M.A., Rössli, M., Fuhrmann, S., 2020. Temporal variation of pesticide mixtures in rivers of three agricultural watersheds during a major drought in the Western Cape, South Africa. *Water Res.* X 6, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100039>
- da Rosa Couto, R., Benedet, L., Comin, J.J., Filho, P.B., Martins, S.R., Gatiboni, L.C., Radetski, M., de Valois, C.M., Ambrosini, V.G., Brunetto, G., 2015. Accumulation of copper and zinc fractions in vineyard soil in the mid-western region of Santa Catarina, Brazil. *Environ. Earth Sci.* 73, 6379–6386. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3861-x>
- Dages, C., Samouëlian, A., Negro, S., Storck, V., Huttel, O., Voltz, M., 2015. Seepage patterns of Diuron in a ditch bed during a sequence of flood events. *Sci. Total Environ.* 537, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.130>
- Daniele, G., Lafay, F., Pelosi, C., Fritsch, C., Vulliet, E., 2018. Development of a method for the simultaneous determination of multi-class pesticides in earthworms by liquid chromatography coupled to tandem electrospray mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*
- Dar, M.A., Kaushik, G., Villarreal-Chiu, J.F., 2019. Pollution status and bioremediation of chlorpyrifos in environmental matrices by the application of bacterial communities: A review. *J. Environ. Manage.* 239, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.048>
- Davies, J.E.D., Jabeen, N., 2003. The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. Part 2. Atrazine. *J. Incl. Phenom.* 46, 57–64. <https://doi.org/10.1023/A:1025604713256>
- De Jonge, L.W., Kjaergaard, C., Moldrup, P., 2004. Colloids and Colloid-Facilitated Transport

Références

- of Contaminants in Soils: An Introduction. *Vadose Zo. J.* 3, 321–325.
- De Menezes, A.R., Fontana, A., Dos Anjos, L.H., 2018. Spodosols in Brazil : distribution , characteristics and diagnostic attributes of spodic horizons. *South African J. Plant Soil* 1862, 1–10. <https://doi.org/10.1080/02571862.2017.1410734>
- De Munari, A., Semiao, A.J.C., Antizar-Ladislao, B., 2013. Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter-pesticide complexation and solute-membrane interactions. *Water Res.* 47, 3484–3496. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.055>
- Dechesne, A., Badawi, N., Aamand, J., Smets, B.F., 2014. Fine scale spatial variability of microbial pesticide degradation in soil: Scales, controlling factors, and implications. *Front. Microbiol.* 5, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00667>
- Denaix, L., Lamy, I., Bottero, J.Y., 1999. Structure and affinity towards Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 158, 315–325. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00096-5)
- Dewey, K.A., Gaw, S.K., Northcott, G.L., Lauren, D.R., Hackenburg, S., 2012. The effects of copper on microbial activity and the degradation of atrazine and indoxacarb in a New Zealand soil. *Soil Biol. Biochem.* 52, 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.009>
- Di, S., Shi, S., Xu, P., Diao, J., Zhou, Z., 2015. Comparison of different extraction methods for analysis of 10 organochlorine pesticides: Application of MAE-SPE method in soil from beijing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95, 67–72. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1538-0>
- Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., 2016. Distribution and interactions of pentachlorophenol in soils: The roles of soil iron oxides and organic matter. *J. Contam. Hydrol.* 191, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.04.005>
- Dinter, A., Oberwalder, C., Kabouw, P., Coulson, M., Ernst, G., Leicher, T., Miles, M., Weyman, G., Klein, O., 2013. Occurrence and distribution of earthworms in agricultural landscapes across Europe with regard to testing for responses to plant protection products. *J. Soils Sediments* 13, 278–293. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0620-z>
- Dittbrenner, N., Schmitt, H., Capowiez, Y., Tribskorn, R., 2011. Sensitivity of *Eisenia fetida* in comparison to *Aporrectodea caliginosa* and *Lumbricus terrestris* after imidacloprid exposure. Body mass change and histopathology. *J. Soils Sediments* 11, 1000–1010. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0397-5>
- Djae, T., Bravin, M.N., Garnier, C., Doelsch, E., 2017. Parameterizing the binding properties of dissolved organic matter with default values skews the prediction of copper solution speciation and ecotoxicity in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 36, 898–905. <https://doi.org/10.1002/etc.3622>
- Dos Reis, F.C., Tornisielo, V.L., Pimpinato, R.F., Martins, B.A.B., Victória Filho, R., 2017. Leaching of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. *J. Agric. Food Chem.* 65, 2645–2650. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05127>
- Dousset, S., Jacobson, A.R., Dessogne, J.B., Guichard, N., Baveye, P.C., Andreux, F., 2007. Facilitated transport of diuron and glyphosate in high copper vineyard soils. *Environ. Sci.*

Références

- Technol. 41, 8056–8061. <https://doi.org/10.1021/es071664c>
- Dousset, S., Thévenot, M., Schrack, D., Gouy, V., Carluier, N., 2010. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). *Environ. Pollut.* 158, 2446–2453. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.028>
- Dufour, V., 2018. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d' échantillonneurs passifs de type POCIS : application à la métropole bordelaise To cite this version : HAL Id : tel-01852570 L' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX.
- Duplay, J., Semhi, K., Errais, E., Imfeld, G., Babcsanyi, I., Perrone, T., 2014. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices. *Geoderma* 230–231, 318–328. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.022>
- Dupraz, V., Stachowski-Haberkorn, S., Wicquart, J., Tapie, N., Budzinski, H., Akcha, F., 2019. Demonstrating the need for chemical exposure characterisation in a microplate test system: toxicity screening of sixteen pesticides on two marine microalgae. *Chemosphere* 221, 278–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.035>
- Durović-Pejčev, R.D., Bursić, V.P., Zeremski, T.M., 2019. Comparison of QueChers with traditional sample preparation methods in the determination of multiclass pesticides in soil. *J. AOAC Int.* 102, 46–51. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0296>
- Elias, D., Wang, L., Jacinthe, P.A., 2018. A meta-analysis of pesticide loss in runoff under conventional tillage and no-till management. *Environ. Monit. Assess.* 190. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6441-1>
- Estevez, E., Cabrera, M. del C., Fernández-Vera, J.R., Molina-Díaz, A., Robles-Molina, J., Palacios-Díaz, M. del P., 2016. Monitoring priority substances, other organic contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources and hydrological processes. *Sci. Total Environ.* 551–552, 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.177>
- Farha, W., Abd El-Aty, A.M., Rahman, M.M., Shin, H.C., Shim, J.H., 2016. An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5709-1>
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P., Elsner, M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: Blind spots and emerging opportunities. *Science* (80-.). 341, 752–758. <https://doi.org/10.1126/science.1236281>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N., Navarro, S., 2014. Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 49, 601–608. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.911581>
- Fenoll, J., Ruiz, E., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., 2010. Leaching potential of several insecticides and fungicides through disturbed clay-loam soil columns. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 276–285. <https://doi.org/10.1080/03067310902962544>
- Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Díaz-Raviña, M., Bååth, E., 2012. Assessing the effects of Cu and pH on microorganisms in highly acidic vineyard soils. *Eur. J. Soil Sci.*

Références

- 63, 571–578. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01489.x>
- Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Díaz-Raviña, M., Bååth, E., 2011. Bacterial pollution induced community tolerance (PICT) to Cu and interactions with pH in long-term polluted vineyard soils. *Soil Biol. Biochem.* 43, 2324–2331. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.08.001>
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., Díaz-Raviña, M., Arias-Estévez, M., 2009. Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula). *Geoderma* 153, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.024>
- Fernández-Calviño, D., Rodríguez-Salgado, I., Pérez-Rodríguez, P., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M., 2015. Time evolution of the general characteristics and Cu retention capacity in an acid soil amended with a bentonite winery waste. *J. Environ. Manage.* 150, 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.024>
- Fernández-gómez, M.J., Romero, E., Nogales, R., 2011. Impact of imidacloprid residues on the development of *Eisenia fetida* during vermicomposting of greenhouse plant waste 192, 1886–1889. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.077>
- Festa, R.A., Thiele, D.J., 2011. Copper: An essential metal in biology. *Curr. Biol.* 21, R877–R883. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2011.09.040>
- Filipe, O.M., Vidal, M.M., Scherer, H.W., Schneider, R.J., Duarte, A.C., Esteves, V.I., Santos, E.B.H., 2010. Effect of long term organic amendments on adsorption-desorption of thiram onto a luvisol soil derived from loess. *Chemosphere* 80, 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.003>
- Filipe, O.M.S., Costa, C.A.E., Vidal, M.M., Santos, E.B.H., 2013. Influence of soil copper content on the kinetics of thiram adsorption and on thiram leachability from soils. *Chemosphere* 90, 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.057>
- Flores-Vélez, L.M., Ducaroir, J., Jaunet, A.M., Robert, M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *Eur. J. Soil Sci.* 47, 523–532. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1996.tb01852.x>
- Flores, C., Morgante, V., González, M., Navia, R., Seeger, M., 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. *Chemosphere* 74, 1544–1549. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.060>
- Flury, M., 1996. Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review. *J. Environ. Qual.* 25, 25–45. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>
- Fu, L., Liu, X., Hu, J., Zhao, X., Wang, H., Huang, C., Wang, X., 2009. Determination of two pesticides in soils by dispersive liquid-liquid microextraction combined with LC-fluorescence detection. *Chromatographia* 70, 1697–1701. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1356-9>
- Fu, Y., Dou, X., Lu, Q., Qin, J., Luo, J., Yang, M., 2020. Comprehensive assessment for the residual characteristics and degradation kinetics of pesticides in *Panax notoginseng* and planting soil. *Sci. Total Environ.* 714, 136718. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136718>

Références

- Gambier, H., 2016. Evaluation des risques de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface à l'échelle du parcellaire d'un petit bassin viticole dans le Bordelais.
- Gámiz, B., Facenda, G., Celis, R., 2016. Evidence for the effect of sorption enantioselectivity on the availability of chiral pesticide enantiomers in soil. *Environ. Pollut.* 213, 966–973. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.052>
- Gaonkar, O.D., Nambi, I.M., Govindarajan, S.K., 2019. Soil organic amendments: impacts on sorption of organophosphate pesticides on an alluvial soil. *J. Soils Sediments* 19, 566–578. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2080-6>
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environ. Pollut.* 108, 3–14. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9)
- Gondar, D., López, R., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2012. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. *J. Hazard. Mater.* 235–236, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.044>
- Gong, W., Jiang, M., Zhang, T., Zhang, W., Liang, G., 2020. Uptake and dissipation of metalaxyl-M, fludioxonil, cyantranilprole and thiamethoxam in greenhouse chrysanthemum. *Environ. Pollut.* 257, 113499. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113499>
- Gonzalez, M., Miglioranza, K.S.B., Aizpún, J.E., Isla, F.I., Peña, A., 2010. Assessing pesticide leaching and desorption in soils with different agricultural activities from Argentina (Pampa and Patagonia). *Chemosphere* 81, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.021>
- Gouy, V., Gril, J.J., Lacas, J.G., Boivin, A., Carluer, N., 2007. Contamination des eaux de surface par les pesticides et rôle des zones tampons pour en limiter le transfert : état des connaissances et conséquences pour l'action. *Ingénieries n° Spécial*, 49–63.
- Grass, B., Wenclawiak, B.W., Rüdell, H., 1994. Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil. *Chemosphere* 28, 491–499.
- Grenni, P., Gibello, A., Barra Caracciolo, A., Fajardo, C., Nande, M., Vargas, R., Saccà, M.L., Martínez-Iñigo, M.J., Ciccoli, R., Martín, M., 2009. A new fluorescent oligonucleotide probe for in situ detection of s-triazine-degrading *Rhodococcus wratislaviensis* in contaminated groundwater and soil samples. *Water Res.* 43, 2999–3008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.022>
- Gul, M.M., Ahmad, K.S., 2018. Chlorsulfuron degradation through bio-augmentation of soils by fungal strains and chemical hydrolysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.016>
- Hamels, F., Malevé, J., Sonnet, P., Kleja, D.B., Smolders, E., 2014. Phytotoxicity of trace metals in spiked and field-contaminated soils: Linking soil-extractable metals with toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 2479–2487. <https://doi.org/10.1002/etc.2693>
- He, M., Song, D., Jia, H.C., Zheng, Y., 2016. Concentration and dissipation of chlorantranilprole and thiamethoxam residues in maize straw, maize, and soil. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 51, 594–601. <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1181903>

Références

- Heil, D., Sposito, G., 1995. Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: III. Scanning force microscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 266–269. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010042x>
- Helios Rybicka, E., Calmano, W., Breeger, A., 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Appl. Clay Sci.* 9, 369–381. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00030-T](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00030-T)
- Herbert JR, R.B., 1997. Partitioning of heavy metals in podzol soils contaminated by mine drainage waters, Dalarna, Sweden. *Water. Air. Soil Pollut.* 96, 39–59.
- Hernandez-Soriano, M.C., Jimenez-Lopez, J.C., 2012. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Sci. Total Environ.* 423, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.033>
- Herrero-hernández, E., Andrades, M.S., Álvarez-martín, A., Pose-juan, E., Rodríguez-cruz, M.S., 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486, 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.01.025>
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J., 2011. Effect of spent mushroom substrate applied to vineyard soil on the behaviour of copper-based fungicide residues. *J. Environ. Manage.* 92, 1849–1857. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.011>
- Huang, X., Lee, L.S., 2001. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *Org. Compd. Environmen* 30, 1258–1265.
- Hulbert, D., Raja Jamil, R.Z., Isaacs, R., Vandervoort, C., Erhardt, S., Wise, J., 2020. Leaching of insecticides used in blueberry production and their toxicity to red worm. *Chemosphere* 241, 125091. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125091>
- Hvezdova, M., Kosubová, P., Kosikova, M., Scherr, K.E., Zdenek, S., Sudoma, M., Skulcova, L., Sánka, M., Svobodová, M., Krkoskova, L., Vasickova, J., Neuwirthová, N., Bielská, L., Hofman, J., 2018. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Sci. Total Environ.* 614, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.049>
- Hwang, J.I., Lee, S.E., Kim, J.E., 2015. Interpretation and estimation for dynamic mobility of chlorpyrifos in soils containing different organic matters. *Environ. Geochem. Health* 37, 1017–1027. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9721-0>
- Jacobson, A.R., Dousset, S., Guichard, N., Baveye, P., Andreux, F., 2005. Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper. *Environ. Pollut.* 138, 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.004>
- Jagercikova, M., Evrard, O., Balesdent, J., Lefèvre, I., Cornu, S., 2014. Modeling the migration of fallout radionuclides to quantify the contemporary transfer of fine particles in Luvisol profiles under different land uses and farming practices. *Soil Tillage Res.* 140, 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.02.013>
- Jason Krutz, L., Shaner, D.L., Weaver, M.A., Webb, R.M.T., Zablotowicz, R.M., Reddy, K.N., Huang, Y., Thomson, S.J., 2010. Agronomic and environmental implications of enhanced s-triazine degradation. *Pest Manag. Sci.* 66, 461–481. <https://doi.org/10.1002/ps.1909>

Références

- Ju, C., Dong, S., Zhang, H., Yao, S., Wang, F., Cao, D., Xu, S., Fang, H., Yu, Y., 2020. Subcellular distribution governing accumulation and translocation of pesticides in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Chemosphere* 248, 126024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126024>
- Juang, K.W., Lee, Y.I., Lai, H.Y., Wang, C.H., Chen, B.C., 2012. Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1315–1322. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0657-3>
- Juhler, R.K., Henriksen, T.H., Ernstsen, V., Vinther, F.P., Rosenberg, P., 2008. Impact of Basic Soil Parameters on Pesticide Disappearance Investigated by Multivariate Partial Least Square Regression and Statistics. *J. Environ. Qual.* 37, 1719–1732. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0230>
- Jurado-Exposito, M., Walker, A., 1998. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios. *Weed Res.* 38, 229–238. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3180.1998.00087.x>
- Jurina, T., Terzić, S., Ahel, M., Stipičević, S., Kontrec, D., Kurtanjek, Ž., Udiković-Kolić, N., 2014. Catabolism of terbuthylazine by mixed bacterial culture originating from s-triazine-contaminated soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, 7223–7232. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5774-8>
- Kader, M., Lamb, D.T., Wang, L., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. Predicting copper phytotoxicity based on pore-water pCu. *Ecotoxicology* 25, 481–490. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1605-7>
- Karlsson, A.S., Weihermüller, L., Tappe, W., Mukherjee, S., Spielvogel, S., 2016. Field scale boscalid residues and dissipation half-life estimation in a sandy soil. *Chemosphere* 145, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.026>
- Kelepertzis, E., Botsou, F., Patinha, C., Argyraki, A., Massas, I., 2018. Agricultural geochemistry in viticulture: An example of Cu accumulation and geochemical fractionation in Mediterranean calcareous soils (Nemea region, Greece). *Appl. Geochemistry* 88, 23–39. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.013>
- Keller, C., Domergue, F.L., 1996. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a Podzol. *Geoderma* 71, 263–274. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(96\)00009-2](https://doi.org/10.1016/0016-7061(96)00009-2)
- Keller, C., Védý, J.-C., 1994. Distribution of Copper and Cadmium Fractions in Two Forest Soils. *J. Environ. Qual.* 23, 987–999. <https://doi.org/10.2307/1937348>
- Khan, M.A., Brown, C.D., 2017. Influence of commercial formulation on the sorption and leaching behaviour of propyzamide in soil. *Sci. Total Environ.* 578, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.011>
- Kodešová, R., Kočárek, M., Hajková, T., Hýbler, M., Drábek, O., Kodeš, V., 2012. Chlorotoluron mobility in compost amended soil. *Soil Tillage Res.* 118, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.still.2011.10.014>
- Kogan, M., Rojas, S., Gómez, P., Suárez, F., Muñoz, J.F., Alister, C., 2007. Evaluation of six pesticides leaching indexes using field data of herbicide application in Casablanca Valley, Chile. *Water Sci. Technol.* 56, 169–178. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.486>

Références

- Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J.C., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ. Int.* 36, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>
- Komárek, M., Száková, J., Rohošková, M., Javorská, H., Chrastný, V., Balík, J., 2008. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic. *Geoderma* 147, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.07.001>
- Kong, L., Kadokami, K., Duong, H.T., Chau, H.T.C., 2016. Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. *Chemosphere* 165, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.084>
- Kosubova, P., Skulcova, L., Polakova, S., Hofman, J., Bielská, L., 2020. Spatial and temporal distribution of the currently-used and recently- banned pesticides in arable soils of the Czech Republic. *Chemosphere* 254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126902>
- Kumar, S., Kaushik, G., Dar, M.A., Nimesh, S., Lopez-Chuken, U.J., Villareal-Chiu, J.F., 2018. Microbial Degradation of Organophosphate Pesticides: A Review. *Pedosphere* 28, 190–208. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60017-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60017-7)
- Lalonde, B., Garron, C., 2020. Temporal and Spatial Analysis of Surface Water Pesticide Occurrences in the Maritime Region of Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 79, 12–22. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00742-x>
- Lammoglia, S., Brun, F., Quemar, T., Moeys, J., Gabrielle, B., Mamy, L., 2018. Modelling pesticides leaching in cropping systems: Effect of uncertainties in climate, agricultural practices, soil and pesticide properties. *Environ. Model. Softw.* <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2018.08.007>
- Landry, D., Dousset, S., Andreux, F., 2006. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere* 62, 1736–1747. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.06.024>
- Langenbach, T., Correia, F. V., MacRae, A., Vargas, E.A., Campos, T.M.P., 2008. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 43, 214–218. <https://doi.org/10.1080/03601230701771115>
- Laurent, C., Bravin, M.N., Crouzet, O., Pelosi, C., Tillard, E., Lecomte, P., Lamy, I., 2020. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination. *Sci. Total Environ.* 709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>
- Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 587–588, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022>
- Lefrancq, M., Payraudeau, S., García Verdú, A.J., Maillard, E., Millet, M., Imfeld, G., 2014. Fungicides transport in runoff from vineyard plot and catchment: Contribution of non-target areas. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4871–4882. <https://doi.org/10.1007/s11356->

013-1866-8

- Lejon, D.P.H., Martins, J.M.F., Lévêque, J., Spadini, L., Pascual, N., Landry, D., Milloux, M.J., Nowak, V., Chaussod, R., Ranjard, L., 2008. Copper dynamics and impact on microbial communities in soils of variable organic status. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2819–2825. <https://doi.org/10.1021/es071652r>
- Lekfeldt, J.D.S., Holm, P.E., Kjærgaard, C., Magid, J., 2017. Heavy Metal Leaching as Affected by Long-Time Organic Waste Fertilizer Application. *J. Environ. Qual.* 46, 871. <https://doi.org/10.2134/jeq2016.11.0458>
- Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A., Fuerhacker, M., 2008. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry. *Talanta* 75, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.031>
- Lévy, M., 2016. Developing new adsorbents for the passive sampling of organic pollutants.
- Lewan, E., Kreuger, J., Jarvis, N., 2009. Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. *Agric. Water Manag.* 96, 1633–1640. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2009.06.006>
- Lexmond, T.M., 1980. The effect of soil pH on copper toxicity to forage maize grown under field conditions. *Netherlands J. Agric. Sci.* 28, 164–184. <https://doi.org/10.18174/njas.v28i3.17030>
- Li, F.B., Li, X.M., Zhou, S.G., Zhuang, L., Cao, F., Huang, D.Y., Xu, W., Liu, T.X., Feng, C.H., 2010. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide. *Environ. Pollut.* 158, 1733–1740. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.11.020>
- Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.T., Boyd, S.A., 2004. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5393–5399. <https://doi.org/10.1021/es0494555>
- Li, Y., Rothwell, S., Cheng, H., Jones, K.C., Zhang, H., 2019. Bioavailability and metabolism in a soil-crop system compared using DGT and conventional extraction techniques. *Environ. Int.* 130, 104924. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104924>
- Liger, L., Martin, A., Guillemain, C., Margoum, C., Lafrance, P., Gouy, V., Liger, L., Martin, A., Guillemain, C., Margoum, C., Lafrance, P., 2016a. Devenir des pesticides infiltrés au sein d ’ une bande enherbée : potentiel de contamination d ’ une nappe superficielle sous-jacente To cite this version : HAL Id : hal-01253670 potentiel de contamination d ’ une nappe superficielle sous-jacente .
- Liger, L., Martin, A., Guillemain, C., Margoum, C., Lafrance, P., Gouy, V., Lucie, L., Alexis, M., Céline, G., Christelle, M., Lafrance, Pierre, Véronique, G., 2016b. Devenir des pesticides infiltrés au sein d’une bande enherbée : potentiel de contamination d’une nappe superficielle sous-jacente, in: 45e Congrès Du Groupe Français Des Pesticides, May 2015, Versailles, France. p. 6.
- Liu, G., Wang, Juan, Liu, Xuan, Liu, Xinhui, Li, X., Ren, Y., Wang, Jing, Dong, L., 2018a. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions. *Geoderma* 312, 104–113.

