

Sol-Phy-Ly

**Evaluation du devenir des produits phytopharmaceutiques en
plein champ en fonction des pratiques culturales pour le
développement d'une agriculture éco responsable**

Rapport d'activités final

2018 - 2021


Ce rapport doit être cité comme suit :

Vandenberghe C., Blondel A., Pierreux J., Lacroix C., Colinet G., Dumont B., Pigeon O., 2021. *Evaluation du devenir des produits phytopharmaceutiques en plein champ en fonction des pratiques culturales pour le développement d'une agriculture éco responsable (Sol-Phy-Ly). Rapport d'activités final 2018-2021.* Gembloux Agro-Bio Tech (Uliège) & Centre wallon de Recherches Agronomiques. 122 pages.

Table des matières

1. INTRODUCTION.....	9
1.1. CONTEXTE « PHYTO-EAU » EN WALLONIE	9
1.2. DESCRIPTION DES LYSIMÈTRES.....	17
1.3. OBJET DE LA CONVENTION DE RECHERCHE	18
2. ECHANTILLONNAGE.....	20
2.1. INTRODUCTION.....	20
2.2. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL	21
2.3. ECHANTILLONNAGE DE L'EAU DE PERCOLATION	21
3. DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES.....	22
3.1. CHOIX DES MOLECULES SUIVIES.....	22
3.2. DANS LES LABORATOIRES DU CRA-W	22
4. SUIVI DES PPP DANS LE SOL ET DANS L'EAU.....	23
4.1. LYSIMÈTRES <i>SOL RÉSIDUS</i>	23
4.1.1. <i>Introduction</i>	23
4.1.2. <i>Traitements réalisés</i>	24
4.1.3. <i>Résultats du suivi 'glyphosate'</i>	25
4.1.4. <i>Résultats du suivi 'bentazone'</i>	27
4.1.5. <i>Résultats du suivi 'multirésidus'</i>	29
4.2. LYSIMÈTRES EN PARCELLES D'AGRICULTEURS	35
4.2.1. <i>Introduction</i>	35
4.2.2. <i>Lysimètre 'Bovenistier'</i>	35
4.2.3. <i>Lysimètre 'Chemin de fer'</i>	38
4.2.4. <i>Lysimètre 'Sole 4'</i>	42
4.2.5. <i>Lysimètre Haute Bova</i>	44
4.3. CONCLUSIONS	46
5. DÉSHERBAGE DES CÉRÉALES.....	47
5.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	47
5.2. OBSERVATIONS	50
5.2.1. <i>Année culturale 2018-2019</i>	50
5.2.2. <i>Année culturale 2019-2020</i>	50
5.2.3. <i>Année culturale 2020/2021</i>	51
5.3. RESULTATS DE L'ANNEE CULTURALE 2018-2019.....	52
5.3.1. <i>Evolution des populations d'adventices</i>	52
La gestion des graminées.....	52
La gestion des dicotylées	54
Synthèse des comptages : la gestion des adventices par la technique mécanique et/ou chimique.	55
5.3.2. <i>Impact du désherbage sur le rendement du froment</i>	58
Rendements au sein des modalités en lien avec la gestion des graminées.....	58
Rendements au sein des modalités en lien avec la gestion des dicotylées.....	61

Synthèse des observations de rendement : impact du désherbage mécanique et chimique sur le rendement de la culture de froment d'hiver	63
5.4. RÉSULTATS DE L'ANNÉE CULTURALE 2019-2020.....	64
5.4.1. <i>Evaluation des populations d'adventices</i>	64
La gestion des graminées.....	64
La gestion des dicotylées.....	64
Synthèse du comptage : la gestion des adventices par la technique mécanique et/ ou chimique.....	67
Impact du désherbage sur le rendement du froment.....	68
5.5. DISCUSSIONS.....	69
5.6. PERSPECTIVE.....	69
6. DESTRUCTION CHIMIQUE DES CIPAN ALTERNATIVE AU GLYPHOSATE.....	70
6.1. INTRODUCTION.....	70
6.2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	70
6.3. RÉSULTATS.....	71
6.4. DISCUSSION.....	72
7. DIFFUSION DES ENSEIGNEMENTS DE CETTE CONVENTION DE RECHERCHE	73
7.1. LIVRE BLANC.....	73
7.2. PROTECT'EAU.....	76
7.3. COLLOQUE DU GROUPE FRANÇAIS DE RECHERCHES SUR LES PESTICIDES.....	79
8. CONCLUSIONS.....	81
9. PROGRAMME D'ACTIVITÉS 2021-2024.....	82
9.1. WORKPACKAGE 2 : « PARCELLES EN HESBAYE ».....	82
9.2. WORKPACKAGE 3 : « SOL RESIDUS ».....	82
9.3. WORKPACKAGE 4 : DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSE ET ANALYSE DES ECHANTILLONS.....	82
10. BIBLIOGRAPHIE.....	83
11. ANNEXE 1 : DEVELOPPEMENT DE METHODES.....	84
11.1. VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA DANS LE SOL.....	84
11.1.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i>	84
11.1.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i>	85
11.1.3. <i>Droite de calibration en matrice :</i>	85
11.1.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i>	85
11.1.5. <i>Résultats de la validation du glyphosate et de l'AMPA</i>	86
11.2. VALIDATION DE LA METHODE MULTI RESIDUS SUR LE SOL.....	87
11.2.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i>	87
11.2.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i>	88
11.2.3. <i>Droite de calibration en matrice :</i>	88
11.2.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i>	90
11.2.5. <i>Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus sol</i>	94
11.3. VALIDATION DE LA METHODE MULTI RESIDUS EAU.....	96
11.3.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i>	96
11.3.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i>	96
11.3.3. <i>Droite de calibration</i>	96
11.3.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i>	99
11.3.5. <i>Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus eau</i>	102
11.4. VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DE LA BENTAZONE DANS LE SOL.....	104
11.4.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i>	104
11.4.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i>	104
11.4.3. <i>Droite de calibration en matrice</i>	104
11.4.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i>	105
11.4.5. <i>Résultats de la validation de la méthode d'analyse de la bentazone dans le sol</i>	106



12.	ANNEXE 2 : RÉSULTATS ANALYTIQUES COMPLETS	108
12.1.	TENEURS EN GLYPHOSATE DANS LES SOLS DES PARCELLES DE L'ESSAI <i>SOL RESIDUS</i>	109
12.2.	CONCENTRATIONS EN PPP DANS LES SOLS DES PARCELLES DE L'ESSAI <i>SOL RESIDUS</i>	111
12.3.	TENEURS EN PPP DANS LES SOLS DES PARCELLES DE HESBAYE	119

Liste des figures

Figure 1. Teneurs en pesticides dans les eaux souterraines (réseau DCE et additionnel) (source : http://environnement.wallonie.be/frameset.cfm?page=http://environnement.wallonie.be/de/eso/atlas/ SPW (2019). Etat des nappes d'eau souterraine de Wallonie. Edition : Service public de Wallonie, Belgique. Dépôt légal D/2019/11802/08)	9
Figure 2. Distribution des maxima observés par prise d'eau lors de trois périodes consécutives (source : SPW (2019). Etat des nappes d'eau souterraine de Wallonie. Edition : Service public de Wallonie, Belgique. Dépôt légal D/2019/11802/08)	10
Figure 3. Impact des pesticides sur la qualité des eaux souterraines (Source : SPW-EEW).	11
Figure 4. Evolution des quantités totales de substances actives vendues en Belgique pour les utilisateurs professionnels par grand groupe de substances actives, de 1995 à 2015 (source : CORDER asbl, le Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL)).....	13
Figure 5. Evolution de la quantité de substances actives (en kg) appliquées sur les différentes cultures pour la période 2004-2015 (réseau de comptabilité de la DAEA).....	14
Figure 6. Répartition des quantités par type de substance active appliquées dans les cultures de pomme de terre (réseau de comptabilité de la DAEA 2015).....	14
Figure 7. Répartition des quantités par type de substance active appliquée dans les cultures de froment (réseau de comptabilité DAEA 2015).....	15
Figure 8. Schéma d'un lysimètre.	17
Figure 9: Description et schéma du dispositif expérimental de l'essai SOLRESIDUS – Grand Bordia – Gembloux – GxABT.....	24
Figure 10. Concentration en bentazone dans le sol au cours du temps dans l'horizon 0-10 cm (a) et 10-20 cm (b).....	28
Figure 11. Essai désherbage Sol-Phy-Ly. Protocole expérimental 2019 & 2020.....	47
Figure 12. Essai désherbage 2020-2021. Protocole expérimental.	49
Figure 13. Evolution des populations de graminées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-graminées, essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2, T3 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2, 3 passages et au terme de l'expérimentation).....	53
Figure 14. Efficacité de l'utilisation de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille. Essai désherbage 2018-2019.	53
Figure 15. Evolution des populations de graminées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-dicotylées, essai désherbage 2018-2019. (T0 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille et au terme de l'expérimentation).....	54
Figure 16. Evolution des populations de dicotylées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-dicotylées, essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2, T3 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2, 3 passages et au terme de l'expérimentation).....	55
Figure 17. Evolution des populations de dicotylées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-graminées, essai désherbage 2018-2019. (T0 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille et au terme de l'expérimentation).....	55
Figure 18. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de ¼ m². T0 à T3 correspondent aux dates de comptages. Essai désherbage 2018-2019.....	56
Figure 19. Dynamique des populations de graminées. Nombre d'adventices par m², essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2 passages et au terme de l'expérimentation).....	57

Figure 20. Dynamique des populations de dicotylées. Nombre d'adventices par m ² , essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2 passages et au terme de l'expérimentation).....	57
Figure 21. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'application de l'anti-graminées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.....	58
Figure 22. Efficacité de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.	59
Figure 23. Résultats rendement au sein des modalités concernées l'utilisation de la herse étrille croisée à l'anti-graminées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.....	60
Figure 24. Efficacité de l'utilisation de la herse étrille en fonction de l'utilisation de l'anti-graminées sur le rendement en grain. Essai désherbage 2018-2019.....	60
Figure 25. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'application de l'anti-dicotylées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.....	61
Figure 26. Efficacité de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.	61
Figure 27. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'utilisation de la herse étrille croisée à l'anti-dicotylées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.	62
Figure 28. Efficacité de l'utilisation de la herse étrille en fonction de l'utilisation de l'anti-dicotylées sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.	62
Figure 29. Nombre total de dicotylées en fonction du nombre de passages de herse étrille. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.	65
Figure 30. Nombre total de dicotylées en fonction de la dose d'anti-graminée et du nombre de passages de herse étrille. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.....	65
Figure 31. Diminution du nombre de dicotylées par rapport au témoin (en pourcentage) en fonction du nombre de passage mécanique et de la dose d'anti-dicotylée. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.	66
Figure 32. Photo des sillons préférentiels creusés par la herse étrille.....	67
Figure 33. Rendement en froment selon le nombre de passages de herse et la dose d'anti-dicotylées. Les P correspondent au nombre de passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.	68
Figure 34. Concentration en fluroxypyr au cours du temps dans l'horizon 0-10 cm.....	71
Figure 35. Concentration en propaquizafop au cours du temps dans l'horizon 0-10 cm.....	72
Figure 36. Schéma d'extraction du glyphosate et de l'AMPA dans un sol.	85
Figure 37. Schéma d'extraction des PPP dans un sol.	88
Figure 38. Schéma d'extraction de la bentazone dans un sol.....	104

Liste des tableaux

Tableau 1. Concentration moyenne (ng.L ⁻¹) de métabolites et de substances actives dans les eaux souterraines (2017).....	11
Tableau 2. Extrapolation de la quantité de substances actives appliquées (kg.ha ⁻¹) par type de culture à l'échelle de la Wallonie (2015).....	15
Tableau 3. Vente nationale de quelques substances actives (tonnes.an ⁻¹).....	16
Tableau 4. Nombre d'analyses réalisées par le CRA-W.....	20
Tableau 5. Résumé des méthodes utilisées pour les molécules ciblées dans le projet (temps de run par injection).	22
Tableau 6. Teneur en bentazone sur les parcelles de l'essai <i>Sol Résidus</i>	27
Tableau 7. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Labour & Résidus Out de l'essai <i>Sol Résidus</i>	31
Tableau 8. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Non Labour & Résidus In de l'essai <i>Sol Résidus</i>	32
Tableau 9. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Labour & Résidus In de l'essai <i>Sol Résidus</i>	33
Tableau 10. Successions culturales sur les parcelles équipées d'un lysimètre.	35
Tableau 11. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Bovenistier en Hesbaye.....	37
Tableau 12. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Chemin de fer en Hesbaye.....	41
Tableau 13. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Sole 4 en Hesbaye.	43
Tableau 14. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Haute Bova en Hesbaye.....	45
Tableau 15. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage 2019-2020. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.....	49
Tableau 16. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2018-2019.	50
Tableau 17: Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019-2020.	51
Tableau 18. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2020.....	51
Tableau 19. Impact des techniques de désherbage mécanique et/ou chimique sur le rendement moyen par rapport au témoin. Le rendement moyen des témoins (case blanche) est exprimé en kg de grains.ha-1, tout comme les gains repris dans chacune des cases, propres à chaque modalité. Essai désherbage 2018-2019.....	63
Tableau 20. Standards analytiques utilisés.	84
Tableau 21. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.	84
Tableau 22. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA en LC-MS/MS.	86
Tableau 23. Paramètres spectrométriques pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA.	86
Tableau 24. Résultats de la validation pour le glyphosate et l'AMPA.	87
Tableau 25. Standards analytiques utilisés.	89
Tableau 26. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.	90
Tableau 27. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-MS/MS.	90
Tableau 28. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus sol.	92

Tableau 29. Résultats de la validation.	95
Tableau 30. Standards analytiques utilisés.	96
Tableau 31. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.	98
Tableau 32. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-QToF/MS.	99
Tableau 33. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus eau.	101
Tableau 34. Limite de quantification et de détection dans l'eau.....	102
Tableau 35. Standard analytique utilisé.	105
Tableau 36. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.	105
Tableau 37. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse de la bentazone en LC-MS/MS.	106
Tableau 38. Résultats de la validation.	107

1. Introduction

1.1. Contexte « phyto-eau » en Wallonie

Depuis 1998, l'eau destinée à la distribution publique fait l'objet d'un suivi régulier afin de vérifier sa potabilité (Directive 98/83/CE). Des concentrations maximales sont fixées par substance (100 ng/l) et pour le total des substances (500 ng/l) ; seuils de non-potabilité qui sont 10 à 100 fois inférieurs aux limites fixées par l'OMS¹.

En 2006, la Directive 2006/118/CE a étendu ces seuils à toutes les eaux souterraines.

Afin de pouvoir suivre la qualité des eaux souterraines conformément aux prescriptions de la Directive-cadre sur l'eau (Directive 2000/60/CE), le SPW dispose d'un réseau de surveillance constitué de :

- 200 points d'observation dans des captages (suivis par les producteurs d'eau) et
- 200 points d'observation dits 'patrimoniaux' (piézomètres, puits privés, sources) situés dans des régions peu aquifères ; ces derniers étant suivis par l'ISSeP².

La figure 1 illustre par substance, la fréquence et l'ampleur des éventuels dépassements de limite de potabilité observés depuis 2006 dans ce réseau de surveillance. L'atrazine (et ses deux métabolites), le diuron, l'isoproturon, le 2,6-dichlorobenzamide (BAM) et la bentazone représentent l'essentiel des problèmes qualitatifs.

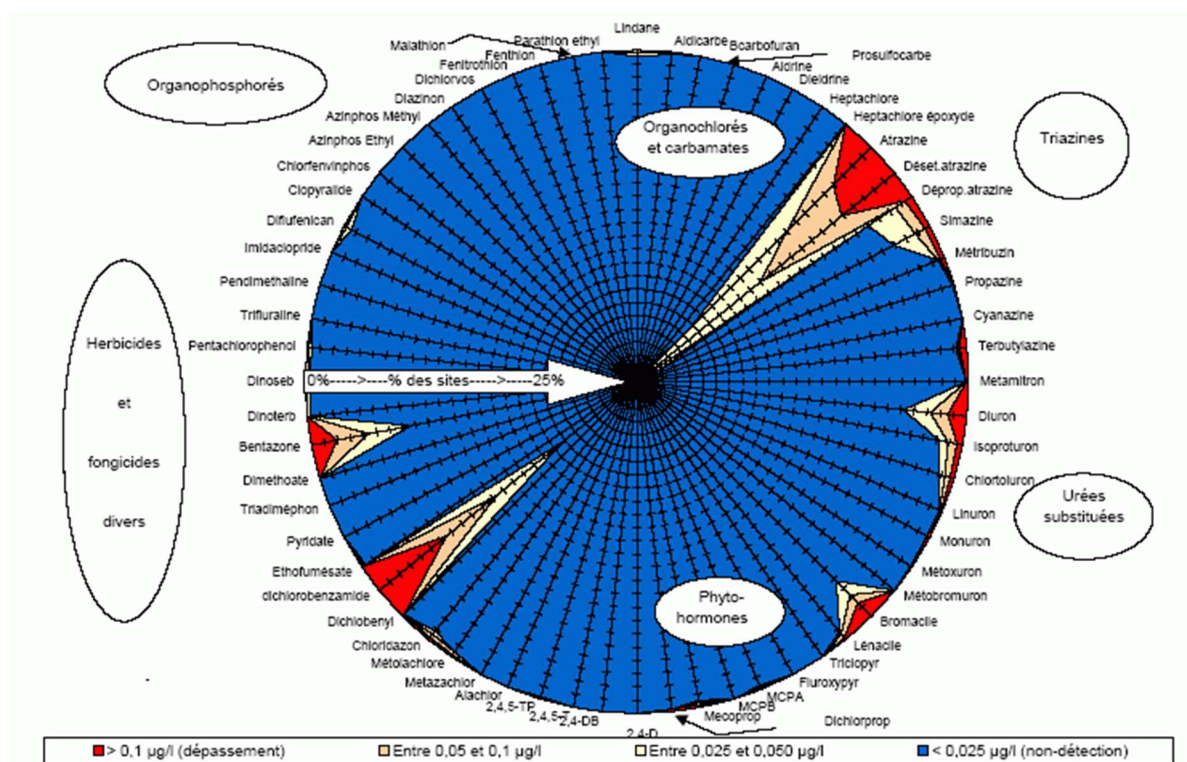


Figure 1. Teneurs en pesticides dans les eaux souterraines (réseau DCE et additionnel) (source : <http://environnement.wallonie.be/frameset.cfm?page=http://environnement.wallonie.be/de/eso/atlas/> SPW)

¹ Organisation Mondiale de la Santé

² Institut Scientifique de Service Public

(2019). Etat des nappes d'eau souterraine de Wallonie. Edition : Service public de Wallonie, Belgique. Dépôt légal D/2019/11802/08)

A l'exception de la bentazone, la concentration de ces matières actives a tendance à régresser depuis 1995 (figure 2).

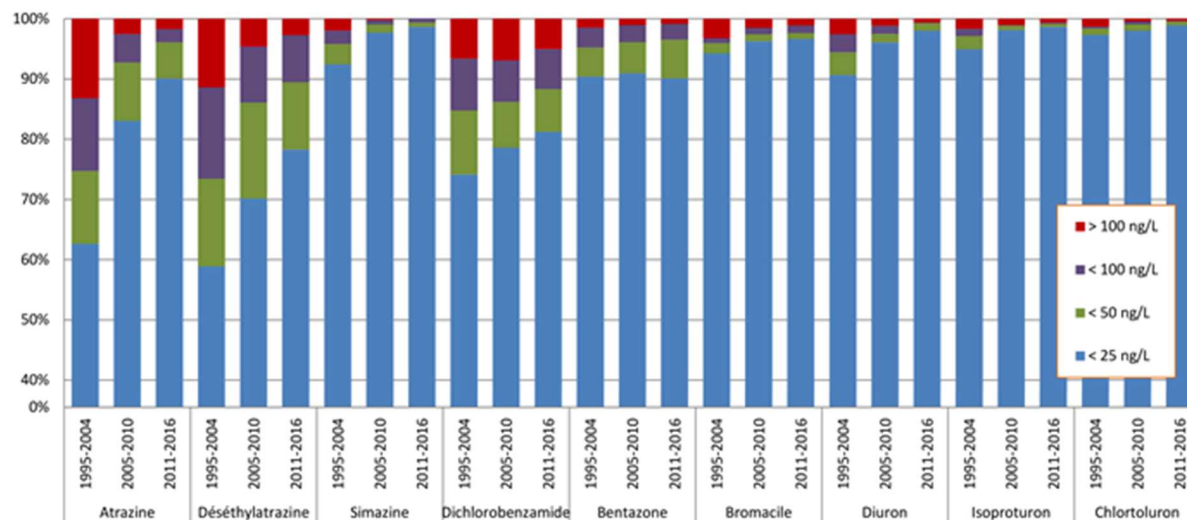


Figure 2. Distribution des maxima observés par prise d'eau lors de trois périodes consécutives (source : SPW (2019). Etat des nappes d'eau souterraine de Wallonie. Edition : Service public de Wallonie, Belgique. Dépôt légal D/2019/11802/08)

Les aquifères les plus touchés sont les Sables bruxelliens des bassins Haine et Sambre, les Sables du Bruxellien et le Crétacé de Hesbaye (figure 3).

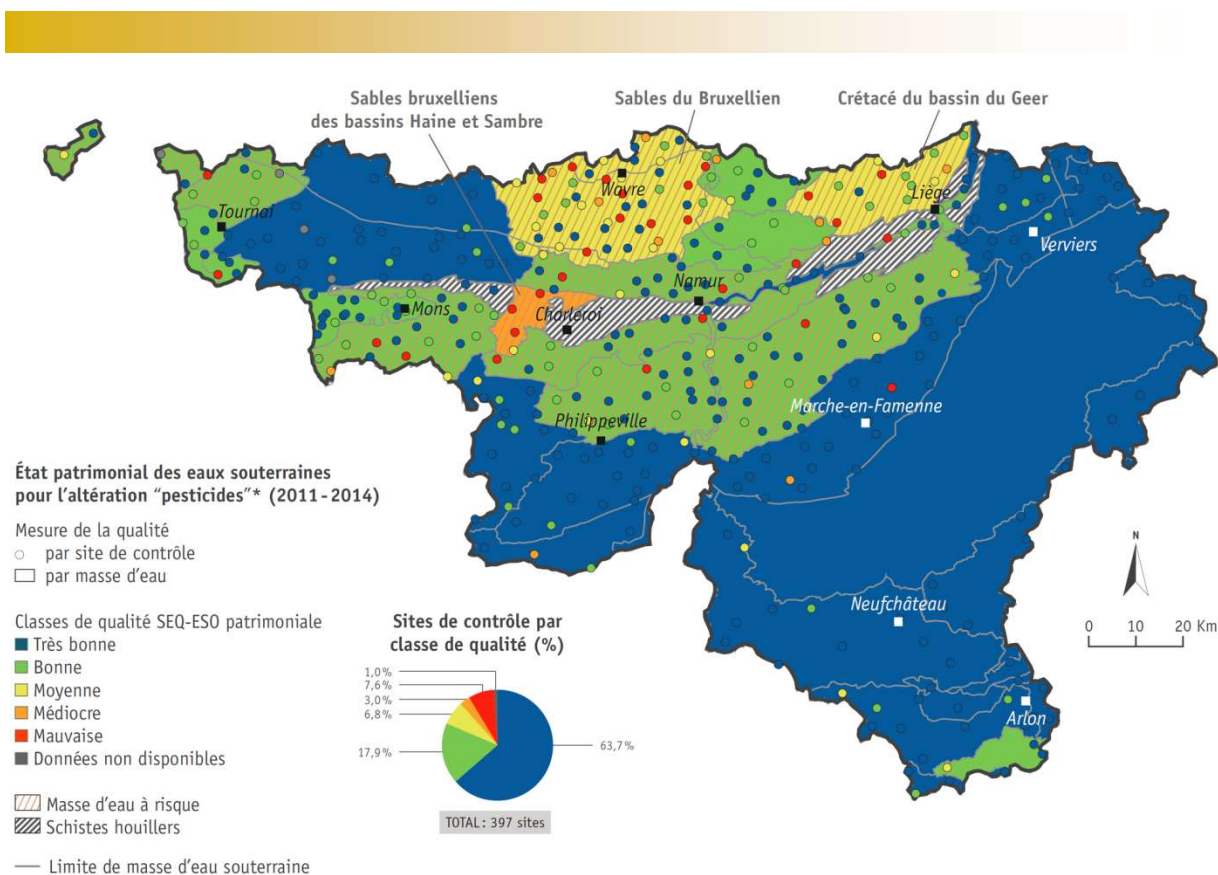


Figure 3. Impact des pesticides sur la qualité des eaux souterraines (Source : SPW-EEW).

Ces dernières années, l'attention s'est également portée sur les métabolites³ de plusieurs substances actives (chloridazon, chlorotalonil, S métolachlore, métazachlore et glyphosate). Il a ainsi été constaté que certains métabolites pouvaient être présents en plus grandes quantités dans les eaux souterraines que leur substance active 'mère', à l'exemple du chloridazon (tableau 1).

Tableau 1. Concentration moyenne (ng.L⁻¹) de métabolites et de substances actives dans les eaux souterraines (2017).

Molécule	Moyenne points patrimoniaux (33)	Moyenne captages d'eau (77)
Chloridazon	3	0
<i>Desphenylchloridazon</i>	2393	1934
Methyl-desphenylchloridazon	285	162
<i>Chlorotalonil SA (VIS01)</i>	112	85
<i>Metolachlore ESA</i>	55	66
<i>Metolachlore OA</i>	2	0
<i>Metazachlore ESA</i>	22	13
<i>Metazachlore OA</i>	18	4
Glyphosate	3	0
AMPA	10	3

³ Desphenylchloridazon et methyl-desphenylchloridazon sont des métabolites du chloridazon

Chlorotalonil SA est un métabolite du chlorotalonil

Metolachlore ESA et OA sont des métabolites du metolachlore et S-metolachlore

Metazachlore ESA et OA sont de métabolites du metazachlore

AMPA est un métabolite du glyphosate

Source : SPW (communication F. Delloye)

En italique, les métabolites dont la surveillance est imposée par le Code de l'Eau

Pour pouvoir mieux interpréter ces chiffres (pourquoi telle ou telle substance est rencontrée dans les eaux souterraines, pourquoi en diminution ou en augmentation, pourquoi d'autres sont absentes), il y a lieu de s'intéresser à deux facteurs qui conditionnent les flux en profondeur :

1. les caractéristiques physico-chimiques : plus une substance est stable (c-à-d résistante à la photolyse, l'hydrolyse et aux dégradations par les micro-organismes du sol) et mobile (peu retenue par le sol), plus elle peut migrer vers les eaux souterraines ;
2. l'usage : plus une substance est utilisée, plus elle peut engendrer une concentration importante dans l'eau (simple principe de dilution dans une lame d'eau qui percole dans le sol).

Les caractéristiques physico-chimiques sont illustrées par la durée de demi-vie (DT50) et la solubilité (Koc, Kw). A partir de ces caractéristiques, Gustafson (1989) a construit un indice empirique de lixiviation « GUS » (Groundwater Ubiquity Score) comme suit :

$$\text{GUS} = \log \text{DT50} [4 - \log (\text{Koc})]$$

En fonction de la valeur obtenue, les pesticides présentent un risque de contamination des eaux souterraines élevé (GUS > 2.8) ou faible (GUS < 1.8).

En ce qui concerne les usages, la discussion qui suit s'appuie sur les résultats d'une étude⁴ menée en 2017 par CORDER asbl, le Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL).

En Belgique, un peu plus de 6.000 tonnes de substances actives sont annuellement utilisées par des professionnels (figure 4). Leurs usages ont fortement diminué entre 1995 et 2010. En 2011, ils ont brusquement augmenté pour se stabiliser depuis lors. Le pic observé en 2014 s'explique essentiellement par les conditions humides du printemps qui ont causé un recours plus important aux fongicides.

⁴ Estimation quantitative des utilisations de produits phytopharmaceutiques par les différents secteurs d'activité. Projet financé par le SPW – DGO3.

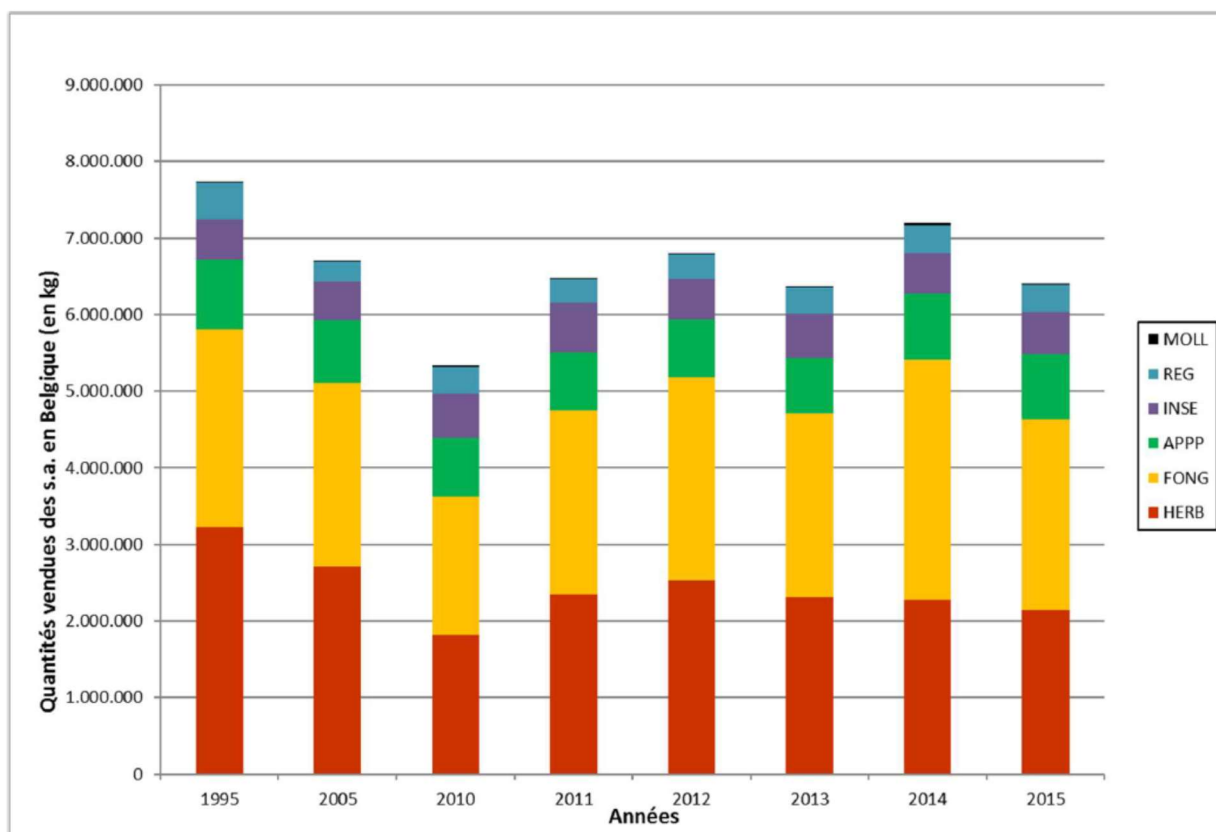


Figure 4. Evolution des quantités totales de substances actives vendues en Belgique pour les utilisateurs professionnels par grand groupe de substances actives, de 1995 à 2015 (source : CORDER asbl, le Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL)).

MOLL = molluscicide, REG = régulateur, INSE = insecticide, APPP = autres produits phytopharmaceutiques, FONG = fongicide, HERB = herbicide

A l'échelle de la région wallonne, les auteurs se sont appuyés sur les données de la DAEA⁵ collectées annuellement dans un peu plus de 400 exploitations agricoles ou horticoles. L'examen des factures d'achat révèle que les quantités les plus importantes sont destinées au froment, à la pomme de terre, à la betterave et aux vergers de basses tiges (figure 5).

⁵ Direction de l'Analyse Economique Agricole - SPW

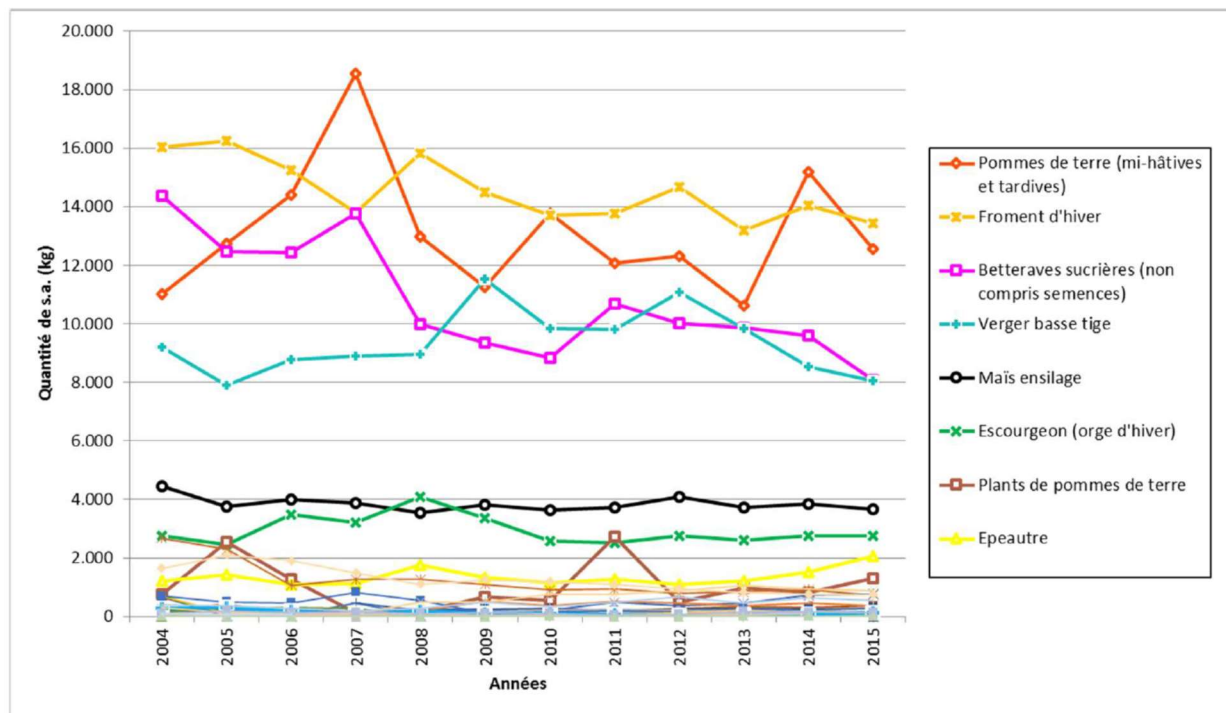


Figure 5. Evolution de la quantité de substances actives (en kg) appliquées sur les différentes cultures pour la période 2004-2015 (réseau de comptabilité de la DAEA).

Pour la pomme de terre, le mancozèbe (fongicide) représente environ la moitié des quantités achetées (figure 6).

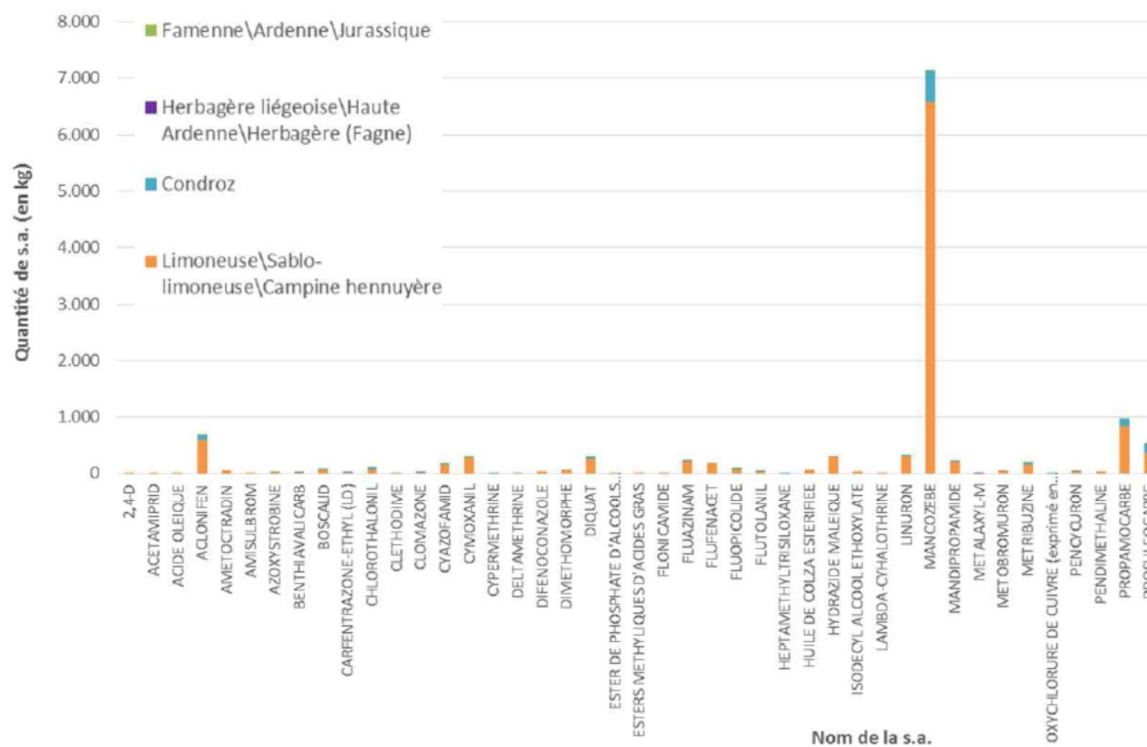


Figure 6. Répartition des quantités par type de substance active appliquées dans les cultures de pomme de terre (réseau de comptabilité de la DAEA 2015).

Pour le froment, les quantités achetées (figure 7) mettent en lumière des usages importants de chlorure de chlormequat (régulateur de croissance), de chlorotalonil et de prothioconazole (fongicides) et d'isoproturon (herbicide).

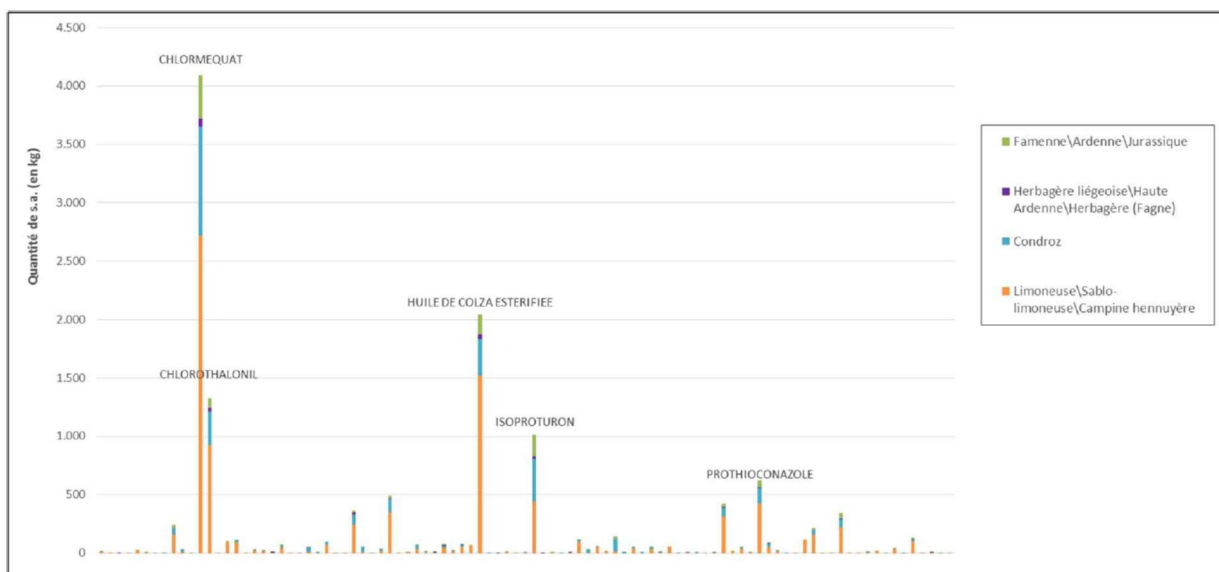


Figure 7. Répartition des quantités par type de substance active appliquée dans les cultures de froment (réseau de comptabilité DAEA 2015).

En exprimant ces quantités par unité de surface (hectare), à l'échelle de la région wallonne, il apparaît que la pomme de terre est la culture la plus consommatrice de pesticides (essentiellement fongicides). Par la fréquence des désherbages, la betterave occupe la deuxième place de ce classement (tableau 2).

Bien que ne représentant qu'un peu plus d'un dixième de la superficie agricole, ces deux cultures reçoivent plus de la moitié des quelques 1.400 tonnes de pesticides épanchés en Wallonie en 2015.

