



Rapport final – 6^e comité d'accompagnement

AIL4WaterQuality

Doctorante : Pirlot Clémence

Responsable de projet : Degré Aurore

Partenaires : CRA-W, Greenotec et Protect'eau



Table des matières

1.	Introduction.....	3
1.1.	Contexte	3
1.2.	Expérience structurante AIL	4
2.	Objectifs.....	6
3.	Objectif 1 : instrumenter l'expérience structurante	7
3.1.	Sondes et data loggers	7
3.2.	Plaques EcoTech.....	7
3.3.	Plan d'expérimentation.....	8
3.4.	Installation.....	9
4.	Objectif 2 : créer une base de données dynamique	11
5.	Objectif 3 : analyser l'hydrodynamique des parcelles et les flux de soluté	12
5.1.	Hydrodynamique des parcelles	13
5.1.1.	Calibration sondes Teros 12	13
5.1.2.	Evolution de la teneur en eau	14
5.1.3.	Courbe de rétention des sols	20
5.2.	Flux de soluté	27
5.2.1.	Flux de pesticides et leurs métabolites	29
5.2.2.	Flux du nitrate	33
5.3.	Communication	35
6.	Objectif 4 : étudier la lixiviation des pesticides en colonnes de sol.....	36
6.1.	Expériences préliminaires : 2020	36
6.1.1.	Matériel et méthodes.....	36
6.1.2.	Résultats	37
6.2.	Expériences de lixiviation de pesticides préliminaires : 2021	41
6.2.1.	Test colonne unique	41
6.2.2.	Première expérience de lixiviation	43
6.2.3.	Test supplémentaire.....	45
6.3.	Expériences de lixiviation de pesticides finales : 2021-2022	47
6.3.1.	Matériels et méthodes	47
6.3.2.	Comparaison des courbes d'élution.....	49
6.3.3.	Comparaison des quantités récupérées.....	54
6.3.4.	Comparaison des bilans des pesticides	56

6.4.	Modélisation Hydrus	58
6.4.1.	Théorie.....	58
6.4.2.	Modèle à l'équilibre bentazone	59
6.4.3.	Modèle double porosité - eau	61
6.4.4.	Modélisation double porosité – pesticides	63
6.4.5.	Comparaison des valeurs entre pesticides et avec l'indice ESO	75
7.	Bibliographie.....	79

1. Introduction

1.1. Contexte

Ces dernières décennies, l'utilisation intensive des pesticides sur les terres agricoles a eu des répercussions négatives sur la qualité des ressources naturelles. L'utilisation des pesticides a augmenté de 50% par rapport aux années 1990 avec 2,7 millions de tonnes de pesticides achetées en 2020. Les principaux types de pesticides utilisés sont les herbicides qui représentent 55% de pesticides appliqués sur les parcelles agricoles en 2018 (FAO, 2022). Une partie de ces pesticides va alors être lixiviée à travers le profil de sol et mener à une détérioration de la qualité des eaux souterraines (Jurado et al., 2012; Labite et al., 2013). En effet, une grande quantité de pesticides et leur métabolite sont fréquemment retrouvés dans les eaux souterraines, qui sont la plus grande source d'eau potable dans de nombreux pays d'Europe (Köck-schulmeyer et al., 2014; Pietrzak et al., 2019; Baran et al., 2021; EurEau, 2021). De plus, le nitrate est le contaminant le plus retrouvé dans les eaux souterraines en Union européenne avec 38% des nappes d'eau qui sont significativement sous pression en raison de pollution agricole (WWDR, 2015).

En Wallonie, presque 80% de l'eau utilisée provient des nappes d'eau souterraines en 2019. Entre 2017 et 2020, les pesticides ont été détectés dans 61,7% des sites de surveillance de la qualité de l'eau. Les herbicides sont responsables de la majorité des contaminations. Parmi ceux-ci, huit sont encore autorisés à savoir le métamitron, la bentazone, le metazachlore, le chlortoluron, le flufenacet, le terbuthylazine, l'ethofumesate et le S-metolachlore. De plus, le nitrate est le polluant principal avec la majorité des aquifères qui dépassent la valeur guide de 25 mg/l sur plus de la moitié de leur site de contrôle. Ainsi, les zones vulnérables au nitrate couvrent à l'heure actuelle 91% des volumes d'eau prélevés des eaux souterraines pour la distribution publique avec des concentrations moyennes entre 25 et 55 mg/l (SPW Agriculture Ressources Naturelles et Environnement, 2022).

Afin de réduire l'impact des systèmes agricoles sur les ressources en eau souterraine, deux voies sont explorées au sein du projet AIL4WaterQuality.

Premièrement, une transition des systèmes agricoles actuels vers des systèmes de productions innovants, plus respectueux de l'environnement et répondant aux nouveaux modes de consommation. Des pratiques agricoles dites durables émergent avec notamment des rotations longues incluant une diversité de culture, la mise en place de couvert, un travail du sol réduit, un lien avec l'élevage et les cultures, une utilisation d'intrants plus raisonnée ou encore des pratiques d'agroforesterie (Piñeiro et al., 2020). Cependant, les effets de ces pratiques agricoles sur les ressources en eau ne sont pas encore connus. Or, l'étude de l'impact de ces nouvelles pratiques sur les sols et le transport de l'eau et des solutés est nécessaire pour en évaluer leur pertinence. Les propriétés hydrodynamiques des sols comme la rétention en eau des sols ou la conductivité hydraulique des sols sont à la base des modélisations des flux d'eau et de soluté dans les sols, utilisées dans l'aide à la prise de décision. Ces propriétés peuvent être obtenues par mesures ponctuelles sur des échantillons de sol non perturbé (Geris et al., 2021). Cependant, la structure du sol et donc ses propriétés hydrodynamiques ne sont pas constantes mais vont évoluer au cours du temps en fonction des pratiques agricoles, de la croissance de la végétation et des conditions météorologiques (Tifafi et al., 2017). Ainsi, le projet AIL4WaterQuality vise à réaliser un monitoring hydrologique de la transition d'un système de production classique vers trois systèmes de productions innovants comprenant plusieurs pratiques agricoles durables sur un sol limoneux typique de Wallonie. Ce monitoring permettra de suivre

l'évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques des sols et de la lixiviation des pesticides et du nitrate des systèmes innovants.

Deuxièmement, une meilleure compréhension du devenir des pesticides au sein d'un profil de sol. De nombreux outils de modélisation ont été développés afin d'évaluer rapidement les risques potentiels liés à l'utilisation de pesticides sur les terres agricoles (Kördel et al., 2006; Labite et al., 2011; European Commission, 2014). Deux paramètres sont nécessaires afin de modéliser les flux de pesticides au sein d'un profil de sol. Il s'agit du coefficient de sorption (K_d) et du temps de demi-vie des pesticides (DT_{50}) (Kahl et al., 2015). En effet, les processus contrôlant majoritairement la lixiviation des pesticides jusque dans les eaux souterraines sont la sorption/désorption sur les particules de sol et la dégradation des pesticides (Arias-Estévez et al., 2008; Malla et al., 2021). A l'heure actuelle, afin d'autoriser un pesticide au sein de l'UE, les 9 scénarios du groupe d'étude FOCUS sont utilisés pour estimer le risque de lixiviation pour l'ensemble de la gamme géoclimatique de l'Europe. De plus, les paramètres de sorption et de dégradation utilisés sont le résultat d'expériences de laboratoire ou en lysimètres réalisées par les fabricants de pesticides sur différents sites dans quelques pays d'Europe. Cependant, il a été montré que ces scénarios avec ces paramètres ne permettaient pas de représenter précisément les conditions spécifiques d'un pays ou d'un territoire (Labite et al., 2013; Cueff et al., 2020). Il est donc recommandé par les scientifiques et le groupe FOCUS d'estimer les paramètres de sorption et de dégradation nécessaire par les modèles grâce à des expériences de lixiviation sur sol étudié (FOCUS, 2009). La modélisation inverse d'expériences de lixiviation de pesticides en colonnes de sol non perturbées permet d'obtenir des paramètres ajustés (Köhne et al., 2004; Mertens et al., 2009; Dusek et al., 2015). Le projet AIL4WaterQuality a pour objectif de réaliser des expériences de lixiviation des 8 pesticides encore autorisés et couramment retrouvés dans les eaux souterraines sur colonnes de sol non perturbées. Ces expériences permettront d'obtenir des paramètres de sorption et de dégradation adaptés à la Wallonie et de rendre la modélisation plus fiable pour les prises de décision.

1.2. Expérience structurante AIL

Les systèmes innovants étudiés au sein du projet font partie de l'expérience structurante EcoFoodSystem menée au sein du Care « Agriculture Is Life ». Trois systèmes de productions innovants, élaborés en fonction de l'alimentation possible du futur, ont été implémentés en septembre 2020 sur les parcelles de la ferme expérimentale de Gembloux Agro-Bio Tech. Ces systèmes comprennent des rotations longues de 8 années avec des cultures diversifiées, des intercultures et se veulent sans pesticides.

Le premier système est qualifié de flux animal-végétal hors sol. Ce système a deux variantes, avec et sans l'usage d'herbicides. L'animal est intégré au système par les exportations de sous-produits comme le foin et l'importation de matière organique d'origine animale comme le fumier. Depuis septembre 2020, des CIPAN puis de la betterave ont été mis la première année puis du froment d'hiver a été planté la deuxième année à la temporalité 1. La troisième année (2023), des pommes de terres ont été implantées. Au niveau de la temporalité 2 (5^e année de la rotation) du colza, un mélange de froment d'hiver et de pois et du maïs ont été plantés respectivement à l'année 1, 2 et 3.

Le deuxième système innovant est qualifié de flux animal-végétal en interactions agroécologiques. L'animal est intégré au système par les exportations de sous-produits, l'importation de matière organique

d'origine animale et les périodes de pâturage qui s'étendront sur plus de 2 ans et demi. Pour la temporalité 1, des CIPAN, du maïs et du froment d'hiver ont été plantés à l'année 1 et 2. La troisième année, de la féverole de printemps a été implantée. Au niveau de la temporalité 2, du colza et un mélange de froment et de pois ont été implantés. En 2023, une prairie permanente a été installée.

Le troisième système est dit « vegan » et ne considère pas les animaux. Aucune matière organique d'origine animale ne sera apportée au système et les cultures de la rotation sont uniquement destinées à l'humain. A la temporalité 1, de la caméline, du froment d'hiver et de la féverole de printemps ont été mis en place et à la temporalité 2, du colza, du froment d'hiver et du pois ont été plantés sur les parcelles.

A l'heure actuelle (décembre 2023), les cultures ont été récoltées à l'exception des pommes de terre. La prairie permanente est toujours en place. Pour la quatrième année de rotation, du froment d'hiver sera remis sur l'ensemble des parcelles à l'exception de la prairie permanente et de la rotation vegan à la temporalité 2 où de l'orge sera implanté.

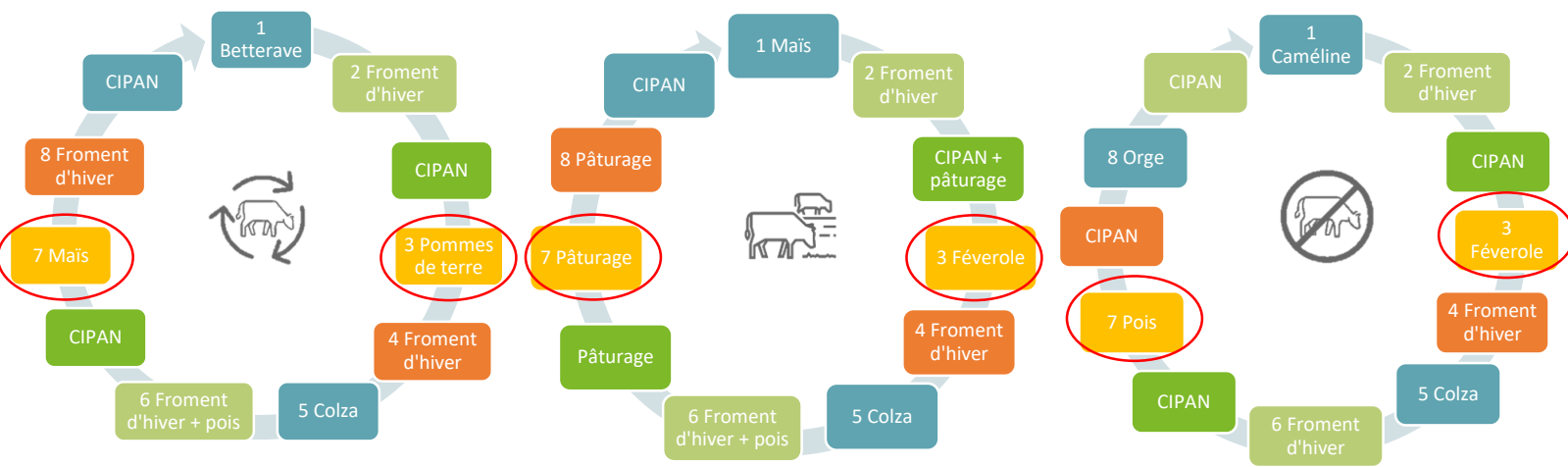


Figure 1. Rotations des trois systèmes de productions innovants. Les cultures entourées en rouge sont celles mises en place en ce moment (décembre 2023).

2. Objectifs

Le projet comporte quatre objectifs majeurs :

- 1) L'instrumentation des trois systèmes de productions innovants afin d'en réaliser le suivi hydrologique.
- 2) L'établissement d'une base de données dynamique des trois systèmes de production. Les données seront accessibles et téléchargeables pour tout utilisateur intéressé.
- 3) La quantification de l'impact de la transition agricole sur la qualité de l'eau et les propriétés hydrodynamiques des sols, nécessaires à la modélisation des flux d'eau et de solutés dans la zone racinaire puis vers les eaux souterraines.
- 4) L'enrichissement des connaissances en termes de transfert des pesticides dans les sols grâce à des expériences de lixiviation de pesticides sur des colonnes de sol. Ces expériences permettront de quantifier les paramètres de sorption et de dégradation, utiles à leur gestion.

Le projet AIL4WaterQuality est divisé en deux grandes parties : l'expérience structurante AIL et les expériences de lixiviation des pesticides en laboratoire. Les trois premiers objectifs du projet se rapportent à l'expérience structurante AIL tandis que le quatrième se rattache aux expériences en laboratoire.

3. Objectif 1 : instrumenter l'expérience structurante

Le premier objectif est d'instrumenter l'expérience structurante afin de suivre l'évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques des sols et de la lixiviation des pesticides et du nitrate des systèmes innovants. Pour ce faire, des sondes de teneur en eau, des sondes de potentiel et des plaques de prélèvements de l'eau ont été nécessaires.

3.1. Sondes et data loggers

Les sondes de teneur en eau et de potentiel hydrique sont les sondes Teros 12 et Teros 21 de MeterGroup (figure 2). Les sondes de teneur en eau permettent également de mesurer la conductivité électrique du sol et la température. Ces sondes sont précises après calibration, robustes et ne demandent que peu d'entretien. Les sondes Teros 21 mesurent le potentiel hydrique dans une grande gamme de valeur allant de -9 à -2000 kPa. Ces données sont importantes car elles permettent de renseigner sur l'état énergétique de l'eau dans le sol et donc sur la disponibilité de l'eau pour les plantes.

Les data loggers ZL6 de MeterGroup ont été choisis car ils permettent une connexion simple et robuste avec les sondes. De plus, ils sont équipés de deux panneaux solaires permettant de recharger les piles intégrées.



Figure 2. Sondes Teros 12, 21 et data logger ZL6

3.2. Plaques EcoTech

Afin de récolter l'eau du sol, des plaques de prélèvements EcoTech ont été installées sur le terrain (figure 3). Ces plaques offrent une grande surface d'échantillonnage et permettent de mieux prendre en compte l'hétérogénéité du sol (Singh et al., 2018). Les plaques choisies sont en verre poreux afin de pouvoir analyser le nitrate et les pesticides des eaux récoltées. En effet, d'autres matériaux comme la céramique peuvent absorber jusqu'à 80% des pesticides (Kasteel et al., 2007). Ces plaques sont reliées à un système

sous vide et à des bouteilles de recueillement de l'eau. Le système sous vide, la batterie ainsi que les bouteilles de recueillement sont placés dans une boîte isotherme en surface.



Figure 3. Plaques de prélèvement et boîte isotherme contenant les bouteilles de recueillement et la pompe à vide.

3.3. Plan d'expérimentation

Les trois systèmes innovants et la variante avec herbicides du premier système ont été implantés à deux temporalités, à l'année 1 et 5 des rotations, sur les 8 parcelles du bloc cimetière de l'expérience structurante (figure 4). Le sol est limoneux à drainage naturel favorable et une faible pente est présente. Les différentes pratiques agricoles vont influencer la structure et les propriétés hydrodynamiques des sols. Les flux d'eau, d'azote et des pesticides vont donc être influencés par les différents systèmes en fonction de la teneur en eau du sol, des flux préférentiels, du labour, de l'amendement ou encore des cultures (Singh et al., 2002).

Les 8 parcelles ont été instrumentées en septembre 2020. Des tranchées de 1,5 m de profondeur ont été réalisées sur les parcelles à l'aide d'une mini-pelle. Les sondes de teneur en eau et de potentiel ont été placées à 30, 60 et 90 cm de profondeur, en parallèle dans les 8 parcelles. Ces profondeurs ont été choisies car elles représentent la jonction entre deux horizons du sol. Les 6 sondes de chaque parcelle sont reliées à un data logger. De plus, trois plaques de prélèvements de la solution du sol ont été installées dans chaque parcelle en dessous de la zone racinaire, à savoir à 1,2 m de profondeur. En raison de la grande hétérogénéité spatiale du sol, réaliser une mesure précise de la concentration en soluté de l'eau présente dans la zone vadose peut s'avérer difficile (Singh et al., 2018). Ainsi, les trois plaques de prélèvements permettent de rendre l'échantillon d'eau analysé plus représentatif. Une boîte isotherme avec 6 bouteilles de recueillement est installée sur le terrain pour deux parcelles. L'ensemble des câbles a été mis dans des gaines solides. Les data loggers ont été montés sur des poteaux en bois et les boîtes isothermes ont été recouvertes de bâches vertes de protection.

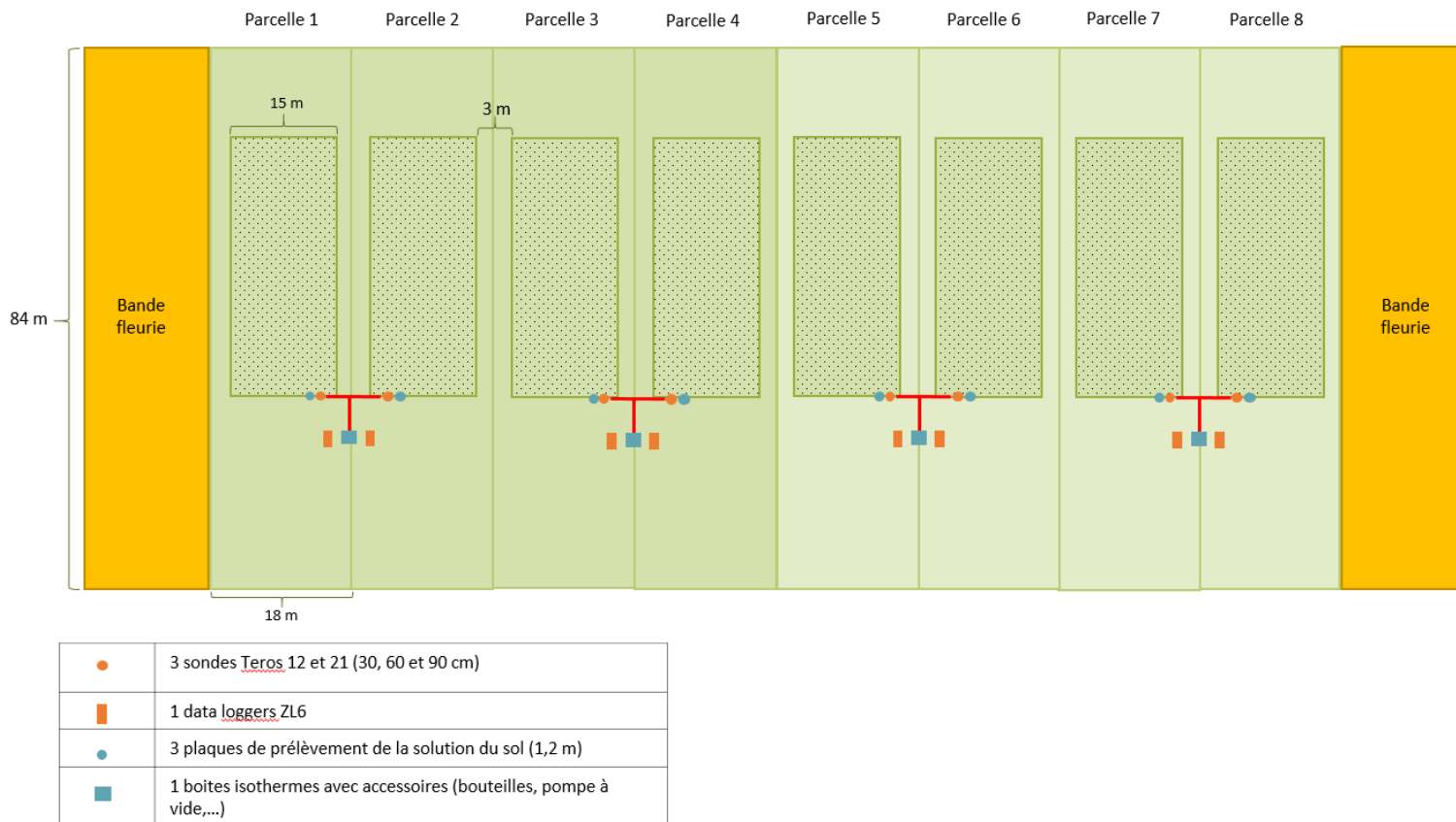


Figure 4. Plan d'expérimentation projet AIL4WaterQuality

3.4. Installation

L'ensemble du matériel a été installé début septembre 2020. Une tranchée de 1,5 m de profondeur a été creusée grâce à une mini-pelle dans chacune des 8 parcelles. Par tranchée, les 3 sondes Teros 12 et les 3 sondes Teros 21 ont été placées de part et d'autre de la tranchée, en parallèle. Les trois plaques de prélèvements ont été placées au bout de la tranchée à 1,2 m de profondeur.



Figure 5. Installation des sondes et des plaques de prélèvements dans la tranchée de chaque parcelle

L'ensemble des câbles ont été mis dans des gaines solides et acheminés jusqu'aux data loggers et boîtes isothermes dans des tranchées de 30 cm de profondeur. Les data loggers ont été montés sur des poteaux et les boîtes isothermes ont été recouvertes de bâches de protection.

En 2022, sur les 8 parcelles pour la deuxième et sixième année de rotation (années d'uniformisation), du froment d'hiver avec ou sans pois puis des couverts différents en fonction du système ont été implantés.



Figure 6. Froment d'hiver (avec pois) et couverts des parcelles de l'expérience structurante en 2022.

En 2023, des cultures variées comme du maïs, des pommes de terre, de la féverole, du pois et une prairie permanente ont été implantés.



Figure 7. Pommes de terre, maïs et prairie permanente avec pâturage de l'expérience structurante en 2023.

4. Objectif 2 : créer une base de données dynamique

Après l'instrumentation de l'expérience structurante, le deuxième objectif est de fournir une base de données dynamique du site d'étude. Depuis 2020, l'ensemble des données est rapatrié sur l'interface ZentraCloud de MeterGroup. Cette interface permet de visualiser les données collectées par les 8 data loggers en temps réel et de télécharger les données. L'ensemble des mesures est pris par les sondes toutes les 15 minutes.

D'octobre 2020 à novembre 2023, 110.752 mesures ont été prises par chaque sonde, pour chaque grandeur mesurée. L'expérience comporte 24 sondes de teneur en eau et 24 sondes de potentiel, ainsi, 2.658.071 mesures de teneur en eau et de potentiel ont été enregistrées depuis le début de l'expérience.

L'ensemble des données enregistrées ne sont pas validées. En effet, le mois de septembre 2020 n'est pas pris en compte en raison de la perturbation du sol engendrée par la mise en place des sondes sur le terrain. De plus, en raison de faux contacts entre les sondes et les data loggers, certaines mesures n'ont pas pu être enregistrées. Durant l'année 2022-2023, seule la sonde de potentiel hydrique à 60 cm de la parcelle 3 a subi des faux contacts. Ainsi, de janvier 2022 à février 2023, 5,3% des données de cette sonde n'ont pas pu être enregistrées entre mars et avril 2022. Depuis le début de l'expérience en octobre 2020, 100% des données ont été enregistrées pour les parcelles 1, 5, 7 et 8. Pour la parcelle 2, 0,37% des données de teneur en eau à 60 cm n'ont pas pu être enregistrées. Concernant la parcelle 3, 8,62% et 2,54% des données de potentiel à 30 cm et à 60 cm de profondeur respectivement n'ont pas été collectées. Enfin, pour la parcelle 4, 6,17% des données de teneur en eau à 90 cm sont manquantes.

Au niveau de la parcelle 6, l'ensemble des sondes ont été coupées lors de la préparation du sol et du semis des pommes de terre. Aucune donnée n'a pu être récupérée entre le 23 et le 31 mai 2023. Le 31 mai, les câbles des sondes ont été resoudés et sécurisés afin de rétablir la transmission des données au data logger.



Figure 8. Dégâts aux sondes de la parcelle 6 de mai 2023

Au total, 2,7% des données de l'ensemble des sondes placées sur le terrain n'ont pas pu être enregistrées.

La base de données est en cours de création au sein du Care Agriculture Is Life. Cette base de données regroupera l'ensemble des mesures prises sur l'essai (teneur en eau, rendement des cultures, recensement des mauvaises herbes, ...). Dès la base de données finalisée, des clés d'accès pourront être fournies à tout utilisateur intéressé.

5. Objectif 3 : analyser l'hydrodynamique des parcelles et les flux de soluté

Le troisième objectif du projet est de suivre l'évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques des systèmes de productions innovants et de quantifier l'impact de ces systèmes sur les flux d'eau, d'azote et de pesticides.

En effet, les pratiques agricoles et les conditions climatiques variables vont impacter la structure du sol et donc les propriétés hydrauliques des sols. Les propriétés hydrauliques des sols telles que la courbe de rétention en eau du sol et la conductivité hydraulique sont à la base de la modélisation des flux d'eau dans les sols. Cependant, la plupart des études et des modèles ne considèrent pas la variation temporelle de ces propriétés. Pourtant, quantifier l'évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques des sols est essentiel afin de mieux comprendre l'impact des pratiques agricoles sur la structure du sol (Chandrasekhar et al., 2018).

Dans la plupart des études, l'impact d'une pratique agricole et donc les variations temporelles qui y sont liées sont investigués en utilisant des mesures ponctuelles sur le terrain ou au laboratoire à plusieurs temps (Alskaf et al., 2021; Geris et al., 2021). Les résultats obtenus sont alors souvent incohérents entre les études en raison de différents moments d'échantillonnage ou du type de mesure réalisée (Chandrasekhar et al., 2018). De plus, la majorité des études se focalisent sur l'horizon de surface du sol et ne considèrent pas les effets sur les horizons inférieurs (Wahren et al., 2009).

Ainsi, le projet AIL4WaterQuality ambitionne de réaliser un monitoring des propriétés hydrodynamiques des sols et donc de la structure des sols jusque 90 cm de profondeur pour trois systèmes de productions innovants comprenant plusieurs pratiques agricoles durables. Les données de teneur en eau et de potentiel permettront d'obtenir l'évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques du sol. De plus, les résultats des analyses en nitrate et en pesticides des eaux récupérées à 1,2 m de profondeur serviront à étudier l'impact de la transition vers les systèmes de productions innovants sur les flux de nitrate et sur l'épuisement des pesticides.

5.1. Hydrodynamique des parcelles

5.1.1. Calibration sondes Teros 12

Les sondes Teros 12 mesurent la teneur en eau volumétrique en mesurant initialement la permittivité diélectrique du sol. Cependant, la mesure de permittivité diélectrique va être influencée par la densité apparente, la texture, la minéralogie et la salinité du sol. Ainsi, pour les trois profondeurs où les sondes Teros 12 ont été placées, à savoir à 30, 60 et 90 cm, une calibration spécifique au sol a dû être réalisée (figure 9).



Figure 9. Trois premiers horizons du sol. Flèches à 30, 60 et 90 cm de profondeur.

Cette calibration permet d'augmenter la précision des sondes de 3-4 % à 1-2 %. Des mesures ont été réalisées avec 3 sondes différentes à 0, 10, 20, 30 et 40% de teneur en eau. Les données brutes mesurées par les sondes sont alors mises en relation avec la teneur en eau du sol. Des R^2 entre 0,998 et 0,999 ont été obtenus montrant la grande précision de la calibration.



Figure 10. Sols prélevés à 30, 60 et 90 cm de profondeur afin de réaliser la calibration des sondes Teros 12.

5.1.2. Evolution de la teneur en eau

Alors que l'année 2021 fut très humide, une sécheresse a eu lieu au printemps 2022. Les dynamiques d'assèchement et d'humification du sol des différents systèmes de productions ont pu être analysées et comparées. La même analyse est réalisée pour l'année 2023.

Assèchement : février à septembre 2022

L'évolution des teneurs en eau des 8 parcelles étudiées de février à septembre 2022 est représentée à la figure 11.

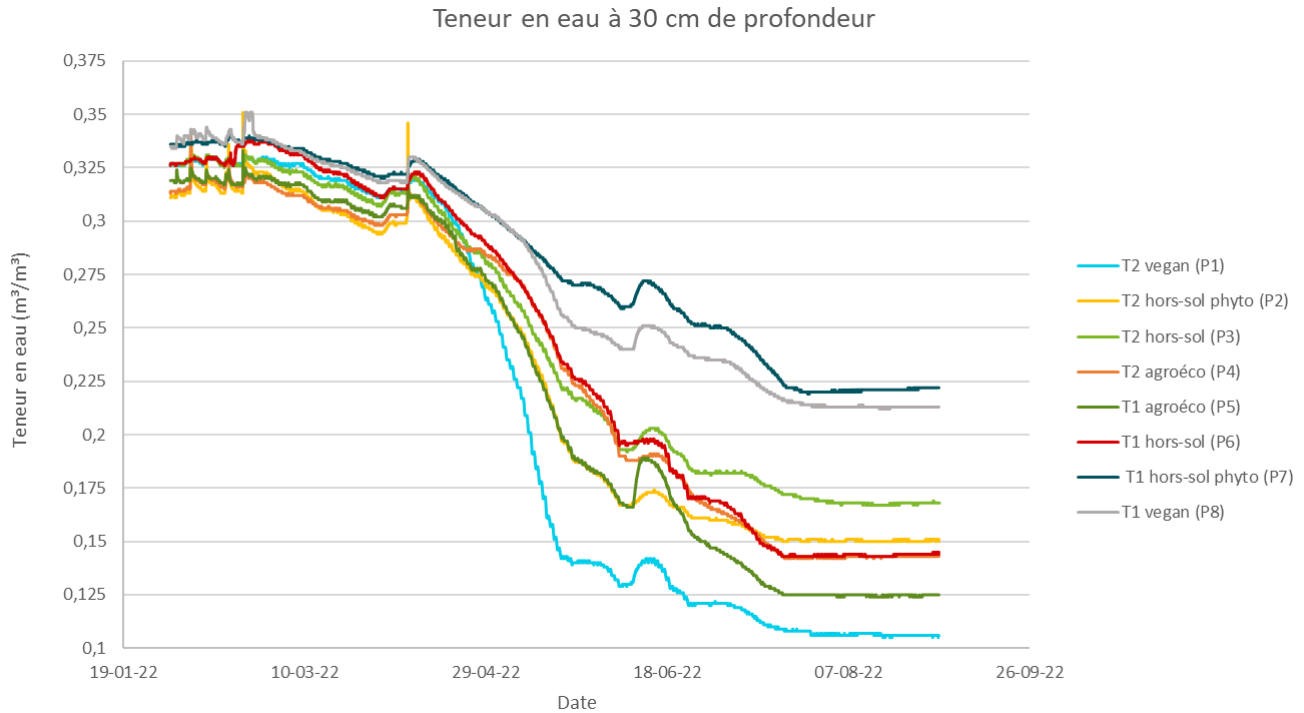


Figure 11. Evolution temporelle des teneurs en eau pour les 8 parcelles étudiées entre février et septembre 2022.

Une première observation est que les dynamiques d'assèchement sont différentes entre les parcelles et donc entre les systèmes de productions. L'année 2021-2022 est une année d'uniformisation entre les parcelles avec du froment d'hiver qui a été semé mi-décembre 2021. Ensuite, un passage de houe et de herse rotative a été effectué le 10 et le 11 mars 2022. La récolte du froment a eu lieu fin juillet 2022. Pour les parcelles T2 sauf la T2 vegan, une association froment d'hiver+pois a été semé. Les différentes dynamiques d'assèchement peuvent être attribuées à l'impact de la culture précédente, à la différence entre froment seul et froment+pois ainsi qu'aux différents rendements en froment des parcelles. L'assèchement des sols s'est réalisé en deux phases. Tout d'abord entre février et avril 2022, les teneurs en eau des parcelles ont diminué lentement et sont restées proches les unes des autres. Ensuite, après avril 2022, les teneurs en eau ont fortement baissé et des différences plus marquées entre les parcelles ont été observées. Ces deux phases distinctes peuvent être dues aux températures et aux stades de croissance du froment d'hiver. En effet, entre février et mi-avril 2022, les températures maximales sont passées de 9,8°C à 17,7°C et le froment d'hiver est passé de jaunes pousses à plantules de plusieurs feuilles (figure 12).



Figure 12. Croissance du froment d'hiver entre le 20 mars 2022 à gauche et le 20 avril 2022 à droite.

Les courbes des parcelles T2 où du colza était implanté lors de la première année sont généralement plus basses que celles des parcelles T1. Les parcelles T2 montrent une plus faible rétention de l'eau lors d'une période de sécheresse. Les deux parcelles vegan T1 et T2 ont des capacités de rétention en eau très différentes l'une de l'autre, en fonction de la culture précédente à savoir de la caméline et du colza, montrant l'impact de la culture précédente. Les légères différences entre les courbes T2 peuvent être attribuées à des textures des sols légèrement différents. De plus, ces différences peuvent être attribuées à différents rendements en froment d'hiver. La parcelle T2 vegan a atteint un rendement de 9,36 T/ha contre 8,91 T/ha pour la parcelle T2 hors-sol phyto, 7,61 T/ha pour la parcelle T2 hors-sol et 5,54 T/ha pour la T2 agro-éco. Seul du froment d'hiver était planté sur la parcelle T2 vegan contrairement aux trois autres parcelles T2 où du froment+pois était implanté. Cela peut expliquer le plus haut rendement et la plus faible teneur en eau de cette parcelle. La parcelle T2 hors-sol phyto a un rendement plus élevé que la parcelle T2 hors-sol de référence, pouvant expliquer la plus grande teneur en eau de la parcelle sans herbicides. La parcelle T2 agroéco à quant à elle le rendement le plus faible mais à une plus faible rétention d'eau que les parcelles hors-sol de référence et phyto.

Concernant la temporalité 1, la parcelle T1 hors-sol phyto où de la betterave était implantée à l'année 1 retient mieux l'eau que la référence sans herbicides. Cette différence peut être attribuée à une structure du sol différente ainsi qu'à une plus faible quantité d'adventices sur la parcelle phyto qui pompent moins l'eau. En effet, un désherbage chimique a eu lieu sur la parcelle phyto à la place d'un passage de herse fin avril 2022.

Au niveau des trois rotations sans phyto de la temporalité 1, la rotation vegan retient mieux l'eau que la rotation hors-sol de référence. Sur la parcelle vegan, de la caméline était implanté la première année contre de la betterave pour la parcelle hors-sol. Le travail du sol réduit et les machines agricoles plus légères pour la récolte de la caméline ont engendré une plus faible compaction du sol et une meilleure conservation de la structure du sol que pour la parcelle en betteraves. De plus, le rendement du froment d'hiver après la caméline est supérieur avec 8,12 T/ha que le rendement après la betterave avec 6,12 T/ha. Visuellement, le froment était également plus grand et vert au niveau de la parcelle vegan que des parcelles hors-sol où il était plus petit et jauni, montrant un probable effet de la compaction des sols (figure 13). Ainsi, la culture précédente peut avoir un impact sur la rétention en eau du sol l'année suivante. Ces différences de rendement sur également dues à des quantités de reliquats azotés dans les sols différents. En effet, en mars 2022, entre 0 et 90 cm de profondeur, 17,25 kg d'azote par hectare ont été retrouvés au

niveau de la parcelle T1 vegan contre seulement 8,98 et 7,98 kg/ha pour les parcelles T1 agroéco et hors-sol respectivement. La parcelle T1 agroéco où du maïs a été planté en première année a une teneur en eau plus faible que les parcelles vegan et hors-sol pour un rendement de 6,84 T/ha. La récolte plus précoce du maïs et son système racinaire important ont pu engendrer une structure du sol différente, retenant moins l'eau que les deux autres parcelles.



Figure 13. Froment d'hiver en mai 2022, la parcelle T1 vegan se situe à droite du data logger et la parcelle T1 hors-sol à gauche.

Au niveau de l'horizon 2 et 3, les mêmes tendances que pour l'horizon 1 sont observées, excepté pour la parcelle T1 vegan (figure 14). En effet, les parcelles de la temporalité 2 se placent de façon semblable que pour l'horizon 1. Au niveau de la temporalité 1, la parcelle vegan, qui avait la plus grande teneur en eau parmi les parcelles T1 sans phyto pour l'horizon 1, se retrouve en dessous des deux autres pour l'horizon 2 et 3. Les parcelles T1 hors sol phyto et hors-sol de référence sont les deux parcelles qui retiennent le mieux l'eau. Ainsi, l'impact de la culture précédente et de la compaction du sol en betteraves ne semblent pas se propager en dessous de 60 cm de profondeur. Au niveau de l'horizon 2, de grandes différenciations entre les parcelles sont observées, semblables à l'horizon 1, avec la parcelle T2 vegan qui descend presque jusqu'à $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Au niveau de l'horizon 3, les parcelles se différencient moins et la diminution de la teneur en eau est également plus faible en ne descendant pas en dessous de $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ pour la majorité des parcelles.