Références

- <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.013>
- Liu, G., Wang, Juan, Liu, Xuan, Liu, Xinhui, Li, X., Ren, Y., Wang, Jing, Dong, L., 2018b. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions. *Geoderma* 312, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.013>
- Liu, X., Yang, Y., Cui, Y., Zhu, H., Li, X., Li, Z., Zhang, K., Hu, D., 2014. Dissipation and residue of metalaxyl and cymoxanil in pepper and soil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5307–5313. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3779-5>
- Lopez-Periago, J.E., Arias-Estevez, M., Soto-Gonzalez, B., Trelles-Reinoso, S., Simal-Gandara, J., 2006. Influence of Methanol on the Dynamics of the Retention and Release of Cyprodinil by an Agricultural Soil. *J. Agric. Food Chem.* 54, 4751–4757. <https://doi.org/10.1021/jf053128e>
- Louchart, X., Voltz, M., 2007. Aging effects on the availability of herbicides to runoff transfer. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1137–1144. <https://doi.org/10.1021/es061186q>
- Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., 2000. Dynamique de la mobilisation et du transfert du diuron par ruissellement. *Comptes Rendus l'Academie Sci. - Ser. Ila Sci. la Terre des Planetes* 331, 475–481. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01436-1](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01436-1)
- Louchart, X., Voltz, M., Coulouma, G., Andrieux, P., 2004. Oryzalin fate and transport in runoff water in Mediterranean vineyards. *Chemosphere* 57, 921–930. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.021>
- Lydy, M.J., Linck, S.L., 2003. Assessing the impact of triazine herbicides on organophosphate insecticide toxicity to the earthworm *Eisenia fetida* 349, 343–349. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-0218-y>
- Maeda, M., Bergström, L.F., 2000. Leaching patterns of heavy metals and nitrogen evaluated with a modified tanks-in-series model. *J. Contam. Hydrol.* 43, 165–185. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00102-3)
- Malik, A., Abdieva, G., Ualieva, P., Akimbekov, N., 2019. Study of the destructive activity of microorganisms isolated from soil contaminated by pesticides. *E3S Web Conf.* 122, 10–14. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912205007>
- Mallmann, F.J.K., Rheinheimer, D. dos S., Ceretta, C.A., Cella, C., Minella, J.P.G., Guma, R.L., Filipović, V., van Oort, F., Šimůnek, J., 2014. Soil tillage to reduce surface metal contamination - model development and simulations of zinc and copper concentration profiles in a pig slurry-amended soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 196, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.06.024>
- Maloney, E.M., Sykes, H., Morrissey, C., Peru, K.M., Headley, J. V., Liber, K., 2020. Comparing the Acute Toxicity of Imidacloprid with Alternative Systemic Insecticides in the Aquatic Insect *Chironomus dilutus*. *Environ. Toxicol. Chem.* 39, 587–594. <https://doi.org/10.1002/etc.4639>
- Mansour, F.R., Danielson, N.D., 2018. Solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction: a tutorial. *Anal. Chim. Acta* 1016, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.005>

Références

- Mariappan, P., Kaithamalai, B., 2020. Dissipation kinetics, decontamination and risk assessment of chlorantraniliprole in okra and soil under open field condition using GC-MS. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 00, 1–13. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1772776>
- Marín-Benito, J.M., Andrades, M.S., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., 2012. Dissipation of fungicides in a vineyard soil amended with different spent mushroom substrates. *J. Agric. Food Chem.* 60, 6936–6945. <https://doi.org/10.1021/jf301322h>
- Marín-Benito, J.M., Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Arienzo, M., Sánchez-Martín, M.J., 2017. Study of processes influencing bioavailability of pesticides in wood-soil systems: Effect of different factors. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 139, 454–462. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.012>
- Martinez, C.E., McBride, M.B., 1999. Dissolved and Labile Concentrations of Cd , Cu , Pb , and Zn in Aged Ferrihydrite - Organic Matter Systems 33, 745–750. <https://doi.org/10.1021/es980576c>
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Sci. Total Environ.* 370, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.011>
- Mcbride, M.B., 1989. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8847-0>
- McBride, M.B., Blasiak, J.J., 1979. Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 866–870. <https://doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300050009x>
- Meite, F., Alvarez-Zaldívar, P., Crochet, A., Wiegert, C., Payraudeau, S., Imfeld, G., 2018. Impact of rainfall patterns and frequency on the export of pesticides and heavy-metals from agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 616–617, 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.297>
- Mendoza, J., Garrido, T., Cotoras, D., Arriagada, F., 2019. Influence of agro-industrial wastes on the sorption, desorption, and distribution of copper in soils polluted by mine tailings. *J. Soils Sediments.* <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02507-z>
- Michaud, A.M., Bravin, M.N., Galleguillos, M., Hinsinger, P., 2007. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant Soil* 298, 99–111. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9343-0>
- Mihaljevič, M., Baieta, R., Ettler, V., Vaněk, A., Kříbek, B., Penížek, V., Drahot, P., Trubač, J., Sracek, O., Chrastný, V., Mapani, B.S., 2019. Tracing the metal dynamics in semi-arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes. *Chem. Geol.* 515, 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.026>
- Mirlean, N., Roisenberg, A., Chies, J.O., 2007. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environ. Pollut.* 149, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.12.024>
- Mosleh, Y.Y., Paris-Palacios, S., Couderchet, M., Vernet, G., 2003. Acute and sublethal effects of two insecticides on earthworms (*Lumbricus terrestris* L.) under laboratory conditions.

Références

- Environ. Toxicol. 18, 1–8. <https://doi.org/10.1002/tox.10095>
- Mosquera-Vivas, C.S., Hansen, E.W., García-Santos, G., Obregón-Neira, N., Celis-Ossa, R.E., González-Murillo, C.A., Juraske, R., Hellweg, S., Guerrero-Dallos, J.A., 2016. The effect of the soil properties on adsorption, single-point desorption, and degradation of chlorpyrifos in two agricultural soil profiles from Colombia. *Soil Sci.* 181, 446–456. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000174>
- Motuzova, G. V, Minkina, T.M., Karpova, E.A., Barsova, N.U., Mandzhieva, S.S., 2014. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. *J. Geochemical Explor.* 144, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.026>
- Mouvet, C., Broussard, S., Jeannot, R., Maciag, C., Abuknesha, R., Ismail, G., 1995. Validation of commercially available ELISA microtiter plates for triazines in water samples. *Anal. Chim. Acta* 311, 331–339. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00638-3](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00638-3)
- Naeeni, M.H., Yamini, Y., Rezaee, M., 2011. Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples. *J. Supercrit. Fluids* 57, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.005>
- Narayanan, N., Gajbhiye, V.T., Gupta, S., Manjaiah, K.M., 2014. Adsorption-desorption of chlorothalonil, chlorpyrifos and pendimethalin in soils: Effect of soil organic matter and clay. *Agrochimica* 58, 165–177.
- Navel, A., 2011. Distribution, spéciation, impact et transfert du cuivre dans un sol sous vigne : rôle de la structuration spatiale et du statut organique 235.
- Neves, J., Cardoso, D.N., Malheiro, C., Kah, M., Soares, A.M.V.M., Wrona, F.J., Loureiro, S., 2019. Copper toxicity to *Folsomia candida* in different soils: a comparison between nano and conventional formulations. *Environ. Chem.* 16, 419–429.
- Novak, S., Portal, J.M., Morel, J.L., Schiavon, M., 1998. Pesticide movement through the soil and dynamic of transfer by water. *Comptes Rendus l'Academie d'Agriculture Fr. (France)*.
- Novotny, E.H., Turetta, A.P.D., Resende, M.F., Rebello, C.M., 2020. The quality of soil organic matter, accessed by ¹³C solid state nuclear magnetic resonance, is just as important as its content concerning pesticide sorption. *Environ. Pollut.* 266, 115298. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115298>
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma* 263, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>
- Olvera-Velona, A., Benoit, P., Barriuso, E., & Ortiz-Hernandez, L., 2008. Sorption and desorption of organophosphate pesticides, parathion and cadusafos, on tropical agricultural soils. *Agronomy for sustainable development.* 28, 231–238.
- Pages, A., Hurault, J., 2008. Caractérisation et suivi de la qualité des eaux en Beaujolais viticole.
- Paradelo, M., Moldrup, P., Arthur, E., Naveed, M., Holmstrup, M., López-Periago, J.E., de Jonge, L.W., 2013. Effects of Past Copper Contamination and Soil Structure on Copper Leaching from Soil. *J. Environ. Qual.* 42, 1852. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.05.0209>

Références

- Passeport, E., Tournebize, J., Chaumont, C., Guenne, A., Coquet, Y., 2013. Pesticide contamination interception strategy and removal efficiency in forest buffer and artificial wetland in a tile-drained agricultural watershed. *Chemosphere* 91, 1289–1296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.053>
- Paszko, T., Muszyński, P., 2017. Degradation rates of alachlor, atrazine and bentazone in the profiles of Polish Luvisols. *Int. Agrophysics* 31, 401–410. <https://doi.org/10.1515/intag-2016-0053>
- Patakioutas, G.I., Karras, G., Hela, D., Albanis, T.A., 2002. Pirimiphos-methyl and benalaxyl losses in surface runoff from plots cultivated with potatoes. *Pest Manag. Sci.* 58, 1194–1204. <https://doi.org/10.1002/ps.589>
- Pateiro-Moure, M., Pérez-Novo, C., Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., 2007. Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat, and difenzoquat in vineyard acid soils. *J. Agric. Food Chem.* 55, 6219–6226. <https://doi.org/10.1021/jf071122e>
- Patinha, C., Durães, N., Dias, A.C., Pato, P., Fonseca, R., Janeiro, A., Barriga, F., Reis, A.P., Duarte, A., Ferreira da Silva, E., Sousa, A.J., Cachada, A., 2018. Long-term application of the organic and inorganic pesticides in vineyards: Environmental record of past use. *Appl. Geochemistry* 88, 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.014>
- Pearl, E.N., 2017. Impact of Biochar on Metal and Hydrophobic Organic Contaminants : A Tool for Environmental Remediation (An Overview) 2, 165–172. <https://doi.org/10.11648/j.cbe.20170204.13>
- Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Eijsackers, H.J.P., Allen, H.E., 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 37, 163–172. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>
- Pellerin, S., Bamière, L. (pilotes scientifiques), Launay, C., Martin, R., Schiavo, M., Angers, D., Augusto, L., Balesdent, J., Basile-Doelsch, I., Bellassen, V., Cardinael, R., Cécillon, L., Ceschia, E., Chenu, C., Constantin, J., Darroussin, J., Delacote, P., Delame, N., Gastal, F., Gilbert, D., Graux, A.-I., Guenet, B., Houot, S., Klumpp, K., Letort, E., Litrico, I., Martin, M., Menasseri, S., Mézière, D., Morvan, T., Mosnier, C., Roger-Estrade, J., Saint-André, L., Sierra, J., Théron, O., Viaud, V., Gâteau, R., Le Perchec, S., Savini, I., Réchauchère, O., 2019. Stocker du carbone dans les sols français, Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1000 et à quel coût ? Synthèse du rapport d'étude.
- Pelosi, C., Bertrand, C., Daniele, G., Coeurdassier, M., Benoit, P., Lafay, F., Bretagnolle, V., Gaba, S., Vulliet, E., Fritsch, C., 2021. Residues of currently used pesticides in soils and earthworms : A silent threat ? *Agric. Ecosyst. Environ.* 305. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107167>
- Pelosi, C., Bertrand, M., Thénard, J., Mougin, C., 2015. Earthworms in a 15 years agricultural trial. *Appl. Soil Ecol.* 88, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2014.12.004>
- Pelosi, C., Joimel, S., Makowski, D., 2013. Searching for a more sensitive earthworm species to be used in pesticide homologation tests - A meta-analysis. *Chemosphere* 90, 895–900. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.034>
- Peña, A., Delgado-moreno, L., Rodríguez-liébana, J.A., 2020. A review of the impact of

Références

- wastewater on the fate of pesticides in soils : Effect of some soil and solution properties. *Sci. Total Environ.* 718. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134468>
- Penven, M.J., Muxart, T., 1995. Le drainage agricole: un role fondamental dans les transferts d'eau et de matiere. L'exemple du Plateau Briard. *Ann. Geogr.* 581, 88–104. <https://doi.org/10.3406/geo.1995.13869>
- Pérez-Mayán, L., Ramil, M., Cela, R., Rodríguez, I., 2020. Multiresidue procedure to assess the occurrence and dissipation of fungicides and insecticides in vineyard soils from Northwest Spain. *Chemosphere* 261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127696>
- Peyrard, X., Liger, L., Guillemain, C., Gouy, V., 2016. A trench study to assess transfer of pesticides in subsurface lateral flow for a soil with contrasting texture on a sloping vineyard in Beaujolais. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 14–22. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4917-5>
- Pietrzak, U., McPhail, D.C., 2004. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.005>
- Placek, A., Grobelak, A., Hiller, J., Stepień, W., Jelonek, P., Jaskulak, M., Kacprzak, M., 2017. The role of organic and inorganic amendments in carbon sequestration and immobilization of heavy metals in degraded soils. *J. Sustain. Dev. Energy, Water Environ. Syst.* 5, 509–517. <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d5.0166>
- Plant, J.A., Raiswell, R., 1983. Principles of environmental geochemistry. *Appl. Environ. geochemistry* 1–39. <https://doi.org/info:doi/>
- Plénet, D., Tauzin, J., 1995. Bilans des éléments minéraux dans l'agrosystème sols sableux des Landes de Gascogne et monoculture de maïs, lixiviation des éléments majeurs et en traces.
- Pose-Juan, E., Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., 2018. Dissipation of herbicides after repeated application in soils amended with green compost and sewage sludge. *J. Environ. Manage.* 223, 1068–1077. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.026>
- Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M.J., Andrades, M.S., Rodríguez-Cruz, M.S., Herrero-Hernández, E., 2015. Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. *Sci. Total Environ.* 514, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.076>
- Poulier, G., Lissalde, S., Charriau, A., Buzier, R., Cleries, K., Delmas, F., Mazzella, N., Guibaud, G., 2015. Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8044–8057. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2814-y>
- Pszczolinska, K., Michel, M., 2016. The QuEChERS approach for the determination of pesticide residues in soil samples: An overview. *J. AOAC Int.* 99, 1403–1414. <https://doi.org/10.7540/jaoacint.16-0274>
- Qin, F., Gao, Y.X., Guo, B.Y., Xu, P., Li, J.Z., Wang, H.L., 2014. Environmental behavior of benalaxyl and furalaxyl enantiomers in agricultural soils. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 49, 738–746.

Références

<https://doi.org/10.1080/03601234.2014.929482>

- R. Schroll, Bierling, B., Cao, G., Dörfler, U., Lahaniati, M., Langenbach, T., Scheunert, I., Winkler, R., 1994. Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere* 28, 297–303.
- Rabiet, M., Coquery, M., Carluer, N., Gahou, J., Gouy, V., 2015. Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 19224–19239. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5079-1>
- Racke, K.D., Lichtenstein, E.P., 1987. Effects of agricultural practices on the binding and fate of ¹⁴C-parathion in soil. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 22, 1–14. <https://doi.org/10.1080/03601238509372542>
- Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., Megharaj, M., 2019. Local applications but global implications: Can pesticides drive microorganisms to develop antimicrobial resistance? *Sci. Total Environ.* 654, 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.041>
- Redman, Z.C., Anastasio, C., Tjeerdema, R.S., 2020. Quantum Yield for the Aqueous Photochemical Degradation of Chlorantraniliprole and Simulation of Its Environmental Fate in a Model California Rice Field. *Environ. Toxicol. Chem.* 39, 1929–1935. <https://doi.org/10.1002/etc.4827>
- Redman, Z.C., Parikh, S.J., Hengel, M.J., Tjeerdema, R.S., 2019. Influence of flooding, salinization, and soil properties on degradation of chlorantraniliprole in california rice field soils. *J. Agric. Food Chem.* 67, 8130–8137. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02947>
- Redondo, M.J., Ruiz, M.J., Boluda, R., Font, G., 1993. Determination of pesticides in soil samples by solid phase extraction disks. *Chromatographia* 36, 187–190. <https://doi.org/10.1007/BF02263860>
- Reilly, T.J., Smalling, K.L., Orlando, J.L., Kuivila, K.M., 2012. Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* 89, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.023>
- Reinecke, S.A.Ã., Reinecke, A.J., 2007. The impact of organophosphate pesticides in orchards on earthworms in the Western Cape , South Africa 66, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.10.006>
- Remucal, C.K., Ginder-Vogel, M., 2014. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16, 1247–1266. <https://doi.org/10.1039/c3em00703k>
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, Jingjing, Wan, J., Wang, Jiajia, Deng, Y., Liu, Y., Peng, B., 2018. The potential impact on the biodegradation of organic pollutants from composting technology for soil remediation. *Waste Manag.* 72, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.032>
- Renaud-Gentié, C., Dijkman, T.J., Bjørn, A., Birkved, M., 2015. Pesticide emission modelling and freshwater ecotoxicity assessment for Grapevine LCA: adaptation of PestLCI 2.0 to viticulture. *Int. J. Life Cycle Assess.* 20, 1528–1543. <https://doi.org/10.1007/s11367-015->

Références

0949-9

- Renaud, M., Akeju, T., Natal-da-luz, T., Leston, S., Ramos, F., 2018. Chemosphere Effects of the neonicotinoids acetamiprid and thiacloprid in their commercial formulations on soil fauna 194, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.102>
- Rieckh, H., Gerke, H.H., Glæsner, N., Kjaergaard, C., 2015. Tracer, dissolved organic carbon, and colloid leaching from erosion-affected arable hillslope soils. *Vadose Zo. J.* 14. <https://doi.org/10.2136/vzj2015.08.0110>
- Righi, D., Ranger, J., Felix, C., Bonnaud, P., Robert, M., 1991. The in situ weathering of a test mineral (vermiculite) introduced in a podzol (haplaquod) and in a hydromorphic soil (haplaquept) compared to the soil clay minerals evolution. *Dev. Geochemistry* 6, 361–370. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88900-3.50039-4>
- Rodríguez-liébana, J.A., Mingorance, M.D., Peña, A., 2018. Thiacloprid adsorption and leaching in soil : Effect of the composition of irrigation solutions. *Sci. Total Environ.* 611, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.028>
- Rodríguez Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending, G.D., 2008. Study of the spatial variation of the biodegradation rate of the herbicide bentazone with soil depth using contrasting incubation methods. *Chemosphere* 73, 1211–1215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.044>
- Romkens P. A4 - Hoenderboom, G. A4 - Dolfing, J., P.A.-R., 1999. Copper solution geochemistry in arable soils: field observations and model applications. *J. Environ. Qual.* v. 28, 776-783–1999 v.28 no.3. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800030007x>
- Rouchaud, J., Neus, O., Bulcke, R., Callens, D., Dekkers, T., 1997. Environmental Contamination and Toxicology Isoxaben Soil Biodegradation in Pear Tree Orchard After Repeated High Dose Application. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 251, 247–251.
- Roy, C., Gaillardon, P., Montfort, F., 2000. The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Manag. Sci.* 56, 795–803. [https://doi.org/10.1002/1526-4998\(200009\)56:9<795::AID-PS193>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1526-4998(200009)56:9<795::AID-PS193>3.0.CO;2-Y)
- Rumpel, C., Kogel-Knabner, I., Bruhn, F., 2002. Vertical distribution , age , and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis §. *Org. Geochem.* 33, 1131–1142.
- Ruttens, A., Colpaert, J. V., Mench, M., Boisson, J., Carleer, R., Vangronsveld, J., 2006. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environ. Pollut.* 144, 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.021>
- Sadegh-Zadeh, F., Abd Wahid, S., Jalili, B., 2017. Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. *Adv. Environ. Technol.* 3, 119–132. <https://doi.org/10.22104/aet.2017.1740.1100>
- Saez, A., Gomez De Barreda, D., Gamon, M., Garcia De La Cuadra, J., Lorenzo, E., Peris, C., 1996. UV detection of triazine herbicides and their hydroxylated and dealkylated degradation products in well water. *J. Chromatogr. A* 721, 107–112.

Références

[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00473-4](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00473-4)

- Sahu, M., Adak, T., Patil, N.B., Pandi G, G.P., Gowda, G.B., Yadav, M.K., Annamalai, M., Golive, P., Rath, P.C., Jena, M., 2019. Dissipation of chlorantraniliprole in contrasting soils and its effect on soil microbes and enzymes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 180, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.024>
- Sakaliene, O., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Spokas, K.A., 2007. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 42, 641–647. <https://doi.org/10.1080/03601230701465601>
- Salazar-Ledesma, M., Prado, B., Zamora, O., Siebe, C., 2018. Mobility of atrazine in soils of a wastewater irrigated maize field. *Agric. Ecosyst. Environ.* 255, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.12.018>
- Santos, S., Costa, C.A.E., Duarte, A.C., Scherer, H.W., Schneider, R.J., Esteves, V.I., Santos, E.B.H., 2010. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere* 78, 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.008>
- Saur, E., Juste, C., 1994. Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water. Air. Soil Pollut.* 73, 235–246.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125–1131. <https://doi.org/10.1021/es9907764>
- Sauvé, S., McBride, M.B., Norvell W A, H, H.W., 1996. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils : effects of copper level, pH, and organic matter. *Water. Air. Soil Pollut.* 133–149.
- Schäffer, A., Kästner, M., Trapp, S., 2018. A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environ. Sci. Eur.* 30, 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0181-x>
- Schreck, E., 2008. Thèse : Influence des modes d’entretien du sol en milieu viticole sur le transfert des pesticides vers les eaux d’infiltration – Impact sur les lombriciens.
- Schreck, E., Geret, F., Gontier, L., Treilhou, M., 2008a. Neurotoxic effect and metabolic responses induced by a mixture of six pesticides on the earthworm *Aporrectodea caliginosa nocturna*. *Chemosphere* 71, 1832–1839. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.003>
- Schreck, E., Geret, F., Gontier, L., Treilhou, M., 2008b. Development and validation of a rapid multiresidue method for pesticide determination using gas chromatography-mass spectrometry: A realistic case in vineyard soils. *Talanta* 77, 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.026>
- Shi, H., Li, Q., Chen, W., Cai, P., Huang, Q., 2018. Distribution and mobility of exogenous copper as influenced by aging and components interactions in three Chinese soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 10771–10781. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1288-8>
- Shuman, L.M., McCracken, D. V., 1999. Tillage, lime, and poultry litter effects on soil zinc, manganese, and copper. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1267–1277.

Références

<https://doi.org/10.1080/00103629909370283>

- Sidhu, G.K., Singh, S., Kumar, V., Dhanjal, D.S., Datta, S., Singh, J., 2019. Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49, 1135–1187. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1565554>
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K.E.C., Nabel, M., Roß-Nickoll, M., van Dongen, J.T., 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Sci. Total Environ.* 751, 141607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>
- Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2019. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Sci. Total Environ.* 653, 1532–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- Singh, G., Kaur, G., Williard, K., Schoonover, J., Kang, J., 2018. Monitoring of Water and Solute Transport in the Vadose Zone: A Review. *Vadose Zo. J.* 17, 160058. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.07.0058>
- Singh, N., Tandon, S., 2015. Dissipation kinetics and leaching of cyazofamid fungicide in texturally different agricultural soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 2475–2484. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0608-x>
- Snyder, J.L., Grob, R.L., McNally, M.E., Oostdyk, T.S., Oostdyk, T.S., 1992. Comparison of Supercritical Fluid Extraction with Classical Sonication and Soxhlet Extractions for Selected Pesticides. *Anal. Chem.* 64, 1940–1946. <https://doi.org/10.1021/ac00041a032>
- Sondhia, S., 2009. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils. *Environ. Monit. Assess.* 154, 111–115. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0381-8>
- Sonoda, K., Hashimoto, Y., Wang, S.-L., Ban, T., 2019. Copper and zinc in vineyard and orchard soils at millimeter vertical resolution. *Sci. Total Environ.* 689, 958–962. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.486>
- Soriano-Disla, J.M., Speir, T.W., Gómez, I., Clucas, L.M., McLaren, R.G., Navarro-Pedreño, J., 2010. Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils. *Water. Air. Soil Pollut.* 213, 471–483. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0400-6>
- Soulas, G., 1985. Degradation of pesticides in the soil's microbial and quantitative aspects. *SCI. SOL NO.* 2, 43–57.
- Spadini, L., Navel, A., Martins, J.M.F., Vince, E., Lamy, I., 2018. Soil aggregates: a scale to investigate the densities of metal and proton reactive sites of organic matter and clay phases in soil. *Eur. J. Soil Sci.* 69, 953–961. <https://doi.org/10.1111/ejss.12695>
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2016.11.006>
- Spomer, N., Ramble, S.T., Coffelt, M., Scherer, C., 2011. Movement of Chlorantraniliprole and Indoxacarb Termiticides in Sandy Loam and Silty Clay Loam Soil Columns Used Against Subterranean Termites (Isoptera: Rhinotermitidae). *Sociobiology* 57, 201–213.

Références

- Staben Pruchniak, A.P., dos Santos Portes Silva, G., Schier de Lima, L., Pércio Quináia, S., 2020. Atrazine removal in aqueous solutions using activated carbon from peach stone. *Ambient. Água - An Interdiscip. J. Appl. Sci.* 15, e2343. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>
- Stangroom, S.J., Collins, C.D., Lester, J.N., 2000. Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. a review: II. transformations. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 21, 865–882. <https://doi.org/10.1080/09593332108618059>
- Strawn, D.G., Baker, L.L., 2009. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Pollut.* 157, 2813–2821. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.018>
- Strobel, B.W., 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution — a review.
- Syversen, N., Haarstad, K., 2005. Retention of pesticides and nutrients in a vegetated buffer root zone compared to soil with low biological activity. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 85, 1175–1187. <https://doi.org/10.1080/03067310500117400>
- Szmigielski, A.M., Hangs, R.D., Schoenau, J.J., 2017. Bioavailability of Metsulfuron and Sulfentrazone Herbicides in Soil as Affected by Amendment with Two Contrasting Willow Biochars. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 0, 0. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2212-5>
- Tan, H., Li, Q., Zhang, H., Wu, C., Zhao, S., Deng, X., Li, Y., 2020. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin : Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water. *Sci. Total Environ.* 722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137856>
- Tandon, S., Singh, N., 2015. Dissipation kinetics of cyazofamid in water. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 38, 993–996. <https://doi.org/10.1080/10826076.2014.999868>
- Tandy, S., Mundus, S., Yngvesson, J., de Bang, T.C., Lombi, E., Schjoerring, J.K., Husted, S., 2011. The use of DGT for prediction of plant available copper, zinc and phosphorus in agricultural soils. *Plant Soil* 346, 167–180. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0806-y>
- Tang, F., Xu, Z., Gao, M., Li, L., Li, H., Cheng, H., Zhang, C., Tian, G., 2019. The dissipation of cyazofamid and its main metabolite in soil response oppositely to biochar application. *Chemosphere* 218, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.094>
- Temminghoff, E.J.M., Van Der Zee, S.E.A.T.M., De Haan, F.A.M., 1998. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 617–628. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1998.4940617.x>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thevenot, M., Dousset, S., 2015. Compost Effect on Diuron Retention and Transport in Structured Vineyard Soils. *Pedosphere* 25, 25–36. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60073-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60073-4)
- Torchy, M., 2016. Evaluation des risques de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux

Références

de surface à l'échelle du parcellaire d'un petit bassin viticole dans le Bordelais.

