

## **Prévention des contaminations des eaux souterraines : étude de la lixiviation des pesticides au sein d'un sol limoneux typique de Wallonie**

Pirlot Clémence (1), Blondel Alodie (2), Krings Boris (2), Pigeon Olivier (2), Degré Aurore (1)

(1) (1) *Uliège, Gembloux Agro-Bio Tech, 2, Passage des Déportés, 5030 Gembloux, Belgique – [clemence.pirlot@uliege.be](mailto:clemence.pirlot@uliege.be)*

(2) *CRA-W (Centre wallon de Recherches Agronomiques), 11, rue du Bordia, 5030 Gembloux, Belgique – [a.blondel@cra.wallonie.be](mailto:a.blondel@cra.wallonie.be)*

### Introduction

Afin d'augmenter les rendements et de protéger les cultures, les pesticides ont été très largement utilisés depuis les années 1940 engendrant des répercussions néfastes sur l'environnement. En effet, une grande partie des pesticides appliquée aux surfaces agricoles n'atteint pas sa cible et est lixiviée à travers le profil de sol (Rohila *et al.*, 2017; Akay Demir *et al.*, 2019). Pour certains pesticides, moins de 0,1% de la dose appliquée atteint sa cible (Pimentel, 1995). Ainsi, plus d'une centaine de pesticides et de leurs métabolites peuvent être retrouvés dans les eaux souterraines, la source d'eau potable la plus importante (Hancock *et al.*, 2008; Schipper *et al.*, 2008; Jurado *et al.*, 2012). En Wallonie, une dizaine d'herbicides sont responsables de la majorité de problèmes de pollution rencontrés par les producteurs d'eau potable. En 2019, sur les 14 masses d'eau classées en mauvais état chimique, 12 d'entre elles le sont pour cause de nitrate, de pesticides ou des deux (SPW Agriculture Ressources naturelles et Environnement, 2022). Afin d'améliorer la gestion des pesticides, une meilleure compréhension de leur devenir dans l'environnement est nécessaire. De nombreux outils de modélisation et d'aide à la décision ont été développés afin de déterminer les risques potentiels liés à l'usage de pesticides (Kördel *et al.*, 2006; Labite *et al.*, 2011; European Commission, 2014). Deux paramètres sont nécessaires à la modélisation du transport des pesticides, à savoir le coefficient de sorption ( $K_d$ ) et le temps de demi-vie ( $DT_{50}$ ) des pesticides (Kahl *et al.*, 2015). En effet, les processus qui contrôlent majoritairement le comportement des pesticides au sein des sols et jusque dans les eaux souterraines sont la sorption/désorption sur les particules de sol et la dégradation (Arias-Estévez *et al.*, 2008). Ces paramètres sont généralement donnés par les fabricants de pesticides mais la littérature démontre que pour refléter les conditions de terrain, ils doivent être ajustés (Weber *et al.*, 2004; Kodešová *et al.*, 2011). Une des stratégies possibles afin de les ajuster est de réaliser des expériences de lixiviation en colonnes de sol. Ensuite, les paramètres ajustés sont obtenus par modélisation inverse de la courbe d'élution des pesticides (Mertens *et al.*, 2009; Dusek *et al.*, 2015).

L'objectif de cette expérience est d'ajuster les paramètres nécessaires à la modélisation du transport des pesticides dans un sol limoneux typique de Wallonie, pour 8 herbicides couramment rencontrés dans les eaux souterraines. Les paramètres seront ajustés pour les trois premiers horizons du sol et pour trois cultures différentes.

## Matériels et méthodes

Quinze colonnes de sol ont été réalisées sur les parcelles de l'expérience structurante « Agriculture Is Life » à Gembloux, sur un sol limoneux typique de Wallonie. Les colonnes ont été prélevées dans des tubes en plexiglas de 40 cm de long et de 8,4 cm de diamètre. Les colonnes ont toutes été réalisées à la main à l'aide d'un marteau et d'une pelle afin de minimiser la perturbation du sol. Trois colonnes de chacun des trois premiers horizons ont été extraites sur la parcelle cultivée en betteraves, à savoir de 0-30 cm, de 30 à 60 cm et de 60 à 90 cm de profondeur. De plus, trois colonnes ont été réalisées de 0-30 cm au niveau des parcelles cultivées en maïs et en caméline. Afin de limiter les flux préférentiels non désirés, de la paraffine a été coulée à l'interface entre le sol et la paroi de plexiglas. Les colonnes ont été saturées à l'eau distillée puis laissées drainer pendant 24 h (Weber *et al.*, 2003). Les pesticides pouvant être photosensibles (hua *et al.*, 2009) l'ensemble du dispositif expérimental (colonne, connexions et erlenmeyers de récupération) ont été recouverts d'aluminium.