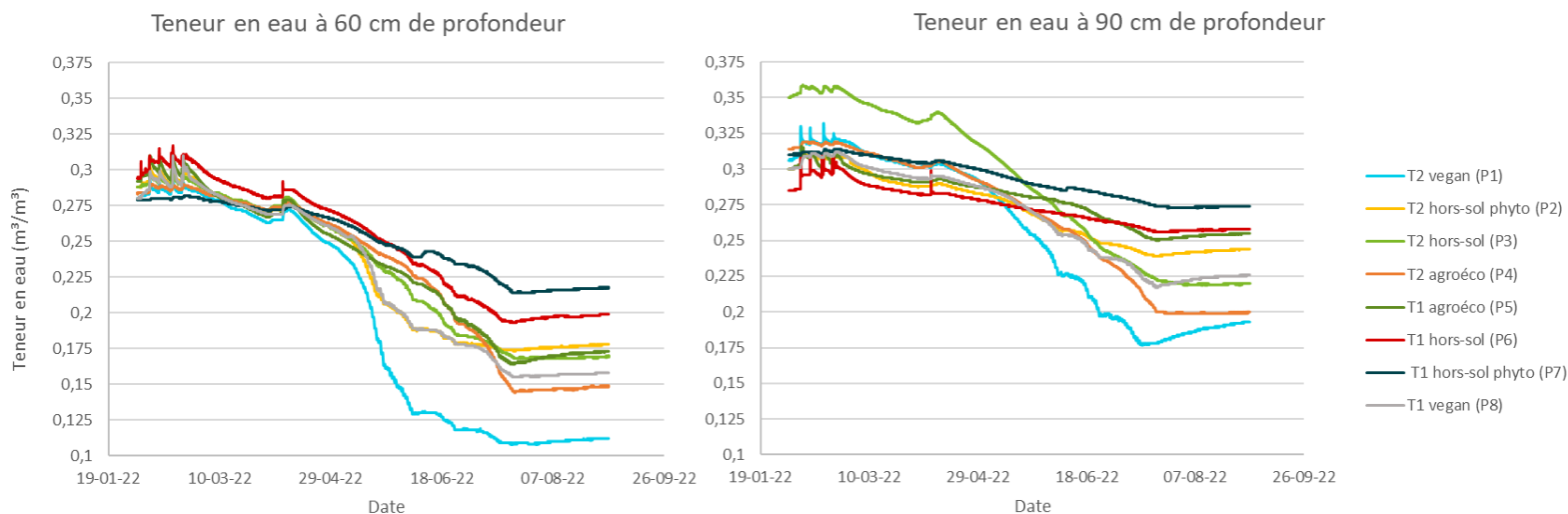


Figure 14. Evolution temporelle des teneurs en eau des huit parcelles pour l'horizon 2 et 3 entre février et septembre 2022.

Humidification : septembre 2022 à février 2023

De septembre 2022 à début février 2023, une humidification progressive des sols a eu lieu (figure 15). En septembre 2022, un total de 130,8 mm de pluie est tombé avec un maxima de 36,3 mm de pluie par jour. En comparaison, entre mars et septembre 2022, seulement 176,6 mm de précipitations sont tombés sur les surfaces agricoles. Ce mois pluvieux a permis aux teneurs en eau de l'ensemble des parcelles de remonter au-dessus de 0,25 m³/m³.

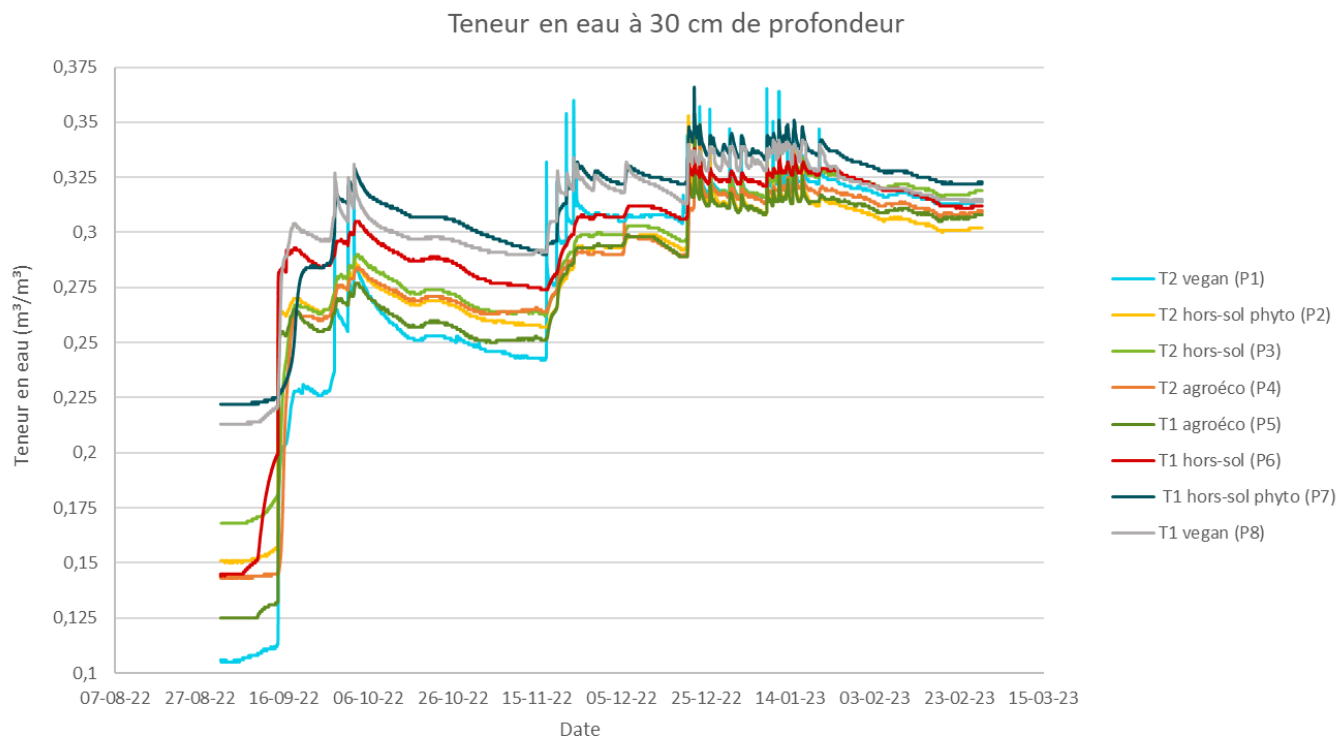


Figure 15. Evolution temporelle des teneurs en eau des huit parcelles pour l'horizon 1 entre septembre 2022 et février 2023.

En octobre/novembre 2022, les précipitations plus faibles ont engendré une diminution de la teneur en eau avec une tendance similaire entre les parcelles que pour l'assèchement de février à septembre 2022. En décembre et janvier 2022/2023, les précipitations de 83,9 et de 91,4 mm ont permis aux parcelles de retrouver des teneurs en eau proches de celles de février 2022 à savoir entre 0,3 et 0,325 m³/m³ avec peu de différence entre les parcelles. La parcelle T2 vegan qui avait le moins retenu l'eau durant la période d'assèchement est remontée au même niveau que les autres. Cependant, les pics de réhumidification de cette parcelle sont plus marqués que pour les autres parcelles, montrant sa plus faible capacité de rétention de l'eau.

Au niveau des horizons 2 et 3, l'humidification du sol a été plus progressive avec des pics moins marqués lors des précipitations (figure 16). La parcelle T1 hors-sol montre cependant des pics plus importants, peut-être en raison d'une plus grande vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol. La parcelle T2 hors-sol au niveau de l'horizon 3 semble mieux retenir l'eau que les autres parcelles avec une teneur en eau qui dépasse les 0,35 m³/m³ en janvier 2023.

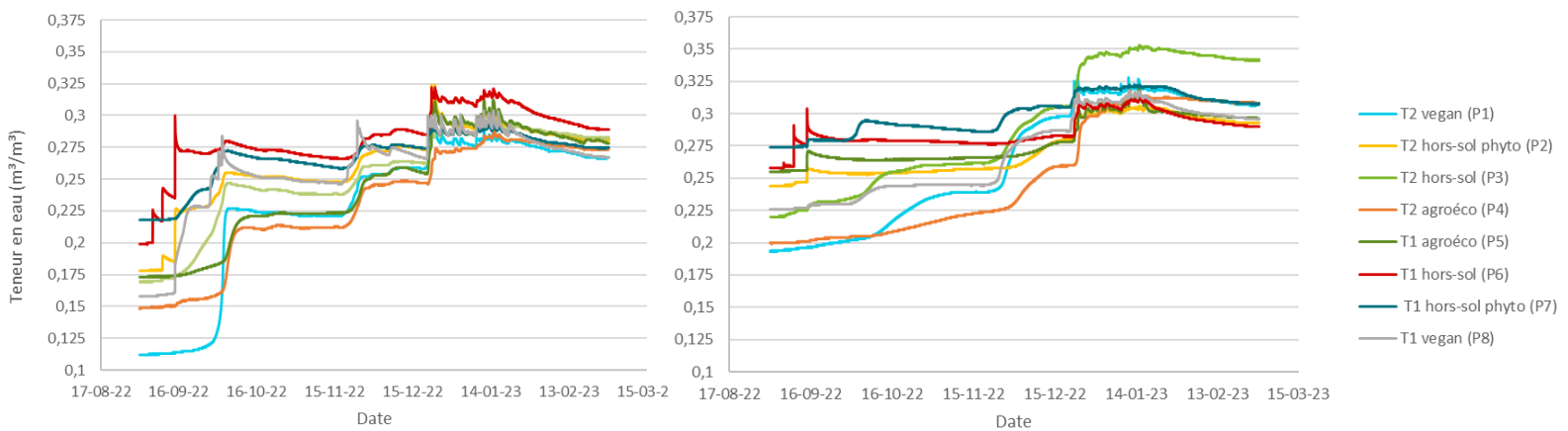


Figure 16. Evolution temporelle des teneurs en eau pour l'horizon 2 à gauche et l'horizon 3 à droite entre septembre 2022 et février 2023.

En conclusion, les teneurs en eau du sol sont influencées par les différents systèmes de productions agricoles. La culture précédente, l'intensité du travail du sol ainsi que l'utilisation de produits phytosanitaires vont engendrer des comportements de rétention en eau des sols différents. Les parcelles vont alors avoir une résilience plus ou moins grande par rapport aux conditions climatiques extrêmes. Les rendements agronomiques des parcelles vont également différer en fonction des systèmes de productions.

Assèchement : avril à août 2023

En 2023, une période d'assèchement des sols entre avril et août 2023 a également eu lieu. Une première observation est que les dynamiques d'assèchement sont différentes entre les systèmes de production, comme en 2022. De plus, l'assèchement est moins prononcé avec seulement deux parcelles qui descendent en dessous d'une teneur en eau de 0,2 m³/m³.

Certaines tendances sont similaires à 2022. En effet, les parcelles de la temporalité 2 (P1-P4) montrent une plus faible rétention de l'eau que celles de la temporalité 1. Les parcelles de la temporalité 2 ont toutes eu du colza puis du froment d'hiver lors de l'année 1 et 2. Les différences entre les parcelles en 2022 sont donc principalement expliquées par le rendement du froment. En 2023, l'ordre des parcelles est différent et des cultures différenciées sont implantées. La parcelle T2 vegan (P1) est celle qui retient le moins l'eau

comme en 2022. Sa teneur en eau descend jusque $0,12 \text{ m}^3/\text{m}^3$ et s'approche de la valeur de 2022. Du pois y est planté et de nombreuses mauvaises herbes sont présentes sur la parcelle. Juste au-dessus se trouve la parcelle T2 agroéco où la prairie est implantée avec un pâturage de moutons. Le couvert dense de la prairie peut pomper plus d'eau que les autres cultures, pouvant expliquer la faible teneur en eau de la parcelle. De plus, aucune opération n'est réalisée sur le sol ce qui a pu légèrement le compacter. La teneur en eau descend jusque $0,15 \text{ m}^3/\text{m}^3$ comme en 2022. Ensuite, les parcelles T2 hors-sol sont proches avec une teneur en eau plus importante de la parcelle T2 hors-sol que T2 hors-sol phyto, à l'inverse de 2022. La parcelle avec herbicides ne comportant pas de mauvaises herbes, une plus grande teneur en eau était attendue. Cette différence pourrait s'expliquer par un rendement différent. Sur ces deux parcelles, du maïs est implanté. Ainsi, lors d'une période de sécheresse, les deux parcelles de maïs montrent une plus grande teneur en eau que la parcelle en pois et la parcelle en prairie.

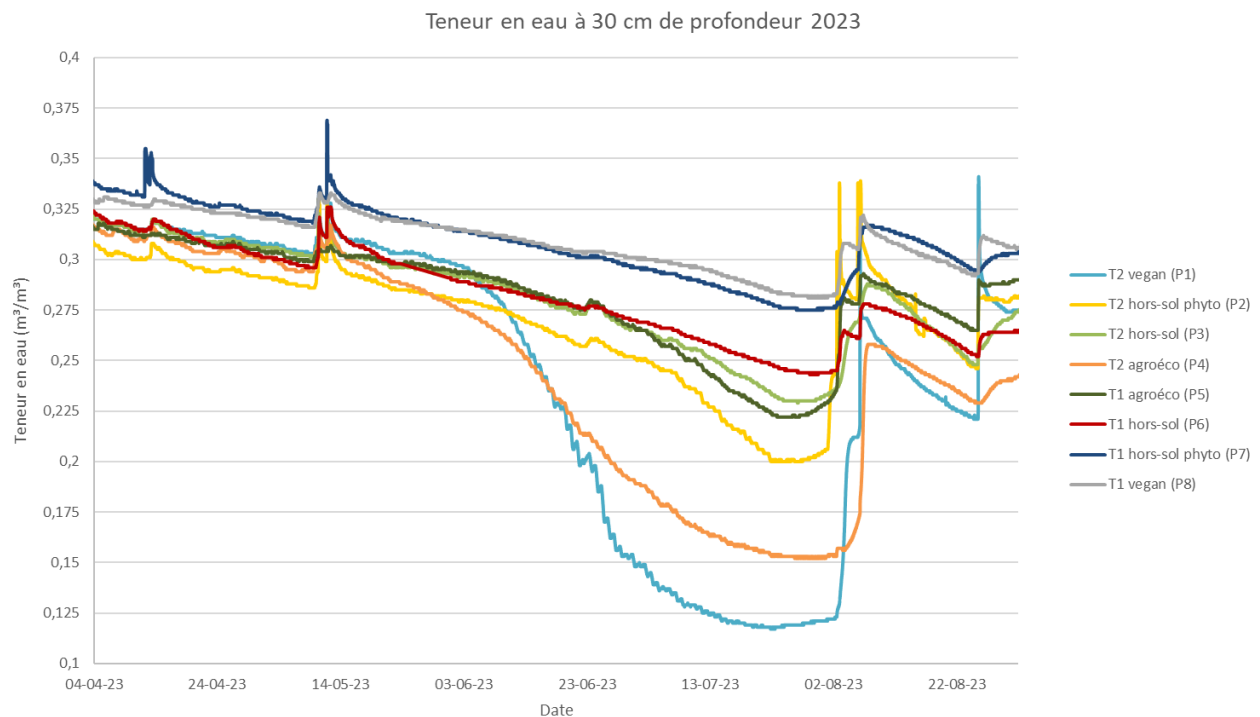


Figure 17. Evolution temporelle des teneurs en eau pour les 8 parcelles étudiées entre avril et août 2023

Au niveau de la temporalité 1, les deux parcelles retenant le plus l'eau lors de la période de sécheresse sont les parcelles T1 hors-sol phyto (P7) et T1 vegan (P8) comme en 2022. Leurs teneurs en eau ne descendent pas en dessous de $0,27 \text{ m}^3/\text{m}^3$ alors qu'elle était descendue en dessous de $0,22 \text{ m}^3/\text{m}^3$ en 2022. Au niveau de la parcelle T1 vegan (P8), de la féverole de printemps est implantée. La teneur en eau élevée peut s'expliquer par une bonne structure du sol grâce à la culture de caméline l'année 1 et à une faible prélèvement d'eau de la féverole. La parcelle T1 hors-sol (P6) retient moins l'eau que la vegan comme en 2022. La compaction des sols lors de la récolte de la betterave peut encore avoir une répercussion sur la structure du sol. Cependant, la teneur en eau ne descend pas en dessous de $0,24 \text{ m}^3/\text{m}^3$ et reste proche de la parcelle T1 vegan. Des pommes de terre ont été plantées avec un buttage ce qui modifie la structure du sol et influencer la rétention de l'eau dans les sols. Enfin, de nombreuses adventices sont présentes sur et entre les buttes. Enfin, la parcelle T1 agroéco (P5) retient le moins l'eau des parcelles

de la temporalité 1 alors que de la féverole de printemps y est planté comme pour la parcelle T1 vegan (P8). L'influence de la culture de maïs la première année pourrait encore jouer sur la structure du sol à 30 cm.



Figure 18. Cultures de pommes de terre (à gauche) et de féverole (à droite) en 2023.

5.1.3. Courbe de rétention des sols

Afin de déterminer les propriétés de rétention de l'eau dans le sol, la courbe de rétention peut être réalisée grâce aux données de teneurs en eau et de potentiels. En effet, la courbe de rétention exprime la relation entre le potentiel hydrique et la teneur en eau d'un sol. Les courbes de rétention constituent un outil pour une agronomie plus réfléchie et permettent d'obtenir des points clés comme la saturation, la capacité au champ (pF 2-3) ou encore le point de flétrissement des parcelles (pF = 4,2). La capacité au champ est la capacité de rétention maximale en eau du sol lorsque toute l'eau gravitaire s'est écoulée. La capacité au champ signifie que l'eau est facilement utilisable par les plantes. A partir du point de flétrissement, l'eau n'est plus accessible pour les plantes.

Les unités de pF s'obtiennent en prenant le logarithme décimal de la valeur négative du potentiel hydrique exprimé en cm de hauteur d'eau.

$$pF = \log(-h) = \log(-10 * \psi)$$

Le h représente le potentiel hydrique du sol en cm d'eau. Le potentiel hydrique en kPa (ψ) peut facilement être transformé en potentiel en cm d'eau puis en pF.

Chaque courbe présentée est une fenêtre d'observation de la relation entre teneur en eau et potentiel qui dépend de la structure (pour sa forme globale) mais aussi des conditions d'humidité du sol (qui déterminent la portion de la courbe de rétention visible).

5.1.3.1. Evolution par années

Les courbes de rétention des 8 parcelles ont été réalisées par année afin de comparer l'année 2020-2021 très humide, l'année 2022 où une sécheresse a eu lieu de février à septembre 2022 et l'année 2023 intermédiaire avec une sécheresse moins intense entre avril et août 2023.

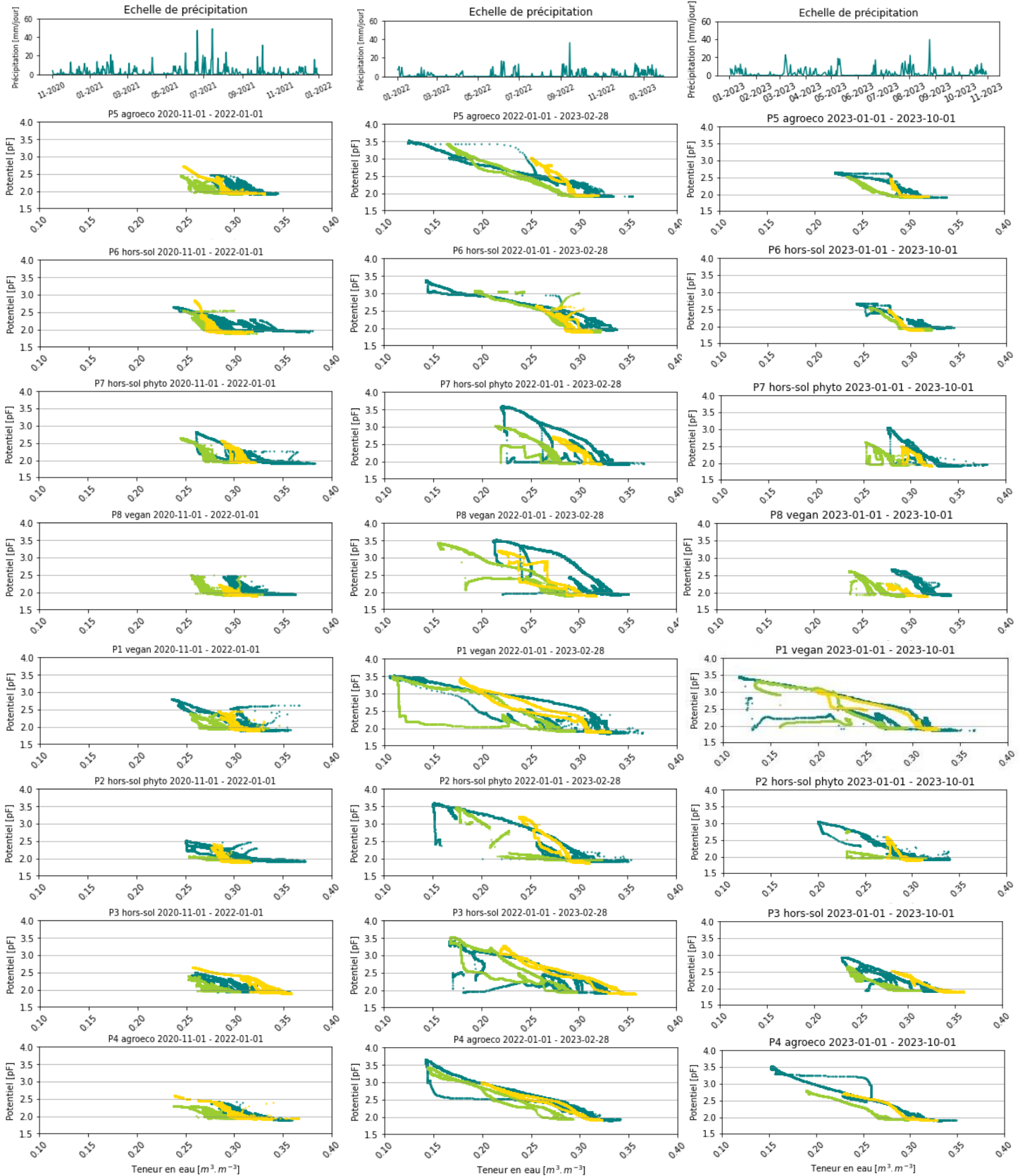


Figure 19. Ensemble des courbes de rétention des huit parcelles pour l'année 2020-2021 et 2022 et 2023

Les courbes bleues représentent l'horizon 1 à 30 cm, les vertes l'horizon 2 à 60 cm et les jaunes l'horizon 3 à 90 cm. Chaque courbe présentée est une fenêtre d'observation de la relation entre teneur en eau et potentiel qui dépend de la structure du sol (pour sa forme globale) mais aussi des conditions d'humidité du sol (qui déterminent la portion de la courbe de rétention visible).

Une première observation générale est que l'allure des courbes est différente en fonction des années et en fonction de la parcelle. Ainsi, les propriétés de rétention en eau dans les sols sont variables au cours du temps et des pratiques agricoles.

Comme le montre l'échelle de précipitations au-dessus des courbes de rétention, l'année 2021 a été très humide alors que l'année 2022 a été très sèche de février à septembre. L'année 2023 est quant à elle intermédiaire. Ces conditions météorologiques contrastées engendrent des courbes de rétention de l'eau du sol différentes.

Tout d'abord, concernant l'année 2020-2021, les courbes de rétention des 8 parcelles restent en bas à droite du graphique indiquant une teneur en eau élevée ainsi qu'un pF majoritairement compris entre 2 et 2,5. Il est à noter qu'un palier est atteint à environ 1,9 ce qui correspond à une mesure des sondes de -9 kPa. Il s'agit de la limite des sondes de potentiel matriciel du sol Teros 21 utilisées dans le cadre de ce projet. Ces valeurs de pF signifient que l'eau est constamment disponible pour les plantes cette année-là. Pour l'ensemble des parcelles, les teneurs en eau de l'horizon 1 vont généralement jusqu'à des valeurs supérieures que celles des horizons 2 et 3. Les courbes de la parcelle 8 vegan où de la caméline a été plantée et de la parcelle 5 en maïs s'étendent moins que pour les parcelles 6 et 7 où de la betterave avait été plantée. De plus, lors des phases d'assèchement ou d'humidification, les courbes repassent l'une sur l'autre et ont la même forme montrant une plus faible variation de la structure du sol. Au niveau des parcelles 6 et 7, l'ensemble des points d'un même horizon ne se mettent pas en une courbe mais en plusieurs en fonction de la période de l'année et donc des pratiques agricoles montrant un changement de la structure du sol plus important. Les parcelles de la temporalité 2, où du colza a été plantée cette année-là, montrent des courbes de rétention légèrement différentes avec les courbes de la parcelle 1 et 2 et de la parcelle 3 et 4 plus semblables entre-elles. Ces différences peuvent également être dues à de légères différences de textures du sol entre les parcelles.

Concernant l'année 2022, la sécheresse puis l'humidification des sols ont engendré des courbes de rétention plus étendues au niveau des valeurs de teneur en eau et de potentiel. Lors de l'assèchement du sol, les courbes de rétention sont déplacées vers le haut et la gauche des graphiques montrant que moins d'eau était présente dans le sol et que cette dernière était moins disponible pour les plantes. Ensuite, lors de la phase d'humidification, les courbes sont retournées vers le bas et la droite du graphique. Le phénomène d'hystérèse est bien visible pour la majorité des parcelles. Ce phénomène représente le fait que le sol ne va pas s'assécher et s'humidifier de la même façon. Ainsi, lors de l'humidification du sol, les courbes de rétention ne vont pas suivre le même chemin que lors de l'assèchement.

En plus de ce comportement connu, bien que rarement mesuré, on constate des observations pouvant sembler erratiques, à rapprocher de modifications de la structure des sols. Concernant la temporalité 1, les parcelles hors-sol phyto et vegan ont une plus grande rétention de l'eau dans le sol comme observée au niveau des graphiques de teneurs en eau. Au contraire, la parcelle agroeco a la plus faible rétention de l'eau avec des courbes plus fortement tirées vers la gauche, atteignant presque $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ pour l'horizon 1. Ces différences peuvent être en partie expliquées par les rendements en froment d'hiver plus élevés pour la parcelle T1 vegan que pour les autres parcelles. Ces différences montrent l'impact de la culture

précédente sur les propriétés de rétention de l'eau du sol et donc sur la structure du sol. Les courbes sont également plus erratiques au niveau des parcelles T1 hors-sol phyto et T1 vegan que des deux autres parcelles T1. Au niveau de la temporalité 2, les parcelles ont en général moins bien retenu l'eau que les parcelles T1. La parcelle T2 vegan montre l'assèchement le plus important avec des valeurs proches de $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Sur la parcelle T2 vegan, du froment d'hiver a été planté contrairement aux autres parcelles T2 où une association froment+pois a été implantée. Ainsi, le rendement en froment a été plus élevé pour la parcelle T2 vegan, pouvant expliquer la plus forte diminution de la teneur en eau.

En 2023, les courbes de rétention sont fort différentes les unes des autres avec des courbes qui restent en bas à droite comme en 2021, indiquant une teneur en eau élevée avec une eau facilement disponible pour les plantes comme les parcelles P5 à P8. Au contraire, les parcelles P1 (T2 vegan) et P4 (T2 agroéco) sont plus étendues et s'approche des courbes de 2022. Ces différences marquées entre les parcelles peuvent être dues à des cultures variées pour l'année 3 et montrent l'influence des pratiques agricoles à court terme sur la structure du sol. Pour l'ensemble des parcelles, les courbes de rétention de l'horizon 2 à 60 cm sont plus basses que pour l'horizon 1 à 30 cm. Cela signifie que l'eau présente au niveau de l'horizon 2 est moins retenue par le sol avec une structure plus aérée. L'horizon 2 n'étant pas travaillé, les galeries de vers de terre ainsi que les trous laissés par les racines perdurent et créent une porosité plus grossière du sol. Au niveau de l'horizon 3, les courbes de rétention se situent généralement avec les courbes de l'horizon 1 et 2 montrant une porosité intermédiaire. Les courbes des parcelles 1 et 4 sont plus étendues en raison de la plus faible rétention en eau lors de la période d'assèchement, comme en 2022. La courbe de la parcelle 5 en 2023 est quant à elle plus restreinte alors qu'elle était fort étendue en 2022, montrant l'impact de la féverole sur la rétention en eau de la parcelle. Une observation similaire peut être réalisée pour les pommes de terre où la teneur en eau ne descend pas en-dessous de $0,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$. La culture de pomme de terre permet ainsi de garder des teneurs en eau élevées malgré une grande quantité de mauvaises herbes, ce qui pourrait être dû à une faible consommation en eau à 30 cm de profondeur en raison des racines superficielles des pommes de terre, au buttage et à la densité du couvert qui limite l'évapotranspiration.

2.5.3.2. Evolution en fonction des pratiques agricoles et des conditions météorologiques Année 2020-2021

Les courbes de rétention de l'ensemble des parcelles ont été réalisées pour les deux années de monitoring. Elles ont été découpées en fonction des pratiques agricoles et des pluies importantes de plus de 30 mm par jour. Les courbes de la première année des parcelles de la temporalité 1 et d'une parcelle de la temporalité 2 sont représentées à la figure 21. Les courbes bleues représentent l'horizon 1 à 30 cm, les vertes l'horizon 2 à 60 cm et les jaunes l'horizon 3 à 90 cm. Une seule parcelle de la temporalité 2 est montrée afin de limiter le nombre de graphiques. De plus, de faibles différences sont présentes entre les courbes de rétention annuelle. Il est à noter que les graphiques ne sont pas coupés en fonction du temps et qu'ainsi les graphiques les uns au-dessus des autres ne représentent pas toujours la même période.

La légende des graphiques est la suivante :



Au niveau des parcelles de la temporalité 2 avec du colza, les courbes de rétention ont la même allure pour une période donnée. Ainsi, le colza planté sur l'ensemble des parcelles engendre une structure du sol ainsi qu'une rétention en eau du sol similaire. Le premier graphique montre la période de novembre 2020 au 26 juin 2021. Les courbes sont plus dispersées que les suivantes en raison de conditions climatiques variées ces mois-là. En effet, le mois de mai a été très sec alors que le mois de juin a été beaucoup plus humide. De plus, les températures ont également été contrastées avec de plus faibles températures en mai qu'en juin. Ainsi, au début du mois de juin, la teneur en eau à 30 cm est passée de $0,263 \text{ m}^3/\text{m}^3$ à son maximum de $0,366 \text{ m}^3/\text{m}^3$ en moins de 7 h. En plus des conditions météorologiques extrêmes, les points ne se mettent pas en courbe indiquant un changement de la structure du sol avec comme cause possible le développement du système racinaire ou l'augmentation de l'activité biologique du sol. En juillet-août 2021, les courbes restent plates, tirées vers la droite en raison des grandes précipitations tombées ces mois-là (262 mm cumulés). Après la récolte mi-août, les courbes remontent légèrement, presque à la verticale indiquant que pour une quantité d'eau similaire, cette dernière est moins disponible. La récolte a pu engendrer une légère compaction du sol, rendant la structure du sol moins aérée. En novembre 2021, les courbes redescendent vers la droite en raison de précipitations importantes et d'une chute des températures. Au niveau des parcelles de la temporalité 1, les courbes de rétention sont plus hétérogènes entre les parcelles, montrant l'impact des pratiques agricoles. Les premiers graphiques vont de novembre 2020 à avril 2021 où un labour et une récolte des CIPAN sont effectués.

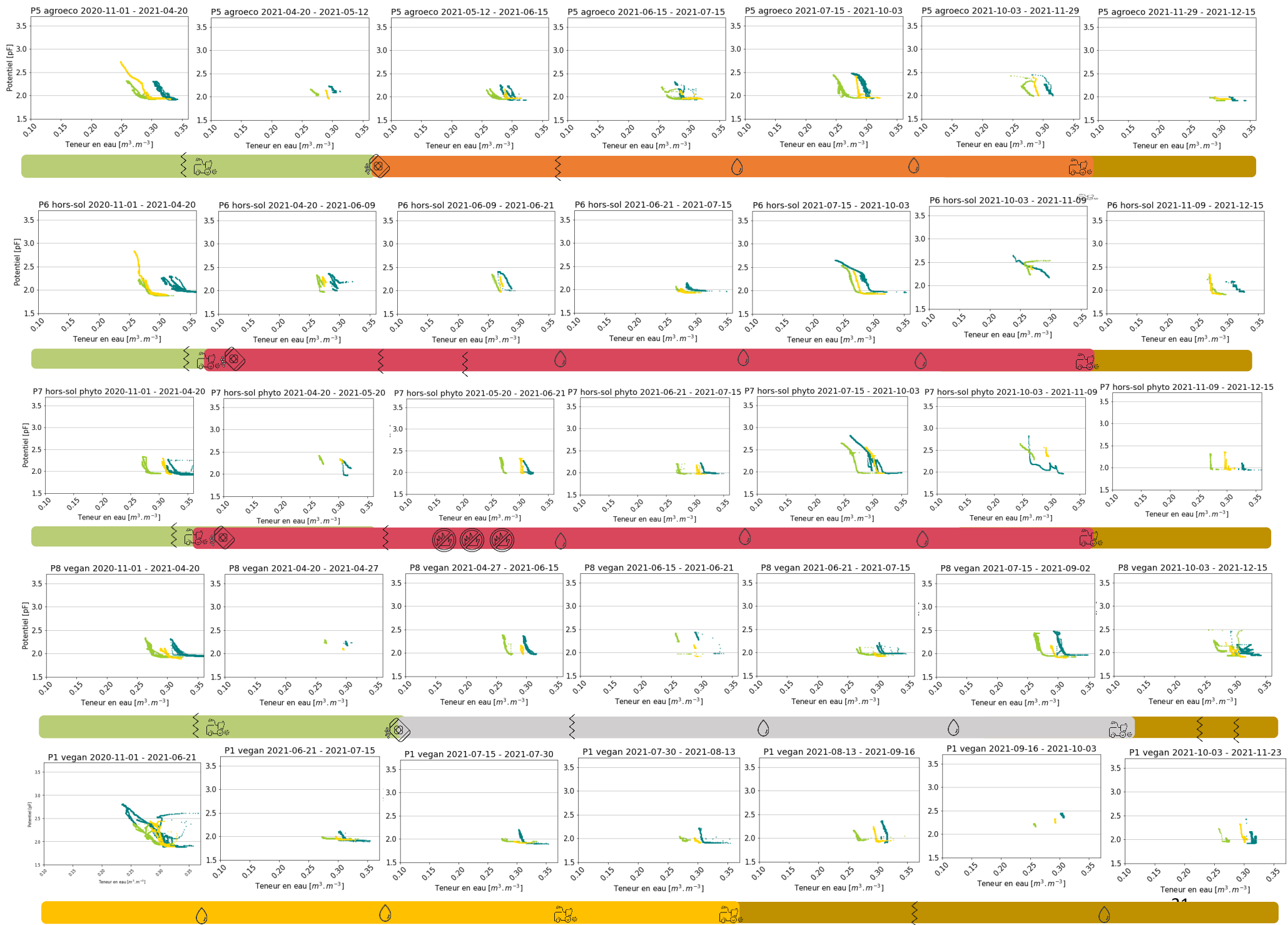


Figure 21. Ensemble des courbes de rétention de l'année 2020-2021.

En juin 2021, les courbes de 30 et 60 cm sont déplacées vers gauche pour la P6 hors-sol contrairement à la P7 hors-sol phyto pour une même culture. Cette diminution de teneur en eau peut être attribuée à la présence de nombreuses mauvaises herbes entre les betteraves sur la P6 contrairement à la P7 où des herbicides ont été appliqués. Ainsi, la présence de ces mauvaises herbes a eu une répercussion sur la teneur en eau du sol jusqu'à au moins 60 cm de profondeur en pompant l'eau. Cependant, la courbe ne suit pas celle de la période d'avant mais garde les mêmes valeurs de potentiel pour des teneurs en eau qui diminuent. Les nombreuses mauvaises herbes ont également eu un impact sur la structure du sol et elles ont engendré une aération du sol, de même que les binages plus nombreux.

En mai et juin 2021, contrairement aux quatre parcelles sous colza, les courbes de rétention ne sont pas dispersées malgré les mêmes conditions météorologiques. En effet, pour des précipitations similaires, les teneurs en eau restent à des valeurs plus constantes avec un mois de mai constant et de légers pics en juin. L'infiltration de l'eau est beaucoup plus faible que dans le colza. Ceci peut être attribué au stade de développement du colza, en pleine croissance, et qui pompe beaucoup d'eau. Au contraire, un labour et un semis viennent d'être effectués sur les quatre autres parcelles, engendrant une structure du sol plus aérée avec des agrégats. Cette observation montre l'influence des pratiques agricoles sur la structure du sol et ses propriétés de rétention en eau jusqu'à au moins 90 cm de profondeur.

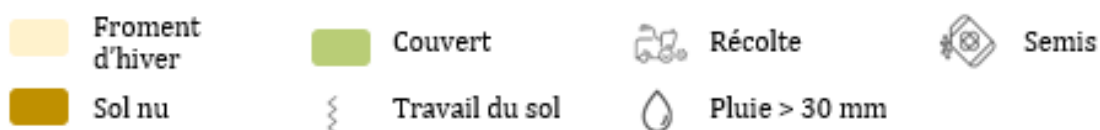
En août 2021, alors que les courbes s'aplatissent pour les parcelles en colza, les courbes des parcelles de la temporalité 1 sont plus tirées vers la gauche pour les trois horizons. Le colza est planté depuis plus longtemps et est à maturité contrairement aux autres cultures qui se développent encore et pompent plus d'eau.

Mi-novembre 2021, les courbes des parcelles 6 et 7 en betterave sont déplacées vers le haut à la gauche pour les trois horizons. Ainsi, moins d'eau est présente dans le sol et cette eau est moins disponible par rapport à août 2021. Ce déplacement des courbes peut être dû à la récolte des betteraves avec des lourdes machines agricoles ce qui a entraîné une compaction des sols. Le sol compacté a alors une plus faible porosité et l'eau est plus fortement retenue. Cette compaction est observable jusque 90 cm de profondeur. Au contraire, la récolte de la caméline avec des machines agricoles plus légères n'a pas engendré de compaction des sols. Les betteraves pompent également beaucoup plus d'eau que la caméline et ont un système racinaire plus développé.