- Trentin, E., Facco, D.B., Hammerschmitt, R.K., Avelar Ferreira, P.A., Morsch, L., Belles, S.W., Ricachenevsky, F.K., Nicoloso, F.T., Ceretta, C.A., Tiecher, T.L., Tarouco, C.P., Berghetti, Á.L.P., Toselli, M., Brunetto, G., 2019. Potential of vermicompost and limestone in reducing copper toxicity in young grapevines grown in Cu-contaminated vineyard soil. *Chemosphere* 226, 421–430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.141>
- Trinh, H.T., Duong, H.T., Ta, T.T., Van Cao, H., Strobel, B.W., Le, G.T., 2017. Simultaneous effect of dissolved organic carbon, surfactant, and organic acid on the desorption of pesticides investigated by response surface methodology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 19338–19346. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9431-5>
- Tsochatzis, E.D., Tzimou-Tsitouridou, R., Menkissoglu-Spiroudi, U., Karpouzas, D.G., Katsantonis, D., 2013. Laboratory and field dissipation of penoxsulam, tricyclazole and profoxydim in rice paddy systems. *Chemosphere* 91, 1049–1057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.067>
- Uher, E., Besse, J.P., Delaigue, O., Husson, F., Lebrun, J.D., 2018. Comparison of the metal contamination in water measured by diffusive gradient in thin film (DGT), biomonitoring and total metal dissolved concentration at a national scale. *Appl. Geochemistry* 88, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.003>
- Van Bruggen, A.H.C., He, M.M., Shin, K., Mai, V., Jeong, K.C., Finckh, M.R., Morris, J.G., 2018. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Sci. Total Environ.* 616–617, 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>
- Van Metre, P.C., Alvarez, D.A., Mahler, B.J., Nowell, L., Sandstrom, M., Moran, P., 2017. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environ. Pollut.* 220, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.085>
- Vašíčková, J., Hvězdová, M., Kosubová, P., Hofman, J., 2019. Ecological risk assessment of pesticide residues in arable soils of the Czech Republic. *Chemosphere* 216, 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.158>
- Vega, F.A., Andrade, M.L., Covelo, E.F., 2010. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *J. Hazard. Mater.* 174, 522–533. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.083>
- Vela, N., Pérez-Lucas, G., Navarro, M.J., Garrido, I., Fenoll, J., Navarro, S., 2017. Evaluation of the Leaching Potential of Anthranilamide Insecticides Through the Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 99, 465–469. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2155-x>
- Villanueva-Rey, P., Vázquez-Rowe, I., Quinteiro, P., Rafael, S., Gonçalves, C., Moreira, M.T., Feijoo, G., Arroja, L., Dias, A.C., 2019. Regionalizing eco-toxicity characterization factors for copper soil emissions considering edaphic information for Northern Spain and Portuguese vineyards. *Sci. Total Environ.* 686, 986–994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.376>
- Villiot, A., Chrétien, E., Drab-Sommesous, E., Rivière, E., Chakir, A., Roth, E., 2018.

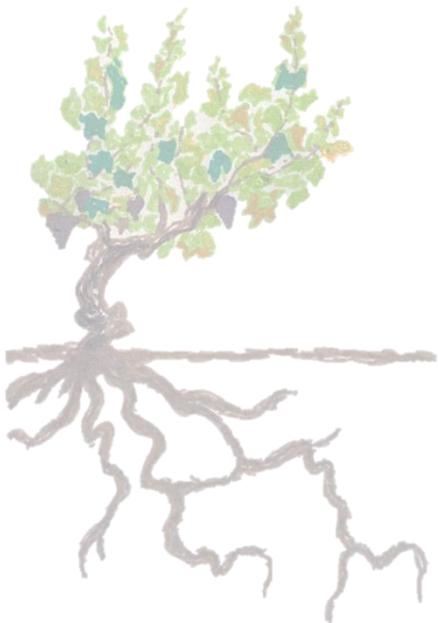
Références

- Temporal and seasonal variation of atmospheric concentrations of currently used pesticides in Champagne in the centre of Reims from 2012 to 2015. *Atmos. Environ.* 174, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.046>
- Wang, M., Chen, Y., 2018. Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes. *Chemosphere* 201, 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.124>
- Wang, W., Wan, Q., Li, Y., Xu, W., Yu, X., 2019. Uptake, translocation and subcellular distribution of pesticides in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var . *chinensis*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 183, 109488. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109488>
- Wauchope, R.D., Williams, R.G., Marti, L.R., 1990. Runoff of sulfometuron-methyl and cyanazine from small plots: Effects of formulation and grass cover. *J. Environ. Qual* 19, 119–125.
- Wessel-Bothe, S., Pätzold, S., Klein, C., Behre, G., Welp, G., 2000. Sorption of pesticides and DOC on glass and ceramic suction cups. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 53–56. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2624\(200002\)163:13.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2624(200002)163:13.0.CO;2-W)
- Williams, I.H., Brown, M.J., Finlayson, D.G., 1972. Determination of Residues of Fensulfothion and its Sulfone in Muck Soil. *J. Agric. Food Chem.* 20, 1219–1221. <https://doi.org/10.1021/jf60184a048>
- Wu, D., Yun, Y., Jiang, L., Wu, C., 2018. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol. *Sci. Total Environ.* 616–617, 1449–1456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.169>
- Wu, L., Pan, X., Chen, L., Huang, Y., Teng, Y., Luo, Y., Christie, P., 2013. Occurrence and distribution of heavy metals and tetracyclines in agricultural soils after typical land use change in east China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 8342–8354. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1532-1>
- Wu, M., Liu, J., Li, W., Liu, M., Jiang, C., Li, Z., 2017. Temporal dynamics of the compositions and activities of soil microbial communities post-application of the insecticide chlorantraniliprole in paddy soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.056>
- Wu, P., Wu, W.Z., Han, Z.H., Yang, H., 2016. Desorption and mobilization of three strobilurin fungicides in three types of soil. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5372-6>
- Xu, B., Wild, J.R., Kenerley, C.M., 1996. Enhanced expression of a bacterial gene for pesticide degradation in a common soil fungus. *J. Ferment. Bioeng.* 81, 473–481. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(96\)81465-6](https://doi.org/10.1016/0922-338X(96)81465-6)
- Xu, Z., Zhang, Changpeng, Yu, J., Zhang, Chunrong, Wu, M., He, H., Zhu, Y., Lou, F., Wu, Y., Wang, Y., Chen, L., Zhao, H., Wang, Q., Cai, L., 2017. Field investigations of dissipations and residues of cyazofamid in soil and tomato: risk assessment of human exposure to cyazofamid via tomato intake. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 3483–3492. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8106-y>
- Yamamoto, K., Hashimoto, Y., Kang, J., Kobayashi, K., 2018. Speciation of Phosphorus Zinc and Copper in Soil and Water-Dispersible Colloid Affected by a Long-Term Application

Références

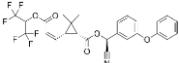
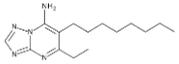
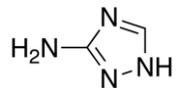
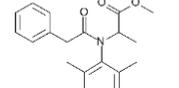
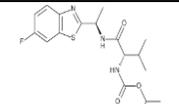
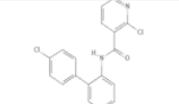
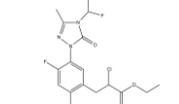
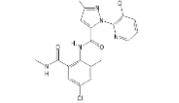
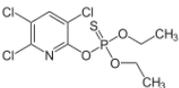
- of Swine Manure Compost. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13270–13278. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02823>
- Yu, Y., Liu, X., He, Z., Wang, L., Luo, M., Peng, Y., Zhou, Q., 2016. Development of a multi-residue method for 58 pesticides in soil using QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Methods* 8, 2463–2470. <https://doi.org/10.1039/c6ay00337k>
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., Zhang, G., 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollut.* 159, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.019>
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* 67, 3391–3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>
- Zhang, J.M., Chai, W.G., Wu, Y.L., 2012. Residues of chlorantraniliprole in rice field ecosystem. *Chemosphere* 87, 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.076>
- Zhang, M., Li, W., Yang, Y., Chen, B., Song, F., 2005. Effects of readily dispersible colloid on adsorption and transport of Zn, Cu, and Pb in soils. *Environ. Int.* 31, 840–844. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.037>
- Zhang, Q., Zhu, D., Ding, J., Zheng, F., Zhou, S., Lu, T., Zhu, Y.G., Qian, H., 2019. The fungicide azoxystrobin perturbs the gut microbiota community and enriches antibiotic resistance genes in *Enchytraeus crypticus*. *Environ. Int.* 131, 104965. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104965>
- Zhang, W., Gago-Ferrero, P., Gao, Q., Ahrens, L., Blum, K., Rostvall, A., Björlenius, B., Andersson, P.L., Wiberg, K., Haglund, P., Renman, G., 2019. Evaluation of five filter media in column experiment on the removal of selected organic micropollutants and phosphorus from household wastewater. *J. Environ. Manage.* 246, 920–928. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.137>
- Zhang, W., Lv, J., Shi, R., Liao, C., 2012. Soil and Sediment Contamination : An A Rapid Screening Method for the Determination of Seventy Pesticide Residues in Soil Using Microwave- Assisted Extraction Coupled to Gas Chromatography and Mass Spectrometry 37–41. <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.672489>
- Zhang, Y., Yang, J., Simpson, S.L., Wang, Y., Zhu, L., 2019. Application of diffusive gradients in thin films (DGT) and simultaneously extracted metals (SEM) for evaluating bioavailability of metal contaminants in the sediments of Taihu Lake, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184, 109627. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109627>
- Zhu, B., Alva, A.K., 1993. Trace Metal and Cation Transport in a Sandy Soil with Various Amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 723–727. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700030016x>

Annexes

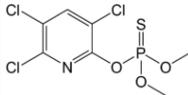
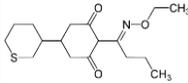
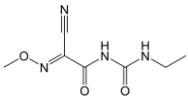
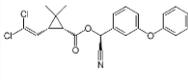
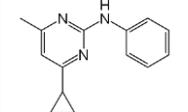
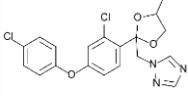
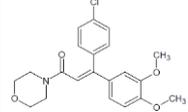
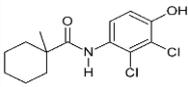
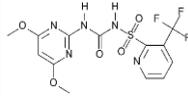


Annexes

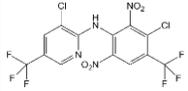
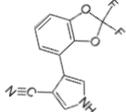
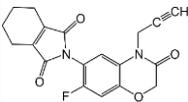
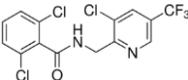
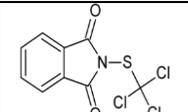
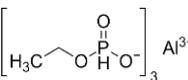
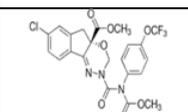
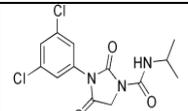
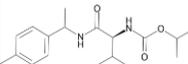
Annexe 1. Propriétés physico-chimiques des molécules prioritaires, épandues sur le site d'étude depuis 2014

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
acrinathrine		101007-06-1	insecticide	pyréthroïde	6,3	0,0022	4,40E-05	538	-	8,50E-07	48231	39,2
amétoctradine		865318-97-4	fongicide	triazolopyrimidine	4,4	0,15	2,10E-07	219	2,78	4,13E-07	7713	19,7
amitrole		61-82-5	herbicide	triazole	-0,97	264000	0,033	2,4	4,14	4,07E-12	100	7,4
bénalaxyl		71626-11-4	fongicide	acide acylamino	3,54	28,6	0,572	57	-	6,50E-03	4998	49
benthiavalarbe isopropyle		413615-35-7	fongicide	carbamate	2,56	13,1	0,3	-	-	8,72E-03	190	14,3
boscalid		188425-85-6	fongicide	carboxamide	2,96	4,6	7,20E-04	107	-	5,18E-05	772	200
carfentrazone éthyl		128639-02-1	herbicide	triazolone	3,7	29,3	7,20E-03	176	-	2,50E-04	866	1
chlorantranilprole		500008-45-7	insecticide	diamide anthranilique	2,86	0,88	6,30E-09	15	10,88	3,20E-09	362	597
chlorpyrifos-éthyl		2921-88-2	insecticide	organophosphate	4,7	1,05	1,43	1374	-	2,80E-04	8151	27,6

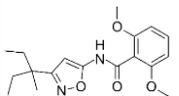
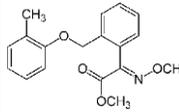
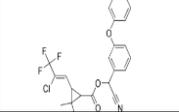
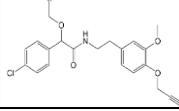
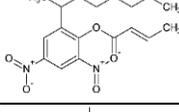
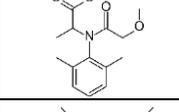
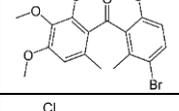
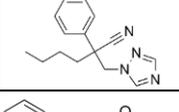
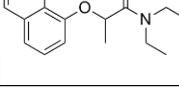
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
chlorpyrifos-méthyl		5598-13-0	insecticide	organophosphate	4,00	2,74	3	1800	-4,2	1,91E-04	4645	3
cycloxydime		101205-02-1	herbicide	cyclohexanedione	1,36	53	0,01	-	4,17	6,14E-05	59	0,65
cymoxanil		57966-95-7	fongicide	cyanoacétamide-oxime	0,67	780	0,15	-	9,3	3,80E-05	43,6	0,7
cyperméthrine A à D		67375-30-8	insecticide	pyréthroïde	5,5	0,009	6,78E-03	331	5	1,75E-05	57889	42,6
cyprodinil		121552-61-2	fongicide	anilinopyrimidine	4	13	0,51	393	4,44	6,60E-03	1740	37
difénoconazole		119446-68-3	fongicide	triazole	4,36	15	3,33E-05	330	1,07	9,00E-07	3759	130
diméthomorphe		110488-70-5	fongicide	morpholine	2,68	28,95	9,85E-04	-	-1,3	2,04E-05	430	57
fenhéxamide		126833-17-8	fongicide	hydroxyanilide	3,51	24	4,00E-04	185	7,3	5,00E-06	475	0,43
flazasulfuron		104040-78-0	herbicide	sulfonylurée	-0,06	2100	0,0133	-	4,37	2,58E-06	46,2	41,2

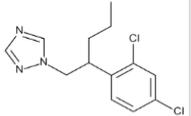
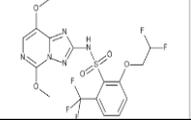
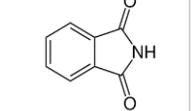
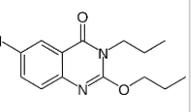
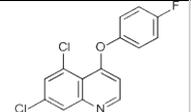
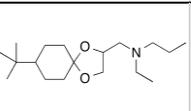
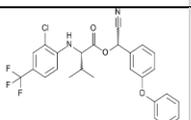
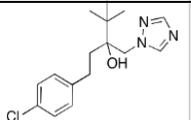
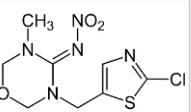
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m3.mol-1)	Koc	DT 50 (jours)
fluaziname		79622-59-6	fongicide	phénylpyridinamine	4,03	0,135	7,5	1025	7,34	25,9	16430	25,9
fludioxonil		131341-86-1	fongicide	phénylpyrrole	4,12	1,8	3,90E-04	366	0	5,40E-05	1E+05	20,5
flumioxazine		103361-09-7	herbicide	n-phénylphthalamide	2,55	0,786	0,32	-	-	0,145	889	21,9
fluopicolide		239110-15-7	fongicide	benzamide	2,9	2,8	3,03E-04	121	-	4,15E-05	321	271
folpel		133-07-3	fongicide	phthalimide	3,02	0,8	0,021	56	-	8,00E-03	304	3
foséthyl aluminium		39148-24-8	fongicide	organophosphate	-2,1	111300	1,00E-04	-	4,7	3,20E-10	0,1	0,018
indoxacarbe		173584-44-6	insecticide	oxadiazine	4,65	0,2	6,00E-03	520	-	6,00E-05	6450	5,97
iprodione		36734-19-7	fongicide	dicarboximide	3,0	6,8	5,00E-04	70	-	7,00E-06	700	11,7
iprovalicarbe		140923-17-7	fongicide	carbamate	3,2	17,8	7,90E-05	10	-	1,40E-06	106	15,5

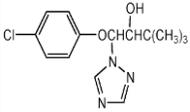
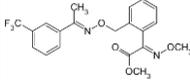
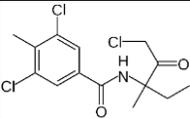
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
isoxabène		82558-50-7	herbicide	benzamide	3,94	0,93	5,50E-04	70,5	9,78	1,96E-04	909	105
krésoxim-méthyl		143390-89-0	fongicide	strobilurine	3,4	2	2,30E-03	220	-	3,60E-04	308	1
lambda-cyhalothrine		91465-08-6	insecticide	pyréthroïde	5,5	0,005	2,00E-04	4982	-	7,38E-06	3E+05	26,9
mandipropamide		374726-62-2	fongicide	mandélamide	3,2	4,2	9,40E-04	48	-	9,20E-05	847	13,6
meptyldinocap		131-72-6	fongicide	dinitrophénol	6,55	0,248	7,92E-03	992	-	1,16E-02	240	12
métalaxyl		57837-19-1	fongicide	phénylamide	1,75	8400	0,75	7	0	1,60E-05	162	36
métrafenone		220899-03-6	fongicide	benzophénone	4,3	0,492	0,153	530	-	0,132	7061	250,6
myclobutanil		88671-89-0	fongicide	triazole	2,89	132	0,198	-	2,3	4,33E-04	950	560
napropamide		15299-99-7	herbicide	alkanamide	3,3	74	0,022	98	-	8,10E-05	839	70

Annexes

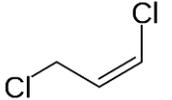
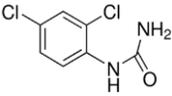
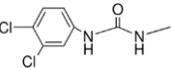
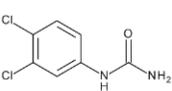
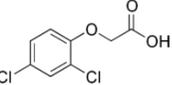
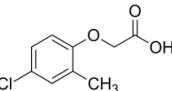
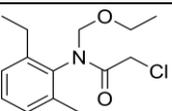
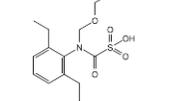
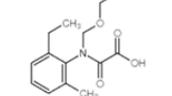
Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
penconazole		66246-88-6	fongicide	triazole	3,72	73	0,366	320	1,51	6,60E-04	2011	90
penoxsulame		219714-96-2	herbicide	triazopyrimidine	-0,602	408	2,49E-11	100	5,1	2,94E-14	73,2	32
phtalimide		85-41-6	fongicide	phtalimide	1,15	370	0,56	8,5	8,3	2,20E-04	209	2,33
proquinazide		189278-12-4	fongicide	quinazolinone	5,5	0,93	0,09	821	-	0,03	12870	45
quinoxifen		124495-18-7	fongicide	quinoline	4,66	0,047	0,012	5040	-	0,0319	18339	169,3
spiroxamine		118134-30-8	fongicide	morpholine	2,89	405	3,5	79	6,9	3,80E-03	2415	25
taufluvalinate A et B		102851-06-9	insecticide	pyréthriñoïde	7,02	0,00103	9,00E-08	1979	-	1.2.10-4	1E+05	3,51
tébuconazole		107534-96-3	fongicide	triazole	3,7	36	1,30E-03	78	5,0	1,00E-05	1554	63
thiaméthoxame		153719-23-4	insecticide	néonicotinoïde	-0,13	4100	6,60E-06	-	-	4,70E-10	56,2	50

Annexes

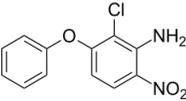
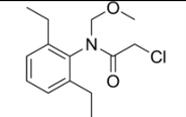
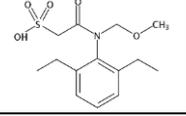
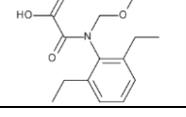
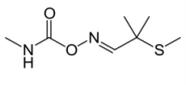
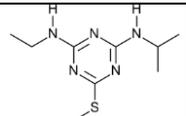
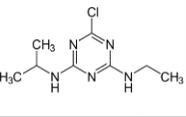
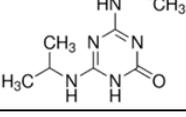
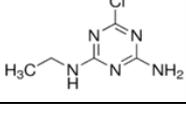
Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m3.mol-1)	Koc	DT 50 (jours)
triadiménol		55219-65-3	fongicide	triazole	3,18	72	5,00E-04	21	-	3,50E-06	750	65
trifloxystrobine		141517-21-7	fongicide	strobilurine	4,5	0,61	3,40E-03	431	-	2,30E-03	2377	1,69
zoxamide		156052-68-5	fongicide	benzamide	3,76	0,681	1,30E-02	115	-	6,59E-03	1224	6,4

Annexes

Annexe 2. Propriétés physico-chimiques des molécules secondaires, vendues dans la région ou couramment retrouvées dans l'environnement

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
1,3 dichloropropène		542-75-6	nématicide - bactéricide	hydrocarbure halogéné	1,82	2450	4,85E+06	4,6	-	170	46,7	10,3
1-2,4-dichlorophénylurée		5428-50-2	PT diuron	phénylamide	2	814,6	39,9	6,863	-	1,08E-08	79,03	2,307
1-3,4-dichlorophényl-3-méthylurée		3567-62-2	PT diuron	phénylamide	2,94	107,4	25,5	36,63	-	5,42E-08	114,7	1,037
1-3,4-dichlorophénylurée		2327-02-8	PT diuron	phénylamide	2,65	224,9	39,9	21,9	-	3,91E-08	79,03	1,096
2,4 D		94-75-7	herbicide	alkylchlorophenoxy	-0,82	24300	0,009	10	3,4	4,00E-06	39,3	28,8
2,4 MCPA		94-74-6	herbicide	acide aryloxyalcanoïque	-0,81	29390	0,4	1	3,73	5,50E-05	-	25
acétochlore		34256-82-1	herbicide	chloroacétamide	4,14	282	0,022	20	-	2,10E-03	156	12,1
acétochlore ESA		187022-11-3	PT acétochlore	chloroacétamide	-	-	-	-	-	-	28,8	90
acétochlore OXA		194992-44-4	PT acétochlore	chloroacétamide	-	-	-	-	-	-	24,3	59

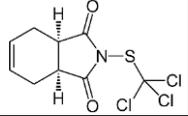
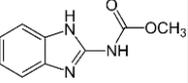
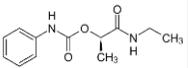
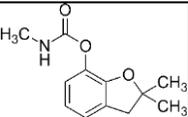
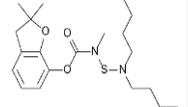
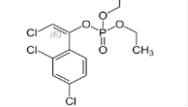
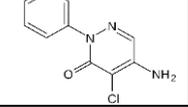
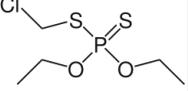
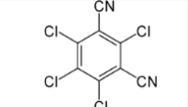
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
aclonifen		74070-46-5	herbicide	diphényl'éther	4,37	1,4	0,016	2896	-3,15	3,03E-03	-	80,4
alachlore		15972-60-8	herbicide	chloroacétamide	3,09	240	2,9	39	0,62	3,20E-03	335	14
alachlore ESA		142363-53-9	PTalachlore	chloroacétamide	1,82	0,2459	9,24E-05	3,162	-	1,08E-14	10	0,234
alachlore OXA		171262-17-2	PTalachlore	chloroacétamide	2,3	-	-	-	-	-	-	-
aldicarbe		116-06-3	insecticide	carbamate	1,15	4930	3,87	42	-	1,25E-05	36	2
amétryne		834-12-8	herbicide	triazine	2,63	200	0,365	33	10,07	4,10E-04	316	37
atrazine		1912-24-9	herbicide	triazine	2,7	35	0,039	4,3	1,7	1,50E-04	100	29
atrazine 2 hydroxy		2163-68-0	PTatrazine	triazine	2,09	1000000	-	1	-	1,55E-05	9,71	164
atrazine déisopropyle (DIA)		1007-28-9	PTatrazine	triazine	1,15	670	240	0,7337	-	1.5.10-5	55,66	1,192