Une solution initiale de pesticides a été réalisée en respectant les doses recommandées par hectare pour les huit pesticides étudiés (le métamitron, la bentazone, le chlortoluron, le metazachlor, la terbutylazine, l'ethofumesate, le metolachlor et le flufenacet). Ensuite, un pulse de 5 ml puis 5 ml de rince (eau distillée) ont été appliqués à la colonne à l'aide d'une pipette graduée en évitant le cercle extérieur de la colonne afin d'éviter les flux préférentiels (Köhne *et al.*, 2006; Van Beinum *et al.*, 2006). Un échantillon de la solution initiale de pesticides a été analysé par le CRA-W par UPLC-DAD afin de déterminer la quantité exacte de pesticides appliquée aux colonnes. Après 24h, les colonnes sont reliées par le bas à deux erlenmeyers et à une pompe à vide fournissant une succion de -50 kPa (Dusek *et al.*, 2015). De l'eau a ensuite été appliquée en tête de colonne pour éluer les pesticides. Un volume de 200 ml d'eau a été appliqué pour les trois premières applications puis 400 ml pour les suivantes.

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.

La durée de l'expérience du pulse au prélèvement du dernier échantillon a été la même pour l'ensemble des colonnes à savoir 57 jours. A la fin des 57 jours d'expérience, les colonnes ont directement été démontées et le sol homogénéisé. Des échantillons de sol ont été analysés par le CRA-W pour connaître la quantité de pesticides restée adsorbée au sein de la matrice du sol.



Figure 1. Neuf premières colonnes de sol de l'expérience de lixiviation des pesticides

## Résultats

### 1) Comparaison des trois horizons

Les courbes d'élution des 8 pesticides pour les trois premiers horizons en betteraves sont représentées en concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) en fonction du volume cumulé (L) (figure 2). L'allure des courbes montre une élution progressive des pesticides. Les courbes sont majoritairement asymétriques, tirées vers la gauche, indiquant la présence de flux préférentiels au sein des colonnes. L'allure des courbes d'un pesticide à l'autre peut être très variable montrant les différents comportements d'élution des pesticides au sein d'un même profil de sol. Les concentrations en pesticides retrouvées dans les éluats sont plus faibles pour l'horizon 1 que pour l'horizon 2 et 3. En effet, l'adsorption des pesticides par la matière organique (MO) est l'un des principaux mécanismes de rétention des pesticides (Arias-Estévez *et al.*, 2008; Deng *et al.*, 2017). Ce mécanisme est dominant lorsque la fraction en MO est supérieure à 2% (Arienzo *et al.*, 1994), ce qui est le cas avec le sol étudié contenant 2,9% de MO au niveau du premier horizon contre seulement 1% et 0,7% pour les horizons 2 et 3. Une partie des courbes présente de multiples pics pouvant être dus aux différents chemins empruntés par les pesticides au sein du profil de sol. 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 ne sont pas uniformes avec différents sites d'adsorption qui vont plus ou moins retenir les pesticides (Katagi, 2013).



Figure 2. Courbes d'élution des 8 pesticides pour la première répétition des colonnes des trois premiers horizons en betteraves.

## 2) Comparaison des trois cultures

Différentes cultures et pratiques agricoles vont engendrer une structure et texture du sol mais également un contenu en matière organique et une activité biologique différente. L'ensemble de ces paramètres vont influencer le comportement des pesticides au sein d'un profil de sol (Kodešová et al., 2011; Katagi, 2013).