Année 2022

L'année 2021-2022 est une année d'uniformisation avec du froment d'hiver plantée sur l'ensemble des parcelles. Sur les parcelles T2 hors-sol et agroeco, un mélange froment + pois a été planté. Les courbes des parcelles P5 agroeco, P6 hors-sol, P8 vegan de la temporalité 1 ainsi que P1 vegan et P3 hors-sol de la temporalité 2 sont présentées à la figure 22. Les 4 premières parcelles présentées ont un découpage des courbes de rétention identique étant donné que les mêmes pratiques agricoles ont été effectuées.

La légende des graphiques est la suivante :



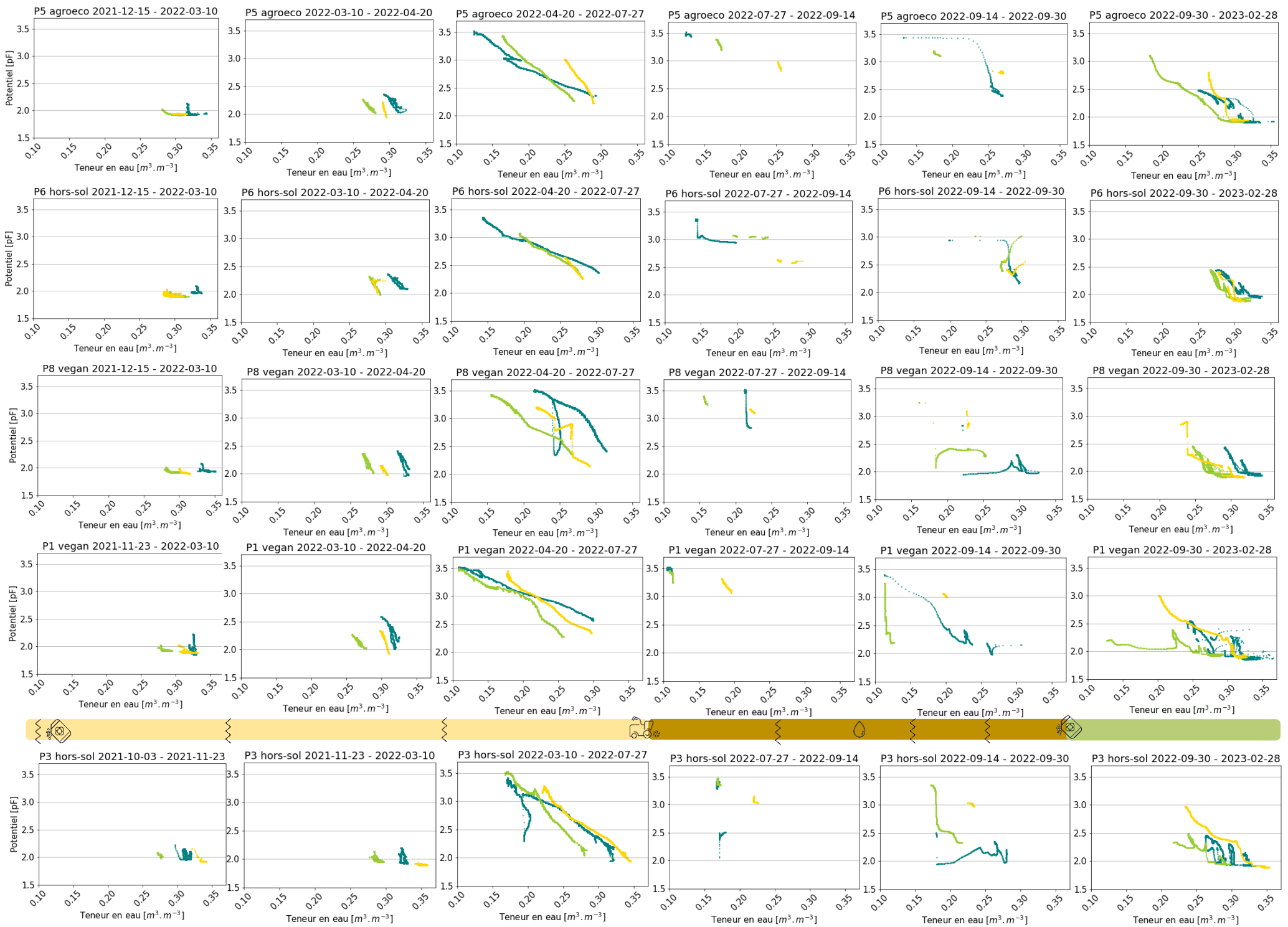


Figure 22. Ensemble des courbes de rétention de l'année 2022

Entre mi-décembre et février 2022, au niveau de la temporalité 1 et 2, les courbes sont plates, à la limite de sensibilité du capteur, en bas à droite montrant la grande humidité du sol.

Ensuite, entre février et mi-avril, les courbes de rétention remontent et sont tirées légèrement vers la gauche indiquant une plus faible teneur en eau des parcelles. En raison de petites précipitations, des phénomènes d'hystérèse sont présents.

Entre mi-avril et fin juillet 2022, la sécheresse entraîne les courbes de rétention vers le haut et la gauche jusqu'à des pF de 3,6. Ces pF élevés indiquent que l'eau présente dans le sol va être difficile à prélever pour la plante. En effet, la capacité au champ se situe aux alentours de 2,5. Les différentes parcelles vont avoir des comportements de rétention en eau différents. La courbe à 30 cm de la parcelle 6 hors-sol (betterave) va jusqu'à une teneur en eau de $0,15 \text{ m}^3/\text{m}^3$ pour un pF de 3,4. Les points se mettent majoritairement en courbe montrant un faible changement dans la structure du sol avec la croissance du froment. La courbe à 30 cm de la parcelle P5 agroeco (maïs) atteint $0,12 \text{ m}^3/\text{m}^3$ avec un pF de 3,6. Les racines profondes du maïs de l'année précédente ont pu engendrer une plus grande vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol. Un changement de la structure du sol à 30 cm est visible avec l'ensemble des points qui ne se mettent pas en courbe. Ainsi, pour une même teneur en eau, le potentiel augmente. La croissance racinaire du froment d'hiver a pu engendrer une structure plus compacte du sol avec une porosité plus fine. La parcelle P8 vegan (caméline) a une plus grande capacité de rétention de l'eau du sol au niveau du premier horizon. Le broyage des résidus de la caméline et les deux déchaumages ont pu entraîner la formation d'agrégats et la plus grande capacité de rétention. Le froment d'hiver sur cette parcelle a eu un plus haut rendement ($8,12 \text{ T/ha}$) que les parcelles P5 agroeco et P6 hors-sol. Cependant, la forme de la courbe est plus en cloche. Ainsi, le pF augmente plus rapidement lorsque la teneur en eau diminue. Pour un pF de 3,5, la teneur en eau est encore de $0,22 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Ainsi, la structure du sol est différente retenant mieux l'eau du sol. La parcelle de la temporalité 2 P1 vegan est la parcelle qui retient le moins l'eau comme observée lors de l'analyse des dynamiques d'assèchements. Le premier horizon atteint un pF de 3,5 pour une teneur en eau de presque $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$. L'allure de la courbe est semblable aux courbes des parcelles P5 et P6 montrant une structure du sol similaire. La plus grande diminution de la teneur en eau peut provenir du plus grand rendement de cette parcelle en froment d'hiver avec $9,36 \text{ T/ha}$. Les courbes de l'horizon 2 et 3 sont plus fortement tirées vers la gauche que les autres, montrant l'assèchement jusqu'à 90 cm de profondeur. En effet, les courbes de l'horizon 2 et 3 vont également jusqu'à un pF de 3,5. La teneur en eau de l'horizon 3 va jusque $0,17 \text{ m}^3/\text{m}^3$. La parcelle P3 hors-sol montre un changement de la structure du sol et un assèchement de l'horizon 3 plus marqué que les parcelles de la temporalité 1.

Fin juillet 2021, le froment d'hiver est récolté et trois déchaumages ont lieu entre août et octobre 2021. Après la récolte, le sol des parcelles se comporte différemment. L'ensemble des parcelles reste très sec avec des courbes de rétention en haut à gauche des graphiques. Cependant, les valeurs de pF diminuent pour l'horizon 1, pour des teneurs en eau similaires montrant un changement de la structure du sol après récolte et déchaumage. Le sol est ainsi plus aéré et l'eau est moins retenue dans la porosité du sol.

Entre le 15 et le 30 septembre 2021, de grosses pluies engendrent une humidification rapide des parcelles. En effet, fin septembre, les parcelles ont retrouvé une teneur en eau proche de $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ à 30 cm de profondeur. Les différents points ne se mettent pas en courbe pour l'horizon 1 montrant un changement au niveau de la structure du sol avec l'humidification et les déchaumages. Les courbes de l'horizon 2 se comportent différemment en fonction de la parcelle avec une diminution plus forte du potentiel pour

les parcelles de la temporalité 2 montrant une plus grande porosité du sol. Les teneurs en eau de l'horizon 3 restent stables durant cette période.

Enfin, après les semis de couvert, entre octobre et décembre 2022, les courbes sont ramenées vers le bas et la droite des graphiques. L'ensemble des points ne se met pas en courbes, principalement pour l'horizon 1 et 2 des parcelles à la temporalité 2. Ces observations montrent des changements dans la structure du sol avec l'humidification progressive, le semis des couverts et la croissance de ces couverts. A partir d'octobre 2022, l'horizon 3 commence également à s'humidifier pour retrouver une teneur en eau de plus de $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ au début de l'année 2023.

Ces résultats montrent que les propriétés hydrodynamiques des sols évoluent au cours du temps, en fonction des pratiques agricoles et des conditions météorologiques. De plus, ces impacts peuvent se répercuter au niveau de l'horizon 2 et 3, jusque 90 cm de profondeur. Ainsi, les modèles ne prenant pas en compte l'évolution temporelle de ces propriétés pour modéliser les flux d'eau et de solutés peuvent entraîner des prises de décisions peu pertinentes. En effet, dans la majorité des études, les propriétés hydrodynamiques des sols sont déterminées par des fonctions de pédotransfert en fonction de la granulométrie du sol, de la densité apparente ou encore de la teneur en carbone organique. Ces propriétés peuvent également être obtenues par des mesures en laboratoire sur des échantillons en structure conservée (Alskaf et al., 2021; Geris et al., 2021). Dans les deux cas, les propriétés hydrauliques des sols sont alors considérées comme fixes pour une certaine période de temps pouvant s'étendre à plusieurs années. Pour finir, alors que les études se concentrent principalement sur le sol de surface, les résultats montrent que différents systèmes de production peuvent également impacter les propriétés hydrodynamiques des sols à court terme jusque 90 cm de profondeur.

Année 2023

L'année 2023 est une année avec des cultures variées sur l'ensemble des parcelles. Les courbes de rétention sont représentées à la figure 23. La légende des graphiques est la suivante :



Entre janvier et avril 23, les courbes de rétention restent en bas à droite montrant l'humidité importante du sol. Un labour a été effectué pour l'ensemble des parcelles fin janvier, à l'exception de la parcelle 4 (T2 agroéco) où la prairie permanente est installée.

En mai, les semis des différentes cultures sont réalisés (avril pour la parcelle P1). Ensuite, entre mai et juin 23, les courbes sont tirées légèrement vers le haut et la gauche indiquant une diminution des teneurs en eau. Les précipitations quasi inexistantes de mi-mai et mi-juin 23 entraînent un assèchement des sols qui se poursuit jusqu'août 23. Les courbes de rétention de la parcelle 8 (T1 vegan) montent plus à la verticale que les autres parcelles indiquant que le potentiel augmente plus rapidement lors d'une diminution de la teneur en eau. Ainsi, l'eau est plus fortement retenue au sein du sol qui a sûrement une structure plus compacte. Cette observation pourrait, en partie, expliquer la rétention en eau importante de cette parcelle.

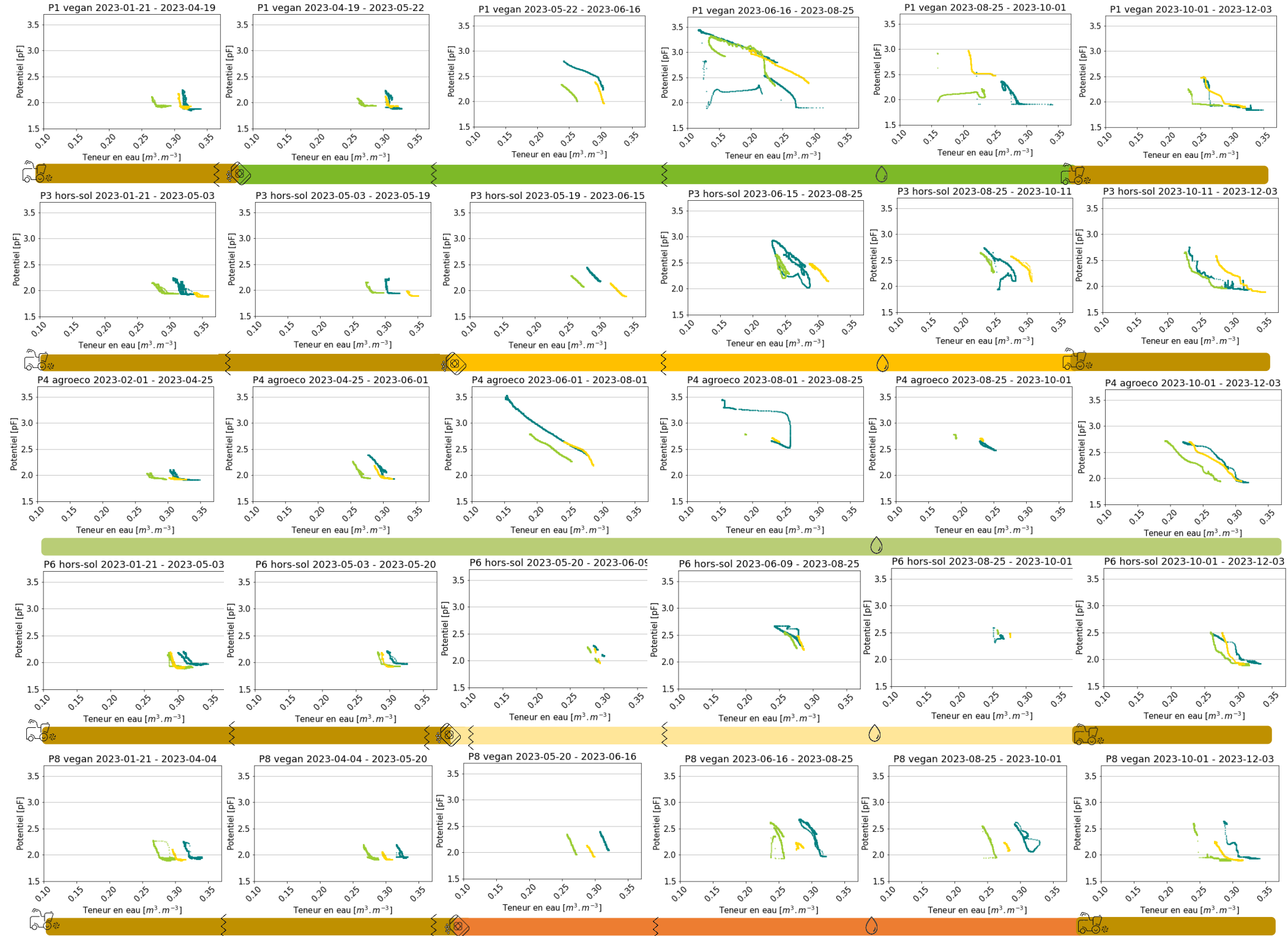


Figure 23. Ensemble des courbes de rétention de l'année 2023

Entre mai et fin-août, plusieurs préparations du sol sont effectuées pour la majorité des parcelles. Les courbes sont tirées vers le haut et la gauche montrant l'assèchement du sol qui se poursuit. Au niveau de la parcelle 1 (T2 vegan), la teneur en eau diminue plus bas que les autres parcelles pour atteindre presque $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ pour un pF de 3,5. Lors de la rehumidification, les points se mettent en plusieurs courbes distinctes, avec des pF plus faibles montrant une aération de la structure du sol. En effet, pour une même teneur en eau, cette dernière sera plus disponible pour les plantes. Cela peut être dû au passage de la herse en juin ou à la croissance des racines du pois. Ce grand changement au niveau de la structure du sol n'est pas observé pour les autres parcelles. Au niveau de la parcelle 3 (T2 hors-sol) avec du maïs, la courbe de rétention à 30 cm montre également un changement au niveau de la structure du sol en formant une boucle, montrant également une aération du sol. La parcelle 4 en prairie montre une grande diminution de la teneur en eau, semblable à la parcelle 1 mais avec le potentiel qui augmente plus rapidement, montrant un sol plus compact. De plus, en août, la courbe à 30 cm va emprunter un autre chemin vers le haut lors de la rehumidification. Ainsi, malgré que la teneur en eau augmente, l'eau est toujours aussi liée au sol et peu disponible pour les plantes jusqu'à $0,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Au niveau de la parcelle 6, la teneur en eau varie moins et le potentiel ne dépasse que peu 2,5 montrant que l'eau était constamment disponible pour les plantes. Pour une même teneur en eau par rapport aux autres parcelles, l'eau est plus disponible montrant l'aération du sol, sûrement en raison du buttage des pommes de terre. Les nombreuses mauvaises herbes ont également pu créer cette aération du sol ainsi qu'un couvert pour limiter l'évaporation de l'eau.

D'août à octobre 23, les parcelles se réhumidifient avec des variations au niveau de la structure du sol pour la majorité des parcelles, sûrement en raison de la croissance des racines et de l'activité microbienne. Les parcelles P4 (prairie) et P6 (pommes de terre) s'humidifient moins vite que les autres parcelles avec des teneurs en eau qui ne varient presque pas durant ces deux mois.

5.1.3.2. Comparaison avec courbes théoriques et courbes expérimentales

Afin de déterminer les différences entre les propriétés hydrodynamiques des parcelles obtenues par différentes méthodes, les courbes de rétention en eau théorique, de laboratoire et de terrain ont été comparées. Cette étude a été effectuée dans le cadre d'un travail de fin d'études réalisé par Anne-Catherine Renard de septembre à janvier 2023. Cette analyse permet de connaître la précision des propriétés hydrodynamiques obtenues théoriquement et au laboratoire par rapport à celles obtenues en continu sur le terrain grâce aux sondes. Cette étude s'est concentrée sur les rotations de la temporalité 1, à savoir les parcelles 5, 6, 7 et 8 et sur l'horizon 1.

Lors de la détermination des courbes de rétention théorique, le modèle de Van Genuchten, décrivant le comportement de l'eau dans le sol, est majoritairement utilisé avec des paramètres issus de fonctions de pédotransfert (FPT). Cinq paramètres sont nécessaires pour décrire la rétention et la conductivité de l'eau dans les sols à savoir, le teneur en eau résiduelle (θ_r), la teneur en eau à saturation (θ_s), le point d'entrée d'air (α), un paramètre empirique de forme (n) et la conductivité hydraulique à saturation (K_s). Les fonctions de pédotransfert permettent d'obtenir ces paramètres en fonction de propriétés du sol facilement mesurables comme la granulométrie, la densité apparente ou le carbone organique du sol (Amorim et al., 2022). EU-HYDI est une base de données hydro-pédologique européenne résultant de la contribution de 18 pays européens et incluant les occupations des sols ainsi que leur étendue spatiale (Weynants et al., 2013). La FPT 21 de EU-HYDI a été employée car elle permet de déterminer les paramètres hydrauliques à partir de la distribution granulométrique, de la teneur en carbone organique et de la densité apparente.

Un échantillonnage du sol à 30 cm pour les 4 parcelles a été réalisé afin d'envoyer les échantillons au Centre provincial de l'agriculture et de ruralité pour y analyser la granulométrie et la teneur en carbone organique. Un deuxième échantillonnage de sol en structure conservée a été réalisé afin de déterminer la densité apparente du sol à 30 cm au laboratoire. Trois répétitions ont été réalisées. Les résultats sont compilés au tableau 1.

Table 1. Teneur en carbone organique, granulométrie et moyenne des densités apparentes pour les 4 parcelles étudiées.

Parcelle	Teneur en carbone orga (%)	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)	Densité apparente (g/cm ³)
5	26,92	11,29	82,89	5,82	1,56±0,07
6	12,63	14,33	79,38	6,29	1,46±0,08
7	11,51	15,12	79,11	5,77	1,53±0,078
8	56,1	17,2	76,5	6,3	1,59±0,04

La détermination des courbes de rétention au laboratoire a été réalisée à partir d'échantillons en structure conservée, prélevés dans des anneaux de 250 cm³ à 30 cm de profondeur à l'aide d'un guide et d'une truelle (figure 24).



Figure 24. Méthode de prélèvement des échantillons en structure conservée à 30 cm de profondeur.

Ces échantillons ont ensuite été saturés et deux tensiomètres y ont été enfoncés. Les conductivités hydrauliques et la courbe de rétention en eau du sol sont déterminées par un appareil « Ku-pF single place » de Umwelt-Geräte-Technik GmbH (UGT) illustré à la figure 25. La méthode d'évaporation simplifiée (MES) est utilisée. L'échantillon au départ saturé va s'assécher. Les deux tensiomètres vont mesurer le potentiel matriciel en continu et l'échantillon va être pesé fréquemment afin de déterminer la teneur en eau de ce dernier. Les teneurs en eau sont alors associées à aux moyennes des potentiels matriciels déterminés par les deux tensiomètres pour obtenir la courbe de rétention.

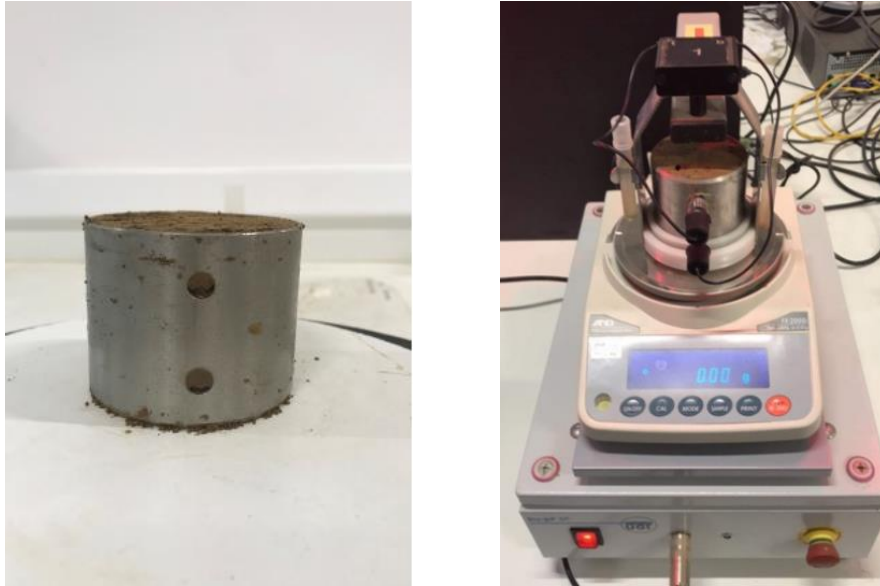


Figure 25. Echantillon et appareil Ku-pF.

Afin de faciliter la comparaison entre les courbes de rétention théorique, de laboratoire et de terrain, une courbe unique par parcelle a été ajustée sur les courbes de rétention continues du terrain de novembre 2020 à novembre 2022. Ces courbes ajustées sont des ajustements polynomiaux des moindres carrés réalisés à l'aide de la fonction Polyfit de Numpy sur Python.

La comparaison entre les courbes théoriques obtenues grâce à EU HYDI (gris), les courbes de laboratoire obtenues au Ku-pF (jaune et vert) et les courbes ajustées sur les données de terrain (bleu) pour les 4 parcelles de la temporalité 1 sont illustrées à la figure 26. La porosité totale du sol obtenue à partir des densités apparentes et des teneurs en matière organique du sol est également montrée sur les graphiques et symbolisée par un point noir. Seules deux répétitions des courbes de laboratoire sont disponibles. Le potentiel matriciel est représenté en kPa avec une échelle logarithmique.

Au niveau des 4 parcelles, les mêmes tendances sont retrouvées. Les courbes de rétention théoriques présentent des teneurs en eau supérieures aux autres courbes en raison de la méthode initiale de détermination des FPT. La base de données EU-HYDI se base sur des courbes réalisées en laboratoire par la méthode des plaques de pression ou des bacs de sable (Tóth et al., 2015). Ces méthodes ont tendance à révéler des courbes de rétention avec des θ_s plus élevés que les méthodologies par évaporation, employées dans ce travail.

Les courbes ajustées aux données de terrain couvrent une gamme plus étendue de teneurs en eau, atteignant des valeurs de teneurs en eau plus faibles. Ces courbes ont été ajustées par un polynôme d'ordre 3, excepté pour la parcelle 8 qui a été ajustée par un polynôme d'ordre 1 afin de rendre la courbe monotone décroissante. Ainsi, la courbe ajustée de la parcelle 8 présente une allure plus abrupte à l'approche de la valeur de saturation. La teneur en eau à saturation semble être plus faible que pour les autres courbes. Cependant, aucun point en dessous de 9 kPa n'a pu être mesuré par la sonde en raison de la limite des sondes. Ainsi, en dessous de 9 kPa, la courbe de rétention a simplement été continuée en ligne droite verticale jusqu'au zéro.

Les courbes déterminées en laboratoire semblent être, dans les quatre situations étudiées, comprises entre la courbe ajustée aux données de terrain et la courbe théorique d'EU-HYDI. Elles atteignent une

limite à l'approche de tension de 100 kPa liée aux contraintes matérielles. Cependant, ces courbes de laboratoire dépendent fortement de la structure du sol au moment de l'échantillonnage et de la variabilité spatiale. Les courbes de laboratoire déterminées par les MES permettent de combler le manque de données des courbes de terrain en dessous de 9 kPa. De plus, les pentes des courbes de terrain et celles des courbes de laboratoire sont les proches les unes des autres indiquant une tendance d'évolution similaire.

Cette étude a montré que les courbes théoriques ne semblent pas représenter correctement les courbes obtenues sur le terrain. Les courbes de laboratoire sont plus proches des courbes de terrain avec une évolution similaire mais ne donnent pas de valeurs au-dessus de 100 kPa. De plus, les études réalisées en laboratoire sont souvent incohérentes entre elles en raison du type de mesure réalisée (Chandrasekhar et al., 2018). L'obtention des courbes de terrain en continu permet d'obtenir une plus grande gamme de valeurs et de quantifier l'évolution temporelle de la structure du sol en fonction des pratiques agricoles et des conditions météorologiques.

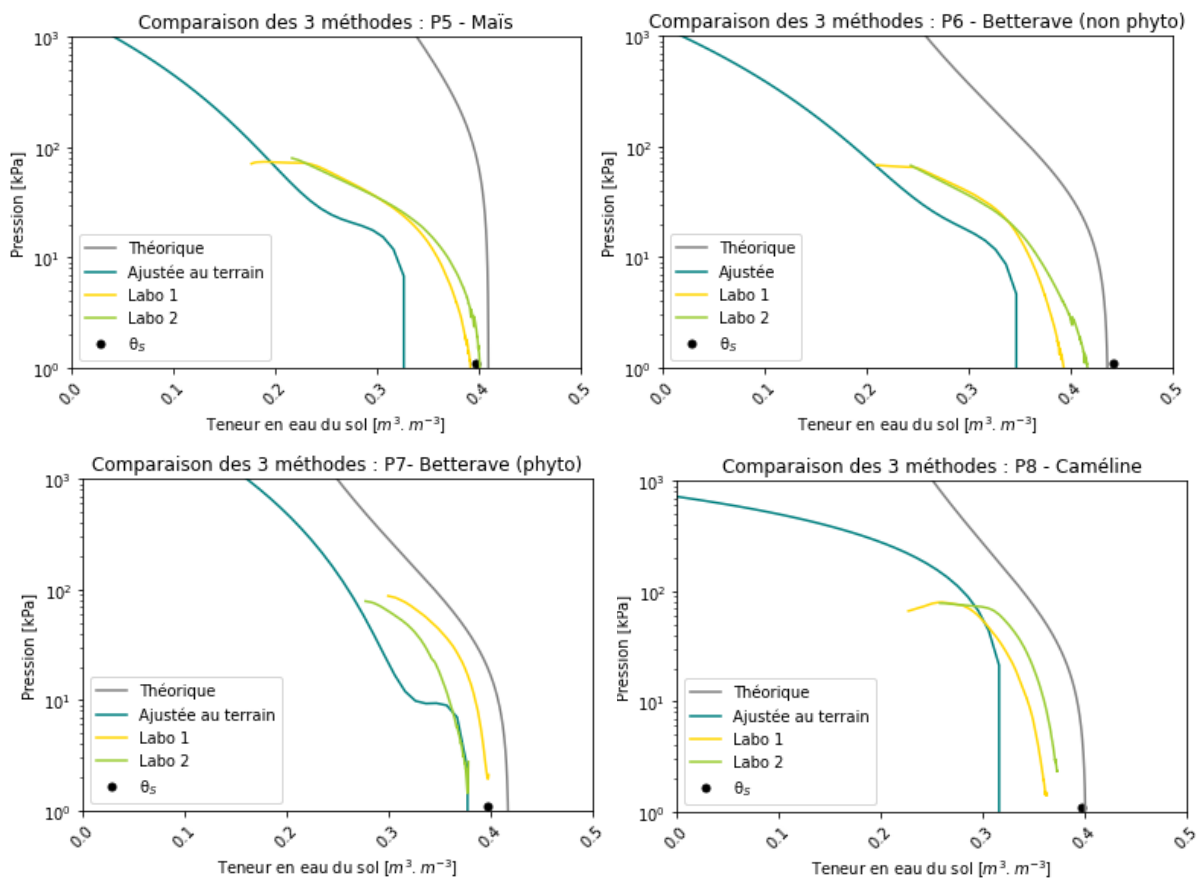


Figure 26. Comparaison des courbes de rétention théoriques, de laboratoire et ajustées sur les données de terrain.

5.2. Flux de soluté

L'eau des plaques de prélèvement est récoltée 1 à 2 fois par mois durant la saison humide où les prélèvements sont possibles. Aucun prélèvement n'a pas être réalisé entre septembre 2020 et mars 2021. En effet, après installation, au moins 6 mois sont nécessaires afin d'avoir un bon contact hydraulique entre les plaques et le sol et de pouvoir tirer de l'eau jusque dans les bouteilles de recueillement (Singh et al.,

2018). De plus, aucun prélèvement n'a pu être réalisé entre juin et décembre 2022 en raison de la sécheresse.

Les échantillons d'eau sont apportés au CRA-W afin d'analyser la concentration en pesticides de ces derniers. Au départ, 55 pesticides ont été analysés. Ensuite, la liste a été réduite à 22 pesticides en fonction des ceux retrouvés dans les premiers échantillons et appliqués sur les parcelles étudiées (table 2). Le Pendimethaline a été ajouté à partir du 18/03/2022 car il a été appliqué sur les parcelles le 24 novembre 2021. Au niveau de la directive pesticide, la valeur seuil est de 0,1 µg/l dans les eaux souterraines. Les valeurs seuils de certains métabolites sont différents par principe de précaution. Les valeurs seuils du Desphenyl-chloridazon, du Métazachlore ESA et du Métolachlore ESA sont respectivement de 4,5 µg/l, 0,5 µg/l et 1 µg/l (Arrêté Du Gouvernement Wallon du 07 juin 2018). L'autre moitié des échantillons est apportée au bureau Environnement et Analyses de Gembloux afin d'analyser la concentration en nitrates. Au niveau de la directive nitrate, la valeur guide est de 25 mg/l et la valeur maximale de potabilité est de 50 mg/l.

Table 2. Liste des pesticides analysés dans les eaux à 1,2 m de profondeur.

Molécules analysées	LOQ (µg/L)
2.6-dichlorobenzamide	0,050
Bentazone	0,008
Chloridazon	0,006
Clomazone	0,050
Clopyralide	1,000
Cloquintocet-mexyl	0,050
Desmediphane	0,500
Desphenyl-Chloridazon	0,021
Dimethenamide-P	0,044
Ethofumesate	0,050
Florasulam	0,050
Fluaziflop-P-Buthyl	0,020
Flufenacet	0,010
Iodosulfuron-methyl-sodium	0,050
Mefenpyr-diethyl	0,050
Mesosulfuron-methyl	0,180
Metamitron	0,025
Metazachlore	0,020
metazachlore ESA	0,051
Metolachlore	0,025
metolachlore ESA	0,050
Metsulfuron-methyl	0,020
Phenmediphane	0,500
Pyroxulam	0,014
Pendimethaline (depuis 18/03/22)	0,050

5.2.1. Flux de pesticides et leurs métabolites

Les tableaux 3 et 4 présentent les concentrations en pesticides, en métabolites et en nitrate retrouvées dans les échantillons des eaux en 2021 et en 2022 respectivement. La première colonne renseigne sur la date de prélèvement ainsi que sur la parcelle. Le tableau 3 reprend les résultats obtenus pour l'année 2021 et le tableau 4 pour l'année 2022. En 2021, 7 prélèvements ont été réalisés de mars à décembre 2021. En 2022-2023, seuls 6 prélèvements ont été effectués en raison des sécheresses.