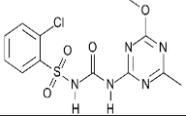
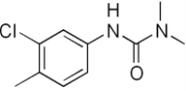
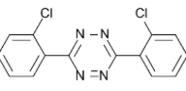
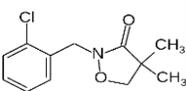
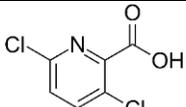
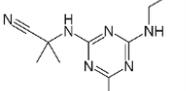
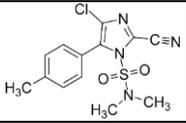
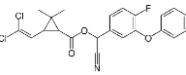
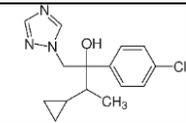
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
atrazine déséthyle (DEA)		6190-65-4	PT atrazine	triazine	1,5	3200	151	1,389	-	1.5.10-4	86,05	0,578
azoxystrobine		131860-33-8	fongicide	strobilurine	2,5	6,7	1,10E-07	-	-	7,40E-09	589	180,7
bentazone		25057-89-0	herbicide	benzothiazinone	-0,46	7112	0,17	21	3,51	7,20E-05	55,3	7,5
benthiavalicarbe		413615-35-7	fongicide	carbamate	2,27	1247	7,77E-04	1	3,162	5,81E-17	3477	0,233
bifénox		42576-02-3	herbicide	diphényléther	3,64	0,1	0,162	1500	-	1,62E-04	-	17,3
bifenthrine		82657-04-3	insecticide	pyréthroïde	6,6	0,001	0,0178	1703	-	7,74E-05	236610	26
bromophos-méthyl		2104-96-3	insecticide	organophosphate	5,21	40	17,07	4,47	-	20,8	17	22
bromoxynil		1689-84-5	herbicide	hydroxybenzonnitrile	0,27	38000	0,12	-	3,86	8,70E-07	302	8
buprofézine		69327-76-0	insecticide	thiadiazine	4,93	0,46	0,042	509	-	0,028	5363	45,6

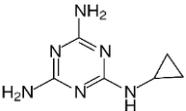
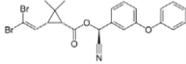
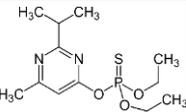
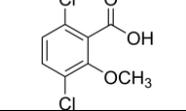
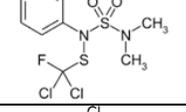
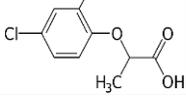
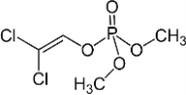
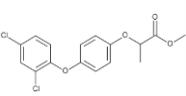
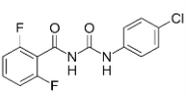
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
captane		133-06-2	fongicide	phthalimide	2,5	5,2	0,0042	140	-	3,00E-04	200	0,8
carbendazime		10605-21-7	fongicide	benzimidazole	1,48	8	0,09	25	4,2	3,60E-03	-	22
carbétamide		16118-49-3	herbicide	carbamate	1,78	3270	0,0003	-	11,3	1,93E-08	-	8
carbofuran		1563-66-2	insecticide	carbamate	1,8	322	0,08	12	-	5,00E-05	-	14
carbosulfan		55285-14-8	insecticide	carbamate	7,42	0,11	0,0359	990	-	0,124	-	21
chlorfenvinphos		470-90-6	insecticide	organophosphate	3,8	145	0,53	250	-	-	680	40
chloridazon		1698-60-8	herbicide	pyridazinone	1,19	422	1,00E-06	12	3,38	5,30E-10	120	34,7
chlorméphos		24934-91-6	insecticide	organophosphate	3,04	60	0,0076	120	-	29,7	1100	20
chlorothalonil		1897-45-6	fongicide	chloronitrile	2,94	0,81	0,076	100	-	0,025	2632	9,2

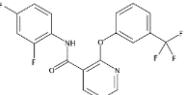
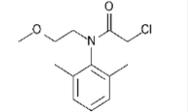
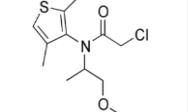
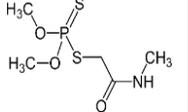
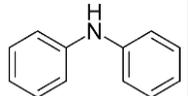
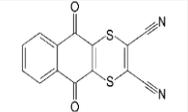
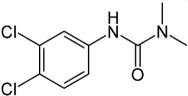
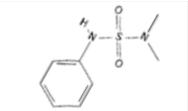
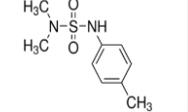
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
chlorsulfuron		64902-72-3	herbicide	sulfonylurée	-0,99	12500	3,07E-06	20	3,4	3,50E-11	-	36,2
chlortoluron		15545-48-9	herbicide	urée	2,5	74	0,005	-	-	1,44E-05	196	34
clofentézine		74115-24-5	insecticide - acaricide	tétrazine	4,09	0,0342	6,00E-04	248	-	5,36E-03	-	63
clomazone		81777-89-1	herbicide	isoxazolidinone	2,58	1212	27	40	-	5,90E-03	300	27,3
clopyralid		1702-17-6	herbicide	pyridine	-2,63	7850	1,36E-09	1	2,01	1,80E-11	5	8,2
cyanazine		21725-46-2	herbicide	triazine	2,1	171	2,13E-04	157	12,9	6,60E-06	190	16
cyazofamide		120116-88-3	fongicide	cyanoimidazole	3,2	0,107	0,0133	286	-	0,0403	-	4,5
cyfluthryne (A à D)		68359-37-5	insecticide	pyréthroïde	6	0,0066	0,0003	506	-	0,053	123930	33
cyproconazole		94361-06-5	fongicide	triazole	3,09	93	0,026	28	-	5,00E-05	-	129

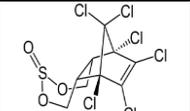
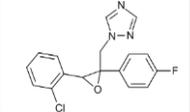
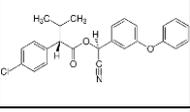
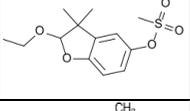
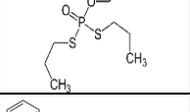
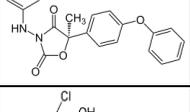
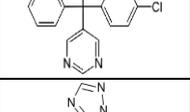
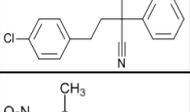
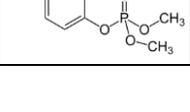
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
cyromazine		66215-27-8	insecticide	triazine	0,069	13000	4,48E-04	1	5,22	5,80E-09	-	9,7
deltaméthrine		52918-63-5	insecticide	pyréthroïde	4,6	0,0002	1,24E-05	1400	-	0,031	1E+07	21
diazinon		333-41-5	insecticide	organophosphate	3,69	60	11,97	500	2,6	0,0609	609	9,1
dicamba		1918-00-9	herbicide	acide benzoïque	-1,88	250000	1,67	15	1,87	1,00E-04	-	3,9
dichlofluanide		1085-98-9	fongicide	sulphamide	3,7	1,3	0,0379	279	-	3,60E-03	1100	3,5
dichlorprop-p		15165-67-0	herbicide	acide aryloxyalcanoïque	0,67	672	0,056	-	3,5	5,60E-05	44	12
dichlorvos		62-73-7	insecticide	organophosphate	1,9	18000	2,10E+03	-	-	0,0258	50	2
diclofop-méthyl		51338-27-3	herbicide	aryloxyphénoxypropionate	4,8	0,39	0,025	-	-	1,05E-05	-	19
diflubenzuron		35367-38-5	insecticide	benzoylurée	3,89	0,08	1,20E-04	320	-	4,70E-04	-	3

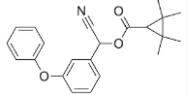
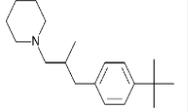
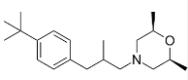
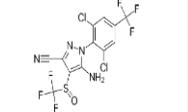
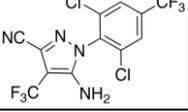
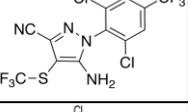
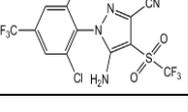
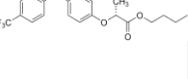
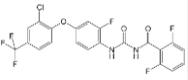
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
diflufénican		83164-33-4	herbicide	carboxamide	4,2	0,05	4,25E-03	1276	-	0,0118	5504	64,6
diméthachlore		50563-36-5	herbicide	chloroacétamide	2,17	2300	0,64	75	-	1,70E-04	-	3,2
diméthénamid-p		163515-14-8	herbicide	chloroacétamide	1,89	1499	2,51	-	-	4,80E-04	-	7
diméthoate		60-51-5	herbicide	organophosphate	0,75	25900	0,247	8	-	1,42E-06	-	7,2
diphénylamine		122-39-4	herbicide - fongicide - insecticide	amine	3,82	25,8	0,852	-	1,03	0,321	4104	-
dithianon		3347-22-6	fongicide	quinone	3,2	0,22	1,00E-07	27	-	1,35E-07	3627	35
diuron		330-54-1	herbicide	phénylamide	2,87	35,6	1,15E-03	9,45	-	2,00E-06	680	229
DMSA		4710-17-2	PT dichlofuanide	sulfamide	1,32	1300	-	3	8,7	0,56	68,25	-
DMST		731-27-1	PT tolylfluanide	sulfamide	1,7	1315	37,3	-	-	7.7.10-5	128,6	365

Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
endosulfan		115-29-7	insecticide	organochloré	4,75	0,32	0,83	2755	-	1,48	11500	50
époxiconazole		135319-73-2	fongicide	triazole	3,3	7,1	0,01	70	-	4,71E-04	-	120
esfenvalérate-fenvalérate		66230-04-4	insecticide	pyréthroïde	6,24	0,001	1,17E-09	3250	-	4,92E-04	251717	66,6
éthofumésate		26225-79-6	herbicide	benzofurane	2,7	50	0,36	144	-	3,72E-03	118	21,6
éthoprophos		13194-48-4	insecticide - nématocide	organophosphate	2,99	1300	78	225	-	0,0135	70	13,6
famoxadone		131807-57-3	fongicide	oxazole	4,65	0,059	6,40E-04	3000	-	4,06E-03	3847	41,1
fénarimole		60168-88-9	fongicide	pyrimidine	3,69	13,7	0,065	113	-	7,00E-04	-	74
fenbuconazole		114369-43-6	fongicide	triazole	3,79	2,47	3,40E-04	160	-	3,01E-05	-	61
fénithroton		122-14-5	insecticide	organophosphate	3,32	19	0,676	29	-	9,86E-03	2000	2,7

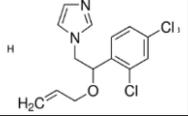
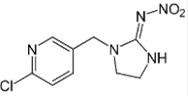
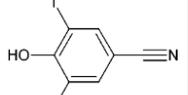
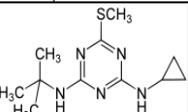
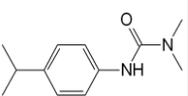
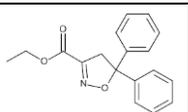
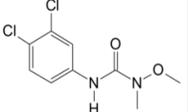
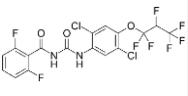
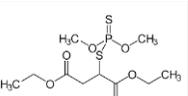
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
fenpropathrine		39515-41-8	insecticide	pyréthroïde	6,04	0,33	0,76	1100	-	18,2	5000	28
fenpropidine		67306-00-7	fongicide	pipéridine	2,6	530	17	163	10,13	10,7	-	49,2
fenpropimorphe		67564-91-4	fongicide	morpholine	4,5	4,32	3,9	428	6,98	2,74E-04	-	25,5
fipronil		120068-37-3	insecticide	phénylpyrazole	3,75	3,78	0,002	321	-	2,31E-04	-	65
fipronil désulfinyl		205650-65-3	PT fipronil	phénylpyrazole	4,22	0,4856	0,732	353,1	-	1,87E-07	8732	0,296
fipronil sulfide		120067-83-6	PT fipronil	phénylpyrazole	4,82	0,09374	0,112	1029	-	1,06E-07	15580	0,296
fipronil sulfone		120068-36-2	PT fipronil	phénylpyrazole	4,42	0,13	6,69E-03	504,7	-	2,66E-09	4086	0,296
fluazifop-p-butyl		79241-46-6	herbicide	aryloxyphénoxy-propionate	4,5	0,93	0,12	320	-	0,049	3394	8,2
flufénoxuron		101463-69-8	insecticide - acaricide	benzoylurée	5,11	0,0043	6,52E-09	7E+05	10,1	2,64E-06	157643	42,9

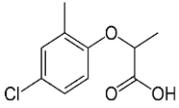
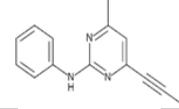
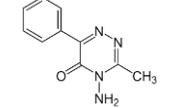
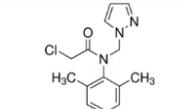
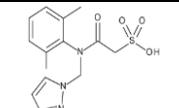
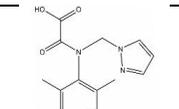
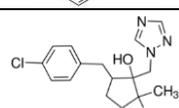
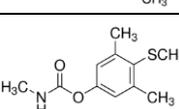
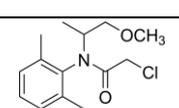
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
fluroxypyr		69377-81-7	herbicide	pyridine	0,04	6500	3,80E-06	62,1	2,94	1,69E-10	-	51
flurtamone		96525-23-4	herbicide	pyridazinone	3,24	10,7	7,00E-07	27,5	-	2,03E-08	-	35,8
flusilazole		85509-19-9	fongicide	triazole	3,87	41,9	0,0387	250	2,5	2,70E-04	1664	94
flutriafol		76674-21-0	fongicide	triazole	2,3	95	4,00E-04	-	2,3	1,27E-06	-	860
foramsulfuron		173159-57-4	herbicide	pyrimidinylsulfonamide	-0,78	3293	4,20E-09	-	4,6	5,80E-12	-	25,4
fosthiazate		98886-44-3	insecticide - nématocide	organophosphate	1,68	9000	0,56	3,2	-	1,76E-05	239	13
héxazinone		51235-04-2	herbicide	triazinone	1,17	33000	0,03	7	2,2	1,10E-07	54	105
hydroxy-simazine		2599-11-3	PT simazine	triazine	-2,16	1000000	0,841	3,162	-	5,86E-14	1605	0,052
hydroxy-terbutylazine		66753-07-9	PT terbutylazine	triazine	-1,29	484000	0,439	3,162	-	5,52E-14	3542	0,054

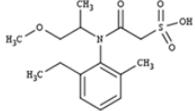
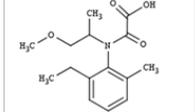
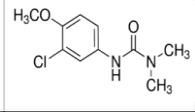
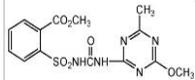
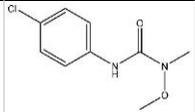
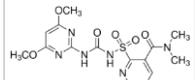
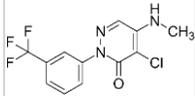
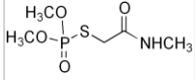
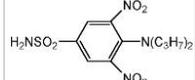
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
imazalil		35554-44-0	fongicide	imidazole	2,56	184	0,158	56,3	6,49	1,08E-04	-	6,4
imidaclopride		138261-41-3	insecticide	néonicotinoïde	0,57	610	4,00E-07	0,61	-	1,70E-10	-	174
ioxynil		1689-83-4	herbicide	hydroxybenzonnitrile	2,2	3034	2,04E-03	29	4,1	1,50E-05	-	5
irgarol		28159-98-0	herbicide	triazine	3,95	7	0,088	160	-	-	1569	-
isoproturon		34123-59-6	herbicide	urée	2,5	70,2	5,50E-03	177	-	1,46E-05	-	23
isoxadifen-éthyl		163520-33-0	herbicide	isoxazoline	5,66	0,1917	1,19	4553	-	1,03E-06	108600	0,959
linuron		330-55-2	herbicide	urée	3	63,8	0,051	49	-	2,00E-04	842,8	48
lufénuron		103055-07-8	herbicide	benzoylurée	5,12	0,046	0,004	5300	10,2	0,0341	-	256
malathion		121-75-5	insecticide	organophosphate	2,75	148	3,1	103	-	1,00E-03	1800	1

Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
mécoprop		7085-19-0	herbicide	acide aryloxyalcanoïque	-0,19	250000	1,6	3	3,11	2,20E-04	47	8,2
mépanipryme		110235-47-7	fongicide	anilinyrimidine	3,28	2,08	0,0232	280	2,7	1,67E-03	-	57
métamitron		41394-05-2	herbicide	triazinone	0,85	1770	7,44E-04	75	-	8,95E-08	77,7	11,1
métazachlore		67129-08-2	herbicide	chloroacétamide	2,49	450	0,093	-	-	5,90E-05	54	6,8
métazachlore ESA		172960-62-2	PT métazachlore	chloroacétamide	-0,03	-	-	-	-	-	-	-
métazachlore OXA		1231244-60-2	PT métazachlore	chloroacétamide	1,48	-	-	-	-	-	-	-
metconazole		125116-23-6	fongicide	triazole	3,85	30,4	2,10E-05	105,1	11,38	2,21E-07	-	134,7
méthiocarbe		2032-65-7	insecticide	carbamate	3,18	27	0,015	75	-	1,20E-04	-	35
métolachlore		51218-45-2	herbicide	chloroacétamide	3,4	530	1,7	68,8	-	2,40E-03	120	21

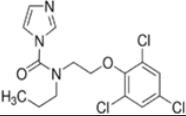
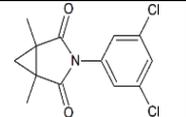
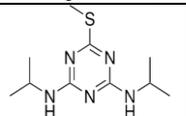
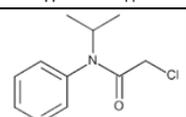
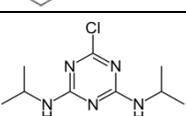
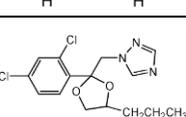
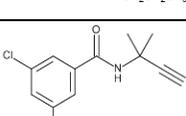
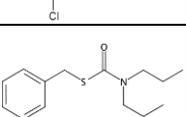
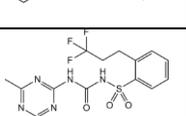
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
métolachlore ESA		947601-85-6	PT métolachlore	chloroacétamide	1,69	0,2631	6,69E-05	3,162		1,00E-11	11,87	0,189
métolachlore OXA		152019-73-3	PT métolachlore	chloroacétamide	2,28	-	-	-	-	-	-	-
métoxuron		19937-59-8	herbicide	urée	1,6	678	4,3	75	-	1,50E-03	120	18,5
metsulfuron-méthyl		74223-64-6	herbicide	sulfonylurée	-1,87	2790	1,40E-08	1	3,75	2,87E-06	-	13,3
monolinuron		1746-81-2	herbicide	urée	2,2	735	0,0064	40	-	3,80E-04	200	60
nicosulfuron		111991-09-4	herbicide	sulfonylurée	0,61	7500	8,00E-07	-	4,78	1,48E-11	30	19,3
norflurazon		27314-13-2	herbicide	pyridazinone	2,45	34	3,86E-03	28	-	3,50E-05	700	225
ométhoate		1113-02-6	insecticide	organophosphate	-0,9	500000	19	75	-	4,62E-09	41,3	14
oryzalin		19044-88-3	herbicide	dinitroaniline	3,73	1,13	1,10E-07	66,1	9,4	3,37E-08	949	98,2

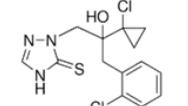
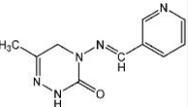
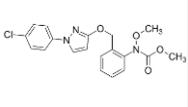
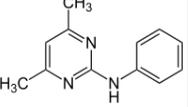
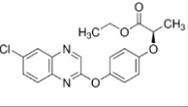
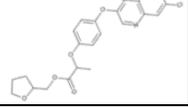
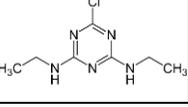
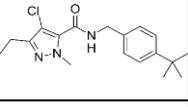
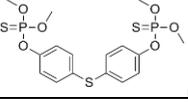
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m3.mol-1)	Koc	DT 50 (jours)
oxadiazon		19666-30-9	herbicide	oxidiazole	5,33	0,57	0,67	243	-	0,038	3200	502
oxadixyl		77732-09-3	fongicide	phénylamide	0,65	3400	0,0033	0,8	-	2,70E-07	36	75
oxyfluorfen		42874-03-3	herbicide	diphényl'éther	4,86	0,116	0,026	1637	No dissociation	0,024	-	73
pendiméthaline		40487-42-1	herbicide	dinitroaniline	5,4	0,33	3,34	5100	2,8	1,27	17491	100,6
pentachlorophénol		87-86-5	herbicide - insecticide - fongicide	organochloré	3,32	1000	1,60E+04	216	4,73	0,43	30	63
perméthrine A et B		52645-53-1	insecticide	pyréthroïde	6,1	0,2	0,007	300	-	0,189	100000	13
phosalone		2310-17-0	insecticide	organophosphate	4,01	1,4	0,0156	180	-	2,04E-03	2063	2
phosmet		732-11-6	insecticide	organophosphate	2,96	15,2	0,065	79	-	1,36E-03	-	3,1
phoxime		14816-18-3	insecticide	organophosphate	3,38	1,5	2,1	1610	-	0,418	-	6

Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
prochloraze		67747-09-5	fongicide	imidazole	3,5	26,5	0,15	371	3,8	1,64E-03	500	16,7
procymidone		32809-16-8	fongicide	dicarboximide	3,3	2,46	0,023	46,95	-	2,65E-03	378	208,3
prométhryne		7287-19-6	herbicide	triazine	3,34	33	0,13	85	4,1	1,20E-03	400	41
propachlore		1918-16-7	herbicide	chloroacétamide	1,6	580	30,6	37	-	3,65E-03	80	5
propazine		139-40-2	herbicide	triazine	3,95	8,6	0,004	62	1,7	1,79E-04	154	131
propiconazole		60207-90-1	fongicide	triazole	3,72	150	0,056	116	1,09	9,20E-05	1086	35,2
propyzamide		23950-58-5	herbicide	benzamide	3,27	9	0,058	49	10,38	7,52E-09	840	233
prosulfocarbe		52888-80-9	herbicide	thiocarbamate	4,48	13,2	0,79	700	-	0,0152	-	9,8
prosulfuron		94125-34-5	herbicide	sulfonylurée	1,5	4000	0,0035	0,13	3,76	3,00E-04	-	11,9

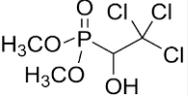
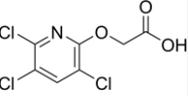
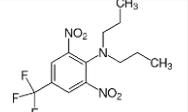
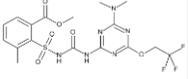
Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
prothioconazole		178928-70-6	fongicide	triazolinthione	2	22,5	7,40E-06	43,9	6,9	1,10E-08	1765	0,77
pymétozine		123312-89-0	insecticide	pyridine	-0,19	270	0,0042	-	4,06	3,00E-06	-	22,6
pyraclostrobine		175013-18-0	fongicide	strobilurine	3,99	1,9	2,60E-05	706	-	5,31E-06	9304	33,3
pyriméthanile		53112-28-0	fongicide	anilinyrimidine	2,84	110	1,1	-	3,52	2,20E-03	-	31,4
quizalofop-éthyl		76578-14-8	herbicide	aryloxyphénoxy-propionate	4,28	0,31	0,04	867	-	0,082	540	60
quizalofop-p-téfuryl		119738-06-6	herbicide	aryloxyphénoxy-propionate	4,32	3,13	0,0079	340	-1,25	9,00E-04	477	0,66
simazine		122-34-9	herbicide	triazine	2,3	5	8,10E-04	221	1,62	5,60E-05	130	90
tébufenpyrad		119168-77-3	insecticide - acaricide	pyrazolium	4,93	2,39	1,60E-03	953	-	1,10E-03	5992	4,5
téméphos		3383-96-8	insecticide	organophosphate	4,95	0,001	9,50E-03	2300	-	1,99E-04	100000	2

Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
terbuthylazine		5915-41-3	herbicide	triazine	3,4	6,6	0,152	34	1,9	2,30E-03	-	21,8
terbuthylazine déséthyle		30125-63-4	PT terbuthylazine	triazine	2,23	532	96,7	5,002		3,76E-08	122,8	17,269
terbutryne		886-50-0	herbicide	triazine	3,66	25	0,13	72,4	4,3	1,50E-03	2432	52
tétraconazole		112281-77-3	fongicide	triazole	3,56	156,6	0,18	35,7	0,65	3,60E-04	-	430
thiram		137-26-8	fongicide	carbamate	1,84	18	0,02	3,9	8,19	1,39E-04	-	15
THPI		1020719-96-3	PT captane	phthalimide	0,3	41820	0,527	3,162		5,66E-13	64,96	0,137
toclophos-méthyl		57018-04-9	fongicide	organo-phosphoré	4,56	0,708	0,877	670	-	0,37	-	3,7
tolylfluamide		731-27-1	fongicide	sulphamide	3,9	0,9	0,2	74	-	0,077	-	6
triadiméfon		43121-43-3	fongicide	triazole	3,18	70	0,02	64	-	9,00E-05	300	26