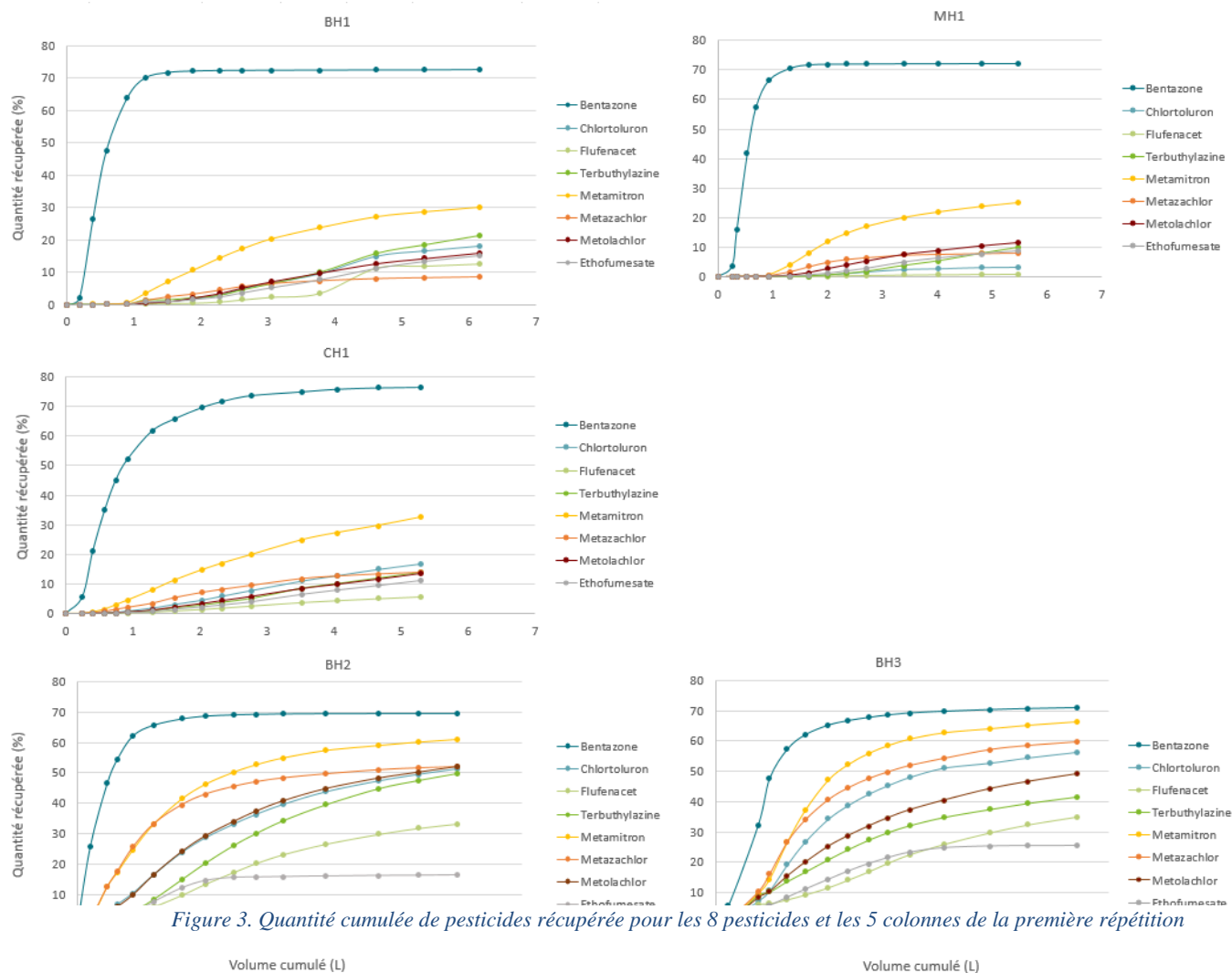
Les courbes d'élution pour les trois cultures sont dans les mêmes gammes de valeurs pour chaque pesticide et pour les trois répétitions, excepté au niveau de la caméline. Les courbes présentent des allures variées entre les cultures et les multiples pics sont plus prononcés pour l'horizon 2 et 3. La structure du sol du premier horizon est plus hétérogène que l'horizon 2 ou 3 et des processus complexes d'adsorption/désorption des pesticides pourraient expliquer ces résultats. 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 en caméline sont généralement plus basses que celles en betterave et en maïs montrant l'influence des pratiques agricoles sur le comportement des pesticides au sein d'un profil de sol.

## 3) Quantité cumulée récupérée

Pour l'ensemble des colonnes, les quantités de bentazone récupérées sont les plus élevées avec environ 70% de la quantité initiale lixiviée, montrant sa très faible adsorption. Les quantités de métamitron récupérées sont également plus élevées que celles des autres pesticides avec environ 30% pour l'horizon 1, et plus de 60% pour les horizons 2 et 3 (figure 3).

Au niveau de l'horizon 1, pour la majorité des autres pesticides, entre 10 à 20% des quantités de pesticides appliqués ont été lixiviées des colonnes prélevées dans les parcelles en betteraves et en caméline et moins de 10% pour les colonnes prélevées sur la parcelles en maïs. Au niveau des horizons 2 et 3, de plus grandes quantités de pesticides ont été lixiviées avec des valeurs aux alentours de 50% pour l'horizon 2 et entre 40 et 60% pour l'horizon 3. L'ethofumesate et le flufenacet sont en dessous de ces valeurs pour l'horizon 2 et 3.