Table 3. Concentrations en pesticides et en nitrate retrouvées dans les eaux à 1,2 m de profondeur pour l'année 2021

Date/LOQ	Concentration (µg/L)								Nitrate (mg/l)
	Chloridazon	Desphenyl-chloridazon	Métazachlore	Métazachlore ESA	Métolachlore	Metolachlor ESA	Ethofumesate	Metamitron	
	0,006	0,021	0,020	0,051	0,030	0,050	0,050	0,025	0,1
240321 P1	0,023	9,679	0,381	0,357	<LOQ	4,604	<LOQ	<LOQ	12,9
240321 P2	0,027	13,313	<LOQ	5,777	<LOQ	4,429	<LOQ	<LOQ	15,9
240321 P3	0,010	10,108	<LOQ	0,521	<LOQ	2,308	<LOQ	<LOQ	4,7
240321 P4	0,022	10,294	<LOQ	0,535	<LOQ	1,866	<LOQ	<LOQ	0,6
240321 P5	0,008	4,540	<LOQ	0,301	<LOQ	2,063	<LOQ	<LOQ	3,5
240321 P6	0,008	4,944	<LOQ	0,286	<LOQ	1,756	<LOQ	<LOQ	3,2
240321 P7	0,034	8,927	<LOQ	0,434	<LOQ	4,862	<LOQ	<LOQ	11,1
240321 P8	0,023	7,575	<LOQ	0,480	<LOQ	7,923	<LOQ	<LOQ	52,0
150521 P1	0,007	8,392	0,234	0,454	<LOQ	7,372	<LOQ	<LOQ	9,6
150521 P2	0,007	10,721	0,196	15,631	<LOQ	6,524	<LOQ	<LOQ	8,3
150521 P3	0,011	11,800	<LOQ	0,685	<LOQ	4,731	<LOQ	<LOQ	0,8
150521 P4	0,020	10,770	<LOQ	0,550	<LOQ	2,752	<LOQ	<LOQ	1,6
150521 P5	0,010	7,920	<LOQ	0,419	<LOQ	3,737	<LOQ	<LOQ	<0,1
150521 P6	<LOQ	7,000	<LOQ	0,233	<LOQ	3,757	<LOQ	<LOQ	<0,1
150521 P7	0,024	8,522	<LOQ	0,362	<LOQ	6,057	<LOQ	<LOQ	0,3
150521 P8	0,010	7,488	<LOQ	0,345	<LOQ	6,315	<LOQ	<LOQ	4,8
100621 P1	0,011	9,488	<LOQ	0,250	<LOQ	3,963	<LOQ	<LOQ	2,7
100621 P2	0,017	16,184	<LOQ	19,568	<LOQ	3,510	<LOQ	0,037	1,6
100621 P3	0,012	13,788	<LOQ	0,499	<LOQ	2,696	<LOQ	<LOQ	3,4
100621 P4	0,022	12,684	<LOQ	0,537	<LOQ	2,432	<LOQ	<LOQ	2,6
100621 P5	0,015	8,958	<LOQ	0,428	<LOQ	2,915	0,091	0,213	15,2
100621 P6	0,009	9,637	<LOQ	0,321	<LOQ	2,985	<LOQ	<LOQ	4,8
100621 P7	0,027	11,153	<LOQ	0,321	<LOQ	5,709	<LOQ	0,163	32,6
100621 P8	0,015	9,124	<LOQ	0,287	<LOQ	4,259	<LOQ	<LOQ	8,4
230721 P1	0,017	6,711	<LOQ	0,157	<LOQ	0,591	<LOQ	<LOQ	19,3
230721 P2	0,024	9,468	<LOQ	24,452	<LOQ	0,691	<LOQ	<LOQ	19,6
230721 P3	0,018	11,595	<LOQ	0,153	<LOQ	0,240	<LOQ	<LOQ	16,8
230721 P4	0,025	11,826	<LOQ	0,207	<LOQ	0,736	<LOQ	<LOQ	9,2
230721 P5	0,023	8,080	<LOQ	0,164	<LOQ	0,287	<LOQ	<LOQ	31,7
230721 P6	0,019	7,133	<LOQ	0,121	<LOQ	0,294	<LOQ	<LOQ	43,2
230721 P7	0,026	6,304	<LOQ	0,147	<LOQ	0,496	<LOQ	0,038	41,4
230721 P8	0,029	5,911	<LOQ	0,155	<LOQ	0,235	<LOQ	<LOQ	22,6
140921 P1	0,011	5,978	<LOQ	0,188	<LOQ	1,735	<LOQ	<LOQ	26,0
140921 P2	0,009	8,187	<LOQ	20,878	<LOQ	1,850	<LOQ	<LOQ	22,9
140921 P3	0,013	8,113	<LOQ	0,171	<LOQ	0,440	<LOQ	<LOQ	36,7
140921 P4	0,014	7,853	<LOQ	0,220	<LOQ	0,220	<LOQ	<LOQ	38,6
140921 P5	0,010	4,818	0,035	0,270	<LOQ	1,273	<LOQ	<LOQ	31,1
140921 P6	0,008	5,057	0,145	0,182	<LOQ	1,027	<LOQ	<LOQ	21,2
140921 P7	0,014	4,249	<LOQ	0,202	<LOQ	1,510	<LOQ	<LOQ	43,0
140921 P8	0,012	3,966	<LOQ	0,173	<LOQ	0,845	<LOQ	<LOQ	34,2
181021 P1	0,014	9,435	<LOQ	0,207	<LOQ	2,591	<LOQ	<LOQ	22,6
181021 P2	0,015	13,476	<LOQ	22,304	<LOQ	3,096	<LOQ	<LOQ	27,3
181021 P3	0,014	7,904	<LOQ	0,168	<LOQ	0,260	<LOQ	<LOQ	44,1
181021 P4	0,014	10,717	<LOQ	0,205	<LOQ	0,235	<LOQ	<LOQ	70,1
181021 P5	0,015	8,287	<LOQ	0,329	<LOQ	2,172	<LOQ	<LOQ	44,1
181021 P6	<LOQ	9,403	<LOQ	0,217	<LOQ	1,743	<LOQ	<LOQ	6,1
181021 P7	0,013	7,155	<LOQ	0,184	<LOQ	2,918	<LOQ	<LOQ	20,1
181021 P8	0,017	6,634	<LOQ	0,166	<LOQ	1,478	<LOQ	<LOQ	34,7
101221 P1	0,011	13,976	3,883	0,173	<LOQ	1,688	/	/	36,8
101221 P2	0,013	17,617	1,531	23,749	<LOQ	2,017	/	/	39,8
101221 P3	0,011	10,217	0,033	0,171	<LOQ	0,213	0,122	<LOQ	62,1
101221 P4	0,011	10,918	<LOQ	0,201	<LOQ	0,212	<LOQ	<LOQ	69,3
101221 P5	0,010	11,143	<LOQ	0,243	<LOQ	1,092	<LOQ	<LOQ	48,3
101221 P6	<LOQ	9,643	<LOQ	0,173	<LOQ	0,703	<LOQ	0,145	5,1
101221 P7	0,022	9,993	<LOQ	0,180	<LOQ	1,447	<LOQ	<LOQ	13,5
101221 P8	0,017	7,672	<LOQ	0,155	<LOQ	0,549	<LOQ	<LOQ	39,1

Table 4. Concentrations en pesticides et nitrate retrouvées dans les eaux à 1,2 m de profondeur pour l'année 2022 -2023

Date/LOQ	Concentration (µg/L)								Nitrate (mg/l)
	Chloridazon 0,006	Desphenyl-chloridazon 0,021	Métazachlore 0,020	Métazachlore ESA 0,051	Métolachlore 0,030	Metolachlor ESA 0,050	Ethofumesate 0,050	Metamitron 0,025	
240122 P1	0,019	7,581	0,065	0,096	<LOQ	0,552	<LOQ	<LOQ	85,7
240122 P2	0,016	10,683	<LOQ	18,587	<LOQ	0,891	<LOQ	<LOQ	103,1
240122 P3	<LOQ	8,635	<LOQ	0,102	<LOQ	0,147	<LOQ	<LOQ	106,8
240122 P4	<LOQ	7,709	<LOQ	0,139	<LOQ	0,134	<LOQ	<LOQ	131,9
240122 P5	<LOQ	5,355	<LOQ	0,163	<LOQ	0,486	<LOQ	<LOQ	66,4
240122 P6	<LOQ	6,958	<LOQ	0,094	<LOQ	0,482	<LOQ	<LOQ	13,3
240122 P7	<LOQ	6,127	<LOQ	0,148	<LOQ	1,867	<LOQ	<LOQ	16,6
240122 P8	0,011	5,549	<LOQ	0,154	<LOQ	0,485	<LOQ	<LOQ	47,1
180322 P1	0,009	7,330	0,047	0,132	0,215	0,822	0,098	<LOQ	117,8
180322 P2	0,010	10,944	<LOQ	18,279	<LOQ	1,636	<LOQ	<LOQ	124,9
180322 P3	<LOQ	7,734	0,130	0,122	2,128	0,222	<LOQ	<LOQ	138,1
180322 P4	0,009	7,908	0,043	0,230	0,154	0,128	<LOQ	<LOQ	151,5
180322 P5	0,009	6,526	<LOQ	0,180	0,066	0,436	<LOQ	<LOQ	69,8
180322 P6	<LOQ	7,199	<LOQ	0,090	0,081	0,539	<LOQ	0,026	16,4
180322 P7	0,008	6,327	<LOQ	0,183	<LOQ	1,343	<LOQ	<LOQ	20,6
180322 P8	0,010	5,275	<LOQ	0,160	0,099	0,242	<LOQ	<LOQ	56,8
100522 P1	0,010	5,346	<LOQ	0,359	<LOQ	0,954	<LOQ	<LOQ	142,1
100522 P2	0,010	7,886	<LOQ	13,745	<LOQ	2,393	<LOQ	<LOQ	120,6
100522 P3	0,008	5,975	<LOQ	0,495	<LOQ	0,606	<LOQ	<LOQ	142,8
100522 P4	0,009	5,864	<LOQ	0,419	<LOQ	0,403	<LOQ	<LOQ	153,9
100522 P5	0,012	5,321	<LOQ	0,103	<LOQ	1,508	<LOQ	<LOQ	78,1
100522 P6	0,008	5,721	<LOQ	0,080	<LOQ	1,057	<LOQ	<LOQ	27,5
100522 P7	0,011	5,340	<LOQ	0,231	<LOQ	2,592	<LOQ	<LOQ	30,9
100522 P8	0,012	4,060	<LOQ	0,142	<LOQ	0,663	<LOQ	<LOQ	67,2
020123 P1	<LOQ	4,616	<LOQ	0,074	<LOQ	0,720	<LOQ	<LOQ	104,5
020123 P2	<LOQ	5,881	<LOQ	5,708	<LOQ	1,074	<LOQ	<LOQ	22,2
020123 P3	<LOQ	6,772	<LOQ	0,125	<LOQ	0,784	<LOQ	<LOQ	68,7
020123 P4	<LOQ	5,409	<LOQ	0,145	0,087	0,654	<LOQ	<LOQ	83,4
020123 P5	0,019	4,867	<LOQ	0,099	<LOQ	0,818	<LOQ	<LOQ	52,5
020123 P6	<LOQ	4,926	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,045	<LOQ	<LOQ	28,5
020123 P7	0,021	4,720	<LOQ	0,179	<LOQ	0,705	<LOQ	<LOQ	32,6
020123 P8	0,020	4,195	<LOQ	0,164	<LOQ	0,309	<LOQ	<LOQ	15,9
100423 P1	0,011	4,656	<LOQ	0,075	0,047	0,323	<LOQ	<LOQ	58,200
100423 P2	0,020	6,527	<LOQ	5,776	<LOQ	0,630	<LOQ	<LOQ	25,900
100423 P3	0,009	5,824	<LOQ	0,276	<LOQ	0,243	<LOQ	<LOQ	26,300
100423 P4	0,009	5,528	<LOQ	0,151	<LOQ	0,457	<LOQ	<LOQ	25,600
100423 P5	0,011	4,213	<LOQ	0,154	<LOQ	0,487	<LOQ	<LOQ	0,100
100423 P6	0,008	4,691	<LOQ	0,197	<LOQ	0,566	<LOQ	<LOQ	32,200
100423 P7	0,014	4,167	<LOQ	0,221	<LOQ	0,469	<LOQ	<LOQ	9,090
100423 P8	0,014	3,970	<LOQ	0,181	<LOQ	0,354	<LOQ	<LOQ	42,300
1123 P1	0,017	4,363	<LOQ	0,196	<LOQ	0,350	<LOQ	<LOQ	-
1123 P2	<LOQ	5,275	<LOQ	6,292	<LOQ	0,769	<LOQ	<LOQ	-
1123 P3	0,014	4,791	<LOQ	2,879	<LOQ	0,559	<LOQ	<LOQ	-
1123 P4	<LOQ	4,583	<LOQ	0,158	0,066	0,075	<LOQ	<LOQ	-
1123 P5	0,009	3,212	<LOQ	0,279	0,062	0,396	<LOQ	<LOQ	-
1123 P6	<LOQ	2,622	<LOQ	0,162	0,024	0,246	<LOQ	<LOQ	-
1123 P7	0,016	3,334	<LOQ	0,259	<LOQ	0,130	<LOQ	<LOQ	-
1123 P8	0,017	2,881	<LOQ	0,141	<LOQ	0,085	<LOQ	<LOQ	-

Une première observation est que les pesticides parents ne sont que peu retrouvés dans les eaux à 1,2 m de profondeur ou en faible quantité comme pour le chloridazon.

Le chloridazon n'a plus été utilisé depuis avril 2012. Son temps de demi-vie (DT₅₀) est de 105 jours et de 360 jours pour son métabolite, le desphenyl-chloridazon. Le chloridazon est retrouvé dans la grande majorité des échantillons d'eau mais avec une concentration ne dépassant pas la valeur seuil. Son métabolite est caractérisé comme mobile, ayant une grande lixivabilité et persistant dans l'environnement. Il est quant à lui retrouvé en grande concentration, au-dessus de la valeur seuil de 4,5 µg/l pour la grande majorité des échantillons d'eau. Une diminution de sa concentration est observée de juillet à décembre 2021 pour ensuite remonter fortement avec une valeur maximale de 17,8 µg/l pour la parcelle 2 hors-sol phyto comme le montre la figure 27. Les parcelles P1 à P4 montrent des concentrations en majorité plus importantes que les parcelles P5 à P8 proche de la route. Les grosses pluies de l'année

2021 ont pu engendrer une lixiviation importante du desphenyl-chloridazon auparavant retenu dans le sol. Ensuite, à partir de janvier 2022, les concentrations retrouvées vont fortement diminuer jusqu'en janvier 2023 où elles s'approchent de la valeur seuil de 4,5 µg/l. La parcelle 8 passe en dessous du seuil à

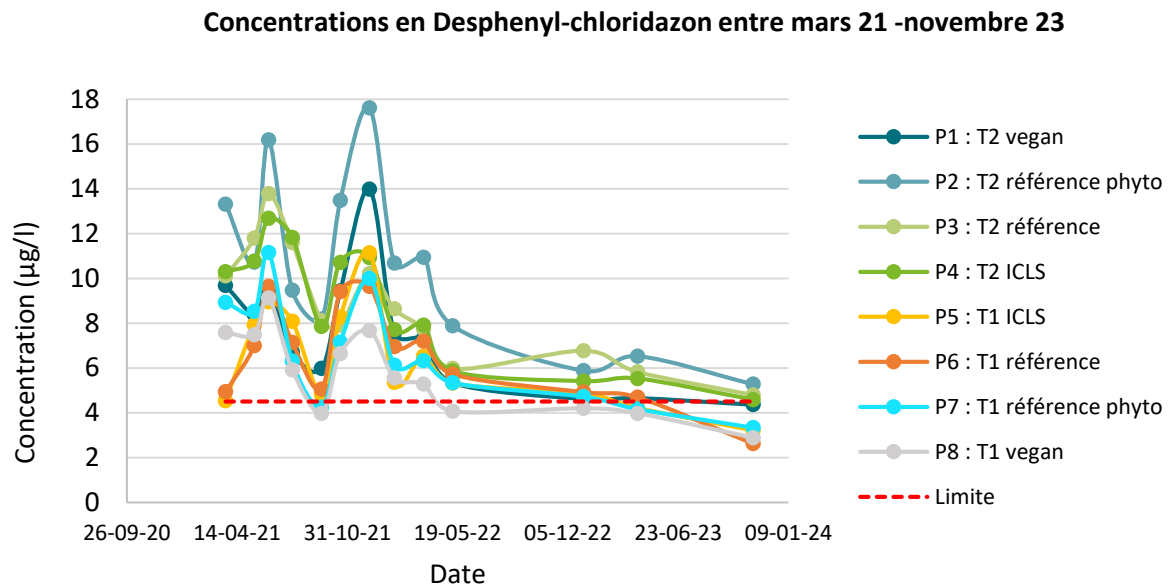


Figure 27. Concentrations en desphenyl-chloridazon des eaux à 1,2 m de profondeur pour les huit parcelles entre mars 2021 et novembre 2023.

partir de mai 2022. En 2023, les concentrations continuent à diminuer et s'approchent ou se en-dessous de la limite.

La Clothianidin et le Propiconazole appliqués respectivement pour la dernière fois en 2003 et 2017 sur les parcelles sont retrouvés uniquement lors du premier échantillon en mars 2021. Ces deux pesticides sont qualifiés de très persistents et persistent dans l'environnement avec des DT₉₀ de plus de 1000 jours et de 478 jours respectivement. Une contamination des parcelles alentour est possible.

Le metazachlore a été appliqué sur une parcelle voisine à celle étudiée en 2017 et en novembre 2020 lors du désherbage du colza sur la parcelle 2 hors-sol phyto. Cette utilisation pourrait expliquer les concentrations élevées retrouvées en mars et en mai 2021 à la parcelle 1 et 2. Une pente est présente sur le terrain et va de la parcelle 2 à la parcelle 1, pouvant expliquer la concentration en metazachlore retrouvée dans les plaques de la parcelle 1. Le colza a été récolté fin juillet 2021. Après la récolte, du metazachlore a pu être relargué et engendrer les concentrations élevées observées en décembre 2021. Le metazachlore est également retrouvé en mars 2022 au niveau de la parcelle 3 hors-sol.

Le métabolite du metazachlore, le metazachlore ESA, est retrouvé pour tous les prélèvements sur l'ensemble des parcelles. Ce dernier est fortement lixiviable et très mobile. Cependant, sa concentration est très faible, exceptée au niveau de la parcelle 2 où sa concentration dépasse la valeur seuil de 0,5 µg/l. La concentration ne diminue pas au cours du temps en 2021 montrant l'influence de l'application du metazachlore en 2020 sur la parcelle 2 (figure 28). Ce métabolite est qualifié de persistant dans les sols avec un DT₅₀ de 171 jours contrairement au metazachlore non persistant avec un DT₅₀ de 21 jours. A partir de janvier 2022, la concentration au niveau de la parcelle 2 va diminuer. Lors du dernier échantillon de

janvier 2023, malgré la diminution, la concentration de 5,7 µg/l reste toujours fortement supérieur à la valeur seuil. En 2023, la concentration de la parcelle 2 ne diminue plus mais stagne aux alentours de 6 µg/l.

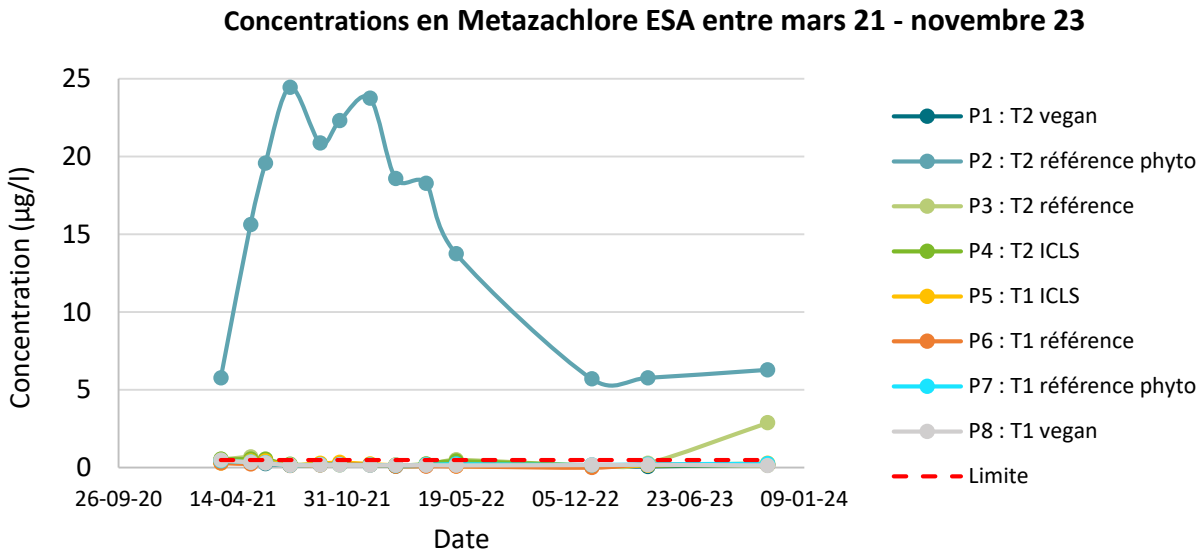


Figure 29. Concentrations en Metazachlore ESA des eaux à 1,2 m de profondeur pour les huit parcelles entre mars 2021 et novembre 2023.

Le metolachlore a été appliqué en mai 2018 sur les parcelles. Ce dernier est non persistant ($DT_{50} = 31$ jours) et n'est pas retrouvé dans les échantillons d'eau exceptée en mars 2022. Son métabolite, le metolachlore ESA est très persistant dans l'environnement avec un DT_{50} de plus de 1000 jours. De plus, il est très mobile et fortement lixiviable. Il est retrouvé sur l'ensemble des prélèvements et sur l'ensemble des parcelles. Sa concentration dépasse dans la majorité des échantillons la valeur seuil de 1 µg/l. Cependant, une diminution globale des concentrations retrouvées est observable avec des légers pics montrant l'épuisement du métabolite (figure 29). En 2023, la totalité des concentrations sont inférieures au seuil.

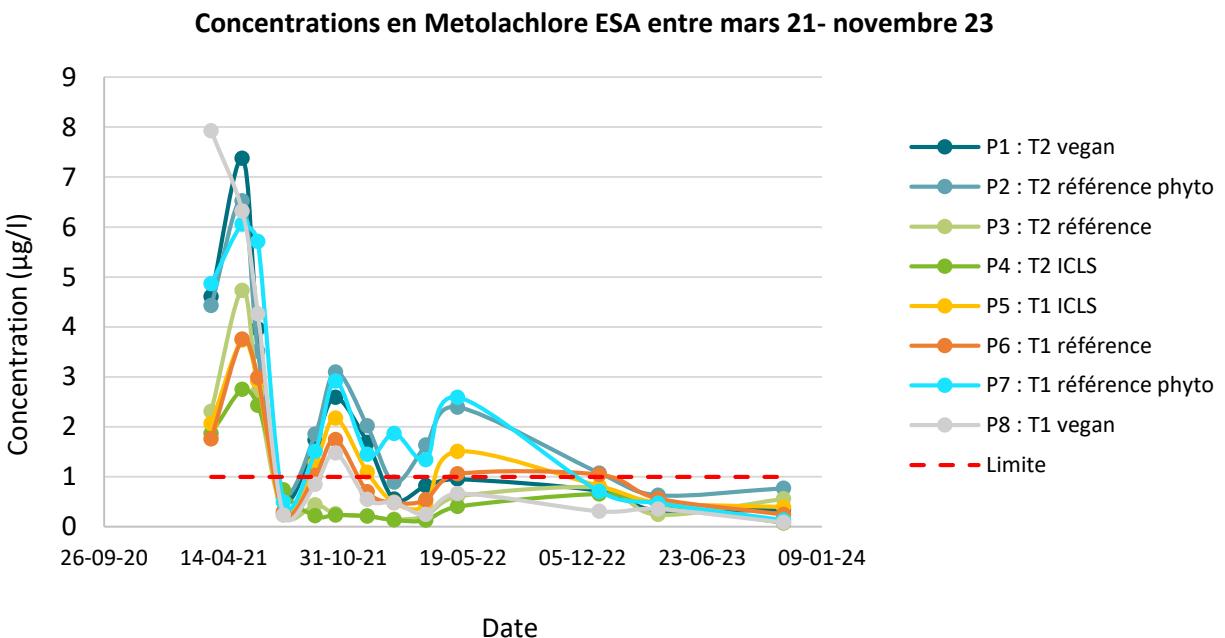


Figure 28. Concentrations en Metolachlore ESA des eaux à 1,2 m de profondeur pour les huit parcelles entre mars 2021 et novembre 2023.

L'ethofumesate, le métamitron, le phenmédiphane et le metsulfuron-méthyl ont été appliqués ensemble sur la parcelle 7 hors-sol phyto, sur les betteraves, le 20 et le 30 mai puis le 8 juin 2021. L'ethofumesate ainsi que le phenmédiphane et le metsulfuron-méthyl ne sont jamais retrouvés à des concentrations supérieures à la valeur seuil. Le métamitron est retrouvé à des concentrations supérieures à 0,1 µg/l à la parcelle 5 et 7 mi-juin 2021. Ainsi, malgré les grosses pluies de juin et juillet, l'application répétée de ces pesticides sur les betteraves n'engendre que peu de contaminations des eaux à 1,2 m de profondeur.

Le 19 juin 2021, du clomazone et du diméthénamide-P sont appliqués au niveau de la parcelle 7 mais ces molécules ne sont pas détectées dans les eaux. De même pour le mefenpyr-diéthyl, iodosulfuron-méthyl-sodium et mesosulfuron-méthyl appliqués sur le froment le 26 avril 2022. Sur la parcelle 2, du pendiméthaline est appliqué en novembre 2021 mais aucune trace de ce pesticide n'est détectée.

5.2.2. Flux du nitrate

Au niveau des tableaux 3 et 4, la dernière colonne représente les concentrations en nitrate des eaux en 2021 et en 2022. Les cases jaunes représentent les concentrations au-dessus de la valeur guide de 25 mg/l et les cases oranges au-dessus de la valeur maximale de potabilité de 50 mg/l.

Le tableau 5 représente les reliquats azotés présents au niveau des parcelles le 11 mars 2022. Les résultats présentés sont des moyennes des résultats obtenus entre 0-30, 30-60 et 60-90 cm par le Care Agriculture Is Life.

Table 5. Reliquats azotés moyens entre 0 et 90 cm de profondeur pour les 8 parcelles en mars 2022.

Reliquats azotés		
Date	Parcelle	Reliquat kg N/ha
11-03-22	1	21,13
11-03-22	2	19,43
11-03-22	3	19,6
11-03-22	4	18,62
11-03-22	5	8,98
11-03-22	6	7,98
11-03-22	7	7,45
11-03-22	8	17,25

Entre mars et juin 2021, peu de nitrate est retrouvé dans les eaux à 1,2 m de profondeur. Ensuite, à partir de septembre 2021, les concentrations en nitrate retrouvées sont plus élevées et dépassent la valeur guide dans de nombreux échantillons d'eau.

Sur les 4 premières parcelles, 112 puis 110 unités d'azote ont été appliqués en février et en mars 2021. Après récolte du colza en juillet 2021, des concentrations supérieures à la valeur guide apparaissent à partir de septembre 2021. Ces concentrations vont constamment augmenter jusqu'en mars 2022 et atteindre pour les 4 parcelles plus de 100 mg/l et plus de 150 µg/l pour la parcelle 4 (figure 30). A partir de mai 2022, les concentrations en nitrate diminuent malgré la fertilisation du 25 avril 2022 sur le froment + pois. A partir de janvier 2022, les concentrations en nitrate des 4 parcelles de la temporalité 2 sont supérieures à celles de la temporalité 1, sûrement en raison de l'importante fertilisation du colza ainsi

qu'aux relargages d'azote issus du déchaumage du colza. En effet, en mars 2022, les reliquats azotés présents au sein des sols des parcelles 1 à 4 sont plus importants que pour les parcelles 5 à 8. Ces concentrations diminuent en 2023 et passent sous la limite, à l'exception de la parcelle 1.

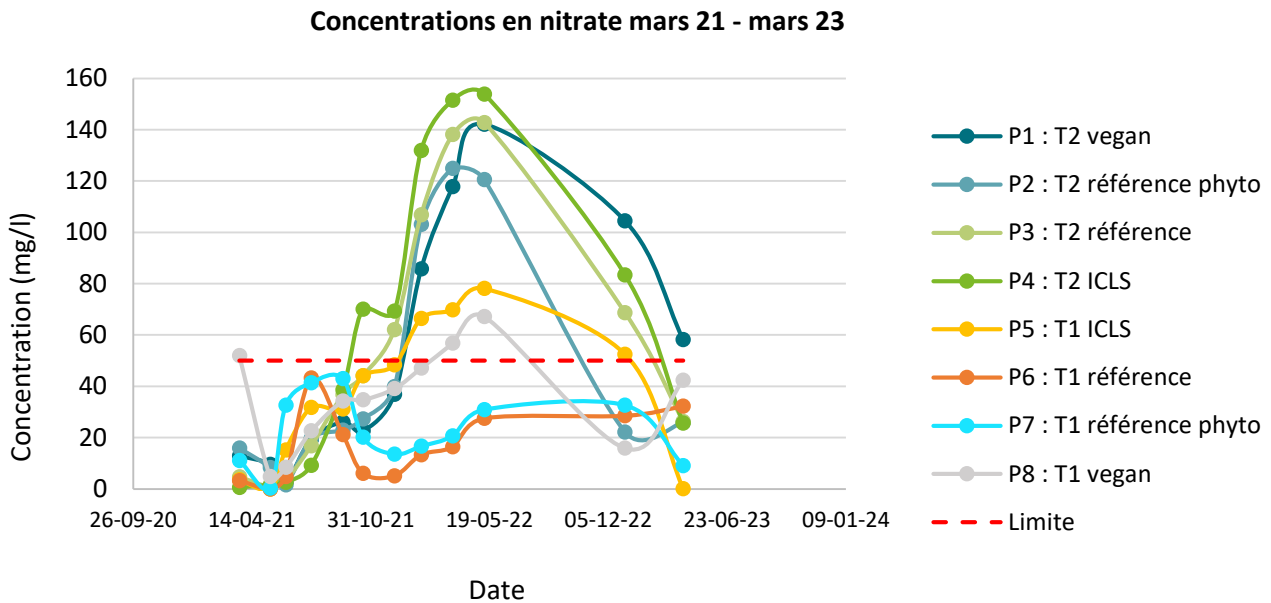


Figure 30. Concentrations en nitrate des eaux à 1,2 m de profondeur pour les huit parcelles entre mars 2021 et novembre 2023.

Pour la parcelle 5, 163 unités d'azote ont été appliquées le 11 mai 2021 sur le maïs. A partir de fin juillet, des concentrations en nitrate supérieures à la valeur guide sont retrouvées au niveau de la parcelle 5 et ce jusqu'en décembre 2021. A partir de janvier 2022, les concentrations augmentent encore et dépassent la valeur seuil de 50 mg/l. La récolte du maïs n'ayant lieu que fin novembre 2021, une lixiviation ou un relargage de l'azote appliqué en raison des grosses pluies de juin et juillet est probable. Les concentrations augmentent jusqu'en mai 2022 puis diminuent. Les deux fertilisations du 31 mars et du 28 avril 2022 ont pu engendrer une augmentation des concentrations jusqu'en mai 2022. Les reliquats azotés en mars 2022 sont semblables aux parcelles 5 et 7 où de la betterave a été implantée en 2021. Sur l'année 2021 et 2022, la parcelle 5 montre des concentrations plus élevées que les autres parcelles de la temporalité 1. En 2023, les concentrations chutent et s'approche de zéro.

Au niveau des parcelles 6 et 7 en betteraves, 79 unités d'azote ont été appliquées le 21 avril 2021. Des concentrations supérieures à la valeur guide sont retrouvées fin juillet pour les deux parcelles et mi-septembre pour la parcelle 7 uniquement. Les concentrations retrouvées ne dépassent pas la valeur seuil et sont plus faibles que pour les autres parcelles à partir d'octobre 2021. A partir de mai 2022, les concentrations dépassent la valeur guide, sûrement en raison des fertilisations de mars et avril 2022. En 2023, les concentrations restent en dessous de la valeur limite avec une diminution pour la parcelle 7.

La parcelle 8 avec de la caméline n'a pas reçu de fertilisation azotée. Les concentrations en nitrate retrouvées dépassent la valeur guide entre mi-septembre et décembre 2021. Ces concentrations élevées peuvent être dues à une lixiviation d'azote de la parcelle 7 adjacente ou encore à du relargage de l'azote retenu par la caméline après sa récolte le 6 septembre 2021. En effet, les CIPAN mis en place avant la caméline permettent de fixer l'azote dans les sols. De plus, la caméline produit peu de biomasses et fixe également l'azote. Enfin, après récolte, un broyage des résidus et un déchaumage ont été réalisés pour

intégrer au sol les résidus de culture. En effet, les reliquats azotés présents en mars 2022 sont plus de deux fois supérieurs aux reliquats présents au niveau de parcelle 5, 6 et 7 alors qu'aucune fertilisation n'a été appliquée sur cette parcelle. Après décembre 2021, les concentrations dépassent la valeur seuil de 50 mg/l jusqu'en mai 2022 pour ensuite redescendre fortement jusqu'en janvier 2023. Enfin, la concentration augmente à niveau légèrement mais restes-en-dessous de la limite durant 2023.

En conclusion, peu de pesticides parents sont retrouvés dans les eaux à 1,2 m de profondeur. Les herbicides appliqués en 2021 sur la betterave et le colza et en 2022 sur le froment d'hiver ne semblent pas être lixiviés jusqu'à cette profondeur. De plus, malgré les applications répétées d'herbicides sur les betteraves du programme FAR et les grosses pluies de l'été 2021, seul le métamitron a été retrouvé à plus de 0,1 µg/l et uniquement pour deux parcelles. Les métabolites sont quant à eux encore fortement retrouvés dans les eaux. Cependant, la tendance semble être à la diminution des concentrations retrouvées, montrant l'épuisement de ces métabolites. Peu d'analyses ont été réalisées en 2022 et 2023 en raison des faibles précipitations. Les concentrations en nitrate retrouvé dans les eaux ont fortement augmenté entre septembre 2021 et mai 2022 et dépassent la valeur seuil pour de nombreux échantillons. Les parcelles 1 à 4 en colza montrent des concentrations plus élevées, sûrement en raison des deux applications d'azote début février et des résidus de colza intégrés au sol par déchaumage. Les parcelles P6 et P7 ne dépassent jamais la valeur seuil pour 2021 et 2022 malgré une fertilisation similaire sur le froment d'hiver en 2022.

5.3. Communication

Le 16 mai 2023, une communication des résultats de terrain grand public a été organisée. Lors de cette communication, le projet EcoFoodSystem a été présenté par Caroline De Clerck et les résultats des deux premières années de monitoring ont été exposés. De plus, un premier retour sur l'installation des bandes fleuries autour des parcelles et sur la biodiversité de l'expérience structurante a été présenté par Arnaud Monty. La communication s'est fait par poster illustrant le projet et les résultats. De plus, le matériel utilisé pour le projet ainsi que son installation ont été présentés (sondes, data loggers et boites de recueillement de l'eau). Enfin, des expériences ont été mises en place afin de montrer l'impact direct des pratiques agricoles sur la structure du sol, l'infiltration de l'eau dans le sol et l'érosion des sols par ruissèlement lors d'une pluie grâce au Slake Test et au Simulateur de pluie.

6. Objectif 4 : étudier la lixiviation des pesticides en colonnes de sol

L'objectif 4 du projet est de compléter les connaissances en termes de transfert des pesticides dans les sols grâce à des expériences de lixiviation de pesticides sur des colonnes de sol non perturbées. Ces expériences seront réalisées avec 8 pesticides encore autorisés et couramment retrouvés dans les eaux souterraines en Wallonie. Ces expériences permettront d'obtenir des paramètres de sorption et de dégradation adaptés à la Wallonie et de rendre la modélisation plus fiable pour les prises de décision.

6.1. Expériences préliminaires : 2020

L'année 2020 a été une année de test au niveau des expériences de lixiviation en laboratoire. En effet, dans la littérature scientifique traitant d'expériences de lixiviation de pesticides en colonnes de sol, de nombreuses modalités d'expérimentation ont été trouvées, empêchant les résultats obtenus d'être comparés ou transposés à d'autres situations.

Deux types de colonnes sont généralement utilisés pour étudier la lixiviation des pesticides, les colonnes remaniées et les colonnes en structure conservée. Les colonnes remaniées sont généralement plus reproductibles et homogènes que les colonnes en structure conservée (Isensee et al., 1992). Cependant, les colonnes en structure conservée permettent d'étudier l'effet des pratiques agricoles et de se rapprocher des conditions réelles en prenant en compte les flux préférentiels (Pot et al., 2005; Köhne et al., 2006). En effet, les flux préférentiels à travers les macropores présents au sein des colonnes non perturbées affectent fortement le mouvement de l'eau et des solutés dans le profil de sol. Lorsqu'ils sont présents, ils peuvent réduire la rétention de soluté et donc augmenter le risque de contamination des eaux souterraines (Czapar et al., 1992).

La taille des colonnes de sol varie fortement dans la littérature avec des diamètres compris entre 1 et 24 cm (Beulke et al., 2001; Cherrier et al., 2005) et une longueur comprise entre 5 et 50 cm (Dusek et al., 2015; Khan et al., 2016).

Différentes méthodologies peuvent influencer les résultats de l'expérience de lixiviation. Cependant, peu de données sur l'effet de différents designs de colonnes sur les résultats de lixiviation d'un soluté sont présentes dans la littérature. Ainsi, trois tests préliminaires ont été réalisés en 2020. L'objectif est d'analyser l'impact des choix méthodologiques sur les résultats de lixiviation d'un soluté. Le premier test permet d'investiguer l'effet de la structure du sol avec des colonnes remaniées et en structure conservée, le deuxième, l'effet du diamètre des colonnes avec des colonnes de 8,4 et de 24 cm de diamètre et enfin, le troisième, l'effet de la longueur avec des colonnes de 20 et 35 cm de haut. De plus, le dernier test permettra également d'étudier l'effet de la présence d'une semelle de labour dans la colonne sur la lixiviation du soluté. Ces tests préliminaires permettront de déterminer les modalités d'expérimentation les plus pertinentes à mettre en œuvre dans le cadre de ce projet.

6.1.1. Matériel et méthodes

Quinze colonnes de sol ont été réalisées à partir d'un sol limoneux agricole sur les parcelles de l'expérience structurante AIL dans des tubes en Plexiglas de 40 cm de long. A deux centimètres au bas des colonnes, une plaque de plexiglas surélevée ainsi qu'un filtre en nylon ont été placés afin de laisser s'écouler l'eau tout en retenant le sol. Les colonnes ont été reliées au bas à deux erlenmeyers et à une pompe à vide fournissant une succion de -35 kPa afin de se rapprocher des conditions réelles (Dusek et al., 2015).

Six colonnes en structure remaniées ont été réalisées à partir du sol prélevé entre 0 et 30 cm de profondeur. Le sol a été séché à 50°C puis broyé à 2 mm avant d'être uniformément tassé dans les colonnes en respectant la densité apparente, à savoir 1,37 g/cm³. Après chaque addition, le sol a été tassé de manière uniforme et légèrement scarifié à sa surface afin d'assurer une bonne connectivité hydraulique entre les couches de sol (Plummer et al., 2004). Trois colonnes de 8,4 cm et trois colonnes de 24 cm de diamètre intérieur sur 25 cm de long ont été ainsi reconstituées afin d'étudier l'effet du diamètre. Neuf colonnes en structure conservée ont été collectées dans des colonnes en plexiglas de 8,4 cm de diamètre. Les colonnes ont été enfoncées avec un marteau dans le sol puis retirées à l'aide d'une pelle et d'une truelle. Trois colonnes ont été enfoncées jusqu'à 25 cm en comparaison avec les colonnes remaniées fin août 2020. Ensuite, trois colonnes ont été enfoncées jusqu'à 20 cm et trois autres jusqu'à 35 cm en novembre 2020. Le sol agricole sur lequel les colonnes sont prélevées est labouré régulièrement à 30 cm de profondeur. Ainsi, les colonnes de 35 cm de hauteur comportent une semelle de labour au niveau de leur 5^e dernier centimètre. En haut des colonnes, à l'interface entre les parois de la colonne et le sol, de la paraffine a été coulée afin de limiter les flux préférentiels (Isensee et al., 1992; Arthur et al., 1998).

Les colonnes ont été saturées puis laissées drainer 24h librement afin de minimiser les différences de teneurs en eau des colonnes au début de l'expérience (Weber et al., 2003). Un pulse de CaCl₂ 5 g/l de 250 ml et de 30,6 ml a été appliqué respectivement aux colonnes de 24 cm de diamètre et de 8,4 cm de diamètre. Une hauteur d'eau de 2,2 cm a été appliquée à intervalle régulier à l'ensemble des colonnes. Le volume d'eau récoltée et la conductivité électrique des percolats ont été mesurés. La conductivité électrique est ensuite transformée en concentration de CaCl₂ grâce à une courbe d'étalonnage allant de 0 à 5 g/l. Les courbes d'élution ont été construites en utilisant la concentration relative (C/C_0) mesurée dans les éluats sur le volume de pore cumulé (V/V_0). L'utilisation du volume de pore permet de comparer des colonnes de longueurs différentes entre elles comme les colonnes de 20 et de 35 cm.

Le modèle Hydrus 1-D a été utilisé afin de modéliser les flux d'eau et de CaCl₂ de l'ensemble des colonnes. La courbe de rétention en eau est décrite par l'équation de Van Genuchten (van Genuchten, 1980) et la fonction de conductivité hydraulique à saturation par le modèle de Mualem (Mualem, 1976). Les paramètres hydrauliques ont été déterminés par Rosetta à l'aide de la granulométrie et de la densité apparente (Schaap et al., 2001). Le transport du traceur est décrit par l'équation classique de convection-dispersion (Šimůnek et al., 1995). La dispersion initiale a été estimée à 1/10 de la hauteur de la colonne de sol (Šimůnek et al., 2009) et la diffusion du CaCl₂ à 0,0008 cm²/min (Flury et al., 2002). Afin de déterminer la conductivité hydraulique à saturation (K_s) puis la dispersion et le coefficient de sorption du CaCl₂ (K_d), deux modélisations inverses successives ont été réalisées avec le volume d'eau cumulé élué puis avec la concentration en CaCl₂ des percolats (Abbasi et al., 2003). La modélisation inverse sur Hydrus 1-D utilise la procédure d'optimisation de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

6.1.2. Résultats

Effet de la structure

Les courbes d'élution des colonnes remaniées et non remaniées de 8,4 cm de diamètre ainsi que des colonnes remaniées de 24 cm de diamètre sont présentées à la figure 31.