Tableau 2. Extrapolation de la quantité de substances actives appliquées ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) par type de culture à l'échelle de la Wallonie (2015).

Nom de la culture	Quantité totale extrapolée de s.a (kg) en Wallonie	Surface (ha) en Wallonie ¹³³	Quantité de s.a. par hectare (kg/ha) en Wallonie
Betteraves fourragères	5.182,66	945,15	5,48
Betteraves sucrières (non compris semences)	220.802,86	34.669,92	6,37
Epeautre	42.381,96	18.501,36	2,29
Escourgeon (orge d'hiver)	69.879,93	30.292,70	2,31
Froment d'hiver	367.338,64	130.426,97	2,82
Mais ensilage	68.572,16	53.274,17	1,29
Orge de printemps	2.165,05	2.728,49	0,79
Prairies permanentes	15.910,31	306.628,39	0,05 ¹³⁴
Prairies temporaires (y compris ray-grass)	2.577,60	30.639,56	0,08 ¹³⁵
Pommes de terre (mi-hâtives et tardives)	598.639,56	33.972,98	17,62

Les concentrations en pesticides observées aujourd’hui dans les eaux souterraines sont, vu le temps de transfert dans la zone vadose, la conséquence de traitements réalisés quelques années à quelques dizaines d’années auparavant.

Il est dès lors pertinent de faire le point sur les usages des substances actives problématiques (figure 1) fin des années ’90 jusqu’en 2015 (tableau 3).

Tableau 3. Vente nationale de quelques substances actives (tonnes.an⁻¹).

Substance active	Indice GUS ⁶	1995	2005	2010	2015
Atrazine	2.57	184	0	0	0
Bentazone	1.95	86	62	19	22
Bromacile	3.44	4	0	0	0
Chloridazon	2.62	225	105	53	60
Dichlobénil	1.19	13	40	0	0
Diuron (non agricole)	2.65	202	25	0	0
Flufenacet	2.49	0	21	62	58
Glyphosate	-0.29	322	826	382	471
Isoproturon	2.61	280	113	86	66
Mancozèbe	-1.45	660	1.205	672	788

En gras, les substances actives les plus rencontrées dans les eaux souterraines

La lecture de ce tableau indique que :

- fin des années ’90, le mancozèbe, substance active la plus utilisée en pomme de terre (figure 6) et le glyphosate (dans l’actualité ces dernières années) sont deux fois plus utilisés que les substances actives problématiques pour les eaux souterraines sans être observés dans les eaux souterraines. L’explication réside dans les caractéristiques physico-chimiques de ces molécules : ces deux substances actives présentent un indice GUS négatif alors que les substances actives problématiques présentent un indice GUS supérieur à 2,2.
- même utilisées en ‘petite’ quantité (quelques tonnes par an) jusqu’à leur interdiction d’usage à la fin des années ’90 - début des années 2000, le bromacile et le dichlobénil sont aujourd’hui encore bien présents (substance active ou métabolites) dans les eaux souterraines.
- à l’exemple du flufenacet, de nouvelles substances actives sont mises sur le marché et sont, en 2015, utilisées dans des quantités équivalentes à des molécules problématiques telles que le chloridazon.

Ce dernier commentaire met en évidence l’intérêt du lysimètre pour pouvoir anticiper une éventuelle contamination similaire à l’atrazine.

⁶ PPDB Database consulté le 25/05/2019 <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>

1.2. Description des lysimètres

Deux sites lysimétriques sont exploités par Gembloux Agro-Bio Tech :

1. en Hesbaye, quatre parcelles cultivées par des agriculteurs sont équipées depuis 2003, d'un lysimètre. Ce site est un observatoire des pratiques agricoles ;
2. à Gembloux, une parcelle de la ferme expérimentale a été équipée en 2011 de quatre lysimètres afin de suivre l'impact du travail de sol (labour ou travail simplifié) et de la gestion des résidus de culture (enfouissement ou exportation) sur le rendement des récoltes, le sol et la lixiviation des intrants (azote et produits phytopharmaceutiques).

Ces deux sites sont valorisés dans le cadre de la présente convention de recherche.

Les lysimètres installés en Hesbaye et sur une parcelle de la ferme expérimentale de Gembloux Agro-Bio Tech sont des tonneaux d'un mètre carré de section et de 1,5 m de hauteur, remplis de terre et drainés à leur base. Chaque tonneau est placé à deux mètres de profondeur, en pleine parcelle et relié à une chambre de récolte dans laquelle se trouve un réservoir qui collecte l'eau de drainage (figure 8).

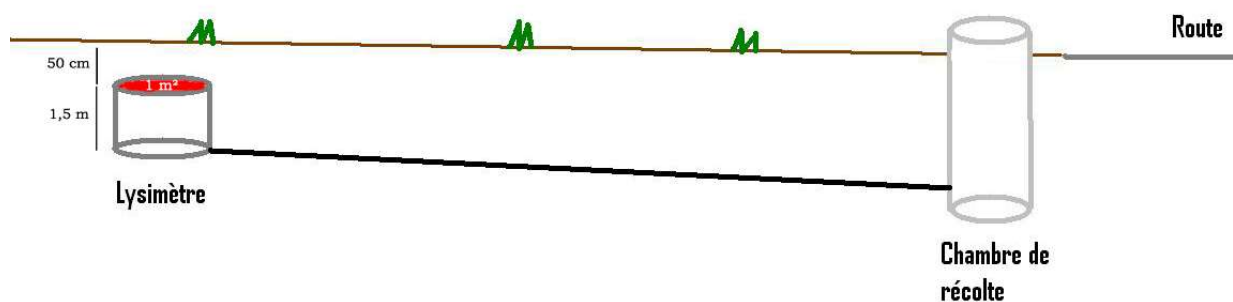


Figure 8. Schéma d'un lysimètre.

Par rapport aux observations dans les eaux souterraines, les lysimètres offrent deux avantages :

- la collecte des eaux de percolation à deux mètres de profondeur permet d'anticiper l'impact de l'usage d'une substance active sur la qualité des eaux et ainsi de prendre les éventuelles mesures correctives ;
- le fait d'observer à l'échelle parcellaire permet de réaliser un bilan de masse (quantité apportée – quantité lixiviée) et de mettre en évidence les facteurs qui conditionnent les flux (période de l'apport, pratiques agricoles, conditions climatiques...).

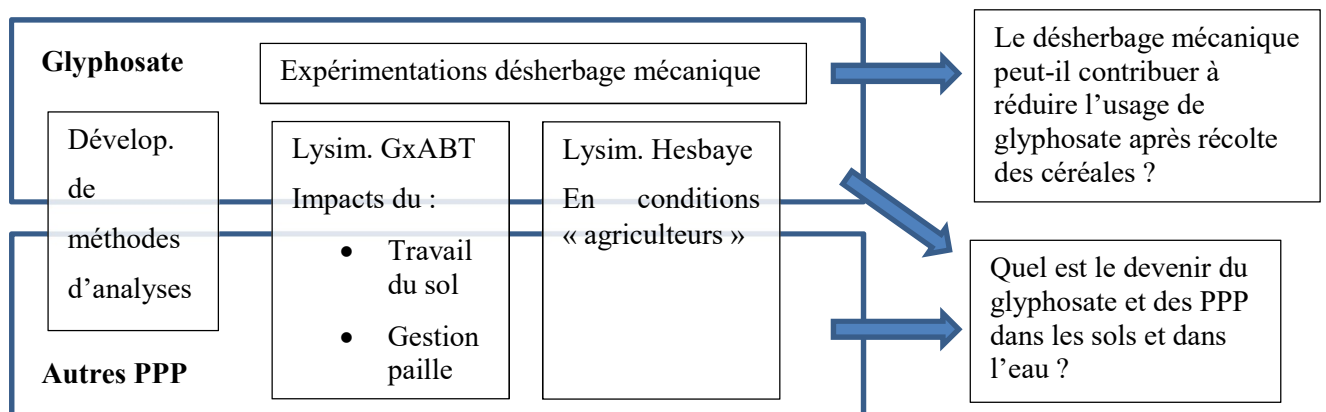
1.3. Objet de la convention de recherche

Extraits de texte de la convention

Ce projet de recherche ambitionne de contribuer à :

- l'évaluation des flux de produits phytopharmaceutiques (PPP) par lixiviation en plein champ dans les deux sites équipés de lysimètres ;
- la mise au point de méthodes en laboratoire pour le dosage de matières actives (y compris métabolites) ;
- l'évaluation de l'impact des pratiques culturales (gestion des résidus de récolte) sur la dégradation des substances actives par le sol et leur flux vers les eaux souterraines ;
- la proposition de recommandations en ce compris l'évaluation environnementale du glyphosate et
- la proposition d'alternatives.


Le schéma suivant illustre les moyens mis en œuvre pour répondre à ces questions.



Dans le cadre de ce programme de recherches, trois partenaires sont impliqués :

- GxABT - pédologie (partenaire 1) qui dispose d'une expertise en cartographie, analyse des sols et gestion de lysimètres;
- CRA-W U10 Produits de protection, de contrôle et résidus - analyse des PPP (partenaire 2) qui dispose d'une expertise en développement de méthodes et analyses de PPP;
- GxABT - phytotechnie (partenaire 3) qui dispose d'une expertise dans l'usage des PPP et la gestion de sites expérimentaux.

La complémentarité et le nombre limité des partenaires impliqués dans ce programme constituent un atout pour une réelle transversalité et co-construction des travaux de recherche et des recommandations.



Gembloux Agro-Bio Tech et le Centre wallon de Recherches Agronomiques sont membres de la Structure PROTECT'eau en charge de communiquer et d'encadrer les agriculteurs vers une agriculture plus durable (thématiques nitrate et PPP).

La diffusion des résultats de cette recherche via cette Structure est prévue :

- par le biais de lettres d'information publiées régulièrement dans la presse agricole spécialisée ;
- via des visites en ferme (la vingtaine de conseillers dispose d'un carnet d'adresses d'environ 4000 agriculteurs).

Par ailleurs, ces mêmes partenaires organisent régulièrement des réunions d'information à l'attention d'agriculteurs (par exemple, le Livre Blanc). Les résultats de cette recherche seront donc également valorisés via ce canal.

2. Echantillonnage

2.1. Introduction

Des échantillonnages de sol et d'eau ont été réalisés sur le site de Gembloux Agro-Bio Tech (*Sol Résidus*) et dans des parcelles d'agriculteurs situées en Hesbaye.

Sur la plateforme expérimentale *Sol Résidus*, des échantillons de sol ont été prélevés à 26 reprises (entre le 16 août 2018 et le 1^{er} août 2019) dans le cadre d'un essai sur le devenir du glyphosate et de l'AMPA suite à des pulvérisations le 21 août 2018 et le 28 mars 2019.

Suite à une application de bentazone le 24 juin 2019, des prélèvements de sol ont été effectués à treize reprises (entre le 17 juin 2019 et le 9 mars 2020) dans les couches 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-60 cm et 60-90 cm.

Par ailleurs, une grande partie de ces échantillons ont fait l'objet d'une analyse multi-résidus.

Treize échantillons d'eau ont été collectés aux exutoires des lysimètres en mars 2019 et au cours de l'hiver 2019/2020 (du 18 décembre au 8 avril).

Cinquante-sept échantillons ont été collectés aux exutoires des lysimètres de Gembloux au cours de l'hiver 2020/2021.

238 échantillons de sol ont été prélevés et préparés (78 en Hesbaye et 160 à Gembloux) entre mai 2020 et avril 2021 pour du multi résidus. 45 échantillons de sol ont été prélevés et préparés pour l'expérimentation dédiée au fluroxypyr et propaquizafop.

Le tableau 4 illustre le nombre d'analyses effectuées par le CRA-W au cours de cette étude.

Tableau 4. Nombre d'analyses réalisées par le CRA-W.

Sol	Glyphosate	Multi	Bentazone	Fluroxypyr/ Propaquizafop	
05/2018-05/2019	178	27	0	0	
05/2019-05/2020	96	135	267	0	
05/2020-05/2021	0	1	0	95	Total
Total	274	163	267	95	799

Eau	Glyphosate	Multi	Bentazone	
05/2018-05/2019	10	10	0	
05/2019-05/2020	11	58	55	
05/2020-05/2021	0	52	52	Total
Total	21	120	107	248

2.2. Echantillonnage et préparation des échantillons de sol

L'échantillonnage est réalisé à l'aide d'une gouge semi-circulaire. Douze carottes de sol sont prélevées par couche de sol pour composer un échantillon composite.

Chaque échantillon de sol est ensuite tamisé à 2 mm. Une aliquote est prélevée et stockée dans un tube en plastique 'Falcon' de 50 ml. Les échantillons sont conservés au congélateur, à -18°C dans le noir avant analyse.

2.3. Echantillonnage de l'eau de percolation

L'eau de percolation s'écoule gravitairement dans un tuyau en PEHD (Polyéthylène Haute Densité) du lysimètre à une chambre de visite où elle est stockée dans des bidons en PEHD totalisant une capacité minimum de 40 litres.

Une fois par mois ou, si nécessaire (lors de périodes très pluvieuses) lorsque ce bidon est quasiment rempli, un échantillon est prélevé et le volume d'eau est mesuré avant de vider le bidon.

Les échantillons d'eau sont stockés dans des bouteilles en verre ambré pour l'analyse multi résidus et dans des tubes en plastique pour l'analyse du glyphosate. Ils sont conservés au frigo à 4°C avant analyse.

3. Développement des méthodes analytiques

3.1. Choix des molécules suivies

Les molécules suivies ont été choisies suivant plusieurs critères. Pour les molécules analysées sur les échantillons de sol, nous avons tout d'abord fait la liste des molécules appliquées sur l'essai *Sol Résidus* de Gembloux Agro-BioTech depuis 2013 puis il a été ajouté à cette liste quelques molécules problématiques dans l'eau souterraine telle que la bentazone.

Pour les molécules analysées dans l'eau, nous avons repris la liste utilisée sur le sol à laquelle il a été ajouté plusieurs molécules qui avaient été suivies dans différents projets antérieurs, notamment dans le projet *Pesteaux*⁷.

3.2. Dans les laboratoires du CRA-W

Développer une méthode analytique, principalement lorsque elle est multi résidus prend beaucoup de temps. En effet, l'optimisation d'une méthode multi résidus doit être le meilleur compromis analytique permettant l'analyse quantitative de toutes les molécules que l'on souhaite rechercher.

Dans le cadre de ce projet, six méthodes ont été développées combinant chacune une méthode d'extraction et une méthode de détection, trois dans les sols et trois dans l'eau. Le tableau 5 présente l'association entre la méthode d'extraction et l'appareil analytique utilisé pour chaque méthode ainsi que le temps d'analyse par injection.

De plus chaque méthode nécessite l'utilisation d'un appareil adapté. Ces méthodes ont été développées sur une des trois UHPLC avec détecteur de masse de l'unité Produits de protection, de contrôle et résidus du CRA-W

Tableau 5. Résumé des méthodes utilisées pour les molécules ciblées dans le projet (temps de run par injection).

Appareil		Glyphosate/AMPA		Multi résidus		Bentazone	
LC	MS	Eau	Sol	Eau	Sol	Eau	Sol
Waters Aquity	Waters TQD				11 min/éch		
Shimadzu Nexera	ABSciex 5500QTRAP	25 min/éch	25 min/éch				
Shimadzu	ABSciex QToF			22 min/éch		22 min/éch	14 min/éch

⁷ <https://www.cra.wallonie.be/fr/pesteaux-rw>

4. Suivi des PPP dans le sol et dans l'eau

4.1. Lysimètres Sol Résidus

4.1.1. Introduction

Les parcelles de l'essai longue durée *Sol Résidus* ont été intégrées dans ce projet afin de caractériser l'impact de la gestion des résidus de culture et du travail du sol sur la rétention par le sol des produits phytopharmaceutiques.

Cette expérimentation est en place depuis 2008 au sein de la ferme expérimentale de Gembloux Agro Bio-Tech, sur la parcelle nommée Grand Bordia. Le sol est de type limoneux à horizon B textural (BT – accumulation d'argile) et à drainage normal (sigle Aba sur la carte des sols). Les facteurs de variation concernent l'épaisseur de l'ensemble d'horizons (A+E) au-dessus du BT (> 40cm Aba_0 ou inférieur à 40cm Aba_1) et la présence de taches d'oxydo-réduction dans l'horizon BT (Aba(b)) ou non (Aba).

Les modalités culturales mises en œuvre sur cet essai depuis 2008 concernent deux facteurs croisés : le travail du sol et la gestion des résidus de culture (figure 9) :

- le travail du sol comporte deux pratiques : un labour de 25 cm ou un travail superficiel de maximum 10 cm de profondeur.
- la gestion des résidus de culture (paille) comporte également deux pratiques : l'exportation des résidus lors de la récolte ou la restitution de ceux-ci au sol.

Chacune de ces modalités comporte au sein d'une des quatre répétitions, un dispositif de lysimètres, permettant la récolte des eaux de drainage à une profondeur de 2 mètres (parcelles SR04 / SR08 / SR12 / SR16).

Dans le cadre du projet Sol-Phy-Ly, les résultats issus de cet essai concernent la caractérisation de la lixiviation de résidus de produits phytopharmaceutiques vers la nappe phréatique. Cette caractérisation a été réalisée par le suivi de ces molécules dans le sol (jusqu'à 90 cm) et dans les eaux de percolation (à 2 mètres).

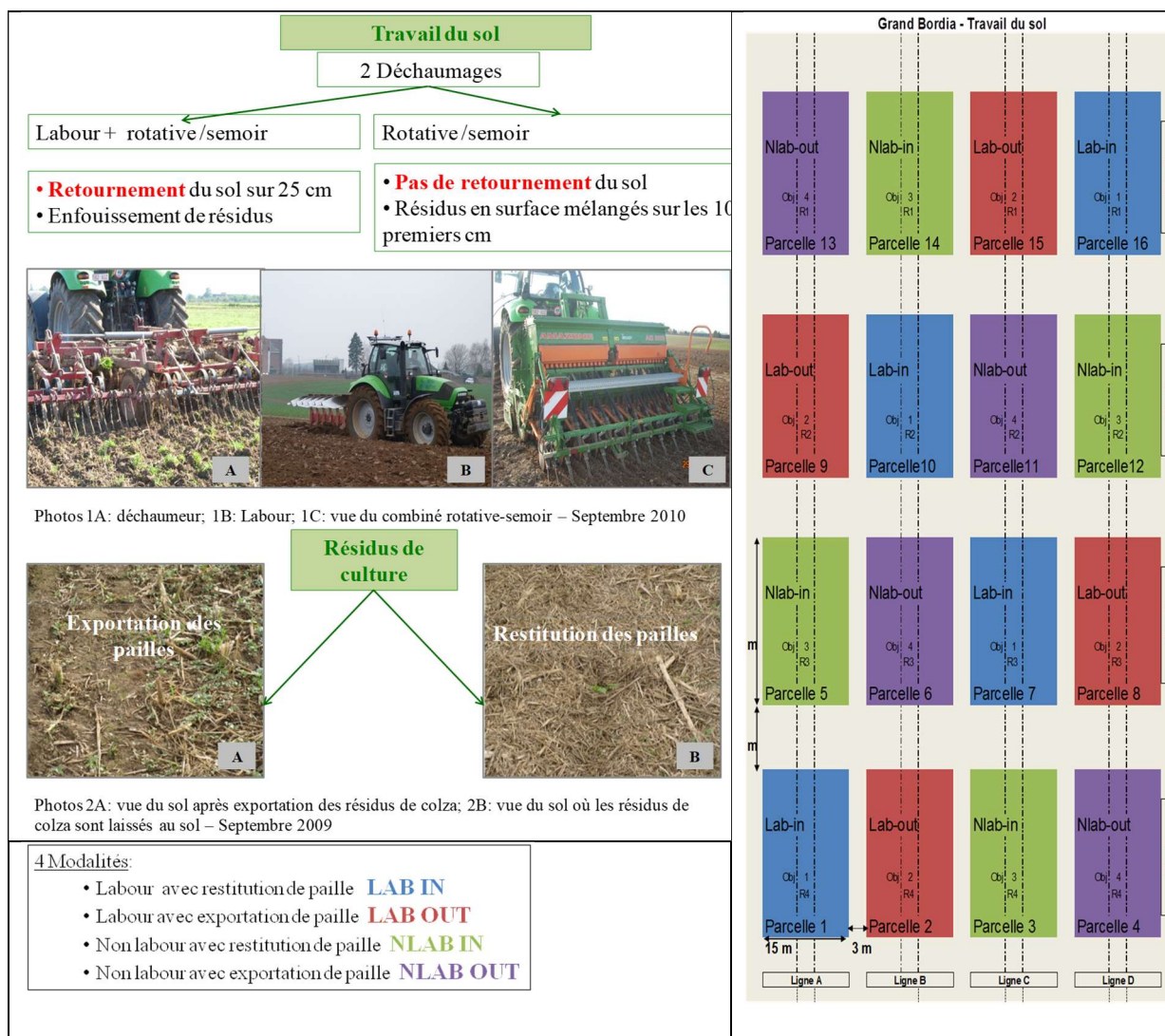


Figure 9: Description et schéma du dispositif expérimental de l'essai SOLRESIDUS – Grand Bordia – Gembloux – GxABT

4.1.2. Traitements réalisés.

Les produits phytopharmaceutiques suivis dans le cadre de ce projet concernent d'une part les résidus des applications réalisées avant le début du projet selon les bonnes pratiques agricoles en lien avec les cultures en place et d'autre part les applications réalisées depuis 2018 et orientées pour les intérêts de ce projet.

Depuis le début de la convention, les applications réalisées et suivies de façon intensive concernent :

- une première application de glyphosate le 21/08/2018 ($4,86 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ à $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) post-récolte de froment (soit $0,175 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) ;
- une seconde application de glyphosate en sortie d'hiver, le 28/03/2019 ($5 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ à $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) avant semis de maïs, sur les deux objets non labour, en présence de CIPAN (soit $0,180 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) ;
- en mai 2019, sur culture de maïs, une application de :
 - Callisto $0,7 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ mesotrione) ; soit $0,007 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
 - Samson Extra $0,5 \text{ L}\cdot\text{ha}^{-1}$ ($60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nicosulfuron) ; soit $0,003 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$

- Aspect T 1,6 L.ha⁻¹ (200 g.L⁻¹ flufenacet; 333 g.L⁻¹ terbuthylazine); soit 0,032 g.m⁻² de flufenacet et 0,053 g.m⁻² de terbuthylazine
- une application de bentazone le 24/06/2019 (800 g.ha⁻¹ de Basagran à 87% de bentazone, soit 0,070 g.m⁻²).
- Sur un froment semé le 8 décembre 2019 après la récolte du maïs :
 - une application de 300 g.ha⁻¹ Sigma Star (0,9 % d'iodosulfuron-méthyl-sodium, 4,5% de mésosulfuron-méthyl, 2,25% de thiencarbazone-méthyl et 13,5% de méfenpyr-diéthyl) le 8 mars 2020 et
 - une application d'Axial 1,2 L.ha⁻¹(50 g.L⁻¹ de pinoxaden et 12,5 g.L⁻¹ de cloquintocet-mexyl) le 15 mai 2020.

4.1.3. Résultats du suivi 'glyphosate'

La dose de glyphosate appliquée en aout 2018 sur ces parcelles est de 4,86 L.ha⁻¹ à 360 g.L⁻¹. A cette dose, pour une épaisseur de sol de 10 cm avec une densité de 1,5 t.m⁻³, la concentration maximale possible dans le sol est de 1,2 mg.kg⁻¹.

La parcelle SR8 est celle qui a la plus forte teneur en glyphosate deux jours après épandage avec une concentration de 0.54 mg.kg⁻¹ (voir tableaux § 12.1). Cependant, cette concentration représente moins de la moitié de la dose qui a été appliquée au champ. Cette différence peut s'expliquer par la présence de végétation ayant intercepté le produit. En effet le glyphosate est dosé dans le sol uniquement, débarrassé des éventuels débris végétaux après tamisage.

La pluie du 17 aout (8,7 mm⁸) a vraisemblablement contribué à la lixiviation du produit dans la couche 10-20 cm observée le 23 aout.

A partir du 14/09/2018 les prélèvements ont été réalisés par couche de 30 cm car les parcelles en labour ont été labourées.

La comparaison des tendances dans les quatre objets indique que l'enfouissement systématique des résidus (parcelles SR12 et SR16) améliore la dégradation de la substance active et de son métabolite.

Le 28 mars 2019, un second traitement de glyphosate a été réalisé sur les deux objets sans labour, parcelles sur lesquelles subsistaient les CIPAN semées l'automne précédent. Des échantillons de sol ont été prélevés préalablement et après cet apport en vue d'analyses (voir Annexes / § 12.1).

Les résultats des analyses réalisées sur les échantillons de sol prélevés avant l'application de glyphosate indiquent la présence de traces de la substance active et de son métabolite dans la couche supérieure de sol (0-10 cm). Il s'agit vraisemblablement de résidus de l'application réalisée l'été précédent.

Des échantillons de sol ont ensuite été prélevés à une fréquence quasiment hebdomadaire jusqu'au 1^{er} aout 2019. Les résultats des analyses indiquent un niveau de concentration comparable à celui observé lors du traitement réalisé en aout 2018.

⁸ Station météorologique d'Ernage / CRA-W

Au cours des semaines qui ont suivi, une diminution de la concentration sans lixiviation a été observée dans les couches sous-jacentes, signe d'une dégradation de la substance active dans la couche de surface avec une cinétique cependant plus lente que celle observée en automne.

Cette différence de rémanence est probablement due aux conditions météorologiques. En effet pour l'apport du printemps 2019, il a fait plus froid qu'à l'automne. La température moyenne à la surface du sol du 21 août au 31 septembre 2018 est de 8.6°C alors que la température moyenne du 28 mars au 8 mai 2019 (même nombre de jours) est de 3°C selon les données de la station météo d'Ernage-Gembloux (CRA-W).

Cet écart pourrait expliquer la différence de vitesse de dégradation entre ces deux périodes. En effet d'après Bento *et al.*, (2016) le glyphosate est trente fois plus persistant quand il fait froid et sec que lorsqu'il fait chaud et humide. La DT 50 (durée de demi-vie) pour le glyphosate peut varier de 1,5 à 53,5 jours.

Par ailleurs, l'impact positif de l'enfouissement systématique des résidus observé lors du premier traitement n'a plus été observé lors de ce second traitement.

Le glyphosate pulvérisé le 21 août 2018 et le 28 mars 2019 n'est pas observé dans les échantillons d'eau collectés en 2019 et en 2020 (dernier échantillon prélevé le 8 avril 2020). L'AMPA, son métabolite, n'est également pas observé dans les échantillons d'eau.

4.1.4. Résultats du suivi 'bentazone'

Au niveau du sol, PPDB⁹ renseigne pour la bentazone une DT 50 au champ (12 sols) comprise entre 3 et 31 jours et une DT 90 (8 sols) comprise entre 13 et 88 jours.

En considérant une densité de 1.35 t.m⁻³ pour la couche 0-20 cm et 1.5 t.m⁻³ pour la couche 20-90 cm, le stock de bentazone mesuré dans le sol peu après la pulvérisation est de l'ordre de 0.03 g.m⁻² (moyenne des quatre lysimètres et trois premières dates d'analyses après pulvérisation) ; ce qui est très cohérent en comparaison à la dose apportée (0.07 g.m⁻²). Deux-trois mois après la pulvérisation, le stock mesuré de l'ordre de 0.003 g.m⁻² (moyenne des analyses réalisées entre le 16/08 et le 26/09) ; ce qui est assez cohérent avec l'ordre de grandeur de la DT90.

En ce qui concerne la distribution dans le sol, on constate rapidement (une semaine après la pulvérisation) de la bentazone dans les couches profondes (30-60 et 60-90 cm) en l'absence de précipitations (tableau 6). Ceci laisse entrevoir un transport par diffusion dans l'eau du sol.

Tableau 6. Teneur en bentazone sur les parcelles de l'essai Sol Résidus.

		17/06/19	24/06/2019 Application											
			25/06/19	2/07/19	9/07/19	16/07/19	24/07/19	1/08/19	8/08/19	16/08/19	30/08/19	13/09/19	26/09/19	9/03/20
NLR out	0-10	<LOQ	123.6	81.4	63.6	45.7	33.5	28.1	41.3	15.7	14.4	6.7	10.9	<LOQ
	10-20	<LOQ	7.7	8.5	5.6	5.1	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	2.5	<LOQ	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	-	3.8	39.7	12.7	39.0	7.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	60-90	<LOQ	-	11.5	13.3	6.0	9.2	3.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
LR out	0-10	<LOQ	224.3	158.2	66.2	65.4	51.0	28.1	34.8	28.2	15.1	12.8	18.0	<LOQ
	10-20	<LOQ	17.5	46.2	25.0	55.0	18.0	18.3	11.5	8.9	10.2	5.5	9.1	<LOQ
	20-30	<LOQ	2.2	3.4	8.3	3.3	<LOQ	4.7	22.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	-	11.8	14.9	18.2	22.1	3.6	4.8	<LOQ	<LOQ	3.4	<LOQ	<LOQ
	60-90	<LOQ	-	19.3	17.7	12.1	7.2	2.8	<LOQ	2.8	4.6	4.2	<LOQ	<LOQ
NLR in	0-10	<LOQ	138.2	46.7	55.2	33.4	36.0	52.5	21.8	12.1	4.2	<LOQ	3.1	<LOQ
	10-20	<LOQ	<LOQ	4.7	6.8	3.3	<LOQ	<LOQ	3.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	3.4	2.2	11.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	-	12.5	20.3	13.9	15.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	60-90	<LOQ	-	13.2	47.1	12.8	4.5	4.9	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
LR in	0-10	<LOQ	221.0	104.5	75.5	47.2	65.6	52.3	26.6	22.9	7.2	8.6	7.8	<LOQ
	10-20	<LOQ	26.8	40.0	33.1	61.7	17.2	28.4	17.2	7.8	7.7	<LOQ	5.1	<LOQ
	20-30	<LOQ	3.4	3.3	4.3	5.7	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	-	19.3	20.7	18.6	12.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	60-90	<LOQ	-	11.8	23.3	13.8	10.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Ce constat ne doit pas être interprété comme un déplacement du pic de surface vers la profondeur car comme évoqué ci-dessus, la concentration moyenne dans la couche 0-10 cm diminue très vite, signe de la dégradation de la bentazone dans la couche humifère.

Le travail de sol (labour *versus* non labour) impacte la transformation de la bentazone : la concentration est plus élevée dans les parcelles labourées. Ceci est surtout visible dans les couches 0-10 et 10-20 cm (Figure 10).

⁹ <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/71.htm> consulté le 14 mai 2020

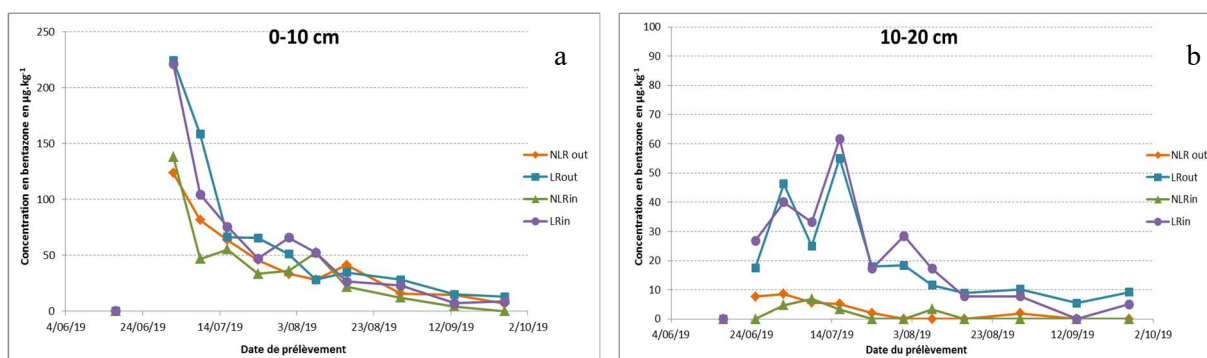


Figure 10. Concentration en bentazone dans le sol au cours du temps dans l’horizon 0-10 cm (a) et 10-20 cm (b)

Le facteur ‘gestion des résidus’ n’est, à ce stade, pas discriminant.

Dans l’eau, les concentrations moyennes observées au cours de la période de drainage qui a suivi (hiver 2019/2020) sont :

- SR12 (non labour & résidus in) : 1.08 µg dans 292 L (du 18/12 au 25/03) ; soit 4 ng.L⁻¹
- SR16 (labour & résidus in) : 1.19 µg dans 286 L (du 3/02 au 25/03) ; soit 4 ng.L⁻¹
- SR8 (labour & résidus out) : 0.41 µg dans 290 L (du 17/01 au 25/03) ; soit 2 ng.L⁻¹

Au cours de l’hiver 2020/2021, aucune trace de bentazone n’a été détectée dans les échantillons d’eau.

A l’échelle surfacique, le flux « moyen » de bentazone à l’exutoire des lysimètres (1 m² de section) est de 1µg (3 lysimètres : 1.08 µg ; 1.18 µg et 0.41 µg). Le flux correspond donc à 1/70.000ème de la dose apportée, soit un peu plus d’un millième de pourcent.

En conclusion, dans les conditions (contrôlées) sol-climat de l’expérimentation, la bentazone n’a posé aucun problème environnemental pour les eaux souterraines.

4.1.5. Résultats du suivi 'multirésidus'

Suite au traitement herbicide réalisé en 2019 (mesotrione, nicosulfuron, flufenacet et terbuthylazine – voir § 4.1.2), les quantités mesurées le lendemain de l'apport dans le sol sont cohérentes avec les apports de ces quatre matières actives (résultats complets en annexe).

Les deux produits (mesotrione et nicosulfuron) apportés à des doses du même ordre de grandeur ont des comportements logiquement différents : la mesotrione n'est détectée que jusqu'au lendemain de la pulvérisation alors que le nicosulfuron est détecté jusqu'à trois mois après la pulvérisation. Les propriétés physico-chimiques de ces matières expliquent ce fait : la DT90 du nicosulfuron est double de celle de la mesotrione.

Le flufenacet et la terbuthylazine, apportés en quantité dix fois supérieure à la mesotrione et au nicosulfuron sont logiquement quantifiés plus longtemps (3 mois pour le flufenacet et 5 mois pour la terbuthylazine). On ne note cependant pas de lixiviation importante des couches profondes (30-60 et 60-90 cm).

Comme pour la bentazone, le travail du sol (labour versus non labour) a un effet immédiat : le lendemain de la pulvérisation sur la dégradation des molécules : leur concentration est réduite de moitié (couche 0-10 cm) dans les objets en non labour. Un mois après l'apport, c'est la combinaison « non labour & résidus IN » qui présente la plus faible concentration de flufenacet et terbuthylazine dans le sol.

Les résultats (voir annexes) des analyses multi-résidus des échantillons de sol apportent également les enseignements suivants :

- la présence de metamitron, d'ethofumesate, de desmediphame et de phenmediphame s'explique par les apports réalisés lors du désherbage de la betterave au printemps 2017. Ces substances ne sont observées que dans les couches de surface (0-30 cm). Le desmediphame n'est plus détecté à partir de juillet 2019 alors que les trois autres molécules le sont encore fin mars 2021 (dernier prélèvement effectué pour ce rapport d'activités) ;
- la présence de flufenacet en 2019 (de juin à septembre) fait suite à un apport réalisé en mai 2019 sur culture de maïs. Le précédent apport date de 2015 et les échantillons prélevés en octobre 2018 n'ont pas révélé de trace de cette molécule ;
- la présence de clothianidine (néonicotinoïde utilisé pour l'enrobage des graines de betterave mais également métabolite d'un autre néonicotinoïde, le thiametoxame) jusqu'en juillet 2020 s'explique par la culture de betterave en 2017. Les concentrations ne peuvent être discriminées en fonction des objets (travail du sol et gestion des résidus) ;
- le mesosulfuron methyl appliqué en avril 2020 n'est observé qu'en septembre de la même année, dans la couche 0-10 cm ;
- la présence importante d'epoxiconazole fait suite à des apports réalisés en 2006, 2008, 2012, 2014 et 2016 pour la protection (fongicide) du froment ;
- la présence du propiconazole et difenoconazole s'explique par un apport réalisé en 2017 pour la protection (fongicide) de la betterave ;
- le metconazole appliqué en avril 2014 n'est observé qu'une seule fois (0-10 cm) par objet au cours de la période fin 2018 – début 2021.

Globalement, les objets « non labour » présentent des concentrations légèrement plus faibles que les objets « labour » (moyennes par objet de tous les résultats analytiques (date et molécules)).

Dans l'eau récoltée à l'exutoire des lysimètres suite aux traitements herbicides réalisés au printemps 2019, on observe (tableau 7 à tableau 9) que la substance apportée en plus faible dose (nicosulfuron) est la plus présente. Par ailleurs, elle n'est présente dans les deux objets « Résidus IN » ... C'est donc juste le contraire (faible dose = faible risque et résidus IN = meilleure rétention/dégradation) de ce à quoi on pouvait s'attendre !

Cependant, en intégrant dans la réflexion les caractéristiques physico-chimiques des matières actives, on constate la logique de la présence du nicosulfuron : la K_{OC} du nicosulfuron qualifie cette molécule de mobile alors que la K_{OC} de la mesotrione la qualifie de modérément mobile.

D'autre part, il y a vraisemblablement un effet 'aléatoire' lié au suivi de l'échantillonnage : la plus forte concentration (7 x la LOQ) a été observée lors de la première collecte d'eau pour un flux d'eau très faible (1,3 litres) ; la deuxième collecte d'eau (12 litres) ne révélait plus de nicosulfuron pour ce lysimètre. Pour les autres lysimètres, la première collecte d'eau a été plus importante (13 et 21 litres) ; ce qui a eu un effet de dilution.

Tableau 7. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Labour & Résidus Out de l'essai Sol Résidus.

		Conc. µg.L ⁻¹					Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)
		metazachlor ESA	metolachlor ESA	bentazone	chloridazon	desphenyl-chloridazon	
LOQ (µg.L⁻¹)		0,05	0,05	0,01	0,01	0,02	
L R out	17-01-20	2,31	<LOQ	0,05	<LOQ	2,84	21,9
	03-02-20	1,84	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,05	45,0
	17-02-20	1,29	0,06	<LOQ	<LOQ	4,08	45,0
	19-02-20	1,02	0,06	<LOQ	<LOQ	5,10	24,0
	24-02-20	1,28	0,06	<LOQ	<LOQ	5,49	18,7
	02-03-20	1,25	0,05	<LOQ	<LOQ	5,15	24,2
	09-03-20	1,22	0,06	<LOQ	<LOQ	6,83	35,0
	16-03-20	1,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,55	115,0
	25-03-20	1,35	0,05	<LOQ	<LOQ	6,91	29,3
	08-04-20	1,65	0,05	<LOQ	<LOQ	6,42	6,7
	06-05-20	1,60	0,05	<LOQ	0,04	3,15	1,2
	18-12-20	2,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,20	8,1
	29-12-20	1,43	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,32	32,5
	08-01-21	1,19	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,43	34,1
	22-01-21	1,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,48	34,5
	29-01-21	0,89	0,06	<LOQ	<LOQ	4,72	37,0
	01-02-21	0,77	0,05	<LOQ	<LOQ	5,17	32,5
	05-02-21	0,68	0,06	<LOQ	<LOQ	5,76	48,0
	18-02-21	0,78	0,06	<LOQ	<LOQ	4,39	78,0
	01-03-21	0,95	0,05	<LOQ	<LOQ	3,58	5,6
17-03-21	1,05	0,04	<LOQ	<LOQ	3,96	8,1	
14-04-21	1,00	0,04	<LOQ	<LOQ	3,30	21,3	
23-04-21	1,35	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,89	2,3	

Tableau 8. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Non Labour & Résidus In de l'essai Sol Résidus.

	Conc. µg.L ⁻¹												Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)	
	metazachlor ESA	metolachlor ESA	bentazone	chloridazon	desphenyl-chloridazon	mesosulfuron methyl	mesotrione	nicosulfuron	terbuthylazine	azoxystrobine	clothiamidine	Flufenact		
LOQ (µg.L⁻¹)	0,05	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,05	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01		
NL R in	18-12-19	0,08	<LOQ	0,83	<LOQ	1,33	<LOQ	0,07	0,11	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,3
	31-12-19	0,05	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,43	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12,5
	17-01-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,84	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	28,9
	03-02-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,40	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	33,6
	17-02-20	0,03	0,05	<LOQ	<LOQ	3,49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	55,0
	19-02-20	0,04	0,05	<LOQ	<LOQ	3,60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11,5
	24-02-20	0,03	0,07	<LOQ	<LOQ	3,90	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18,3
	09-03-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,00	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	35,2
	16-03-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,82	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	75,0
	25-03-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,56	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21,2
	08-04-20	0,07	0,05	<LOQ	<LOQ	5,58	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
	06-05-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	3,24	0,20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,1
	29-01-21	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,54	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	45,0
	01-02-21	0,06	0,06	<LOQ	<LOQ	4,64	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	37,8
	05-02-21	0,06	0,06	<LOQ	<LOQ	5,36	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	58,0
	18-02-21	<LOQ	0,05	<LOQ	<LOQ	3,64	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	78,0
	01-03-21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,80	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,9
17-03-21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,46	0,07	0,39	17,9	
14-04-21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,81	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	38,8	
23-04-21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,1	

Tableau 9. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Labour & Résidus In de l'essai Sol Résidus.