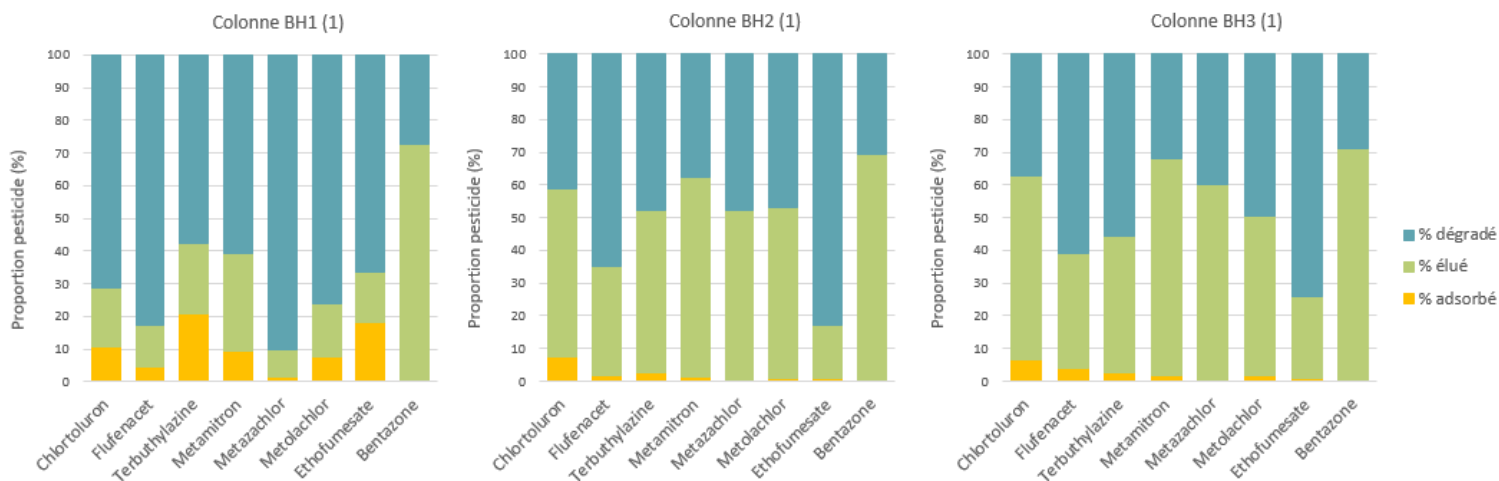
Un classement des coefficients de sorption des pesticides normalisés au contenu en carbone organique du sol  $K_{foc}$  a été réalisé grâce à des valeurs moyennes recensées dans la base de données « Pesticides Properties DataBase ». Au niveau du troisième horizon, les quantités de pesticides lixiviées correspondent à l'ordre de grandeur de  $K_{foc}$  des pesticides, excepté pour le métazachlore qui aurait dû se positionner entre la bentazone et la métamitron et l'ethofumesate qui aurait dû se placer après le métamitron. Le classement des quantités de pesticides lixiviés varie d'une colonne à l'autre, en fonction de types de colonnes mais également des répétitions. Cette observation montre 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.



#### 4) Bilan des pesticides

Grâce aux analyses des concentrations en pesticides de la solution appliquée au-dessus des colonnes et du sol des colonnes à la fin de l'expérience, des bilans des quantités de pesticides élués, adsorbés et dégradés ont pu être réalisés pour l'ensemble des colonnes. Les bilans de la première répétition des colonnes des trois premiers horizons en betterave sont donnés à la figure 4. Les quantités de pesticides restées adsorbées aux particules de sol sont variables en fonction des colonnes et des pesticides. Concernant le bentazone, tout a été élué (en dessous de la LOQ de 0,15 µg/l) pour l'horizon 1 et 2 mais une faible quantité a été retrouvée pour l'horizon 3. Les pourcentages de bentazone élués et dégradés se situent, respectivement, autour de 70% et de 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 terbuthylazine par exemple, 21% ont été adsorbés sur la colonne de l'horizon 1 contre seulement environ 2,7 % pour les horizons 2 et 3. Cette observation est due en partie à la plus grande quantité de matière organique présente dans l'horizon 1.