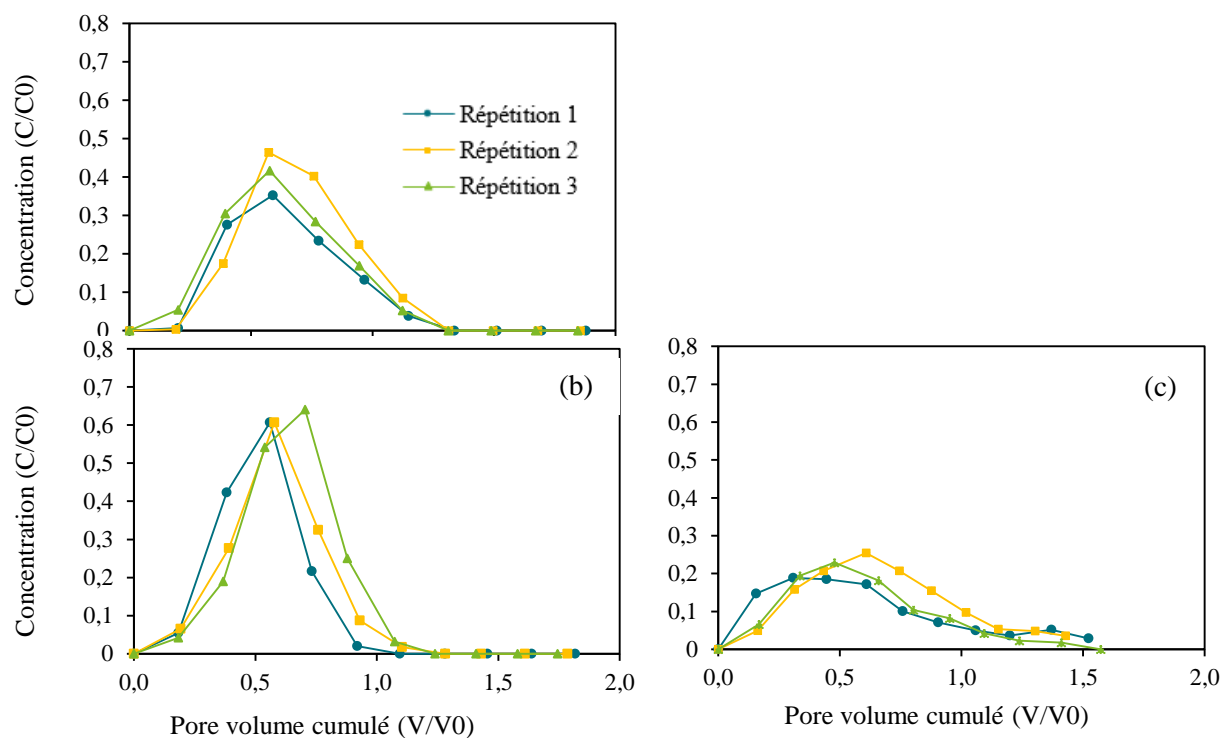


Figure 31. Courbes d'éluion des colonnes (a) remaniées de 24 cm de diamètre, (b) remaniées de 8,4 cm de diamètre et (c) intactes de 8,4 cm de diamètre pour les trois répétitions.

La structure du sol influence grandement la forme générale de la courbe d'éluion d'un traceur. Les courbes sont symétriques pour les colonnes remaniées et asymétriques, tirées vers la gauche et avec une longue queue pour les colonnes en structure conservée en raison de flux préférentiels (Kamra et al., 2001; Singh et al., 2002).

La structure affecte significativement la hauteur et la largeur des courbes d'éluion. Les courbes d'éluion des colonnes remaniées ont une concentration relative maximale (hauteur) 2,76 fois plus grande et un volume d'eau élué nécessaire pour finir le pulse (largeur) 1,35 fois plus faible que pour les colonnes en structure conservée. La matrice du sol homogène au sein des colonnes remaniées entraîne une éluion uniforme de l'eau et du soluté, résultant en une augmentation et diminution progressive de la concentration retrouvée dans les éluats. Dans les colonnes en structure conservée, des flux préférentiels sont présents et différentes régions de la matrice vont avoir des vitesses d'éluion variables résultant en une éluion plus progressive du soluté (Kamra et al., 2001). Les valeurs de K_s obtenues par modélisation sont plus élevées par les colonnes remaniées avec en moyenne 0,076 cm/min contre 0,045 cm/min pour les colonnes conservées. De plus, le soluté va être plus dispersé dans les colonnes non perturbées avec une dispersion de 4,18 cm contre 0,4 cm pour les colonnes remaniées.

La position du pic de la courbe d'éluion n'est quant à elle pas influencée par la structure du sol, sûrement en raison d'un déchaumage superficiel réalisé deux semaines avant l'échantillonnage des colonnes. Ce déchaumage a cassé les macropores et a rendu la matrice du sol en surface plus homogène.

Ainsi, malgré une meilleure reproductibilité, les colonnes de sol remanié ne permettent pas de simuler le comportement d'éluion d'un traceur comme dans une colonne en structure conservée. Ainsi, afin de

mieux approximer les conditions réelles du terrain et d'obtenir des paramètres les plus précis possible, les colonnes non perturbées sont choisies pour évaluer le transport des pesticides.

Effet du diamètre

Le diamètre d'une colonne de sol remaniée entre 8,4 et 24 cm de diamètre n'a qu'une faible influence sur la forme générale des courbes d'élution qui sont symétriques et suivent le même schéma d'élution (figure 32).

Le diamètre de la colonne n'influence pas significativement la position du pic ni la largeur de la courbe d'élution, sûrement en raison d'une matrice de sol similaire et homogène et d'une distance à parcourir (longueur) égale de 25 cm.

Le diamètre de la colonne influence la hauteur du pic avec une concentration maximale du pic (hauteur) est 1,5 fois plus élevée pour les colonnes de 8,4 cm que pour les colonnes de 24 cm de diamètre. Ces résultats sont en accord avec la littérature et montrent une plus grande dispersion du soluté lorsque le diamètre de la colonne augmente, résultant en une élution plus graduelle (Vanderborgh et al., 2007; Koestel et al., 2012). En effet, les valeurs de dispersion obtenues par modélisation sont en moyenne plus élevées pour les colonnes de 24 cm de diamètre avec 1,28 cm en comparaison aux colonnes de 8,4 cm de diamètre avec 0,4 cm.

Ainsi, l'utilisation de colonnes de plus faibles diamètres permet de bien représenter l'allure de la courbe d'élution d'un traceur mais peut mener à une surestimation de la concentration retrouvée dans les éluats à un moment donné en raison d'une dispersion réduite. Pour la suite, les colonnes de 8,4 cm de diamètre sont choisies car elles seront plus faciles à prélever sur le terrain et demandent le prélèvement d'une plus faible quantité de sols du terrain.

Effet de la longueur de la colonne et de la présence d'une semelle de labour

Les courbes d'élution des colonnes conservées de 20 et de 35 cm de hauteur sont présentées à la figure 25. Les colonnes de 35 cm de long comprennent la semelle de labour sur leurs cinq derniers centimètres.

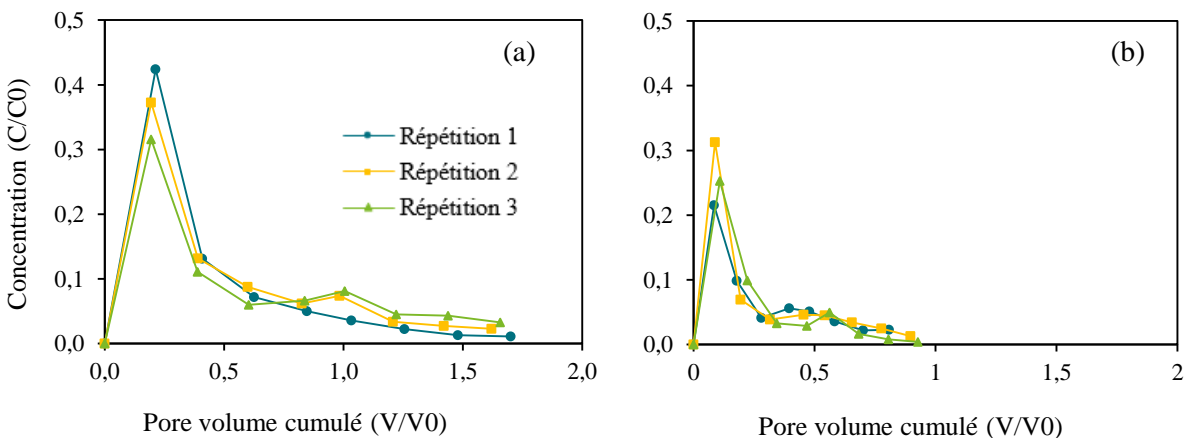


Figure 32. Courbes d'élution des colonnes intactes (a) de 20 cm de longueur et (b) de 35 cm de longueur avec semelle de labour pour les trois répétitions.

La hauteur d'une colonne de sol en structure conservée entre 20 et 35 cm n'a pas une grande influence sur la forme générale des courbes d'élution qui sont fortement asymétriques avec une longue queue et suivent le même schéma. La plus grande asymétrie des colonnes par rapport à celles de 25 cm du test de la structure du sol est due à une plus grande importance des flux préférentiels. En effet, alors que les colonnes du test de la structure du sol ont été réalisées juste après un déchaumage, ces colonnes de 20 et 35 cm ont été réalisées en novembre 2020, deux mois après l'implantation d'un couvert. Cela a engendré la formation d'agrégats et de macropores, principalement dus aux galeries de vers de terre et aux trous des racines, menant à des flux préférentiels plus importants (Porfiri et al., 2015).

La position du pic est influencée par la hauteur des colonnes. Le pic est obtenu après 0,2 pore volume pour les colonnes de 20 cm contre 0,094 pour les colonnes de 35 cm. La majorité du soluté ressort de la colonne avec les premiers centimètres d'eau appliqués au-dessus de la colonne, indiquant la présence de flux préférentiels continus à travers les colonnes. Ainsi, la différence de position du pic résulte d'un volume de pore presque deux fois plus grand dans les colonnes de 35 cm par rapport aux colonnes de 20 cm pour la même quantité d'eau appliquée au-dessus des colonnes. Les flux préférentiels importants ont pu masquer l'impact réel de la hauteur et de la présence de la semelle de labour (Cueff et al., 2020).

La hauteur de la colonne influence la largeur de la courbe d'élution, le pourcentage de CaCl_2 récupéré et dans une moindre mesure la hauteur du pic. En effet, les courbes d'élution des colonnes de 20 cm montrent une concentration maximale du pic 1,43 fois plus élevée avec une quantité de CaCl_2 récupérée 1,64 fois plus élevée pour un volume de pore nécessaire pour finir le pulse 1,83 fois plus élevé que les colonnes de 35 cm de long. Le soluté doit parcourir une plus grande distance avant d'être élué des colonnes de 35 cm, engendrant une plus grande dispersion du soluté. En effet, Koestel et al., 2012 et Vanderborght and Vereecken, 2007 ont montré que la dispersion est positivement corrélée à la distance à parcourir. La modélisation a permis de confirmer ces résultats avec une dispersion de 13,74 cm pour les colonnes de 20 cm contre 44,09 pour les colonnes de 35 cm. De plus, les colonnes de 20 cm ont un K_s plus élevé avec en moyenne 0,055 cm/min contre 0,045 pour l'horizon 1 des colonnes de 35 cm.

La modélisation des six colonnes sur Hydrus 1-D a également permis de séparer les effets de la hauteur de la colonne et de la présence d'une semelle de labour. La semelle de labour a un K_s très faible d'en moyenne de 0,002 cm/min. Cependant, le K_s moyen des 30 premiers centimètres n'est pas significativement différent du K_s moyen de l'entièreté de la colonne. Au niveau du soluté, les valeurs de dispersion des colonnes de 20 et 35 cm n'ont pas un ratio similaire à la hauteur de la colonne mais augmentent 1,8 fois plus que l'augmentation de la hauteur de la colonne. La dispersion des 30 premiers cm des colonnes de 35 cm est en moyenne de 36,36 cm. Ainsi, lorsque la semelle de labour n'est pas considérée, les dispersions des colonnes de 20 cm et de l'horizon 1 de 30 cm augmentent également de 1,8 fois plus que l'augmentation de la hauteur considérée. De plus, la dispersion de la semelle de labour (7,73 cm) comparé à sa hauteur est similaire à la dispersion de l'horizon 1 des colonnes de 35 cm. Ainsi, les différences de K_s et de dispersion observées entre les colonnes de 20 et de 35 cm sont principalement dues à la différence de hauteur des colonnes et non à la présence d'une semelle de labour.

En conclusion, des colonnes trop courtes ne permettent pas de fournir une bonne représentation de la conductivité hydraulique à saturation et de la dispersion du soluté, ce qui peut mener à une surestimation des concentrations en soluté retrouvées dans les éluats. Pour les expériences de lixiviation de pesticides, des colonnes de 30 cm de haut sont choisies afin d'augmenter au maximum la longueur des colonnes tout en gardant un seul horizon homogène par colonnes, facilitant la modélisation.

6.2. Expériences de lixiviation de pesticides préliminaires : 2021

Après les tests préliminaires permettant de déterminer la structure et la taille des colonnes de sol (diamètre et longueur), des expériences préliminaires de lixiviation de pesticides ont dû être réalisées afin de déterminer la méthodologie qui sera mise en place pour les expériences finales. En effet, après analyse approfondie de la littérature, il est apparu que les modalités de lixiviation des pesticides en colonnes de sol sont très variables. Les résultats obtenus dépendent fortement du type de sol utilisé et des pesticides étudiés rendant les méthodologies difficilement transposables.

6.2.1. Test colonne unique

Afin de s'assurer que la méthodologie choisie soit adaptée aux pesticides et au sol utilisé, un test de lixiviation de pesticides sur une seule colonne est réalisé. Ce test sur une colonne permettra de valider ou non la méthodologie choisie et de pouvoir l'ajuster au mieux.

Matériels et méthodes

Une colonne de 8,4 cm de diamètre a été enfoncée jusque 30 cm de profondeur dans le sol de la parcelle 6 le 13 mai 2021 (figure 33). La méthodologie d'extraction de la colonne et sa préparation au laboratoire sont les mêmes que pour les tests préliminaires. L'eau utilisée pour l'ensemble de l'expérience est de l'eau désionisée, sa conductivité électrique se rapprochant de celle de l'eau de pluie à Gembloux. L'ensemble de la colonne, des connexions et des erlenmeyers ont été recouverts d'aluminium afin de protéger les pesticides de la lumière, ces derniers étant photosensibles (Hua et al., 2009).



Figure 33. Parcelle 6 où a été réalisée la colonne test le 13 mai 2021. Les parcelles 1 à 4 en colza apparaissent derrière.

Une solution initiale de 1 l de pesticides est réalisée. La bentazone étant sous forme de granulés, il est ajouté en premier au ballon de 1 L rempli au 2/3 avec de l'eau désionisée. Ensuite, les autres herbicides en suspension concentrée sont ajoutés. Cet ordre est recommandé afin de limiter l'incompatibilité des pesticides. La concentration des pesticides dans la solution est calculée afin de respecter les doses recommandées par hectare (table 6). Après les 24 h de drainage, un pulse de pesticides de 5 ml est appliqué à la colonne à l'aide d'une pipette graduée en évitant le cercle extérieur de la colonne afin d'éviter

les flux préférentiels. Ensuite, 5 ml de rince sont ajoutés de la même façon (Köhne et al., 2006; Van Beinum et al., 2006).

Table 6. Doses recommandées et appliquées sur la colonne test.

Pesticides	Concentration produit (g/l)	Dose recommandée (g/ha)	Quantité à appliquer sur les colonnes (mg)	Concentration des pesticides dans la solution de 1 L (mg/l)	Volume de pesticides à mettre dans 1 L pour un pulse de 5 ml (ml)
Chlortoluron	500	1500	0,831	166,25	0,332
Flufenacet	200	450	0,249	49,88	0,249
Terbutylazine	333	749,25	0,415	83,04	0,249
Metamitron	700	3500	1,940	387,92	0,554
Metazachlore	500	750	0,416	83,13	0,166
Metolachlore	960	1248	0,692	138,32	0,144
Ethofumesate	500	1000	0,554	110,84	0,222
Bentazone	87%	957	0,610	121,92	121,919
				= mg/l de produit de basagran mais produit à 87% donc en réalité on aura que 106,07 mg/l de bentazone	

Le haut de la colonne est scellé avec du film plastique afin de limiter l'évaporation. Un échantillon de la bouillie de pesticides est amené au CRA-W afin d'analyser les concentrations exactes en pesticides. La bouillie préparée est conservée à 4°C à l'abri de la lumière. Les analyses de bouillie ont été faites par UPLC-DAD. Les molécules analysées sont : le métamitron, la bentazone, le chlortoluron, le metazachlor, la terbutylazine, l'ethofumesate, le metolachlor et le flufenacet. Après 24h, pendant 2 jours, 150 ml d'eau puis pendant 8 jours, 300 ml d'eau sont appliqués à la colonne pour un total de 2700 ml. Ces volumes ont été choisis afin de limiter le nombre d'analyses de pesticides et d'avoir les meilleures courbes d'élution possible en fonction de la bibliographie et des caractéristiques de sorption et de dégradation des pesticides utilisés. Ce premier test servira notamment à ajuster ce volume en fonction des résultats obtenus. Les volumes percolés sont mesurés et les concentrations en pesticides sont analysées par le CRA-W. Les solutions sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière dans des bouteilles en verre ambré. Ces échantillons sont analysés dans les 7 jours après prélèvement par HPLC-QToF-MS (Shimadzu-ABSciex) à l'aide d'une colonne Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3 (100 mm x 2,1 mm i.d., 1.8 µm). Une partie des molécules est analysée en électrospray positif (ESI+) et une autre en électrospray négatif (ESI-). De plus, les échantillons sont injectés non dilués et dilués 100 fois afin de pouvoir quantifier l'ensemble des molécules recherchées et certains de leurs métabolites.

Résultats

L'expérience s'est déroulée du 17 au 31 mai 2021. Au total, 2,4 L d'eau ont été appliqués à la colonne et 2,26 L ont été élués. Les courbes d'élution des pesticides de la bentazone et de l'hydroxybentazone sont

complètes contrairement aux autres pesticides. La courbe d'élution du métamitron est presque complète contrairement aux autres pesticides où les courbes d'élution ne sont pas encore terminées mais où le pic est déjà visible. De multiples pics sont présents pour la majorité des herbicides. Le premier pic est généralement dû aux flux préférentiels au sein de la colonne. Une partie de l'eau et des herbicides traversent ainsi plus rapidement la colonne de sol à travers ces flux préférentiels et créent un premier pic. Le reste des herbicides traversent plus lentement la matrice et ressortent plus tard au niveau du pic principal des courbes d'élution.

Afin de continuer d'observer les pics de la bentazone et du métamitron ainsi que la fin des courbes d'élution des autres pesticides, 200 ml seront appliqués aux colonnes pour les trois premiers échantillons. Ensuite, 400 ml seront appliqués pour les suivants. Les échantillons 8 à 10 seront des échantillons de composite de deux applications de 400 ml afin de limiter le nombre d'analyses de pesticides. Au total, 4,6 L d'eau seront appliqués aux prochaines colonnes.

6.2.2. Première expérience de lixiviation

La première expérience de lixiviation devait évaluer la mobilité des pesticides au sein des trois premiers horizons du sol ayant des propriétés biogéophysiques différentes. Les paramètres de sorption et de dégradation pourraient alors être déterminés pour chaque horizon. En effet, les données disponibles dans la littérature et dans les bases de données concernent principalement, voire uniquement, l'horizon de surface. Or, les pesticides vont se comporter différemment au sein des horizons du sol (Pot et al., 2010).

Matériels et méthodes

Neuf colonnes avec trois de chaque horizon ont été prélevées le 17 juin 2021 à l'aide d'un carotteur mécanique (figure 34). Le carotteur mécanique a permis de prélever facilement les colonnes de sol, même au niveau de l'horizon 2 et 3, plus compact. Trois colonnes ont été enfoncées de 0 à 30 cm de profondeur, trois autres de 30 à 60 cm de profondeur et les trois dernières de 60 à 90 cm de profondeur sur la parcelle 6 où de la betterave a été implantée. L'expérience de lixiviation des pesticides s'est déroulée selon la



Figure 34. Réalisation des neuf colonnes de la première expérience de lixiviation au carotteur mécanique.

même méthodologie que le test de lixiviation précédent, excepté pour les volumes d'eau appliqués sur les colonnes qui ont été adaptés comme décrit à la fin de la section 6.2.1.

De plus, la bouillie a été réalisée avec des volumes de pesticides 10x plus importants afin d'assurer une meilleure précision des volumes de pesticides prélevés. La bouillie finale a ensuite été réalisée en diluant 100 ml de la bouillie 10x concentrée dans un ballon de 1 L. L'expérience s'est déroulée en différé pour les trois répétitions avec les pulses réalisées le 19 juin, le 25 juin et le 1 juillet 2021 (figure 35).



Figure 35. Colonnes de la première répétition. La colonne de l'horizon 1 se trouve à droite, de l'horizon 2 au milieu et de l'horizon 3 à gauche.

Résultats

L'expérience s'est déroulée entre le 17 juin et le 1er juillet 2021. Malheureusement, l'expérience a dû être arrêtée en raison de résultats non satisfaisants. En effet, les courbes d'éluion montrent en grande majorité des concentrations en pesticides très élevées dans le premier échantillon indiquant des flux préférentiels très importants. En exemple, la figure 36 montre les courbes d'éluion du métamitron pour les trois premiers horizons. Les mêmes tendances sont observées pour les autres pesticides. La courbe d'éluion du test sur une colonne est ajoutée au graphique de l'horizon 1. Ces flux préférentiels n'étant pas observés au niveau de la première colonne test réalisée peu de temps auparavant, la méthode d'échantillonnage au carotteur mécanique pourrait en être la cause. En effet, le carotteur est équipé d'un marteau piqueur et vibre fortement lors du prélèvement des colonnes. Cette vibration a pu engendrer la création d'un espace entre le tube en plexiglas et le sol mis à l'intérieur.

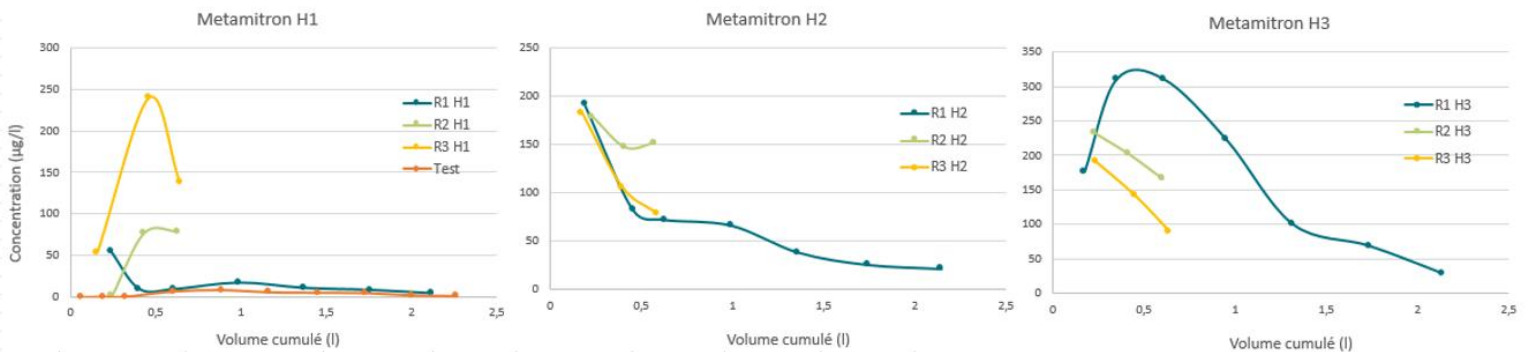


Figure 36. Courbes d'éluion du métamitron pour les trois répétitions et les trois horizons des colonnes prélevées au carotteur.

6.2.3. Test supplémentaire

Au sein de la littérature, plusieurs méthodes d'échantillonnages sont trouvées. Les tubes de PVC peuvent être insérés sur des têtes biseautées et enfoncés dans le sol à l'aide d'un marteau piqueur ou d'un système de pression hydraulique (Derby et al., 2002; Vincent et al., 2007). Les colonnes plus petites sont généralement enfoncées à la main avec une masse (Bégin et al., 2003). Pour échantillonner à des profondeurs plus importantes, des équipements de forage peuvent être utilisés pour enfoncer les colonnes dans le sol (Hayden et al., 1996). Cependant ceux-ci semblent avoir une influence sur les résultats lors d'expériences de lixiviation.

Un test supplémentaire sur des colonnes réalisées à la main et au carotteur mécanique a été effectué avec du CaCl_2 afin d'étudier l'effet de la méthode de prélèvement sur la courbe d'éluion.

Matériels et méthodes

Trois colonnes de sol de 8,4 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur ont été prélevées à la main et trois autres au carotteur mécanique le 18 juillet 2021. L'expérience s'est finie le 06 août 2021. L'expérience de lixiviation du CaCl_2 des 6 colonnes s'est déroulée en suivant la même méthodologie que pour les trois tests préliminaires de 2020.

Résultats

Premièrement, une différence visuelle de structure du sol entre les colonnes réalisées à la main et les colonnes prélevées au carotteur mécanique est visible (figure 37). La structure du sol est moins dense dans les colonnes réalisées au carotteur et de la buée se crée entre la paroi en plexiglas et le sol, indiquant qu'un espace y est présent.



Figure 37. Colonnes prélevées au carotteur en haut sur la photo de gauche et à droite sur la photo de droite en comparaison aux colonnes prélevées à la main.

Les courbes d'élution des trois répétitions des colonnes réalisées au carotteur et à la main sont illustrées à la figure 38. La méthode d'échantillonnage a une grande influence sur la forme générale de la courbe d'élution. Les courbes des colonnes réalisées au carotteur sont fortement asymétriques avec le pic qui correspond au premier échantillon, indiquant des flux préférentiels très importants. Les courbes d'élution des colonnes réalisées à la main montrent une élution plus progressive du soluté qui est plus longtemps retenu au sein de la colonne.

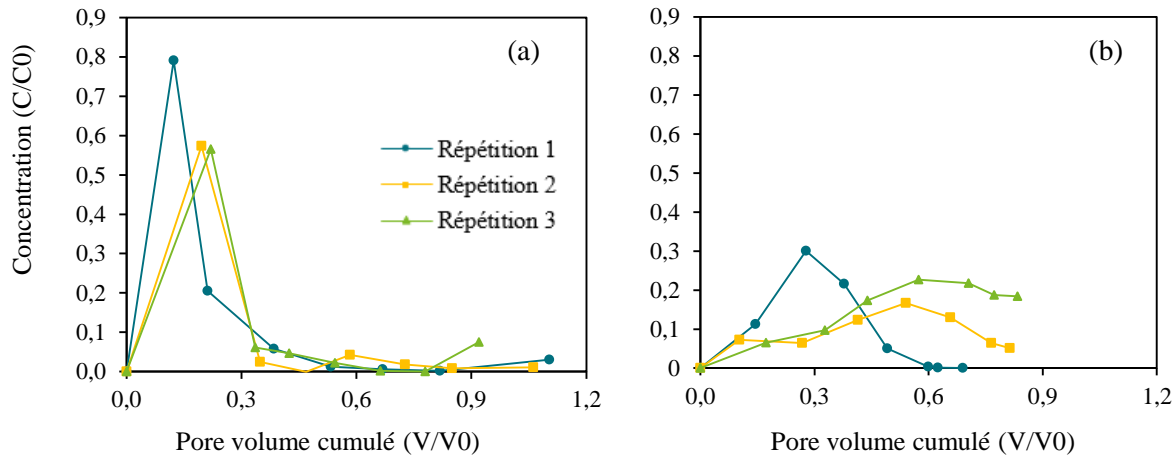


Figure 38. Courbes d'élution des colonnes de 30 cm réalisées (a) au carotteur mécanique et (b) à la main.

La dispersion du soluté est un indicateur du degré des flux préférentiels. La dispersion du soluté est 6 fois plus élevée pour les colonnes réalisées au carotteur (51,36 cm) que pour les colonnes réalisées à la main (8,46 cm). De plus, le K_s est 1,6 fois plus grand au sein des colonnes réalisées au carotteur qu'à la main.

L'échantillonnage influence la position du pic avec un pic qui arrive après un volume de pore 2,6 fois plus faible pour les colonnes réalisées au carotteur qu'à la main indiquant la présence de flux préférentiels continus le long des colonnes échantillonnées au carotteur. La méthode d'échantillonnage influence également la hauteur et la largeur du pic ainsi que le pourcentage de CaCl_2 récupéré. Les courbes d'élution des colonnes réalisées au carotteur montrent une concentration maximale 2,8 fois plus élevée et une quantité d'eau éluée 1,3 fois plus élevée que les colonnes prélevées à la main. De plus, alors que 91,4% du CaCl_2 ressort des colonnes carotteur, seul 63,3% sont récupérés pour les colonnes réalisées à la main, pour la même durée d'expérimentation. De plus, lors de l'expérience, des flux d'eau ont été observés le long des parois en plexiglas des colonnes réalisées au carotteur contrairement à celles réalisées à la main. Les flux préférentiels principaux des colonnes réalisées au carotteur sont présents à l'interface entre la colonne en plexiglas et le sol. Ces flux préférentiels ne sont pas naturels et sont créés en raison de la grande vibration engendrée par le carotteur mécanique.

Ainsi, malgré que le carotteur mécanique permet en principe d'échantillonner des colonnes de sol non perturbées jusqu'à 1 m de profondeur, ce test montre que les colonnes réalisées au carotteur ne permettent pas de représenter correctement les flux d'eau et de soluté. Pour les prochaines expériences de lixiviation de pesticides, les colonnes seront exclusivement réalisées à la main afin de limiter les flux préférentiels non naturels.

6.3. Expériences de lixiviation de pesticides finales : 2021-2022

Afin d'ajuster les paramètres de sorption et de dégradation des huit herbicides couramment retrouvés dans les eaux souterraines wallonnes, des expériences de lixiviation de ces pesticides sur un sol limoneux typique de Wallonie ont été réalisées. En effet, il a été montré que les scénarios de référence pour l'Europe avec les paramètres fournis par les fabricants ne permettaient pas de représenter précisément les conditions spécifiques d'un pays ou d'un territoire (Labite et al., 2013; Cueff et al., 2020). Il est donc recommandé par les scientifiques et le groupe FOCUS d'estimer les paramètres de sorption et de dégradation nécessaire par les modèles grâce à des expériences de lixiviation sur sol étudié (FOCUS, 2009). La modélisation inverse d'expériences de lixiviation de pesticides en colonnes de sol non perturbés permet alors d'obtenir des paramètres ajustés (Köhne et al., 2004; Mertens et al., 2009; Dusek et al., 2015).

La première expérience de lixiviation concerne les trois premiers horizons de la parcelle 6 de l'expérience structurante, à savoir de 0 à 30 cm, de 30 à 60 cm et de 60 à 90 cm. La deuxième expérience de lixiviation compare les trois rotations à la temporalité 1 de l'expérience structurante où de la betterave, du maïs et de la caméline étaient implantées en 2021. En effet, des pratiques agricoles et des cultures différentes peuvent engendrer une structure du sol, une porosité, une rétention en eau, une conductivité hydraulique, une teneur en carbone organique ainsi qu'une faune différents (Lichter et al., 2008; Hu et al., 2009). Ainsi, la lixiviation des pesticides va être influencée par les propriétés du sol ainsi que par les pratiques agricoles et les caractéristiques des cultures (Alletto et al., 2015). Les paramètres de sorption et de dégradation retrouvés dans les bases de données, en plus d'être uniquement pour l'horizon de surface, sont généralement obtenus pour une culture et considérés comme invariables.

6.3.1. Matériels et méthodes

Un total de 15 colonnes en structure conservée ont été prélevées à la main à partir de colonnes en Plexiglas de 40 cm de long et de 8,4 cm de diamètre. Les colonnes ont été prélevées entre le 8 et le 13 septembre 2021 (figure 39). Neuf colonnes ont été prélevées au niveau de la parcelle 6 en betteraves donc 3 entre 0 et 30 cm de profondeur, 3 entre 30 et 60 cm de profondeur et 3 entre 60 et 90 cm de profondeur. Ensuite, trois colonnes ont également être échantillonnées entre 0 et 30 cm de profondeur au niveau de la parcelle 5 en maïs et trois autres au niveau de la parcelle 8 en caméline.



Figure 39. Parcelle 5 en maïs et 6 en betteraves le 8 septembre 2021 lors du prélèvement des colonnes de sol.

Au niveau des opérations agricoles, un labour ainsi qu'une préparation du sol ont été effectués en avril 2021 sur l'ensemble des parcelles. Ensuite, au niveau de la rotation 1, une application de fumier ainsi le semis des betteraves ont été réalisés fin avril 2021. Un passage de herse a eu lieu début et milieu du mois de juin 2021. Pour la rotation 2, l'application de fumier et le semis du maïs ont eu lieu mi-mai 2021 puis une herse a été passée sur la parcelle mi-juin, fin juin et début septembre 2021. La caméline a été semée fin avril 2021 puis une houe rotative a été passée mi-juin. La récolte et le déchaumage ont eu lieu en septembre 2021.

Les extrémités des colonnes ont été scellées pour les amener au laboratoire. De plus, des échantillons de sol des trois horizons et des trois parcelles ont été prélevés afin d'en analyser les propriétés physico-chimiques. Pour plus de facilité, les colonnes de l'horizon 1, 2 et 3 ont été nommées H1, H2 et H3. Les colonnes réalisées en betterave, maïs et caméline ont été nommées B, M et C. Les répétitions ont été notées entre parenthèses. Ainsi, la première répétition d'une colonne du deuxième horizon en betterave sera notée BH2 (1). Afin de limiter le nombre d'analyses de pesticides par semaine, l'expérience de lixiviation a été démarrée en différé pour les 15 colonnes, par groupe de 3 colonnes. Les colonnes non utilisées directement ont été mises au frigo jusqu'à l'expérience de lixiviation.

La méthodologie de lixiviation des pesticides est la même que celle utilisée lors de la première expérience de lixiviation de pesticides. La bouillie de pesticides a également été réalisée en la concentrant dix fois afin de pouvoir prendre de plus grandes quantités de pesticides et d'être plus précis. Ensuite, 100 ml ont été dilués dans un ballon de 1L avant le pulse (figure 40).



Figure 40. Neuf premières colonnes de l'expérience de lixiviation des pesticides.

Les colonnes ont eu des conductivités hydrauliques fort différentes les unes des autres. Les flux étaient par exemple plus lents pour les colonnes du troisième horizon que pour le premier horizon. Pour les trois premiers échantillons, 200 ml d'eau ont toujours été appliqués. Ensuite, le volume appliqué dépendait du volume élué. Les trois derniers échantillons sont des échantillons composites de deux ajouts d'eau afin d'obtenir la fin des courbes d'éluion. La même durée d'expérimentation a été maintenue pour l'ensemble des colonnes avec 57 jours du pulse au dernier prélèvement. Après cette durée, les colonnes ont été démontées et le sol a été homogénéisé. Des échantillons de sol ont été prélevés afin d'y analyser la quantité de pesticides adsorbés par le CRA-W.

6.3.2. Comparaison des courbes d'élution

L'expérience de lixiviation permet de tracer les courbes d'élution des huit pesticides pour les trois premiers horizons et pour trois cultures. Les courbes sont comparées entre les horizons et entre les cultures.

Comparaison entre horizons

Les courbes d'élution des 8 pesticides pour les trois horizons sont représentées à la figure 41. Les courbes sont exprimées en concentration relative par rapport aux concentrations de pesticides appliqués aux colonnes. La concentration exprimée en concentration relative permet de comparer les graphiques des différents pesticides entre eux. La concentration relative est exprimée en fonction du volume de pore cumulé. Le volume de pore représente le volume de vide au sein de la colonne de sol. Ce dernier est déterminé grâce à la porosité du sol, elle-même calculée avec la densité apparente du sol ainsi que la densité des particules de sol. Un volume de pore cumulé signifie que l'entièreté de l'eau présente dans la colonne a été remplacée. En général, pour une colonne homogène, le pic d'un traceur arrive après un volume pore. Un pic arrivant avant un volume de pore signifie la présence de flux préférentiels au sein de la colonne. De plus, des solutés ressortant après un volume de pore signifient qu'ils ont été retenus au sein de la colonne (Bégin et al., 2003).

Une première observation est que l'élution des pesticides est progressive avec une augmentation et une diminution des concentrations. Les allures des courbes sont satisfaisantes contrairement à la première expérience de lixiviation où les pics apparaissaient dès le premier échantillon. Les courbes sont principalement asymétriques avec un pic sur la gauche et une longue queue indiquant la présence de flux préférentiels au sein des colonnes. Ces flux préférentiels peuvent être plus ou moins importants en fonction des colonnes. L'allure des courbes est très variée en fonction du pesticide indiquant des comportements différents, en partie dus aux propriétés intrinsèques des pesticides.

Les concentrations relatives des courbes sont plus élevées pour l'ensemble des pesticides au niveau de l'horizon 2 et 3 que de l'horizon 1. Le captage des pesticides par la matière organique du sol est l'un des principaux mécanismes par lesquels l'adsorption des pesticides se produit dans les sols. Ce mécanisme est dominant lorsque la fraction de matière organique dans les sols est de plus de 2 % (Arienzo et al., 1994; Arias-Estévez et al., 2008). Ainsi, le premier horizon contenant 2,9% de matière organique contre seulement 1% et 0,7% pour l'horizon 2 et 3, les pesticides sont plus adsorbés au sein des colonnes de l'horizon 1. En effet, la matière organique diminue généralement avec la profondeur du sol et donc de plus faibles valeurs du coefficient d'adsorption des pesticides sont généralement rapportées dans la littérature pour les horizons inférieurs (Felding, 1997; Deng et al., 2017).

Sur certaines courbes d'élution, de multiples pics sont visibles. Ces derniers peuvent être dus aux différents chemins empruntés par les pesticides au sein de la colonne. Certains chemins étant plus rapides que d'autres, l'ensemble des pesticides n'est pas élué en même temps. Le premier pic est généralement associé aux flux préférentiels présents dans la colonne qui transportent rapidement une grande partie de l'eau et des pesticides (Kamra et al., 2001). De plus, les processus d'adsorption et de désorption des pesticides ne sont pas uniformes et à l'équilibre. Plusieurs types de sites d'adsorption peuvent être retrouvés avec des sites rapides et réversibles et des sites plus lents où les pesticides vont diffuser à l'intérieur des sites et seront moins désorbables (Gaston et al., 2000; Katagi, 2013). Parfois, un troisième type de sites irréversibles sur lesquels les pesticides sont fortement liés doit être considéré afin de représenter plus fidèlement l'allure de la courbe d'élution.

Au niveau des trois répétitions, elles sont dans le même ordre de grandeur exceptées pour le premier pic de certaines colonnes en raison de degré de flux préférentiels variés au sein des colonnes. La grande hétérogénéité spatiale du terrain peut entraîner des différences de structure d'une colonne à une autre et donc des comportements d'élution des pesticides différents, montrant l'importance des répétitions. Au niveau de la répétition 3 de l'horizon 3, trois pics sont présents pour l'ensemble des pesticides alors que seulement un ou deux pics sont observés pour les répétitions 1 et 2, indiquant une structure différente de cette colonne.