		Conc. µg.L ⁻¹				Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)
		desphenyl-chloridazon	chloridazon	nicosulfuron	metolachlor ESA	
LOQ (µg.L⁻¹)		0,02	0,01	0,02	0,05	
L R in	03-02-20	3,62	<LOQ	0,03	<LOQ	13,5
	17-02-20	2,90	<LOQ	<LOQ	<LOQ	45,0
	19-02-20	2,97	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24,9
	24-02-20	3,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,9
	02-03-20	3,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13,8
	09-03-20	5,58	<LOQ	<LOQ	<LOQ	35,3
	16-03-20	7,25	<LOQ	<LOQ	<LOQ	45
	25-03-20	4,28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	31,4
	29-01-21	3,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13,8
	01-02-21	4,19	<LOQ	<LOQ	<LOQ	25,4
	05-02-21	6,18	0,02	<LOQ	0,05	88,0
	18-02-21	3,58	<LOQ	<LOQ	<LOQ	78,0

Le desphenyl chloridazon est présent en quantité importante pour les trois lysimètres bien qu'aucune application de ce produit n'ait été recensée dans les archives disponibles à partir de 2005.

Bien qu'aucun apport de metazachlore n'ait été effectué depuis 2005, du metazachlore ESA (métabolite) est observé pour deux parcelles, en des concentrations différentes :

- de l'ordre de 1 µg.L⁻¹ et en permanence pour l'objet *Labour et Résidus out* (tableau 7),
- de l'ordre de 0.05 µg.L⁻¹ et non systématique (LOQ = 0.05 µg.L⁻¹) pour l'objet *Non labour et Résidus in* (tableau 8).

Du metolachlore ESA (métabolite) est observé non systématiquement et dans des concentrations légèrement supérieures à la LOQ sur les objets *Labour et Résidus out* (tableau 7), *Non labour et Résidus in* (tableau 8) et *Labour et Résidus in* (tableau 9). La dernière application de ce produit (S-metolachlore) date de 2005 (86 mg.m²). Dans le cas du lysimètre installé sous l'objet *Labour et Résidus out*, un flux de 22µg.m⁻² de metolachlore ESA a été observé entre le 17 février 2020 et le 14 avril 2021.

Vu la faible quantité d'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre de l'objet *Non labour et Résidus out*, les matières actives décelées ne sont pas interprétées.

L'interprétation ne doit pas se cantonner aux substances actives présentes dans les échantillons d'eau ; il convient également d'aborder les 'absentes' ; c'est-à-dire les substances pulvérisées sur le site expérimental depuis 2005 et qui ne sont pas observées dans les échantillons d'eau : le benzovindiflupyr (2020), la clomazone (appliquée en 2013 et 2017), le clopyralide (2017), le cloquintocet-mexyl (2014, 2016 et 2020), le desmedipham (2007 et 2017), le difeconazole (2017), le diflufenican (2011, 2012 et

2018), le dimethenamid-P (2007 et 2017), l'ethofumesate (2007 et 2017), le florasulam (2007, 2008, 2010 et 2016), le fluazifop-P-butyl (2017), le flufenacet (2019), l'iodosulfuron-méthyl-sodium (2008, 2010, 2011, 2012, 2014, 2016, 2018 et 2020), l'isoproturon (2006), le mefenpyr-diethyl (2020), le mesotrione (2015), le metamitron (2007, 2017), le metconazole (2009 et 2014), le metsulfuron-méthyl (2006, 2014 et 2020), la pendimethaline (2013), le pinoxaden (2020), le prothioconazole (2008, 2010, 2011, 2012, 2014, 2014, 2018 et 2020), le pyroxsulam (2016), le thiaclopride (2009), le thiencarbazone-methyl (2020) et le triflurosulfuron-méthyl (2005, 2007 et 2017).

4.2. Lysimètres en parcelles d'agriculteurs

4.2.1. Introduction

Les quatre parcelles suivies en Hesbaye font partie d'un réseau de 150 parcelles, distribuées dans une vingtaine d'exploitations agricoles situées en province du Hainaut, de Liège et de Namur et suivies par GRENeRA (GxABT) depuis 2001.

L'itinéraire cultural de ces quatre parcelles permet de distinguer deux groupes : un premier qualifié de 'conventionnel' et un second plus 'intensif' (régulièrement deux récoltes par an) (tableau 10).

Tableau 10. Successions culturales sur les parcelles équipées d'un lysimètre.

Catégorie	Successions culturales traditionnelles		Successions culturales intensives		
	Année	<i>Haute Bova</i>	<i>Sole 4</i>	<i>Chemin de fer</i>	<i>Bovenistier</i>
2010		betterave	froment	pois – haricot	poireau
2011		froment	pépinière	pomme de terre	pois - haricot
2012		pois	pépinière	froment	betterave
2013		froment	pépinière	lin	carotte
2014		betterave	maïs	carotte	pomme de terre
2015		froment	pomme de terre	fève – épinard	froment
2016		pomme de terre	froment	froment	fève – épinard
2017		froment	betterave	pois – haricot	lin
2018		betterave	froment	betterave	pois – haricot
2019		froment	fève / épinard	pomme de terre	betterave
2020		chicorée	pomme de terre	froment	carotte
2021		froment	froment	carotte	pomme de terre

Sur les 115 molécules appliquées sur ces quatre parcelles entre 2014 et 2020, 39 sont recherchées par la méthode multi-résidus eau.

4.2.2. Lysimètre 'Bovenistier'

Au cours des quatre dernières années, cette parcelle a reçu 27 matières actives différentes.

Les analyses des échantillons de **sol** prélevés les 6 mai, 10 juillet, 17 septembre, 20 octobre, 15 décembre 2020, 5 février et 13 avril 2021 complètent des résultats enregistrés en juillet, octobre et décembre 2019 (Sol-Phy-Ly / 2^{ème} année) ainsi qu'en octobre 2018 (Sol-Phy-Ly / 1^{ère} année) et les résultats antérieurs (octobre 2017 et avril 2018). Tous ces résultats figurent en annexe.

La concentration en 2-6 dichlorobenzamide continue à baisser. Lors de la première mesure (octobre 2017), ce métabolite du fluopicolide (Ellegaard-Jensen *et al.*, 2017) a été observé à une concentration de 7.2 et 3.1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ respectivement dans les couches 0-30 et 30-60 cm ($< 2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans la couche 60-90 cm). En octobre 2018, la concentration dans ces trois couches était de 2.1, 1.6 et 1.0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. En octobre 2019 et octobre 2020, le métabolite n'a plus été quantifié que dans la couche de surface (respectivement 1.83 et 1.2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Dans les échantillons d'eau, la concentration de ce métabolite était de 690 ng.l^{-1} au cours de l'hiver 2017/2018 et 850 ng.l^{-1} au cours de l'hiver 2018/2019. Le lysimètre n'a pas drainé d'eau

au cours de l'hiver 2019/2020. Au cours de l'hiver 2020/2021, la concentration moyenne de ce métabolite dans l'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre était de 730 ng.l⁻¹.

En 2014, trois applications de fluopicolide ont totalisé un apport de 250 g.ha⁻¹, soit 25 mg.m⁻². En octobre 2017, il restait 4.3 mg.m⁻² de 2-6 dichlorobenzamide. En octobre 2019 et 2020, il en restait respectivement cinq et neuf fois moins.

De la clomazone a été quantifiée dès octobre 2018. Cette parcelle fait l'objet de traitements réguliers (tous les deux-trois ans) avec cette matière active ; le dernier datant de 2018. L'année du traitement (12 mg.m⁻²), la clomazone est présente en octobre dans les trois couches de sol (9.1 mg.m⁻²). Ultérieurement (février 2019), elle n'est plus visible quasiment que dans la couche de surface. Cet herbicide n'a pas été détecté dans l'eau récoltée à la base du lysimètre. Le 4 avril 2020, un traitement de clomazone a été réalisé à raison de 7,2 mg.m⁻². Les analyses d'échantillons de sol prélevés le 6 mai 2020 révèlent la présence de 49 mg.m⁻² de clomazone jusqu'à 90 cm de profondeur. Cette concentration n'est pas expliquée. Aucune trace de clomazone n'a été détectée dans l'eau récoltée à la base du lysimètre (voir ci-après).

La clothianidin (néonicotinoïde – betterave) reste détectée dans la couche de surface jusqu'en juillet 2019.

Le difenoconazole observé le 19 juillet 2019 (2,5 µg.kg⁻¹) ferait suite à un traitement réalisé en 2013. Il est absent dans les échantillons du 16 octobre 2018 et un traitement sur betterave (2019) n'a été déclaré par l'agriculteur que le 20 aout. Cette observation est d'autant plus improbable que la DT 50 de cette molécule est comprise entre 85 et 130 jours. Le 21 septembre 2019, l'échantillon de sol révèle une concentration de 4.71 µg.m⁻². Cette concentration va légèrement diminuer jusqu'en juillet 2020. Le 30 juillet 2020, un apport de 12 mg.m⁻² est réalisé. La concentration observée (respectivement 21,8 3,1 et 5,4 µg.kg⁻¹ dans les couches 0-30, 30-60 et 60-90 cm, soit 12,5 mg.m⁻²) dans le sol le 17 septembre 2020 est cohérente avec cet apport. La concentration diminue ensuite régulièrement jusqu'à 8,3 µg.kg⁻¹ le 13 avril 2021

La présence de dimethenamid-p en été et automne 2019 fait suite à deux apports réalisés en début d'été 2019. Cette parcelle n'avait précédemment jamais été traitée avec cette matière active. Les deux traitements ont totalisé un apport de 53 mg.m⁻². La quantité retrouvée dans le sol (0-60 cm) en juillet 2019 est de 4.5 mg.m⁻². En octobre, cette matière active n'était plus visible que dans la couche 0-30 cm et à partir de décembre 2019, elle n'était plus quantifiable dans aucune des trois couches.

La présence d'epoxiconazole fait suite à un apport réalisé en mai 2015 (9 mg.m⁻²). Cette molécule, dont la DT50 est de 354 jours, avait déjà été détectée en 2017 (22.8 et 17.6 µg.kg⁻¹ dans les couches 0-30 cm et 30-60 cm). En décembre 2019, elle n'était plus visible qu'à une concentration de 8.8 µg.kg⁻¹, soit 3.6 mg.m⁻². Cette matière active se dégrade donc peu et n'est pas non plus très mobile puisqu'elle n'a jamais été détectée dans les échantillons d'eau (voir ci-après).

L'ethofumesate est un herbicide régulièrement (2011, 2012, 2016, 2018 et 2019) utilisé sur cette parcelle. Quatre traitements ont été réalisés au printemps en 2019. Les analyses de sol effectuées en juillet, octobre et décembre 2019 ne révèlent pas de lixiviation de cette matière active. Cette substance reste néanmoins détectée dans la couche de surface jusqu'en avril 2021 (dernier échantillon analysé).

Trois traitements de metamitron ont été réalisés au printemps 2019 pour un apport total de 144 mg.m⁻². Lest traitements précédents dataient de 2012. En octobre 2018, cette matière active n'a pas été détectée dans les échantillons de sol. En juillet 2019, la couche 0-60 cm contenait 4.9 mg.m⁻² de cette molécule. En octobre, il ne restait plus que 3.4 mg.m⁻² et à partir de décembre, elle n'est plus que sporadiquement visible dans des concentrations très faibles. Tous ces résultats sont assez cohérents avec les propriétés physico-chimiques et cette molécule et plus spécifiquement sa DT90 (~ 40 jours¹⁰).

¹⁰ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/448.htm> consulté le 24 avril 2020

La présence de S-metolachlore s'explique par des apports réalisés en 2011, 2016, 2018 et 2019. Le traitement réalisé en juillet 2018 (67 mg.m⁻²) était visible dans les analyses de sol effectuées en octobre 2018 (34.2 mg.m⁻² dans la couche 0-90 cm). Le traitement réalisé en juin 2019 (37 mg.m⁻²) était bien visible en juillet 2019 (21.2 mg.m⁻² dans la couche 0-90 cm) et en octobre 2019 (6.1 mg.m⁻² dans la couche 0-60 cm) et en décembre 2019 (3.2 mg.m⁻²). Les résultats de 2019 sont également assez cohérents avec les propriétés physico-chimiques de cette molécule et plus spécifiquement sa DT90 (~ 110 jours¹¹). Par la suite, les concentrations ont continué à diminuer (la teneur en avril 2021 est la moitié de celle observée en décembre 2019).

Le lysimètre de cette parcelle n'a 'produit' aucun échantillon d'eau au cours de l'hiver 2019/2020.

Le premier échantillon d'eau de l'hiver 2020/2021 a été collecté le 18 février 2021. Les analyses d'eau ont révélé, dans les échantillons prélevés jusqu'au 23 avril, la présence de 2,6 dichlorobenzamide (déjà évoqué ci-dessus), de desphenyl-chloridazon et de metolachlor ESA (tableau 11). Au total, 53 litres d'eau ont été récoltés au cours de cette période.

Au cours de cette période, la concentration moyenne en metolachlor ESA est de 1,7 µg/l. Le volume d'eau récolté entre le 18 février et le 23 avril est de 53 litres. Le lysimètre a donc récolté 90 µg de ce métabolite. Depuis janvier 2019, le lysimètre a collecté 335 µg de ce métabolite. De 2014 à 2018 (précédente convention), ce lysimètre a collecté de l'ordre de 900 µg de ce métabolite (celui-ci n'était encore) pas dosé dans les échantillons prélevés avant 2014). Ces 1235 µg (soit 1,2 mg) sont à comparer aux 237 mg épandus entre 2011 et 2019 sur la même superficie (1 mètre carré).

Tableau 11. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Bovenistier en Hesbaye.

		18-02-21	01-03-21	22-03-21	13-04-21	23-04-21	LOQ (µg.L ⁻¹)
Conc. µg.L ⁻¹	2,6 dichlorobenzamide	0,71	0,74	0,716	0,74	0,74	0,05
	desphenyl chloridazon	6,93	7,57	8,285	6,73	6,67	0,02
	bentazone	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01
	metolachlor ESA	1,69	1,67	1,58	1,56	1,61	0,05
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		22,90	3,08	9,82	6,18	3,28	

¹¹ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1027.htm> consulté le 24 avril 2020

4.2.3. Lysimètre 'Chemin de fer'

Au cours des quatre dernières années, cette parcelle a reçu 44 matières actives différentes.

Les analyses des échantillons de sol prélevés les 6 mai, 10 juillet, 17 septembre, 20 octobre, 15 décembre 2020, 5 février et 13 avril 2021 complètent des résultats enregistrés en juillet, octobre et décembre 2019 (Sol-Phy-Ly / 2^{ème} année) ainsi qu'en octobre 2018 (Sol-Phy-Ly / 1^{ère} année) et les résultats antérieurs (octobre 2017 et avril 2018). Tous ces résultats figurent en annexe.

Du fluopicolide a été appliqué sur la parcelle les 31 juillet et 12 août 2019 pour un total de 14 mg.m⁻². L'analyse du sol prélevé le 19 juillet 2019 ne révèle pas de trace du 2,6 dichlorobenzamide à l'inverse des analyses réalisées sur les échantillons prélevés jusqu'en avril 2021 (de 2 à 1 µg.kg⁻¹ dans la couche 0-30 cm, soit de 0.8 à 0.4 mg.m⁻²).

De la clomazone est apportée presque chaque année sur cette parcelle (2014, 2015, 2017, 2018 et 2019). L'apport réalisé le 14 mai 2019 est bien mis en évidence dans les résultats de l'analyse réalisée sur l'échantillon de sol prélevé en juillet (6.1 et 3.1 µg.kg⁻¹ dans les couches 0-30 et 30-60 cm). Les échantillons de sol prélevés jusqu'en avril 2021 affichent des concentrations 'bruit de fond' (de 3 à 2 µg.kg⁻¹) similaires à celle observée en octobre 2018.

La clothianidin (néonicotinoïde – betterave en 2018) reste détectée (non systématiquement) dans la couche de surface jusqu'en avril 2021.

Le desmedipham observé en octobre 2018 dans les trois couches de sol (1.9 mg.m⁻²) n'est plus quantifié, en juillet 2019 que dans la couche 0-30 cm (0.5 mg.m⁻²) et n'est plus visible ultérieurement. Cette matière active a été apportée à quatre reprises au printemps 2018 pour le désherbage de la betterave (25 mg.m⁻²). Ces observations sont assez cohérentes avec une DT90 comprise entre 26 jours (champ) et 129 jours (laboratoire)¹².

Les observations d'octobre 2018 avaient mis en évidence la présence de difenoconazole distribué également dans les trois couches de sol. Il s'agit d'un résidu du traitement réalisé en juillet 2014. En juillet 2019, deux apports de difenoconazole sont réalisés pour un total de 13,8 mg.m⁻². En septembre 2019, les échantillons prélevés révèlent la présence (jusqu'à 90 cm) de 16,3 mg.m⁻². Vu la concentration dans le sol avant l'apport (5,4 mg.m⁻²), ce résultat est cohérent avec la quantité apportée. En septembre 2020, la concentration de cette substance dans le sol est de 6,6 mg.m⁻². En avril 2021, elle est réduite de moitié.

La présence d'epoxiconazole fait suite à deux apports (35 mg.m⁻²) réalisés en mai et juin 2012. Nous n'avons pas d'information concernant les éventuels apports précédents. Les stocks observés dans le sol d'octobre 2018 à décembre 2019 montrent une décroissance continue (de 14.5 à 5.3 mg.m⁻²). Enfin, ces dernières valeurs sont également assez cohérentes avec celles d'octobre 2017 et avril 2018 (résultats d'une autre convention). En mai 2020, un apport a été réalisé sur culture de froment (8.75 mg.m⁻²). Le 10 juillet 2020, cette substance est présente dans les deux couches supérieures du sol à raison de 10 mg.m⁻² (à noter qu'avant l'apport, la concentration résiduelle dans le sol est de 4 mg.m⁻²). Le 17 septembre 2020 (après chute des feuilles et enfouissement des chaumes), la concentration dans le sol (quantification dans les trois couches) est de 15.5 mg.m⁻². Le 13 avril 2021, la concentration est de 6,3 mg.m⁻².

La présence d'ethofumesate en octobre 2018 (5.6 mg.m⁻²) fait suite à quatre apports réalisés en avril et mai 2018 (98 mg.m⁻²). L'apport précédant datait de 2015. Ces résultats sont assez cohérents avec les propriétés physicochimiques de cette molécule (DT90 comprise entre 100 jours (labo) et 264 jours

¹² PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/207.htm> consulté le 28 avril 2020

(champ)¹³). En octobre 2019 et avril 2021, il reste respectivement l'équivalent de 1.9 et 0.9 mg.m⁻² de cette substance dans le sol (couche 0-30 cm).

La présence de flufenacet en juillet 2019 s'explique par un apport (43 mg.m⁻²) de cette substance active réalisé en mai 2019. Le stock présent dans le sol (couche 0-30 cm) en juillet (12 mg.m⁻²), en octobre (1.5 mg.m⁻²) et en décembre (1.7 mg.m⁻²) est cohérent avec la DT50 (20 à 39 jours) et la DT 90 (78 à 132 jours) de cette molécule¹⁴. En avril 2021, le flufenacet est encore détecté dans la couche de surface à raison de 0.6 mg.m⁻².

Du metamitron est observé octobre 2018, jusque dans la couche 60-90 cm, à une concentration de 8 mg.m⁻². Sa présence fait suite à un apport de 105 mg.m⁻² réalisé au printemps 2018. Aucun apport n'est renseigné antérieurement (jusque 2010). Ces résultats sont cohérents avec les propriétés de cette molécule (DT90 comprise entre 37 jours (champ) et 50 jours (labo))¹⁵. En octobre 2019 et décembre 2020, la concentration (uniquement située en surface) est respectivement de 1.8 et 0.5 mg.m⁻². En avril 2021, il n'est plus quantifiable dans le sol.

La présence de metolachlor (6.9 mg.m⁻²) en juillet 2019 est expliquée par l'utilisation de cette matière active en mai 2018 à raison de 125 mg.m⁻². La concentration va régulièrement diminuer jusqu'en avril 2021 (2 mg.m⁻²).

Par ailleurs, dans le cadre d'une autre convention, cette matière active avait été détectée (4 mg.m⁻²) en octobre 2017, suite à un apport de 67 mg.m⁻² réalisé en juillet 2017. Cette concentration mesurée en octobre 2017 est assez cohérente avec les propriétés de cette molécule (DT90 au champ de 112 jours)¹⁶. En avril 2018, elle était présente à raison de 2.4 mg.m⁻².

La faible présence (0.9 mg.m⁻²) de phenmedipham en octobre 2018 est difficilement explicable car :

- cette matière active a été apportée en mai 2018 à raison de 32 mg.m⁻²;
- les analyses de sol effectuées en juillet, octobre et décembre 2019 révèlent sa présence à une concentration décroissante (de 2.4 mg.m⁻² à 0.5 mg.m⁻²).

En avril 2021, la concentration dans le sol de cette substance est de 0.3 mg.m⁻².

Les analyses d'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre (63 litres entre le 16 janvier 2020 et le 25 mars 2020 et 40 litres entre le 18 février et le 23 avril 2021) révèlent (tableau 12) la présence de 7 molécules :

- Metolachlor ESA. Il s'agit d'un métabolite du S-metolachlore, herbicide utilisé en 2009 et 2017 pour du haricot, en 2015 pour de la fève des marais et en 2018 pour de la betterave. Rappelons que vu les conditions de sécheresse depuis 2017, ce lysimètre n'avait pas récolté d'eau au cours de l'hiver 2018-2019. La présence importante de ce métabolite s'explique donc, en partie, par le traitement appliqué en printemps 2018 (120 mg.m⁻²). La quantité récoltée à l'exutoire du lysimètre est de 0,6 mg.m⁻². Cependant, sa concentration dans l'eau (de l'ordre de 12.000 ng.l⁻¹) est supérieure à la limite de potabilité (1000 ng.l⁻¹). Au cours de l'hiver 2020/2021, le lysimètre a récolté une quantité similaire (0,576 mg.m⁻² de ce métabolite).
- Bentazone. Cette matière active a été apportée en 2010 et 2017 pour le désherbage de pois et d'haricot (0,86 g.m⁻²). La concentration observée dans l'eau (19 ng.l⁻¹) est conforme à la norme

¹³ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/278.htm> consulté le 4 mai 2020

¹⁴ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/331.htm> consulté le 4 mai 2020

¹⁵ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/448.htm> consulté le 4 mai 2020

¹⁶ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1027.htm> consulté le 4 mai 2020

de potabilité. La quantité récoltée à l'exutoire du lysimètre est de 18 ng.m⁻². Cette substance n'a pas été détectée au cours de l'hiver 2020/2021.

- 2,6 dichlorobenzamide. Il s'agit du métabolite du dichlobenil (herbicide total interdit en agriculture et retiré de la vente depuis de nombreuses années) mais également du métabolite du fluopicolide (fongicide utilisé pour la pomme de terre en 2019). La quantité du fluopicolide apportée est de 1200 µg.m⁻² ; la quantité de ce métabolite récoltée au cours de l'hiver 2019-2020 est de 12 µg.m⁻². Au cours de l'hiver 2020/2021, cette quantité est de 5 µg.m⁻².
- Azoxystrobin. Ce fongicide a été appliqué sur la parcelle en 2014 pour des carottes (25 mg.m⁻²) et en 2019 pour des pommes de terre (50 mg.m⁻²). La quantité récoltée au cours de l'hiver 2019-2020 est de 48 ng.m⁻² ; soit un millionième de la dose apportée. Cette substance n'a pas été détectée au cours de l'hiver 2020/2021.
- Desphenyl chloridazon. Ce métabolite du chloridazon est très persistant puisque la dernière application de cet herbicide date de 2002. La concentration de cet herbicide (interdit depuis cette année) est supérieure à la limite de potabilité (4500 ng.l⁻¹). Au cours de l'hiver 2019/2020, le lysimètre a drainé 694 µg.m⁻². Au cours de l'hiver 2020/2021, le lysimètre a drainé 459 µg.m⁻² de ce métabolite.
- Clothianidine. Il s'agit d'un néonicotinoïde qui ne peut plus être utilisé depuis cette année pour l'enrobage de semences (betterave). Cette substance n'a pas été détectée au cours de l'hiver 2020/2021.
- Flufenacet. Il s'agit d'un herbicide utilisé en 2011 et 2019 pour le désherbage de pommes de terre. La quantité apportée en 2019 sur la parcelle est de 43 mg.m⁻². La quantité récoltée à l'exutoire du lysimètre au cours de l'hiver 2019-2020 est de 37 ng.m⁻². Cette substance n'a pas été détectée au cours de l'hiver 2020/2021.

Tableau 12. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Chemin de fer en Hesbaye.

		Chemin de fer							LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
		16/01/20	3/02/20	17/02/20	2/03/20	9/03/20	16/03/20	25/03/20	
Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Metolachlor ESA	4.98	12.96	13.35	11.41	11.801	11.504	12.285	0.05
	Bentazone	0.02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
	2,6 Dichlorobenzamide	0.35	0.19	0.19	0.13	0.19	0.18	0.18	0.05
	Azoxystrobin	0.052	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
	Chloridazon	0.007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
	Desphenyl- chloridazon	6.72	14.67	9.49	8.72	10.59	14.15	16.07	0.02
	Clothianidin	0.043	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.04
Flufenacet	0.040	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01	
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		0.92	10.22	10.28	7.92	31.8	1.68	0.64	

		Chemin de fer						LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
		18-02-21	01-03-21	22-03-21	13-04-21	23-04-21	06-05-21	
Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	metolachlor ESA	12.18	13.93	14.83	15.69	17.82	16.29	0.05
	2,6 dichlorobenzamide	0.12	0.13	0.126	0.13	0.13	0.11	0.05
	Desphenyl- chloridazon	10.11	11.20	12.614	10.91	10.74	10.96	0.02
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		12.46	0.56	17.78	7.12	2.28		

4.2.4. Lysimètre 'Sole 4'

Au cours des quatre dernières années, cette parcelle a reçu 38 matières actives différentes.

Les analyses des échantillons de sol prélevés les 6 mai, 10 juillet, 17 septembre, 20 octobre, 15 décembre 2020, 5 février et 13 avril 2021 complètent des résultats enregistrés en mars, juillet, octobre et décembre 2019 (Sol-Phy-Ly / 2^{ème} année) ainsi qu'en octobre 2018 (Sol-Phy-Ly / 1^{ère} année) et les résultats antérieurs (octobre 2017 et avril 2018). Tous ces résultats figurent en annexe.

La présence de 2.6 dichlorobenzamide observée à plusieurs reprises ces quatre dernières années dans la couche 0-30 cm fait vraisemblablement suite à un apport réalisé en 2014 en culture de pomme de terre. La parcelle ayant été louée à un tiers à cette occasion, l'information disponible en matière de traitements phytopharmaceutique est lacunaire. Grosso modo, on constate un niveau de concentration similaire à celui observé dans la parcelle Bovenistier pour un apport réalisé également en 2014.

La clothianidin (néonicotinoïde – betterave) reste détectée dans la couche de surface.

La clomazone apportée le 12 mai 2020 (66 mg.m⁻²) est détectée dans la couche de surface le 10 juillet 2020 à une concentration de 1.4 mg.m⁻². A partir du 20 octobre 2020, cette substance n'est plus détectée dans le sol.

La présence de difenoconazole en octobre 2018 (2.8 mg.m⁻²) s'explique par l'apport réalisé en août 2017 (9 mg.m⁻²). En avril 2021, cette substance n'est plus détectée dans le sol.

La présence d'epoxiconazole fait suite à un usage réalisé en août 2017 (5 mg.m⁻²) et quantifié (autre convention) en octobre 2017 à une concentration de 12.5 mg.m⁻². Un apport de 9 mg.m⁻² a été réalisé en mai 2018. En octobre de la même année, il restait 12.2 mg.m⁻² dans le sol. En mars 2019, il restait 7.6 mg.m⁻² et en avril 2021, le stock était de 3.6 mg.m⁻². Notons également que les quantités déclarées par l'agriculteur sont conformes aux usages.

Les concentrations d'ethofumesate observées en octobre 2018 (3.6 mg.m⁻²) font suite à quatre traitements réalisés au printemps 2017 (43 mg.m⁻²). Ce résultat analytique est presque cohérent avec les propriétés de cette molécule (DT90 au champ : 264 jours). Par contre, le traitement déclaré en août 2019 (40 mg.m⁻²) n'est pas observé en octobre 2019 (la concentration dans le sol est identique à celle observée en juillet 2019, soit 2.6 mg.m⁻²). En avril 2021, la concentration dans le sol est de 1.1 mg.m⁻².

La présence de metamitron (entre 0.5 et 1.1 mg.m⁻² au cours de la période octobre 2018 – octobre 2019) s'explique par un apport de 175 mg.m⁻² au printemps 2017. Ce constat est assez similaire à celui observé sur la parcelle Bovenistier (il reste environ 1% de l'apport après 18 mois). En 2020, la concentration a progressivement diminué pour ne plus être quantifiable en 2021.

La présence de metolachlore en juillet 2019 (4.2 mg.m⁻²) fait suite à un apport de 77 mg.m⁻² de s-metolachlore en avril 2019. Ces résultats sont cohérents avec les propriétés de cette molécule (DT90 de 110 jours). En décembre 2019, il ne restait plus que 0.7 mg.m⁻² de cette substance dans le sol, quantité restée stable jusqu'en avril 2021.

La présence régulière et décroissante (de 4.3 mg.m⁻² en octobre 2018 à 0.9 mg.m⁻² en décembre 2019) de propiconazole est expliquée par trois traitements (2016, 2017 et 2018). Depuis lors, la concentration n'a guère évolué. Cette molécule avait déjà été détectée dans les échantillons de sol prélevés en octobre 2017 et avril 2018.

En octobre 2018, les analyses de sol n'ont plus révélé de trace du phenmedipham apporté en avril et mai 2017 (84 mg.m⁻²). Les analyses ont montré des traces de phenmedipham en juillet et octobre 2019 à des concentrations similaires (2.1 mg.m⁻²), cependant le traitement a été déclaré pour août 2019. A partir d'octobre 2020, la concentration s'est stabilisée à 0.5 mg.m⁻².

Les analyses d'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre entre le 6 décembre 2019 et le 8 avril 2020 (229,22 litres) et entre le 2 décembre 2020 et le 23 avril 2021 (200 litres) révèlent la présence de quatre molécules :

- Metazachlor ESA. Il s'agit d'un métabolite du metazochlore, herbicide vraisemblablement utilisé pour le désherbage de la pépinière d'arbres fruitiers en place (par un tiers) entre 2011 et 2013. Cet herbicide est également agréé pour la culture de colza, de poireaux et de choux. Il est apparu à l'exutoire du lysimètre au cours de l'hiver 2014-2015 à une concentration de 4438 ng.l⁻¹. Les concentrations mesurées en début et fin d'hiver 2019/2020 sont respectivement de 674 et 170 ng.l⁻¹ ; la limite de potabilité étant fixée à 500 ng.l⁻¹. Ce métabolite n'est plus détecté à partir du 29 décembre 2020. Dans le cas présent, il aura donc fallu cinq années de percolation pour « récupérer » une eau potable.
- Metolachlor ESA. Il s'agit d'un métabolite du S-metolachlore, herbicide utilisé en 2014 et 2019. Il a été détecté à partir de l'hiver 2015-2016 à une concentration de 573 ng.l⁻¹. Cette concentration est restée du même ordre de grandeur au cours des hivers suivants. En termes de flux, 77 mg.m⁻² de S-metolachlore ont été apportés en 2019 (62 mg.m⁻² en 2014). Au cours de l'hiver 2019/2020, le lysimètre a récolté l'équivalent de 0.12 mg.m⁻². Au cours de l'hiver 2020/2021, le lysimètre a récolté l'équivalent de 0.07 mg.m⁻² (concentration moyenne dans l'eau de 340 ng.l⁻¹).
- Desphenyl-chloridazon. Il s'agit d'un métabolite du chloridazon, herbicide autorisé jusqu'en 2019 en betterave. La dernière utilisation possible date de 2002 mais l'agriculteur n'a pu nous confirmer (ou infirmer) si cet herbicide avait été utilisé à cette occasion. Un peu plus de 4.4 et 3.2 mg.m⁻² ont été lixiviés au cours des hivers 2019/2020 et 2020/2021. Ce flux est cinq fois plus important que celui observé sur la parcelle Chemin de fer. Ceci s'explique principalement par la quantité d'eau (quatre fois) plus importante collectée à la parcelle Sole 4.

Tableau 13. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Sole 4 en Hesbaye.

		Sole 4												LOQ (µg.L ⁻¹)
		02-12-20	18-12-20	29-12-20	08-01-21	22-01-21	29-01-21	05-02-21	18-02-21	01-03-21	22-03-21	13-04-21	23-04-21	
Conc. µg.L ⁻¹	metazachlor ESA	0.08	0.07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05
	metolachlor ESA	0.45	0.45	0.42	0.42	0.39	0.39	0.38	<LOQ	<LOQ	0.32	0.35	0.37	0.05
	Chloridazon	0.01	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01
	Desphenyl- chloridazon	18.40	19.50	18.36	18.69	18.45	15.12	15.37	12.77	12.97	14.80	12.01	12.37	0.02
	Nicosulfuron	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		21.3	8.54	19.62	13.88	19.24	21.92	36.8	21.7	5.98	15.36	15.36	0.42	

4.2.5. *Lysimètre Haute Bova*

Au cours des quatre dernières années, cette parcelle a reçu 35 matières actives différentes.

Les analyses des échantillons de sol prélevés les 6 mai, 10 juillet, 17 septembre, 20 octobre, 15 décembre 2020, 5 février et 13 avril 2021 complètent des résultats enregistrés en avril, juillet, octobre et décembre 2019 (Sol-Phy-Ly / 2^{ème} année) ainsi qu'en octobre 2018 (Sol-Phy-Ly / 1^{ère} année) et les résultats antérieurs (octobre 2017 et avril 2018). Tous ces résultats figurent en annexe.

Comme pour les trois autres parcelles, la clothianidin (néonicotinoïde – betterave) reste détectée dans la couche de surface.

La présence de difenoconazole (7.2 mg.m⁻²) en octobre 2018 dans les deux couches de sol fait suite à un apport réalisé en juillet 2018 (10 mg.m⁻²). Un an après l'apport, c'est-à-dire en juillet 2019, il reste 3.5 mg.m⁻², observés uniquement dans la couche de surface. En avril 2021, il reste 1.1 mg.m⁻², toujours uniquement dans la couche de surface.

La présence d'époxiconazole est la conséquence d'apports réguliers (2011, 2013, 2014, 2015, 2017 et 2018) pour un total de 46 mg.m⁻². Le fait d'observer 10.1 mg.m⁻² en octobre 2018 alors que l'apport précédent (août 2018) n'est que de 6 mg.m⁻² témoigne de la rémanence de ce fongicide dans le sol. La concentration dans la couche de surface a diminué jusqu'en avril 2021 (4 mg.m⁻²).

L'ethofumesate observé en octobre 2018 (1.1 mg.m⁻²) est la conséquence d'un apport réalisé en mai 2018 (40 mg.m⁻²). Ces résultats sont assez cohérents avec les propriétés physicochimiques de cette molécule (DT90 comprise entre 100 jours (labo) et 264 jours (champ)¹⁷). En juillet 2019, il reste l'équivalent de 1 mg.m⁻² de cette substance dans le sol, uniquement dans la couche de surface. A partir d'octobre 2020, cette substance n'a plus été détectée dans le sol.

Le metamitron observé en octobre 2018 (moins de 1 mg.m⁻²) est la conséquence d'un apport réalisé au printemps 2018 (58 mg.m⁻²). Ces résultats sont cohérents avec les propriétés de cette molécule (DT90 comprise entre 37 jours (champ) et 50 jours (labo))¹⁸. Sa présence dans l'échantillon de sol prélevé en octobre 2019 (l'équivalent de 2.5 mg.m⁻²) n'est pas expliquée. Par la suite, sa concentration baissé pour ne plus être détectée systématiquement à partir de juillet 2020.

La présence, en faible quantité (moins de 1 mg.m⁻²), du metolachlore en 2019 contraste avec son absence en octobre 2018, année de l'apport (38 mg.m⁻²). Le 2 juin 2020, un apport de 14.4 mg.m⁻² est réalisé. Préalablement à cet apport (6 mai 2020), l'analyse indique un « bruit de fond » de 0.4 mg.m⁻². Le 10 juillet 2020, les analyses de sol révèlent la présence, dans les trois couches de sol, de 15.5 mg.m⁻². Le 20 octobre 2020, la concentration (dans la couche de surface) est de 1 mg.m⁻² ; le 13 avril 2021, elle est réduite de moitié.

Le phenmdipham apporté en mai 2018 (54 mg.m⁻²) n'est détecté qu'à une concentration de 2 mg.m⁻² en juillet 2019 et ne l'est plus à partir d'octobre 2020.

En juin 2020, deux traitements successifs de dimethenamide-P sont réalisés (apport total de 25 mg.m⁻²). Cette substance est détectée dans les trois couches de sol en juillet 2020 (3.3 mg.m⁻²). Elle est encore détectée à une seule reprise (octobre 2020) à une concentration de 0.6 mg.m⁻².

¹⁷ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/278.htm> consulté le 6 mai 2020

¹⁸ PPDB <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/448.htm> consulté le 6 mai 2020

Les analyses d'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre entre le 2 mars et le 8 avril 2020 (102 litres) et entre le 18 février et le 23 avril 2021 (43 litres) révèlent la présence de quatre molécules :

- Metolachlor ESA. Il s'agit d'un métabolite du S-metolachlore, herbicide utilisé en 2014 et 2018. Il a été détecté à partir de l'hiver 2014-2015 à une concentration de 806 ng.L⁻¹. Cette concentration est restée du même ordre de grandeur au cours des deux hivers suivants. En termes de flux, 38 mg/m² de S-metolachlore ont été apportés en 2018 (77 mg.m⁻² en 2014). Au cours des hivers 2019/2020 et 2020/2021, le lysimètre a récolté l'équivalent de 94 et 41 µg.m⁻².
- Chloridazon. Il s'agit d'un herbicide utilisé en betterave. Deux utilisations sont recensées au cours des 10 dernières années, en 2014 (26 mg.m⁻²) et 2018 (104 mg.m⁻²). L'eau récoltée au cours des hivers 2019/2020 et 2020/2021 a entraîné l'équivalent de 0.7 et 0.1 µg.m⁻². Contrairement aux lysimètres précédents (pas d'usage de chloridazon depuis plus de 15 ans), un apport récent de cette matière active se concrétise par une détection de celle-ci dans l'eau de percolation.
- Desphenyl chloridazon. Il s'agit d'un métabolite du chloridazon. L'eau récoltée au cours des hivers 2019/2020 et 2020/2021 a entraîné l'équivalent de 2 et 0.8 mg.m⁻² ; soit grosso modo, un cinquantième de l'apport de 2018. Ce ratio est très élevé en comparaison à d'autres matières actives retrouvées (un millième, voire un millionième) à l'exutoire de ces quatre lysimètres.
- Epoxiconazole. Tous lysimètres confondus (Hesbaye et Gembloux), cette substance n'a été observée qu'une seule fois (18/02/21) dans l'eau collectée à la base d'un lysimètre. Vu le faible volume d'eau recueilli (2.54 litres), le flux (30 µg.m⁻²) est minime (0.06%) par rapport à la quantité apportée (46 mg.m⁻²) entre 2011 et 2018.

Tableau 14. Concentration en PPP dans l'eau de percolation du lysimètre de la parcelle Haute Bova en Hesbaye.

		Haute Bova					LOQ (µg.L ⁻¹)
		2/03/20	9/03/20	16/03/20	25/03/20	8/04/20	
Conc. µg.L ⁻¹	Metolachlor ESA	1.418	0.989	0.666	0.599	0.627	0.050
	Chloridazon	0.008	0.009	0.006	0.006	0.009	0.006
	Desphenyl-chloridazon	16.103	19.028	23.25	25.516	28.604	0.021
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		22.24	32.64	30.34	14.32	2.52	

		18/02/21	01/03/21	22/03/21	13/04/21	23/04/21	LOQ (µg.L ⁻¹)
		Conc. µg.L ⁻¹	Metolachlor ESA	0,66	0,85	0,94	
Chloridazon	<LOQ		<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,01
Desphenyl-chloridazon	17,30		18,17	19,786	16,92	17,60	0,02
Epoxiconazole	0,12		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02
Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)		2,54	9,46	17	11,2	2,52	

4.3. Conclusions

Les conditions climatiques de l'automne-hiver 2019/2020 (482 mm, d'octobre à mars) ont été plus propices à la collecte de volumes d'eau représentatifs dans plusieurs lysimètres que celles observées au cours de l'automne-hiver 2018/2019 (386 mm, d'octobre à mars).