Annexes

Composés	Structure chimique	No. CAS	Classe	Famille chimique	log Kow (pH 7, 20°C)	Solubilité eau (mg/L)	Pvap (mPa)	BCF (L/kg)	pKa (25°C)	constante de Henry (20°C) (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Koc	DT 50 (jours)
trichlorfon		52-68-6	insecticide	organophosphate	0,43	120000	0,21	0,41	-	4,50E-07	10	18
triclopyr		55335-06-3	herbicide	pyridine	-0,45	8100	0,2	0,77	3,97	2,90E-03	27	30
trifluraline		1582-09-8	herbicide	dinitroaniline	5,27	0,221	9,5	5674	-	10,2	15800	181
triflurosulfuron-méthyl		145099-21-4	herbicide	sulfonylurée	2,41	-	-	-	-	-	300	70

Annexes

Annexe 3. Performance analytique sur le système HPLC-MS/MS 6460 pour l'analyse des sols (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale)

Méthode analytique	Composé	Etalon interne	Ki moyen	variation (%)	Justesse de quantification (%)	variation (%)	LQ Ki (pg inj)	Justesse d'extraction matrice sable (%)	variation (%)	Justesse d'extraction matrice sol (%)	variation (%)	LQ matrice sable (ng/g)	LQ matrice sol (ng/g)
POS AA	124 DCPU	diuron d6	5,05	7	95	11	0,47	94	2	123	28	0,15	0,09
POS AA	134 DCPU	diuron d6	5,15	11	93	10	0,47	90	2	120	27	0,16	0,1
POS AA	1343 DCPMU	diuron d6	4,91	3	104	6	1,36	137	17	164	26	0,27	0,27
NEG AA	2,4-D	2,4-d d3	1,12	1	100	2	0,88	78	12	89	28	0,21	0,31
POS AA	acétochlore	alachlore d13	2,95	13	88	17	1,60	77	4	82	34	0,21	0,21
POS AA	acétochlore ESA	alachlore d13	7,97	11	81	17	0,25	1	27	2	40	16,56	24,65
POS AA	acétochlore OA	alachlore d13	6,11	25	76	26	1,12	47	13	49	82	0,97	1,13
POS AA	aclonifén	atrazine d5	246,88	6	111	6	30,34	0	-	0	-	-	-
POS AA	alachlore	alachlore d13	1,24	10	92	11	0,39	95	10	105	32	1,14	1,58
NEG EAU	alachlore ESA	2,4-d d3	3,65	10	96	5	1,51	1	34	1	62	9,64	11,49
POS AF	alachlore oxa	alachlore d13	60,48	9	96	11	12,07	98	40	89	54	981	1517
POS AA	aldicarbe	carbendazime d3	5,88	13	86	19	0,20	304	88	475	18	5,96	0,12
POS AA	améthryne	terbutylazine d5	0,72	24	85	30	0,04	75	21	88	50	0,04	0,03
POS AA	amétoctradine	thiaméthoxame d3	0,26	15	90	19	0,04	108	14	95	29	0,02	0,03
POS AA	amitrole	imidaclopride d4	3,32	17	98	12	0,80	15	25	19	24	1,40	0,68
POS AA	atrazine	atrazine d5	1,67	22	101	13	0,14	80	12	93	24	0,08	0,11
POS AA	atrazine 2 hydroxy	atrazine 2 hydroxy d5	3,39	9	77	9	0,12	127	5	178	25	0,50	1,10
POS AA	azoxystrobine	carbofuran d3	0,86	22	116	10	0,16	104	6	110	12	0,04	0,03
POS AA	bénalaxyl	irgarol d9	2,01	17	101	8	0,007	102	24	130	15	0,004	0,006
NEG AA	bentazone	bentazone d7	0,15	1	99	3	0,03	75	3	89	24	0,003	0,004
POS AA	benthiavalarbe	diuron d6	6,11	8	94	16	0,17	76	10	111	24	0,09	0,12
POS AA	benthiavalarbe isopropyle	alachlore d13	1,53	21	96	17	0,14	100	18	97	30	0,007	0,009
POS AA	boscalid	terbutylazine d5	9,74	29	78	19	0,40	98	14	107	24	0,14	0,38
NEG AA	bromoxynil	2,4-d d3	0,28	9	105	8	0,06	79	15	86	30	0,01	0,02
POS AA	buprofézine	quiazalofop-éthyl d3	0,83	21	85	17	0,25	79	18	74	27	0,16	0,30
POS AA	carbendazime	carbendazime d3	1,04	11	91	11	0,14	86	12	109	26	0,24	0,43
POS AA	carbétamide	carbétamide d5	2,57	13	96	14	0,06	100	9	106	38	0,02	0,02
POS AA	carbofuran	carbofuran d3	0,97	17	100	19	0,02	141	3	171	19	0,006	0,007
POS AA	carbosulfan	métolachlore d6	1,86	10	117	17	0,006	0	-	0	-	-	-
POS AA	carfentrazone éthyl	tébuconazole d6	5,86	19	101	14	0,63	85	20	92	25	0,18	0,38
POS AF	chlorantraniliprole	propyzamide d3	2,35	4	95	11	0,06	70	34	73	5	0,02	0,02
POS AA	chloridazon	simazine d10	2,10	8	95	6	0,19	105	7	118	41	0,04	0,05
POS AA	chlorotoluron	chlorotoluron d6	1,29	16	103	15	0,09	119	30	121	27	0,01	0,02
POS AA	chlorsulfuron	diuron d6	5,82	16	88	15	0,20	67	12	82	23	0,11	0,22
POS AF	clofentézine	tébuconazole d6	0,87	10	98	11	0,15	61	11	72	19	0,06	0,05
POS AF	clomazone	carbofuran d3	0,63	7	103	13	0,22	73	15	77	19	0,007	0,01
NEG AA	clopyralid	2,4-d d3	18,45	39	109	19	74,05	0	-	0	-	-	-
POS AA	cyanazine	hézazinone d6	13,06	14	95	10	0,03	80	7	85	24	0,01	0,01

Annexes

POS AA	cyazofamide	atrazine d5	1,67	14	106	17	0,1	33	28	34	35	0,03	0,04
NEG EAU	cycloxydime	iprodione d5	0,21	6	105	4	0,02	94	57	101	18	0,006	0,007
POS AA	cymoxanil	atrazine d5	45,79	11	111	11	1,86	2	29	1	173	11,50	22,44
POS AA	cyproconazole	tébuconazole d6	1,16	7	102	11	0,32	142	17	150	26	0,05	0,10
POS AA	cyprodinil	atrazine d5	1,19	8	118	12	0,29	46	20	46	25	0,05	0,06
POS AA	cyromazine	simazine d10	0,73	7	93	7	1,45	0	173	1	173	44,59	45,46
POS AA	DEA	dEA-d7	1,06	10	93	6	0,45	99	2	122	28	0,07	0,13
POS AA	deltaméthryne	nicosulfuron d6	26,63	11	103	7	1,17	39	27	59	35	0,62	0,81
POS AA	DIA	dIA d5	0,93	7	94	4	0,32	92	7	121	24	0,11	0,16
POS AA	dichlofluanide	diuron d6	47,88	12	89	16	2,94	0	-	0	-	9,09	16,69
NEG AA	dichlorprop-p	MCPA d3	0,92	4	99	6	0,42	84	6	103	21	0,17	0,12
POS AA	dichlorvos	simazine d10	4,97	9	94	7	1,09	55	23	88	7	1,11	1,69
POS AA	diclofop méthyl	quizalofop-éthyl d3	1493	8	79	32	131,00	0	-	0	-	-	-
POS AA	difénoconazole	tébuconazole d6	2,04	10	101	8	0,69	116	15	119	16	0,07	0,13
POS AA	diflubenzuron	irgarol d9	22,49	7	89	10	0,08	106	11	127	15	0,03	0,07
POS AA	diflufénican	carbofuran d3	6,40	11	97	12	0,10	95	8	132	24	0,03	0,03
POS AA	dimétachlore	terbutryne d5	1,05	13	100	14	0,90	96	5	114	33	0,18	0,34
POS AF	diméthanamid	métolachlore d6	0,92	2	94	3	0,03	61	4	71	22	0,006	0,02
POS AA	diméthoate	simazine d10	0,18	3	89	8	0,03	89	11	99	33	0,11	0,006
POS AA	diméthomorphe	terbutylazine déséthyl d9	2,04	14	105	20	0,07	101	11	115	25	0,05	0,05
POS AA	diphénylamine	simazine d10	29,22	11	95	7	9,00	0	-	8	173	-	36,08
POS AA	diuron	diuron d6	1,38	11	97	13	0,25	101	13	132	30	0,02	0,02
POS AA	DMSA	carbofuran d3	5,31	13	102	9	0,03	162	6	193	25	0,008	0,01
POS AA	DMST	carbofuran d3	2,31	17	101	20	0,09	167	7	206	25	0,004	0,004
POS AA	époxiconazole	tébuconazole d6	0,97	22	92	12	0,79	135	3	144	8	0,08	0,21
POS AA	fénarimol	simazine d10	5,77	18	90	23	0,59	115	15	141	26	0,13	0,11
POS AA	fenbuconazole	thiaméthoxame d3	0,93	14	114	26	0,29	98	4	123	24	0,06	0,04
POS AF	fenhexamide	propyzamide d3	1,22	4	92	11	0,17	68	12	65	4	0,06	0,20
POS AA	fenpropidine	terbutylazine d5	0,67	16	90	20	0,03	19	34	8	28	0,08	0,38
POS AF	fenpropimorphe	prométhryne d14	1,39	4	104	5	0,01	32	63	27	27	0,03	0,03
POS AA	fenproprathrine	terbutylazine d5	88,35	25	79	15	0,49	24	33	57	42	0,39	0,2
POS AA	flazasulfuron	diuron d6	2,75	15	83	8	0,46	69	14	95	23	0,04	0,06
POS AA	fluaazifop-p-butyl	irgarol d9	3,48	23	111	18	0,01	104	102	96	17	0,01	0,02
NEG AA	fluzinam	iprodione d5	0,07	1	89	7	0,01	127	31	259	21	0,003	0,004
NEG AA	fludioxonil	2,4-d d3	0,17	12	103	9	0,008	79	14	105	9	0,003	0,003
POS AA	flufénoxuron	nicosulfuron d6	2,24	14	109	11	0,24	42	16	86	27	0,04	0,03
POS AA	flumioxazine	metsulfuron-méthyl d3	112	18	103	13	8,52	0	-	0	-	-	-
POS AF	fluopicolide	alachlore d13	0,99	8	97	11	0,02	95	20	120	36	0,005	0,01
NEG AA	fluoroxypyr	MCPA d3	373	11	102	4	75,00	0	-	0	-	-	-
POS AF	flurtamone	terbutylazine d5	1,40	7	108	16	0,07	99	1	123	23	0,003	0,003
POS AA	flusilazole	carbofuran d3	8,20	7	98	15	0,39	112	8	147	16	0,06	0,24
POS AA	flutriafol	thiaméthoxame d3	0,61	14	91	10	0,85	107	6	132	16	0,09	0,14

Annexes

POS AA	foramsulfuron	simazine d10	1,63	5	98	5	0,1	17	107	17	57	0,36	0,33
NEG AA	fosétyl Aluminium	bentazone d7	12,30	12	90	14	3,43	0	-	0	-	-	-
POS AA	fosthiazate	carbofuran d3	0,84	17	108	9	0,01	105	34	155	26	0,007	0,003
POS AA	héxazinone	héxazinone d6	1,65	13	96	17	0,1	85	8	109	36	0,03	0,03
POS AA	hydroxy-simazine	atrazine d5	0,59	5	111	3	0,04	1	16	2	28	0,47	0,55
POS AA	hydroxy-terbutylazine	terbutylazine d5	1,65	16	87	22	0,06	11	43	18	35	0,15	0,69
POS AA	imazalil	tébuconazole d6	0,52	8	97	7	0,33	81	31	86	5	0,17	0,29
POS AA	imidaclopride	imidaclopride d4	1,20	10	95	9	0,14	95	4	115	28	0,03	0,04
POS AA	indoxacarbe	nicosulfuron d6	3,74	21	84	14	0,007	36	42	65	6	0,07	0,10
NEG AA	ioxynil	MCPA d3	0,15	2	104	2	0,05	68	13	65	46	0,02	0,02
NEG AA	iprodione	iprodione d5	0,90	11	91	7	0,51	198	26	325	21	0,11	0,14
POS AA	iprovalicarbe	métolachlore d6	1,99	19	95	17	0,07	117	11	136	32	0,02	0,04
POS AA	irgarol	irgarol d9	1,05	12	98	19	0,02	78	18	112	14	0,01	0,007
POS AA	isoproturon	isoproturon d6	1,46	20	97	23	0,02	103	7	119	32	0,006	0,009
POS AF	isoxaben	métolachlore d6	1,09	4	96	6	0,02	103	16	117	18	0,003	0,005
POS AF	isoxadifén éthyl	tébuconazole d6	0,60	4	96	7	0,04	2	105	0	109	3,05	-
POS AA	krésoxim-méthyl	atrazine d5	3,23	17	118	17	0,07	49	8	52	26	0,0006	0,0007
POS AA	linuron	linuron d6	1,54	24	82	14	0,18	94	12	133	36	0,06	0,04
POS AA	lufénuron	imidaclopride d4	4,40	25	91	5	0,15	41	24	77	17	0,17	0,19
POS AA	malathion	atrazine d5	0,61	21	92	17	0,02	31	7	28	22	0,05	0,06
POS AA	mandipropamide	terbutylazine d5	3,22	27	73	13	0,20	128	24	139	26	0,03	0,03
NEG AA	MCPA	MCPA d3	1,02	5	101	3	0,51	79	3	95	22	0,12	0,08
NEG AA	mécoprop	MCPA d3	0,65	5	99	2	0,66	95	10	104	19	0,15	0,19
POS AF	mépanipyrime	alachlore d13	0,84	22	105	3	1,02	99	31	129	47	0,18	0,23
NEG AA	meptyldinocap	iprodione d5	3,09	57	96	8	1,29	1585	85	907	26	0,04	0,07
POS AA	métalaxyl	métalaxyl d6	1,16	4	99	13	0,20	95	6	105	33	0,02	0,02
POS AA	métamitron	imidaclopride d4	1,77	8	93	9	0,42	76	10	96	30	0,23	0,25
POS AA	métazachlore	alachlore d13	0,34	13	83	12	0,03	88	12	98	42	0,009	0,01
POS AA	métazachlore ESA	imidaclopride d4	3,43	9	91	6	0,48	1	104	1	111	9,98	14,79
POS AA	métazachlore OA	imidaclopride d4	2,64	8	94	7	0,74	52	50	37	85	0,30	0,54
POS AA	metconazole	alachlore d13	1,94	17	99	29	0,43	99	9	94	32	0,06	0,09
POS AA	méthiocarbe	carbofuran d3	3,65	18	103	11	0,05	68	25	70	14	0,71	0,05
POS AA	métolachlore	métolachlore d6	1,25	18	100	23	0,39	91	18	112	18	0,06	0,05
POS AA	métolachlore ESA	thiaméthoxame d3	5,32	2	99	8	1,54	0	-	0	-	-	-
POS AA	métolachlore OA	thiaméthoxame d3	0,22	9	92	12	0,23	103	16	112	20	0,09	0,13
POS AA	métoxuron	métoxuron d6	1,80	4	94	6	0,03	105	7	124	23	0,01	0,01
POS AA	métrafénone	terbutylazine d5	1,83	21	102	22	0,03	76	20	109	18	0,02	0,01
POS AA	metsulfuron-méthyl	metsulfuron-méthyl d3	0,92	10	93	10	0,05	120	20	197	20	0,005	0,01
POS AA	monolinuron	diuron d6	1,58	14	95	19	0,08	88	9	105	18	0,03	0,04
POS AA	myclobutanil	métolachlore d6	7,29	13	103	23	0,26	103	23	84	12	0,04	0,05
POS AF	napropamide	métolachlore d6	1,78	6	101	8	0,06	83	10	94	19	0,008	0,01
POS AA	nicosulfuron	nicosulfuron d6	1,13	5	92	15	0,1	88	7	113	7	0,04	0,03

Annexes

POS AA	norflurazon	propazine d14	1,35	11	103	15	0,06	133	23	127	15	0,008	0,01
POS AA	ométhoate	simazine d10	0,33	5	96	11	0,02	15	7	24	0	0,03	0,04
NEG AA	oryzalin	iprodione d5	0,35	5	91	8	0,34	211	31	375	11	0,05	0,06
POS AF	oxadixyl	carbétamide d5	0,83	2	102	2	0,03	75	7	94	26	0,01	0,05
POS AA	penconazole	tébuconazole d6	0,96	11	97	16	0,12	154	17	198	12	0,03	0,08
POS AA	pendiméthaline	terbutylazine d5	10,13	21	92	23	0,16	0	-	15	13	-	1,65
POS AF	penoxsulame	metsulfuron-méthyl d3	1,27	2	99	4	0,06	113	5	167	38	0,02	0,02
POS AA	phoxime	terbutylazine d5	3,56	25	82	33	0,52	5	68	43	42	3,48	0,25
POS AA	prochloraze	simazine d10	0,96	6	107	30	0,12	90	23	88	22	0,04	0,03
POS AA	prométhryne	prométhryne d14	1,04	11	87	18	0,02	107	24	105	36	0,009	0,01
POS AA	propachlore	alachlore d13	0,59	17	80	18	0,86	57	21	54	8	0,04	0,03
POS AA	propazine	propazine d14	1,58	17	104	22	0,31	100	14	125	26	0,05	0,04
POS AA	propiconazole	tébuconazole d6	2,25	8	101	13	0,54	126	2	152	11	0,12	0,10
POS AA	propyzamide	propyzamide d3	1,51	12	101	22	0,03	105	10	107	20	0,02	0,03
POS AF	proquinazid	quizalofop-éthyl d3	0,87	2	100	3	0,01	46	5	73	27	0,007	0,005
POS AA	prosulfocarbe	terbutryne d5	2,06	14	100	13	0,06	6	43	50	35	0,67	0,35
POS AA	prosulfuron	carbofuran d3	10,21	13	97	19	0,82	83	18	87	33	0,08	0,1
POS AA	prothioconazole	alachlore d13	28,94	29	95	11	9,19	0	-	9	141	-	18,39
POS AA	pyméthrozine	terbutylazine d5	1,13	15	88	18	0,06	4	39	5	30	0,36	0,79
POS AA	pyraclostrobine	terbutylazine d5	1,92	29	101	22	0,03	82	31	104	10	0,01	0,01
POS AF	pyriméthanol	linuron d6	1,72	8	97	9	0,14	60	11	106	40	0,1	0,07
POS AA	quinoxifène	thiaméthoxame d3	2,43	13	107	10	0,14	57	24	90	6	0,06	0,09
POS AA	quizalofop-éthyl	quizalofop-éthyl d3	1,20	21	88	25	0,08	86	9	118	13	0,09	0,04
POS AA	quizalofop-p-téfuril	carbofuran d3	6,44	17	105	19	0,06	62	15	97	25	0,06	0,12
POS AA	simazine	simazine d10	0,90	8	94	9	0,43	102	13	145	14	0,14	0,16
POS AA	spiroxamine	atrazine d5	0,09	4	114	5	0,09	13	31	11	18	0,01	0,02
POS AA	tébuconazole	tébuconazole d6	1,08	25	94	18	0,11	150	16	152	34	0,03	0,05
POS AA	tébufenpyrad	atrazine d5	1,75	15	119	14	0,13	30	29	47	26	0,06	0,09
POS AA	terbutryne	terbutryne d5	1,02	3	84	15	0,02	86	21	106	26	0,04	0,007
POS AA	terbutylazine	terbutylazine d5	1,13	10	85	10	0,06	84	27	111	33	0,02	0,03
POS AA	terbutylazine déséthyl	terbutylazine déséthyl d9	1,28	6	102	4	0,09	87	12	106	17	0,03	0,03
POS AA	tétraconazole	tébuconazole d6	4,08	8	94	8	2,73	151	10	160	24	0,11	0,18
POS AA	thiaméthoxame	thiaméthoxame d3	0,89	7	96	6	0,05	96	6	116	26	0,02	0,04
POS AA	thirame	simazine d10	2,76	31	78	19	0,36	1	142	0	-	2,12	-
POS AA	tolyfluanide	thiaméthoxame d3	3,88	23	96	8	0,46	0	-	0	-	-	-
POS AA	triadiméfon	tébuconazole d6	1,24	6	101	14	0,24	149	11	117	10	0,66	0,64
POS AA	triadiménol	alachlore d13	10,01	10	87	6	0,56	104	17	123	49	0,11	0,18
POS AA	trifloxystrobine	atrazine d5	0,27	15	113	16	0,27	30	27	42	18	0,02	0,03
POS AF	triflusulfuron-méthyl	metsulfuron-méthyl d3	0,39	7	107	6	0,02	97	16	117	52	0,005	0,006
POS AA	zoxamide	atrazine d5	1,03	12	113	19	0,44	49	17	48	22	0,09	0,14

Annexes

Annexe 4. Performances analytiques pour les analyses avec le système GC-MS/MS 7000B lors de l'ensemble des analyses (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ ki : Limite de quantification instrumentale)

Méthode analytique	Composé	Etalon interne	Ki moyen	variation (%)	Justesse de quantification (%)	variation (%)	LQ Ki (pg inj)	Justesse d'extraction matrice sable (%)	variation (%)	Justesse d'extraction matrice sol (%)	variation (%)	LQ matrice sable (ng/g)	LQ matrice sol (ng/g)
MULTIPEST	acrinathrine	chlorpyrifos éthyl d10	1,22	14	91	6	2,00	94	19	92	6	0,94	1,08
STROBI	azoxystrobine	malathion d6	1,07	13	139	16	4,06	95	17	23	0	0,45	3,47
SUPPEST	bifénox	malathion d6	16,16	11	95	5	2,18	107	15	114	19	0,28	0,29
MULTIPEST	bifenthrine	chlorpyrifos éthyl d10	0,08	3	94	3	0,21	115	15	118	7	0,03	0,05
SUPPEST	bromophos méthyl	chlorpyrifos éthyl d10	1,01	2	96	2	0,45	122	20	113	13	0,03	0,04
FOLCAP	captane	captane-d6	1,06	26	121	18	2,91	126	3	104	40	0,32	0,52
EXOTIC	carbosulfan	malathion d6	0,18	5	98	3	0,30	108	13	90	19	0,06	0,07
MULTIPEST	chlorfenvinphos	chlorpyrifos éthyl d10	0,98	21	94	1	0,54	97	22	80	27	0,13	0,16
MULTIPEST	chlorm2phos	malathion d6	0,88	27	99	2	0,05	187	9	112	13	0,02	0,03
MULTIPEST	chlorothalonil	malathion d6	2,83	30	114	14	1,3	247	4	152	13	0,16	0,14
MULTIPEST	chlorpyrifos éthyl	chlorpyrifos éthyl d10	1,14	1	97	2	0,26	120	14	116	21	0,25	0,20
MULTIPEST	chlorpyrifos méthyl	chlorpyrifos méthyl d6	1,12	18	88	18	0,06	128	14	113	5	0,14	0,05
MULTIPEST	cyfluthrine ABCD	chlorpyrifos éthyl d10	1,49	0,2	94	11,6	1,54	75	16	84	15	1,46	1,18
MULTIPEST	cyperméthrine ABCD	cis perméthrine 13c	0,96	2	86	5,9	1,99	63	9	59	13	1,96	1,45
MULTIPEST	deltaméthrine	malathion d6	3,05	10	93	12	5,05	109	10	125	8	1,45	0,99
MULTIPEST	diazinon	chlorpyrifos éthyl d10	2,05	8	99	3	0,22	138	9	28	97	0,09	0,10
MULTIPEST	dichlofluand	malathion d6	1,50	13	98	2	1,47	141	26	119	6	0,4	0,60
MULTIPEST	dichlorvos	chlorpyrifos méthyl d6	0,38	23	87	13	0,38	109	37	48	40	0,07	0,28
MULTIPEST	difénoconazole	chlorpyrifos éthyl d10	0,56	6	95	14	0,55	59	16	25	50	0,18	0,79
MULTIPEST	diméthoate	chlorpyrifos éthyl d10	4	5	96	3	0,91	104	12	43	37	0,18	0,83
MULTIPEST	endosulfan 1 et 2	chlorpyrifos éthyl d10	8,20	3	98	8	0,77	121	24	110	6	0,27	0,18
MULTIPEST	époconazole	chlorpyrifos éthyl d10	0,49	27	94	4	0,31	91	33	42	31	0,08	0,47
MULTIPEST	esfenvalérate & fenvalérate	malathion d6	0,99	16	91	11	1,12	101	9	130	9	0,32	1,62
SUPPEST	éthofumésate	chlorpyrifos éthyl d10	0,98	6	96	5	0,36	123	25	112	16	0,06	0,06
MULTIPEST	éthoprophos	chlorpyrifos éthyl d10	0,43	3	94	2	0,15	111	11	68	26	0,02	0,03
MULTIPEST	famoxadone	malathion d6	4,88	8	100	7	2,90	109	12	149	9	2,36	1,76
MULTIPEST	fenbuconazole	chlorpyrifos éthyl d10	0,48	28	96	9	1,32	91	21	42	69	1,38	6,84
MULTIPEST	fenithrothion	chlorpyrifos éthyl d10	2,09	21	95	3	1,16	96	20	80	16	0,20	0,18
FIPRO	fipronil	fipronil 15n 13c	1,49	1	98	0	0,12	120	13	107	6	0,03	0,05
FIPRO	fipronil désulfinit	fipronil 15n 13c	0,92	3	95	4	0,17	121	13	108	6	0,02	0,01
FIPRO	fipronil sulfide	fipronil 15n 13c	0,56	3	97	5	0,07	120	13	104	5	0,01	0,04
FIPRO	fipronil sulfone	fipronil 15n 13c	0,91	2	98	2	0,07	113	10	102	9	0,01	0,04