La bentazone, ayant un faible coefficient d'adsorption, peut être considéré comme un traceur et permet de comparer les colonnes entre elles (De Wilde et al., 2009). Une analyse statistique avec un seuil de signification de 0,05 a été réalisée au niveau de la bentazone. Les pics arrivent généralement avant un volume de pore élué montrant la présence de flux préférentiels au sein de l'ensemble des colonnes. La hauteur (concentration maximale) et la largeur des pics ne sont pas significativement différentes entre les trois horizons avec en moyenne une concentration relative maximale de 0,304, 0,355 et 0,324 et un volume de pore nécessaire pour compléter le pulse de 3,39, 3,73 et 5,15 pour les colonnes de l'horizon 1, 2 et 3 respectivement. Le volume de pore total élué est également statistiquement similaire pour les colonnes des trois horizons avec en moyenne 7,67, 7,40 et 5,69 volumes de pore pour les colonnes de l'horizon 1, 2 et 3 respectivement. Cependant, le volume de pore élué nécessaire pour atteindre le pic est significativement plus faible pour l'horizon 2 avec 0,347 que pour l'horizon 3 avec 0,785.

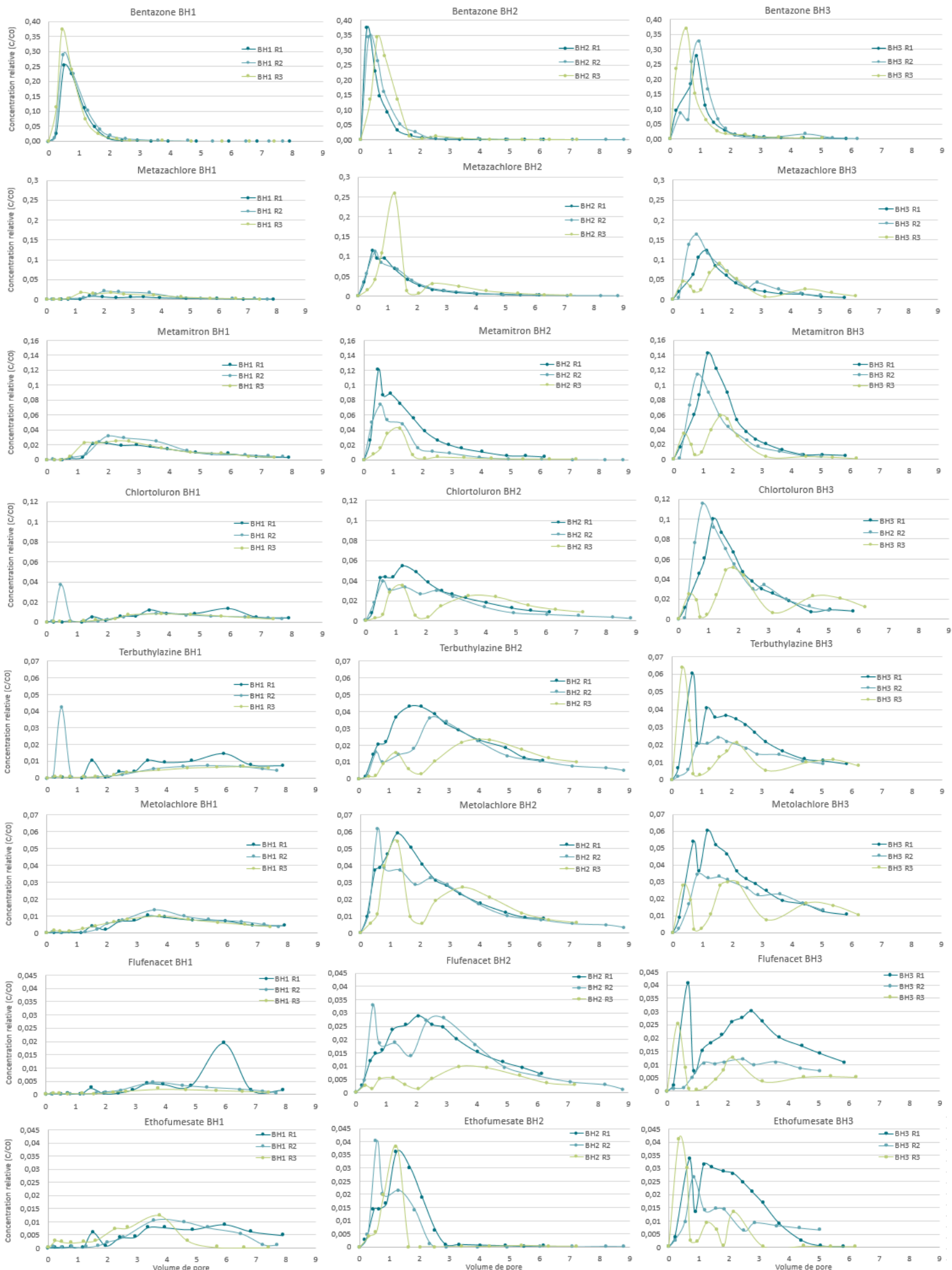


Figure 41. Courbes d'élution pour les 8 herbicides et les trois répétitions pour les trois horizons en concentration relative (C/C_0) par rapport au volume de pore cumulé élué (V/V_0).

Comparaison entre cultures

Les courbes d'élution des 8 pesticides pour les trois cultures sont représentées à la figure 42. Pour un herbicide donné, les courbes d'élution des différentes cultures restent dans les mêmes gammes de valeurs. Les courbes présentent des pics multiples plus prononcés que pour l'horizon 2 et 3 dans la majorité des cas, montrant la structure hétérogène du sol et les processus complexes d'adsorption s'y produisant. En effet, la croissance des cultures, la présence de vers de terre, les pratiques agricoles ou encore les conditions météorologiques peuvent engendrer des flux préférentiels plus ou moins importants à différents endroits.

Les courbes d'élution de la colonne de caméline sont généralement plus basses que celles des colonnes en betterave et en maïs, excepté pour le metazachlor et le chlortoluron. Ainsi, les pesticides sont moins lixiviés sous la caméline. Au niveau de la répétition 1, les courbes des colonnes en maïs sont plus basses pour le terbuthylazine, le flufenacet et le chlortoluron. Les répétitions 2 et 3 de la caméline montrent des volumes d'eau élué très faibles en comparaison aux colonnes en maïs et en betterave (2,19 et 1,3 L d'eau éluee pour les répétitions 2 et 3 en caméline contre 6 et 5,8 L pour la betterave et 5,6 et 4,1 L pour le maïs). La conductivité hydraulique des répétitions 2 et 3 des colonnes de caméline est beaucoup plus faible que les autres colonnes de l'horizon 1. Ainsi, le volume de pore écoulé après 57 jours est en moyenne plus faible pour les colonnes de caméline avec 4,39 volumes de pore ressorti contre 7,97 et 7,67 volumes de pore pour les colonnes MH1 et BH1 respectivement. Les multiples pics sont également plus marqués pour les colonnes en caméline. De plus, au niveau de la répétition 3, les courbes en maïs du terbuthylazine, chlortoluron et ethofumesate ne sont pas encore terminées et le pic principal n'est pas clairement visible en raison d'une quantité d'eau éluee plus faible.

Au niveau de la bentazone, la hauteur du pic est significativement plus élevée pour le maïs avec une concentration maximale de 0,309 que pour la caméline avec 0,228. La hauteur maximale de la betterave n'est cependant pas différente des deux autres cultures avec 0,270. La largeur du pic et la position du pic (volume de pore nécessaire pour obtenir le pic) ne sont pas significativement différentes d'une culture à une autre. La caméline a un système racinaire fin avec 82% du système racinaire présent dans les 30 premiers centimètres du sol, et 12 % entre 30 et 60 cm (Gesch et al., 2015). En comparaison, 90% des racines sont comprises dans les 48 premiers cm par la betterave et dans les 59 premiers centimètres pour le maïs. Ainsi, les racines de la caméline pourraient améliorer le captage des nutriments, réduire la compaction du sol et améliorer l'infiltration de l'eau (Berti et al., 2016). Cependant, la caméline a été récoltée et déchaumée une semaine avant le prélèvement des colonnes. Ces opérations agricoles ont pu engendrer une légère compaction et une perturbation des macropores de surface, réduisant ainsi la vitesse d'infiltration de l'eau et retardant l'apparition du pic.

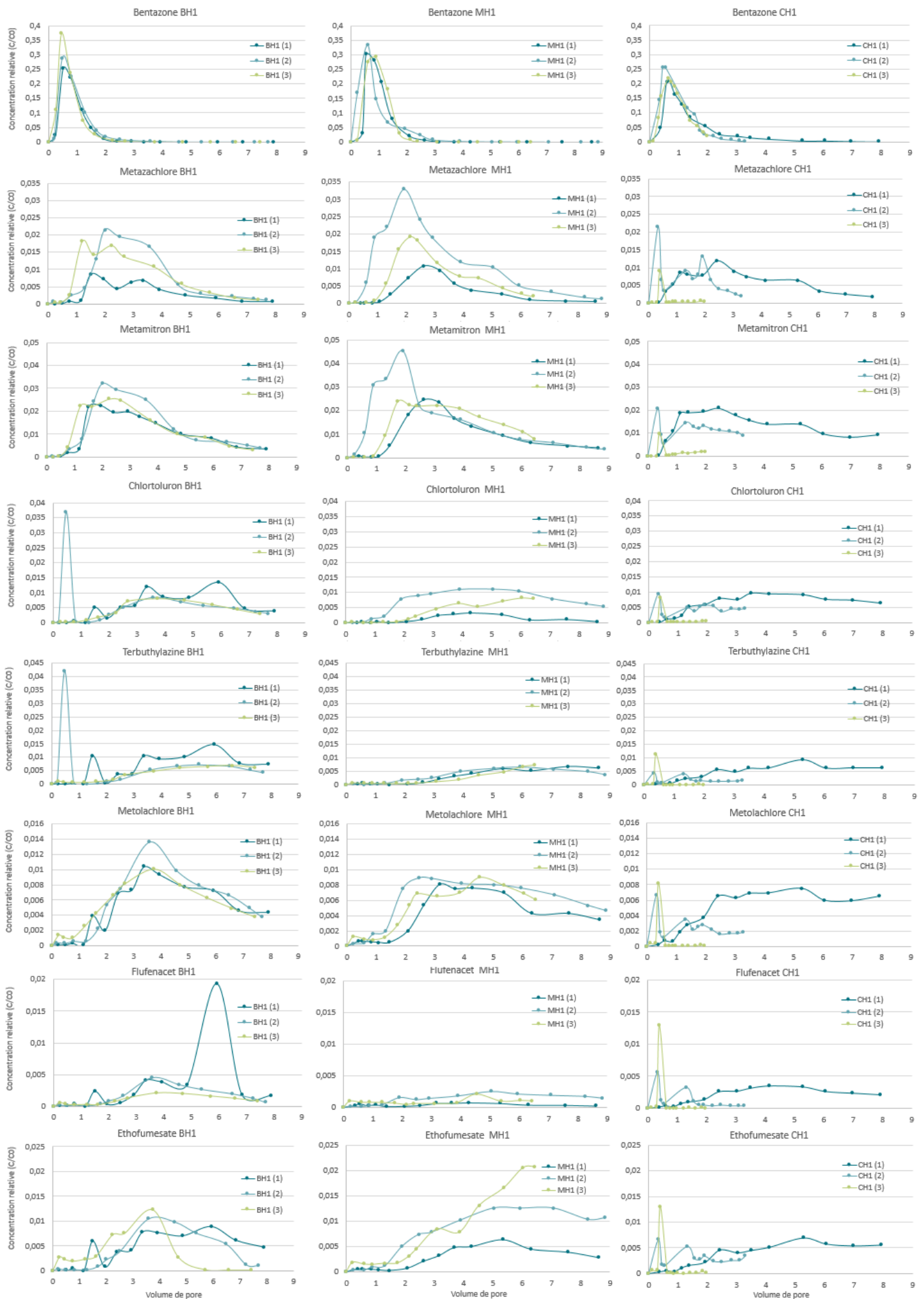


Figure 42. Courbes d'éluion pour les 8 herbicides et les trois répétitions pour les trois cultures en concentration relative (C/C0) par rapport au volume de pore cumulé élué (V/V0).

6.3.3. Comparaison des quantités récupérées

Les courbes des quantités de pesticides récupérées en pourcentage pour les trois horizons et les trois cultures sont illustrées à la figure 43.

Pour l'ensemble des colonnes, les quantités de bentazone récupérées sont les plus élevées que pour les autres pesticides avec plus de 70% récupérés, montrant sa très faible adsorption. Un classement des coefficients d'adsorption des pesticides normalisés au contenu en carbone organique (K_{foc}) étudié a été réalisé grâce à des valeurs moyennes recensées dans la base de données « Pesticides Properties DataBase » (Lewis et al., 2016). La bentazone a la valeur de coefficient d'adsorption la plus faible avec une valeur moyenne de 60 ml/g. Les quantités de bentazone récupérées ne sont pas significativement différentes entre les horizons ni entre les cultures.

Au niveau de l'horizon 1, les quantités de métamitron récupérées sont également plus élevées que celles des autres pesticides avec environ 30%. Le coefficient d'adsorption du métamitron est de 86 ml/g, entre la bentazone et les autres pesticides, excepté pour le metazachlore. Le metazachlore se place fréquemment à la troisième place, en dessous du métamitron malgré son plus faible K_{foc}. Cela peut être attribué à un coefficient d'adsorption peu approprié au sol étudié ou au temps de demi-vie du metazachlore plus faible que celui du metamitron. Pour les colonnes de l'horizon 1, moins de 20% des pesticides sont récupérés pour la majorité des autres pesticides. Au niveau des répétitions 1 et 3 des colonnes en maïs, une quantité de moins de 10% est généralement récupérée. Pour la majorité des colonnes de l'horizon 1, les quantités récupérées de flufenacet sont plus faibles que pour les autres pesticides. Le flufenacet a le plus grand K_{foc} des huit pesticides étudiés avec 273 ml/g.

Au niveau des horizons 2 et 3, de plus grandes quantités de pesticides ont été lixiviées avec des valeurs généralement comprises entre 30 et 50 % pour l'horizon 2 et entre 20 et 60% pour l'horizon 3. Les quantités récupérées au niveau de l'horizon 3 sont plus variées en fonction des pesticides. L'ethofumesate et le flufenacet sont en dessous des autres pesticides pour l'horizon 2 et 3. Au niveau des répétitions 2 et 3 de l'horizon 2 et 3, le metazachlore se positionne après la bentazone comme leur valeur de K_{foc}. Cependant, le metamitron n'est pas retrouvé en troisième position. Au niveau de l'horizon 2, le metolachlore se retrouve en troisième position malgré son k_{foc} de 163 ml/g. De même, au niveau du troisième horizon, le chlortoluron arrive en troisième avec un k_{foc} de 147 ml/g.

Ainsi, le classement des quantités de pesticides lixiviés varie d'une colonne à l'autre, en fonction du type de colonnes mais également des répétitions. De plus, les quantités récupérées ne sont pas toujours fonction du coefficient d'adsorption. Ces observations montrent le comportement complexe d'adsorption/désorption des pesticides au sein d'un profil de sol et l'importance d'adapter les valeurs de coefficient de sorption au type de sol étudié ainsi qu'aux pratiques agricoles et aux horizons considérés.

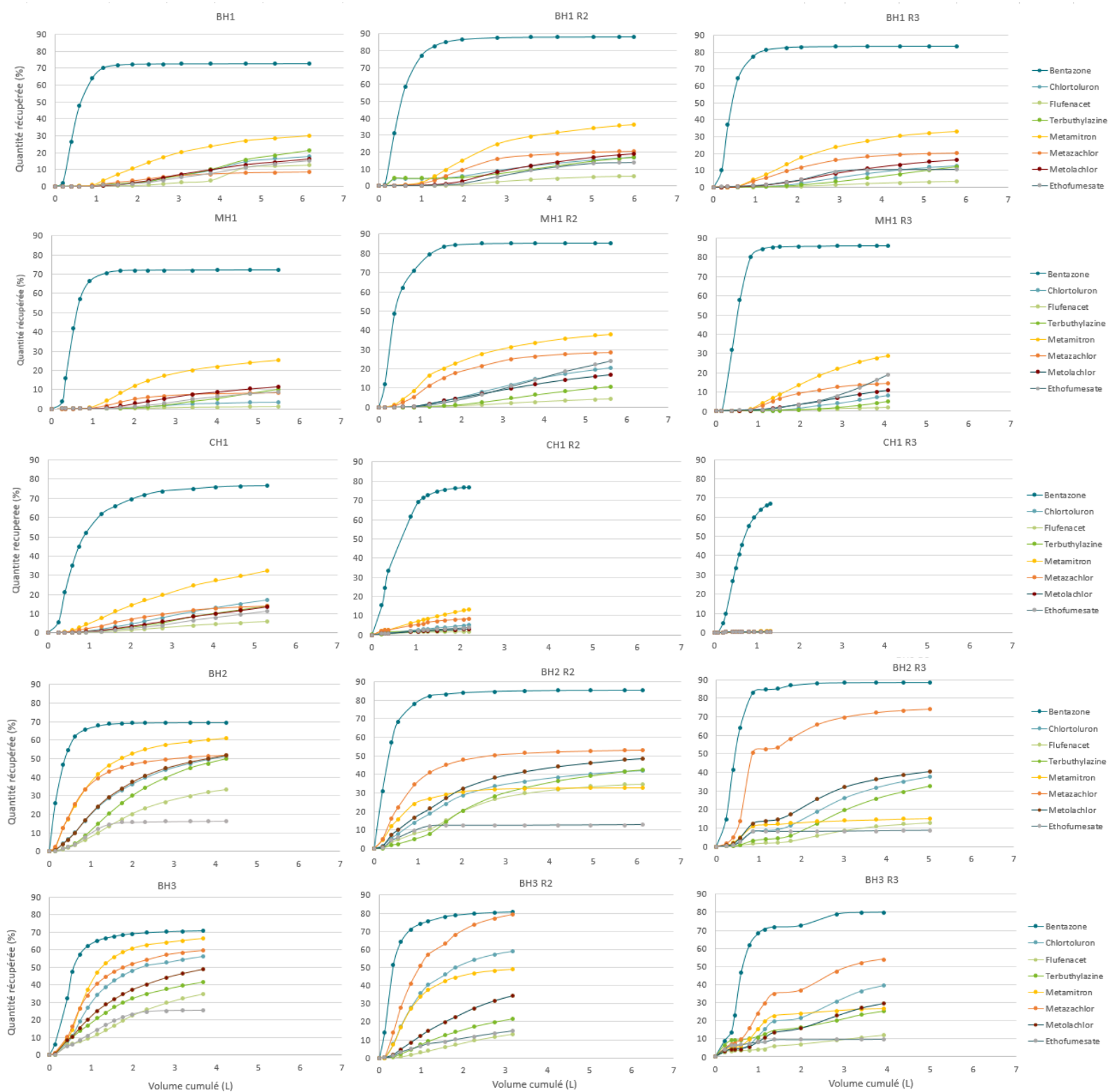


Figure 43. Quantités de pesticides récupérées pour les trois répétitions des trois horizons et des trois cultures.

6.3.4. Comparaison des bilans des pesticides

Grâce aux analyses de pesticides adsorbés au sein des sols à la fin de l'expérience, les quantités de pesticides lixiviés, adsorbés et dégradés ont pu être déterminées.

Comparaison des trois horizons

Les bilans des 8 pesticides pour les trois horizons et les trois répétitions sont montrés à la figure 44. Les quantités de pesticides restées adsorbées aux particules de sol sont variables en fonction des colonnes et des pesticides. Concernant la bentazone, l'ensemble a été élué (en dessous de la LOQ de 0,15 µg/l) ou dégradé pour l'horizon 1 et 2 mais une faible quantité a été retrouvée pour l'horizon 3, notamment pour la troisième répétition. Les pourcentages de bentazone élués et dégradés se situent, respectivement, entre 70% et 90% et entre 10 et 30% pour les trois horizons. Pour les autres pesticides, une plus grande quantité a été adsorbée au niveau de l'horizon 1 que de l'horizon 2 et 3. Pour le terbutylazine par exemple, en moyenne, 13,7% ont été adsorbés sur les colonnes de l'horizon 1 contre seulement environ 3,1% et 4% pour les horizons 2 et 3. Cette observation est due en partie à la plus grande quantité de matière organique présente au niveau de l'horizon 1.



Figure 44. Bilans des pesticides adsorbés, dégradés et élués en pourcentage pour les trois horizons et les trois répétitions.

Le terbutylazine, le chlortoluron et l'ethofumesate sont les pesticides les plus adsorbés au niveau de l'horizon 1 avec en moyenne 13,7%, 12,5% et 12,1% respectivement. Au contraire, le métazachlore est le moins adsorbé avec moins de 1% retenu au sein de la matrice de sol. Pour l'horizon 2 et 3, le chlortoluron est le pesticide le plus adsorbé avec en moyenne 7,4% pour l'horizon 2 et 11,9% pour le 3. La plus grande quantité de pesticides adsorbés au niveau de l'horizon 3 peut-être due à une plus faible vitesse d'infiltration de l'eau et donc à un temps de contact avec les particules du sol plus important.

Au niveau de l'horizon 1, en plus d'une plus grande adsorption des pesticides, une plus grande dégradation de ces derniers est également observée avec la proportion des barres bleues plus importante que pour l'horizon 2 et 3. En effet, entre 58 et 94,6% de la quantité initiale de pesticides est dégradée pour l'horizon 1 en excluant la bentazone. Le flufenacet est le pesticide le plus dégradé avec en moyenne 89,8%, expliquant les faibles quantités récupérées. Le metamitron est le moins dégradé avec en moyenne 61,33%.

Les quantités de pesticides dégradées sont comprises entre 25,6 et 85,3% pour l'horizon 2 et entre 18,1 et 82,4% pour l'horizon 3, en excluant la bentazone et l'ethofumesate. L'activité biologique plus importante présente au niveau des 30 premiers centimètres du sol peut engendrer une dégradation plus importante (Rodríguez-Cruz et al., 2006). L'ethofumesate a été plus fortement dégradé au niveau de l'horizon 2 et 3 que les autres pesticides. Ainsi, la faible quantité d'ethofumesate récupérées dans les lixiviats provient de sa grande dégradation. Son DT₅₀ se classe 4^e avec 21,6 jours après le metazachlore, le flufenacet et la bentazone.

Comparaison des trois cultures

Les bilans des 8 pesticides pour les trois cultures et les trois répétitions sont montrés à la figure 46.



Figure 46. Bilans des pesticides adsorbés, dégradés et élués en pourcentage pour les trois cultures et les trois répétitions

Au niveau des trois cultures, de très faibles quantités de bentazone et de metazachlore sont restées adsorbées avec respectivement entre 0 et 0,3% et entre 0,6 et 2,3 %. Ces deux pesticides ont les coefficients d'adsorption les plus faibles avec 59,6 et 79,6 mg/g pouvant expliquer leurs faibles adsorptions. Cependant, moins de metazachlore que de bentazone sont retrouvés dans les éluats des colonnes en raison de la plus grande dégradation de ce dernier. Son DT_{50} est de 8,6 jours en comparaison à celui de la bentazone qui de 20 jours. Les pesticides les plus adsorbés sont l'ethofumesate et le chlortoluron avec entre 12,1 et 29,7% et entre 12,5 et 35,8%. Les coefficients d'adsorption de ces pesticides se classent en 4^e et 5^e position derrière la bentazone, le metazachlore et le métamitron mais devant le metolachlore, le flufenacet et le terbuthylazine.

La majorité des pesticides sont plus fortement adsorbés au niveau des colonnes en caméline que des colonnes en betterave et maïs. Le pourcentage de chlortoluron adsorbés est en moyenne de 12,5 et 19,1% pour les colonnes en betterave et en maïs contre 35,8% pour les colonnes en caméline. Ces différences peuvent être dues à la plus faible quantité d'eau éluee des colonnes de caméline et donc au temps de contact plus long entre les particules de sol et les pesticides.

La quantité de pesticides dégradée est également plus élevée pour les colonnes en caméline, excepté pour le flufenacet, le terbuthylazine et l'ethofumesate où des quantités dégradées semblables sont obtenues en raison d'une adsorption plus importante.

Ainsi, cette partie a montré que les pesticides pouvaient avoir des comportements très différents les uns des autres, montrant l'utilité de les étudier conjointement. De plus, ces comportements ne peuvent pas toujours être reliés aux paramètres de sorption et de dégradation retrouvés dans la base de données PPDB couramment utilisée. Ces paramètres peuvent donc ne pas être adaptés aux sols étudiés. Les pesticides vont également se comporter différemment en fonction de l'horizon étudié et dans certains cas, en fonction de la culture étudiée. Afin d'obtenir les paramètres hydrauliques tels que la conductivité hydraulique à saturation des colonnes ainsi que les paramètres de mobilité des solutés tels que la dispersion, le coefficient d'adsorption et le temps de demi-vie, une modélisation inverse des courbes d'élution est nécessaire.

6.4. Modélisation Hydrus

La modélisation sur Hydrus 1-D a pour objectif de représenter les flux d'eau et des pesticides au sein des sols et d'obtenir les paramètres d'adsorption et de dégradation ajustés pour les trois horizons et les trois cultures.

6.4.1. Théorie

Hydrus 1-D est un modèle unidimensionnel à éléments finis qui simule les flux d'eau, de chaleur et de solutés multiples dans diverses conditions de saturation (Šimůnek et al., 2008). Hydrus 1-d comprend différents modèles de flux d'eau et de soluté à l'équilibre et non-équilibre en mode direct ou inverse.

Le modèle à l'équilibre considère un flux d'eau et de soluté uniforme au sein de la colonne de sol décrit par l'équation de Richards et l'équation de convection-dispersion (Šimůnek et al., 1995). La sorption des solutés est instantanée et réversible. La dégradation des solutés dans la phase liquide est représentée par une équation du premier ordre.

Les modèles non à l'équilibre physique permettent de diviser le sol en plusieurs régions et de s'approcher de la réalité. En effet, le modèle à l'équilibre considère une matrice de sol uniforme et ne prend donc pas en considération l'hétérogénéité de la matrice et les flux préférentiels.

Le modèle double porosité divise le sol en deux régions avec la première appelée fracture comprenant les macropores et les pores entre les agrégats et la deuxième appelée matrice comprenant les pores au sein des agrégats et la microporosité du sol.

Le modèle de l'eau mobile-immobile (MIM) considère que seule l'eau dans la région fracture est mobile dans le sol et représenté par l'équation de Richards. L'eau contenue dans la région matrice est ainsi considérée comme immobile par le modèle. La dispersion du soluté n'est prise en compte que dans la zone mobile. L'adsorption et la dégradation du soluté sont semblables dans les deux régions. La fraction des sites de sorption présente dans la région fracture doit être défini. Les échanges d'eau et de soluté sont possibles entre les deux régions et contrôlés par une équation de transfert du premier ordre.

Synthèse: Hydrus est un modèle permettant de simuler les flux d'eau et de soluté au sein des sols. Plusieurs modèles sont disponibles dont le modèle à l'équilibre qui considère un sol et des flux homogènes et les modèles non à l'équilibre physique qui permettent de prendre en compte les hétérogénéités du sol comme les flux préférentiels.

6.4.2. Modèle à l'équilibre bentazone

Le modèle Hydrus 1-D à l'équilibre a été utilisé afin de modéliser rapidement les courbes d'élution de la bentazone. Ce modèle, plus simple, nécessite une plus faible quantité de paramètres à estimer que les modèles plus complexes, réduisant ainsi l'incertitude des résultats. Le modèle à l'équilibre est encore fréquemment utilisé dans la littérature afin de représenter les flux d'eau et de traceur au sein de colonnes de sol non perturbé ou de lysimètres (Pot et al., 2010; Dusek et al., 2015; Kahl et al., 2015; Porfiri et al., 2015). La modélisation directe a été réalisée. L'objectif était d'analyser si le modèle à l'équilibre avec les paramètres hydrauliques et de transports théoriques permettrait de bien représenter les courbes d'élution.

6.4.2.1. Eau

La fonction de rétention a été décrite par Van Genuchten et la fonction de conductivité hydraulique à saturation par le modèle de Mualem. Les paramètres hydrauliques ont été déterminés par Rosetta (fonctions de pédotransfert) à l'aide de la granulométrie et de la densité apparente de chaque colonne (Schaap et al., 2001).

6.4.2.2. Pesticides

Le transport de la bentazone est décrit par l'équation classique de convection-dispersion. La dispersion initiale a été estimée à 1/10 de la hauteur de la colonne de sol à savoir à 3 cm (Šimůnek et al., 2009) et la diffusion à zéro. La dispersion a été ajustée pour chaque colonne. Au sein de la PPDB, les valeurs de Koc vont de 13 à 176 ml/g. Vu l'allure des courbes, la valeur la plus faible de 13 ml/g a été retenue. En fonction de la teneur en matière organique des trois horizons (1,23%, 0,53% et 0,34%), le Koc a été transformé en Kd demandé par Hydrus. Pour l'horizon 1, 2 et 3, le Kd est ainsi de 0,106 ml/g, 0,068 ml/g et 0,044 ml/g. Le temps de demi-vie typique est de 20 jours ce qui donne un taux de dégradation de la bentazone de 0,035 jour⁻¹.

Les courbes d'élution modélisées pour la bentazone pour l'ensemble des colonnes sont représentées à la figure 47. Les points représentent les données mesurées.

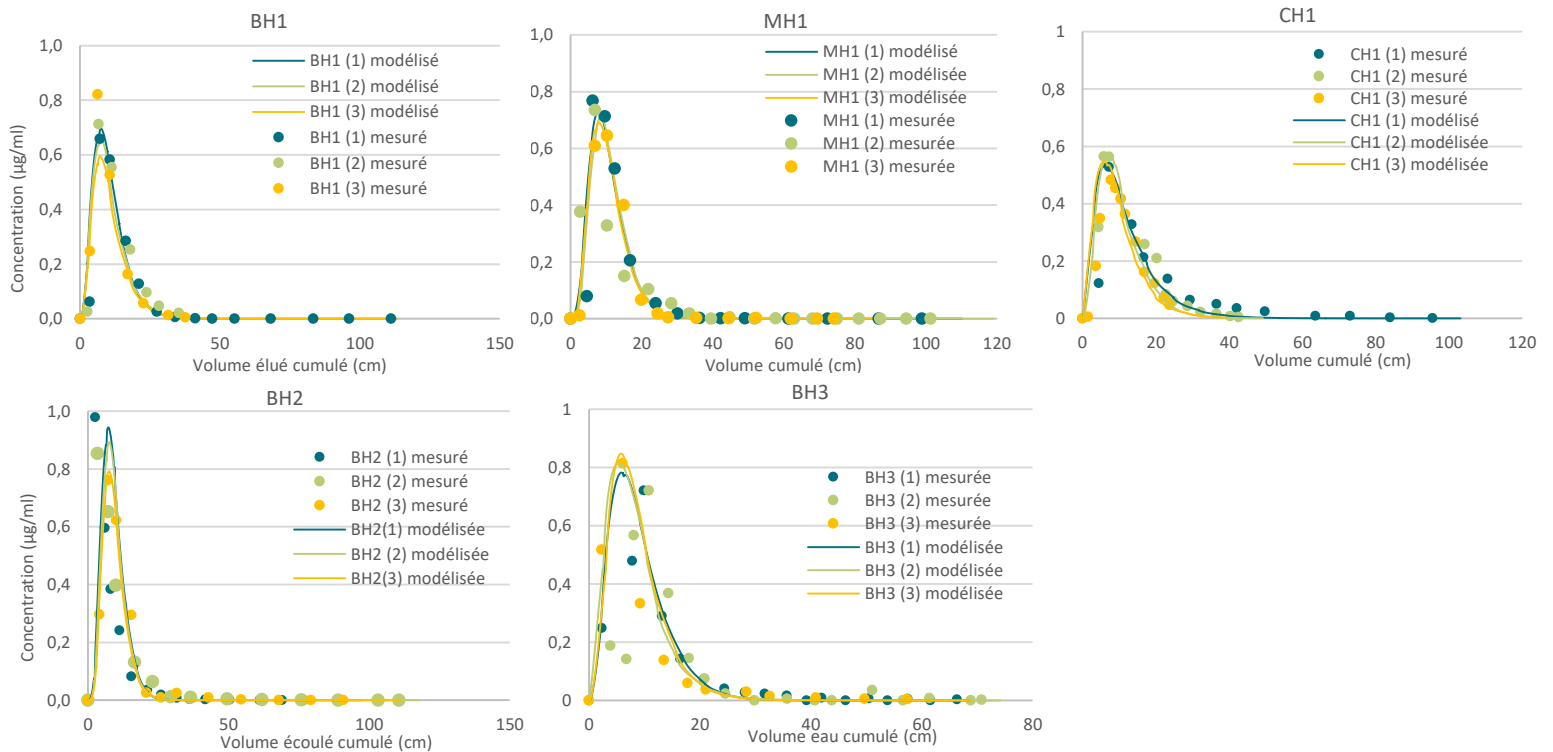


Figure 47. Courbes d'élution de la bentazone modélisées par Hydrus 1-D à l'équilibre.

Pour chaque colonne, les courbes modélisées théoriques représentent bien les courbes mesurées. Les valeurs de granulométrie sont différentes pour chaque type de colonnes et les valeurs de densité apparente sont ajustées pour chaque répétition. De plus, pour chaque colonne, la dispersion est ajustée manuellement afin de représenter au mieux les données mesurées. Pour des valeurs de granulométrie et de densité apparente changeante, les courbes s'ajustent bien avec par exemple, les courbes en caméline qui sont plus basses que les autres avec une dispersion ajustée plus élevée.

Malgré que les courbes de la bentazone soient bien représentées par le modèle à l'équilibre, les autres pesticides ayant des comportements plus complexes au sein des sols, un modèle permettant de prendre en considération les hétérogénéités du sol doit être utilisé. En effet, les flux préférentiels vont avoir un rôle dominant dans le transport de l'eau et des contaminants au sein des sols structurés (Jarvis, 2007). Ainsi, ces flux préférentiels peuvent significativement augmenter le risque de contamination des eaux souterraines par les pesticides. Ray et al., 2004 ont montré, en simulant le transport du trifluralin et de l'atrazine avec un modèle DP, que le flux d'eau était trois fois plus important dans la zone de flux préférentiels que dans la zone matrice durant les fortes précipitations.

Synthèse : Les courbes d'élution du bentazone ont été modélisées avec le modèle à l'équilibre sur Hydrus. Les paramètres hydrauliques théoriques déterminés par Rosetta ont été utilisés. De plus, les paramètres de transport trouvés dans la PPDB ont été employés à savoir un K_{oc} de 13 ml/g et un DT_{50} de 20 jours. Pour l'ensemble des colonnes, les courbes modélisées représentent bien celles mesurées. Cependant, pour la

modélisation inverse et les autres pesticides, un modèle prenant en compte les flux préférentiels est nécessaire.

6.4.3. Modèle double porosité - eau

Le modèle double porosité (DP) a été déjà plusieurs fois utilisé dans la littérature afin de modéliser le transport de pesticides au sein de colonnes de sol non perturbées. (Celestino Ladu et al., 2011) ont modélisé le transport de l'atrazine au sein de colonne de sol avec le modèle double porosité pour obtenir les paramètres de sorption et de dégradation. De plus, Köhne et al., 2006, ont également utilisé ce modèle pour modéliser le transport de l'isoproturon et du terbuthylazine au sein de colonnes non perturbées. Plusieurs études suggèrent que les données de volumes d'eau élués et de concentrations en soluté des éluats sont nécessaires par les modèles afin de fournir une représentation correcte du transport du soluté (Coppola et al., 2009). Les paramètres hydrauliques et de transports du soluté peuvent être obtenus par modélisation inverse à partir de ces données. Une procédure séquentielle est généralement employée. Premièrement, les paramètres hydrauliques sont estimés à partir des données de flux d'eau. Ensuite, les paramètres de transports du soluté sont estimés à partir des données de concentrations retrouvées dans les éluats (Sniegowski et al., 2009; Dusek et al., 2015; Kahl et al., 2015)

Mertens et al, 2006 ont montré que la conductivité hydraulique à saturation (K_s) était le paramètre le plus sensible lors d'une modélisation inverse avec les données de volumes d'eau élués. La modélisation inverse du K_s à partir des valeurs initiales données par Rosetta, avec le modèle DP ne permettait pas d'obtenir des résultats concluants. Ainsi, les K_s de l'ensemble des colonnes ont d'abord été déterminés par modélisation inverse avec le modèle à l'équilibre. Les paramètres de Rosetta ont été repris pour chaque colonne afin d'estimer les paramètres hydrauliques. Les valeurs de teneur en eau à saturation (θ_s) ont été adaptées en fonction de la porosité totale des colonnes calculée à partir du poids des colonnes. Ensuite, à partir des valeurs de volumes élués, une modélisation inverse pour chaque colonne a permis d'obtenir les K_s .

Le tableau des valeurs de K_s obtenues ainsi que les résultats mis en boxplot sont présentés à la figure 48.

K_s (cm/jour)	BH1	BH2	BH3	CH1	MH1
Repet 1	3,426	0,717	1,099	1,304	1,047
Repet 2	3,140	1,089	1,080	0,576	1,090
Repet 3	3,430	0,850	0,653	0,200	0,690
Moyenne	3,332	0,885	0,944	0,693	0,942
Ecart-type	0,136	0,154	0,206	0,458	0,179

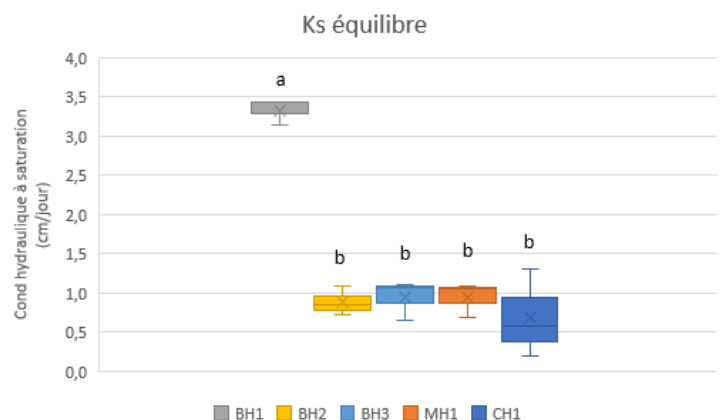


Figure 48. Résultats des K_s obtenus par modélisation inverse avec le modèle à l'équilibre.

L'analyse statistique effectuée sur ces résultats montre que le K_s moyen des colonnes BH1 (betterave horizon 1) est plus important que les autres colonnes avec 3,33 cm/jour. Ensuite, les K_s moyens des

colonnes de maïs et caméline horizon 1 ainsi que les colonnes de l'horizon 2 et 3 ne sont pas significativement différents entre eux.

Synthèse: Le modèle double porosité a été choisi car il permet une représentation précise des flux d'herbicides au sein d'une colonne en structure conservée. La conductivité hydraulique à saturation (K_s) a d'abord été estimée par modélisation inverse avec le modèle à l'équilibre. Le K_s moyen des colonnes en betterave horizon 1 est plus élevé que pour les autres colonnes.