L'hiver 2020/2021 est intermédiaire en terme de pluviométrie (444 mm, d'octobre à mars).

Les volumes d'eau récoltés aux exutoires des lysimètres au cours des deux derniers hivers (en moyenne, respectivement 182 mm et 161 mm pour 2019/2020 et 2020/2021) sont assez cohérents avec la pluviométrie décrite ci-dessus.

Les analyses d'eau réalisées ont permis de mettre en évidence quelques métabolites présents en concentration importante tel que le 2,6 dichlorobenzamide, le desphenyl-chloridazon et le metolachlore ESA. Des traces de nicosulfuron, bentazone, azoxystrobin, clothianidin et flufenacet ont été trouvées mais de façon plus sporadique (pas décelées dans chaque échantillon d'eau).

Par ailleurs, une trentaine de substances actives pulvérisées au cours des années précédentes sur deux parcelles (Bovenistier et Gembloux) n'ont pas été observées dans les échantillons collectés aux exutoires des lysimètres.

En ce qui concerne le glyphosate, les analyses de sol réalisées tant dans la plateforme expérimentale *Sol Résidus* de Gembloux Agro-Bio Tech que sur une parcelle de Hesbaye ont montré que cette matière active, ainsi que son métabolite, l'AMPA, se dégradent très vite (quelques semaines) et ne migrent pas dans les couches 'profondes' du sol. Les analyses d'eau n'ont d'ailleurs mis en évidence aucune trace de ces deux molécules.

En ce qui concerne la bentazone, l'expérimentation mise en place sur la plateforme expérimentale *Sol Résidus* a également mis en évidence une rapide dégradation de cette matière active dans la couche humifère du sol. Aucune trace de bentazone n'a été trouvée dans les échantillons d'eau collectés sur ce site.

Par contre, sur un des lysimètres situés en Hesbaye, de la bentazone a été détectée (19 ng.l^{-1}) au cours de l'hiver 2019-2020 suite à un apport réalisé au printemps 2017 (rappelons que ce lysimètre n'a pas drainé d'eau au cours de l'hiver 2018-2019 et que les échantillons d'eau de l'hiver 2017-2018 n'avaient pas révélé de bentazone).

Les analyses de sol ont révélé des résultats cohérents vis-à-vis des traitements réalisés (relation dosage – ancienneté du traitement ; caractéristiques physico-chimiques des matières actives) et des observations réalisées aux exutoires des lysimètres. Globalement, des herbicides utilisés en betterave, maïs, pomme de terre et colza ainsi que des fongicides (triazoles) utilisés en céréales et betterave sont régulièrement quantifiés (matières actives et/ou métabolites).

5. Désherbage des céréales

5.1. Dispositif expérimental

Dans un souci de caractériser l'efficacité des méthodes disponibles actuellement pour réduire l'utilisation du glyphosate post récolte froment, cet essai comporte des modalités croisant l'utilisation de la herse étrille selon différentes intensités (0, 1, 2 et 3 passages) et l'utilisation d'herbicides sélectifs suivant différentes doses d'application (0, 1/2 dose et pleine dose). Cet essai est mené en petites parcelles d'expérimentations (2 x 8 m) selon un dispositif expérimental en quatre répétitions, sur les parcelles de la ferme expérimentale de Gembloux Agro Bio-Tech. Cet essai comporte 24 modalités différentes (figure 11).

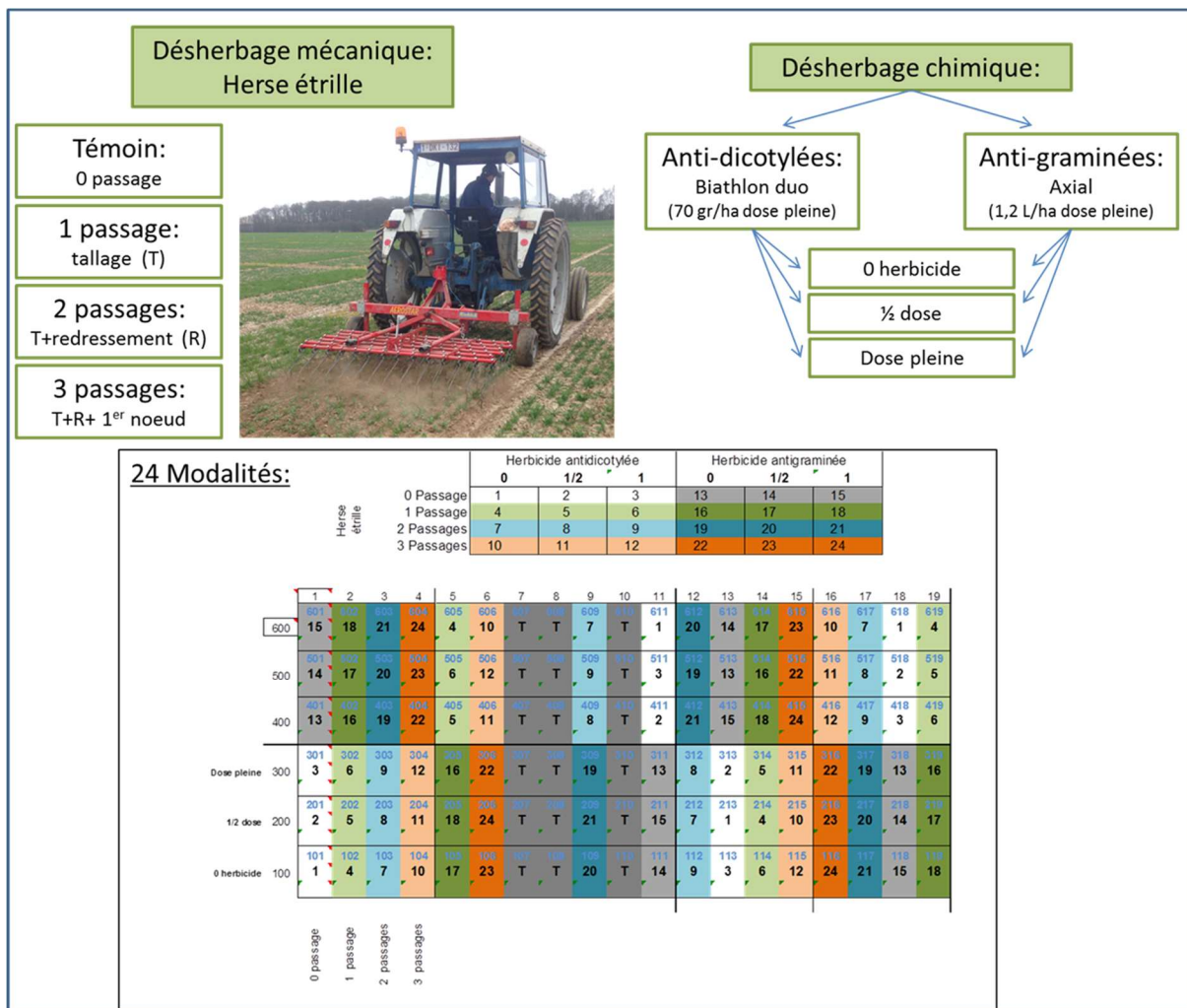



Figure 11. Essai désherbage Sol-Phy-Ly. Protocole expérimental 2019 & 2020.

Afin de déterminer l'efficacité de chaque système sur les deux familles d'adventices (graminées et dicotylédones), l'utilisation d'herbicides sélectifs anti-graminées et d'herbicides sélectifs anti-dicotylées a été choisie pour constituer les deux grandes parties de l'essai. Pour les essais des années culturales 2018-2019 et 2019-2020, les choix se portent sur la formule commerciale Axial pour l'anti-graminées (50g/l pinoxaden et 12.5 g/l cloquintocet-mexyl) et Biathlon duo pour l'anti-dicotylées (71.4% tritosulfuron et 5.4% florasulam).



En ce qui concerne les essais en cours pour l'année culturale 2020-2021, le dispositif expérimental (figure 12 et tableau 15) a été modifié par rapport aux deux années précédentes afin d'élargir les techniques de désherbage mécanique. Ainsi, des modalités contenant la houe rotative ont été ajoutées (un passage de houe, un passage de houe et deux passages de herses). De plus, à la suite des conclusions des deux dernières années précédentes, les modalités comprenant trois passages de herse ont été supprimées.

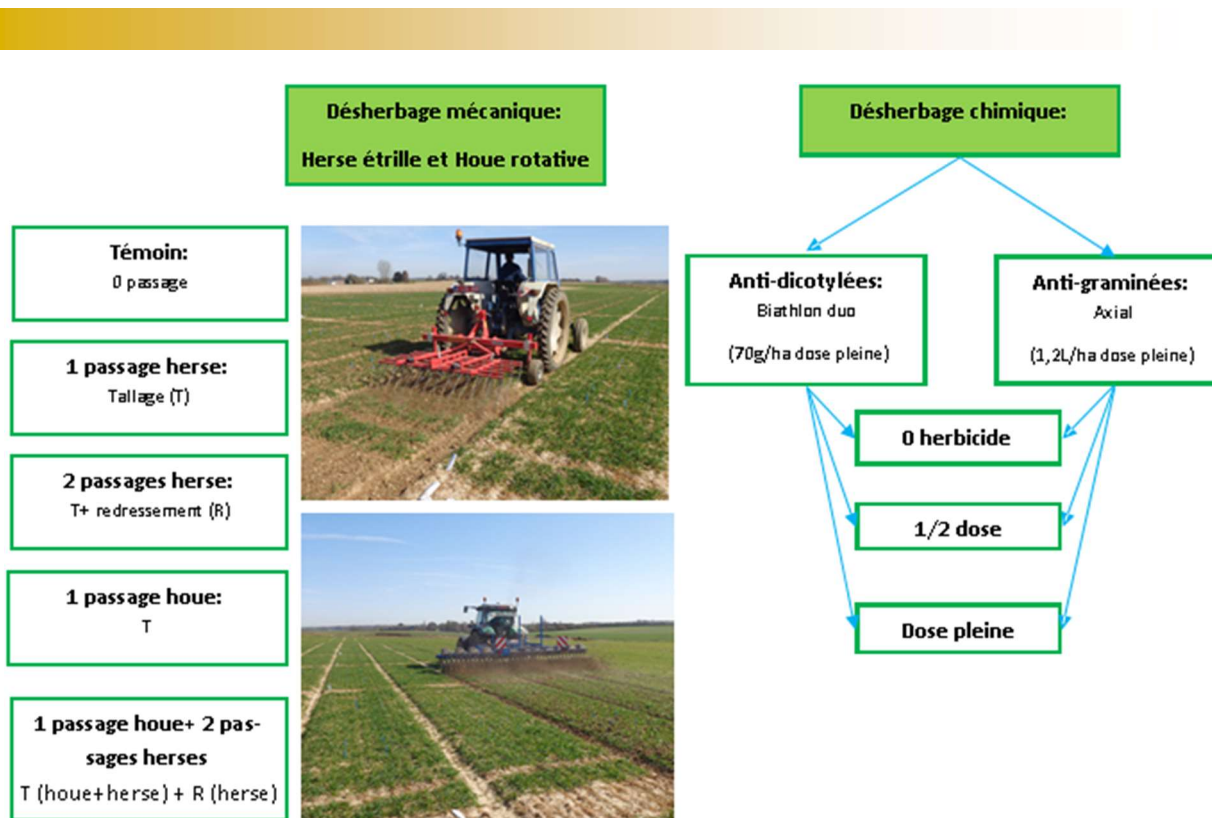
Les modalités de désherbage chimique sont en 2020-2021 identiques aux deux années culturales précédentes. Les dosages à pleine dose et ½ dose restent présents et répondent à nos objectifs de réduire la quantité de pesticide nécessaire à la protection des cultures, en accord avec les réflexions menées par la commission européenne en vue de réduire de 50 % l'utilisation de pesticide d'ici 2030¹⁹.

L'essai de 2020-2021 comprend 30 modalités comparées à 24 lors des deux années précédentes.

Les résultats de cette expérimentation seront présentés dans le premier rapport (juin 2022) de la deuxième phase de Sol-Phy-Ly.

¹⁹

https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/actions-being-taken-eu/farm-fork_en



30 Modalités

	Herbicide antigraminée			Herbicide antidicotylée		
	0	1/2	1	0	1/2	1
0 Passage	1	2	3	16	17	18
1 herse	4	5	6	19	20	21
2 herse	7	8	9	22	23	24
1 houe	10	11	12	25	26	27
1 houe 1 herse + 1 herse	13	14	15	28	29	30

600	18	21	24	27	30	10	8	3	6	15	29	27	23	18	20	5	2	7	14	11
500	17	20	23	26	29	12	7	1	4	13	28	25	22	16	19	4	1	8	15	12
400	16	19	22	25	28	11	9	2	5	14	30	26	24	17	21	6	3	9	13	10
300	3	6	9	12	15	26	23	17	19	29	14	11	7	1	5	21	16	22	28	26
200	2	5	8	11	14	25	24	18	20	30	13	10	9	2	6	20	17	23	30	27
100	1	4	7	10	13	27	22	16	21	28	15	12	8	3	4	19	18	24	29	25
Herse	0	1x	2x	0	2x	0	2x	0	1x	2x	2x	0	2x	0	1x	1x	0	2x	1x	0
Houe	0	0	0	1x	1x	1x	0	0	0	1x	1x	1x	1x	0	0	0	0	0	1x	1x

Figure 12. Essai désherbage 2020-2021. Protocole expérimental.

Tableau 15. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage 2019-2020. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.

Date	Activités		Stade
30/03/2021	Passage herse étrille et houe rotative (Tallage)	P1	plein tallage
31/03/2021	Désherbage chimique		plein tallage
01/04/2021	Passage herse étrille sur modalité houe+herse (Tallage)	P1	plein tallage
16/04/2021	Passage herse étrille tallage redressement	P2	Redressement

5.2. Observations

5.2.1. Année culturale 2018-2019

L'ensemble des observations réalisées sur ces essais concernent la caractérisation du développement des cultures et des adventices au cours de la période végétative et la caractérisation des paramètres de rendements aux termes de la culture (tableau 16).

Les mesures réalisées concernent :

- le relevé des adventices pour chaque modalité au sein de quadrats. Il détaille les différentes espèces observées, leur dénombrement et leur caractérisation. Celui-ci est réalisé au rythme des interventions réalisées sur les parcelles ;
- l'identification des stades de développement du froment (échelle BBCH) et de son état sanitaire ;
- la mesure du rendement en grains.

Tableau 16. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2018-2019.

Date	Activités		Stade
29/03/2019	Comptages adventices	T0	Plein tallage
1/04/2019	Passage herse étrille tallage	P1	Plein tallage
10/04/2019	Comptages adventices	T1	Redressement
12/04/2019	Passage herse étrille redressement	P2	Redressement
19/04/2019	Désherbage chimique		1er nœud
23/04/2019	Comptages adventices	T2	1er nœud
23/04/2019	Passage herse étrille 1er nœud	P3	1er nœud
13/05/2019	Comptages adventices	T3	Dernière feuille pointante

5.2.2. Année culturale 2019-2020

Les observations réalisées sur ces essais pour l'année culturale 2019-2020 ont pour objectifs de caractériser le développement des adventices et de la céréale pendant la phase végétative, ainsi que de déterminer le rendement du froment au terme de la culture. Les dates auxquelles ont été réalisées ces observations sont présentées dans le tableau 17.

Les mesures réalisées concernent:

- le relevé des adventices pour chaque modalité au sein de quadrats de 0,25m². Il est réalisé par espèce d'adventices. Elles sont dénombrées ainsi que caractérisées. Les relevés devaient être réalisés avant la première intervention de désherbage et après celles de désherbage effectuées sur les parcelles. Malheureusement à cause de la covid-19, aucun comptage n'a été effectué avant la première intervention de désherbage et seul un comptage a été réalisé à la fin de l'ensemble des interventions de désherbage. Cette contrainte rend l'interprétation des résultats plus délicate puisqu'aucune information concernant la population d'adventices initiales au sein des différentes parcelles n'a pu être collectée.
- L'identification des stades de développement du froment (échelle BBCH) et de son état sanitaire.
- La mesure du rendement en grains.

Tableau 17: Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019-2020.

Date	Activités 2019-2020		Stade
23/03/2020	Passage herse étrille tallage	P1	plein tallage
16/04/2020	Passage herse étrille tallage redressement	P2	Redressement
27/04/2020	Désherbage chimique		1er nœud
05/05/2020	Passage herse étrille 1er nœud	P3	1er nœud
22/06/2020	Comptage adventices		Grains aqueux

5.2.3. Année culturale 2020/2021

Les observations réalisées sur ces essais pour l'année culturale 2020-2021 ont pour objectif de caractériser le développement des adventices et de la céréale pendant la phase végétative, ainsi que de déterminer le rendement du froment au terme de la culture. Les dates auxquelles ont été réalisées ces observations sont présentées dans le tableau 18.

Le protocole a été complété et modifié par rapport à l'année culturale 2019-2020 afin premièrement, de permettre de mieux « cerner » la variabilité spatiale de distribution des adventices et deuxièmement, d'avoir plus d'informations pour améliorer l'interprétation des résultats.

Pour ce faire :

- le relevé des adventices pour chaque modalité est réalisé au sein de quadrats de 0,25m². Il est réalisé par espèce d'adventices. Elles sont dénombrées ainsi que caractérisées. Le nombre de quadrats de dénombrement est doublé (deux par parcelle) par rapport aux années précédentes.
- Les relevés ont lieu pour l'ensemble des modalités après chaque opération de désherbage sur l'expérimentation.
- Une biomasse des adventices est réalisée à la floraison du froment (observation absente les autres années).
- Un suivi des stades de développement du froment (échelle BBCH) et de son état sanitaire sont effectués.
- La mesure du rendement en grains est réalisée.

Tableau 18. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2020.

Date	Activités 2020-2021		Stade
15/03	Premier comptage	T0	Plein tallage
30/03/2021	Passage herse étrille et houe rotative (tallage)	P1	Plein tallage
31/03/2021	Désherbage chimique		Plein tallage
01/04/2021	Passage herse étrille sur modalité houe + herse	P1	Plein tallage
14/04/2021	Deuxième comptage	T1	Redressement
16/04/2021	Passage herse étrille tallage redressement	P2	Redressement
3/05/2021	Troisième comptage	T2	1 ^{er} nœud
A réaliser	Biomasse adventice		Floraison
A réaliser	Dernier comptage	T3	Floraison

5.3. Résultats de l'année culturale 2018-2019

Les résultats illustrent l'impact des traitements sur :

- les populations d'adventices recensées et
- le rendement de la récolte.

Les conditions climatiques observées lors du printemps 2019 ont permis l'utilisation de la herse étrille aux stades prévus par le protocole (stades tallage, redressement et 1^{er} nœud). Elles ont offert des fenêtres de quelques jours (en rapport avec les stades visés), qui permettaient un ressuyage suffisant du sol de la parcelle et étaient accompagnés d'un temps sec dans les 48 heures après le passage d'outils. Grâce à ces conditions, l'efficacité de la herse étrille a pu être satisfaisante, limitant le repiquage des adventices arrachées par le passage d'outil.

Toutefois ces différentes périodes ont été séparées les unes des autres par des conditions humides avec une pluviométrie significative, permettant l'apparition de nouvelles adventices résultant du remaniement du sol en surface, créant des conditions propices à de nouvelles levées.

En ce qui concerne la réalisation du désherbage chimique, les limites de la conduite de petites parcelles expérimentales et les conditions climatiques (vents) ont permis l'application des différents herbicides au stade premier nœud du froment. Cette application, bien que respectant les stades d'applications agréés, aurait gagné en efficacité si elle avait pu être réalisée plus tôt et principalement pour l'anti-dicotylées.

5.3.1. Evolution des populations d'adventices

Les résultats sont issus des comptages réalisés après chaque passage de herse étrille ainsi qu'au terme de l'expérimentation. Les résultats font apparaître différentes efficacités des techniques mécaniques et chimiques en lien avec leur appartenance avec la famille des graminées ou des dicotylées. Pour cela, les résultats seront présentés par famille d'adventices.

De manière générale, nous observons une variabilité importante entre répétitions pour une même modalité. Cette variabilité est liée à des populations initiales pouvant être très différentes d'un quadrat de comptage à l'autre, ce qui limite la validation des tendances par l'analyse statistique.

La gestion des graminées

Les comptages réalisés au sein de chaque parcelle font apparaître des différences et tendances en lien avec les techniques de désherbage utilisées. Malgré une grande variabilité, les recensements de graminées montrent une efficacité significativement supérieure pour la technique de désherbage chimique (anti-graminées) par rapport à l'utilisation de la herse étrille (figure 13).

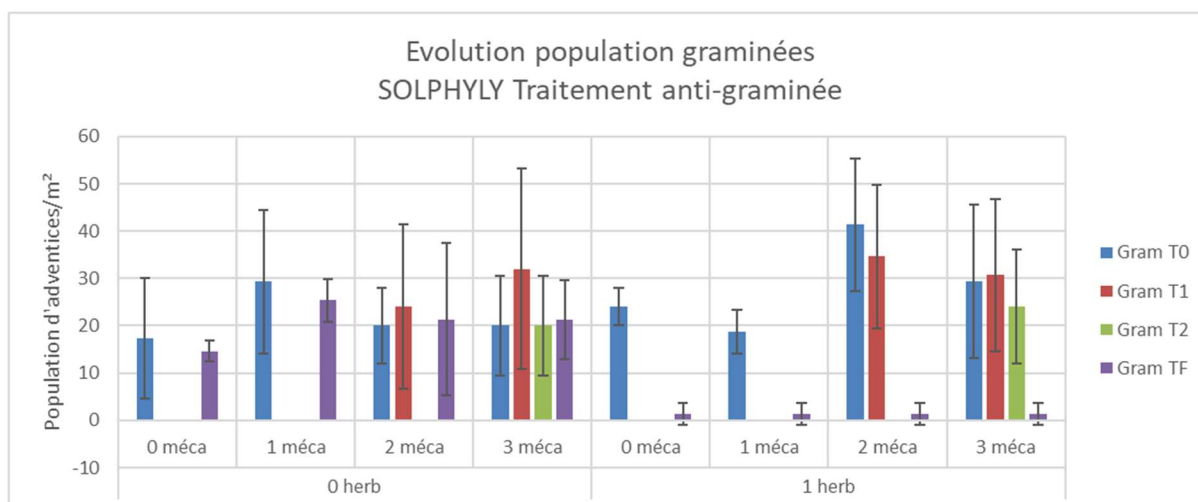


Figure 13. Evolution des populations de graminées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-graminées, essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2, T3 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2, 3 passages et au terme de l'expérimentation).

L'utilisation de la herse étrille n'a pas permis une gestion de la pression en adventices de la famille des graminées, aucune différence significative n'a en effet été relevée entre les comptages réalisés en cours de l'expérimentation et le dernier réalisé au terme de l'essai.

En ce qui concerne l'utilisation du désherbage chimique de type anti-graminées, l'effet est bien marqué avec une efficacité quasi-totale retrouvée pour chacune des modalités concernées. Cette efficacité se marque tant pour l'utilisation à dose pleine du pesticide qu'à demi dose. Aucune différence n'est à relever entre la demi dose et la pleine dose en terme d'efficacité (figure 14).

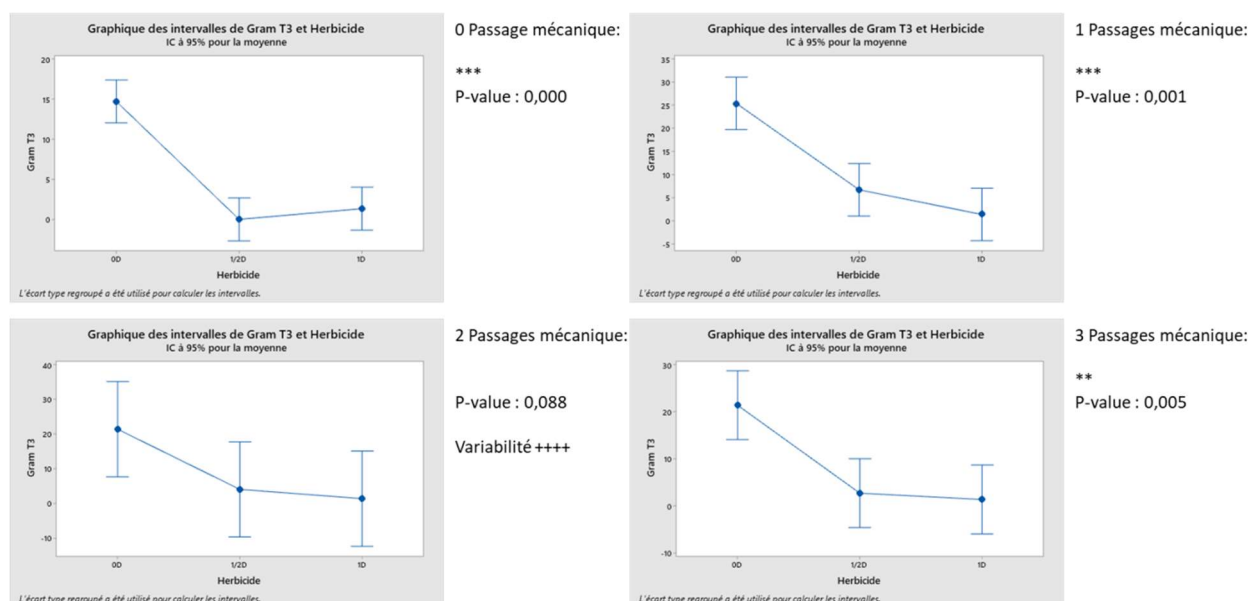


Figure 14. Efficacité de l'utilisation de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille. Essai désherbage 2018-2019.

En parallèle à ces résultats, l'utilisation de l'herbicide anti-dicotylées dans nos essais permet également d'apprécier l'effet que peut avoir ce dernier sur les populations de graminées et de sa sélectivité (figure 15). Les résultats des comptages de graminées montrent que l'utilisation ou non d'un anti-dicotylées ne

fait apparaître aucune différence sur les populations présentes. La sélectivité recherchée par notre choix envers l'anti-dicotylées Biathlon Duo® est adaptée et retrouvée.

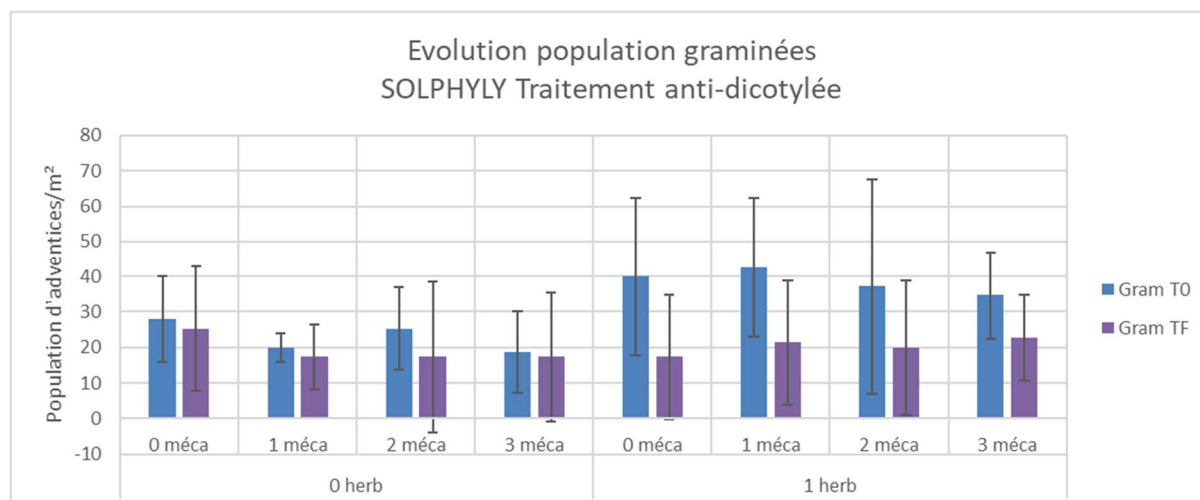


Figure 15. Evolution des populations de graminées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-dicotylées, essai désherbage 2018-2019. (T0 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille et au terme de l'expérimentation).

La gestion des dicotylées

En ce qui concerne les populations de dicotylées, les tendances sont différentes de celles mises en évidence au sein des populations de graminées (figure 16). Dans ce cas, l'utilisation de l'outil herse étrille est plus efficace que sur graminées. L'effet de cet outil se marque pour toutes les modalités que ce soit en un passage unique ou trois passages.

En ce qui concerne l'herbicide chimique pour cette famille, il est également efficace sur les populations en place de dicotylées mais cependant moins efficace que ne l'a été l'anti-graminées sur les populations de graminées. Cette observation est à l'image des conditions climatiques froides et accentuées par des vents du nord et d'est, limitant l'activité de la végétation. Ce traitement aurait pu être plus efficace s'il avait été réalisé plus tôt (suite aux limites de l'expérimentation mise en place).

L'efficacité de ces deux techniques présente une légère tendance supérieure pour le chimique. Toutefois, la grande variabilité entre les différents quadrats suivis ne permet pas de faire apparaître de quelconques différences significatives d'un point de vue statistique.

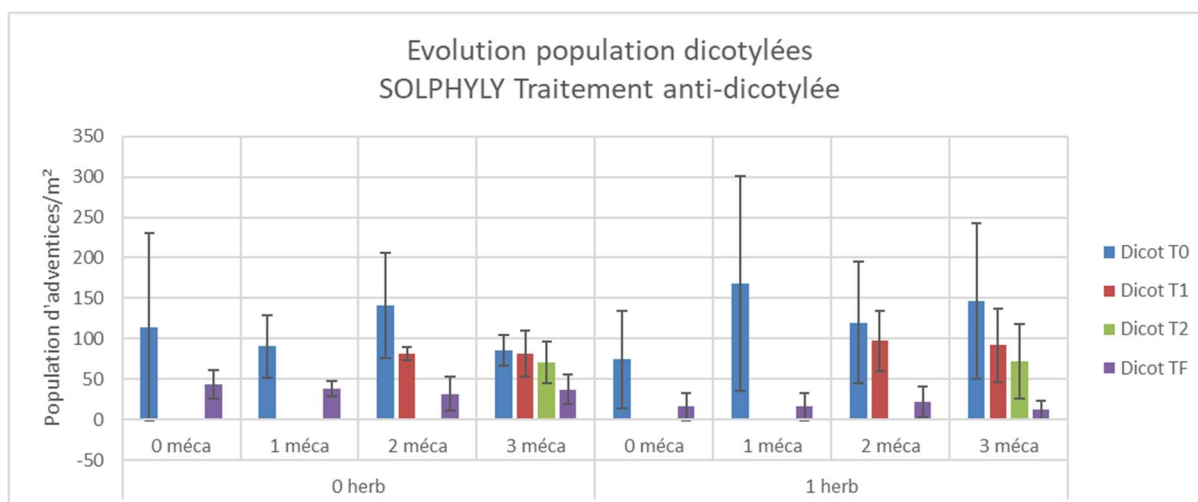


Figure 16. Evolution des populations de dicotylées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-dicotylées, essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2, T3 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2, 3 passages et au terme de l'expérimentation).

En parallèle à ces résultats, l'utilisation de l'herbicide anti-graminée dans nos essais permet également d'apprécier l'effet que peut avoir ce dernier sur les populations de dicotylées et de sa sélectivité (figure 17). Les résultats générés par les comptages de dicotylées montrent que l'utilisation ou non d'un anti-graminées ne fait apparaître aucune différence sur les populations présentes. La sélectivité recherchée par notre choix de l'anti-graminées Axial® est donc adaptée et retrouvée.

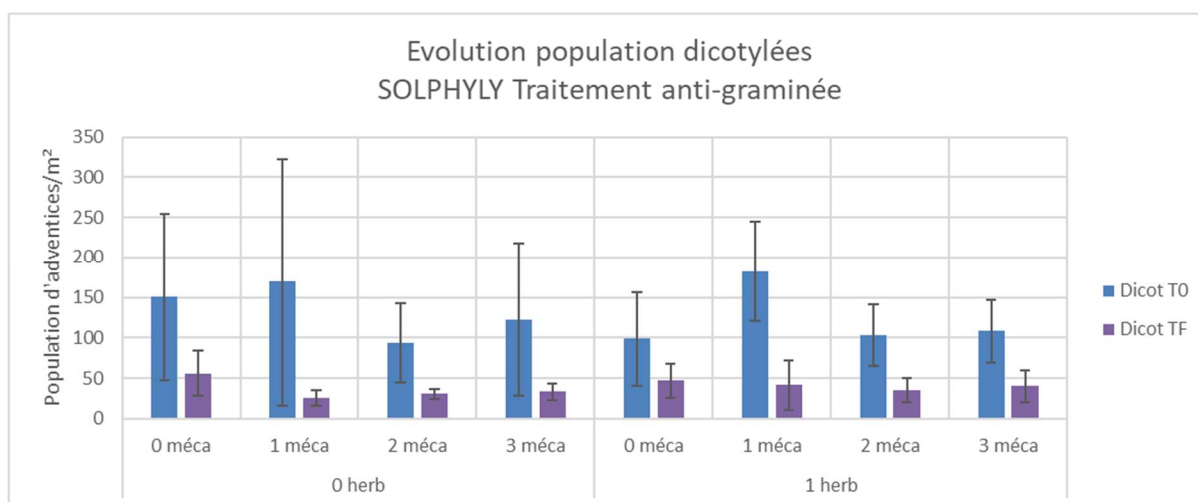


Figure 17. Evolution des populations de dicotylées en lien avec l'utilisation du désherbage mécanique et/ou chimique anti-graminées, essai désherbage 2018-2019. (T0 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille et au terme de l'expérimentation).

Synthèse des comptages : la gestion des adventices par la technique mécanique et/ou chimique.

Les comptages réalisés pour chaque famille d'adventices au rythme des opérations de désherbage font apparaître un intérêt pour chacune de ces techniques. En moyenne et au vu des conditions de l'année, la

réalisation de passages de herse étrille permet une gestion du pool adventice, principalement pour la famille des dicotylées.

Cependant, les conditions observées dans nos essais en sortie d'hiver faisaient apparaître un sol légèrement « glacé » voire desséché par les vents d'Est, qui ne permettait pas un travail optimal des dents de la herse étrille, leur conférant même un travail selon un chemin préférentiel. Suite à cela, le travail réalisé ne fut pas à son optimal en termes d'homogénéité et d'action sur le sol ; il n'a donc pas permis un arrachement optimal (homogène) des adventices en place. De plus, les possibilités offertes par l'expérimentation (taille des parcelles) ne permettent pas de croiser les passages de herse étrille et d'éviter ainsi un passage préférentiel des dents.

En ce qui concerne les différences d'efficacité observées entre les familles, elles résultent certainement du lien entre les graminées et l'espèce cultivée qui fait également partie de cette famille. De ce fait la structure de végétation et le développement y est plus rapproché, limitant la sélectivité des réglages de l'outil.

En ce qui concerne le nombre de traitements mécaniques, les populations de dicotylées ne montrent pas de variation plus marquée lorsque deux passages de herse sont réalisés (au stade tallage et au stade redressement) (figure 18). Nous remarquons en effet une baisse moyenne des populations de dicotylées d'environ 33% au sein des parcelles concernées par un seul passage au tallage. La réalisation d'un second passage au stade redressement n'a pas permis de baisser significativement ces populations. Dans ce cas, un troisième passage semble confirmer la tendance engagée par le premier passage.

En ce qui concerne les populations de graminées, nous remarquons un intérêt plus marqué pour la réalisation du second passage de herse étrille au stade redressement. Dans le cas de ces adventices, nous remarquons une tendance inverse sur leur population lorsqu'un passage de herse étrille est réalisé au stade tallage. Cette tendance confirme les observations de terrain faisant apparaître de nouvelles levées de graminées après le premier passage. La réalisation d'un second passage au stade redressement permet quant à lui de diminuer ces populations de graminées de manière à retrouver des quantités d'individus similaires ou légèrement plus faibles que lors du premier comptage au temps 0 (T0). La réalisation d'un troisième passage au stade 1^{er} nœud complète les résultats précédents. Pour cette modalité en 3 passages, nous observons une diminution générales des populations avec un bilan moyen de près de 50% pour les dicotylées et de 20 % pour les graminées.

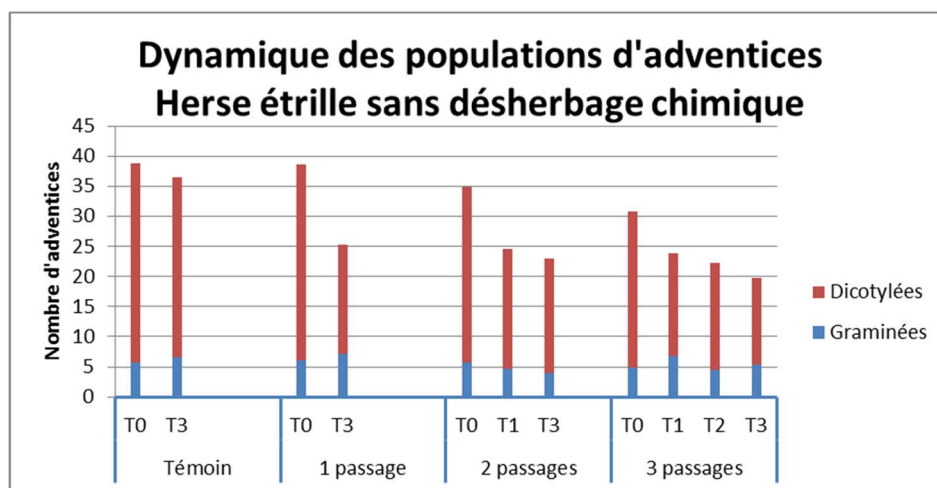


Figure 18. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de ¼ m². T0 à T3 correspondent aux dates de comptages. Essai désherbage 2018-2019.

Les modalités de désherbage chimique montrent également leur intérêt avec une efficacité bien présente et ce, malgré la date de réalisation avancée dans nos essais. Cette efficacité est en lien avec leur spectre d'action. Les comptages d'adventices permettent de montrer néanmoins l'intérêt de réaliser ces applications à des stades végétatifs peu développés des adventices et principalement pour la famille des dicotylées. Malheureusement, les contraintes de l'expérimentation en place ont conduit à un traitement plus tardif pour cette année 2018-2019. Les essais mettent en évidence une efficacité quasi totale pour l'application de l'anti-graminées et ce qu'il s'agisse de l'application à demi dose ou à pleine dose de l'Axial® (moyennes respectives 95% et 98% d'efficacité) (figure 19).

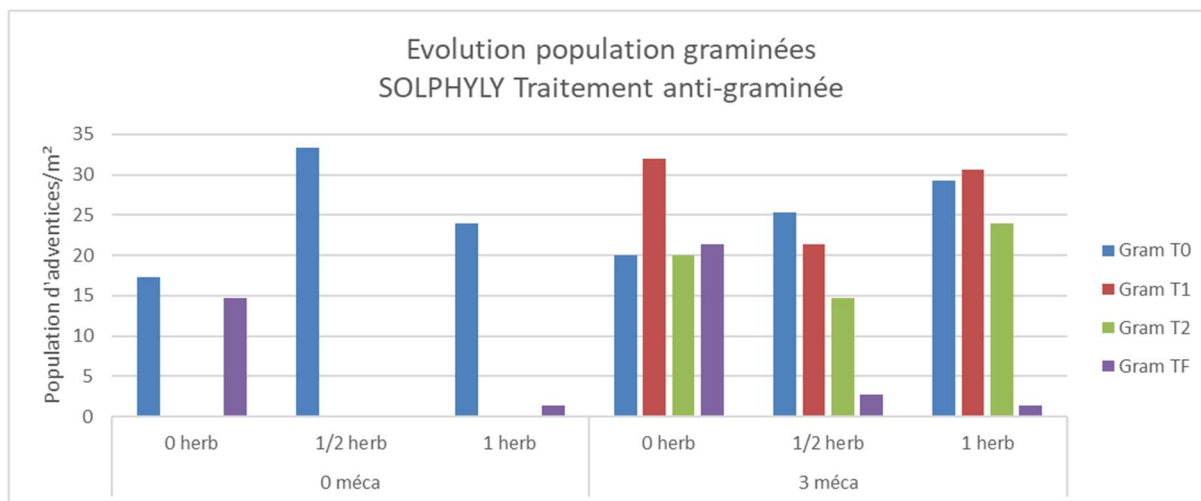


Figure 19. Dynamique des populations de graminées. Nombre d'adventices par m², essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2 passages et au terme de l'expérimentation).