Annexes

EXOTIC	fludioxonil	chlorpyrifos éthyl d10	0,89	1	93	9	0,03	114	17	99	8	0,02	0,06
EXOTIC	flumioxazine	malathion d6	6,44	13	90	7	0,4	93	14	94	8	0,49	0,44
MULTIPEST	flusilazole	malathion d6	2,07	11	98	4	0,19	114	8	20	85	0,06	3,07
MULTIPEST	flutriafol	parathion méthyl d6	0,19	7	99	5	1,17	119	13	38	29	0,05	0,37
FOLCAP	folpel	folpel-d4	0,92	1	95	2	0,48	116	19	105	7	0,05	0,05
MULTIPEST	imalazil	parathion méthyl d6	1,31	4	111	23	1,83	0	-	0	-	-	-
EXOTIC	indoxacarbe	chlorpyrifos éthyl d10	0,39	10	86	15	0,8	136	12	100	25	1,86	5,4
EXOTIC	iprodione	iprodione-d5	0,97	3	90	4	0,29	120	16	108	7	0,14	0,34
STROBI	krésoxim méthyl	malathion d6	1,49	14	89	11	1,74	101	12	94	4	0,37	0,96
MULTIPEST	lambda cyhalothrine	cis perméthrine 13c	1,77	4	94	8	1,41	91	12	70	9	0,84	1,23
MULTIPEST	malathion	malathion d6	0,94	6	97	1	1,46	125	17	108	7	0,11	0,13
MULTIPEST	metconazole	chlorpyrifos éthyl d10	1,03	17	98	9	0,99	72	23	22	6	0,37	10,93
EXOTIC	oxadiazon	chlorpyrifos éthyl d10	0,91	9	104	2	0,009	119	14	108	5	0,01	0,01
SUPPEST	oxyfluorfen	malathion d6	6,62	15	93	6	1,89	102	8	102	5	0,28	0,94
MULTIPEST	penconazole	chlorpyrifos éthyl d10	0,75	8	98	7	0,52	114	12	48	39	0,18	0,69
EXOTIC	pendiméthaline	chlorpyrifos éthyl d10	2,73	10	123	7	0,07	108	7	109	8	0,06	0,55
SUPPEST	pentachlorophénol	chlorpyrifos éthyl d10	9,75	59	39	16,5	19,29	149	3	114	39	2,48	2,45
MULTIPEST	perméthrine A et B	cis perméthrine 13c	1,21	20	91	17	1,38	122	14	110	8	0,33	0,31
MULTIPEST	phosalone	malathion d6	0,75	14	96	5	0,32	103	12	101	10	0,07	0,32
MULTIPEST	phosmet	chlorpyrifos méthyl d6	0,24	25	87	16	0,64	102	22	102	3	0,08	0,14
FOLCAP	phthalimide	phthalimide-d5	0,87	7	96	16	0,26	108	8	97	2	0,07	0,09
MULTIPEST	propiconazole	chlorpyrifos éthyl d10	1,11	32	95	7	1,61	91	29	39	36	0,68	2,30
STROBI	pyraclostrobine	cis perméthrine 13c	0,88	40	120	35,7	0,39	125	28	117	18	0,04	0,07
EXOTIC	quinoxifen	chlorpyrifos éthyl d10	0,40	4	98	3	0,02	111	6	17	42	0,02	0,9
MULTIPEST	taufluvinate A et B	cis perméthrine 13c	2,30	5	98	14,4	2,49	121	15	92	11	0,49	0,92
MULTIPEST	tebuconazole	parathion méthyl d6	0,50	13	100	5	0,34	104	17	21	36	0,27	0,80
MULTIPEST	téméphos	chlorpyrifos éthyl d10	14,11	26	97	9	3,55	116	29	169	15	0,42	0,35
MULTIPEST	tétraconazole	chlorpyrifos éthyl d10	1,99	32	100	10	2,06	109	19	59	29	0,14	1,66
FOLCAP	THPI	THPI-d6	0,72	5	104	7	1,22	93	2	75	22	0,35	0,52
MULTIPEST	tolchlophos méthyl	chlorpyrifos méthyl d6	0,45	14	93	11	0,92	136	21	117	3	0,10	0,12
MULTIPEST	tolyfluanid	malathion d6	0,35	13	97	2	0,87	141	29	120	1	0,15	0,37
MULTIPEST	triadiméfon	chlorpyrifos éthyl d10	2,65	9	97	5	10,07	118	18	84	19	1,16	1,93
MULTIPEST	triadiméfon A et B	malathion d6	1,21	30	89	29	2,92	57	28	24	22	1,93	11,69
MULTIPEST	trichlorfon	parathion méthyl d6	0,47	30	104	6	1,7	162	48	93	12	0,17	4,99
STROBI	trifloxystrobine	malathion d6	1,23	16	87	8	2,37	100	16	49	15	0,15	0,24
MULTIPEST	trifluraline	parathion méthyl d6	0,88	5	97	2	0,17	127	17	116	6	0,03	0,03

Annexes

Annexe 5. Performance analytique sur le système LC-MS/MS 6490 pour l'analyse de la matrice eau (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale)

Méthode analytique	Composé	Etalon interne	Ki moyen	variation (%)	Justesse de quantification (%)	viariation (%)	LQ Ki (pg inj)	Justesse d'extraction matrice eau (%)	variation (%)	LQ matrice eau (ng/L)
POS AA	124 DCPU	diuron d6	10,44	9	100	9	1,93	84	11	1,90
POS AA	134 DCPU	diuron d6	9,20	7	95	7	1,73	76	12	1,83
POS AA	1343 DCPMU	diuron d6	4,68	5	96	7	2,04	86	8	0,25
POS AA	amétoctradine	imidacloprid d4	0,12	7	102	7	0,21	46	24	0,01
POS AA	atrazine	atrazine d5	1,31	6	93	10	0,54	75	12	0,18
POS AA	atrazine 2 hydroxy	atrazine 2 hydroxy d5	3,42	4	162	4	0,16	232	11	0,02
POS AA	bénalaxyl	métalaxyl d6	0,48	7	97	10	0,09	60	21	0,008
POS AA	boscalid	propyzamide d3	3,04	15	103	18	1,98	113	14	0,60
POS AA	carbendazime	carbendazime d3	0,80	2	97	2	0,39	134	7	0,03
POS AA	carbétamide	carbétamide d5	1,96	3	98	3	0,11	79	9	0,01
POS AF	chlorantraniliprole	propyzamide d3	3,07	6	100	5	0,12	124	4	0,04
POS AF	clomazone	carbofuran d3	0,89	4	99	5	0,02	58	22	0,00
POS AA	cyproconazole	tébuconazole d6	0,40	7	98	15	0,26	82	17	0,06
POS AA	cyprodinil	atrazine d5	1,18	7	94	9	0,32	68	24	0,03
POS AA	DEA	DEA-d7	0,72	2	96	3	1,34	69	5	0,06
POS AA	DIA	DIA d5	0,82	3	100	3	0,95	86	18	0,42
POS AA	difénoconazole	tébuconazole d6	0,70	5	99	11	0,19	65	11	0,04
POS AF	diméthanamid	métolachlore d6	0,89	7	101	8	0,02	46	21	0,07
POS AA	diméthomorphe	terbutylazine deséthyl d9	1,38	5	96	8	0,56	74	29	0,06
POS AA	diuron	diuron d6	0,95	5	98	9	0,16	76	16	0,02
POS AA	DMSA	nicosulfuron d6	0,68	3	97	6	0,09	80	12	0,01
POS AA	fenbuconazole	thiaméthoxame d3	0,34	7	98	10	0,32	55	9	0,17
POS AF	fenhéxamide	propyzamide d3	0,97	7	87	7	0,33	124	4	0,38
POS AA	flazasulfuron	nicosulfuron d6	0,89	5	98	11	0,27	87	14	0,05
POS AF	fluopicolide	alachlore d13	1,28	5	99	5	0,07	97	12	0,19
POS AF	flurtamone	terbutylazine d5	1,32	2	96	8	0,01	129	18	0,003
POS AA	flusilazole	tébuconazole d6	0,78	4	98	10	0,47	105	11	0,05
POS AA	hydroxy-simazine	atrazine d5	1,00	7	93	8	0,08	79	28	0,04
POS AA	hydroxy-terbutylazine	terbutylazine d5	1,30	5	96	9	0,06	95	18	0,02

Annexes

POS AA	iprovalicarbe	métolachlore d6	0,68	10	99	11	0,07	78	15	0,02
POS AA	isoproturon	isoproturon d6	1,04	7	97	10	0,02	92	9	0,003
POS AF	isoxaben	métolachlore d6	0,71	3	99	4	0,01	76	9	0,004
POS AA	mandipropamide	terbutylazine d5	3,42	13	101	15	0,59	85	22	0,04
POS AF	mépanipyrin	alachlore d13	0,71	6	97	7	0,32	75	19	0,17
POS AA	métalaxyl	métalaxyl d6	0,78	5	99	10	0,23	75	7	0,02
POS AA	métazachlore	métolachlore d6	1,13	9	96	12	0,30	82	12	0,02
POS AA	métazachlore OA	imidacloprid d4	1,11	5	98	4	0,40	119	12	0,04
POS AA	métolachlore	métolachlore d6	0,88	7	98	7	0,56	102	23	0,08
POS AA	métolachlore OA	thiaméthoxame d3	0,21	7	99	6	0,94	70	14	0,21
POS AA	métrafenone	terbutylazine d5	1,35	7	93	15	0,06	56	21	0,02
POS AA	metsulfuron-méthyl	metsulfuron-méthyl d3	0,73	3	97	5	0,11	131	8	0,02
POS AF	napropamide	métolachlore d6	1,58	5	97	9	0,21	76	8	0,02
POS AA	norflurazon	linuron d6	0,26	6	99	12	0,05	80	9	0,01
POS AF	oxadixyl	carbétamide d5	0,96	1	97	2	0,24	75	14	0,04
POS AA	penconazole	tébuconazole d6	0,40	6	99	12	0,44	82	10	0,23
POS AF	penoxsulam	metsulfuron-méthyl d3	1,14	3	94	4	0,09	171	10	0,02
POS AA	propyzamide	propyzamide d3	0,86	12	100	16	0,16	88	7	0,07
POS AF	pyrimethanil	linuron d6	0,75	6	92	2	0,17	83	15	0,04
POS AA	quinoxifen	imidacloprid d4	0,76	5	101	5	0,36	61	20	0,04
POS AA	spiroxamine	atrazine d5	0,10	7	137	10	0,02	57	30	0,004
POS AA	tébuconazole	tébuconazole d6	0,39	8	101	15	0,15	88	9	0,04
POS AA	terbutryne	terbutryne d5	0,85	10	103	14	0,02	87	13	0,006
POS AA	terbutylazine	terbutylazine d5	0,97	11	94	13	0,05	64	17	0,03
POS AA	terbutylazine déséthyl	terbutylazine déséthyl d9	0,83	5	97	4	0,08	77	15	0,02
POS AA	thiaméthoxame	imidacloprid d4	0,80	3	99	2	0,46	79	14	0,04
POS AA	triadiménol	métolachlore d6	8,98	11	101	12	0,48	70	20	0,25
POS AA	trifloxystrobine	métolachlore d6	1,04	6	96	12	0,15	73	25	0,02
POS AF	triflusulfuron méthyl	metsulfuron-méthyl d3	0,43	7	93	20	0,04	117	23	0,01

Annexes

Annexe 6. Performances analytiques pour les analyses avec le système LC-MS/MS 6495B pour l'analyse de la matrice sol (Ki : coefficient de réponse analytique ; LQ Ki : limite de quantification instrumentale)

Méthode analytique	Composé	Etalon interne	Ki moyen	variation (%)	Justesse de quantification (%)	viariation (%)	LQ Ki (pg inj)	Justesse d'extraction matrice sable (%)	variation (%)	Justesse d'extraction matrice sol (%)	variation (%)	LQ matrice sable (ng/g)	LQ matrice sol (ng/g)
POS AA	124 DCPU	diuron d6	2,73	18	104	9	1,00	95	31	120	7	0,83	0,61
POS AA	134 DCPU	diuron d6	5,90	15	103	8	3,24	89	31	110	12	6,63	4,97
POS AA	1343 DCPMU	diuron d6	2,88	11	100	12	2,90	96	30	114	5	3,34	2,81
POS AA	amétoctradine	thiaméthoxame d3	0,21	11	95	16	0,10	63	37	83	18	0,16	0,15
POS AA	atrazine	atrazine d5	1,61	20	94	13	0,78	107	13	118	12	0,51	0,44
POS AA	atrazine 2 hydroxy	atrazine 2 hydroxy d5	2,75	17	99	8	0,20	120	17	121	8	0,13	0,10
POS AA	bénalaxyl	irgarol d9	1,45	15	109	12	0,01	110	10	108	16	0,02	0,02
POS AA	boscalid	terbutylazine d5	5,29	8	103	13	0,75	98	17	107	18	0,99	0,89
POS AA	carbendazime	carbendazime d3	0,99	4	84	12	0,44	133	13	134	6	0,29	0,29
POS AA	carbétamide	carbétamide d5	2,42	4	97	7	0,16	109	15	116	12	0,19	0,12
POS AF	chlorantraniliprole	propyzamide d3	2,56	15	97	7	0,08	94	32	99	29	0,04	0,04
POS AF	clomazone	carbofuran d3	1,55	6	93	6	0,04	87	25	84	12	0,01	0,01
POS AA	cyproconazole	tébuconazole d6	0,64	7	96	12	0,45	128	15	130	4	0,42	0,29
POS AA	cyprodinil	atrazine d5	1,78	17	101	13	5,18	88	21	90	20	0,72	0,98
POS AA	DEA	DEA-d7	0,86	19	91	6	0,52	108	5	118	7	0,42	0,34
POS AA	DIA	DIA d5	0,68	6	97	4	0,75	112	5	121	8	0,49	0,45
POS AA	difénoconazole	tébuconazole d6	1,04	6	90	14	0,29	83	24	84	12	0,32	0,28
POS AF	diméthanamid	métolachlore d6	1,44	7	92	6	0,04	94	10	86	7	0,03	0,02
POS AA	diméthomorphe	terbutylazine deséthyl d9	1,34	13	100	10	0,14	111	29	96	30	0,16	0,21
POS AA	diuron	diuron d6	1,22	14	88	10	0,29	111	18	121	6	0,18	0,13
POS AA	DMSA	carbofuran d3	4,43	13	105	10	0,18	139	20	154	10	0,10	0,14
POS AA	fenbuconazole	thiaméthoxame d3	0,79	13	102	17	0,15	72	24	83	7	0,42	0,12
POS AF	fénhexasamid	propyzamide d3	1,88	18	95	9	0,90	96	27	105	15	0,55	0,65
POS AA	flazasulfuron	diuron d6	2,93	20	117	20	0,22	78	18	94	16	0,17	0,17
POS AF	fluopicolide	alachlore d13	1,12	7	96	9	0,04	122	12	139	21	0,03	0,05
POS AF	flurtamone	terbutylazine d5	1,50	10	97	8	0,02	97	7	100	23	0,006	0,005
POS AA	flusilazole	carbofuran d3	4,19	10	103	15	0,69	96	29	99	15	0,16	0,14
POS AA	hydroxy-simazine	atrazine d5	0,86	12	86	17	0,07	30	22	67	11	0,06	0,09
POS AA	hydroxy-terbutylazine	terbutylazine d5	1,12	18	112	14	0,07	55	15	90	28	0,04	0,04
POS AA	iprovalicarbe	métolachlore d6	1,39	14	89	18	0,08	121	28	116	25	0,13	0,13
POS AA	isoproturon	isoproturon d6	1,49	15	87	16	0,08	151	5	171	7	0,05	0,04
POS AF	isoxaben	métolachlore d6	0,87	6	98	6	0,02	107	8	109	13	0,009	0,006
POS AA	mandipropamide	terbutylazine d5	1,88	8	106	11	0,15	91	19	107	11	0,12	0,16
POS AF	mépanipyrin	alachlore d13	0,55	5	95	8	1,74	111	13	111	1	0,55	0,70
POS AA	métalaxyl	metalaxyl d6	1,17	19	85	12	0,10	118	28	120	16	0,09	0,05
POS AA	métazachlore	alachlore d13	0,36	20	92	8	0,06	119	22	120	13	0,07	0,04
POS AA	métazachlore OA	imidacloprid d4	1,33	7	111	17	0,43	99	25	103	22	0,93	0,44
POS AA	métolachlore	métolachlore d6	1,10	15	88	19	1,14	102	22	110	14	0,83	0,57

Annexes

POS AA	métolachlore OA	thiaméthoxame d3	0,21	17	93	13	0,51	95	17	113	7	0,21	0,19
POS AA	métrafénone	terbutylazine d5	1,10	7	97	11	0,08	85	22	84	24	0,09	0,07
POS AA	metsulfuron-méthyl	metsulfuron-méthyl d3	0,86	18	115	20	0,09	112	20	122	8	0,12	0,08
POS AF	napropamide	métolachlore d6	1,76	5	97	10	0,22	113	8	105	10	0,03	0,03
POS AA	norflurazon	propazine d14	0,76	11	87	19	0,03	111	20	119	12	0,05	0,01
POS AF	oxadixyl	carbétamide d5	0,85	10	95	6	1,92	116	7	109	4	0,08	0,09
POS AA	penconazole	tébuconazole d6	0,68	9	90	16	0,19	106	24	114	11	0,26	0,20
POS AF	penoxsulam	metsulfuron-méthyl d3	1,63	16	100	8	0,20	33	4	32	0	0,08	0,05
POS AA	propyzamide	propyzamide d3	1,00	14	95	14	0,07	99	21	105	18	0,13	0,08
POS AF	pyriméthanyl	linuron d6	1,06	8	96	8	0,14	110	7	86	15	0,06	0,04
POS AA	quinoxifen	thiaméthoxame d3	1,48	18	99	20	0,26	41	26	48	16	0,57	0,38
POS AA	spiroxamine	atrazine d5	0,11	11	109	12	0,02	17	33	19	25	0,14	0,13
POS AA	tébuconazole	tébuconazole d6	0,53	20	95	17	0,16	109	21	118	10	0,27	0,12
POS AA	terbutryne	terbutryne d5	1,02	18	91	15	0,05	108	20	134	13	0,08	0,03
POS AA	terbutylazine	terbutylazine d5	1,10	20	93	18	0,70	82	27	111	9	0,39	0,33
POS AA	terbutylazine déséthyl	terbutylazine d5	1,10	10	97	13	0,21	114	8	118	15	0,23	0,12
POS AA	thiaméthoxame	imidacloprid d4	0,91	20	85	13	0,21	93	19	104	6	0,16	0,12
POS AA	triadimérol	alachlore d13	7,76	3	88	12	0,97	144	16	129	11	0,63	0,77
POS AA	trifloxystrobine	atrazine d5	0,39	10	97	9	0,12	46	34	55	22	0,06	0,09
POS AF	triflusaluron méthyl	metsulfuron-méthyl d3	1,17	15	101	5	0,06	131	14	118	6	0,06	0,03

Annexe 7. Méthode analytique MULTipeST pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min jan17	Tr min juin17
1	Dichlorvos	109>79	10	185>93	15	10,55	9,76
						11,5	10,5
2	Chlormephos	154>121	3	234>121	9	12,65	11,44
3	Trichlofon	108.9>78.9	10	108.9>81.9 (108.9>47)	15 (30)	12,93	11,44
						14	13
4	Ethrophosphos	158>114	4	158>97	18	15,87	14,05
						16,1	14,5
5	Trifluraline	306>264	5	264>206	5	16,78	14,87
						17,1	15,3
6	Diméthoate	229>87	3	143>111	10	17,84	15.72-21.29
						18,3	16,5
7	Diazinon	304>179	8	304>162	8	19,66	17,37
8	Chlorothalonil	264>133	30	266>231	14	20,01	17,6
						20,5	18,3
9	parathion methyl d6	269>115	10			21,7	19,13
10	Chlorpyrifos-methyl d6	292>99	21			21,7	19,13
11	Chlorpyrifos-methyl	286>93	18	286>271	15	21,83	19,24
12	Tolclophos-methyl	265>250	10	265>93	23	22,03	19,42
						22,8	20
13	Fenitrothion	277>260	4	277>109	14	23,28	20,58
						23,4	20,75
14	Dichlofuanid	167>124	10	167>97	18	23,62	20,89
15	Malathion d6	174>100	10			23,85	21,19
16	Malathion	158>125	4	125>79	5	23,98	21,3
17	fenthion d6	284>115	18			24,19	21.45-28.07
18	chlorpyrifos d10	324>260	13			24,22	21,48
19	Chlorpyrifos-ethyl	314>258	14	314>286	5	24,43	21,69
20	Triadimefon	208>181	15	128>100	6	24,59	21,85
						24,75	22
21	Tetraconazole	171>136	6	336>204	28	25,02	22,28
						25,3	22,8
22	Penconazole	159>123	16	248>157	16	26,17	23,32
23	Tolyfluanid	238>137	9	137>91	20	26,39	23,5
24	Chlorfenvinphos	267>159	11	323>267	12	26,7	37.01-37.10
25	Triadimenol A et B	168>70	10	112>85	6	26.78 et 27.14	23.91-24.30
						27,4	24,5
26	Endosulfan I et II	195>160	4	207>172	10	27.7 et 29.97	24.66-27.60
27	Flutriafol	123>95	10	123>75	30	28,15	25,39
28	Imalazil	215>173	5	173>145	6	28,65	26,07
29	Flusilazole	233>165	14	206>137	16	29,42	27,14
						30,1	28
30	Propiconazole	173>145	14	173>109	22	31.57 et 31.76	29.65 - 29.87
31	Tebuconazole	125>89	20	250>125	25	32,05	30,15
						32,2	30,4
32	Epoxiconazole	192>138	10	192>111	22	32,6	30,76
						32,75	30,9
33	Phosmet	160>51	40	160>77	21	31,22	31,22
34	Bifenthrine	181>166	10	181>165	22	33,35	31,69
35	Metconazole	125>63	30	125>89	25	33,57	31,8
						33,8	32,1
36	Phosalone	182>111	12	367>182	12	34,12	32,41
						34,3	32,8
37	Lambda-Cyhalothrine	197>141	9	197>161	3	34,5	33,22
38	Acrinathrine	181>152	17	208>181	17	34,77	33.21-33.58
						35	33,85
39	cis permethrine 13C	189>174	8			35,72	34,14
40	Permethrine A et B	183>153	11	165>127	4	35.72 et 35.88	34.15-34.32
41	Fenbuconazole	198>129	12	129>102	12	36,45	34,83
42	Cyfluthrine A à D	163>127	4	163>91	10	36.52 - 36.63 - 36.74 - 36.79	34.98-35.11-35.20-35.26
43	Cypermethrine A à D	163>127	4	163>91	10	36.92 - 37.05 - 37.14 - 37.20	35.38-35.51-35.61-35.66
						37,4	36
44	Fenvalerate+esfenvalerate A et B	167>125	6	125>89	25	38.09 et 38.35	36.53-36.79
45	Tau-fluvalinate A et B	250>55	13	250>200	18	38.34 et 38.42	36.83-36.91
46	Difenoconazole A et B	323>265	13	265>202	14	38.59 et 38.66	37.01-37.10
47	Deltaméthrine	253>172	6	181>152	18	39,01	37,46
						39,15	37,65
48	Famoxadone	197>141	12	197>115	24	39,38	37,81
						40	38,5
49	Temephos	466>203	7	466>109	28	41,47	39,46