Afin de modéliser les flux d'eau avec le modèle DP, les paramètres hydrauliques doivent être estimés pour la région fracture (mobile) et la région matrice (immobile). Cinq paramètres sont nécessaires pour décrire la rétention et la conductivité de l'eau dans les sols à savoir, le teneur en eau résiduelle (θ_r), la teneur en eau à saturation (θ_s), le point d'entrée d'air (α), un paramètre empirique de forme (n) et la conductivité hydraulique à saturation (K_s). Ces 5 paramètres doivent ainsi être estimés pour les deux régions. De plus, un coefficient de transfert de masse ω (jour) entre les deux régions ainsi que le pourcentage de macropores doivent être déterminés.

Le coefficient de transfert de masse dépend de la géométrie des particules de sol ainsi que du rayon des agrégats (Šimůnek et al., 2009). Ce dernier se situe généralement autour de $0,2 \text{ jours}^{-1}$ (Köhne et al., 2004). Le pourcentage de macropores est généralement considéré comme 10% pour un sol labouré et 2% pour un sol compacté (Köhne et al., 2002; Šimůnek et al., 2013).

Les paramètres θ_r , a et n donnés par Rosetta sont laissés pour la zone matrice. Le K_s de la région matrice est le K_s ajusté par le modèle à l'équilibre. Au niveau de la région fracture, le θ_r est mis à zéro.

Une modélisation inverse est réalisée pour chaque colonne en optimisant le θ_s de la zone mobile et le coefficient de transfert entre les deux régions ω sur base des volumes d'eau écoulés des colonnes (figure 49). Le θ_s de la région immobile est alors calculé par l'équation : $\theta_{\text{tot}} = \theta_{s, \text{mobile}} + \theta_{s, \text{immobile}}$. Les R^2 situés entre 0,98 et 1 montrent la justesse de la modélisation de l'eau par Hydrus.

	$\theta_{s, \text{ mobile}}$ (m^3/m^3)	% macropores	ω
BH1	0,036	7,78	0,26
BH2	0,039	9,46	0,22
BH3	0,028	7,39	0,17
CH1	0,035	8,81	0,20
MH1	0,038	10,02	0,20

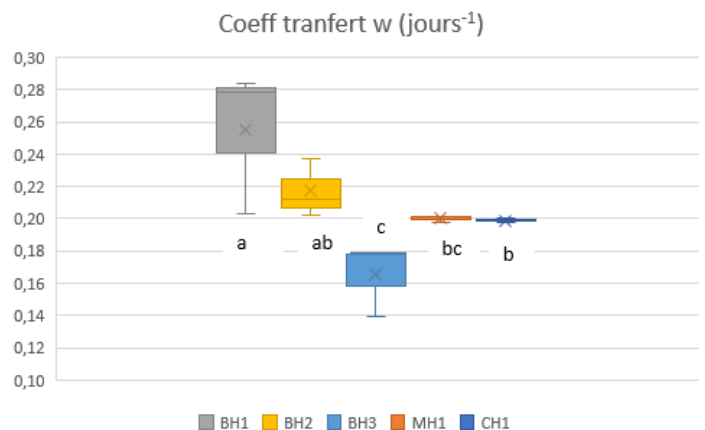


Figure 49. Résultats des teneurs en eau à saturation, % macropores et coefficients de transfert obtenus par modélisation inverse

Les moyennes des résultats montrent un pourcentage de macropores légèrement supérieurs pour les colonnes de l'horizon 2 que pour les colonnes de l'horizon 1 et 3 en betteraves. Ces résultats peuvent être attribués au grand nombre de vers de terre présents dans cet horizon ainsi qu'aux trous laissés par les racines. En effet, l'horizon 2 n'étant pas régulièrement labouré comme l'horizon 1, une plus grande quantité de macropores peut être présente. Les colonnes de maïs ont un pourcentage de macropores plus

élevés, sûrement en raison des racines importantes du maïs. L'ensemble des valeurs sont situés entre 7,39 et 10,02 % de macropores, ce qui correspond à la littérature.

Les résultats du coefficient de transfert de l'eau entre les deux régions montrent un plus grand transfert au niveau de l'horizon 1 et 2 en betteraves puis des colonnes en maïs et cameline et enfin de l'horizon 3. Les valeurs vont de 0,17 à 0,26 jours⁻¹ ce qui correspond également à la littérature.

Synthèse : Afin de modéliser les flux d'eau avec le modèle DP, les paramètres hydrauliques de la région mobile et immobile sont nécessaires. Pour la région mobile, les paramètres de Rosetta sont gardés, excepté pour le K_s déterminé à l'équilibre et le θ_s pris comme 10% de la porosité totale. Ensuite, le θ_s mobile et le coefficient de transfert ω ont été optimisés par modélisation inverse grâce aux données de volume d'eau élué afin de minimiser l'erreur entre les données modélisées et mesurées. Le pourcentage de macropores des colonnes ainsi que le θ_s immobile ont pu être calculés des résultats.

6.4.4. Modélisation double porosité – pesticides

Les paramètres de transport des pesticides sont généralement déterminés par modélisation inverse des concentrations en pesticides retrouvés dans les éluats lors d'expériences de lixiviation en colonnes de sol. Les paramètres contrôlant majoritairement le transport des pesticides sont la dispersion D (cm), le coefficient d'adsorption K_d (ml/g) et le temps de demi-vie DT₅₀ (jours). Hydrus étant un logiciel de modélisation sensible aux valeurs initiales des paramètres, les valeurs utilisées par le CRA-W en Belgique ont été utilisées comme valeur initiale. La dispersion a été mise à 3 cm (10% de la longueur de la colonne de sol).

Plusieurs isothermes d'adsorption peuvent être considérées sur Hydrus : adsorption linéaire (K_d), de Langmuir (K_l) ou de Freundlich (K_f). La relation entre la concentration adsorbée au sein de la colonne et le coefficient de sorption est décrite par l'équation :

$$s = \frac{k_s * c^n}{1 + \eta c^n}$$

Dans l'équation, s correspond à la concentration adsorbée, c à la concentration en soluté initiale, n au coefficient de Freundlich et η au coefficient de Langmuir. Lorsque η=0 et n≠1, l'isotherme devient celle de Freundlich et quand η=0 et n=1, l'isotherme devient linéaire.

Le K_f (ml/g ou µg/cm³) est généralement plus utilisé dans les bases de données et par les fabricants car il permet d'ajuster plus finement le comportement d'adsorption des pesticides. Ainsi, l'isotherme de Freundlich est choisie pour la suite. Le coefficient de Freundlich n devra également être déterminés lors des modélisations inverses.

Il est à noter que la terminologie souvent retrouvé K_{foc} fait référence au coefficient d'adsorption par rapport à la teneur en carbone organique du sol. Le K_f est calculé par l'équation suivante :

$$K_{foc} = \frac{K_f * 100}{\% \text{ carbone organique}}$$

Le coefficient de transfert des pesticides (α en jours⁻¹) entre les deux régions du sol (mobile-immobile) sera également optimisé pour chaque colonne et chaque pesticide. La valeur de 0,02 jours⁻¹ a été utilisée comme valeur initiale comme préconisé dans le manuel Hydrus.

Synthèse : Les paramètres de transport des pesticides les plus importants sont la dispersion, le coefficient d'adsorption et le temps de demi-vie. Ces derniers vont être optimisés par modélisation inverse à partir des courbes d'élution des pesticides. L'isotherme de Freundlich sera utilisée (K_f et n) et peut être transformé en K_{foc} en tenant compte de la teneur en carbone organique des sols.

6.4.4.1. Résultats globaux

La modélisation inverse des paramètres d'adsorption et de dégradation a été réalisée pour chaque colonne et chaque pesticide. La modélisation double porosité a permis de modéliser de façon satisfaisante l'élution des pesticides au sein des différentes colonnes de sol. Les résultats pour chaque pesticide sont détaillés dans les sections suivantes. A titre d'exemple, les résultats de la modélisation de trois pesticides ayant des comportements différents (courbes d'élution mesurées-modélisées) sont illustrés à la figure 50.

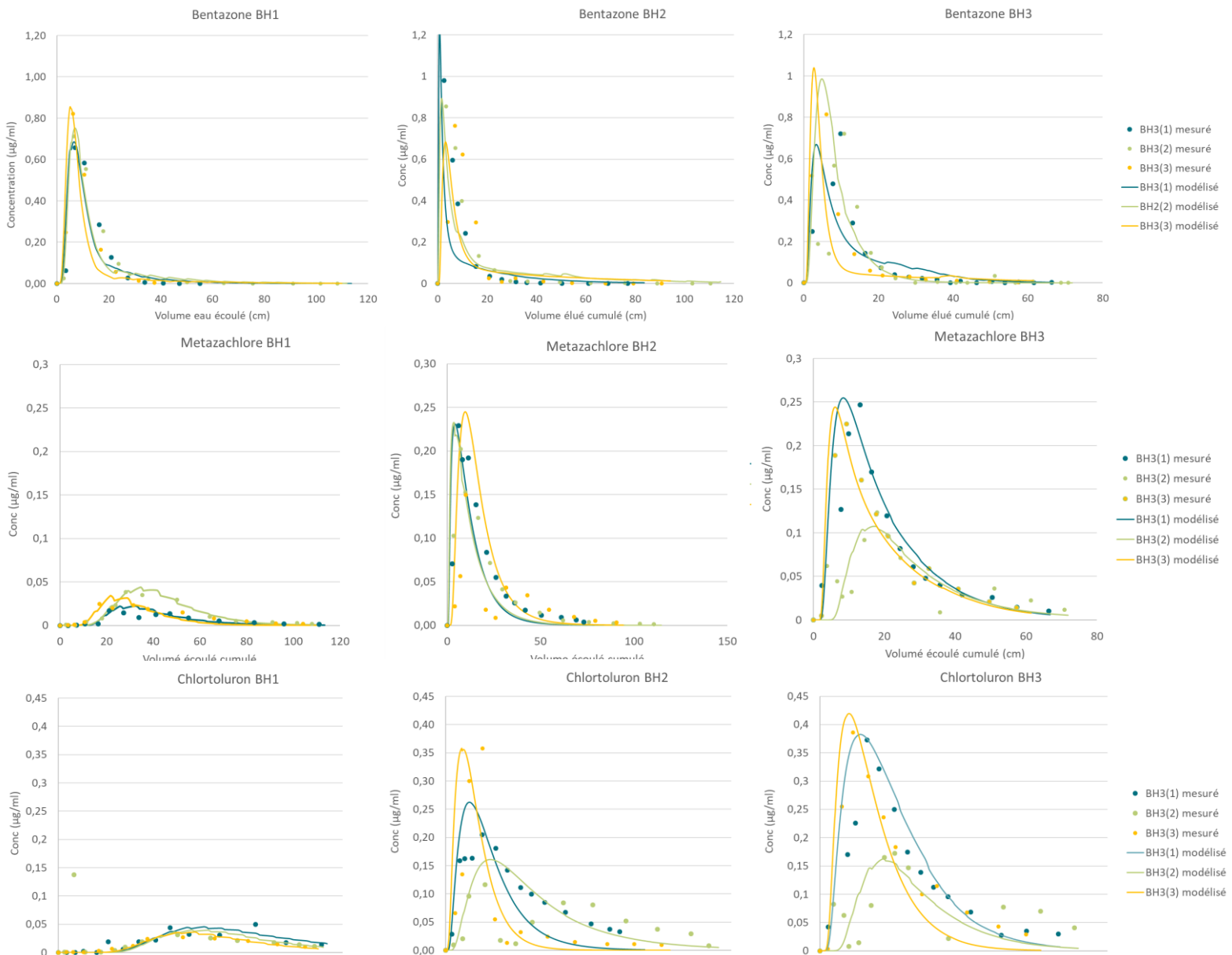


Figure 50. Exemples des résultats de la modélisation inverse double porosité pour les trois horizons du bentazone, du metazachlore et du chlortoluron

6.4.4.2. Bentazone

La dispersion d'un soluté représente la propagation du soluté au sein d'un médium poreux. Ce paramètre est généralement constant et considéré comme une propriété intrinsèque du milieu poreux étudié (Bromly et al., 2007). La dispersion d'une colonne de sol est généralement déterminée par un traceur ou un pesticide peu réactif. Ainsi, ce paramètre sera déterminé lors de la modélisation inverse du bentazone, pesticide ayant le plus faible K_d , puis gardé constant pour les autres pesticides.

Pour le bentazone, les valeurs du CRA-W utilisées comme valeurs initiales sont de $K_f = 0,755$ ml/g et $DT_{50} = 4,7$ jours. La dispersion est mise à 3 cm et le coefficient de transfert à $0,02$ jours⁻¹ pour l'ensemble des colonnes. Pour le bentazone, le coefficient de Freundlich est toujours laissé à 1 comme pour dans les bases de données.

Résultats dispersion

Les moyennes des dispersions ainsi que le boxplot avec les écart-type et les statistiques sont représentés à la figure 51. Les résultats montrent une dispersion proche de 3 cm pour les colonnes BH1 comme préconisé par le manuel Hydrus. En moyenne, la dispersion des colonnes de l'horizon 2 (BH2) sont plus élevés avec 7,02 cm. La dispersion est généralement utilisée comme indicateur des flux préférentiels. Une plus grande dispersion indique généralement des flux préférentiels ou macropores plus importants. Cette tendance avait déjà été observée avec le pourcentage en macropores plus élevé de l'horizon 2. Les colonnes en maïs de l'horizon 1 ont une dispersion semblable avec 3 cm tandis que celles en caméline ont une dispersion plus élevée avec 4,16 cm.

	D (cm)
BH1	2,87
BH2	7,02
BH3	4,16
MH1	3,00
CH1	5,92

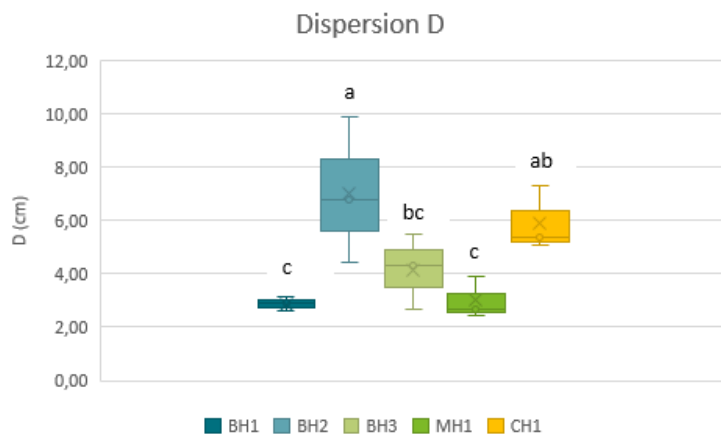


Figure 51. Tableau et boxplot des résultats de la modélisation inverse pour la dispersion des colonnes

Résultats adsorption/dégradation et comparaison

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le bentazone sont donnés à la figure 52. Les valeurs des paramètres du CRA-W, des fabricants et de la Pesticides Properties DataBase (PPDB) sont également remis afin de faciliter la comparaison. Ces valeurs sont déterminées pour l'horizon de surface et seront donc comparées aux valeurs obtenues par modélisation de l'horizon 1 également. Les données des fabricants sont celles des peer reviews trouvées au niveau de l'efsa (European Food Safety Authority). Les gammes de valeurs de la PPDB sont celles données pour l'Europe. Les boxplots et les statistiques pour les deux paramètres sont également illustrés. Les R^2 entrent 0,9 et 0,98 montrent la bonne représentation de la modélisation.

	K_f (ml/g)	DT_{50} (jours)	R^2
BH1	0,220	18,2	0,98
BH2	0,105	68,6	0,95
BH3	0,149	20,8	0,90
MH1	0,168	33,8	0,93
CH1	0,166	48,2	0,94
CRA-W	0,755	4,7	
Fabricants	0,075-1,94	3-6,9	
PPDB	0,02-3,06	3-31,3	

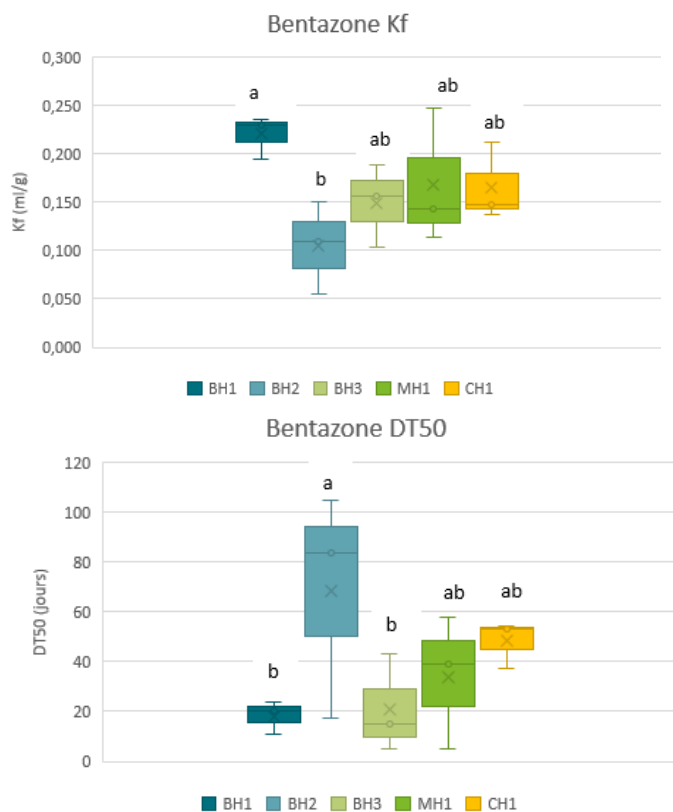


Figure 52. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT_{50} pour le bentazone

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 0,166 et 0,22 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de trois fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W. Ainsi, la lixiviation du bentazone et sa potentiellement contamination des eaux souterraines sont sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur. Les valeurs de K_f rentrent toutefois dans les gammes données par les fabricants et la PPDB, qui sont assez large.

Les valeurs du temps de demi-vie DT_{50} obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 18,2 et 48,2 jours. Ces temps sont plus de 3 fois supérieurs à celui du CRA-W de 4,7 jours. Ainsi, le bentazone prendrait plus de temps que considéré pour se dégrader et reste plus longtemps au niveau des sols. La lixiviation du bentazone est probablement sur-estimé en utilisant la valeur du CRA-W. Les DT_{50} obtenus sont également supérieurs à ceux énoncés par les fabricants et sont à cheval sur la gamme donnée par la PPDB. Ainsi, dans notre expérience, le bentazone semble se dégrader plus lentement qu'annoncés. Ces résultats peuvent être dus à la lixiviation rapide du bentazone et aux températures différentes entre les expérimentations.

Les K_f ne sont pas significativement différents entre les cultures (betteraves-maïs-caméline) pour l'horizon 1. Ainsi, les différentes pratiques agricoles n'ont pas engendré un comportement d'adsorption différent du bentazone. Il est à noter que la teneur en carbone organique va jouer un rôle important sur l'adsorption des pesticides. Les différentes cultures peuvent engendrer des teneurs en carbone organique différentes à moyen et à long terme et le bentazone peut donc avoir une adsorption différente au sein des parcelles. Cependant, afin de comparer les colonnes entre elles et aux bases de données, les comparaisons se réalisent sur base du K_f et non du K_{foc} . Seuls les K_f de l'horizon 1 et de l'horizon 2 en betteraves diffèrent

significativement. A nouveau, les flux préférentiels et la plus grande macroporosité de l'horizon 2 peut être responsable du plus faible K_f .

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures de l'horizon 1. Au niveau des betteraves, ils sont cependant significativement différents entre l'horizon 2 et l'horizon 1 et 3. Ce résultat était attendu car la dégradation se produit principalement au niveau de l'horizon 1 où l'activité microbienne est plus importante et l'adsorption plus élevée. Dans le cas de notre expérience, les expériences pour les trois horizons se sont déroulées au laboratoire dans les mêmes conditions de température.

Synthèse : Les paramètres d'adsorption et de dégradation ont été déterminés pour l'ensemble des colonnes et des huit pesticides. De plus, les dispersions des pesticides pour les différentes colonnes ont été déterminés lors de la modélisation du bentazone puis gardées constantes. La dispersion de l'horizon 2 est plus élevée en raison des flux préférentiels plus importants et d'une plus grande macroporosité que l'horizon 1. Pour chaque pesticide, les paramètres d'adsorption et de dégradation de l'horizon 1 sont comparés à ceux du CRA-W, des fabricants et de la PPDB. Pour le bentazone, les K_f de l'horizon 1 sont trois fois plus petits que ceux du CRA-W mais dans les gammes des fabricants et de la PPDB. Concernant le DT_{50} , il est trois fois plus élevé que celui du CRA-W et est généralement plus important que la valeur supérieure des gammes de données. Ainsi, une adsorption plus faible et un temps de demi-vie plus élevé peut engendrer une sous-estimation des contaminations en bentazone des eaux souterraines. Aucune différence significative entre les cultures n'a été observée pour le K_f et le DT_{50} . Cependant, l'adsorption et la dégradation sont significativement plus importantes au niveau de l'horizon 1 que de l'horizon 2.

6.4.4.3. Métamitron

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le métamitron sont donnés à la figure 53. Pour le métamitron, le coefficient de Freundlich n est de 0,77.

	K_f (ml/g)	DT_{50} (jours)	R^2
BH1	1,15	2,1	0,93
BH2	0,30	2,7	0,88
BH3	0,42	6,7	0,93
MH1	0,88	1,8	0,85
CH1	0,84	1,6	0,74
CRA-W	3,06	11,1	
Fabricants	0,56-4,65	6,6-22	
PPDB	0,36-5,88	6-11	

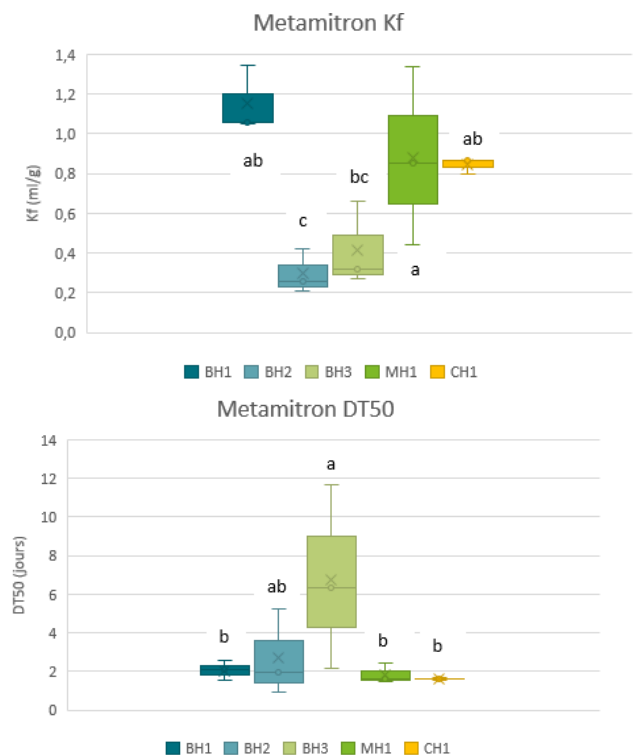


Figure 53. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT_{50} pour le métamitron

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 0,84 et 1,15 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 2,5 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W. Ainsi, la lixiviation du métamitron et sa contamination des eaux souterraines sont potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour le bentazone. Les valeurs de K_f rentrent toutefois dans les gammes données par les fabricants et la PPDB, mais sont dans la fourchette basse de ces gammes.

Les valeurs du temps de demi-vie DT_{50} obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 1,6 et 2,1 jours. Ces temps sont au moins 5 fois inférieurs à celui du CRA-W de 11,1 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, le métamitron se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données. Au niveau des bilans des pesticides, plus de 60% du métamitron est dégradé au niveau de l'horizon 1 ce qui pourrait expliquer ce faible temps de demi-vie. Le métamitron étant rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient sous-estimés.

Les K_f ne sont pas significativement différents entre les cultures (betteraves-maïs-caméline) pour l'horizon 1. Ainsi, les différentes pratiques agricoles n'ont pas engendré un comportement d'adsorption différent. Le K_f de l'horizon 2 est significativement plus faible que celui de l'horizon 1 comme pour le bentazone.

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures de l'horizon 1 mais sont significativement inférieurs à celui de l'horizon 3. Ainsi, les pesticides sont plus rapidement dégradés au niveau de l'horizon 1 et 2 que de l'horizon 3 en raison d'une activité microbienne plus importante et d'un temps de résidence (plus grande adsorption) plus important.

6.4.4.4. Chlortoluron

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le chlortoluron sont donnés à la figure 54. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich n est de 0,93.

	K_f (ml/g)	DT_{50} (jours)	R^2
BH1	1,88	1,4	0,87
BH2	0,51	3,6	0,76
BH3	0,44	5,1	0,85
MH1	1,71	1,2	0,72
CH1	1,45	1,4	0,87
CRA-W	4,52	42	
Fabricants	2,7-9,6	26-42	
PPDB	0,78-2,74	9,7-17,2	

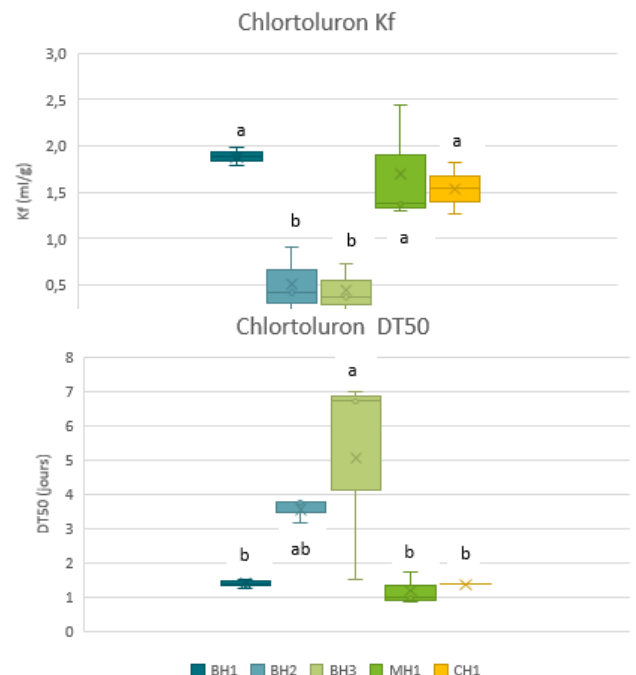


Figure 54. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT_{50} pour le chlortoluron

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 1,45 et 1,88 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 2 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W. Ainsi, la lixiviation du chlortoluron et sa contamination des eaux souterraines sont elles aussi potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour le bentazone et le métamitron. Les valeurs de K_f sont également plus faibles que la gamme donnée par les fabricants montrant la sous-estimation de la lixiviation du chlortoluron par ces derniers. Cependant, les valeurs se situent au centre de la gamme de valeur de la PPDB pour les expériences européennes.

Les valeurs du temps de demi-vie DT_{50} obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 1,2 et 1,4 jours. Ces temps sont au moins 30 fois inférieurs à celui du CRA-W de 42 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, le chlortoluron se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données comme pour le métamitron. Au niveau des bilans des pesticides, environ 70% du chlortoluron est dégradé au niveau de l'horizon 1 ce qui pourrait expliquer ce faible temps de demi-vie. Le chlortoluron étant rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient sous-estimés. La dégradation plus rapide des pesticides au niveau de notre expérience peut également provenir de la différence de température entre les expériences des fabricants et de terrain de PPDB.

Les K_f ne sont pas significativement différents entre les cultures (betteraves-maïs-caméline) pour l'horizon 1 tout comme le bentazone et le métamitron. Ainsi, les différentes pratiques agricoles n'ont pas engendré un comportement d'adsorption différent. Le K_f de l'horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l'horizon 2 et 3 comme pour les autres pesticides. Une plus grande adsorption des pesticides au l'horizon 1 est observé pour l'ensemble des pesticides jusqu'à présent. Ce résultat était attendu et les études n'étudient généralement que le K_f pour l'horizon de surface. Cependant, malgré que le K_f de l'horizon 1 soit supérieur, ceux de l'horizon 2 et 3 ne sont pas négligeables et doivent être pris en compte dans les modélisations, ce qui n'est pas le cas actuellement.

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures de l'horizon 1 mais sont significativement inférieurs à celui de l'horizon 3. Ainsi, les pesticides sont plus rapidement dégradés au niveau de l'horizon 1 que de l'horizon 3 en raison d'une activité microbienne plus importante et d'un temps de résidence (plus grande adsorption) plus important.

6.4.4.5. *Terbuthylazine*

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le terbuthylazine sont donnés à la figure 55. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich n est de 0,9.

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 1,3 et 2,25 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 2,5 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W de 5,78. Ainsi, la lixiviation du terbuthylazine et sa contamination des eaux souterraines sont elles aussi potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour les trois autres pesticides. Les valeurs de K_f sont à cheval sur les gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB mais restent à la limite basse de ces gammes.

	K_f (ml/g)	DT_{50} (jours)	R^2
BH1	2,25	1,6	0,85
BH2	1,17	3,4	0,77
BH3	0,32	2,7	0,50
MH1	2,07	1,2	0,93
CH1	1,30	1,4	0,54
CRA-W			
	5,78	19,5	
Fabricants			
	2,1-10,49	6,8-35,8	
PPDB			
	2,1-10,49	6,4-149	

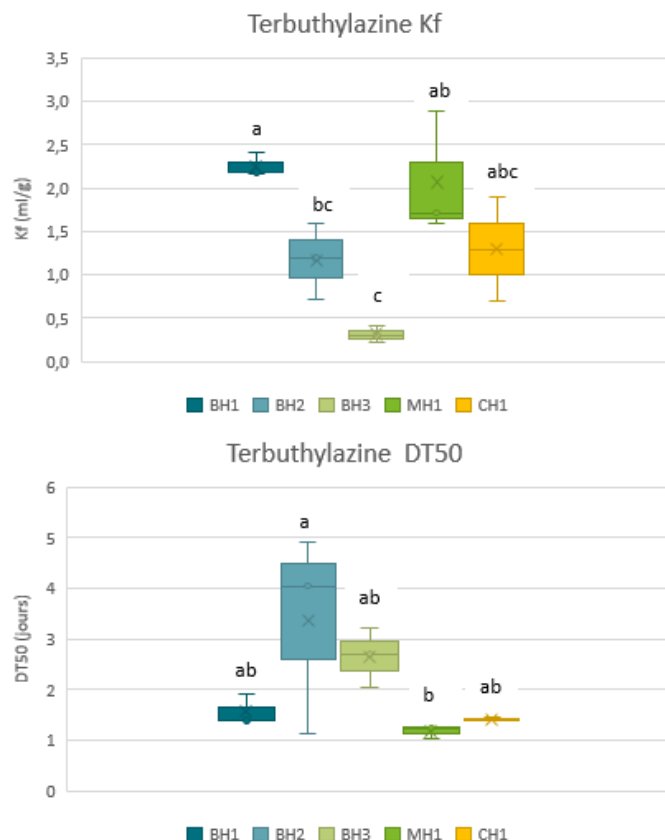


Figure 55. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT_{50} pour le terbuthylazine

Les valeurs du temps de demi-vie DT_{50} obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 1,2 et 1,6 jours. Ces temps sont au moins 12 fois inférieurs à celui du CRA-W de 19,5 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, le terbuthylazine se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données comme pour le métamitron ou le chlortoluron. Au niveau des bilans des pesticides, également environ 70% du terbuthylazine est dégradé au niveau de l'horizon 1 ce qui pourrait expliquer ce faible temps de demi-vie. Ce pesticide étant rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient sous-estimés.

Les K_f ne sont pas significativement différents entre les cultures (betteraves-maïs-caméline) pour l'horizon 1 tout comme les autres pesticides. Le K_f de l'horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l'horizon 2 et 3 comme pour les autres pesticides pour les mêmes raisons.

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures, ni entre les horizons comme pour les autres pesticides, potentiellement en raison d'un grand écart-type pour l'horizon 2.

6.4.4.6. Metazachlore

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le métazachlore sont donnés à la figure 56. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich n est de 0,85.

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 0,65 et 0,94 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 2,5 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W de 2,75. Ainsi, la lixiviation du

métazachlore et sa contamination des eaux souterraines sont elles aussi potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour les autres pesticides. Les valeurs de Kf sont cependant dans les gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB montrant la concordance avec les résultats obtenus.

	K _f (ml/g)	DT ₅₀ (jours)	R ²
BH1	0,94	1,3	0,88
BH2	0,18	6,3	0,87
BH3	0,36	11,5	0,92
MH1	0,65	1,4	0,92
CH1	0,72	1,2	0,64
CRA-W	2,75	8,5	
Fabricants	0,48-3,3	5,1-14,4	
PPDB	0,37-2,2	2,8-21,3	

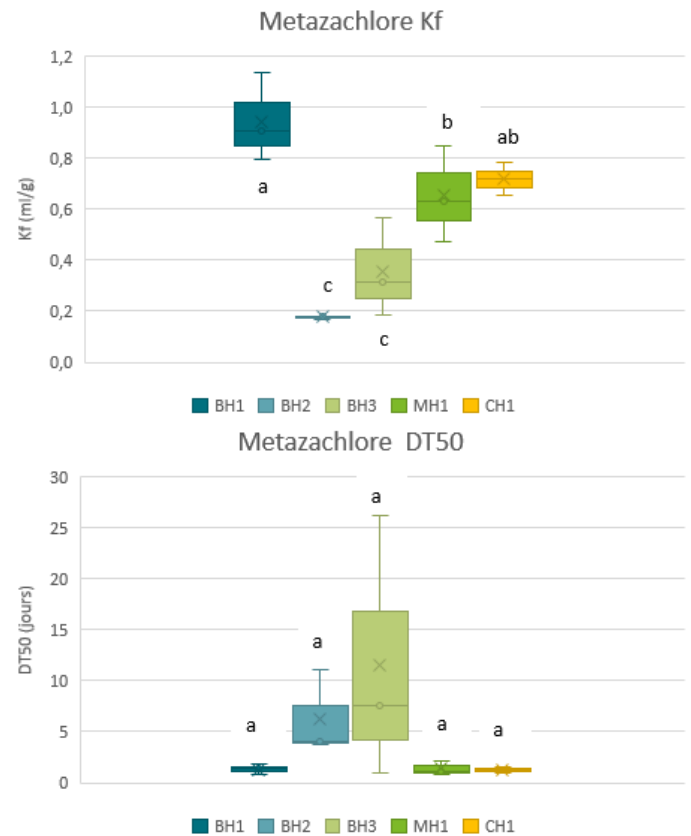


Figure 56. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du Kf et DT₅₀ pour le métazachlore

Les valeurs du temps de demi-vie DT₅₀ obtenues pour l’horizon 1 se situent entre 1,2 et 1,4 jours. Ces temps sont au moins 6 fois inférieurs à celui du CRA-W de 8,5 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, le métazachlore se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données comme pour les autres pesticides. Au niveau des bilans des pesticides, en moyenne plus de 80% du métazachlore est dégradé au niveau de l’horizon 1 ce qui pourrait expliquer ce faible temps de demi-vie. Le métazachlore étant rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient également sous-estimés.

Les Kf ne sont pas significativement différents entre le maïs et la caméline mais le Kf en betteraves est significativement plus élevé que celui en maïs pour la métazachlore. Dans ce cas, les différentes pratiques agricoles entre la betterave et le maïs ont engendré un comportement d’adsorption différent. Les valeurs étant faibles et très proches, il faut cependant rester prudent face à ce résultat. Le Kf de l’horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l’horizon 2 et 3 comme pour les autres pesticides.

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures ni entre les différents horizons.

6.4.4.7. Métolachlore

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R^2 moyens obtenus pour le métolachlore sont donnés à la figure 57. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich est de 0,935.

	K_f (ml/g)	DT_{50} (jours)	R^2
BH1	1,71	1,4	0,92
BH2	0,44	2,5	0,74
BH3	0,56	2,7	0,73
MH1	1,46	1,1	0,77
CH1	1,51	1,0	0,61
CRA-W			
	5,33	22	
Fabricants			
	0,59-44,8	3,5-55,7	
PPDB			
	0,07-2,57	11-31	

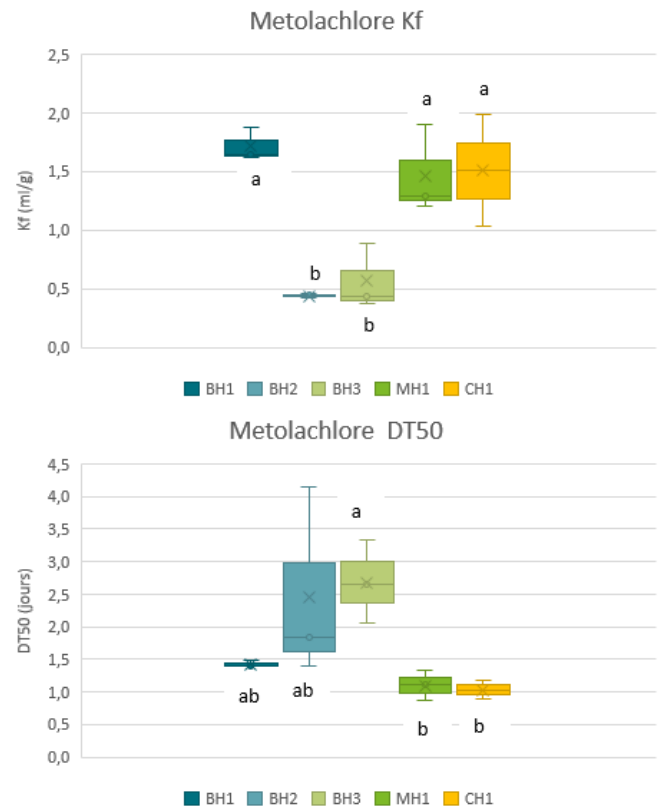


Figure 57. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT_{50} pour le métolachlore

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 1,46 et 1,71 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 3 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W de 5,33. Ainsi, la lixiviation du métolachlore et sa contamination des eaux souterraines sont elles aussi potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour les autres pesticides. Les valeurs de K_f sont cependant dans les gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB montrant la concordance avec les résultats obtenus.

Les valeurs du temps de demi-vie DT_{50} obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 1 et 1,4 jours. Ces temps sont au moins 15 fois inférieurs à celui du CRA-W de 22 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, le métolachlore se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données comme pour les autres pesticides. Au niveau des bilans des pesticides, environ de 77% du métolachlore est dégradé au niveau de l'horizon 1. Le métolachlore étant rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient également sous-estimés.