Le traitement anti-dicotylées montre une efficacité moindre que le traitement anti-graminées : l'application de Biathlon Duo® à demi dose et à pleine dose n'engendre respectivement qu'une diminution moyenne de 68% et 85 % des populations de dicotylées (figure 20). Dans ce cas, nous remarquons une différence non négligeable de l'effet de la dose appliquée, qui au vu des résultats de l'anti-graminées, nous pose la question de savoir si cet effet pourrait être lié aux conditions non-optimales de cette application. Cette observation complète les connaissances actuelles sur l'intérêt des doses en fonction des conditions d'application, qui sont également à lier avec les risques de résistances des adventices, qui peuvent découler des faibles doses.

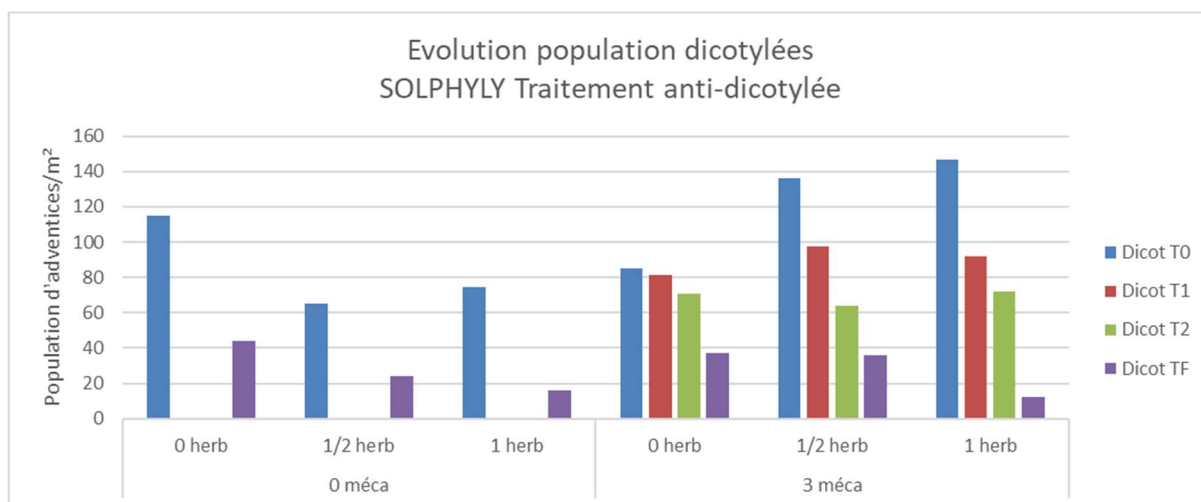


Figure 20. Dynamique des populations de dicotylées. Nombre d'adventices par m², essai désherbage 2018-2019. (T0, T1, T2 et TF correspondent aux comptages avant passage de herse étrille, après les 1, 2 passages et au terme de l'expérimentation).

5.3.2. Impact du désherbage sur le rendement du froment

Les mesures de rendement lors de la récolte du froment complètent les observations de comptages et l'efficacité observée pour chaque technique sur les populations d'adventices ; ces dernières étant en 'compétition' avec la culture en place.

En résumé, nous remarquons un impact sur le rendement marqué plus intensément pour l'analyse des modalités en lien avec la gestion des graminées alors que la partie en lien avec les dicotylées fait apparaître des tendances moins marquées.

Rendements au sein des modalités en lien avec la gestion des graminées

Les résultats enregistrés à la moisson pour les parcelles concernées par l'utilisation de l'anti-graminées font apparaître un effet positif sur le rendement pour les parcelles concernées par l'utilisation de l'herbicide et ce, que le désherbage mécanique ait été réalisé ou non (figure 21). Cet effet est d'autant plus marqué au sein du témoin, sans utilisation de la herse étrille, seul objet où l'analyse statistique fait apparaître une différence significative entre le témoin et l'utilisation à pleine dose de l'Axial® (figure 22). L'observation de ces tendances plus marquées au sein des parcelles n'ayant pas reçu de désherbage mécanique se justifie par l'effet supplémentaire que peut apporter ce dernier sur les adventices et la compétition qu'elles occasionnent. De ce fait, l'effet du désherbage chimique se dilue et se mêle à l'effet du désherbage mécanique.

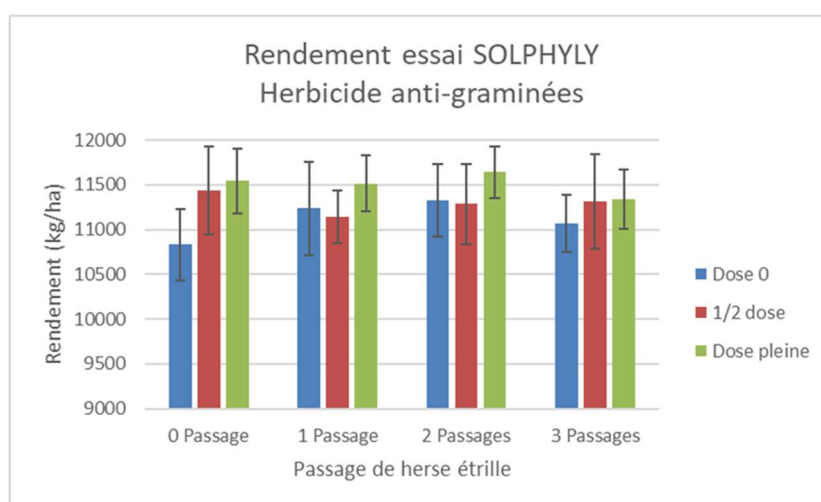


Figure 21. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'application de l'anti-graminées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.

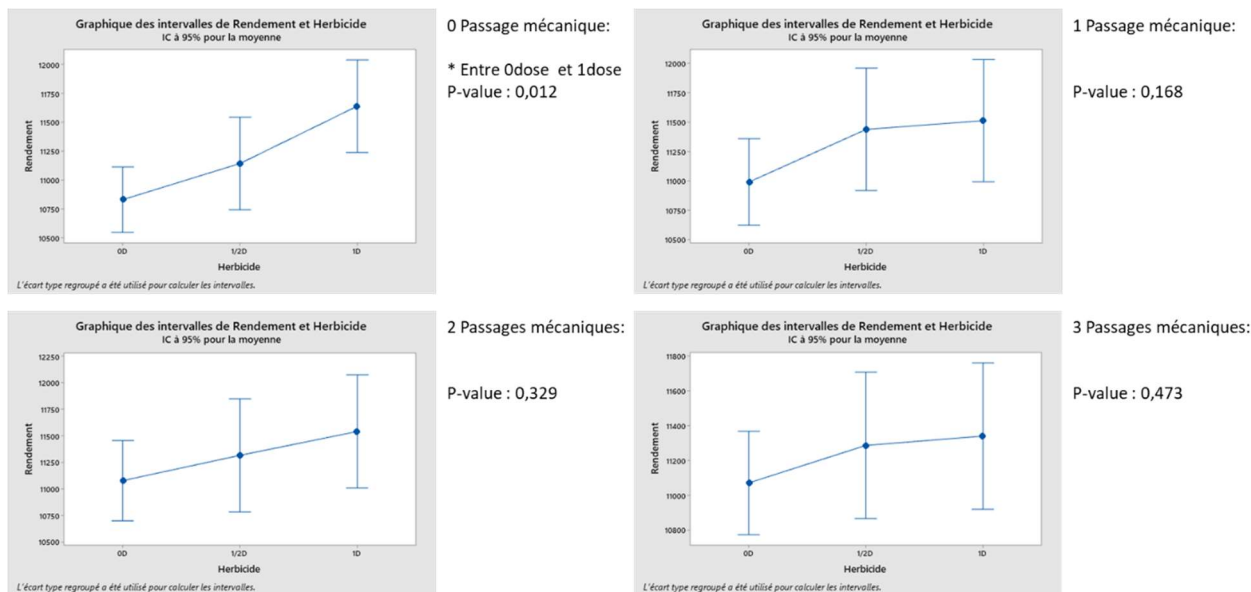


Figure 22. Efficacité de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.

En ce qui concerne l'impact du désherbage mécanique sur le rendement, les mêmes tendances sont observées (figure 23) : les résultats enregistrés au sein des parcelles témoins, sans application d'herbicide, illustrent l'intérêt que représente le désherbage mécanique pour le rendement. Ces effets sont liés d'une part à la suppression d'adventices (toutes confondues) et d'autre part, à l'effet de ces outils sur la structure du sol : lorsque le sol est « glacé » et refermé à la sortie d'hiver, la réalisation d'un désherbage mécanique peut permettre une aération du sol, favorable au développement des cultures en place ainsi qu'à l'activité de la microfaune sol.

Toutefois l'utilisation du désherbage mécanique reste une opération ayant des impacts sur la culture en place (arrachement de plantes) qu'il faut gérer au mieux grâce à un réglage adapté de l'outil utilisé. Nous remarquons ainsi, sans utilisation d'herbicides, que l'utilisation de la herse étrille a un impact positif sur le rendement lorsqu'il est réalisé mais que si l'intensité d'utilisation de l'outil est poussée, cet effet s'atténue. Cette observation confirme d'autres expérimentations déjà menées à Gembloux, qui mettent en évidence l'impact négatif que peut avoir une utilisation trop agressive, trop fréquente ou encore réalisée à des stades trop avancés de la culture en place (après le 1^{er} nœud pour le cas d'une céréale) d'un désherbage mécanique.

Les modalités concernées par l'utilisation de la herse étrille montrent les mêmes tendances que pour l'analyse de l'effet de l'anti-graminées, à savoir une atténuation de l'effet de chaque méthode par la dilution de leur impact.

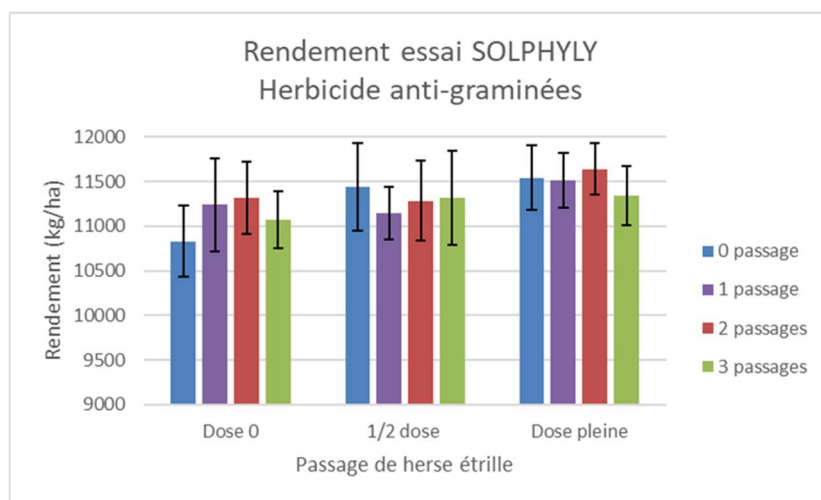


Figure 23. Résultats rendement au sein des modalités concernées l'utilisation de la herse étrille croisée à l'anti-graminées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.

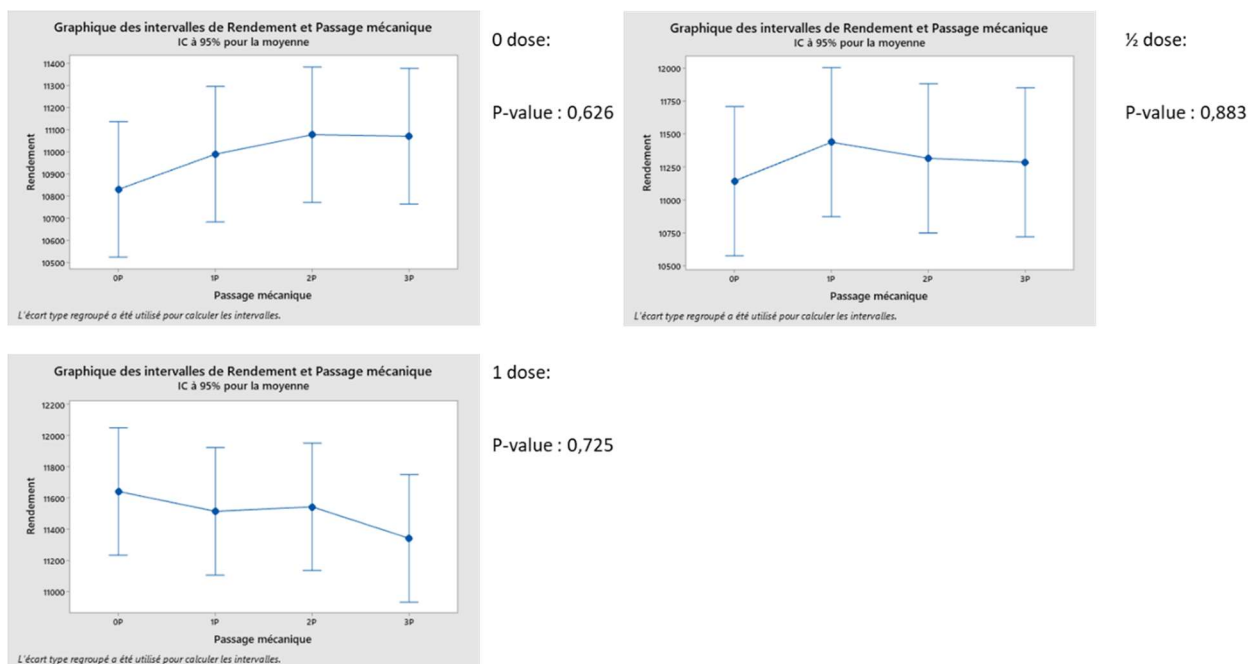


Figure 24. Efficacité de l'utilisation de la herse étrille en fonction de l'utilisation de l'anti-graminées sur le rendement en grain. Essai désherbage 2018-2019.

Rendements au sein des modalités en lien avec la gestion des dicotylées

Les tendances observées à la récolte au sein des modalités concernées par l'utilisation de l'anti-dicotylées sont moins marquées que pour la précédente thématique, à l'image des résultats enregistrés par le recensement des adventices (figure 25).

De manière générale, nous remarquons également le niveau de rendement moyen de ces parcelles, nettement plus faible que ceux recensés par la thématique sur les graminées. Cette observation est à l'image des parcelles témoins de la partie précédente et découle de la sélectivité des techniques de désherbage, tant mécanique que chimique. Les recensements d'adventices mettent bien en évidence l'infestation importante de graminées au sein des parcelles de cette thématique. L'intérêt de l'utilisation de Biathlon Duo® est très faible voire absente pour le rendement, à l'exception des parcelles n'ayant pas été concernées par le désherbage mécanique (figure 26).

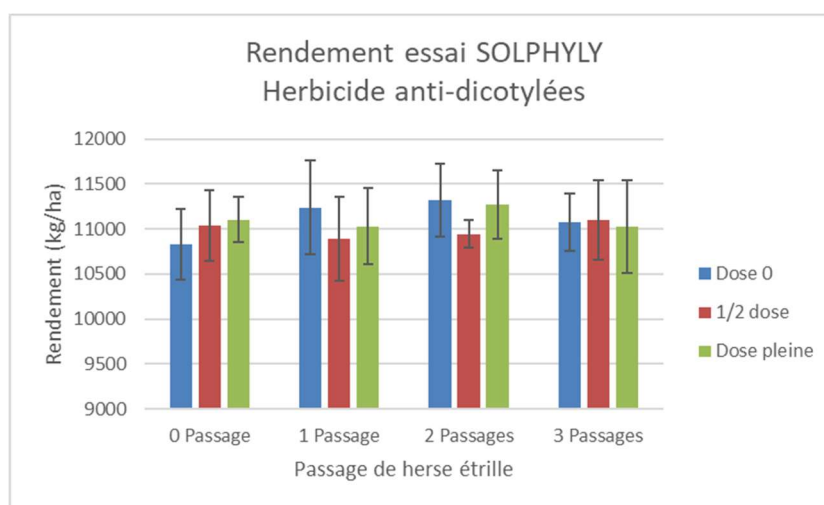


Figure 25. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'application de l'anti-dicotylées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.

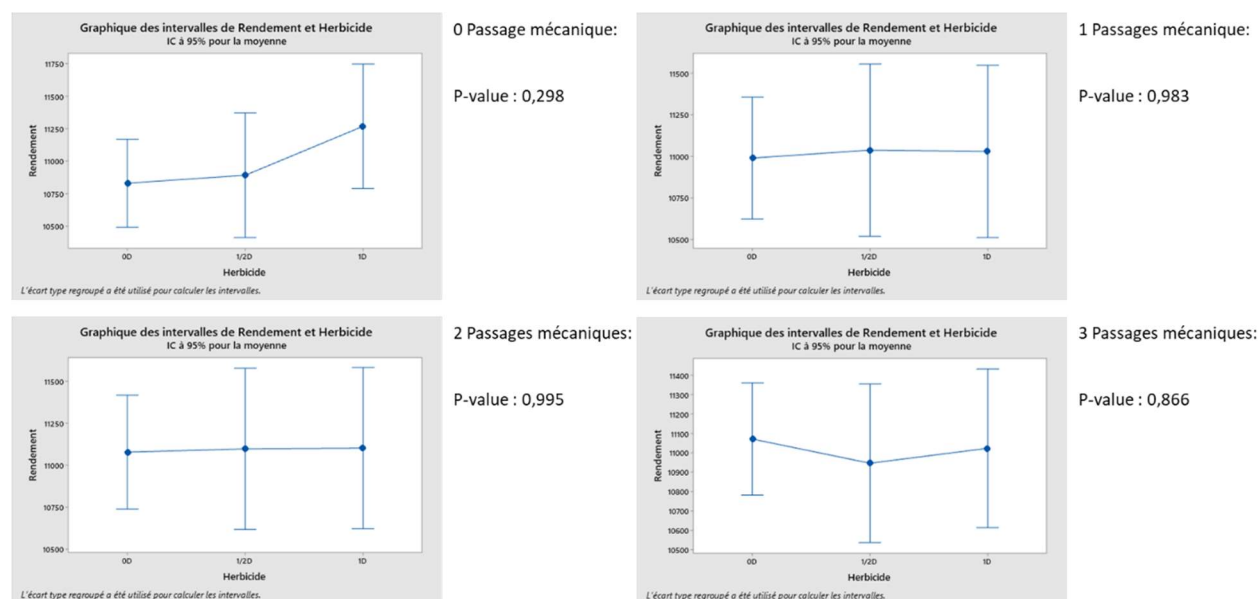


Figure 26. Efficacité de l'herbicide anti-graminées en fonction de l'utilisation de la herse étrille sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.

En ce qui concerne l'utilisation de la herse étrille, les observations montrent à nouveau un intérêt marqué essentiellement au sein des parcelles sans désherbage chimique et ce, même si l'efficacité de ce dernier n'était pas optimale. Les tendances générées rejoignent les précédentes sur l'impact positif ou négatif que peut avoir l'utilisation d'outil de désherbage mécanique (figure 27 et figure 28).

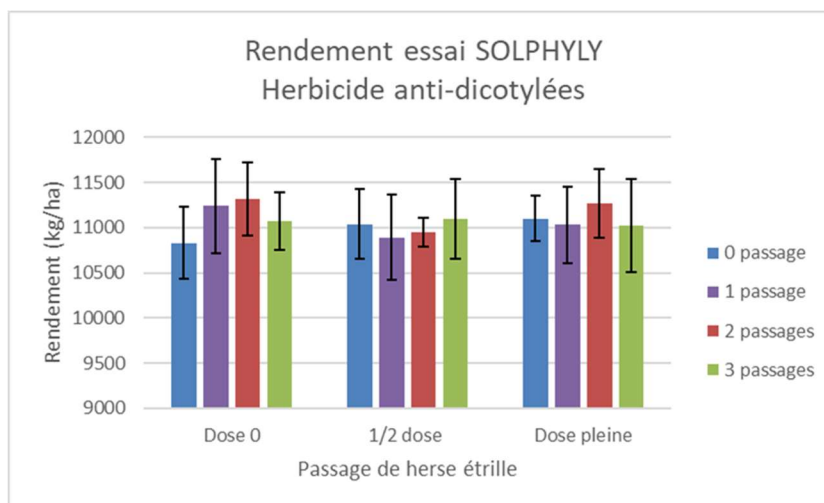


Figure 27. Résultats rendement au sein des modalités concernées par l'utilisation de la herse étrille croisée à l'anti-dicotylées (en kg de grains par hectare), essai désherbage 2018-2019.

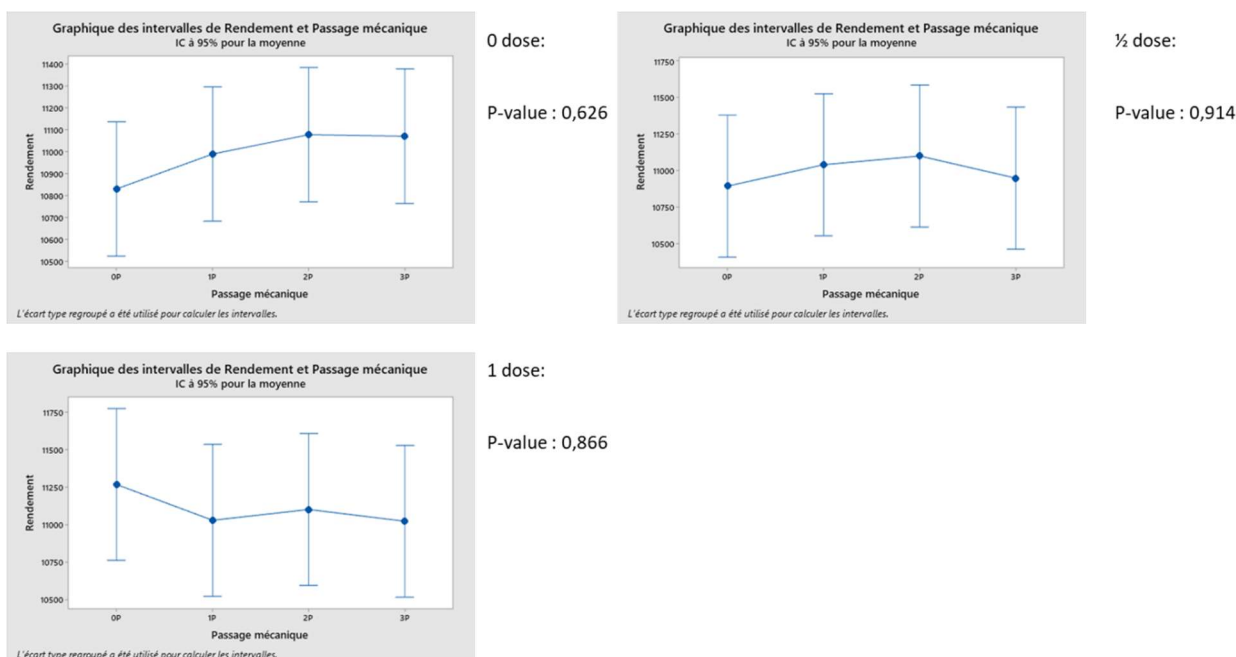


Figure 28. Efficacité de l'utilisation de la herse étrille en fonction de l'utilisation de l'anti-dicotylées sur le rendement en grains. Essai désherbage 2018-2019.

Synthèse des observations de rendement : impact du désherbage mécanique et chimique sur le rendement de la culture de froment d'hiver

Les résultats mettent en avant l'intérêt positif que représente chaque technique pour la gestion des adventices et l'impact occasionné sur le rendement. Nous remarquons un effet positif pour chaque méthode, s'atténuant ou se complétant lorsque les deux techniques sont croisées (tableau 19).

Tableau 19. Impact des techniques de désherbage mécanique et/ou chimique sur le rendement moyen par rapport au témoin. Le rendement moyen des témoins (case blanche) est exprimé en kg de grains.ha-1, tout comme les gains repris dans chacune des cases, propres à chaque modalité. Essai désherbage 2018-2019.

	Anti gram Axial			Anti dicot Biathlon duo		
	0	1/2	1	0	1/2	1
0 Passage	Témoin 10830	+ 608	+ 711	Témoin 10830	+ 207	+ 272
1 Passage	+ 408	+ 313	+ 682	+ 408	+ 61	+ 199
2 Passages	+ 491	+ 456	+ 810	+ 491	+ 116	+ 438
3 Passages	+ 241	+ 486	+ 510	+ 241	+ 267	+ 193

5.4. Résultats de l'année culturale 2019-2020

Les conditions météorologiques du printemps 2020 ont permis le passage de la herse étrille aux stades prévus par le protocole (tallage, redressement, 1^{er} nœud). Le printemps étant exceptionnellement sec, il a été possible de passer l'outil dans des conditions idéales (sol bien réessuyé avant le passage de l'outil suivi d'un temps sec dans les 48 heures). Grâce à ces conditions, le repiquage d'adventices arrachées par le passage de la herse fut limité.

De plus, entre le premier et le second passage de herse, il n'y a pas eu de précipitations, et de très faibles pluies ont été observées entre le deuxième et le troisième passage. Ces conditions sèches ont limité fortement les nouvelles levées d'adventices.

L'ensemble de ces conditions ont permis une efficacité suffisante de la herse.

En ce qui concerne le désherbage chimique, bien que respectant le stade d'application agréé (1^{er} nœud) celui-ci aurait gagné en efficacité s'il avait pu être réalisé plus tôt. Toutefois, vu la restriction drastique de l'équipe pour gérer l'ensemble de la ferme expérimentale de Gembloux Agro Bio-Tech pendant le confinement causé par la covid-19, cela n'a pas été possible.

5.4.1. Evaluation des populations d'adventices

Les résultats sont issus d'un comptage unique effectué une fois l'ensemble des opérations de désherbages réalisées. Il n'y a malheureusement pas eu de comptage initial et intermédiaire à cause de la covid-19. Il n'a donc pas été possible d'évaluer la dynamique de réductions du nombre d'adventices au cours du temps.

De même, la variabilité des populations initiales au sein des différentes parcelles n'a pas pu être évaluée. Ceci a pour conséquence d'augmenter le risque de mauvaise interprétation des résultats. Toutefois, la variabilité de l'unique relevé est plus faible qu'en 2018-2019, ce qui pourrait signifier une population d'adventices initiale plus homogène. De plus, le plan expérimental contient différents blocs. Les blocs ont été pris comme un facteur aléatoire dans l'analyse statistique permettant de ce fait de prendre en compte les variabilités pouvant exister entre les différents blocs.

La gestion des graminées

Lors du comptage des populations d'adventices, uniquement cinq parcelles contenaient une graminée dans les quadrats. La terre expérimentale contenait une population en graminée qui peut être considérée comme très faible. Il n'a donc malheureusement pas été possible de réaliser des statistiques sur l'effet du désherbage mécanique couplé ou non à un désherbage chimique sur les graminées. Il faut rappeler que les terres sont gérées en suivant les bonnes pratiques agricoles. Les terres cultivées sont donc en général assez « propres ».

La gestion des dicotylées

En ce qui concerne les populations d'adventices de dicotylées, celle-ci est majoritairement représentée par des coquelicots, du gaillet gratteron, des matricaires camomilles, des renouées des oiseaux, des véroniques et enfin d'un ensemble de dicotylées non identifiées.

De manière à réaliser l'analyse statistique, une transformation logarithmique du nombre total de dicotylée a été effectuée afin de respecter l'homogénéité de la variance et la normalité des résidus.

L'analyse statistique réalisée a mis en évidence une diminution significative de la population d'adventices à la suite d'un désherbage mécanique. Par contre, l'augmentation du nombre de passage de la herse n'a

pas permis une diminution supplémentaire des adventices (figure 29). Ces résultats montrent bien l'efficacité de la herse étrille sur les populations de dicotylées dès le premier passage.

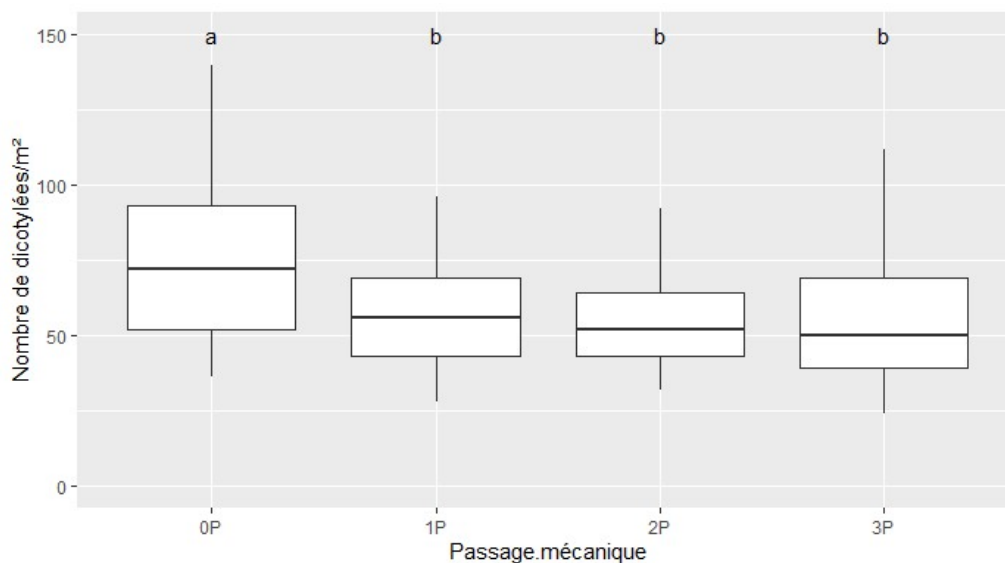


Figure 29. Nombre total de dicotylées en fonction du nombre de passages de herse étrille. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.

L'anti-graminée choisie n'a pas eu d'effet sur la population en dicotylée (figure 30) confirmant bien la sélectivité d'action envers les graminées uniquement.

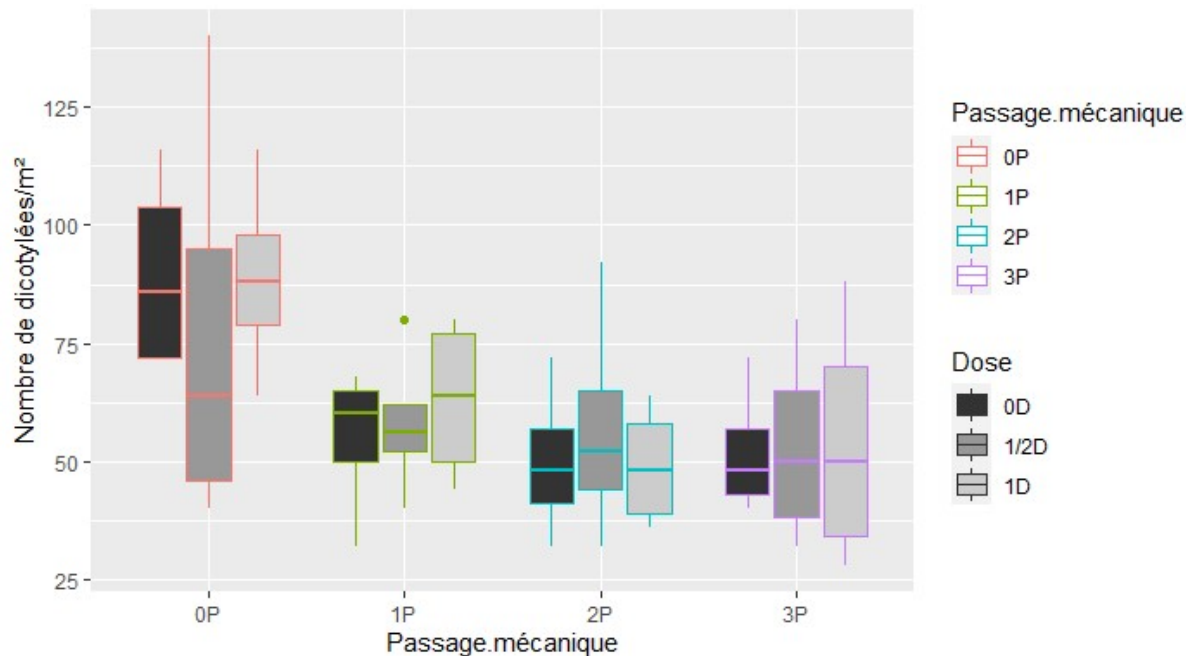


Figure 30. Nombre total de dicotylées en fonction de la dose d'anti-graminée et du nombre de passages de herse étrille. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.

Afin de déterminer l'effet du désherbant anti-dicotylée croisé ou non à un désherbage mécanique, une analyse plus approfondie a été réalisée sur uniquement l'ensemble des modalités des anti-dicotylées.

Pour permettre une meilleure comparaison de la population d'adventices selon les modalités, la population de chaque parcelle a été comparée au témoin du même bloc. Concernant le témoin du premier bloc, sa valeur a été remplacée par la moyenne des trois autres témoins car le nombre initial d'adventices dans cette parcelle était anormalement faible.

La transformation ci-dessous a été réalisée :

$$\frac{(\text{Nombre de dicotylées}_{\text{Témoin bloc}} - \text{Nombre de dicotylées}_{\text{parcelle bloc}})}{\text{Nombre de dicotylées}_{\text{Témoin bloc}}} * 100$$

Cette transformation permet donc d'avoir un pourcentage de réduction du nombre d'adventices par rapport au témoin n'ayant subi aucune opération de désherbage.

Après analyse du jeu de données, une parcelle jugée comme « outliers » a été retirée du jeu de données.

Un effet croisé entre la dose de l'anti-dicotylée et le passage mécanique a été observé.

Le passage de la herse ainsi que le désherbage chimique avec l'anti-dicotylée induisent une réduction significative du nombre d'adventices par rapport au témoin. Le désherbage chimique seul a permis une réduction d'environ 40% par rapport aux parcelles non désherbées. Il n'y a pas de différence visible quant à l'utilisation de l'herbicide à une demi-dose et à une dose pleine. De plus, le seul passage de la herse étrille permet une réduction de la flore d'adventices du même ordre de grandeur que le désherbage chimique. Concernant les modalités croisées (mécanique et chimique), il n'y a pas de tendance claire d'une réduction plus élevée de la population d'adventices par rapport à un désherbage uniquement mécanique ou uniquement chimique (figure 31).

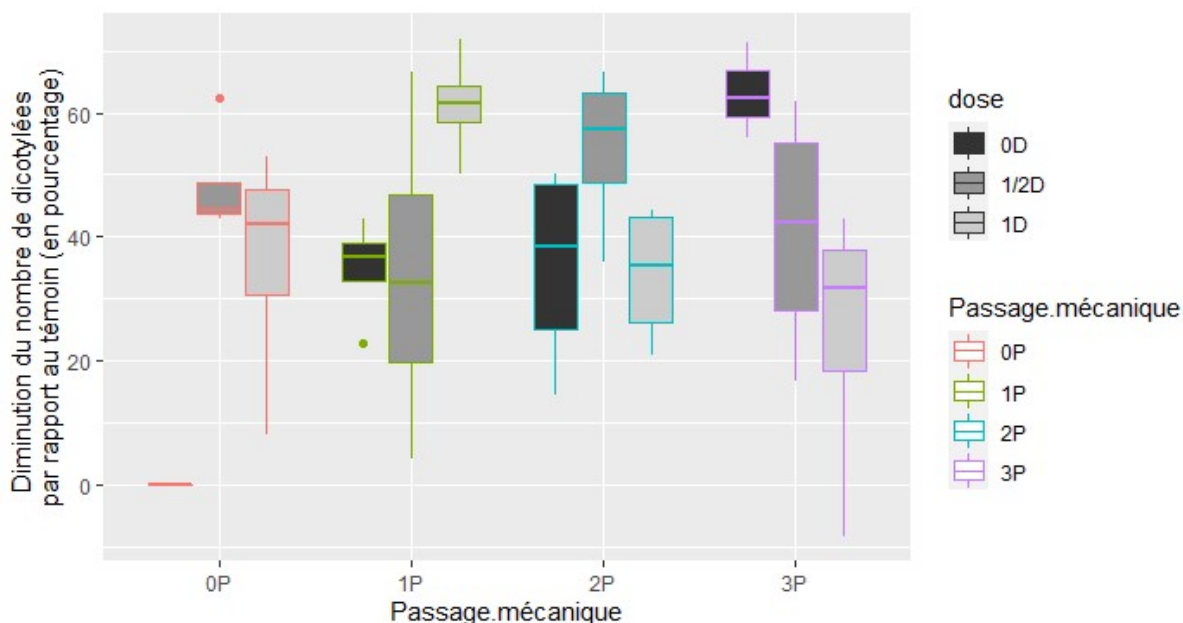


Figure 31. Diminution du nombre de dicotylées par rapport au témoin (en pourcentage) en fonction du nombre de passage mécanique et de la dose d'anti-dicotylée. Les P correspondent aux passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.

Synthèse du comptage : la gestion des adventices par la technique mécanique et/ ou chimique.

Le comptage pour chaque famille d'adventices sur l'ensemble des opérations de désherbage a montré une population caractérisée quasi exclusivement par la présence de dicotylées. Dans de telles conditions, l'usage d'un herbicide anti-graminée perd de son sens. Cela rappelle bien l'importance d'aller observer avant une opération de désherbage la population d'adventices présente au sein même de chaque parcelle et de ne pas réaliser un « schéma unique » répliquable à toutes les parcelles.

Au vu des conditions météorologiques de l'année 2019-2020, un unique passage de la herse étrille a permis une bonne gestion du pool d'adventices. En effet, il n'y a pas eu de différence significative du nombre de dicotylées entre 1,2 ou 3 passages. L'efficacité du désherbage mécanique est identique à l'efficacité d'un herbicide anti-dicotylée.

Cependant l'efficacité de la herse pourrait être encore améliorée. En effet, le sol était légèrement « glacé », ce qui n'a pas permis un travail idéal de la herse étrille à cause de l'apparition de chemin préférentiel (figure 32). Suite à cela, le travail ne fut pas homogène sur la surface du sol entraînant un arrachage hétérogène des adventices. De plus, à cause des contraintes liées au dispositif expérimental (parcelle trop petite), il n'est pas possible de réaliser un passage de herse croisé, ce qui est pourtant préconisé pour améliorer l'efficacité de la herse.



Figure 32. Photo des sillons préférentiels creusés par la herse étrille.

Le désherbage chimique anti-dicotylée a permis une réduction du nombre d'adventices que ce soit à une demi-dose ou à une dose pleine. Toutefois l'efficacité aurait été améliorée si celui-ci avait été réalisé plus tôt dans la saison, à un moment où les adventices sont moins développées. Malheureusement à cause de la covid-19, cela n'a pas été possible.

Dans de telles conditions et dans une optique de réduction des produits phytopharmaceutiques, l'utilisation de la herse à un passage unique semble le choix à privilégier pour le désherbage du froment.

Impact du désherbage sur le rendement du froment

Les mesures de rendement lors de la récolte du froment complètent les observations de comptages et l'efficacité observée pour chaque technique sur les populations d'adventices, ces dernières étant en « compétition » avec la culture en place.

Seul le désherbage mécanique a eu un effet significatif sur le rendement en 2020. Le rendement le plus élevé concerne les modalités avec un passage unique de herse, tandis que deux et trois passages de herse ont un rendement intermédiaire. Le rendement le plus faible concerne les modalités sans passage de herse étrille (figure 33).

L'effet positif de la herse sur le rendement peut s'expliquer d'une part par la réduction du nombre d'adventices, mais principalement par l'effet physique de celle-ci sur le sol. En effet, les dents vibrantes de la herse permettent de casser la croûte de battance qui était présente à la sortie de l'hiver. Cette action permet ainsi une meilleure oxygénation du sol et une décomposition accélérée de la matière organique ce qui, *in fine*, engendre un meilleur développement de la plante.

De plus, l'année 2020 fut sèche, le fait de casser sur les premiers centimètres la structure du sol, permet une diminution des remontées capillaires d'eau dans le sol et ainsi une diminution des pertes d'eau du sol par évaporation.

Le rendement intermédiaire des deux et trois passages de herse étrille peuvent s'expliquer par les légers dégâts que peuvent engendrer la herse sur le froment.