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 entre 58 et 90% de la quantité initiale de pesticides dégradée en excluant la bentazone. La quantité de pesticides dégradée est comprise entre 38 et 65% pour l'horizon 2 et entre 32 et 61% pour l'horizon 3, en excluant la bentazone et l'éthofumesate. 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). Entre 67 et 83 % d'éthofumesate ont été dégradé selon les horizons.



## 5) Répétitions

Au niveau des répétitions des colonnes, l'allure des courbes d'élution obtenues peut être très variable d'une colonne à l'autre. En effet, les colonnes ont été prises à différents endroits dans la parcelle et des flux préférentiels variables y sont présents. Les courbes d'élution de la bentazone sont semblables d'une répétition à l'autre indiquant une élution similaire. En effet, la bentazone ayant un faible coefficient d'adsorption, sa courbe d'élution peut être assimilée à celle d'un traceur et elle est élué avec le flux d'eau (De Wilde *et al.*, 2009).

Concernant des bilans, les mêmes ordres de grandeur sont obtenus pour les répétitions, excepté pour les colonnes de caméline. En effet, les répétitions 2 et 3 de caméline ont une conductivité hydraulique beaucoup plus faible que la première répétition. Ainsi, après les 57 jours d'expérience, 5,3 litres se sont écoulés de la première répétition contre seulement 2,2 et 1,3 litre d'eau élués de la deuxième et troisième répétition.

## 6) Perspectives

Les premiers résultats traités sont très prometteurs et cohérents avec la littérature. Après une analyse plus approfondie de ces derniers, la modélisation inverse pourra être réalisée. Pour ce faire, des valeurs initiales des paramètres étudiés doivent être déterminées et plusieurs types de modèles vont être testés afin de déterminer lequel permet de mieux représenter les courbes d'élution obtenues. Grâce à la modélisation inverse, le coefficient d'adsorption et le temps de demi-vie des pesticides seront déterminés pour les trois horizons et les trois cultures. Ces résultats permettront d'obtenir des valeurs adaptées aux sols agricoles wallons et de mieux gérer l'utilisation des pesticides afin de protéger les eaux souterraines.

### Bibliographie

- Akay Demir A.E., Dilek F.B. & Yetis U., 2019. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. *J. Environ. Manage.* **231**(November 2018), 1193–1202, DOI:10.1016/j.jenvman.2018.11.007.
- 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.
- De Wilde T., Mertens J., Šimunek J., Sniegowksi 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.
- 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.
- 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.
- Hancock T.C., Sandstrom M.W., Vogel J.R., Webb R.M.T., Bayless E.R. & Barbash J.E., 2008. Pesticide Fate and Transport throughout Unsaturated Zones in Five Agricultural Settings, USA. *J. Environ. Qual.* **37**(3), 1086–1100, DOI:10.2134/jeq2007.0024.
- 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.
- Katagi T., 2013. Soil column leaching of pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*
- Kodešová R., Kočárek M., Kodeš V., Drábek O., Kozák J. & Hejtmánková K., 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *J. Hazard. Mater.* **186**(1), 540–550, DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.11.040.
- Köhne J.M., Köhne S. & Šimunek 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.

- 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.
- Pimentel D., 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. *J. Agric. Environ. Ethics* **8**(1), 17–29, DOI:10.1007/BF02286399.
- 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.
- Rohila A.K., Ansul, Maan D., Kumar A. & Kumar K., 2017. Impact of agricultural practices on environment. *Asian J. Microbiol. Biotechnol. Environ. Sci.* **19**(2), 381–384.
- Schipper P.N.M., Vissers M.J.M. & van der Linden A.M.A., 2008. Pesticides in groundwater and drinking water wells: Overview of the situation in the Netherlands. *Water Sci. Technol.* **57**(8), 1277–1286, DOI:10.2166/wst.2008.255.
- SPW Agriculture Ressources Naturelles et Environnement, 2022. Etat des nappes et des masses d'eau souterraine de la Wallonie, Mars 2022, Namur, 58.
- 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.
- Weber J.B., McKinnon E.J. & Swain L.R., 2003. Sorption and mobility of <sup>14</sup>C-labeled imazaquin and metolachlor in four soils as influenced by soil properties. *J. Agric. Food Chem.* **51**(19), 5752–5759, DOI:10.1021/jf021210t.
- Weber J.B., Wilkerson G.G. & Reinhardt C.F., 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (  $K_d$  ) using selected soil properties. *Chemosphere* **55**(2), 157–166, DOI:10.1016/j.chemosphere.2003.10.049.