Annexes

Annexe 8. Méthode analytique STROBILURINE pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min juin17
						15
1	parathion methyl d6	269>115	10			17,42
2	Chlorpyrifos-methyl d6	292>99	21			17,43
						17,8
3	Malathion d6	174>100	10			18.21-18.25
4	fenthion d6	284>115	18			18,36
5	chlorpyrifos d10	324>260	13			18,37
						19,5
6	Kresoxim methyl	206>116	10	131>116	15	20,5
						21
7	Trifoxystrobin	172>145	15	187>172	10	21,7
						23
8	cis permethrine 13C	189>174	8			24,29
						25
9	Pyraclostrobin	164>132	8	132>104	10	26,1
						26,5
10	Azoxystrobin	344>329	13	344>156	18	27,02

Annexe 9. Méthode analytique SUPPEST pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min juin17
1	pentachlorophénol	263.8 > 164.9	35	265.7 > 166.8	35	15,82
						16,5
2	parathion methyl d6	269>115	10			17,18
3	Chlorpyrifos-methyl d6	292>99	21			17,17
						17,5
4	ethofumesate	160.9 > 105	10	206.7 > 160.9	5	17,84
5	Malathion d6	174>100	10			17.96-18.00
6	fenthion d6	284>115	18			18,1
7	chlorpyrifos d10	324>260	13			18,12
						18,3
8	bromophos methyl	330.6 > 315.7	25	330.6 > 285.9	35	18,51
						18,8
9	Fipronil 15N 13C	371>213	30	373>215	30	19,02
						19,5
10	oxyfluorfen	251.9 > 196	20	361 > 299.9	15	20,16
						21
11	Iprodione d5	319>250	10			22,1
12	bifenox	341 > 188.7	20	309.8 > 188.8	15	22,62
						23,3
13	cis permethrine 13C	189>174	8			24,04

Annexes

Annexe 10. Méthode analytique FOLCAP pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min jan17
1	Phthalimide-d5	151>80	30	151>107	5	12,57
2	Phthalimide	147>76	30	147>103	5	12,6
						12,74
3	THPI-d6	157>86	10	157>84	25	12,8
4	THPI	151>79	25	123>79	15	12,86
						15
5	Captan-d6	113.9>79	20	154>84	20	19,15
6	Captan	113.9>79	20	149>79	20	19,19
						19,25
7	Folpel d4	263.7>134	14	265.7>134	14	19,3
8	Folpel	259.7>129.9	13	261.7>130	14	19,33

Annexe 11. Méthode analytique FIPRO pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min jan17	Tr min juin 2017
						15	
1	parathion methyl d6	269>115	10			21,7	17,42
						22,2	
3	Fipronil desulfenil	388>333	10	388>281	25	22,57	17,72
						25,3	18,5
7	Fipronil sulfide	351>255	15	351>228	35	26,52	19.13-19.27
8	Fipronil 15N 13C	371>213	30	373>215	30		19,27
9	Fipronil	367>213	25	367>255	25	26,87	19,27
						27,1	19,8
10	Fipronil Sulfone	383>255	25	213>178	15	29,55	20,43

Annexe 12. Méthode analytique EXOTIC pour les analyses avec le système GC-MS/MS

N°		MRM1	EC MRM1	MRM2	EC MRM2	Tr min juin17
						15
1	parathion methyl d6	269>115	10			17,42
2	Chlorpyrifos-methyl d6	292>99	21			17,43
						17,9
3	Malathion d6	174>100	10			18.21 -18.26
4	fenthion d6	284>115	18			18,36
5	chlorpyrifos d10	324>260	13			18,37
						18,7
6	Pendimethalin	252>162	15	281>252.1	10	19,06
						19,5
7	Fludioxonil	247.8>126.9	23	247.8>153.9	23	20,17
8	Oxadiazon	257.8>175	10	1754>112	5	20,3
						21
9	Quinoxifen	237>208	29	272>237	15	21,53
						21,9
10	Iprodione d5	319>250	10			22,36
11	Iprodione	314>56	22	314>244.9	9	22,39
12	Carbosulfan	163>107	15	160.1>104	7	22.51-22.55
						23,5
13	cis permethrine 13C	189>174	8			24,3
						25
14	Flumioxazin	353.7>326	6	286.7>258.8	13	26,77
15	Indoxacarbe	217.8>203	8	217.8>133.6	23	26,73

Annexe 13. Méthode analytique POS AA pour les analyses avec le système LC-MS/MS (POS AA pour phase acide acétique en mode d'ionisation positif)

Molécule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
124 DCPU	205	161.9	380	8	7	7.88
124 DCPU	205	127	380	28	7	7.88
134 DCPU	205	161.9	380	8	7	8.36
134 DCPU	205	127	380	28	7	8.36
1343 DCPMU	219	161.9	380	8	7	8.92
1343 DCPMU	219	127	380	24	7	8.92
acetochlor	270.1	224	380	4	7	10.67
acetochlor	270.1	148.1	380	4	7	10.67
acetochlor ESA	270.1	148.1	380	16	7	7.77
acetochlor ESA	270.1	120.1	380	28	7	7.77
acetochlor OA	220.1	174	380	8	7	7.27
acetochlor OA	220.1	146	380	12	7	7.27
aclonifen	265	248	380	18	7	11.21
aclonifen	265	182.2	380	31	7	11.21
alachlor	270.1	238	380	4	7	10.7
alachlor	270.1	162.1	380	12	7	10.7
alachlor d13	283.2	251.1	380	4	7	10.66
Aldicarb	213.1	89.1	380	12	7	6.2
Aldicarb	213.1	49.2	380	36	7	6.2
amethryn	228.1	186	380	12	7	9.78
amethryn	228.1	68	380	40	7	9.78
ametoctradine	276.22	176.1	380	36	7	12
ametoctradine	276.22	149.1	380	36	7	12
AMITROLE	85.1	57.1	380	12	7	0.59
AMITROLE	85.1	43.1	380	24	7	0.59
atrazine	216.1	174	380	12	7	8.88
atrazine	216.1	68	380	40	7	8.88
atrazine 2 hydroxy	198.1	156	380	12	7	5.55
atrazine 2 hydroxy	198.1	86	380	20	7	5.55
atrazine 2 hydroxy d5	203.2	161.1	380	16	7	5.49
atrazine d5	221.1	179	380	16	7	8.84
azoxystrobine	404.1	372.1	380	8	7	10.11
azoxystrobine	404.1	344.1	380	24	7	10.11
benalaxyl	326.1	148.1	380	20	7	11.41
benalaxyl	326.1	91.1	380	54	7	11.41
Benthiavalicarb	340.1	179.9	380	20	7	8
Benthiavalicarb	340.1	126.9	380	56	7	8

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
Benthiavalicarb isopropyl	382.2	180	380	32	7	10
Benthiavalicarb isopropyl	382.2	115.9	380	20	7	10
boscalid	343	306.9	380	16	7	10.16
boscalid	343	139.9	380	16	7	10.16
Buprofezin	306.2	106	380	40	7	12.1
Buprofezin	306.2	57.2	380	28	7	12.1
carbendazime	192.1	160	380	12	7	5.7
carbendazime	192.1	105	380	40	7	5.7
carbendazime d3	195.1	160.1	380	16	7	5.69
carbetamide	237.1	192.1	380	0	7	7.25
carbetamide	237.1	118.1	380	8	7	7.25
carbetamide d5	242.2	197.1	380	4	7	7.2
carbofuran	222.1	165	380	4	7	7.8
carbofuran	222.1	123	380	20	7	7.8
carbofuran d3	225.1	165.1	380	4	7	7.78
carbosulfan	381.2	160.1	380	8	7	13.71
carbosulfan	381.2	118	380	16	7	13.71
Carfentrazone ethyl	412.1	366	380	12	7	10.5
Carfentrazone ethyl	412.1	346	380	20	7	10.5
Chloridazon	222.05	104.1	380	20	7	5.5
Chloridazon	222.05	77.1	380	36	7	5.5
chlorotoluron	213.1	72	380	16	7	8.6
chlorotoluron	213.1	46.1	380	12	7	8.6
chlorotoluron d6	219.1	78.1	380	24	7	8.6
chlorsulfuron	358	167	380	12	7	7.44
chlorsulfuron	358	141	380	16	7	7.44
cyanazine	241.1	214	380	8	7	7.59
cyanazine	241.1	43	380	48	7	7.59
cyazofamid	325.05	108	380	4	7	10.88
cyazofamid	325.05	44.1	380	20	7	10.88
cymoxanil	221.1	175.9	380	4	7	5.9
cymoxanil	221.1	149.9	380	4	7	5.9
Cyproconazole	292.1	125.1	380	36	7	9.7
Cyproconazole	292.1	70.2	380	16	7	9.7
cyprodinil	226.1	93	380	40	7	11.28
cyprodinil	226.1	77	380	52	7	11.28
cyromazine	167.1	85	380	16	7	2.26
cyromazine	167.1	43.1	380	44	7	2.26

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
DEA	188.1	146	380	12	7	6.04
DEA	188.1	43.1	380	40	7	6.04
DEA-d7	195.1	146.9	380	12	7	5.97
DELTAMETHRYNE	523	506	380	4	7	13.33
DELTAMETHRYNE	523	280.8	380	8	7	13.33
DIA	174.1	96	380	16	7	4.68
DIA	174.1	68	380	32	7	4.68
DIA d5	179.1	101	380	16	7	4.64
dichlofluanid	333	223.9	380	4	7	10.65
dichlofluanid	333	123	380	28	7	10.65
dichlorvos	223	109	380	28	7	7.49
dichlorvos	221	109	380	16	7	7.49
diclofop methyl	341	281	380	4	7	12.38
diclofop methyl	341	119.9	380	32	7	12.38
difenoconazole	406.1	250.9	380	24	7	11.88
difenoconazole	406.1	110.9	380	68	7	11.88
diflubenzuron	311	157.9	380	8	7	10.98
diflubenzuron	311	141	380	40	7	10.98
diflufenican	395.1	266	380	24	7	12.05
diflufenican	395.1	246	380	40	7	12.05
dimetachlor	256.1	224	380	8	7	9.29
dimetachlor	256.1	148.1	380	20	7	9.29
dimethoate	230	198.9	380	4	7	5.42
dimethoate	230	124.9	380	16	7	5.42
Dimetomorphe	388.1	301	380	16	7	10.39
Dimetomorphe	388.1	165	380	32	7	10.39
Diphenylamine	170.1	93.1	380	28	7	9.8
Diphenylamine	170.1	66.2	380	56	7	9.8
diuron	233	72	380	16	7	9.11
diuron	233	46.1	380	12	7	9.11
diuron d6	239.1	78	380	24	7	9.07
DMSA	201.1	92.1	380	12	7	6.78
DMSA	201.1	65.1	380	36	7	6.78
DMST	215.1	106.1	380	8	7	7.98
DMST	215.1	77.1	380	48	7	7.98
epoxiconazole	330.08	121	380	24	7	10.84
epoxiconazole	330.08	101.1	380	52	7	10.84
fenarimol	331	268	380	20	7	10.73
fenarimol	331	81	380	32	7	10.73
fenbuconazole	337.1	124.9	380	32	7	10.98

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
fenbuconazole	337.1	70	380	16	7	10.98
FENPROPIDIN	274.3	147.1	380	28	7	9.64
FENPROPIDIN	274.3	86.1	380	28	7	9.64
Fenproprathrin	350.2	125.1	380	4	7	13.08
Fenproprathrin	350.2	55.2	380	44	7	13.08
flazasulfuron	408.1	182	380	16	7	9.1
flazasulfuron	408.1	83	380	50	7	9.1
fluazifop-p-butyl	384.1	328.1	380	12	7	12.36
fluazifop-p-butyl	384.1	282	380	20	7	12.36
FLUFENOXURON	489.05	157.8	380	20	7	12.99
FLUFENOXURON	489.05	140.8	380	60	7	12.99
flumioxazine	355.11	327.1	380	8	7	9.7
flumioxazine	355.11	77.1	380	70	7	9.7
flusilazole	316.1	247	380	16	7	11.05
flusilazole	316.1	165	380	24	7	11.05
flutriafol	302.11	123	380	40	7	8.97
flutriafol	302.11	69.9	380	24	7	8.97
foramsulfuron	453.1	182	380	16	7	8.51
foramsulfuron	453.1	83	380	60	7	8.51
fosthiazate	284.1	227.9	380	4	7	8.58
fosthiazate	284.1	104	380	16	7	8.58
hexazinone	253.2	171	380	8	7	7.85
hexazinone	253.2	71	380	32	7	7.85
hexazinone d6	259.2	177.1	380	12	7	7.81
hydroxy simazine	184.1	114	380	16	7	4.32
hydroxy simazine	184.1	69	380	32	7	4.32
Hydroxyterbuthylazine	212.1	156	380	12	7	6.98
Hydroxyterbuthylazine	212.1	69	380	40	7	6.98
imazalil	297.06	40.9	380	36	7	9.85
imazalil	297.06	38.9	380	60	7	9.85
imidacloprid	256	209	380	12	7	5.31
imidacloprid	256	175	380	12	7	5.31
imidacloprid d4	260.09	213.1	380	12	7	5.28
indoxacarbe	528.08	203	380	40	7	12.055
indoxacarbe	528.08	150	380	16	7	12.055
iprovalicarb	321.2	203.1	380	4	7	10.61
iprovalicarb	321.2	119	380	20	7	10.61
irgarol	254.2	198	380	16	7	10.89
irgarol	254.2	83	380	28	7	10.89
irgarol d9	263.2	199	380	16	7	10.84

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
isoproturon	207.2	72	380	12	7	9
isoproturon	207.2	46.1	380	12	7	9
isoproturon D6	213.2	78.1	380	16	7	8.97
kresoxim-methyl	314.1	267	380	0	7	11.18
kresoxim-methyl	314.1	222	380	8	7	11.18
linuron	249	182	380	12	7	9.78
linuron	249	159.9	380	12	7	9.78
linuron d6	255.1	160	380	16	7	9.74
lufenuron	510.99	157.9	380	20	8	12.75
lufenuron	510.99	140.9	380	64	8	12.75
Malathion	331.1	127	380	4	7	10.35
Malathion	331.1	98.9	380	20	7	10.35
mandipropamide	412.13	356.1	380	4	7	10.35
mandipropamide	412.13	328.1	380	8	7	10.35
metalaxyl	280.2	220.01	380	8	7	9.14
metalaxyl	280.2	192.1	380	12	7	9.14
metalaxyl d6	286.2	226.2	380	8	7	9.11
metamitrone	203.2	175	380	12	7	5.35
metamitrone	203.2	104	380	20	7	5.35
metazachlor	278.1	210	380	0	7	8.98
metazachlor	278.1	134.1	380	16	7	8.98
metazachlor ESA (BH 479-8)	346.09	278	380	4	7	5.5
metazachlor ESA (BH 479-8)	346.09	156	380	12	7	5.5
metazachlor OA (BH 479-4)	274.12	134	380	16	7	4.5
metazachlor OA (BH 479-4)	274.12	69	380	12	7	4.5
metconazole	320.16	124.9	380	56	7	11.53
metconazole	320.16	70	380	28	7	11.53
methiocarb	226.1	169	380	4	7	9.94
methiocarb	226.1	121	380	16	7	9.94
metolachlor	284.1	252	380	12	7	10.8
metolachlor	284.1	176.1	380	24	7	10.8
metolachlor d6	290.2	258.1	380	8	7	10.77
metolachlor ESA	352.1	230.1	380	12	7	8.025
metolachlor ESA	352.1	208.1	380	12	7	8.025
metolachlor OA	280.2	248.1	380	8	7	7.96
metolachlor OA	280.2	146.1	380	20	7	7.96

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
metoxuron	229.1	72	380	12	7	6.96
metoxuron	229.1	46.1	380	12	7	6.96
metoxuron d6	235.1	78.1	380	20	7	6.91
metrafenone	409.07	226.9	380	8	7	11.75
metrafenone	409.07	209	380	4	7	11.75
metsulfuron-methyl	382.1	167	380	12	7	7.28
metsulfuron-methyl	382.1	77	380	50	7	7.28
metsulfuron-methyl d3	385	170	380	12	7	7.26
monolinuron	215.1	126	380	12	7	8.27
monolinuron	215.1	99	380	36	7	8.27
myclobutanil	289.1	125	380	36	7	10.43
myclobutanil	289.1	70	380	16	7	10.43
nicosulfuron	411.1	212.9	380	12	7.5	7.52
nicosulfuron	411.1	182	380	20	7.5	7.52
nicosulfuron d6	417.2	188.1	380	20	7	7.47
norflurazon	304.1	283.9	380	24	7	9.36
norflurazon	304.1	139.9	380	40	7	9.36
omethoate	214	182.9	380	4	7	2.91
omethoate	214	124.9	380	20	7	2.91
penconazole	284.07	158.8	380	20	7	11.22
penconazole	284.07	70	380	16	7	11.22
Pendimethalin	282.2	212	380	4	7	12.75
Pendimethalin	282.2	43.1	380	36	7	12.75
PHOXIME	299.1	129	380	4	7	11.65
PHOXIME	299.1	77	380	28	7	11.65
prochloraz	376	307.9	380	4	7	11.65
prochloraz	376	70	380	24	7	11.65
promethryn	242.2	200	380	12	7	10.58
promethryn	242.2	158	380	20	7	10.58
promethryn d14	256.2	160.1	380	24	7	10.5
propachlor	212.1	170	380	8	7	8.94
propachlor	212.1	94	380	24	7	8.94
propazine	230.1	188	380	12	7	9.8
propazine	230.1	146	380	20	7	9.8
propazine D14	244.2	196.1	380	16	7	9.72
propiconazole	342.1	158.9	380	32	7	11.4
propiconazole	342.1	69	380	20	7	11.4
Propyzamide	256	189.9	380	8	7	10.3
Propyzamide	256	172.9	380	20	7	10.3
propyzamide d3	259.1	193	380	8	7	9.54

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
Prosulfocarbe	252	128.1	380	10	7	11.7
Prosulfocarbe	252	91	380	33	7	11.7
prosulfuron	420.1	167	380	16	7	9.27
prosulfuron	420.1	141	380	20	7	9.27
prothioconazole	344.04	326	380	8	7	11.43
prothioconazole	344.04	153.5	380	40	7	11.43
pymethroline	218.1	105	380	16	7	4.46
pymethroline	218.1	51	380	60	7	4.46
pyraclostrobin	388	194	380	10	7	11.67
pyraclostrobin	388	163.1	380	25	7	11.67
quinoxifen	308	196.9	380	36	7	12.67
quinoxifen	308	161.9	380	52	7	12.67
quizalofop-ethyl	373.1	299	380	16	7	12.23
quizalofop-ethyl	373.1	91	380	28	7	12.23
quizalofop-ethyl d3	376.1	302.1	380	16	7	12.22
quizalofop-p-tefuryl	429.1	299	380	16	7	12.14
quizalofop-p-tefuryl	429.1	85	380	16	7	12.14
simazine	202.1	103.9	380	24	7	7.77
simazine	202.1	68	380	32	7	7.77
simazine d10	212.1	104.9	380	24	7	7.69
Spiroxamine	298.3	144	380	16	7	10.16
Spiroxamine	298.3	100	380	32	7	10.16
tebuconazole	308.2	125	380	45	7	11.26
tebuconazole	308.2	70.1	380	25	7	11.26
tebuconazole d6	314.19	71.8	380	16	7	11
tebufenpyrad	334.17	145	380	24	7	12.4
tebufenpyrad	334.17	117	380	36	7	12.4
terbutryn	242.2	186	380	12	7	10.76
terbutryn	242.2	68	380	44	7	10.76
terbutryn D5	247.2	191.1	380	12	7	10.73
terbutylazine	230.1	174	380	12	7	10.05
terbutylazine	230.1	68	380	40	7	10.05
terbutylazine d5	235	179	380	12	7	10.03
terbutylazine desethyl	202.1	145.9	380	12	7	8.11
terbutylazine desethyl	202.1	43.1	380	44	7	8.11
terbutylazine desethyl d9	211.1	147	380	12	7	8
tetraconazole	372	158.9	380	28	7	10.78
tetraconazole	372	70.1	380	20	7	10.78
thiamethoxam	292	211	380	4	7	4.36

Molécule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
thiamethoxam	292	181	380	20	7	4.36
thiamethoxam d3	295.05	214.4	380	8	7	4.35
THIRAM	241	120	380	8	7	7.66
THIRAM	241	88	380	4	7	7.66
tolyfluanid	347	237.9	380	4	7	11.29
tolyfluanid	347	137	380	24	7	11.29
triadimefon	294.1	69	380	16	7	10.35
triadimefon	294.1	41.1	380	56	7	10.35
triadimenol	296.12	43	380	52	7	10.5
triadimenol	296.1	70.1	380	10	7	10.5
trifloxystrobine	409.1	186	380	12	7	12.06
trifloxystrobine	409.1	145	380	52	7	12.06
zoxamide	336	186.9	380	20	7	11.38
zoxamide	336	158.9	380	44	7	11.38

Annexe 14. Méthode analytique POS AF pour les analyses avec le système LC-MS/MS (POS AF pour phase acide formique en mode d'ionisation positif)

Molécule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
alachlor d13	283.2	251.1	380	4	7	10.66
alachlor oxa	266.1	234	380	0	7	8.5
alachlor oxa	266.1	188.1	380	12	7	8.5
atrazine 2 hydroxy d5	203.2	161.1	380	16	7	5.49
atrazine d5	221.1	179	380	16	7	8.84
carbendazime d3	195.1	160.1	380	16	7	4.3
carbetamide d5	242.2	197.1	380	4	7	7.2
carbofuran d3	225.1	165.1	380	4	7	7.78
Chlorantraniliprole	481.98	450.8	380	20	7	9.4
Chlorantraniliprole	481.98	283.8	380	12	7	9.4
chlorotoluron d6	219.1	78.1	380	24	7	8.6
Clofentezin	303	138.1	380	16	7	11.3
Clofentezin	303	102.1	380	48	7	11.3
Clomazone	240.1	125.1	380	24	7	9
Clomazone	240.1	89.2	380	60	7	9
DEA-d7	195.1	146.9	380	12	7	5.97
DIA d5	179.1	101	380	16	7	4.64
Dimethanamid	276.1	244	380	16	7	9.5
Dimethanamid	276.1	168	380	24	7	9.5
diuron d6	239.1	78	380	24	7	9.07

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
fenbuconazole d5	342.16	70	380	16	7	11.66
Fenhexamid	302.1	97.3	380	24	7	10.2
Fenhexamid	302.1	55.2	380	52	7	10.2
Fenpropimorph	304.3	147.1	380	32	7	9.5
Fenpropimorph	304.3	117.1	380	60	7	9.5
Fluopicolide	383	173	380	32	7	9.9
Fluopicolide	383	144.8	380	60	7	9.9
Flurtamone	334.1	247	380	28	7	9.6
Flurtamone	334.1	178	380	44	7	9.6
hexazinone d6	259.2	177.1	380	12	7	7.81
imidacloprid d4	260.09	213.1	380	12	7	5.28
irgarol d9	263.2	199	380	16	7	10.84
isoproturon D6	213.2	78.1	380	16	7	8.97
Isoxaben	333.2	164.9	380	20	7	10
Isoxaben	333.2	107.1	380	60	7	10
Isoxadifen ethyl	296.1	232.1	380	16	7	10.8
Isoxadifen ethyl	296.1	204.1	380	28	7	10.8
linuron d6	255.1	160	380	16	7	9.74
Mepanipyrim	224.1	106.1	380	28	7	10.2
Mepanipyrim	224.1	77.1	380	40	7	10.2
metalaxyl d6	286.2	226.2	380	8	7	9.11
metolachlor d6	290.2	258.1	380	8	7	10.77
metoxuron d6	235.1	78.1	380	20	7	6.91
metsulfuron-methyl d3	385	170	380	12	7	7.26
Napropamide	272.2	129.1	380	12	7	10.4
Napropamide	272.2	58.2	380	28	7	10.4
nicosulfuron d6	417.2	188.1	380	20	7	7.47
Oxadixyl	279.1	219.1	380	8	7	7
Oxadixyl	279.1	132.1	380	32	7	7
Penoxsulam	484.07	195	380	28	7	8.6
Penoxsulam	484.07	194	380	32	7	8.6
promethryn d14	256.2	160.1	380	24	7	10.5
propazine D14	244.2	196.1	380	16	7	9.72
propyzamide d3	259.1	193	380	8	7	9.54
Proquinazid	373	331.1	380	12	7	12.7
Proquinazid	373	288.9	380	24	7	12.7
Pyrimethanil	200.1	107	380	28	7	9.3
Pyrimethanil	200.1	82.1	380	32	7	9.3
quizalofop-ethyl d3	376.1	302.1	380	16	7	12.22
simazine d10	212.1	104.9	380	24	7	7.69