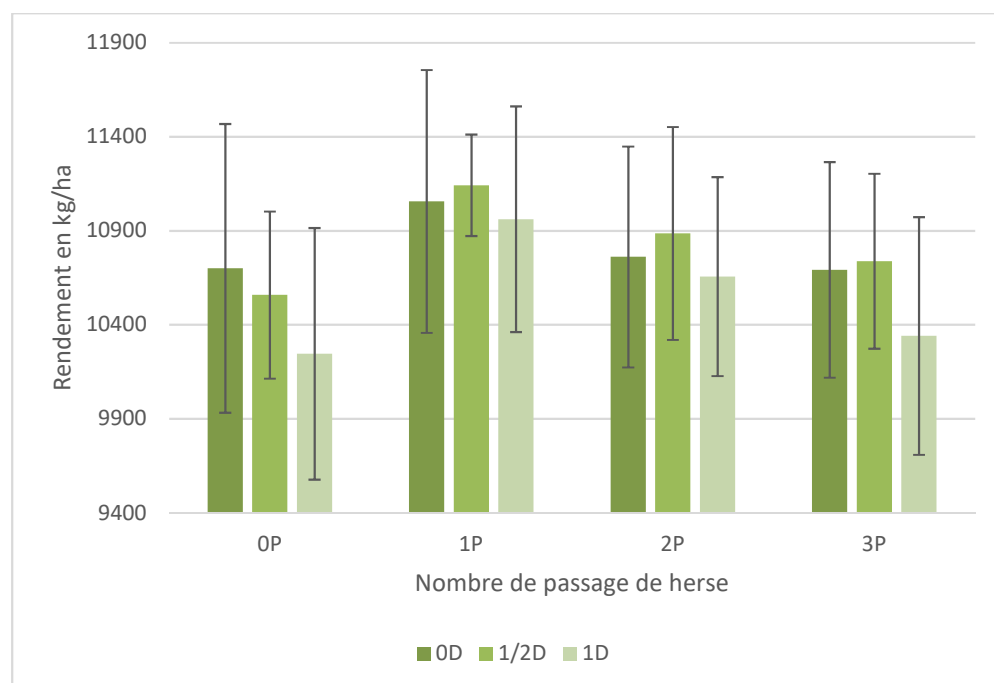


Figure 33. Rendement en froment selon le nombre de passages de herse et la dose d'anti-dicotylées. Les P correspondent au nombre de passages de l'outil herse étrille sur les parcelles.

Le désherbage chimique n'a pas engendré de différence significative de rendement.

Ces résultats mettent en avant l'effet positif que peut avoir la herse sur le rendement en froment en condition de printemps fort sec.

5.5. Discussions

Tout comme en 2018-2019, l'essai de 2019-2020 a mis en évidence une efficacité suffisante de la herse étrille sur les populations de dicotylées quel que soit le nombre de passage. L'efficacité fut même en 2020 équivalente à un désherbage chimique d'anti-dicotylée. L'efficacité de la herse étrille aurait pu sans doute encore être améliorée avec une utilisation croisée de celle-ci. En effet, comme déjà observé en 2018-2019 et expliqué précédemment dans ce rapport, les dents vibrantes ont tendance à utiliser des chemins préférentiels, ce qui diminue la surface de couverture de l'outil et donc son efficacité.

Concernant la gestion des graminées, n'ayant que trop peu de graminées dans l'essai de 2019-2020, il n'est pas possible de confirmer les tendances observées de l'essai de 2018-2019 c.-à-d. une mauvaise efficacité de la herse sur les populations de graminées.

Concernant le rendement, les résultats de 2019-2020 diffèrent de ceux de l'année 2018-2019. Contrairement à l'année 2018-2019, le désherbage mécanique a permis d'augmenter le rendement et particulièrement pour les modalités avec un passage unique de herse étrille. Cette différence peut s'expliquer par une différence de flore d'adventices entre les deux années (présence vs absence de graminées). De plus, la météorologie ne fut pas la même les deux années. Dans des conditions de printemps sec comme en 2020, la herse, par son effet sur le sol, permet une amélioration du rendement.

Il est également important de souligner les limites de ces résultats issus d'expérimentations réalisées dans des parcelles de cultures conduites depuis de nombreuses années selon des règles de bonnes pratiques agricoles (ne présentant pas de stock semencier particulièrement important). Les conditions climatiques observées lors du printemps 2019 et 2020 ont permis de réaliser les opérations de désherbage mécanique en respectant les règles de base. Ces règles concernent la praticabilité des parcelles, avoir des périodes sans précipitations et de préférence légèrement venteuse avant, mais surtout dans les 24 à 48 heures après le passage d'outil et le tout en accord avec des stades végétatifs de la céréale entre le tallage et le 1^{er} nœud. Toutefois, ces conditions ne sont pas toujours présentes à l'image du printemps 2016 où aucune céréale n'a pu être désherbée mécaniquement. Ces limites, qui peuvent donc survenir certaines saisons, mettent en évidence l'intérêt et la sécurité que peut représenter le désherbage chimique lorsque les conditions rendent impossibles les opérations mécaniques.

En ce qui concerne le passé de la majorité des terres agricoles dans nos régions, les pratiques de ces dernières décennies ont permis de gérer et de diminuer le stock semencier présent dans nos sols. Toutefois, les pressions en adventices sont toujours bien présentes et le seraient encore plus si les méthodes ne permettaient plus une gestion optimale de leur développement. Dans une telle évolution, d'autres valeurs seraient certainement observées pour nos comptages, sans connaître l'impact sur l'efficacité des techniques.

5.6. Perspective

Dans l'optique de réduire les PPP, les essais réalisés en 2019 et en 2020 ont montré que la herse étrille pouvait être une bonne alternative au désherbage chimique. Toutefois, le désherbage pourrait encore être amélioré et d'autres pistes restent à explorer. C'est pourquoi, dans les essais de 2020-2021, la houe rotative comme outil de désherbage est testée seule ou couplée à la herse étrille. Ceci va permettre d'avoir une meilleure vision du désherbage mécanique en froment et ainsi répondre aux objectifs de réduction des PPP.

6. Destruction chimique des CIPAN alternative au glyphosate

6.1. Introduction

Les CIPAN (pour mémoire, culture intermédiaire piège à nitrate) sont, comme leur nom l'indique des couverts installés entre deux cultures 'principales', destinés à capter l'azote nitrique présent dans le sol et limiter ainsi très fortement sa lixiviation sous l'effet de la pluviométrie hivernale.

Vu son caractère temporaire, la CIPAN doit être détruite. Trois modes de destruction existent :

1. le gel (uniquement pour les variétés gélives),
2. la destruction mécanique,
3. la destruction chimique.

Le réchauffement climatique combiné à la pratique de plus en plus régulière de mélange d'espèces végétales pour les CIPAN rend le gel de moins en moins efficace pour la destruction des CIPAN.

Dans un mode d'agriculture sans labour, les CIPAN ne peuvent plus être détruites mécaniquement par enfouissement (labour). Le glyphosate est alors régulièrement utilisé pour détruire chimiquement les CIPAN.

Conformément aux objectifs de la convention, une expérimentation a été mise en place en vue de tester des solutions chimiques alternatives au glyphosate.

Cette expérimentation porte sur quatre aspects :

1. la présence et persistance des résidus des herbicides utilisés dans le sol,
2. la qualité 'agronomique' de la destruction,
3. la lixiviation des résidus jusqu'à la base des lysimètres,
4. l'impact éventuel de ce traitement sur le développement de la culture semée après la destruction de la CIPAN.

Cette expérimentation ayant été mise en œuvre fin d'hiver 2021, seuls les deux premiers aspects peuvent être présentés dans le cadre de ce rapport ; les deux derniers le seront dans le prochain rapport.

6.2. Protocole expérimental

Trois molécules ont été testées : le fluroxypyr, le propaquizafop et le 2-4D.

- Le premier produit commercial utilisé est le « Starane forte » contenant 333 g.L⁻¹ de fluroxypyr appliqué à 0.45 l.ha⁻¹ ce qui correspond à 15 mg.m⁻².
- Le second produit est le « Agil » contenant 100 g.L⁻¹ de propaquizafop appliqué à 0.75 L.ha⁻¹ correspondant à 7.5 mg.m⁻².
- Le troisième produit commercial est le « U-46-D500 » contenant 500 g.L⁻¹ de 2,4-D appliqué à 1,5 l.ha⁻¹ correspondant à 75 mg.m⁻².

Les épandages ont eu lieu le 8 mars 2021. Des prélèvements de sol ont été réalisés à partir du 9 mars 2021, deux fois par semaine jusqu'au 31 mars et ensuite une fois par semaine jusqu'au 14 avril.

Cinq couches ont été échantillonnées à chaque reprise : 0-10, 10-20, 20-30, 30-60 et 60-90 cm.

L'objectif de ces prélèvements successifs est de suivre, au cours du temps, l'évolution des concentrations dans le sol du fluroxypyr et du propaquizafop. Il est à noter que le 2-4D n'étant pas quantifiable dans le sol avec la méthode actuelle, cet objet n'a pas été échantillonné.

Les échantillons des sols ont été traités et extraits comme les autres échantillons au cours de ce projet. Ils ont ainsi été tamisés à 2 mm après échantillonnage, stockés au congélateur à -18 °C avant analyse. Ensuite, l'extraction a été réalisée selon la méthode QuEChERS et les extraits ont été analysés par LC-MS/MS.

6.3. Résultats

Ces deux matières actives ont uniquement été détectées dans l'horizon 0-10 cm.

Les concentrations de fluroxypyr mesurées diminuent assez rapidement au cours du temps (figure 34).

Lors de la rédaction de ce rapport, la limite de quantification n'a pas encore été atteinte ($LOQ = 0.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) mais la concentration dans le sol a déjà été divisée par trois.

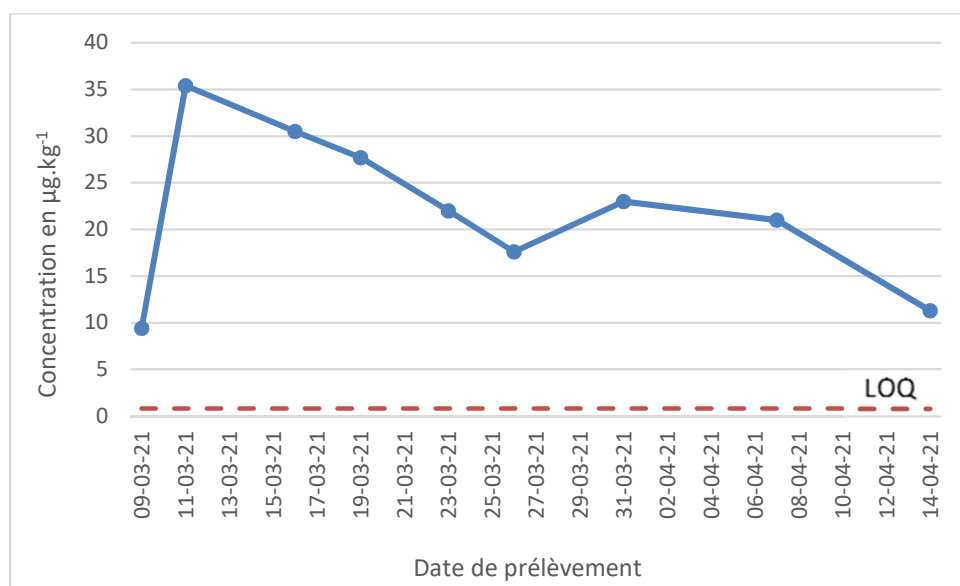


Figure 34. Concentration en fluroxypyr au cours du temps dans l'horizon 0-10 cm.

Les quantités de propaquizafop mesurées dans le sol (figure 37) sont très faibles et très proches de la limite de quantification ($LOQ = 0.075 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

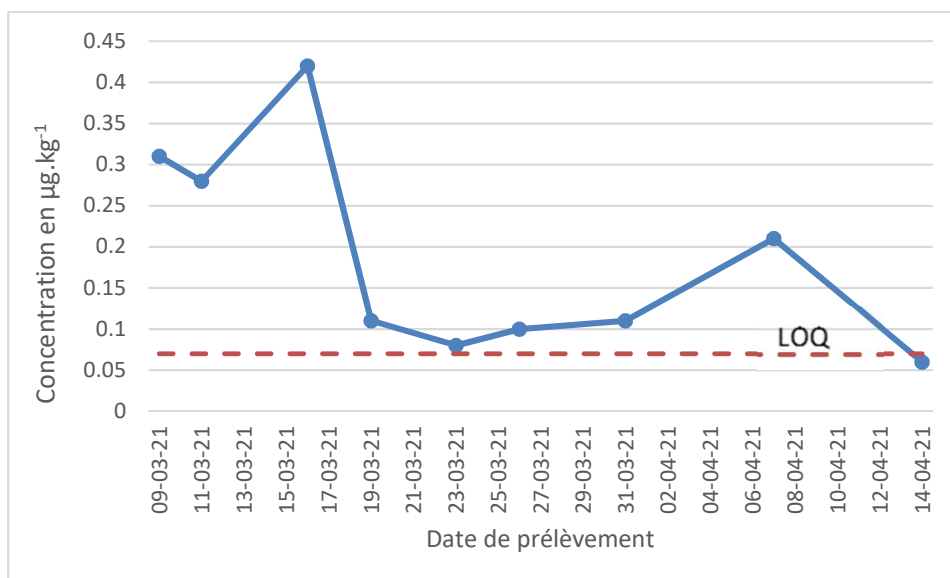


Figure 35. Concentration en propaquizafop au cours du temps dans l'horizon 0-10 cm.

6.4. Discussion

Bien que la pluviométrie de la deuxième et troisième décade ait été globalement normale²⁰ (43,6 mm), ces deux molécules n'ont pas été observées dans les couches sous-jacentes à la couche de surface (0-10 cm).

Ce constat diffère des observations réalisées pour la bentazone qui avaient mis en évidence une migration verticale supposée par diffusion (§ 4.1.4, page 27).

La concentration en fluroxypyr dans le sol est grosso modo dix fois supérieure à celle observée pour le propaquizafop alors que l'apport n'est que double (en quantité).

Sur le volet agronomique, l'expérimentation a mis en évidence la faible performance des trois molécules utilisées pour détruire les CIPAN. La température moyenne relativement basse (5,3 °C) au cours de la deuxième décade de mars explique sans doute en partie cette faible performance.

²⁰ Source : CRA-W – station météorologique d'Ernage (Gembloux)

7. Diffusion des enseignements de cette convention de recherche

Comme prévu dans le programme d'activités de cette convention de recherche, les enseignements ont fait l'objet de trois communications :

- le Livre Blanc (édition février 2021²¹) à destination des agriculteurs,
- PROTECT'eau (2021) à destination des agriculteurs et du grand public,
- un colloque organisé par le Groupe Français de recherche sur les Pesticides (20 mai 2021) à destinations de scientifiques.

7.1. Livre Blanc

Le suivi de la lixiviation dans le sol des produits de protection des plantes.

Vandenberghe C., Blondel A., Pierreux J., Colinet G., Pigeon O., Dumont B.

La préservation des eaux souterraines revêt en région wallonne une importance toute particulière, d'une part, parce qu'elles fournissent plus de 80 % de notre eau potable et d'autre part, parce qu'elles sont les sources de nos cours d'eau et assurent un débit permanent de ceux-ci.

Au cours de l'hiver, ces réservoirs aquifères sont 'rechargés' par l'eau de pluie qui percole à travers le sol lorsque, à l'image d'une éponge imbibée d'eau, la terre est saturée d'eau. A l'inverse, en été, le sol étant plus sec, la pluie ne fait bien souvent que reconstituer l'humidité du sol sans pour autant induire une percolation en profondeur.

L'eau ne s'infiltrant pas très rapidement dans le sol et les aquifères étant souvent situés à plusieurs mètres, voire dizaines de mètres de profondeur, il faut plusieurs années pour que l'eau atteignent ces réservoirs souterrains.

L'agriculture occupant une place importante dans le paysage de la région wallonne, elle a logiquement un impact sur la qualité des eaux qui percolent à travers le sol.

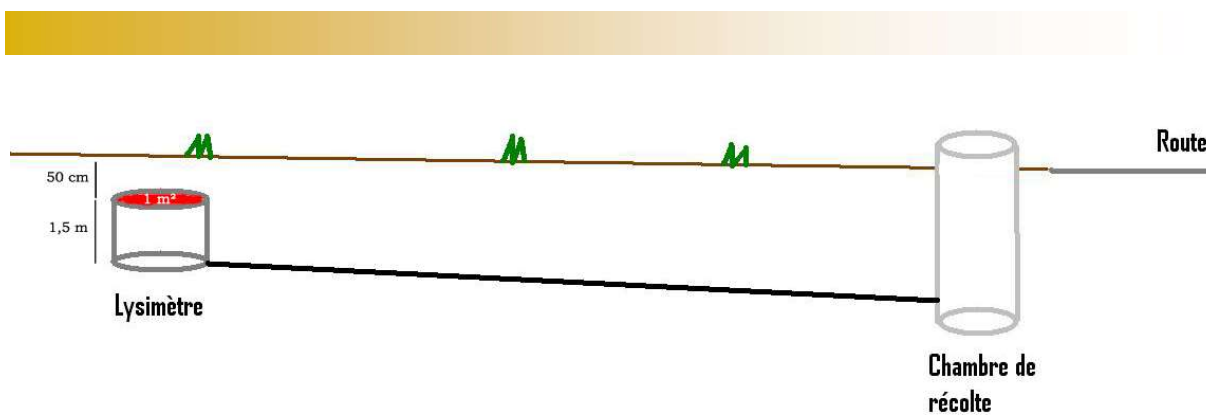
Pour cibler les pratiques à risque, le suivi de la qualité des eaux souterraines n'est pas d'une grande aide puisqu'il ne révèle que la « moyenne » d'une multitude de pratiques effectuées en surface. D'autre part, vu le délai pour que l'eau atteigne les aquifères, le temps de réaction est bien souvent trop long.

Dès lors, pour préserver les eaux souterraines et l'agriculture, il est nécessaire de pouvoir déceler plus rapidement des pratiques qui peuvent dégrader la qualité de ces eaux. Concrètement, cela signifie qu'il faut pouvoir observer l'eau qui quitte la zone racinaire.

Pour atteindre cet objectif, une solution consiste à installer des lysimètres dans des parcelles cultivées. Ces lysimètres sont des tonneaux d'un mètre carré de section et de 1,5 mètres de hauteur, ouvert en leur sommet, rempli de sol et placé à deux mètres de profondeur, de sorte que la parcelle peut toujours être cultivée et son sol travaillé sans entrave.

L'eau qui percole dans le sol en hiver est collectée à la base de chaque lysimètre et conduite gravitairement par un tuyau en socorex jusque dans un réservoir placé dans une chambre de récolte en bordure de parcelle.

²¹ <https://www.livre-blanc-cereales.be/wp-content/uploads/2021/03/9.-Perspectives.pdf>



Quatre lysimètres de ce type ont été installés en 2003 dans des parcelles d'agriculteurs, en situation d'agriculture « réelle ». Quatre autres ont été installés en 2011, dans une parcelle de l'ULiege Gembloux Agro-Bio Tech afin de suivre l'impact du travail du sol (labour/non labour) et de la gestion des résidus (exportés ou maintenu sur site) sur les propriétés du sol, sur le rendement des récoltes et sur la lixiviation des intrants (azote et produits de protection des plantes).

D'un point de vue quantitatif, les lysimètres ont permis de mettre en évidence l'impact des années de sécheresse sur la recharge en eau des aquifères. Alors qu'une année « normale » permet d'apporter environ 200 mm d'eau dans l'aquifère (soit environ un quart de la pluviométrie), les hivers 2017-2018 et 2018-2019 n'ont engendré quasiment aucun flux d'eau dans les lysimètres ; le sol ayant été tellement asséché en été que la pluviométrie hivernale n'a pu que le ré-humidifier en profondeur sans le saturer en eau.

Les conditions climatiques de l'automne-hiver 2019-2020 (482 mm, d'octobre à mars) ont été plus propices à la collecte de volumes d'eau représentatifs dans plusieurs lysimètres.

Depuis 2017, une trentaine de matières actives différentes ont été appliquées sur chaque parcelle équipée d'un lysimètre. Au cours de ces trois années, les cultures suivantes étaient présentes sur ces sites : froment, betterave, pomme de terre, maïs, pois, haricot, fève, lin.

Les résultats des analyses d'eau réalisées par le CRA-W au cours de l'hiver 2019-2020 livrent à ce jour trois enseignements.

- Primo, **la grande majorité des matières actives apportées** sont dégradées par la lumière et par l'activité biologique du sol, de sorte qu'elles **ne se retrouvent pas dans l'eau** qui est récoltée à deux mètres de profondeur.
- Secundo, **quelques d'herbicides ou produits de dégradation (métabolites)** sont néanmoins **détectés dans l'eau** :
 - un métabolite du S-métolachlore, matière active présente dans des produits tels que le Dual Gold ® et utilisée régulièrement sur des cultures de betterave ;
 - un métabolite du métazachlore, matière active présente dans des produits tels que le Butisan ® et utilisée régulièrement sur des cultures de colza ;
 - la bentazone présente dans des produits tels que le Basagran ® et utilisée régulièrement sur des cultures de pois, haricot ou fève

Les pertes observées sont relativement faibles. A titre d'exemple, le métabolite du S-métolachlore observé à l'exutoire d'un des lysimètres fait suite à un traitement équivalent à 77 mg/m². La quantité de métabolite retrouvée dans l'eau correspond à une perte de 0,1 mg/m² ; soit un millième de la dose appliquée.

- Tertio, **le métabolite du chloridazon** (qui compose des produits tels que la Pyramine ® utilisés en culture de betterave) **est omniprésent dans l'eau**, à des concentrations parfois supérieures à la norme de potabilité. La prochaine interdiction de son usage n'est que logique.

Par ailleurs, deux expérimentations plus spécifiques ont été menées sur les parcelles de l'ULiège Gembloux Agro-Bio Tech. La première, relative au glyphosate, a mis en évidence que cette matière active et son métabolite se dégradent très rapidement dans le sol et ne migre pas vers la base des lysimètres. La seconde, qui s'intéressait à la bentazone, a révélé un très léger flux : 1/70.000ème de la dose appliquée a été retrouvée dans l'eau ; ce qui a représenté une concentration de 4 ng/l (un ng ou nanogramme correspond approximativement au poids d'un millième de grain de sable).

Cette étude illustre l'importance de ces lysimètres dans l'évaluation des produits de protection des plantes : ces observatoires permettent d'anticiper et donc de limiter l'impact d'une matière active (ou d'un usage inapproprié) sur la qualité de l'eau. A défaut, l'histoire de l'atrazine pourrait se répéter avec d'autres substances : interdite depuis plus de 15 ans, sa présence dans les eaux souterraines en concentration importante encore de nos jours continuera encore longtemps à entacher l'image de l'agriculture.

Nous remercions la Direction Générale Opérationnelle Agriculture, Ressource Naturelle et Environnement du Service Public de Wallonie (SPW-DGO3), Direction de la Recherche, pour son financement : projet D31-1384

7.2. PROTECT'eau

Herse étrille en froment d'hiver : une sérieuse option contre les dicotylées

Depuis 2018, des chercheurs de Gembloux Agro-Bio Tech (ULiège) et du Centre wallon de Recherches Agronomiques mènent des essais sur des micro-parcelles expérimentales. Leur but : évaluer l'efficacité du désherbage du froment d'hiver avec une herse étrille, combinée ou non à un désherbage chimique.



Le dispositif expérimental

Pour évaluer l'efficacité du désherbage mécanique en froment d'hiver, les chercheurs ont mis en place des modalités croisées :

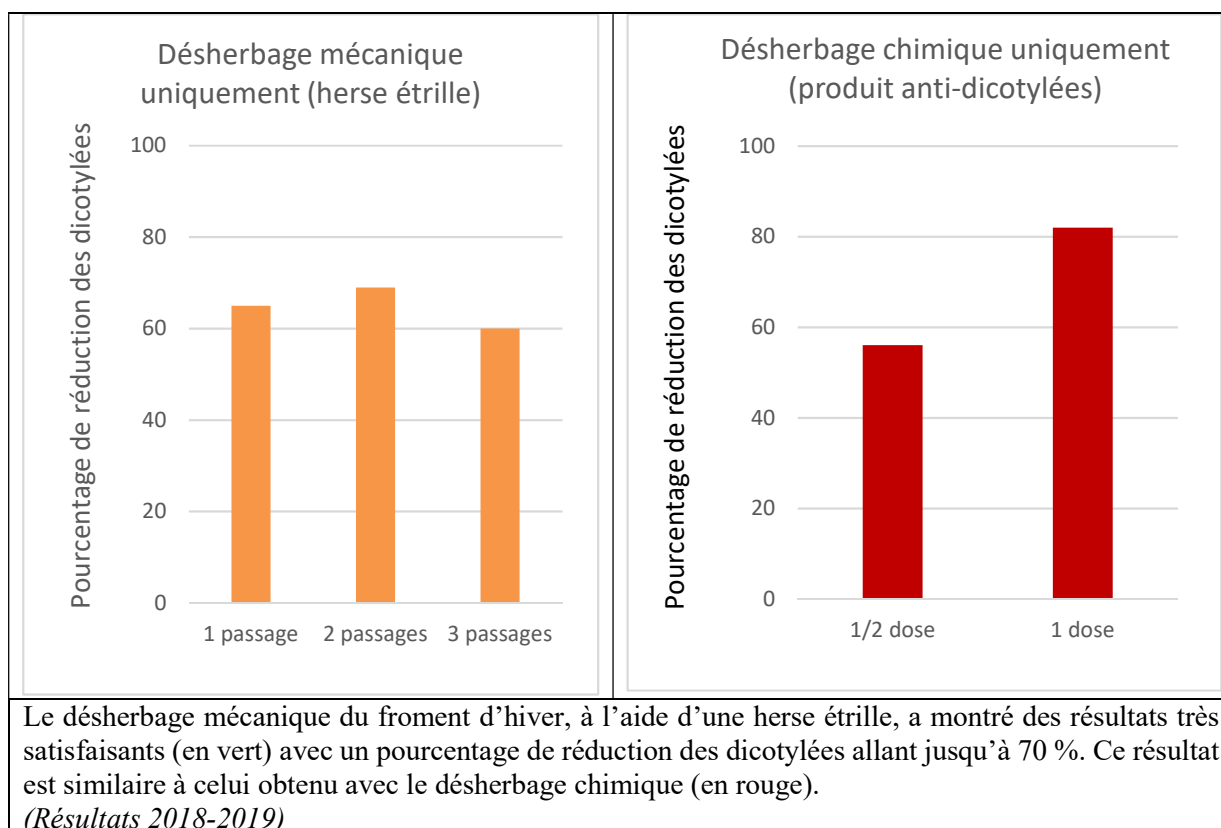
- Les parcelles étaient sujettes à un nombre de passage de herse étrille allant de 0 à 3 ;
- Les parcelles étaient pulvérisées avec une demi-dose de traitement phytosanitaire, une dose pleine ou aucune dose.

Le choix des herbicides sélectifs s'est porté sur des formules commerciales, et les parcelles étaient soit traitées avec un produit anti-graminées, soit un produit anti-dicotylées.

Performante contre les dicotylées

Au cours de la première année de l'essai (2018-2019), une réduction d'environ 70 % des dicotylées a été observée sur les parcelles désherbées mécaniquement. La herse étrille s'est donc révélée efficace sur ce type d'adventices, et cela dès un seul passage ! Cette performance est entre celle du traitement chimique à demi-dose et celle du traitement à dose pleine (voir graphique). Contre les graminées, toutefois, la herse étrille n'a pas montré de bonnes performances.

L'utilisation de la herse étrille, correctement calibrée, n'a engendré aucune perte de rendement en comparaison avec les parcelles témoins et les parcelles traitées chimiquement. En 2020, le rendement a même été meilleur sur les parcelles désherbées mécaniquement avec un passage : les dents de la herse, en cassant une croûte de battance précédemment formée, ont permis une meilleure croissance du froment.



A noter : les dents vibrantes ont montré une tendance à utiliser des chemins préférentiels, réduisant ainsi l'efficacité de la herse étrille. Un passage croisé de l'outil serait idéal afin d'éviter ce phénomène et améliorer la qualité du désherbage. Malheureusement, à cause des contraintes liées à l'expérimentation en micro-parcelles, il n'était pas possible de le tester dans les essais.

Un atout pour les années sèches

Lors de la deuxième année d'essai, en 2019-2020, le désherbage mécanique à lui seul a eu la même efficacité que le désherbage chimique anti-dicotylées à dose pleine. Cela démontre le potentiel d'efficacité dont peut faire preuve la herse étrille, notamment en année sèche, comme en 2020.

Cependant, pour maximiser ce potentiel, le désherbage mécanique doit être réalisé dans des conditions météorologiques favorables ! Il faut une fenêtre météorologique de temps sec permettant un ressuyage suffisant du sol avant le passage de la herse étrille, et persistant durant au moins 48 h après le passage de l'outil. Ces conditions sont recherchées pour réaliser le désherbage mécanique de manière générale, afin d'optimiser l'efficacité de l'outil et surtout de limiter les éventuels repiquages d'adventices. A contrario, si le passage d'outil est suivi d'une période pluvieuse, l'action du désherbage mécanique risque de favoriser de nouvelles germinations d'adventices et faciliter la reprise de celles qui viennent d'être arrachées.

Le traitement chimique en complément

Les résultats des chercheurs indiquent qu'une parcelle exempte de graminée pourrait être désherbée uniquement mécaniquement, avec un ou plusieurs passages de herse étrille. Quant aux parcelles touchées par des graminées et des dicotylées, elles pourraient faire l'objet un désherbage mixte : un passage de herse étrille, complété d'une demi-dose, voire une dose pleine d'anti-graminées. Le désherbage chimique reste donc une sécurité d'action, et peut être intégré si besoin dans les itinéraires techniques, en complément du désherbage mécanique

Le projet Sol-Phy-Ly

Ce projet de recherche vise à caractériser l'impact des pratiques agricoles sur la lixiviation des résidus de produits phytosanitaires en plein champ. Parmi les thématiques étudiées, les équipes de Gembloux Agro-Bio Tech (ULiège) et du CRA-W s'intéressent au désherbage mécanique. Cette convention de recherche est financée par le Service Public de Wallonie (SPWARNE) et est coordonnée par le Groupe de Recherche ENvironnement et Ressources Azotées (GRENeRA, ULiège).

Vous désirez en savoir plus sur le projet Sol-Phy-Ly et les différents essais ?
Rendez-vous sur le site www.grenera.be

En bref :

- Des essais de désherbage mécanique en froment d'hiver sont menés depuis 2018 à Gembloux ;
- La herse étrille permet de lutter efficacement contre les dicotylées, sans engendrer de perte de rendement ;
- En cas de présence de graminées, un traitement chimique peut venir compléter le désherbage mécanique ;
- Le désherbage mécanique nécessite des conditions météo favorables (sol ressuyé et temps sec 48 h après l'intervention)

Article rédigé en collaboration avec Christophe Lacroix, doctorant en charge des essais à Gembloux Agro-Bio Tech (ULiège).

7.3. Colloque du Groupe Français de recherches sur les Pesticides

Evaluation du devenir des produits phytopharmaceutiques en plein champ en fonction des pratiques culturales : Sol-Phy-Ly

Blondel Alodie (1), Krings Boris (1), Ducat Nathalie (1), Bachelard Florent (2), Pierreux Jérôme (3), Gilles Colinet (2), Vandenberghe Christophe (2)

(1) *CRA-W, Unité Produits de protection, de contrôle et résidus Bâtiment Carson, Rue du Bordia 11, 5030 Gembloux, a.blondel@cra.wallonie.be*

(2) *Gembloux Agro-Bio Tech Uliège, Axe Echanges Eau-Sol-Plantes / GRENeRA, Site Maréchal Juin, Passage des Déportés, 2 - 5030 Gembloux, c.vandenberghe@uliege.be*

(3) *Gembloux Agro-Bio Tech Uliège, Axe Ingénierie des productions végétales et valorisation, Passage des Déportés, 2 - 5030 Gembloux, jpierreux@ulg.ac.be*

Mots-clés : Lysimètre, Bentazone, sol, eaux souterraines


La préservation de la ressource en eau souterraine est un enjeu important pour un approvisionnement en eau potable de bonne qualité. La contamination des eaux souterraines n'étant visible qu'après de nombreuses années, il est nécessaire d'anticiper le flux de produits phytopharmaceutiques (PPP) pouvant les atteindre.

La finalité du projet Sol-Phy-Ly est de contribuer à une meilleure compréhension (i) de la dégradation des PPP dans le sol, en conditions réelles de plein champ et dans quatre configurations de pratiques culturales (labour ou travail simplifié du sol et restitution ou exportation des pailles) et (ii) du flux de PPP vers les eaux souterraines.

L'originalité de ce projet repose sur l'utilisation de lysimètres. L'eau qui percole à travers le sol de chaque lysimètre est collectée à 2 m de profondeur. Ceci permet de mesurer le flux de PPP transitant dans le sol et atteignant les eaux souterraines. En effet, il est considéré qu'après 2 m de profondeur, l'eau ne peut plus être mobilisée par le système racinaire des cultures. Le flux de PPP à cette profondeur est donc assimilé au flux qui atteindra les eaux souterraines à plus ou moins brève échéance. L'utilisation de lysimètres permet d'anticiper l'impact de l'usage d'une substance active sur la qualité des eaux.

Une des molécules étudiées dans le cadre de ce projet est un herbicide : la bentazone. En effet, c'est la deuxième molécule la plus souvent détectée et quantifiée dans les eaux souterraines wallonnes¹. Cette molécule est autorisée en culture de poids et de fève principalement et est approuvée jusqu'en mai 2025. Elle était jusqu'en 2017 autorisée également en maïs.

Sur les parcelles expérimentales situées à l'aplomb des lysimètres, de la bentazone a été appliquée, selon les bonnes pratiques agricoles, en juin 2019 sur du maïs. Dans un premier temps, un suivi de sa concentration dans le sol a été effectué. Pour cela, un prélèvement composite de sol par semaine a été réalisé sur chacune des 4 modalités de culture étudiées. Ces prélèvements ont été répétés hebdomadairement jusqu'à atteindre notre limite de détection ($2 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Dans un second temps, dès que de l'eau est arrivée à la base des lysimètres, un suivi de la concentration dans l'eau a été réalisé. Les premiers échantillons d'eau ont été collectés mi-décembre 2019 et par la suite, le suivi a été réalisé en fonction de la pluviométrie et donc du volume d'eau recueilli à l'exutoire des lysimètres.



Concernant les résidus de bentazone dans le sol, les parcelles en labour et celles en non labour présentent des différences de concentration pour les horizon 0-10, 10-20 et 20-30 cm tout de suite après épandage.

De plus, 8 jours après son application, de la bentazone est retrouvée dans les échantillons prélevés dans la couche 60-90 cm de profondeur quel que soit le travail du sol.

Pour l'eau, les échantillons analysés présentent une teneur en bentazone inférieure à 100 ng.L⁻¹ sauf le tout premier échantillon d'un des quatre lysimètres.

Ces résultats tendent à montrer, qu'appliquée dans de bonnes conditions et sur un sol adapté, la bentazone ne pose pas de problème de contamination dans les eaux souterraines.

1-<http://etat.environnement.wallonie.be/contents/publications/rapport-sur-letat-de-lenvironnement-wallon-2017.html>

La vidéo relative à ce résumé est disponible sur le site du GFP : <http://www.gfpesticides.org/congres/579/593-20-mai-2021.html> , c'est la vidéo numéro J1V4.

8. Conclusions

L'année 2019-2020 constitue la deuxième des trois années du projet Sol-Phy-Ly qui ambitionne de contribuer à :

- l'évaluation des flux de produits phytopharmaceutiques (PPP) par lixiviation en plein champ dans les sites équipés de lysimètres;
- la mise au point de méthodes en laboratoire pour le dosage de matières actives (y compris métabolites);
- l'évaluation de l'impact des pratiques culturales (gestion des résidus de récolte) sur la dégradation des matières actives par le sol et leur flux vers les eaux souterraines;
- la proposition de recommandations en ce compris l'évaluation environnementale du glyphosate et
- la proposition d'alternatives.

Le partenaire Gembloux Agro-Bio Tech « Sol » a ainsi pu collecter et préparer les échantillons d'eau et de sol (prélevés à Gembloux et en Hesbaye) en vue de leur analyse par le partenaire CRA-W. En outre, il a assuré la coordination du projet et l'interprétation agronomique des résultats analytiques.

Enfin, le partenaire Gembloux Agro-Bio Tech « Phytotechnie » a mis en œuvre une deuxième expérimentation dédiée à la recherche d'alternatives au désherbage chimique des céréales et a assuré le suivi phytotechnique de la plateforme expérimentale *Sol Résidus*.

Au cours de cette deuxième année, les résultats de l'expérimentation 'glyphosate' entamée en 2018 sur la plateforme *Sol Résidus* de Gembloux Agro-Bio Tech ont pu être complètement interprétés. En outre, des observations menées sur une des parcelles situées en Hesbaye ont complétés ces travaux. Il en ressort (i) que le glyphosate et son métabolite, l'AMPA, sont très vite dégradés dans le sol et (ii) qu'ils ne sont pas entraînés en profondeur par l'eau de percolation.

En 2019, une expérimentation dédiée à la bentazone a été menée sur ce même site expérimental. Dans les conditions de cette expérimentation, aucune trace de cette matière active n'a été détectée dans l'eau récoltée à l'exutoire des lysimètres. Cependant, sur une des parcelles situées en Hesbaye, un traitement réalisé en 2017 a donné lieu à une faible concentration (19 ng.L^{-1}) dans l'eau à deux mètres de profondeur. En conclusion, dans un contexte de faible pluviométrie et de sol profond, l'usage de bentazone ne conduit pas à un dépassement de la norme de potabilité dans l'eau qui percole vers l'aquifère.

Le suivi de la concentration en glyphosate et bentazone dans le sol sur la plateforme expérimentale *Sol Résidus* a livré des résultats contrastés en ce qui concerne l'impact du travail du sol (labour ou travail simplifié) et de la gestion des pailles de céréales (enfouissement ou exportation). A ce stade et vu l'ancienneté (2008) du dispositif, il n'est pas encore possible de déterminer un itinéraire agronomique plus favorable à la qualité de l'eau.

Les résultats enregistrés cette deuxième année ont à nouveau mis en évidence une certaine concordance entre les traitements réalisés et les résidus observés dans le sol et dans l'eau, confirmant ainsi la pertinence de l'outil lysimétrique en matière d'observation des flux de substances actives et, le cas échéant, de prévention de la contamination des eaux souterraines.

Enfin, en matière de désherbage des céréales, les résultats des expérimentations croisées 'chimique et/ou mécanique' ont mis en évidence un intérêt pour une combinaison des deux techniques (réduction de dose d'herbicide et traitement mécanique) dans les conditions 'sèches' du printemps 2019.

9. Programme d'activités 2021-2024

9.1. Workpackage 2 : « parcelles en Hesbaye »

Les contacts seront entretenus avec les agriculteurs exploitant ces parcelles afin d'enregistrer les traitements phytosanitaires réalisés. De plus, des échantillons de sol et d'eau seront prélevés aux moments opportuns en vue du dosage des substances actives et métabolites.

9.2. Workpackage 3 : « Sol Résidus »

La culture de froment en place pour l'année culturale 2020, fera l'objet de divers traitements herbicides et fongicides (triazoles, SDHI). Ces matières actives seront suivies dans le sol au cours de l'année et recherchées dans l'eau au cours de l'hiver prochain.

Une CIPAN sera installée après la récolte de froment, avant le semis de betterave au printemps

9.3. Workpackage 4 : Développement de méthodes d'analyse et analyse des échantillons

Un suivi des PPP dans les sols de la parcelle *Sol Résidus* et dans les parcelles de Hesbaye sera réalisé durant l'été, comme au cours des deux dernières années. Lors de l'hiver prochain, un suivi des teneurs en PPP dans les eaux de collectes des lysimètres sera également effectué.

Afin d'affiner les résultats présentés et de s'assurer de la validité de ceux-ci, les échantillons sur lesquels il y a des interrogations seront réanalysés. Cela nous permettra également d'avoir une idée de la stabilité au stockage des échantillons et donc de définir une durée de conservation.

Un développement envisagé est la réalisation de colonnes de sol non remaniés sur lesquelles serait apporté de la bentazone afin d'évaluer en laboratoire, en conditions contrôlées, les mouvements de la bentazone. En effet, sur les essais réalisés en plein champ, de la bentazone a été mesurée dans l'horizon 60-90 cm, 8 jours après épandage sans pluie. L'hypothèse est qu'elle s'est déplacée par diffusion dans l'eau liée du sol. Des essais en condition contrôlées permettraient de vérifier cette hypothèse.

A plus long terme, l'interdiction progressive des triazoles pousse les agriculteurs à se tourner vers de nouveaux fongicides. Les SDHI sont une de ces alternatives. C'est pourquoi nous envisageons de développer une nouvelle méthode permettant l'analyse de plusieurs SDHI, d'abord dans l'eau puis dans le sol. De plus les SDHI sont une classe de composés soulevant de nombreuses interrogations dans la société et pour laquelle il est important que nous ayons rapidement des données et des connaissances.

Dans le même esprit que le développement de méthode analytique permettant l'analyse des SDHI, nous souhaitons réévaluer la liste de molécules que nous suivons actuellement afin qu'elle corresponde aux molécules récentes et aux molécules les plus utilisées en Wallonie. Cette réévaluation sera réalisée le plus rapidement possible pour que cette nouvelle liste de molécule soit utilisée au cours des trois années à venir.