Les Kf ne sont pas significativement différents entre les trois cultures. Le Kf de l'horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l'horizon 2 et 3 comme pour les autres pesticides.

Les DT₅₀ ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures ni entre les différents horizons.

6.4.4.8. Flufenacet

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R² moyens obtenus pour le flufenacet sont donnés à la figure 58. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich n est de 0,87.

	K _f (ml/g)	DT ₅₀ (jours)	R ²
BH1	1,66	0,8	0,94
BH2	0,94	2,2	0,72
BH3	0,77	2,0	0,67
MH1	1,52	0,5	0,60
CH1	1,13	0,7	0,65
CRA-W	5,05	27,8	
Fabricants	1-4,8	13-54	
PPDB	1,46-8,96	7-37	

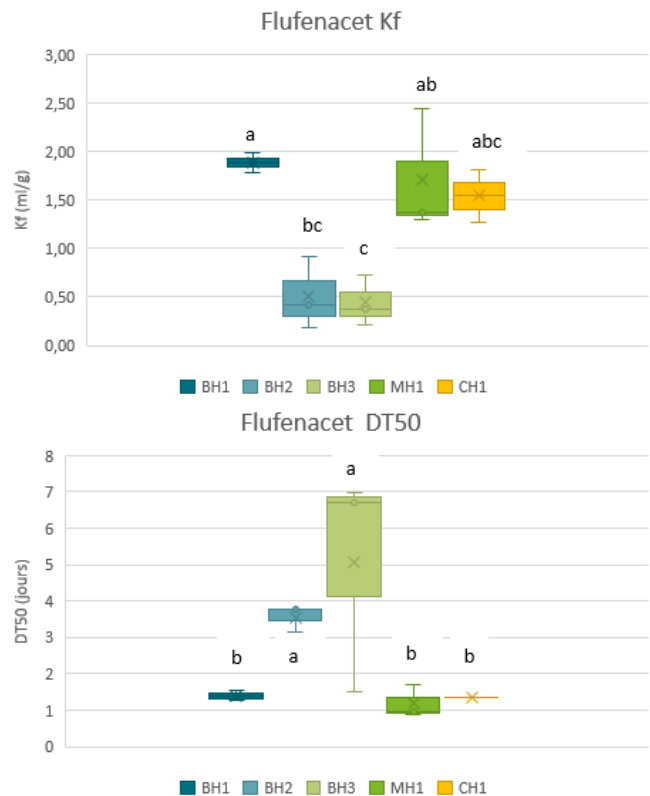


Figure 58. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du Kf et DT₅₀ pour le flufenacet

Les valeurs du coefficient d'adsorption Kf se situent entre 1,13 et 1,66 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont plus de 3 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W de 5,05. Ainsi, la lixiviation du flufenacet et sa contamination des eaux souterraines sont elles aussi potentiellement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur, comme pour les autres pesticides. Les valeurs de Kf sont cependant dans les gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB, à la limite basse.

Les valeurs du temps de demi-vie DT₅₀ obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 0,5 et 0,8 jours et sont encore plus faibles que pour les autres pesticides. Ces temps sont au moins 33 fois inférieurs à celui du CRA-W de 27,8 jours et sortent des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Au niveau des bilans des pesticides, en moyenne plus de 90% du flufenacet est dégradé au niveau de l'horizon 1 ce qui est plus élevé que pour les autres pesticides, pouvant expliquer ce faible temps de demi-vie. Le flufenacet étant très rapidement dégradé en métabolite, il est possible que les contaminations en métabolites des eaux soient également sous-estimés.

Les K_f et les DT₅₀ ne sont pas significativement différents entre les trois cultures. Le K_f de l'horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l'horizon 2 et 3 et le DT₅₀ de l'horizon 1 est significativement plus faible que celui de l'horizon 2 et 3 comme pour la majorité des autres pesticides.

6.4.4.9. Ethofumesate

Les coefficients d'adsorption, les temps de demi-vie et les R² moyens obtenus pour l'ethofumesate sont donnés à la figure 59. Pour ce dernier, le coefficient de Freundlich n est de 0,9.

	K _f (ml/g)	DT ₅₀ (jours)	R ²
BH1	1,59	1,5	0,82
BH2	0,37	1,5	0,86
BH3	0,30	1,4	0,74
MH1	1,74	1,3	0,89
CH1	1,44	1,2	0,57
CRA-W	2,95	39,1	
Fabricants	0,7-6,2	13,5-110	
PPDB	0,7-6,2	13,5-110	

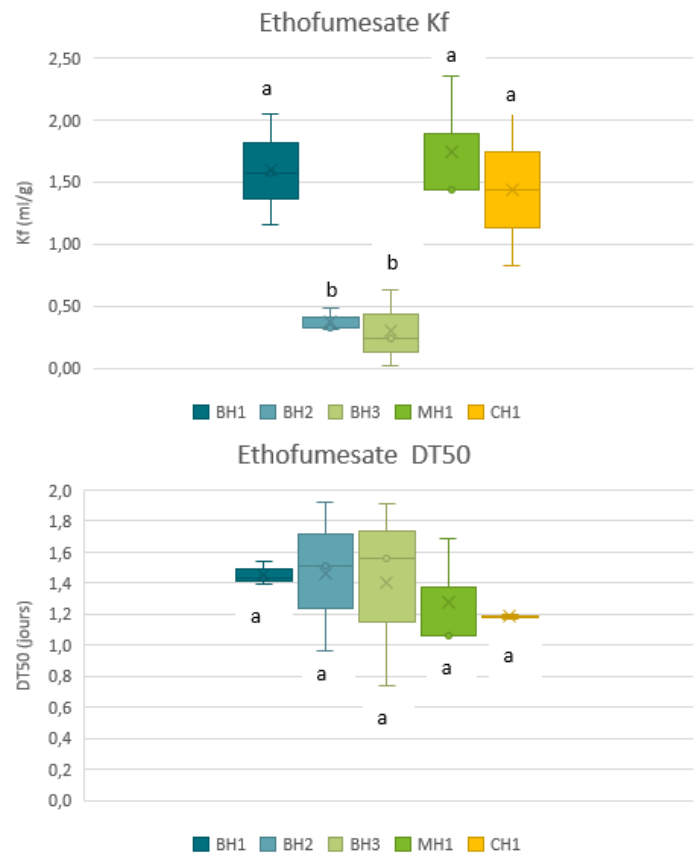


Figure 59. Tableau et boxplots des valeurs moyennes du K_f et DT₅₀ pour l'ethofumesate

Les valeurs du coefficient d'adsorption K_f se situent entre 1,44 et 1,74 ml/g pour l'horizon 1. Ces valeurs sont seulement 1,7 fois plus faibles que la valeur considérée par le CRA-W de 2,95. Ainsi, la lixiviation de l'ethofumesate et sa contamination des eaux souterraines sont légèrement sous-estimées lors des modélisations avec cette valeur. Les valeurs de K_f sont cependant au milieu des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB montrant la concordance avec les résultats obtenus.

Les valeurs du temps de demi-vie DT₅₀ obtenues pour l'horizon 1 se situent entre 1,2 et 1,5 jours. Ces temps sont au moins 25 fois inférieurs à celui du CRA-W de 39,1 jours. Ces valeurs sortent également des gammes de valeurs des fabricants et de la PPDB. Ainsi, l'ethofumesate se dégrade plus rapidement dans notre expérience que considéré dans les bases de données comme pour les autres pesticides. Au niveau des bilans des pesticides, en moyenne plus de 70% de l'ethofumesate est dégradé au niveau de l'horizon 1.

Les K_f ne sont pas significativement différents entre les cultures. Le K_f de l'horizon 1 est significativement plus élevé que celui de l'horizon 2 et 3 comme pour les autres pesticides.

Les DT_{50} ne sont pas significativement différents entre les différentes cultures ni entre les différents horizons.

Synthèse : Les paramètres d'adsorption K_f et de dégradation DT_{50} ont été obtenus par modélisation inverse pour l'ensemble des colonnes et des pesticides. Ces valeurs ont été comparées entre les colonnes ainsi qu'avec les valeurs utilisées par le CRA-W, données par les fabricants et renseignées au sein de la PPDB. Des grandes tendances peuvent être tirées de ces résultats.

Premièrement, les K_f obtenus sont plus faibles que les valeurs du CRA-W pour l'ensemble des pesticides mais restent dans les gammes des fabricants et de la PPDB pour l'Europe, généralement à la limite basse des gammes. Les plus grandes différences sont obtenues pour le bentazone, le métolachlore et le flufenacet. Les valeurs de K_f sont donc majoritairement surestimées pouvant mener à une sous-estimation de la lixiviation des pesticides et donc des potentielles contaminations des eaux souterraines. Ainsi, il est important d'adapter ces valeurs pour les modélisations futures pour la Wallonie.

Ensuite, les DT_{50} sont beaucoup plus faibles que ceux utilisés au niveau du CRA-W et sont également plus faibles que la limite basse des bases de données pour l'ensemble des pesticides, à l'exception du bentazone. Les plus grandes différences sont obtenues pour le chlortoluron, le flufenacet et l'ethofumesate. Les temps de demi-vie plus faibles obtenus signifient que la dégradation des pesticides est généralement sous-estimée. Ainsi, la lixiviation et la contamination des eaux des métabolites des pesticides, souvent plus lixiviables que les composés parents, sont également sous-estimées.

Enfin, il n'y a pas de différences entre les paramètres d'adsorption et de dégradation entre les différentes cultures, à savoir la betterave, le maïs et la caméline. Cependant, le K_f de l'horizon 1 est systématiquement supérieur à l'horizon 2 et généralement à l'horizon 3 également. Ces différences s'expliquent pour une structure différente de l'horizon 1 qui est travaillé chaque année ainsi qu'à une macroporosité et des flux préférentiels plus importants au niveau de l'horizon 2. Ce résultat était attendu et généralement, le K_f n'est mesuré que pour l'horizon de surface. Cependant, cette expérience montre que les K_f des horizons 2 et 3 à 60 et 90 cm de profondeur ne sont pas négligeables et doivent être pris en compte dans les modélisations de la lixiviation de pesticides. Les temps de demi-vie sont plus faibles au niveau de l'horizon 1 que de l'horizon 2 et 3 pour la moitié des pesticides. Ce résultat était également attendu et s'explique par l'activité microbienne plus importante et le temps de résidence plus élevé du pesticide au niveau de l'horizon de surface (K_f plus élevé).

6.4.5. Comparaison des valeurs entre pesticides et avec l'indice ESO

Les valeurs de K_f et DT_{50} obtenues sont fortement différentes d'un pesticide à un autre. En effet, les différents pesticides vont avoir des comportements différents au sein des sols en fonction de nombreux paramètres dont les principaux sont la solubilité, l'adsorption et la dégradation. Les pesticides peuvent ainsi être classés sur base de leur coefficient d'adsorption et de leur temps de demi-vie. Les DT_{50} étant très proches les uns des autres et différents entre les horizons que pour la moitié des pesticides, la comparaison entre les horizons de ce paramètre avait moins d'intérêt que le K_f et n'a donc pas été réalisée.

Les classements pour l'horizon 1 seront comparés à ceux de CRA-W et au classement de l'indice de lixivibilité (ESO) qui dépend de la solubilité, du coefficient d'adsorption et du temps de demi-vie.

6.4.5.1. Comparaison entre les trois horizons

Les classements des résultats du Kf obtenus par modélisation pour l'horizon 1, 2 et 3 sont donnés au tableau 7.

Au niveau du coefficient d'adsorption Kf, le bentazone présente de loin le plus faible Kf pour les trois horizons comme mis en évidence au niveau des courbes d'élution. Le metazachlore-métamitron et ethofumesate suivent pour l'horizon 1 et 2 alors que l'ethofumesate et le terbuthylazine viennent avant le metazachlore et le métamitron pour l'horizon 3. Les Kf du metazachlore et métamitron augmentent de l'horizon 2 à l'horizon 3 alors qu'en général, la tendance est à une diminution de l'adsorption avec la profondeur du sol. Cette augmentation peut s'expliquer par la plus grande porosité de l'horizon 2, les pesticides sont donc moins en contact avec les particules de sol. De plus, la teneur en argile (facteur important pour l'adsorption des pesticides) est plus élevée au niveau de l'horizon 3 que de l'horizon 2. Seuls ces deux pesticides et le métolachlore augmentent de l'horizon 2 à l'horizon 3 montrant la complexité du comportement des pesticides au sein des sols et l'importance d'étudier le Kf pour l'ensemble des pesticides problématiques ainsi que pour les trois horizons. Le terbuthylazine arrive en dernier avec une adsorption importante qui est d'environ 13% au sein du sol de l'horizon 1 à la fin des 57 jours d'expérimentation.

Table 7. Classements et comparaison des valeurs de Kf entre les pesticides pour les trois premiers horizons.

Kf (ml/g)	H1	H2	H3
Bentazone	0,220	Bentazone	0,105
Metazachlore	0,944	Metazachlore	0,176
Métamitron	1,150	Métamitron	0,296
Ethofumesate	1,593	Ethofumesate	0,373
Flufenacet	1,657	Metolachlore	0,439
Metolachlore	1,711	Chlortoluron	0,506
Chlortoluron	1,885	Flufenacet	0,940
Terbuthylazine	2,252	Terbuthylazine	1,172

Comparaison entre les résultats, le CRA-W et l'indice de lixiviation

La comparaison pour les Kf et le DT₅₀ obtenus par modélisation pour l'horizon 1, les valeurs utilisées par le CRA-W ainsi que l'indice de lixiviation sont donnés aux tableaux 8 et 9.

Table 8. Classements et comparaison des valeurs de Kf entre les pesticides pour l'horizon 1

Kf (ml/g)		CRA-W		ESO (indice lixiviation)	
Bentazone	0,220	Bentazone	0,755	Bentazone	13,04
Metazachlore	0,944	Metazachlore	2,75	Métamitron	12,21
Métamitron	1,150	Ethofumesate	2,95	Metolachlore	11,7
Ethofumesate	1,593	Métamitron	3,06	Metazachlore	11,54
Flufenacet	1,657	Chlortoluron	4,52	Chlortoluron	11,24
Metolachlore	1,711	Flufenacet	5,05	Ethofumesate	11,22
Chlortoluron	1,885	Metolachlore	5,33	Flufenacet	10,89
Terbuthylazine	2,252	Terbuthylazine	5,78	Terbuthylazine	9,75

Table 9. Classements et comparaison des valeurs de DT₅₀ entre les pesticides pour l'horizon 1

DT50 (jours)		CRA-W	
Bentazone	18,18	Chlortoluron	42
Métamitron	2,05	Ethofumesate	39,1
Terbuthylazine	1,57	Flufenacet	27,8
Ethofumesate	1,46	Metolachlore	22
Metolachlore	1,42	Terbuthylazine	19,5
Chlortoluron	1,39	Métamitron	11,1
Metazachlore	1,32	Metazachlore	8,5
Flufenacet	0,78	Bentazone	4,7

Les classements des coefficients d'adsorption entre les résultats obtenus et les valeurs utilisées par le CRA-W sont proches. Les deux premiers pesticides avec les Kf les plus faibles sont le bentazone et le metazachlore. En 3^{ème} et 4^{ème} position, le métamitron et l'ethofumesate sont retrouvés pour les deux mais pas dans le même ordre. Le flufenacet et le métolachlore se retrouve en 5^{ème} et 6^{ème} position dans nos résultats suivis par le chlortoluron. Au niveau des valeurs du CRA-W, le chlortoluron vient se placer avant le flufenacet et le métolachlore. Malgré ce changement, le Kf du chlortoluron reste 30 fois supérieur au niveau du CRA-W qu'au niveau de nos résultats. En dernière position, le terbuthylazine est retrouvé pour les deux classements.

Au niveau de l'indice de lixiviation, le bentazone et le métamitron se retrouve également en tête du classement en raison d'un faible Kf malgré leur faible DT₅₀ et donc leur dégradation rapide dans les sols. Le metolachlore se retrouve en troisième position malgré son Kf plus élevé que la majorité des pesticides en raison de son DT₅₀ de 22 jours qui se classe en 4^{ème} position. Le flufenacet et le terbuthylazine se situent en derniers avec un plus faible risque de lixiviation de ces pesticides.

Au niveau des valeurs de DT₅₀, elles ne se classent pas dans un ordre similaire pour nos résultats et les valeurs du CRA-W avec par exemple le bentazone qui passe du temps de demi-vie le plus élevé au niveau de nos résultats à celui le plus faible pour le CRA-W. L'ordre différent peut-être dû aux DT₅₀ très faible obtenus pour les pesticides et proche les uns des autres. A l'exception du bentazone, l'ensemble des temps de demi-vie sont plus faibles, parfois jusqu'à 30x, que les valeurs considérées par le CRA-W. La dégradation des pesticides est donc sous-estimée par les valeurs utilisées en Belgique. Ainsi, le risque de lixiviation de

ces pesticides est surestimé, ce qui est préférable au niveau des prises de décision. Cependant, la sous-estimation de la dégradation entraîne également une production plus faible de métabolites des pesticides, leurs produits de dégradation. Or, ces métabolites peuvent avoir des K_f réduits et des DT_{50} importants menant à une grande lixiviation de ces derniers jusque dans les eaux souterraines.

Le tableau 10 illustre les paramètres d'adsorption et de dégradation des principaux métabolites des pesticides donc la dégradation est sous-estimée en Belgique. Les valeurs des paramètres proviennent de la PPDB.

Table 10. Paramètres d'adsorption et de dégradation des différents métabolites principaux des pesticides, tirés de la PPDB.

Métabolites	K_f	DT_{50}	mobilité
Desethyl-terbuthylazine	1,4	54	Modérément mobile
Desamino-metamitron	1,68	31,1	Modérément mobile
Metolachlore ESA	0,22	400	Très mobile
Metolachlore OA	0,28	325	Très mobile
Metazachlore ESA	0,26	115	Très mobile
Metazachlore OA	0,38	96	Très mobile
Flufenacet SA	0,12	302	Très mobile
Flufenacet O	0,12	11	Très mobile

Pour les pesticides parents dont les métabolites sont présentés, les valeurs de K_f ne descendent pas en dessous de 0,9 ml/g pour l'expérience et de 2,75 ml/g pour le CRA-W. Or, au niveau des métabolites du métolachlore, métazachlore et flufenacet, les coefficients d'adsorption sont très faibles, montrant la grande lixiviation potentielle de ces derniers. Le K_f du métabolite principal du terbuthylazine est plus élevé mais reste plus faible que celui obtenu pour le terbuthylazine qui est de 2,25 ml/g. Le k_f du métabolite du métamitron est plus élevé que celui obtenu dans nos résultats pour le métamitron mais reste plus faible que le K_f du CRA-W. Au niveau des DT_{50} , ils sont tous plus importants que ceux obtenus de la modélisation. Ils vont jusqu'à 400 jours pour le metolachlore ESA. Le DT_{50} du flufenacet O est plus faible mais son K_f très faible le rend hautement lixiviable. Une étude sur les nouveaux métabolites détectés dans les eaux souterraines a montré que les métabolites du terbuthylazine, du métamitron, du métazachlore et du flufenacet, parmi ceux étudiés dans ce projet, sont retrouvés en plus grandes concentrations dans les eaux souterraines que les pesticides parents (Kiefer et al., 2019).

Ainsi, les métabolites des pesticides étudiés sont majoritairement plus facilement lixiviables que les pesticides parents et peuvent causer des contaminations importantes des eaux souterraines. Il est donc important de ne pas sous-estimer la dégradation des pesticides dans les sols et d'apporter une importance particulière au suivi des métabolites dans les eaux.

7. Bibliographie

- Abbasi F., Jacques D., Simunek J., Feyen J. & van Genuchten M.T., 2003. Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Solute Transport Parameters from Transient Field Experiments: Heterogeneous Soil. *Am. Soc. Agric. Eng.* **46**(4), 1097–1111, DOI:10.13031/2013.13961.
- Alletto L., Pot V., Giuliano S., Costes M., Perdrieux F. & Justes E., 2015. Temporal variation in soil physical properties improves the water dynamics modeling in a conventionally-tilled soil. *Geoderma* **243–244**, 18–28, DOI:10.1016/J.GEODERMA.2014.12.006.
- Alskaf K., Mooney S.J., Sparkes D.L., Wilson P. & Sjögersten S., 2021. Short-term impacts of different tillage practices and plant residue retention on soil physical properties and greenhouse gas emissions. *Soil Tillage Res.* **206**(April 2020), DOI:10.1016/j.still.2020.104803.
- Amorim R.S.S., Albuquerque J.A., Couto E.G., Kunz M., Rodrigues M.F., Silva L. de C.M. da & Reichert J.M., 2022. Water retention and availability in Brazilian Cerrado (neotropical savanna) soils under agricultural use: Pedotransfer functions and decision trees. *Soil Tillage Res.* **224**(105485), DOI:https://doi.org/10.1016/j.still.2022.105485.
- Arias-Estévez M., López-Periago E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J., Mejuto J.C. & García-Río L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* **123**(4), 247–260, DOI:10.1016/j.agee.2007.07.011.
- Arienzo M., Crisanto T., Sánchez-Martín M.J. & Sánchez-Camazano M., 1994. Effect of Soil Characteristics on Adsorption and Mobility of (14C)Diazinon. *J. Agric. Food Chem.* **42**(8), 1803–1808, DOI:10.1021/jf00044a044.
- Arthur E.L., Rice P.J., Rice P.J., Anderson T.A. & Coats J.R., 1998. Mobility and Degradation of Pesticides and Their Degradates in Intact Soil Columns. In: Führ, F., Hance, R., Plimmer, J., Nelson, J. eds. *The Lysimeter Concept, Environmental Behavior of Pesticides*. Washington DC: American Chemical Society, 88–114.
- Baran N., Surdyk N. & Auterives C., 2021. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations , molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. *Sci. Total Environ.* **791**, 148137, DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.148137.
- Bégin L., Fortin J. & Caron J., 2003. Evaluation of the Fluoride Retardation Factor in Unsaturated and Undisturbed Soil Columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **67**(6), 1635–1646, DOI:10.2136/sssaj2003.1635.
- Berti M., Gesch R., Eynck C., Anderson J. & Cermak S., 2016. Camelina uses, genetics, genomics, production, and management. *Ind. Crops Prod.* **94**, 690–710, DOI:10.1016/j.indcrop.2016.09.034.
- Beulke S., Brown C.D., Fryer C.J. & Walker A., 2001. Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isoproturon. *Pest Manag. Sci.* **58**(1), 45–53, DOI:10.1002/ps.419.
- Bromly M., Hinz C. & Aylmore L.A.G., 2007. Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *Eur. J. Soil Sci.* **58**(1), 293–301, DOI:10.1111/j.1365-2389.2006.00839.x.
- Celestino Ladu J.L. & Zhang D.R., 2011. Modeling atrazine transport in soil columns with HYDRUS-1D. *Water Sci. Eng.* **4**(3), 258–269, DOI:10.3882/j.issn.1674-2370.2011.03.003.
- Chandrasekhar P., Kreiselmeier J., Schwen A., Weninger T., Julich S., Feger K.H. & Schwärzel K., 2018. Why we should include soil structural dynamics of agricultural soils in hydrological models. *Water*

10(12), DOI:10.3390/w10121862.

- Cherrier R., Boivin A., Perrin-Ganier C. & Schiavon M., 2005. Sulcotrione versus atrazine transport and degradation in soil columns. *Pest Manag. Sci.* **61**(9), 899–904, DOI:10.1002/ps.1105.
- Coppola A., Comegna V., Basile A., Lamaddalena N. & Severino G., 2009. Darcian preferential water flow and solute transport through bimodal porous systems : Experiments and modelling. *J. Contam. Hydrol.* **104**(1–4), 74–83, DOI:10.1016/j.jconhyd.2008.10.004.
- Cueff S., Alletto L., Bourdat-Deschamps M., Benoit P. & Pot V., 2020. Water and pesticide transfers in undisturbed soil columns sampled from a Stagnic Luvisol and a Vermic Umbrisol both cultivated under conventional and conservation agriculture. *Geoderma* **377**(August), 114590, DOI:10.1016/j.geoderma.2020.114590.
- Czapar G.F., Horton R. & Fawcett R.S., 1992. Herbicide and Tracer Movement in Soil Columns Containing an Artificial Macropore. *J. Environ. Qual.* **21**, 110–115, DOI:10.2134/jeq1992.00472425002100010016x.
- De Wilde T., Mertens J., Šimunek J., Sniegowski K., Ryckeboer J., Jaeken P., Springael D. & Spanoghe P., 2009. Characterizing pesticide sorption and degradation in microscale biopurification systems using column displacement experiments. *Environ. Pollut.* **157**(2), 463–473, DOI:10.1016/j.envpol.2008.09.008.
- Deng H., Feng D., He J. xiong, Li F. ze, Yu H. mei & Ge C. jun, 2017. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. *Ecol. Eng.* **99**, 381–390, DOI:10.1016/j.ecoleng.2016.11.021.
- Derby N.E., Knighton R.E. & Montgomery B.R., 2002. Construction and Performance of Large Soil Core Lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**(5), 1446–1453, DOI:10.2136/sssaj2002.1446.
- Dusek J., Dohnal M., Snehota M., Sobotkova M., Ray C. & Vogel T., 2015. Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: A modeling study with global optimization analysis. *J. Contam. Hydrol.* **175–176**, 1–16, DOI:10.1016/j.jconhyd.2015.02.002.
- EurEau, 2021. Europe's Water in Figures An overview of the European drinking water and waste water sectors, Brussels, 36.
- European Commission, 2014. Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU, Report of the FOCUS Ground Water Work Group, 613.
- FAO, 2022. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. *Rome, Italy No. 46*, 13.
- Felding G., 1997. Pesticide adsorption as a function of depth below surface. *Pestic. Sci.* **50**(1), 64–66, DOI:10.1002/(SICI)1096-9063(199705)50:1<64::AID-PS559>3.0.CO;2-I.
- Flury M. & Gimmi T.F., 2002. Solute Diffusion. In: Jacob, H., Clarke, G. eds. *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America, 1323–1351.
- FOCUS, 2009. Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU, 604.
- Gaston L.A. & Locke M.A., 2000. Acifluorfen Sorption, Degradation, and Mobility in a Mississippi Delta Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**(1), 112–121, DOI:10.2136/sssaj2000.641112x.

- Geris J., Verrot L., Gao L., Peng X., Oyesiku-Blakemore J., Smith J.U., Hodson M.E., McKenzie B.M., Zhang G. & Hallett P.D., 2021. Importance of short-term temporal variability in soil physical properties for soil water modelling under different tillage practices. *Soil Tillage Res.* **213**(July), 105132, DOI:10.1016/j.still.2021.105132.
- Gesch R.W. & Johnson J.M.F., 2015. Water use in camelina-soybean dual cropping systems. *Agron. J.* **107**(3), 1098–1104, DOI:10.2134/agronj14.0626.
- Hayden N.J. & Van der Hoven E.J., 1996. Alcohol flushing for enhanced removal of coal tar from contaminated soils. *Water Environ. Res.* **68**(7), 1165–1171, DOI:10.2175/106143096x128595.
- Hu W., Shao M., Wang Q., Fan J. & Horton R., 2009. Temporal changes of soil hydraulic properties under different land uses. *Geoderma* **149**(3–4), 355–366, DOI:10.1016/j.geoderma.2008.12.016.
- Hua R., Spliid N.H., Heinrichson K. & Laursen B., 2009. Influence of surfactants on the leaching of bentazone in a sandy loam soil. *Pest Manag. Sci.* **65**(8), 857–861, DOI:10.1002/ps.1763.
- Isensee A.R. & Sadeghi A.M., 1992. Laboratory apparatus for studying pesticide leaching in intact soil cores. *Chemosphere* **25**(4), 581–590, DOI:10.1016/0045-6535(92)90289-4.
- Jarvis N.J., 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *Eur. J. Soil Sci.* **58**(3), 523–546, DOI:10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x.
- Jurado A., Vázquez-Suñé E., Carrera J., López de Alda M., Pujades E. & Barceló D., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* **440**, 82–94, DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.08.029.
- Kahl G.M., Sidorenko Y. & Gottesbüren B., 2015. Local and global inverse modelling strategies to estimate parameters for pesticide leaching from lysimeter studies. *Pest Manag. Sci.* **71**(4), 616–631, DOI:10.1002/ps.3914.
- Kamra S.K., Lennartz B., Van Genuchten M.T. & Widmoser P., 2001. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.* **48**(3–4), 189–212, DOI:10.1016/S0169-7722(00)00156-X.
- Kasteel R., Pütz T. & Vereecken H., 2007. An experimental and numerical study on flow and transport in a field soil using zero-tension lysimeters and suction plates. *Eur. J. Soil Sci.* **58**(3), 632–645, DOI:10.1111/j.1365-2389.2006.00850.x.
- Katagi T., 2013. Soil column leaching of pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **221**, 1–105, DOI:10.1007/978-1-4614-4448-0_1.
- Khan M.A. & Brown C.D., 2016. Influence of commercial formulation on leaching of four pesticides through soil. *Sci. Total Environ.* **573**, 1573–1579, DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.09.076.
- Kiefer K., Müller A., Singer H. & Hollender J., 2019. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. *Water Res.* **165**, 114972, DOI:10.1016/j.watres.2019.114972.
- Köck-schulmeyer M., Ginebreda A., Postigo C., Garrido T., Fraile J., López M., Alda D. & Barceló D., 2014. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Sci. Total Environ. J.* **470–471**, 1087–1098, DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.10.079.

- Koestel J.K., Moeys J. & Jarvis N.J., 2012. Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on solute transport. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **16**(6), 1647–1665, DOI:10.5194/hess-16-1647-2012.
- Köhne J.M., Köhne S. & Gerke H.H., 2002. Estimating the hydraulic functions of dual-permeability models from bulk soil data. *Water Resour. Res.* **38**(7), 26-1-26–11, DOI:10.1029/2001wr000492.
- Köhne J.M., Köhne S., Mohanty B.P. & Šimůnek J., 2004. Inverse Mobile-Immobile Modeling of Transport During Transient Flow: Effects of Between-Domain Transfer and Initial Water Content. *Vadose Zo. J.* **3**(4), 1309–1321, DOI:10.2136/vzj2004.1309.
- Köhne J.M., Köhne S. & Šimůnek J., 2006. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *J. Contam. Hydrol.* **85**(1–2), 1–32, DOI:10.1016/j.jconhyd.2006.01.001.
- Kördel W. & Klein M., 2006. Prediction of leaching and groundwater contamination by pesticides. *Pure Appl. Chem.* **78**(5), 1081–1090, DOI:10.1351/pac200678051081.
- Labite H., Butler F. & Cummins E., 2011. A review and evaluation of plant protection product ranking tools used in agriculture. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **17**(2), 300–327, DOI:10.1080/10807039.2011.552392.
- Labite H., Holden N.M., Richards K.G., Kramers G., Premrov A., Coxon C.E. & Cummins E., 2013. Comparison of pesticide leaching potential to groundwater under EU FOCUS and site specific conditions. *Sci. Total Environ.* **463–464**, 432–441, DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.06.050.
- Lewis K.A., Tzilivakis J., Warner D.J. & Green A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **22**(4), 1050–1064, DOI:10.1080/10807039.2015.1133242.
- Lichter K., Govaerts B., Six J., Sayre K.D., Deckers J. & Dendooven L., 2008. Aggregation and C and N contents of soil organic matter fractions in a permanent raised-bed planting system in the Highlands of Central Mexico. *Plant Soil* **305**(1–2), 237–252, DOI:10.1007/s11104-008-9557-9.
- Malla M.A., Gupta S., Dubey A., Kumar A. & Yadav S., 2021. *Contamination of groundwater resources by pesticides*, Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies, INC, 99–107.
- Marquardt D.W., 1963. AN ALGORITHM FOR LEAST-SQUARES ESTIMATION OF NONLINEAR PARAMETERS. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**(2), 431–441, DOI:10.1137/0111030.
- Mertens J., Kahl G., Gottesbüren B. & Vanderborght J., 2009. Inverse Modeling of Pesticide Leaching in Lysimeters: Local versus Global and Sequential Single-Objective versus Multiobjective Approaches. *Vadose Zo. J.* **8**(3), 793–804, DOI:10.2136/vzj2008.0029.
- Mualem Y., 1976. A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media. *Water Resour. Res.* **12**(3), 513–522, DOI:10.1029/WR012i003p00513.
- Pietrzak D., Kania J., Malina G., Kmiecik E. & Wator K., 2019. Pesticides from the EU First and Second Watch Lists in the Water Environment. *Clean – Soil, Air, Water* **47**(7), 13, DOI:10.1002/clen.201800376.
- Piñeiro V., Arias J., Dürr J., Elverdin P., Ibáñez A.M., Kinengyere A., Opazo C.M., Owoo N., Page J.R., Prager S.D. & Torero M., 2020. A scoping review on incentives for adoption of sustainable

- agricultural practices and their outcomes. *Nat. Sustain.* **3**(10), 809–820, DOI:10.1038/s41893-020-00617-y.
- Porfiri C., Montoya J.C., Koskinen W.C. & Azcarate M.P., 2015. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. *Geoderma* **251–252**, 1–9, DOI:10.1016/j.geoderma.2015.03.016.
- Pot V., Benoit P., Menn M. Le, Eklo O.M., Sveistrup T. & Kværner J., 2010. Metribuzin transport in undisturbed soil cores under controlled water potential conditions: Experiments and modelling to evaluate the risk of leaching in a sandy loam soil profile. *Pest Manag. Sci.* **67**(4), 397–407, DOI:10.1002/ps.2077.
- Pot V., Šimůnek J., Benoit P., Coquet Y., Yra A. & Martínez-Cordón M.J., 2005. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *J. Contam. Hydrol.* **81**(1–4), 63–88, DOI:10.1016/j.jconhyd.2005.06.013.
- Ray C., Vogel T. & Dusek J., 2004. Modeling depth-variant and domain-specific sorption and biodegradation in dual-permeability media. *J. Contam. Hydrol.* **70**(1–2), 63–87, DOI:10.1016/j.jconhyd.2003.08.009.
- Rodríguez-Cruz M.S., Jones J.E. & Bending G.D., 2006. Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics. *Soil Biol. Biochem.* **38**(9), 2910–2918, DOI:10.1016/j.soilbio.2006.04.051.
- Schaap M.G., Leij F.J. & van Genuchten M.T., 2001. rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *J. Hydrol.* **251**(3–4), 163–176, DOI:10.1016/S0022-1694(01)00466-8.
- Šimůnek J. & Genuchten M.T., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zo. J.* **7**(2), 782–797, DOI:10.2136/vzj2007.0074.
- Šimůnek J., Jacques D., Langergraber G., Bradford S.A., Šejna M. & Van Genuchten M.T., 2013. Numerical modeling of contaminant transport using HYDRUS and its specialized modules. *J. Indian Inst. Sci.* **93**(2), 265–284.
- Šimůnek J., Šejna M., Saito H., Sakai M. & Van Genuchten M.T., 2009. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Version 4.08. Hydrus Software series., Department of environmental sciences, University of California Riverside, Riverside, California, 296.
- Šimůnek J. & van Genuchten M.T., 1995. Numerical model for simulating multiple solute transport in variably-saturated soils. In: Wrobel C., L., Latinopoulos, P. eds. *Water Pollution III: Modelling, Measurement, and Prediction*. Ashurst, Southampton, UK: Computation Mechanics Publications, 21–30.
- 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**(1), 160058, DOI:10.2136/vzj2016.07.0058.
- Singh N., Kloeppel H. & Klein W., 2002. Movement of metolachlor and terbuthylazine in core and packed soil columns. *Chemosphere* **47**(4), 409–415, DOI:10.1016/S0045-6535(01)00322-8.
- Sniegowski K., Mertens J., Diels J., Smolders E. & Springael D., 2009. Inverse modeling of pesticide degradation and pesticide-degrading population size dynamics in a bioremediation system:

- Parameterizing the Monod model. *Chemosphere* **75**(6), 726–731, DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.01.050.
- SPW Agriculture Ressources Naturelles et Environnement, 2022. Etat des nappes et des masses d'eau souterraine de la Wallonie, Mars 2022, Namur, 58.
- Tifafi M., Bouzouidja R., Leguédois S., Ouvrard S. & Séré G., 2017. How lysimetric monitoring of Technosols can contribute to understand the temporal dynamics of the soil porosity. *Geoderma* **296**, 60–68, DOI:10.1016/j.geoderma.2017.02.027.
- Tóth B., Weynants M., Nemes A., Makó A., Bilas G. & Tóth G., 2015. New generation of hydraulic pedotransfer functions for Europe. *Eur. J. of Soil Sci.* **66**(January), 226–238, DOI:10.1111/ejss.12192.
- Van Beinum W., Beulke S., Fryer C. & Brown C., 2006. Lysimeter experiment to investigate the potential influence of diffusion-limited sorption on pesticide availability for leaching. *J. Agric. Food Chem.* **54**(24), 9152–9159, DOI:10.1021/jf061850m.
- van Genuchten M.T., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 892–898, DOI:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x.
- Vanderborght J. & Vereecken H., 2007. Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zo. J.* **6**(1), 29–52, DOI:10.2136/vzj2006.0096.
- Vincent A., Benoit P., Pot V., Madrigal I., Delgado-Moreno L. & Labat C., 2007. Impact of different land uses on the migration of two herbicides in a silt loam soil: Unsaturated soil column displacement studies. *Eur. J. Soil Sci.* **58**(1), 320–328, DOI:10.1111/j.1365-2389.2006.00844.x.
- Wahren A., Feger K.H., Schwärzel K. & Münch A., 2009. Land-use effects on flood generation - Considering soil hydraulic measurements in modelling. *Adv. Geosci.* **21**, 99–107, DOI:10.5194/adgeo-21-99-2009.
- Weber J.B., McKinnon E.J. & Swain L.R., 2003. Sorption and mobility of ¹⁴C-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties. *J. Agric. Food Chem.* **51**(19), 5752–5759, DOI:10.1021/jf021210t.
- Weynants M., Montanarella L., Tóth G., Strauss P., Feichtinger F., Cornelis W., Javaux M., Matula S., Daroussin J., Hennings V., Schindler U., Bilas G., Makó A., Tóth B., Romano N., Iovino M., Morari F., Kværnø S., Nemes A., Riley H., Arnoldussen A., Nyborg Å., Børresen T., Haugen L.E., Slawinski C., Lamorski K., Gonçalves M., Patyka N.V., Shein E., Houšková B. & Anaya-Romero M., 2013. European HYdropedological Data Inventory, Luxembourg, 168.
- WWDR, 2015. Water for a sustainable world, The United Nations World Water Development Report 2015, Paris, 122.