Annexes

Molecule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
tebuconazole d6	314.19	71.8	380	16	7	11
terbutryn D5	247.2	191.1	380	12	7	10.73
terbutylazine d5	235	179	380	12	7	10.03
terbutylazine desethyl d9	211.1	147	380	12	7	8
thiamethoxam d3	295.05	214.4	380	8	7	4.35
Triflusulfuron methyl	493.1	264.1	380	20	7	9.7
Triflusulfuron methyl	493.1	96	380	52	7	9.7

Annexe 15. Méthode analytique NEG AA pour les analyses avec le système LC-MS/MS (NEG AA pour phase acide acétique en mode d'ionisation négatif)

Molécule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
2,4-D	219	160.9	380	4	7	7.046
2,4-D	219	124.9	380	24	7	7.046
2,4-D d3	222	163.9	380	4	7	7.031
bentazone	239	197	380	12	7	5.525
bentazone	239	132	380	20	7	5.525
bentazone d7	246	198	380	12	7	5.481
Bromoxynil	275.9	79	380	32	7	7.415
Bromoxynil	273.8	79	380	32	7	7.415
clopyralid	192	148	380	4	7	1.954
clopyralid	192	37.1	380	24	7	1.954
Dicamba	219	175	380	8	7	4
Dicamba	175.1	145	380	5	7	4
Dichlorprop-p	233	160.9	380	8	7	8.043
Dichlorprop-p	233	125	380	32	7	8.043
fluazinam	462.9	415.8	380	16	7	12.272
fluazinam	462.9	397.8	380	12	7	12.272
fludioxonil	247	179.9	380	24	7	10.014
fludioxonil	247	126	380	28	7	10.014
Fluoroxypyr	254.02	233.8	380	0	7	5.609
Fluoroxypyr	254.02	195.9	380	4	7	5.609
Fosetyl Al	109	81	380	12	7	0.584
Fosetyl Al	109	63	380	40	7	0.584
Ioxynil	369.8	215	380	32	7	8.268
Ioxynil	369.8	126.9	380	32	7	8.268
Iprodione	328	141	380	4	7	11.624
Iprodione	328	42.1	380	32	7	11.624
Iprodione D5	333	143	380	4	7	11.595
MCPA	199.01	155	380	4	7	6.874
MCPA	199.01	140.9	380	8	7	6.874
MCPA d3	202.3	144	380	8	7	7.293
mecoprop	213	140.9	380	10	7	8.278
mecoprop	213	105	380	31	7	8.278
Meptyldinocap	295.1	193.2	380	32	7	12.166
Meptyldinocap	295.1	163.1	380	40	7	12.166
Oryzalin	345.1	281	380	16	7	10.568
Oryzalin	345.1	46.2	380	40	7	10.568

Annexe 16. Méthode analytique NEG eau pour les analyses avec le système LC-MS/MS (NEG eau pour phase eau MQ en mode d'ionisation négatif)

Molécule	Prec Ion	Prod Ion	Frag (V)	CE (V)	Cell Acc (V)	Ret Time (min)
2,4-D	219	160.9	380	4	7	4.5
2,4-D	219	124.9	380	24	7	4.5
2,4-D d3	222	163.9	380	4	7	4.5
bentazone	239	197	380	12	7	3.1
bentazone	239	132	380	20	7	3.1
bentazone d7	246	198	380	12	7	3.1
fipronil	434.9	329.8	380	16	7	10.92
fipronil	434.9	249.8	380	28	7	10.92
fipronil desulfinyl	389	350.9	380	16	4	10.8
fipronil desulfinyl	387	350.9	380	8	4	10.8
fipronil EI	439	333.8	380	16	4	10.92
fipronil sulfide	418.9	382.7	380	8	4	11.13
fipronil sulfide	418.9	261.9	380	28	4	11.13
fipronil sulfone	450.9	282.1	380	28	4	11.37
fipronil sulfone	450.9	244	380	48	4	11.37
fluazinam	462.9	415.8	380	16	7	12.37
fluazinam	462.9	397.8	380	12	7	12.37
fludioxonil	247	179.9	380	24	7	10
fludioxonil	247	126	380	28	7	10
Fluoroxypyr	254.02	233.8	380	0	7	3.2
Fluoroxypyr	254.02	195.9	380	4	7	3.2
Iprodione	328	141	380	4	7	11.6
Iprodione	328	42.1	380	32	7	11.6
IPRODIONE D5	333	143	380	4	7	11.6
MCPA	199.01	155	380	4	7	4.7
MCPA	199.01	140.9	380	8	7	4.7
MCPA d3	202.3	144	380	8	7	4.7
mecoprop	213	140.9	380	10	7	5.9
mecoprop	213	105	380	31	7	5.9

Méthodes analytiques LC/MS-MS

Annexes

Annexe 17. Coefficients de corrélation de Pearson entre les caractéristiques des horizons des profils de sols et les concentrations de molécules retrouvées dans ces horizons ainsi qu'entre les concentrations de molécules entre elles

	amétoctradine	argile	atrazine.2.hydroxy	azote	bénaalaxyl	boscalid	carbone	chlorantraniliprole	cyprodinil	diméthomorphe	diuron	FeOx	fluopicolide	hydroxysimazine
amétoctradine	1	-0,116	0,1984	0,1999	-0,0349	0,5915	0,2642	0,2973	1	0,3282	0,5338	-0,213	0,1858	0,2582
argile	-0,1161	1	-0,2501	-0,354	-0,1569	-0,2632	-0,3058	-0,4289	-0,1161	-0,2883	-0,347	0,2439	-0,0438	-0,131
atrazine.2.hydroxy	0,1984	-0,25	1	0,2221	0,1173	0,4599	0,4099	0,2909	0,1984	0,1623	0,196	-0,123	-0,0165	0,0668
azote	0,1999	-0,354	0,2221	1	0,1201	0,3176	0,6337	0,5	0,1999	0,2917	0,2718	0,0492	0,0443	0,4347
bénaalaxyl	-0,0349	-0,157	0,1173	0,1201	1	-0,062	0,1845	0,353	-0,0349	0,6062	0,3925	0,1015	0,4627	0,2957
boscalid	0,5915	-0,263	0,4599	0,3176	-0,062	1	0,4248	0,445	0,5915	0,13	0,6392	-0,265	0,0032	0,2637
carbone	0,2642	-0,306	0,4099	0,6337	0,1845	0,4248	1	0,7491	0,2642	0,4112	0,3972	0,3054	0,099	0,6208
chlorantraniliprole	0,2973	-0,429	0,2909	0,5	0,353	0,445	0,7491	1	0,2973	0,6068	0,4745	0,2971	0,4054	0,7191
cyprodinil	1	-0,116	0,1984	0,1999	-0,0349	0,5915	0,2642	0,2973	1	0,3282	0,5338	-0,213	0,1858	0,2582
diméthomorphe	0,3282	-0,288	0,1623	0,2917	0,6062	0,13	0,4112	0,6068	0,3282	1	0,4162	0,1824	0,7245	0,6019
diuron	0,5338	-0,347	0,196	0,2718	0,3925	0,6392	0,3972	0,4745	0,5338	0,4162	1	-0,205	0,2426	0,3842
FeOx	-0,2126	0,2439	-0,1226	0,0492	0,1015	-0,2647	0,3054	0,2971	-0,2126	0,1824	-0,205	1	0,2709	0,3865
fluopicolide	0,1858	-0,044	-0,0165	0,0443	0,4627	0,0032	0,099	0,4054	0,1858	0,7245	0,2426	0,2709	1	0,2935
hydroxysimazine	0,2582	-0,131	0,0668	0,4347	0,2957	0,2637	0,6208	0,7191	0,2582	0,6019	0,3842	0,3865	0,2935	1
hydroxyterbutylazine	0,3082	-0,122	0,0838	0,4105	0,3013	0,3009	0,5999	0,6744	0,3082	0,6181	0,4355	0,3083	0,3127	0,9725
isoxaben	0,3313	-0,482	0,4689	0,4314	0,4396	0,4845	0,5827	0,8063	0,3313	0,7172	0,5009	0,023	0,5503	0,485
limon	0,0644	0,4652	0,0358	-0,309	-0,1753	-0,0169	-0,1026	-0,0384	0,0644	-0,1099	-0,105	0,2474	-0,1042	0,0673
mandipropamide	1	-0,116	0,1984	0,1999	-0,0349	0,5915	0,2642	0,2973	1	0,3282	0,5338	-0,213	0,1858	0,2582
métalaxyl	0,5915	-0,26	0,4633	0,3176	-0,062	0,9992	0,4234	0,4426	0,5915	0,13	0,6221	-0,267	0,0032	0,2522
napropamide	-0,0244	-0,116	0,3536	0,1677	-0,0349	0,5338	0,1997	0,1813	-0,0244	-0,0635	-0,043	-0,148	-0,097	-0,118
penconazole	1	-0,116	0,1984	0,1999	-0,0349	0,5915	0,2642	0,2973	1	0,3282	0,5338	-0,213	0,1858	0,2582
pH	0,0516	-0,41	-0,1484	0,2905	0	0,0211	0,1133	0,1624	0,0516	0,0176	0,1209	0,1524	-0,2137	0,1791
pyriméthanil	-0,0244	-0,252	-0,0863	0,0967	0,6984	-0,0433	0,1611	0,2393	-0,0244	0,434	0,5915	-0,058	0,3151	0,1107
sable	0,0258	-0,845	0,1669	0,3867	0,1569	0,1546	0,1652	0,2439	0,0258	0,203	0,2138	-0,283	0,0688	-0,0001
spiroxamine	0,7157	-0,234	0,3081	0,2637	-0,05	0,8265	0,3691	0,4053	0,7157	0,1961	0,7842	-0,214	0,0684	0,3902
tébuconazole	0,5915	-0,341	0,2031	0,2756	0,3718	0,6579	0,4005	0,4769	0,5915	0,4243	0,9976	-0,213	0,2469	0,3875
thiaméthoxam	0,7157	-0,234	0,3081	0,2637	-0,05	0,8265	0,3691	0,4053	0,7157	0,1961	0,7842	-0,214	0,0684	0,3902

Annexes

	hydroxyterbutylazine	isoxaben	limon	mandipropamide	métalaxyl	napropamide	penconazole	pH	pyriméthanol	sable	spiroxamine	tébuconazole	thiaméthoxam
amétoctadine	0,3082	0,3313	0,0644	1	0,5915	-0,0244	1	0,0516	-0,0244	0,0258	0,7157	0,5915	0,7157
argile	-0,122	-0,482	0,4652	-0,1161	-0,2604	-0,1161	-0,1161	-0,41	-0,2515	-0,845	-0,2337	-0,3405	-0,2337
atrazine.2.hydroxy	0,0838	0,4689	0,0358	0,1984	0,4633	0,3536	0,1984	-0,148	-0,0863	0,1669	0,3081	0,2031	0,3081
azote	0,4105	0,4314	-0,309	0,1999	0,3176	0,1677	0,1999	0,2905	0,0967	0,3867	0,2637	0,2756	0,2637
bénalaxyl	0,3013	0,4396	-0,175	-0,0349	-0,062	-0,0349	-0,0349	0	0,6984	0,1569	-0,05	0,3718	-0,05
boscalid	0,3009	0,4845	-0,017	0,5915	0,9992	0,5338	0,5915	0,0211	-0,0433	0,1546	0,8265	0,6579	0,8265
carbone	0,5999	0,5827	-0,103	0,2642	0,4234	0,1997	0,2642	0,1133	0,1611	0,1652	0,3691	0,4005	0,3691
chlorantraniliprole	0,6744	0,8063	-0,038	0,2973	0,4426	0,1813	0,2973	0,1624	0,2393	0,2439	0,4053	0,4769	0,4053
cyprodinil	0,3082	0,3313	0,0644	1	0,5915	-0,0244	1	0,0516	-0,0244	0,0258	0,7157	0,5915	0,7157
diméthomorphe	0,6181	0,7172	-0,11	0,3282	0,13	-0,0635	0,3282	0,0176	0,434	0,203	0,1961	0,4243	0,1961
diuron	0,4355	0,5009	-0,105	0,5338	0,6221	-0,0433	0,5338	0,1209	0,5915	0,2138	0,7842	0,9976	0,7842
FeOx	0,3083	0,023	0,2474	-0,2126	-0,2666	-0,1482	-0,2126	0,1524	-0,058	-0,283	-0,2143	-0,2132	-0,2143
fluopicolide	0,3127	0,5503	-0,104	0,1858	0,0032	-0,097	0,1858	-0,214	0,3151	0,0688	0,0684	0,2469	0,0684
hydroxysimazine	0,9725	0,485	0,0673	0,2582	0,2522	-0,118	0,2582	0,1791	0,1107	-1E-04	0,3902	0,3875	0,3902
hydroxyterbutylazine	1	0,499	-0,004	0,3082	0,2894	-0,1128	0,3082	0,1377	0,1428	0,0377	0,4306	0,4406	0,4306
isoxaben	0,499	1	-0,198	0,3313	0,4859	0,2666	0,3313	0,0714	0,2989	0,378	0,3951	0,505	0,3951
limon	-0,0042	-0,1979	1	0,0644	-0,0149	-0,0129	0,0644	0,0571	-0,1482	-0,815	-0,0113	-0,0949	-0,0113
mandipropamide	0,3082	0,3313	0,0644	1	0,5915	-0,0244	1	0,0516	-0,0244	0,0258	0,7157	0,5915	0,7157
métalaxyl	0,2894	0,4859	-0,015	0,5915	1	0,5626	0,5915	0,0205	-0,0433	0,1527	0,8063	0,6416	0,8063
napropamide	-0,1128	0,2666	-0,013	-0,0244	0,5626	1	-0,0244	-0,019	-0,0244	0,0838	-0,0349	-0,0433	-0,0349
penconazole	0,3082	0,3313	0,0644	1	0,5915	-0,0244	1	0,0516	-0,0244	0,0258	0,7157	0,5915	0,7157
pH	0,1377	0,0714	0,0571	0,0516	0,0205	-0,0193	0,0516	1	0,1483	0,2224	0,0378	0,1197	0,0378
pyriméthanol	0,1428	0,2989	-0,148	-0,0244	-0,0433	-0,0244	-0,0244	0,1483	1	0,174	-0,0349	0,5626	-0,0349
sable	0,0377	0,378	-0,815	0,0258	0,1527	0,0838	0,0258	0,2224	0,174	1	0,1269	0,206	0,1269
spiroxamine	0,4306	0,3951	-0,011	0,7157	0,8063	-0,0349	0,7157	0,0378	-0,0349	0,1269	1	0,8063	1
tébuconazole	0,4406	0,505	-0,095	0,5915	0,6416	-0,0433	0,5915	0,1197	0,5626	0,206	0,8063	1	0,8063
thiaméthoxam	0,4306	0,3951	-0,011	0,7157	0,8063	-0,0349	0,7157	0,0378	-0,0349	0,1269	1	0,8063	1

Annexes

Annexe 18. Valeurs de p-value des corrélations de Pearson entre les caractéristiques des horizons des profils de sols et les concentrations de molécules retrouvées dans ces horizons ainsi qu'entre les concentrations de molécules entre elles

	amétoctradine	argile	atrazine.2.hydroxy	azote	bénaalaxyl	boscalid	carbone	chlorantraniliprole	cyprodinil	diméthomorphe	diuron	FeOx	fluopicolide	hydroxysimazine
amétoctradine		0,464	0,2079	0,204	0,8262	<0,0001	0,0909	0,0559	<0,0001	0,0339	0,0003	0,177	0,2387	0,0988
argile	0,4642		0,1102	0,022	0,3209	0,0922	0,0489	0,0046	0,4642	0,0641	0,0243	0,12	0,7831	0,4082
atrazine.2.hydroxy	0,2079	0,11		0,158	0,4593	0,0022	0,007	0,0617	0,2079	0,3045	0,2134	0,439	0,9172	0,6741
azote	0,2042	0,022	0,1575		0,4489	0,0404	<0,0001	0,0007	0,2042	0,0609	0,0817	0,757	0,7808	0,004
bénaalaxyl	0,8262	0,321	0,4593	0,449		0,6966	0,2421	0,0218	0,8262	<0,0001	0,0101	0,523	0,002	0,0572
boscalid	<0,0001	0,092	0,0022	0,04	0,6966		0,005	0,0031	<0,0001	0,4119	<0,0001	0,09	0,984	0,0916
carbone	0,0909	0,049	0,007	<0,0001	0,2421	0,005		<0,0001	0,0909	0,0068	0,0092	0,049	0,5328	<0,0001
chlorantraniliprole	0,0559	0,005	0,0617	7E-04	0,0218	0,0031	<0,0001		0,0559	<0,0001	0,0015	0,056	0,0077	<0,0001
cyprodinil	<0,0001	0,464	0,2079	0,204	0,8262	<0,0001	0,0909	0,0559		0,0339	0,0003	0,177	0,2387	0,0988
diméthomorphe	0,0339	0,064	0,3045	0,061	<0,0001	0,4119	0,0068	<0,0001	0,0339		0,0061	0,248	<0,0001	<0,0001
diuron	0,0003	0,024	0,2134	0,082	0,0101	<0,0001	0,0092	0,0015	0,0003	0,0061		0,192	0,1216	0,012
FeOx	0,1765	0,12	0,4393	0,757	0,5226	0,0902	0,0492	0,0561	0,1765	0,2476	0,1923		0,0827	0,0115
fluopicolide	0,2387	0,783	0,9172	0,781	0,002	0,984	0,5328	0,0077	0,2387	<0,0001	0,1216	0,083		0,0592
hydroxysimazine	0,0988	0,408	0,6741	0,004	0,0572	0,0916	<0,0001	<0,0001	0,0988	<0,0001	0,012	0,012	0,0592	
hydroxyterbutylazine	0,0471	0,442	0,5978	0,007	0,0525	0,0529	<0,0001	<0,0001	0,0471	<0,0001	0,0039	0,047	0,0438	<0,0001
isoxaben	0,0321	0,001	0,0017	0,004	0,0036	0,0011	<0,0001	<0,0001	0,0321	<0,0001	0,0007	0,885	0,0002	0,0011
limon	0,6851	0,002	0,8221	0,046	0,2668	0,9155	0,518	0,8092	0,6851	0,4882	0,5077	0,114	0,5112	0,672
mandipropamide	<0,0001	0,464	0,2079	0,204	0,8262	<0,0001	0,0909	0,0559	<0,0001	0,0339	0,0003	0,177	0,2387	0,0988
métalaxyl	<0,0001	0,096	0,002	0,04	0,6966	<0,0001	0,0052	0,0033	<0,0001	0,4119	<0,0001	0,088	0,984	0,1071
napropamide	0,8781	0,464	0,0216	0,288	0,8262	0,0003	0,2047	0,2506	0,8781	0,6895	0,7855	0,349	0,5413	0,4566
penconazole	<0,0001	0,464	0,2079	0,204	0,8262	<0,0001	0,0909	0,0559	<0,0001	0,0339	0,0003	0,177	0,2387	0,0988
pH	0,7456	0,007	0,3484	0,062	1	0,8947	0,4748	0,3042	0,7456	0,912	0,4455	0,335	0,1742	0,2565
pyriméthanol	0,8781	0,108	0,587	0,542	<0,0001	0,7855	0,3082	0,1269	0,8781	0,0041	<0,0001	0,715	0,0421	0,4854
sable	0,8713	<0,0001	0,2908	0,011	0,3212	0,3281	0,2956	0,1196	0,8713	0,1972	0,1739	0,069	0,6652	0,9993
spiroxamine	<0,0001	0,136	0,0472	0,092	0,7532	<0,0001	0,0162	0,0078	<0,0001	0,2133	<0,0001	0,173	0,6668	0,0106
tébuconazole	<0,0001	0,027	0,1971	0,077	0,0153	<0,0001	0,0086	0,0014	<0,0001	0,0051	<0,0001	0,175	0,1149	0,0112
thiaméthoxam	<0,0001	0,136	0,0472	0,092	0,7532	<0,0001	0,0162	0,0078	<0,0001	0,2133	<0,0001	0,173	0,6668	0,0106

Annexes

	hydroxyterbuthylazine	isoxaben	limon	mandipropamide	métalaxyl	napropamide	penconazole	pH	pyriméthanol	sable	spiroxamine	tébuconazole	thiaméthoxam
amétoctradine	0,0471	0,0321	0,685	<0,0001	<0,0001	0,8781	<0,0001	0,746	0,8781	0,871	<0,0001	<0,0001	<0,0001
argile	0,4416	0,0012	0,002	0,4642	0,0958	0,4642	0,4642	0,007	0,1082	<0,0001	0,1364	0,0273	0,1364
atrazine.2.hydroxy	0,5978	0,0017	0,822	0,2079	0,002	0,0216	0,2079	0,348	0,587	0,291	0,0472	0,1971	0,0472
azote	0,0069	0,0043	0,046	0,2042	0,0404	0,2884	0,2042	0,062	0,5422	0,011	0,0916	0,0773	0,0916
bénalaxyl	0,0525	0,0036	0,267	0,8262	0,6966	0,8262	0,8262	1	<0,0001	0,321	0,7532	0,0153	0,7532
boscalid	0,0529	0,0011	0,916	<0,0001	<0,0001	0,0003	<0,0001	0,895	0,7855	0,328	<0,0001	<0,0001	<0,0001
carbone	<0,0001	<0,0001	0,518	0,0909	0,0052	0,2047	0,0909	0,475	0,3082	0,296	0,0162	0,0086	0,0162
chlorantraniliprole	<0,0001	<0,0001	0,809	0,0559	0,0033	0,2506	0,0559	0,304	0,1269	0,12	0,0078	0,0014	0,0078
cyprodinil	0,0471	0,0321	0,685	<0,0001	<0,0001	0,8781	<0,0001	0,746	0,8781	0,871	<0,0001	<0,0001	<0,0001
diméthomorphe	<0,0001	<0,0001	0,488	0,0339	0,4119	0,6895	0,0339	0,912	0,0041	0,197	0,2133	0,0051	0,2133
diuron	0,0039	0,0007	0,508	0,0003	<0,0001	0,7855	0,0003	0,446	<0,0001	0,174	<0,0001	<0,0001	<0,0001
FeOx	0,047	0,8852	0,114	0,1765	0,0879	0,349	0,1765	0,335	0,7153	0,069	0,173	0,1752	0,173
fluopicolide	0,0438	0,0002	0,511	0,2387	0,984	0,5413	0,2387	0,174	0,0421	0,665	0,6668	0,1149	0,6668
hydroxysimazine	<0,0001	0,0011	0,672	0,0988	0,1071	0,4566	0,0988	0,257	0,4854	0,999	0,0106	0,0112	0,0106
hydroxyterbuthylazine		0,0008	0,979	0,0471	0,063	0,4771	0,0471	0,385	0,3669	0,813	0,0044	0,0035	0,0044
isoxaben	0,0008		0,209	0,0321	0,0011	0,0878	0,0321	0,653	0,0545	0,014	0,0096	0,0006	0,0096
limon	0,9791	0,209		0,6851	0,9255	0,9354	0,6851	0,719	0,3489	<0,0001	0,9433	0,5498	0,9433
mandipropamide	0,0471	0,0321	0,685		<0,0001	0,8781	<0,0001	0,746	0,8781	0,871	<0,0001	<0,0001	<0,0001
métalaxyl	0,063	0,0011	0,926	<0,0001		0,0001	<0,0001	0,897	0,7855	0,335	<0,0001	<0,0001	<0,0001
napropamide	0,4771	0,0878	0,935	0,8781	0,0001		0,8781	0,903	0,8781	0,598	0,8263	0,7855	0,8263
penconazole	0,0471	0,0321	0,685	<0,0001	<0,0001	0,8781		0,746	0,8781	0,871	<0,0001	<0,0001	<0,0001
pH	0,3846	0,653	0,719	0,7456	0,8974	0,9032	0,7456		0,3486	0,157	0,8122	0,4503	0,8122
pyriméthanol	0,3669	0,0545	0,349	0,8781	0,7855	0,8781	0,8781	0,349		0,27	0,8263	0,0001	0,8263
sable	0,8125	0,0136	<0,0001	0,8713	0,3345	0,5979	0,8713	0,157	0,2704		0,4231	0,1906	0,4231
spiroxamine	0,0044	0,0096	0,943	<0,0001	<0,0001	0,8263	<0,0001	0,812	0,8263	0,423		<0,0001	<0,0001
tébuconazole	0,0035	0,0006	0,55	<0,0001	<0,0001	0,7855	<0,0001	0,45	0,0001	0,191	<0,0001		<0,0001
thiaméthoxam	0,0044	0,0096	0,943	<0,0001	<0,0001	0,8263	<0,0001	0,812	0,8263	0,423	<0,0001	<0,0001	