10. Bibliographie

Actualisation des données et des indicateurs pesticides en vue de la présentation dans les rapports sur l'état de l'environnement wallon Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL) Earth and Life Institute Université catholique de Louvain. 2015. 139 pages [https://www.crphyto.be/sites/default/files/kcfinder/files/CRP_5_CORDER_ELIM_ELI_UCL_2015-1\(2\).pdf](https://www.crphyto.be/sites/default/files/kcfinder/files/CRP_5_CORDER_ELIM_ELI_UCL_2015-1(2).pdf)

Bento C., Yang X., Gort G., Xue S., van Dam R., Zomer P., Mol H., Ritsema C., Geissen V., 2016, Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness, Sci Total Environ 572: 301-311.

CORDER asbl, Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL), 2017. Estimation quantitative des utilisations de produits phytopharmaceutiques par les différents secteurs d'activité. 169p.

Direction de l'Etat Environnemental, 2017. Rapport sur l'état de l'environnement wallon 2017. 368 p. <http://etat.environnement.wallonie.be/home.html>

Ellegaard-Jensen, L., Horemans, B., Raes, B. et al., 2017. Groundwater contamination with 2,6-dichlorobenzamide (BAM) and perspectives for its microbial removal. Appl Microbiol Biotechnol 101: 5235. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8362-x>

EU SANTE/11813/2017 Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf (Access on September 20, 2018)

Gustafson D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. Environ. Toxicol. Chem. 8, 339-357

SPW (2019). Etat des nappes d'eau souterraine de Wallonie. Edition : Service public de Wallonie, Belgique. Dépôt légal **D/2019/11802/08** <http://environnement.wallonie.be/de/eso/atlas/>

11. Annexe 1 : Développement de méthodes

11.1. Validation de la méthode d'analyse du glyphosate et de l'AMPA dans le sol

11.1.1. Réactifs et solvants utilisés

L'eau ultrapure (résistivité : 18,2 M Ω .cm) est produite par un système MilliQ ultrapure water system (EMD Millipore, USA). Le méthanol ULC-MS grade a été acheté chez Biosolve (Dieuze, France). Les standards analytiques, glyphosate et AMPA, ont été achetés chez Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany), ces standards sont « analytical grade » et d'une pureté $\geq 97\%$.

Tableau 20. Standards analytiques utilisés.

N°	Substance active	N° CAS	Application	Formule brute	Masse molaire	Pureté (%)	Pesée (mg)
1	Glyphosate	1071-83-6	Herbicide	C ₃ H ₈ NO ₅ P	169.1	99.7	10.2
2	AMPA	1066-51-9	Métabolite	CH ₆ NO ₃ P	111.0	98.5	11.0

Les standards analytiques repris ci-dessus (tableau 20) ont été mis en solution dans de l'eau ultrapure dans des ballons jaugés en plastique de 50 mL et constituent les solutions stock individuelles (concentration à ± 200 $\mu\text{g/mL}$). Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans l'eau juste avant usage.

A partir de la solution STOCK de chacun des deux composés, les solutions STOCK A, B et C sont réalisées dans un ballon jaugé de 50 mL à partir de 5, 2.5 et 1.25 mL de chacune de ces solutions. Ces solutions sont conservées au frigo à 4°C pour une durée maximum de 3 mois.

Les solutions D à I sont les solutions intermédiaires et sont réalisées par dilution dans l'eau ultrapure juste avant usage (tableau 21) :

Tableau 21. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.

Solution finale	Volume de prélèvement (mL)	Solution prélevée	Volume final (mL)	Concentration finale ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
STOCK	-	-	50	200
STOCK A	5	STOCK	50	20
STOCK B	2.5	STOCK	50	10
STOCK C	1.25	STOCK	50	5
D	5	STOCK A	50	2
E	5	STOCK B	50	1
F	5	STOCK C	50	0.5
G	5	D	50	0.2
H	5	E	50	0.1
I	5	F	50	0.05

11.1.2. Préparation des échantillons avant analyse

Le sol tamisé à 2 mm est stocké au congélateur à -18°C avant analyse.

La procédure d'extraction est la suivante (figure 36) : 5 g de sol sont introduits dans un tube Falcon de 50 mL auxquels sont ajoutés 10 mL d'acide phosphorique à 5 % dans l'eau. Ce mélange est agité 1 heure à 20 Hz à l'aide d'un agitateur mécanique puis le tube est centrifugé 15 min à 4800 rcf (rotational centrifugal force) à 4°C. Le surnageant est filtré à 0,2 µm sur un filtre nylon et dilué 10 fois dans de l'eau ultrapure. Cette solution est ensuite placée en fiole d'injection en plastique avant d'être analysée par LC-MS/MS.

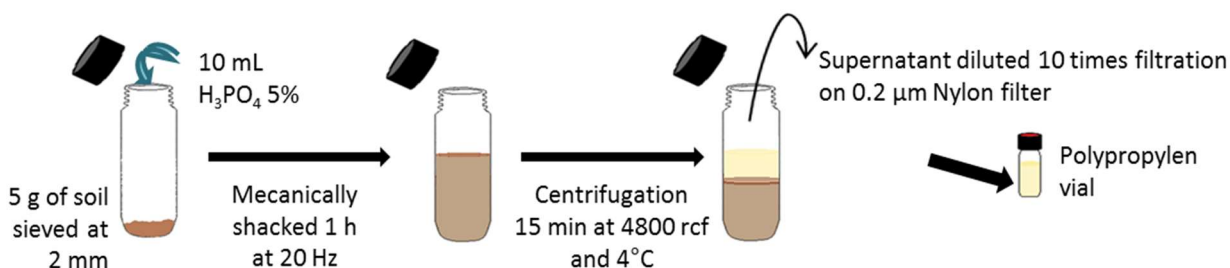


Figure 36. Schéma d'extraction du glyphosate et de l'AMPA dans un sol.

11.1.3. Droite de calibration en matrice

La droite de référence en matrice est réalisée à partir des solutions standards STOCK C à I et la solution de dilution correspond au surnageant récupéré après extraction de 5 g de sol de référence avec 10 mL d'acide phosphorique à 5 % et application de la procédure décrite à la figure 36.

Pour l'évaluation des taux de récupération, 500 µL d'une solution mixte Glyphosate/AMPA sont ajoutés à 5 g de sol. 3 concentrations sont utilisées, 0,5, 1 et 5 µg.mL⁻¹ pour le dopage du sol, ce qui correspond à une concentration finale dans le sol de 0,05, 0,1 et 0,5 mg.kg⁻¹. 5 répliques ont été faites par concentration.

11.1.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

- Paramètres chromatographiques
 - LC: Shimadzu Nexera (Shimadzu, USA)
 - Autosampler: Shimadzu SIL-30AC (Shimadzu, USA)
 - Pompe: Shimadzu LC-30AD (Shimadzu, USA)
 - Four: Shimadzu CTO-20AC (Shimadzu, USA)
 - Detecteur: Triple Quadrupole Mass Spectrometer ABSciex 5500QTRAP (ABSciex, Singapore)
 - Logiciel de pilotage: software Analyst (version 1.6.2)
 - Colonne: hypercarb 100 mm x 2.1 mm i.d, 3 µm particle size (Thermo Scientific, USA)
 - Phase mobile : Eau / méthanol (97/3, v/v), 0.5% d'acide formique ULC-MS (phase mobile A)
Méthanol ULC-MS (phase mobile B).
 - Débit : 0,22 mL.min⁻¹.
 - Gradient :

Tableau 22. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA en LC-MS/MS.

Temps	Phase mobile	
	% A	% B
initial	100	0
5 min	80	20
8 min	10	80
9.50 min	100	0
25 min	100	0

- Température de la colonne : 40°C.
- Volume d'injection : 10 µL.
- Paramètres spectrométriques
 - Spectromètre de masse : Triple Quadrupole Mass Spectrometer ABSciex 5500QTRAP
 - Mode d'ionisation : électrospray négatif (ESI-)
 - Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
 - Cone gas flow (curtain) : 20 psi (nitrogen)
 - Ion spray voltage : -4500 V
 - Source température : 550°C
 - Desolvatation gas flow : 50 psi (air)
 - Nebulisation gas flow : 50 psi (air)
 - Collision gas (CAD) : medium (nitrogen)
 - Entrance potential = -10 V
 - Software of integration: ABSciex MultiQuant (ABSciex, Singapore)

Tableau 23. Paramètres spectrométriques pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA.

Pesticide	Retention time (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (eV)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)	CXP : Collision cell exit potential (eV)
Glyphosate	2.36	168	-60	63	-38	-27
	2.36	168	-60	124	-18	-13
AMPA	1.5	110	-50	79	-22	-7
	1.5	110	-50	63	-38	-5

11.1.5. Résultats de la validation du glyphosate et de l'AMPA dans le sol

- Spécificité

L'analyse de blancs (sol de référence) a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (Annexe 1). La détection par spectrométrie de masse en tandem garanti également la spécificité de la méthode.

- Linéarité de la réponse du détecteur, justesse, précision, LOD et LOQ

La linéarité a été évaluée sur une échelle de concentration allant au minimum de 0.005 à 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ maximum de substance active en mesurant la réponse du détecteur (air de pic) en fonction de la concentration en substance active. La régression linéaire a été calculée sur une moyenne de 4 injections.

Les droites de régression en matrice ont un coefficient de détermination (R^2) supérieur ou égal à 0,99 pour le glyphosate et pour l'AMPA.

Le tableau 5 ci-après résume les résultats de la validation ; à savoir le nom de la substance active, le taux de récupération obtenu pour les 5 ajouts dosés par niveau, la moyenne de ces 5 ajouts dosés, leur écart-type relatif, le coefficient de détermination R^2 de la régression qui a servi au dosage des échantillons fortifiés ainsi que le range de cette droite et la LOD et LOQ.

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 1.

Tableau 24. Résultats de la validation pour le glyphosate et l'AMPA.

Substance active	Transition	Niveau de fortification ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Moyenne (%) (n=5)	RSD (%)	Droite de calibration ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)			LOQ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	LOD ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
					R^2	ref bas	ref haut		
Glyphosate	168>63	0,5	73	7,2	0,995	0,01	0,5	0,04	0,02
		0,1	80	2,9					
		0,05	93	3,3					
AMPA	110>79	0,5	55	8,6	0,996	0,005	0,5	0,05	0,03
		0,1	52	4,4					
		0,05	51	3,7					

Il a été choisi de prendre comme base de référence les critères de validation fixés par le document EU SANTE/11813/2017, (cf III.2) Ces critères sont respectés pour le glyphosate. Pour l'AMPA, les rendements d'extraction des 3 niveaux de fortification sont inférieurs à 70% mais répétable (RSD inférieur à 20%). Cette méthode ne peut donc pas être considérée comme quantitative pour l'AMPA mais les valeurs obtenues peuvent être considérées comme semi-quantitative.

11.2. Validation de la méthode multi résidus dans le sol

11.2.1. *Réactifs et solvants utilisés*

L'acétonitrile et le méthanol grade ULC-MS ont été achetés chez Biosolve (Dieuze, France). L'eau l'ultrapure (résistivité 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) a été obtenue par un système MilliQ (EMD Millipore, USA). Les standards des substances actives étudiées ont été achetés chez Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany) et chez HPC Standards GmbH (Cunnersdorf, Hollande). Ils ont tous une pureté $\geq 97\%$. Les sachets de sels QuEChERS (Sachet individuel contenant 4 g MgSO_4 , 1 g NaCl, 0,5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate) ont été achetés chez Biosolve (France). Les solutions

stocks ont été préparées dans l'acétonitrile ou le méthanol et conservées au réfrigérateur à 4°C pendant une période de 3 mois. Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans de l'acétonitrile juste avant utilisation.

11.2.2. Préparation des échantillons avant analyse

Le sol tamisé à 2 mm est stocké au congélateur à -18°C avant analyse.

La procédure d'extraction est la suivante (figure 37) : 5g de sol sont introduits dans un tube Falcon auxquels sont ajoutés 5 mL d'eau. Ce mélange est agité manuellement et laissé à macérer 30 min, puis 10 mL d'acétonitrile acidifié avec 1 % d'acide formique sont ajoutés. L'échantillon est à nouveau agité et laissé à macérer 30 min. Un sachet de sel QuEChERS est ensuite ajouté afin de sécher et de séparer les phases aqueuse et organique puis le tube est agité manuellement pendant une minute et centrifugé à 4800 *ref* pendant 5 min. Le surnageant (phase organique) est filtré à 0,2 μm sur un filtre PTFE. Cette solution est ensuite placée en vial avant d'être analysé par LC-MS/MS.

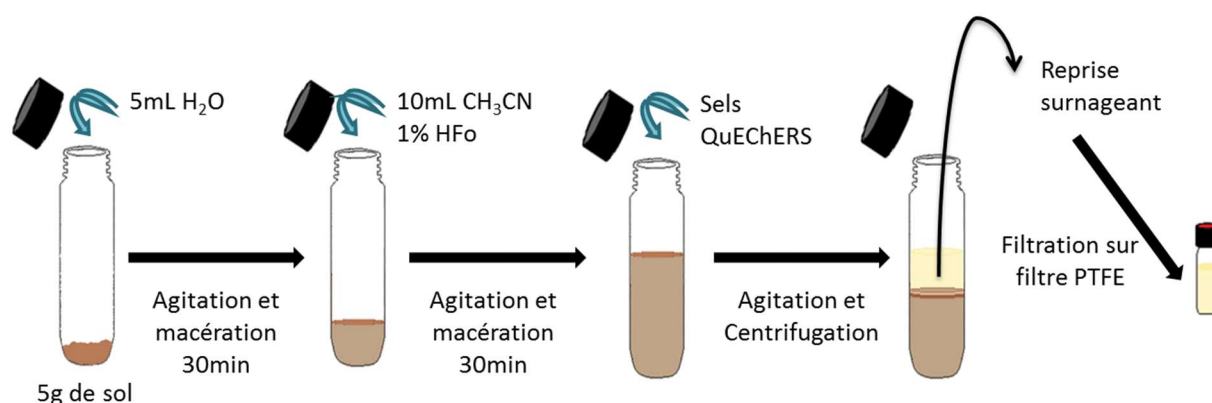


Figure 37. Schéma d'extraction des PPP dans un sol.

11.2.3. Droite de calibration en matrice

La solution STOCK de chaque molécule est préparée en solubilisant \pm 10 mg de substance active dans 50 mL d'acétonitrile ou de méthanol (tableau 26). La solution STOCK A correspond à la solution contenant toute les molécules d'intérêt.

La droite de calibration en matrice est réalisée à partir des solutions standards de C à I mais la solution de dilution correspond au surnageant récupéré après extraction de 5 g de sol de référence et application de la procédure décrite à la figure 37.

Tableau 25. Standards analytiques utilisés.

Pesticide	Application	Formule	Pureté (%)	Pesée (mg)
2,6-dichlorobenzamide	Metabolite	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	99.9	10.6
Chloridazon	Herbicide	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	98.7	10.2
Clomazone	Herbicide	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂	99.4	14.8
Cloquintocet - mexyl	Herbicide	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	99.0	10.1
Clothianidin	Insecticide	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	99.0	10.2
Desmedipham	Herbicide	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	99.0	10.2
Difenoconazole	Fungicide	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	99.9	11.7
Dimethenamid-P	Herbicide	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	99.6	11.3
Epoxiconazole	Fungicide	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	99.9	10.0
Ethofumesate	Herbicide	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	98.5	10.1
Florasulam	Herbicide	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₅ O ₃ S	99.0	10.1
Fluazifop-P	Herbicide	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄	99.0	10.2
Fluazifop-P-Butyl	Herbicide	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄	94.8	9.7
Flufenacet	Herbicide	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	99.0	10.1
Imidacloprid	Insecticide	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	99.5	10.3
Iodosulfuron methyl	Herbicide	C ₁₄ H ₁₄ IN ₅ O ₆ S	91.8	10.1
Isoproturon	Herbicide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	99.0	10.0
Mefenpyr-diéthyl		C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	99.7	10.6
Mesosulfuron-méthyl	Herbicide	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	98.0	10.2
Mesotrione	Herbicide	C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S	99.0	10.2
Metamitron	Herbicide	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	99.0	11.9
Metazachlor	Herbicide	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	99.6	10.2
Metconazole	Fungicide	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	99.8	10.3
Metolachlor	Herbicide	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	98.9	10.6
Metsulfuron methyl	Herbicide	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	98.0	10.2
Nicosulfuron	Herbicide	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	97.2	13.8
Phenmedipham	Herbicide	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	99.0	11.9
Propiconazole	Fungicide	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	99.0	11.2
Pyroxsulam	Herbicide	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₆ O ₅ S	99.9	10.0
Quizalofop	Metabolite	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₄	98.4	10.2
Quizalofop-P-ethyl	Herbicide	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	98.4	10.4
Terbuthylazine	Herbicide	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	98.7	10.5
Thiamethoxam	Insecticide	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	99.2	10.5
Triflurosulfuron-méthyl	Herbicide	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S	99.0	10.6

Tableau 26. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.

Solution finale	Volume de Prélèvement (mL)	Solution prélevée	Volume Final (mL)	Concentration Finale ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
STOCK	-	-	50	200
STOCK A	1	STOCK	100	2
B	25	STOCK A	50	1
C	12.5	STOCK A	50	0.5
D	5	STOCK A	50	0.2
E	5	B	50	0.1
F	5	C	50	0.05
G	5	D	50	0.02
H	5	E	50	0.01
I	5	F	50	0.005
J	5	G	50	0.002
K	5	H	50	0.001

Pour l'évaluation des taux de récupération (ajouts dosés), 500 μL d'une solution mixte sont ajoutés à 5 g de sol. 3 concentrations sont utilisées, 0,5, 1 et 5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ pour le dopage du sol, ce qui correspond à une concentration finale dans le sol de 0,05, 0,1 et 0,5 mg.kg^{-1} . 5 réplicas ont été faits par concentration.

11.2.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

- Paramètres chromatographiques

LC: Waters Acquity UPLC

- Colonne: Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3, 1.7 μm , 100 x 2.1 mm i.d.

- Phase mobile : Eau/Méthanol (90/10, v/v) avec 0,5% d'acide formique et 10 μN NH_4Fo (phase mobile A)

Méthanol 0,5% d'acide formique (phase mobile B).

- Débit : 0,3 mL.min^{-1} .

- Gradient :

Tableau 27. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-MS/MS.

Temps	Phase mobile	
	% A	% B
0 min	95	5
0,50 min	95	5
8 min	0	100
9 min	0	100
9,50 min	95	5
11 min	95	5

- Température de la colonne : 40 °C.
- Volume d'injection : 10 µL.

- Paramètres spectrométriques
 - Spectromètre de masse : Waters Acquity TQD (tandem quadripôle)
 - Mode d'ionisation : électrospray positif (ESI+).
 - Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
 - Cone gas flow (curtain) : 80 L.h-1 (azote)
 - Source température : 130°C
 - Desolvation gas flow : 800 L.h-1 (azote)
 - Desolvation temperature: 350°C
 - Collision gas (CAD): 0,28 mL.min-1 (argon)
 - Software of integration : QuantLynx

Tableau 28. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus sol.

Pesticide	CAS	Formule	RT (min)	Parent	CV (eV)	Product	CE (eV)
2,6-dichlorobenzamide	2008-58-4	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	3.41	190.0	30	173.1	16
						145.0	26
Chloridazon	1698-60-8	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	4.30	222.0	56	77.0	30
						92.0	30
Clomazone	81777-89-1	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂	6.61	240.0	32	125.0	18
						89.0	46
Clopyralid	1702-17-6	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂	3.00	191.9	30	173.9	10
						145.9	20
Cloquintocet -mexyl	99607-70-2	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	8.30	336.1	30	238.0	16
						192.0	30
Clothianidin	210880-92-5	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	3.84	250.0	24	169.0	12
						132.0	18
Desmedipham	13684-56-5	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	6.44	301.0	34	182.0	10
						136.0	22
Difenoconazole	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	7.87	406.0	46	251.1	25
						111.1	60
Diflufenican	83164-33-4	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	7.93	395.2	48	266.2	44
						246.2	44
Dimethenamid-P	163515-14-8	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	6.94	276.0	26	244.0	14
						168.0	26
Epoconazole	106325-08-0	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	7.31	330.0	34	121.0	22
						101.0	50
Ethofumesate	26225-79-6	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	6.71	287.1	36	121.1	15
						259.1	10
Florasulam	145701-23-1	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₅ O ₃ S	4.84	360.0	40	129.0	22
						108.9	50
Fluazifop-P	83066-88-0	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄	6.81	328.1	46	282.1	20
						255.1	25
Fluazifop-P-Butyl	79241-46-6	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄	8.14	384.1	38	282.1	22
						328.1	16
Flufenacet	142459-58-3	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	7.25	364.0	22	152.1	20
						194.1	11
Imidacloprid	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	3.78	256.1	34	209.1	15
						175.1	20
Iodosulfuron methyl	144550-36-7	C ₁₄ H ₁₄ IN ₅ O ₆ S	6.60	508.1	31	167.1	25
						141.1	25
Isoproturon	34123-59-6	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	6.30	207.0	40	72.0	22
						47.0	16

Pesticide	CAS	Formule	RT (min)	Parent	CV (eV)	Product	CE (eV)
Mefenpyr-diéthyl	135590-91-9	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	7.75	373.1	25	327.1	10
						160.0	37
Mesosulfuron-méthyl	208465-21-8	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	6.10	504.0	38	182.0	24
						82.9	60
Mesotrione	104206-82-8	C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S	4.88	340.0	34	104.0	32
						228.0	18
Metamitron	41394-05-2	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	4.12	203.1	34	175.1	16
						104.0	22
Metazachlor	67129-08-2	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	6.25	278.0	22	134.1	22
						210.0	10
Metazachlore OA		C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃	4.50	274.1	10	134.1	20
						206.1	12
Metconazole	125116-23-6	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	7.77	320.1	38	70.0	22
						125.0	36
Metolachlor	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	7.47	284.1	26	252.1	15
						176.1	25
Metsulfuron methyl	74223-64-6	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	5.58	382.0	28	167.0	16
						198.9	22
N-demethyl triazine amine	1668-54-8	C ₅ H ₈ N ₄ O		141.1	20		
Nicosulfuron	111991-09-4	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	5.46	411.0	32	182.0	22
						106.0	32
Phenmedipham	13684-63-4	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	6.47	301.0	34	168.0	10
						136.0	22
Propiconazole	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	7.70	342.0	46	69.0	22
						159.0	34
Prothioconazole	178928-70-6	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS	7.68	344.0	22	189.0	20
						326.0	12
Pyroxsulam	422556-08-9	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₆ O ₅ S	5.50	435.0	35	195.0	25
						258.0	20
Quizalofop	76578-12-6	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₄	7.52	345.1	36	299.1	20
						163.4	36
Quizalofop-P-ethyl	100646-51-3	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	8.18	373.0	40	299.1	18
						91.1	32
Terbuthylazine	5915-41-3	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	6.93	230.0	34	174.0	16
						96.0	28
Thiamethoxam	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	3.10	292.0	28	211.2	12
						132.0	22
Triflusulfuron-méthyl	126535-15-7	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S	6.88	493.2	34	264.0	18
						96.0	45

11.2.5. Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus dans le sol

La méthode n'a pas pu être validée pour 6 molécules sur les 40 initialement sélectionnées, le clopyralide, le diflufénican, le métazachlore OA, le prothioconazole, et le N-déméthyl triazine amine. Le clopyralide et le métazachlore sont pas ionisés dans la source, le prothioconazole n'a pas une réponse linéaire et la n-déméthyl triazine amine n'est pas retenu sur la colonne.

- Spécificité

L'analyse de blancs (sol de référence) a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées. La détection par spectrométrie de masse en tandem garanti également la spécificité de la méthode.

- Linéarité de la réponse du détecteur, justesse, précision, LOD et LOQ

La linéarité a été évaluée en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues, de 0,5 à 0,005 mg.mL⁻¹ de substances actives (n=4).

Les droites de régression en matrice ont un coefficient de détermination (R²) supérieur ou égal à 0,99 pour chaque molécule pour laquelle la méthode a pu être validée.

Le tableau 29 ci-après résume les résultats de la validation, à savoir le nom de la substance active, le taux de récupération obtenu pour les 5 ajouts dosés par niveau, la moyenne de ces 5 ajouts dosés, leur écart-type relatif, le coefficient de détermination R² de la régression qui a servi au dosage des échantillons enrichis ainsi que le range de cette droite et la LOD et LOQ.

Tableau 29. Résultats de la validation.

	Fortification ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)						LOD ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Droite de calibration ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	1		10		100				R ²	Ref bas	Ref haut
	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)					
2,6 dichlorobenzamide	88.0	10,7	90.0	5,5	103.0	5,2	0.6	1.0	0,999	0.1	50.0
Chloridazon	/	/	94.0	5,6	110.0	3,3	3.5	5.8	0,999	1.0	50.0
Clomazone	68.0	8,1	99.0	2,2	108.0	1.00	0.9	1.5	0,999	0.1	20.0
Cloquintocet-mexyl	85.0	1,4	96.0	1,5	100.0	2,5	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
Clothianidin	38.0	19,9	85.0	10,5	97.0	6,8	1.2	2.0	0,999	0.2	100.0
Desmedipham	66.0	18,4	102.0	6,6	107.0	2,7	0.4	0.6	0,999	0.1	20.0
Difenoconazole	88.0	7,5	100.0	4,3	106.0	1,4	0.8	1.7	0,998	0.1	50.0
Dimethenamid-P	94.0	7,4	102.0	1,6	97.0	0,7	0.6	1.0	0,999	0.1	20.0
Epoxiconazole	28.0	76,6	96.0	2.0	106.0	3,3	1.6	2.7	0,999	5.0	100.0
Ethofumesate	52.0	21,1	88.0	4,3	117.0	1.0	0.7	1.2	0,999	0.1	20.0
Florasulam	90.0	2,3	95.0	1,8	105.0	2,2	0.3	0.5	0,999	0.1	20.0
Fluazifop-p	67.0	37,7	96.0	4,3	123.0	3,7	6.3	10.4	0,999	1.0	50.0
Fluazifop-p-buthyl	88.0	2,9	96.0	3,8	101.0	3,6	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
Flufenacet	67.0	6,5	78.0	5,9	84.0	11,8	0.8	1.3	0,999	2.0	20.0
Imidacloprid	/	/	90.0	14,5	114.0	12.0	6.4	10.7	0,999	10.0	100.0
Iodosulfuron-methyl	79.0	7,2	98.0	6,5	105.0	2,8	1.4	2.3	0,999	0.1	20.0
Isoproturon	/	/	92.0	8,4	118.0	2,2	3.2	5.3	0,999	1.0	50.0
Mefenpyr-diethyl	91.0	9,5	100.0	4,6	101.0	2,1	0.5	0.8	0,999	0.1	50.0
Mesosulfuron-methyl	89.0	4,1	97.0	1,4	104.0	3,2	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
Mesotrione	/	/	101.0	5,6	108.0	3,6	3.4	5.6	0,996	2.0	10.0
Metamitron	80.0	15.0	89.0	6,6	96.0	4,4	0.5	0.8	0,999	0.1	20.0
Metazachlor	83.0	5,7	100.0	4,4	102.0	1,1	0.2	0.4	0,999	0.1	20.0
Metconazole	91.0	8,9	97.0	5,6	104.0	2.0	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
Metolachlor	83.0	2,8	98.0	1,8	104.0	0,7	0.4	0.6	0,999	0.1	50.0
Metsulfuron-methyl	87.0	8,8	100.0	2,1	105.0	3.0	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
Nicosulfuron	92.0	4,8	99.0	1,6	98.0	1,9	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
Phenmedipham	56.0	13.0	97.0	2,8	110.0	1,2	0.5	0.8	0,998	0.1	20.0
Propiconazole	93.0	9.0	100.0	3,2	107.0	2,1	0.3	0.6	0,998	0.1	50.0
Pyroxsulam	92.0	6.0	100.0	0,9	100.0	2,5	0.3	0.4	0,999	0.1	20.0
Quizalofop	116.0	26.0	95.0	3,7	116.0	2,3	6.9	11.5	0,999	2.0	100.0
Quizalofop-p-ethyl	86.0	4,9	92.0	3,6	104.0	2,4	0.6	1.0	0,999	0.1	50.0
Terbutylazine	89.0	5,6	103.0	0,9	103.0	1,4	0.3	0.5	0,998	0.1	50.0
Thiamethoxam	82.0	8,9	94.0	4,9	107.0	4,3	0.3	0.4	0,999	0.1	20.0
Triflurosulfuron-methyl	92.0	9,3	95.0	3.0	99.0	2,2	0.7	1.2	0,996	0.2	50.0

Les LOQ sont comprises entre 0,3 et 11,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Sur les 34 molécules analysées, 19 ont une LOQ inférieure à 1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ et 6 ont une LOQ supérieure à 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Tableau 11). Les cases en gris correspondent aux valeurs de validation qui ne respectent pas la norme EU SANTE/11813/2017.

11.3. Validation de la méthode multi résidus dans l'eau

Deux méthodes ont été développées, une en électrospray positif et une en électrospray négatif.

11.3.1. Réactifs et solvants utilisés

Le méthanol grade UPLC-MS a été acheté chez Biosolve (Dieuze, France). L'eau l'ultrapure (résistivité 18.2 M Ω .cm) a été obtenue par un système MilliQ (EMD Millipore, USA). Les standards des substances actives étudiées ont été achetés chez Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany) et chez HPC Standards GmbH (Cunnersdorf, Hollande); ils ont tous une pureté $\geq 97\%$. Les solutions stocks ont été préparées dans l'acétone ou le méthanol et conservées congélateur à -18°C pour un maximum de 3 mois. Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans de l'eau juste avant utilisation.

11.3.2. Préparation des échantillons avant analyse

Les échantillons d'eau sont stockés au frigo à 4°C avant analyse. Ils sont centrifugés 15 min à 4°C et 4800 rcf pour limiter les matières en suspension puis mis en vial avant d'être injectés.

11.3.3. Droite de calibration

Les solutions stocks de chaque molécule sont réalisées selon le tableau 30 ci-dessous. Chaque substance active est dissoute dans 20 mL d'acétone sauf l'hydroxy-bentazone, le chloridazon, le desphényl-chloridazonle, le 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine, et le metazachlore ESA. Ces solutions sont conservées au congélateur à -18°C pour une durée de 1 an.

Tableau 30. Standards analytiques utilisés.

	Application	Formule	Pureté (%)	Pesée (mg)	Solvant	Volume (mL)
2.6-dichlorobenzamide	Metabolite	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$	99.9	21.8	Acétone	20
hydroxy-bentazone	Metabolite	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	99.9	19.9	Acétone	25
Aclonifen	Herbicide	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$	99.0	20.5	Acétone	20
Azoxystrobine	Fongicide	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$	99.5	20.4	Acétone	20
Chloridazon	Herbicide	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}$	98.7	19.8	Méthanol	20
Chlortoluron	Herbicide	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$	98.6	20.2	Acétone	20
Clomazone	Herbicide	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$	99.4	17.5	Acétone	20
Clopyralide	Herbicide	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$	99.7	19.7	Acétone	20
Cloquintocet-mexyl	Herbicide	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$	99.0	20.1	Acétone	20
Clothianidine	Insecticide	$\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}_5\text{O}_2\text{S}$	99.0	19.7	Acétone	20
Cymoxanil	Fongicide	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$	99.9	19.6	Acétone	20

Cyproconazole	Fungicide	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	99.9	20.3	Acétone	20
Cyprodinil	Fungicide	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	99.0	19.8	Acétone	20
Desmedipham+ Phenmedipham	Herbicide	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	99.0	19.7	Acétone	20
Difenoconazole	Fungicide	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	99.8	20.1	Acétone	20
Diflufenican	Herbicide	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	98.9	19.8	Acétone	20
Dimethamide-P	Herbicide	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	99.6	25.2	Acétone	20
Dimethomorph	Fungicide	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	98.2	20.2	Acétone	20
Epoxiconazole	Fungicide	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	99.9	19.8	Acétone	20
Ethofumesate	Herbicide	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	98.5	20.2	Acétone	20
Fenpropidine	Fungicide	C ₁₉ H ₃₁ N	98.0	20.4	Acétone	20
Florasulam	Herbicide	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₅ O ₃ S	99.0	20.0	Acétone	20
Fluazifop-P	Herbicide	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄	99.0	19.9	Acétone	20
Fluazifop-P-Butyl	Herbicide	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ NO ₄	94.8	19.6	Acétone	20
Fluazinam	Fungicide	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	98.4	20.6	Acétone	20
Flufenacet	Herbicide	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	99.1	20.7	Acétone	20
Flurtamone	Herbicide	C ₁₈ H ₁₄ F ₃ NO ₂	99.9	20.2	Acétone	20
Flutriafol	Fungicide	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	98.2	20.1	Acétone	20
Imidacloprid	Insecticide	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	99.8	20.2	Acétone	20
Iodosulfuron-methyl-sodium	Herbicide	C ₁₄ H ₁₄ IN ₅ O ₆ S	91.8	19.8	Acétone	20
Isoproturon	Herbicide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	99.0	20.7	Acétone	20
Isoxaben	Herbicide	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	98.6	20.9	Acétone	20
Mefenpyr-diéthyl		C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	99.7	19.8	Acétone	20
Mesosulfuron méthyl	Herbicide	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	99.4	20.1	Acétone	20
Mesotrione	Herbicide	C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S	99.0	20.6	Acétone	20
Metamitron	Herbicide	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	99.0	21.4	Acétone	20
Metazachlor	Herbicide	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	99.6	19.7	Acétone	20
Metconazole	Fungicide	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	99.9	20.1	Acétone	20
Metolachlore	Herbicide	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	98.9	22.2	Acétone	20
Metsulfuron méthyl	Herbicide	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	99.4	20.1	Acétone	20
Nicosulfuron	Herbicide	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	97.2	20.2	Acétone	20
Pendimethaline	Herbicide	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	99.0	20.7	Acétone	20
Picolinafen	Herbicide	C ₁₉ H ₁₂ F ₄ N ₂ O ₂	99.9	20.2	Acétone	20
Picoxystrobine	Fungicide	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ NO ₄	99.0	20.6	Acétone	20
Pirimicarb	Insecticide	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	99.6	20.0	Acétone	20
Prochloraz	Fungicide	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	99.2	20.1	Acétone	20
Propiconazole	Fungicide	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	99.1	23.2	Acétone	20
Prosulfocarb	Herbicide	C ₁₄ H ₂₁ NOS	99.7	20.8	Acétone	20
Pyraclostrobin	Fungicide	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS	99.9	19.6	Acétone	20
Pyroxsulam	Herbicide	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	99.9	24.8	Acétone	20
Quinoxifen	Fungicide	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₆ O ₅ S	99.9	21.9	Acétone	20
Quizalofop	Metabolite	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ FNO	98.4	19.7	Acétone	20
Quizalofop-P-ethyl	Herbicide	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O ₄	98.4	19.7	Acétone	20
Terbuthylazine	Herbicide	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	98.7	20.1	Acétone	20

Thiaclopride	Insecticide	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	99.5	20.5	Acétone	20
Thiametoxame	Insecticide	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	99.7	20.4	Acétone	20
Trifloxystrobin	Fongicide	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	99.2	20.7	Acétone	20
Trisulfuron-méthyl	Herbicide	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	99.0	21.9	Acétone	20
2-Amino-4-methoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine	Metabolite	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S	99.6	11.7	Acétone	50
Desphenyl-chloridazon	Metabolite	C ₅ H ₈ N ₄ O	99.7	4.0	Méthanol	20
Metazachlor OA	Metabolite	C ₄ H ₄ ClN ₃ O	98.7	4.1	Acétone	20
Bentazone	Herbicide	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	99.9	19.7	Acétone	20
Metazachlore ESA	Metabolite	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	99.8	6.4	20% acétone 80% eau	25
Metolachlore ESA	Metabolite	C ₁₅ H ₂₃ NO ₅ S	99.9	2.2	Eau	20

Des solutions de référence en solvant et en matrice (eau récupérée dans un lysimètre de Hesbaye) ont été injectées et les aires de pics ont été comparées. Vu l'absence de différence entre les deux, la quantification des molécules présentes dans les échantillons se fait à partir de solution de référence préparées dans de l'eau MilliQ.

Pour la droite de calibration, les solutions de référence en eau de C à I préparées dans le tableau 31 sont utilisées. 100 µl de ces solutions sont dilués dans 900 µL d'eau MilliQ afin d'obtenir des concentrations de 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 et 0,005 µg.mL⁻¹.

Tableau 31. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.

Solution finale	Volume de Prélèvement (mL)	Solution prélevée	Volume Final (mL)	Concentration Finale (µg.mL⁻¹)
STOCK	-	-	50	200
STOCK A	1	STOCK	100	2
B	25	STOCK A	50	1
C	12.5	STOCK A	50	0.5
D	5	STOCK A	50	0.2
E	5	B	50	0.1
F	5	C	50	0.05
G	5	D	50	0.02
H	5	E	50	0.01
I	5	F	50	0.005
J	5	G	50	0.002
K	5	H	50	0.001

11.3.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

- Paramètres chromatographiques
 - LC : Nexera X2™ Shimadzu
 - Autosampler : SIL-30AC Shimadzu
 - Pump : LC-30AD Shimadzu
 - Column oven : CTO-30AC Shimadzu
 - Détecteur : X500R Time-Of-Flight Mass Spectrometer (Q-TOF) ABSciex
 - Software of integration : Sciex OS 1.3.1
 - Column : Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3, 100 mm x 2.1 mm i.d., 1.8 µm particle size
 - Phase mobile:
 - A : eau, U-LC reagent grade 90 %, méthanol 10% with 0.1% formic acid and 5mM ammonium formate
 - B : méthanol with 0.1% formic acid, U-LC reagent grade
 - Tray temperature : 4°C
 - Débit : 0,3 mL.min⁻¹.
 - Gradient :

Tableau 32. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-QToF/MS.

Temps	Phase mobile	
	% A	% B
0 min	95	5
0,50 min	95	5
11 min	0	100
15 min	0	100
15,50 min	95	5
22 min	95	5

- Température de la colonne : 40 °C.
- Volume d'injection : 10 µL.

- Paramètres spectrométriques

La première méthode est en électrospray positif, la seconde en négatif.

- Ionisation : positive electrospray (ESI +)
 - Ion spray voltage : 5500 V
 - Curtain gas (cone gas) : 20 psi (air)
 - Nebulisation gas flow (probe) : 60 psi (air)
 - Desolvation gas flow (ceramic) : 60 psi (air)
 - Temperature : 550°C
 - Declustering potential : 70 V
 - Collision energy (CE) : 5 V
 - Collision energy spread : 0 V

TOF start mass (Da) : 70
TOF stop mass (Da) : 1000
Accumulation time (sec) : 0.3

- Ionisation : negative electrospray (ESI -)
Ion spray voltage : -4500 V
Curtain gas (cone gas) : 20 psi (air)
Nebulisation gas flow (probe) : 50 psi (air)
Desolvation gas flow (ceramic) : 50 psi (air)
Temperature : 550°C
Declustering potential : -80 V
Collision energy (CE) : -5 V
Collision energy spread : 0 V
TOF start mass (Da) : 100
TOF stop mass (Da) : 500
Accumulation time (sec) : 0.3

Tableau 33. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus eau.


ESI POSITIF							
	CAS	RT (min)	Masse (g.mol ⁻¹)		CAS	RT (min)	Masse (g.mol ⁻¹)
2,6-dichlorobenzamide	2008-58-4	6.72	190.023	Mesosulfuron méthyl	208465-21-8	11.81	503.0781
Hydroxy-bentazone	60374-43-8		258.292	Mesotrione	104206-82-8	9.78	339.0413
Aclonifen	74070-46-5	13.64	264.665	Metamitron	41394-05-2	8.58	202.0855
Azoxystrobine	131860-33-8	12.55	403.394	Metazachlor	67129-08-2	12.04	277.0982
Chloridazon	1698-60-8	8.91	221.0356	Metconazole	125116-23-6	13.95	319.1451
Chlortoluron	15545-48-9	11.74	212.677	Metolachlore	51218-45-2	13.55	283.1339
Clomazone	81777-89-1	12.49	239.0713	Metsulfuron méthyl	74223-64-6	11.06	381.0743
Clopyralide	1702-17-6	3.59	190.9541	Nicosulfuron	111991-09-4	10.91	410.1009
Cloquintocet-mexyl	99607-70-2	14.63	335.1288	Pendimethaline	40487-42-1	14.87	281.312
Clothianidine	210880-92-5	8.17	249.0087	Picolinafen	137641-05-5	14.51	376.311
Cymoxanil	57966-95-7	9.34	198.182	Picoxystrobine	117428-22-5	13.49	367.324
Cyproconazole	94361-06-5	13.19	291.779	Pirimicarb	23103-98-2	10.43	238.291
Cyprodinil	121552-61-2	13.42	225.295	Prochloraz	67747-09-5	13.81	376.662
Desmedipham+ Phenmedipham	13684-56-5	12.34	300.1110	Propiconazole	60207-90-1	13.84	341.0698
Difenoconazole	119446-68-3	14.09	405.0647	Prosulfocarb	52888-80-9	14.41	251.388
Diflufenican	83164-33-4	14.16	394.301	Prothioconazole	178928-70-6	12.91	343.0313
Dimethamide-P	163515-14-8	12.88	275.0747	Pyraclostrobine	175013-18-0	13.9	387.82
Dimethomorph	110488-70-5	12.89	387.86	Pyroxulam	422556-08-9	10.94	434.35
Epoxiconazole	106325-08-0	13.37	329.0731	Quinoxifen	124495-18-7	14.78	308.133
Ethofumesate	26225-79-6	12.63	286.0875	Quizalofop	76578-12-6	13.58	344.751
Fenpropidine	67306-00-7	12.06	273.464	Quizalofop-P-ethyl	100646-51-3	14.48	372.0877
Florasulam	145701-23-1	9.96	359.0300	Terbuthylazine	5915-41-3	12.87	229.1094
Fluazifop-P	83066-88-0	12.77	327.0718	Thiaclopride	111988-49-9	9.5	252.72
Fluazifop-P-Butyl	79241-46-6	14.44	383.1344	Thiametoxame	153719-23-4	6.76	291.0193
Fluazimam	79622-59-6	14.55	465.089	Trifloxystrobin	141517-21-7	14.18	408.377
Flufenacet	142459-58-3	13.3	363.0665	Trisulfuron-méthyl	126535-15-7	12.84	492.1039
Flurtamone	96525-23-4	12.62	333.31	2-Amino-4-methoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine	1668-54-8	3.38	140.146
Flutriafol	76674-21-0	11.87	301.297	Desphenyl-chloridazon	6339-19-1	1.54	145.546
Imidacloprid	138261-41-3	8.13	255.0523	metazachlor OA	1231244-60-2	14.75	273.292
Iodosulfuron-méthyl-sodium	144550-36-7	12.41	492.9553	ESI NEGATIF			
Isoproturon	34123-59-6	12.04	206.1419	Bentazone	25057-89-0	12.63	240.0569
Isoxaben	82558-50-7	12.85	332.4	Metazachlore ESA	172960-62-2	8.91	323.367
Mefenpyr-diéthyl	135590-91-9	13.92	373.23	Metolachlore ESA	171118-09-5	11.31	329.411

11.3.5. Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus dans l'eau

Le tableau 34 ci-dessous donne les limites de détection et de quantification des molécules suivies. Un exemple de chromatogramme obtenu pour chaque molécule est donné en annexe 3.

Tableau 34. Limite de quantification et de détection dans l'eau.

ESI POSITIF					
Composé	LOQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Composés	LOQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
2.6-dichlorobenzamide	0.050	0.020	Mesosulfuron méthyl	0.050	0.025
Hydroxy-bentazone	0.161	0.096	Mesotrione	0.135	0.081
Aclonifen	0.090	0.059	Metamitron	0.025	0.015
Azoxystrobine	0.010	0.006	Metazachlor	0.020	0.010
Chloridazon	0.006	0.004	Metconazole	0.020	0.010
Chlortoluron	0.030	0.015	Metolachlore	0.025	0.015
Clomazone	0.050	0.020	Metsulfuron méthyl	0.020	0.010
Clopyralide	1.000	0.500	Nicosulfuron	0.015	0.008
Cloquintocet-mexyl	non linéaire		Pendimethaline	0.266	0.160
Clothianidine	0.040	0.024	Picolinafen	0.597	0.355
Cymoxanil	0.485	0.291	Picoxystrobine	0.044	0.026
Cyproconazole	0.050	0.020	Pirimicarb	0.075	0.025
Cyprodinil	0.020	0.010	Prochloraz	0.019	0.011
Desmedipham+ Phenmedipham	0.500	0.200	Propiconazole	0.044	0.026
Difenoconazole	0.020	0.010	Prosulfocarb	0.019	0.012
Diflufenican	non linéaire		Prothioconazole	non linéaire	
Dimethamide-P	0.044	0.027	Pyraclostrobine	non linéaire	
Dimethomorph	0.220	0.132	Pyroxulam	0.014	0.008
Epoxiconazole	0.020	0.012	Quinoxyfen	0.129	0.077
Ethofumesate	0.050	0.025	Quizalofop	0.050	0.025
Fenpropidine	0.015	0.009	Quizalofop-P-ethyl	0.129	0.077
Florasulam	0.050	0.025	Terbutylazine	0.050	0.025
Fluazifop-P	0.200	0.100	Thiaclopride	0.020	0.010
Fluazifop-P-Butyl	0.020	0.010	Thiametoxame	0.024	0.014
Fluazinam	/		Trifloxystrobin	non linéaire	
Flufenacet	0.010	0.006	Trisulfuron-méthyl	0.019	0.011
Flurtamone	0.006	0.004	2-Amino-4-methoxy-6- methyl-1,3,5-triazine	0.096	0.058
Flutriafol	0.019	0.012	Desphenyl-chloridazon	0.021	0.013
Imidacloprid	0.030	0.018	Metazachlor OA	1.217	0.731
Iodosulfuron-methyl-sodium	0.050	0.030	ESI NEGATIF		
Isoproturon	0.009	0.005	Bentazone	0.008	0.005
Isoxaben	0.020	0.010	Metazachlore ESA	0.051	0.030
Mefenpyr-diéthyl	0.050	0.025	Metolachlore ESA	0.050	0.025



Sur les 65 molécules analysées dans l'eau 11 ont une LOQ supérieure à $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (en gris dans le tableau 32). 6 molécules ne donnent pas une droite de calibration linéaire avec cette méthode et ne pourront donc pas être suivies, il s'agit du cloquintocet-mexyl, du diflufenican, du fluazinam, du prothioconazole, de la pyraclostrobine et de la trifloxystrobine.

11.4. Validation de la méthode d'analyse de la bentazone dans le sol

11.4.1. *Réactifs et solvants utilisés*

L'acétonitrile et le méthanol qualité ULC-MS ont été achetés chez Biosolve (Dieuze, France). L'eau ultrapure (résistivité 18.2 M Ω .cm) a été obtenue par un système MilliQ (EMD Millipore, USA). Les standards des substances actives étudiées ont été achetés chez HPC Standards GmbH (Cunnersdorf, Hollande). Les sachets de sels QuEChERS (Sachet individuel contenant 4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 0,5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate) ont été achetés chez Biosolve (France).

La solution stock a été préparée dans l'acétone et stockée à -18°C à l'abri de la lumière. Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans de l'acétonitrile et stockées à 4°C.

11.4.2. *Préparation des échantillons avant analyse*

Le sol tamisé à 2 mm est stocké au congélateur à -18°C à l'abri de la lumière avant analyse.

La procédure d'extraction est la suivante (figure 38) : 5 g de sol sont introduits dans un tube Falcon auxquels sont ajoutés 5 mL d'eau. Ce mélange est agité manuellement et laissé à macérer 30 min, puis 10 mL d'acétonitrile acidifié avec 2 % d'acide formique sont ajoutés. L'échantillon est à nouveau agité et laissé à macérer 30 min. Un sachet de sel QuEChERS est ensuite ajouté afin de séparer la phase aqueuse et organique puis le tube est agité manuellement pendant une minute et centrifugé à 4800 rcf pendant 5 min à 4°C. Le surnageant (phase organique) est filtré à 0,2 μ m sur un filtre PTFE (polytétrafluoroéthylène). Cette solution est ensuite placée en vial avant d'être analysée par LC-MS/MS.

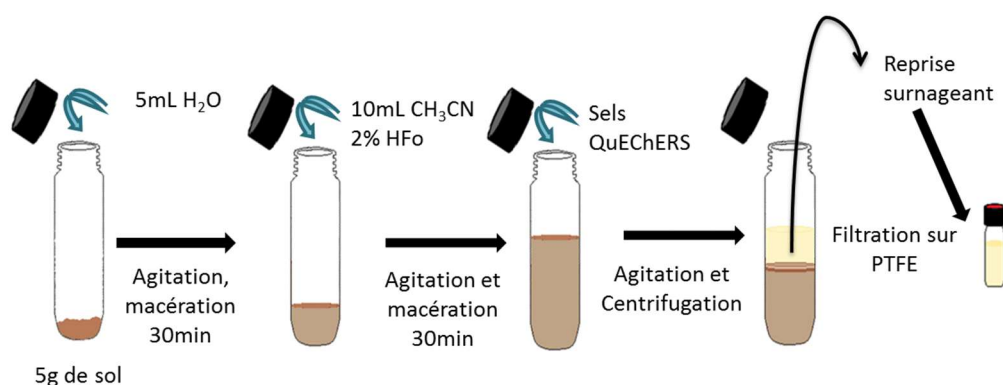


Figure 38. Schéma d'extraction de la bentazone dans un sol.

11.4.3. *Droite de calibration en matrice*

La solution STOCK est préparée en solubilisant \pm 20 mg de standard analytique en bentazone dans 20 ml d'acétone (tableau 5).

La droite de calibration en matrice est réalisée en ajoutant 100 μ L de solution standard (solution B à H dans le tableau 35) à 900 μ L d'extrait matrice correspondant au surnageant récupéré après extraction de 5 g de sol de référence. Le sol de référence est du sol travaillé dont on s'est assuré qu'il ne contenait pas la molécule à analyser.

Tableau 35. Standard analytique utilisé.

Pesticide	Application	Formula	Pureté (%)	Pesée (mg)
Bentazone	Herbicide	C10H12N2O3S	99.9	19.7

Tableau 36. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.

Solution finale	Volume de prélèvement (mL)	Solution prélevée	Volume final (mL)	Concentration finale ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
STOCK	-	-	20	984.015
A	0.1	STOCK	100	0.984
B	25	A	50	0.492
C	10	A	50	0.197
D	5	A	50	0.098
E	5	B	50	0.049
F	5	C	50	0.020
G	5	D	50	0.010
H	5	E	50	0.005
I	5	F	50	0.002
J	5	G	50	0.001

Pour l'évaluation des taux de récupération (contrôles de performance), 500 μL de solution standard à 0,02 ; 0.1 et 5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ont été ajoutés à 5 g de sol de référence avant extraction. Cela correspond à une concentration finale de 0,002 ; 0.01 et 0.05 mg.kg^{-1} de sol. Cinq répliques ont été faits par concentration.

11.4.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

- Paramètres chromatographiques
 - LC: Shimadzu Nexera
 - Binary Solvant Manager : LC30AD
 - Sample Manager : SIL30AC
 - Column Manager : CTO30A
 - Colonne: Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3, 1.7 μm , 100 x 2.1 mm i.d. + Waters guard column Acquity UPLC™ HSST3
 - Phase mobile A: Eau/Méthanol (90/10, v/v) avec 0,5% d'acide formique et 5mM NH_4Fo
 - Phase mobile B Méthanol 0.1% d'acide formique
 - Débit : 0,3 mL.min^{-1} .

- Gradient :

Tableau 37. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse de la bentazone en LC-MS/MS.

Temps	Phase mobile	
	% A	% B
0 min	95	5
0,50 min	95	5
4 min	0	100
7 min	0	100
8,50 min	95	5
14 min	95	5

- Température de la colonne : 40 °C.
- Volume d'injection : 5 µL.
- Paramètres spectrométriques
 - Spectromètre de masse : ABSciex X500R QTOF
 - Mode d'ionisation : électrospray négatif (ESI-).
 - Source gas 1 : 50 psi
 - Source gas 2 : 50 psi
 - Curtain : 20 psi
 - Source température : 550°C
 - Spray voltage : -4500 V
 - Mode de détection : TOF MS + TOF MS /MS
 - TOF MS
 - TOFMS start mass : 100 Da
 - TOFMS stop mass : 500 Da
 - Accumulation time :0.3 s
 - Declustering potential :-80 V
 - Colision energy :-5V
 - Extracted mass : 239.050 Da ± 0.010 Da
 - TOF MS/MS (pour confirmation)
 - Parent mass : 230,05 Da
 - Daughter mass : 197 Da
 - Accumulation Time : 0.05 s
 - Declustering potential :-55 V
 - Colision energy :-28 V
- Intergration Software : Sciex OS

11.4.5. Résultats de la validation de la méthode d'analyse de la bentazone dans le sol

- Spécificité

L'analyse de témoins (sol de référence) a montré l'absence de composés pouvant interférer avec l'identification de la substance active. La détection par spectrométrie de masse à haute résolution offre également une très haute spécificité à la méthode.

- Linéarité de la réponse du détecteur, justesse, précision, LOD et LOQ

La linéarité a été évaluée en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues, de 0,05 à 0.0005 mg.mL⁻¹ de substances actives (n=4).

Le coefficient de détermination (R²) de la droite de régression linéaire en matrice est de 0.999

Le tableau 38 résume les résultats de la validation, à savoir le nom de la substance active, les taux de récupération obtenus (n=5), leurs moyennes, leurs écarts-type relatif, le coefficient de détermination R² de la régression qui a servi au dosage de ceux-ci, le range de cette droite et la LOD et LOQ.

Tableau 38. Résultats de la validation.

	Fortification (µg.kg ⁻¹)						LOD (µg.kg ⁻¹)	LOQ (µg.kg ⁻¹)	Droite de calibration (µg.L ⁻¹)		
	2		10		50				R ²	Ref bas	Ref haut
	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)					
Bentazone	96	2.0	93	3.1	99	2.3	1	2	0.999	0.5	50

12. Annexe 2 : Résultats analytiques complets

12.1. Teneurs en glyphosate dans les sols des parcelles de l'essai *Sol Résidus*

Tableau 1. Teneurs en glyphosate dans les parcelles de l'essai *Sol Résidus* à l'automne 2018

date	horizon	NL R out		L R out		NL R in		L R in	
		glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)	glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)	glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)	glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)
16/08/18	0-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	0-10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Application de glyphosate le 21/08/2018 (5L.ha ⁻¹ à 360 g.L ⁻¹)									
23/08/18	0-10	0.42	0.07	0.54	0.05	0.11	0.11	0.36	0.08
	10-20	0.07	<LOQ	0.12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.22	0.06
	20-30	<LOQ	<LOQ	0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.17	0.05
31/08/18	0-10	0.12	0.05	0.14	0.06	0.09	0.1	0.09	0.08
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.07
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6/09/18	0-10	0.08	0.05	0.111	0.07	0.09	0.12	0.11	0.09
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14/09/18	0-30	0.04	<LOQ	0.04	0.08	<LOQ	0.08	<LOQ	0.07
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
21/09/18	0-30	0.04	<LOQ	0.05	0.09	<LOQ	0.08	<LOQ	0.08
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1/10/18	0-30	0.04	0.05	0.04	0.08	<LOQ	0.08	<LOQ	0.07
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tableau 2. Teneurs en glyphosate dans les parcelles en non labour de l'essai *Sol Résidus* au printemps 2019

date	horizon (cm)	NL R out		NL R in		date	horizon (cm)	NL R out		NL R in	
		glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)	glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)			glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)	glyphosate (mg.kg ⁻¹)	AMPA (mg.kg ⁻¹)
27/03/19	0-10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.06	31/05/19	0-10	0.10	0.07	0.09	0.12
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Application de glyphosate le 28/03/2019 (5L.ha ⁻¹ à 360 g.L ⁻¹)							30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
28/03/19	0-10	0.54	0.06	0.56	0.13	6/06/19	0-10	0.14	0.11	0.08	0.11
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
							30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3/04/19	0-10	0.51	0.07	0.46	0.15	17/06/19	0-10	0.08	0.08	0.09	0.16
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	0.05	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
							30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10/04/19	0-10	0.5	0.15	0.42	0.22	25/06/19	0-10	0.09	0.12	0.07	0.17
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-40	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
17/04/19	0-10	0.31	0.11	0.28	0.107	2/07/19	0-10	0.09	0.12	0.07	0.13
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	0.05	<LOQ	0.05	0.05
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
24/04/19	0-10	0.21	<LOQ	0.18	<LOQ	9/07/19	0-10	0.08	0.11	0.06	0.21
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
29/04/19	0-10	0.27	<LOQ	0.18	<LOQ	16/07/19	0-10	0.09	0.12	<LOQ	0.11
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
10/05/19	0-10	0.24	0.09	0.16	0.12	24/07/19	0-10	0.05	0.07	0.07	0.13
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
16/05/19	0-10	0.10	0.08	0.18	0.08	1/08/19	0-10	<LOQ	0.06	<LOQ	0.11
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
24/05/19	0-10	0.11	0.08	0.09	0.11	Glyphosate LOQ 0.04 mg.kg ⁻¹					
	10-20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	AMPA LOQ 0.05 mg.kg ⁻¹					
	20-30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						
	30-60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ						

12.2. Concentrations en PPP dans les sols des parcelles de l'essai *Sol Résidus*

Tableau 3. Concentrations en PPP dans le sol de la parcelle « Non Labour & Résidus Out » au cours du temps

		Chloridazon	Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Isoproturon	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbutylazine	
LOQ (µg.kg ⁻¹)		5,8	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	5,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	
NLR OUT	29-10-18	0-30 cm	<LOQ	4.2	<LOQ	<LOQ	17.8	3.5	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	25-06-19	0-10 cm	<LOQ	6.0	0.7	3.2	31.3	4.2	85.0	<LOQ	6.3	<LOQ	<LOQ	13.7	2.9	3.2	198.0
		10-20 cm	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	23.8	2.9	7.2	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	1.4	2.4	1.1	17.8
		20-30 cm	6.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.8	1.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	2.3	0.6	1.9
	24-07-19	0-10 cm	<LOQ	6.1	<LOQ	3.5	30.6	3.4	25.6	<LOQ	4.8	<LOQ	<LOQ	4.6	2.1	3.3	41.0
		10-20 cm	<LOQ	5.9	<LOQ	1.7	26.9	2.2	2.1	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	1.2	3.1
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	0.8
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.2	<LOQ	33.9	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	5.4	<LOQ	<LOQ	55.1
	30-08-19	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	8.2
		0-10 cm	<LOQ	7.5	<LOQ	2.4	34.2	4.3	25.2	<LOQ	5.1	<LOQ	<LOQ	8.7	1.9	3.2	70.4
		10-20 cm	6.6	3.7	<LOQ	<LOQ	23.7	3.0	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.7	0.6	1.8
		20-30 cm	6.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.6	1.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	1.3
	26-09-19	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.1
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.1
		0-10 cm	<LOQ	6.9	<LOQ	6.5	33.3	4.2	15.1	<LOQ	6.5	<LOQ	<LOQ	10.2	1.6	3.3	55.0
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	23.1	3.3	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	0.6	<LOQ
	02-12-19	20-30 cm	6.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.6
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7
		0-30 cm	<LOQ	2.9	<LOQ	0.7	22.6	3.2	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	1.4	1.2	0.7	9.1
	09-03-20	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		0-10 cm	<LOQ	4.6	<LOQ	2.2	27.1	2.9	1.5	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ	1.3	2.1	2.2	9.2
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.5	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	0.8	0.6
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9.9	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.6	<LOQ
	17-06-20	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
0-10 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.2	2.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	1.0	2.9	
10-20 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.4	3.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	
17-06-20	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.6	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	0.8	1.7	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
17-06-20	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

		Chloridazon	Clothianidin	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Isoproturon	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbutylazine		
LOQ (µg.kg ⁻¹)		5,8	2,0	1,7	2,7	1,2	1,3	5,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5		
NLR OUT	23-07-20	0-10 cm	<LOQ	4.3	<LOQ	24.2	3.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	2.4	1.1	5.1	
		10-20 cm	<LOQ	2.2	<LOQ	19.2	3.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10.3	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-09-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	2.0	28.2	4.1	<LOQ	<LOQ	3.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	2.0	3.3
		10-20 cm	6.0	<LOQ	<LOQ	20.1	3.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	0.6
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.1	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-10-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.6	1.9	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	2.7	2.7
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.6	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	0.5
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	10.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-11-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24.7	2.8	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	1.3	2.4
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.0	3.3	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	1.0
		20-30 cm	5.9	<LOQ	<LOQ	13.4	2.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.3	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
15-12-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.7	2.6	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	2.1	2.1	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.2	2.4	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
05-02-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	0.9	21.0	2.2	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	1.9	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.0	2.1	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	1.2	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.5	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
31-03-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.5	2.5	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	0.6	1.9	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.9	2.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.7	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Tableau 4. Concentrations en PPP dans le sol de la parcelle « Labour & Résidus Out » au cours du temps

		Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbuthylazine	Mesosulfuron-methyl	
LOQ (µg.kg ⁻¹)		2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
LR OUT	29-10-18	0-30 cm	2.9	0.6	<LOQ	23.1	4.2	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	0.9	<LOQ	
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	25-06-19	0-10 cm	5.5	0.9	4.2	27.8	5.4	154.2	3.5	<LOQ	<LOQ	20.7	3.9	4.5	344.8	<LOQ
		10-20 cm	6.0	0.9	3.8	27.7	5.0	15.0	3.9	<LOQ	<LOQ	2.5	4.2	3.8	35.4	<LOQ
		20-30 cm	2.9	0.7	<LOQ	23.5	3.4	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ	1.0	3.3	1.6	3.8	<LOQ
	24-07-19	0-10 cm	5.9	<LOQ	6.0	24.8	5.2	46.9	4.7	<LOQ	<LOQ	4.4	3.5	3.8	64.5	<LOQ
		10-20 cm	4.7	<LOQ	4.4	29.1	5.6	20.9	4.5	<LOQ	<LOQ	2.4	2.9	3.2	34.4	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	35.0	2.4	3.2	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	1.0	5.6	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.7	<LOQ	19.0	0.9	<LOQ	<LOQ	1.7	0.8	<LOQ	28.0	<LOQ
	30-08-19	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	10.2	<LOQ
		0-10 cm	3.5	<LOQ	3.1	30.5	5.0	34.2	4.3	<LOQ	<LOQ	8.0	2.9	2.6	86.2	<LOQ
		10-20 cm	4.5	<LOQ	4.0	28.3	5.4	2.0	3.4	<LOQ	<LOQ	1.5	2.8	2.5	5.5	<LOQ
		20-30 cm	2.8	<LOQ	<LOQ	31.6	3.3	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	0.8	4.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.8	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.7	<LOQ
	26-09-19	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.9	<LOQ
		0-10 cm	4.9	<LOQ	2.6	25.5	4.2	34.6	5.0	<LOQ	<LOQ	9.0	2.8	2.8	85.8	<LOQ
		10-20 cm	4.1	<LOQ	2.0	29.8	3.5	9.3	4.1	<LOQ	<LOQ	2.7	2.3	2.4	29.7	<LOQ
		20-30 cm	2.3	<LOQ	<LOQ	29.9	3.4	<LOQ	3.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.3	1.1	1.3	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.6	<LOQ
	02-12-19	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.0	<LOQ
		0-30 cm	3.2	<LOQ	2.1	26.8	3.4	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	1.0	9.3	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ
	09-03-20	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ
		0-10 cm	3.0	<LOQ	<LOQ	21.8	3.1	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.3	1.5	2.5	<LOQ
10-20 cm		2.6	<LOQ	<LOQ	20.4	4.1	1.7	3.5	0.6	<LOQ	0.7	2.9	2.7	9.7	<LOQ	
20-30 cm		3.4	<LOQ	<LOQ	21.4	4.3	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	1.3	4.9	<LOQ	
30-60 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
17-06-20	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ	
	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21.7	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	1.1	2.2	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	1.9	22.0	4.3	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	1.5	7.9	<LOQ	
	20-30 cm	2.7	<LOQ	2.7	19.9	4.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	2.1	6.1	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		

		Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbutylazine	Mesosulfuron-methyl	
	LOQ (µg.kg ⁻¹)	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
LR OUT	23-07-20	0-10 cm	2.7	<LOQ	<LOQ	18.0	2.9	0.7	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	2.3	<LOQ	1.1	<LOQ
		10-20 cm	5.3	<LOQ	2.6	20.5	4.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	3.1	1.3	4.8	<LOQ
		20-30 cm	5.6	<LOQ	3.2	18.5	4.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	3.1	1.4	3.2	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-09-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	2.2	25.9	4.0	<LOQ	2.7	1.1	<LOQ	<LOQ	2.2	1.8	1.7	0.8
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	27.5	3.7	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	1.7	4.2	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24.9	4.1	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.2	1.5	4.1	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-10-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.4	3.2	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	1.1	1.1	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	1.7	22.4	3.6	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	1.5	2.7	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.4	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	2.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-11-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21.2	2.8	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	0.8	1.0	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	22.6	2.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	0.7	1.8	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.9	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
15-12-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.8	2.6	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	0.8	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	2.1	25.1	2.9	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	2.9	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20.2	3.4	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
05-02-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	0.9	16.7	2.2	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	1.1	2.4	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	1.2	18.0	2.8	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	1.2	2.2	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.3	2.0	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	1.3	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
31-03-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.7	2.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	2.3	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.6	3.1	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	0.8	2.0	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.2	2.4	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	1.4	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Tableau 5. Concentrations en PPP dans le sol de la parcelle « Non Labour & Résidus In » au cours du temps

		Chloridazon	Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbuthylazine	Mesosulfuron-methyl	
LOQ (µg.kg ⁻¹)		5,8	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
NLR IN	29-10-18	0-30 cm	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	16.0	3.4	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.1	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ
	25-06-19	0-10 cm	<LOQ	6.1	0.8	3.8	27.7	3.9	64.9	6.9	<LOQ	<LOQ	11.7	3.9	3.9	140.8	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	22.7	2.7	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	0.8	2.9	1.4	1.7	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14.3	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	2.0	<LOQ	3.0	<LOQ
	24-07-19	0-10 cm	<LOQ	3.5	<LOQ	2.9	28.3	2.6	15.2	4.0	<LOQ	<LOQ	3.8	1.9	2.8	32.7	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24.8	1.4	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	1.8	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.5	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.9	<LOQ	8.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	15.7	<LOQ
	30-08-19	0-10 cm	<LOQ	5.5	<LOQ	<LOQ	25.8	3.2	2.0	3.3	<LOQ	<LOQ	6.6	1.6	1.9	19.8	<LOQ
		10-20 cm	5.8	3.1	<LOQ	<LOQ	14.5	2.2	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	0.9	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.4	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.3	<LOQ	6.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ
	26-09-19	0-10 cm	<LOQ	5.2	<LOQ	<LOQ	26.2	3.4	3.9	4.5	<LOQ	<LOQ	6.2	1.7	2.4	35.0	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	16.2	2.5	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.8	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	04-12-19	0-30 cm	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ	15.5	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	3.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	09-03-20	0-10 cm	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ	14.6	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	1.4	1.5	6.0	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.0	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	0.6	0.4	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.2	<LOQ
	17-06-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	23.5	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	1.4	4.6	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.7	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.2	7.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ
30-60 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

		Chloridazon	Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbuthylazine	Mesosulfuron-methyl	
LOQ (µg.kg ⁻¹)		5,8	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
NLR IN	23-07-20	0-10 cm	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ	17.8	2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.1	1.1	3.7	<LOQ	
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.5	2.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-09-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	25.0	3.4	<LOQ	2.5	0.7	<LOQ	<LOQ	1.6	1.7	2.8	1.0
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.0	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	0.4	0.6	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.0	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-10-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.5	1.4	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	0.7	1.7	0.9
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.0	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	0.5	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.2	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-11-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.6	2.4	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	0.7	1.6	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14.1	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.7	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
15-12-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.8	1.2	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.7	1.6	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
05-02-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	16.6	2.0	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	1.4	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.1	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
31-03-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.6	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	1.1	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.0	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.6	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Tableau 6. Concentrations en PPP dans le sol de la parcelle « Labour & Résidus In » au cours du temps

		Chloridazon	Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metazachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbutylazine	Mesosulfuron-methyl	
LOQ (µg.kg ⁻¹)		5,8	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,4	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
LR IN	29-10-18	0-30 cm	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ	20.2	3.7	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	0.9	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	25-06-19	0-10 cm	<LOQ	5.5	<LOQ	2.7	22.1	4.3	138.4	4.2	0.4	18.6	3.0	2.1	289.6	<LOQ
		10-20 cm	7.1	4.4	0.7	1.9	21.9	3.1	30.4	2.4	<LOQ	3.4	2.9	1.7	62.5	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	3.0	<LOQ	<LOQ	23.0	1.5	2.0	<LOQ	<LOQ	1.0	1.7	0.8	6.5	<LOQ
	24-07-19	0-10 cm	<LOQ	2.8	<LOQ	3.6	19.5	3.2	64.3	3.7	<LOQ	5.6	2.6	2.5	92.1	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	3.5	<LOQ	3.2	22.6	3.3	25.2	2.8	<LOQ	2.1	2.1	1.8	38.4	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	24.4	1.7	1.1	1.3	<LOQ	<LOQ	1.4	0.5	2.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.5	<LOQ	15.5	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	23.5	<LOQ
	30-08-19	0-10 cm	<LOQ	3.9	<LOQ	2.1	20.5	3.3	17.9	3.4	<LOQ	3.9	2.1	1.7	67.4	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21.4	2.6	10.5	2.7	<LOQ	3.0	1.8	1.1	19.7	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	21.6	1.3	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.6	<LOQ	9.6	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	19.2	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.0	<LOQ
	26-09-19	0-10 cm	<LOQ	4.0	<LOQ	3.0	20.2	2.9	36.9	4.6	<LOQ	8.3	2.3	2.2	97.8	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	2.7	<LOQ	2.0	21.6	3.1	1.6	3.3	<LOQ	0.9	1.8	1.4	3.3	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	25.0	2.6	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ	1.6	1.4	0.6	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.1	<LOQ
	04-12-19	0-30 cm	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	17.3	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	5.7	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	09-03-20	0-10 cm	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	19.1	3.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.1	1.7	4.1	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	3.3	<LOQ	<LOQ	21.1	3.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.5	2.0	8.8	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.8	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	4.4	<LOQ
30-60 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
60-90 cm		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
17-06-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	19.8	2.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	0.9	2.3	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.1	18.7	3.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.1	1.4	5.3	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18.6	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	0.5	1.1	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

		Chloridazon	Clothianidin	Desmedipham	Difenoconazole	Epoxiconazole	Ethofumesate	Flufenacet	Metamitron	Metconazole	Metolachlore	Nicosulfuron	Phenmedipham	Propiconazole	Terbuthylazine	Mesosulfuron-methyl	
	LOQ (µg.kg ⁻¹)	5,8	2,0	0,6	1,7	2,7	1,2	1,3	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,7	
LR IN	23-07-20	0-10 cm	<LOQ	3.9	<LOQ	<LOQ	15.1	2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	2.1	<LOQ	1.4	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	2.9	<LOQ	1.8	14.8	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	2.5	0.6	4.7	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.9	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	1.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-09-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	25.0	3.4	<LOQ	2.5	0.7	<LOQ	<LOQ	1.6	1.7	2.8	1.0
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.0	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	0.4	0.6	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.0	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	20-10-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.6	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	0.9	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.0	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	17-11-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	15.5	2.9	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	0.9	1.0	<LOQ
		10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	17.6	2.4	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	0.9	2.1	<LOQ
		20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14.5	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ
		30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
15-12-20	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.9	1.4	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.8	1.9	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11.8	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
05-02-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.8	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	0.7	1.5	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.3	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	0.6	1.3	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.5	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ	1.2	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
31-03-21	0-10 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	14.5	1.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	1.4	<LOQ	
	10-20 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.2	2.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	2.0	<LOQ	
	20-30 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15.6	2.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	1.3	<LOQ	
	30-60 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	60-90 cm	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

12.3. Teneurs en PPP dans les sols des parcelles de Hesbaye

Tableau 7. Concentrations en PPP de la parcelle « Bovenistier »

		Bovenistier																							
		16-10-18			19-07-19			21-10-19			02-12-19			06-05-20			10-07-20			17-09-20			20-10-20		
concentration (µg.kg ⁻¹)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	2.1	1.6	1.0	2.4	1.2	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	1.4	1.1	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	5.7	7.9	7.5	2.8	<LOQ	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	26.7	50.6	32.8	7.5	2.6	1.6	4.2	<LOQ	1.8	3.1	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	1.7	<LOQ	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	4.7	<LOQ	<LOQ	4.0	0.5	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ	21.8	3.1	5.4	9.4	1.8	1.9
dimethenamid-p	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.5	2.3	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	10.3	5.8	4.8	11.1	<LOQ	<LOQ	11.6	<LOQ	<LOQ	8.8	<LOQ	<LOQ	10.0	4.9	<LOQ	8.9	3.5	<LOQ	10.4	<LOQ	3.1	7.8	2.2	<LOQ
ethofumesate	1,2	6.7	8.9	7.6	11.5	3.8	<LOQ	7.3	<LOQ	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ	5.4	2.8	<LOQ	5.5	1.6	<LOQ	4.9	<LOQ	1.7	3.1	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.0	3.8	<LOQ	5.0	1.7	1.30	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metazachlor	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	18.9	29.7	29.3	38.9	10.2	1.8	13.7	1.2	<LOQ	7.0	0.9	<LOQ	6.0	2.6	1.1	5.7	1.7	0.9	5.0	<LOQ	1.6	3.3	0.7	<LOQ
phenmedipham	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9.3	4.9	1.1	4.2	0.8	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	2.1	1.2	<LOQ	2.8	1.8	1.5	2.3	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ

		Bovenistier								
		15-12-20			05-02-21			13-04-21		
concentration (µg.kg ⁻¹)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	1.1	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	1.8	<LOQ	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	2.2	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	6.2	<LOQ	<LOQ	12.2	<LOQ	<LOQ	8.3	<LOQ	<LOQ
dimethenamid-p	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	9.0	2.8	<LOQ	8.6	<LOQ	<LOQ	9.6	<LOQ	<LOQ
ethofumesate	1,2	2.9	<LOQ	<LOQ	4.2	<LOQ	<LOQ	4.3	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	1.9	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metazachlor	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	3.4	0.7	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ	4.7	<LOQ	<LOQ
phenmedipham	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	2.2	<LOQ	<LOQ

Tableau 8. Concentrations en PPP de la parcelle « Chemin de fer »

		Chemin de fer																							
		16-10-18			19-07-19			21-10-19			02-12-19			06-05-20			10-07-20			17-09-20			20-10-20		
concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	3.4	<LOQ	1.5	6.1	3.1	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	2.6	<LOQ	<LOQ	4.6	3.2	<LOQ	5.6	<LOQ	<LOQ	5.3	<LOQ	<LOQ	4.9	<LOQ	<LOQ	5.2	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
desmedipham	0,6	1.9	1.6	0.9	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	3.2	6.7	2.6	24.8	10.9	3.3	11.8	<LOQ	<LOQ	20.5	<LOQ	<LOQ	12.6	<LOQ	<LOQ	7.7	<LOQ	<LOQ	9.8	3.6	2.4	10.2	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	17.0	10.4	4.7	18.1	6.6	<LOQ	13.1	<LOQ	<LOQ	13.0	<LOQ	<LOQ	10.3	<LOQ	<LOQ	19.8	4.8	<LOQ	21.6	8.6	6.8	18.8	3.4	<LOQ
ethofumesate	1,2	6.5	2.8	3.7	5.2	1.4	<LOQ	4.7	<LOQ	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	3.6	<LOQ	<LOQ	3.6	1.2	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ
flufenacet	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16.5	7.5	4.2	3.7	<LOQ	<LOQ	4.3	<LOQ	<LOQ	3.4	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	7.2	3.7	7.6	3.6	1.0	<LOQ	4.5	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	12.5	4.2	<LOQ	9.2	1.24	<LOQ	7.1	1.2	<LOQ	6.5	0.6	<LOQ	5.5	1.5	0.7	6.6	1.3	0.8	4.5	1.4	<LOQ
phenmedipham	0,8	2.1	<LOQ	<LOQ	3.1	1.6	0.9	1.7	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	2.2	1.4	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ

		Chemin de fer								
		15-12-20			05-02-21			13-04-21		
concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	1.1	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ
desmedipham	0,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	3.6	<LOQ	<LOQ	4.2	<LOQ	<LOQ	5.3	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	11.9	3.1	<LOQ	13.9	<LOQ	<LOQ	14.0	<LOQ	<LOQ
ethofumesate	1,2	2.5	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	2.2	<LOQ	<LOQ
flufenacet	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	1.3	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	4.0	0.9	<LOQ	4.4	<LOQ	<LOQ	5.4	0.6	<LOQ
phenmedipham	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ

Tableau 9. Concentrations en PPP de la parcelle « Sole 4 »

		Sole 4																							
		29-10-18			27-03-19			19-07-19			21-10-19			02-12-19			06-05-20			10-07-20			17-09-20		
concentration (µg.kg ⁻¹)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	6.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.7	<LOQ	<LOQ	4.3	<LOQ	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ	2.7	2.0	<LOQ	3.4	3.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	2.7	3.7	<LOQ	4.8	<LOQ	<LOQ	5.7	2.6	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	4.8	2.1	<LOQ	3.1	1.5	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	19.0	7.2	2.9	15.5	<LOQ	2.9	16.4	6.7	<LOQ	11.2	<LOQ	<LOQ	9.4	<LOQ	<LOQ	10.6	6.2	<LOQ	9.7	4.8	<LOQ	13.0	3.7	<LOQ
ethofumesate	1,2	5.0	2.2	1.3	4.6	<LOQ	<LOQ	4.5	1.8	<LOQ	6.4	<LOQ	<LOQ	2.6	<LOQ	<LOQ	3.9	1.4	<LOQ	4.3	2.4	<LOQ	5.2	1.8	<LOQ
flufenacet	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	2.3	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ
metazachlor	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	0.9	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	7.0	3.0	<LOQ	2.5	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	1.6	0.8	<LOQ	2.5	1.4	<LOQ	2.7	0.9	<LOQ
phenmedipham	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	2.5	1.6	0.9	5.5	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	2.0	0.9	<LOQ	3.2	2.1	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ
propiconazole	0,6	7.7	1.9	0.7	5.1	0.8	0.6	5.8	2.3	0.7	3.5	0.79	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	3.9	1.9	0.7	2.8	1.1	<LOQ	3.9	1.2	<LOQ
terbuthylazine	0,5	1.1	0.6	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ	0.9	0.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.9	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ

		Sole 4											
		20-10-20			15-12-20			05-02-21			13-04-21		
concentration (µg.kg ⁻¹)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
2,6 dichlorobenzamide	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ
clomazone	1,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.5	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	2.2	<LOQ	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	8.1	<LOQ	<LOQ	9.2	<LOQ	<LOQ	9.7	<LOQ	<LOQ	9.0	<LOQ	<LOQ
ethofumesate	1,2	2.8	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	2.9	<LOQ	<LOQ
flufenacet	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9.2	<LOQ	<LOQ	4.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metazachlor	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	1.2	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ
phenmedipham	0,8	1.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ
propiconazole	0,6	1.7	0.6	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ
terbuthylazine	0,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ	0.6	<LOQ	<LOQ

Tableau 11. Concentrations en PPP de la parcelle « Haute Bova »

		Haute Bova																								
		29-10-18			17-04-19			19-07-19			21-10-19			02-12-19			06-05-20			10-07-20			17-09-20			
concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-60 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
chloridazon	5,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	7.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.8	<LOQ	<LOQ	5.0	<LOQ	<LOQ	5.2	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	<LOQ	3.8	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	10.7	6.4	<LOQ	11.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8.7	<LOQ	<LOQ	6.5	<LOQ	<LOQ	3.9	<LOQ	<LOQ	4.5	<LOQ	<LOQ	4.6	<LOQ	<LOQ	5.8	3.2	<LOQ
dimethenamid-p	1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.4	1.4	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	16.3	4.5	3.2	29.6	7.6	<LOQ	<LOQ	19.8	<LOQ	<LOQ	19.7	<LOQ	<LOQ	17.8	<LOQ	<LOQ	19.9	4.3	<LOQ	13.4	<LOQ	<LOQ	16.5	<LOQ	<LOQ
ethofumesate	1,2	2.8	<LOQ	<LOQ	3.3	1.2	<LOQ	<LOQ	1.9	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	1.7	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.6	<LOQ	<LOQ	3.3	1.30	1.20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	2.7	1.0	0.7	3.3	0.6	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	26.5	5.6	5.3	6.5	3.3	0.7
metsulfuron-methyl	0,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
phenmedipham	0,8	1.0	<LOQ	<LOQ	3.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.5	0.9	0.9	1.7	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	1.7	<LOQ	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ
propiconazole	0,6	1.4	<LOQ	<LOQ	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

		Haute Bova											
		20-10-20			15-12-20			05-02-21			13-04-21		
concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
chloridazon	5,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
clothianidin	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.4	<LOQ	<LOQ
difenoconazole	1,7	11.4	<LOQ	<LOQ	3.8	<LOQ	<LOQ	3.1	<LOQ	<LOQ	2.8	<LOQ	<LOQ
dimethenamid-p	1,0	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
epoxiconazole	2,7	10.4	<LOQ	<LOQ	9.8	<LOQ	<LOQ	7.0	<LOQ	<LOQ	10.9	<LOQ	<LOQ
ethofumesate	1,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metamitron	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
metolachlor	0,6	5.4	<LOQ	<LOQ	2.7	<LOQ	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ
metsulfuron-methyl	0,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
phenmedipham	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
propiconazole	0,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