Suivi de la multi-contamination en pesticides organiques et inorganiques dans les sols viticoles : évolution des transferts sols-solution pendant une année de culture

Manon Pierdet[1,2], Juliette Gaillard[1], Chloé Quenot[2], Sylvie Bussière[2], Cécile Coriou[2], Thierry Robert[2], Karyn Le Menach[1], Patrick Pardon[1], Marie-Hélène Dévier[1], Laurence Denaix[2] et Hélène Budzinski[1]

(1) *Université de Bordeaux-CNRS, EPOC-LPTC, UMR 5850, Talence, France*
(2) *INRA de Bordeaux-ISPA, UMR 1391, Villenave d'Ornon, France*

1. Introduction :

La viticulture est l'une des cultures les plus consommatrices de pesticides en France, plus particulièrement de fongicides. Ces apports réguliers peuvent entrainer une contamination des écosystèmes à long terme et impacter la faune et la flore. Dans le but de mieux prévoir le devenir des pesticides et leur impact, il est important d'étudier les différents processus qui contribuent à leur rétention ou à leur mobilité dans les sols. Cette mobilité est contrôlée par les mécanismes d'échange sol-solution. Ceux-ci sont généralement étudiés en laboratoire, en conditions contrôlées. Concernant le cuivre, certaines études montrent que les pratiques agricoles vont influencer la composition de la solution de sol. La plupart des articles expliquent les variations de composition de la solution de sol par la matière organique dissoute . Les amendements organiques augmentent la matière organique dissoute ce qui favorise la mobilité du cuivre dans la solution de sol . Il est également connu que le pH va influencer la solubilité des contaminants . La température peut également influencer la solubilité de certains métaux tels que le cadmium au cours du temps.
Dans le cas des pesticides organiques, leur persistance, leur bioaccumulation et la phase dans laquelle ils vont préférentiellement se concentrer dépendent de leurs propriétés physico-chimiques propres. Ainsi, selon leur solubilité et leur coefficient de partage carbone organique/eau (Koc), les pesticides vont se répartir plus ou moins entre la phase solide et la phase liquide .
Parmi les facteurs influençant la mobilité, la température a un rôle important : une augmentation de la température entraîne une plus grande solubilité de certaines molécules pouvant alors exacerber le lessivage . En revanche, la littérature n'est pas homogène sur l'effet du carbone organique dissous (COD). Certaines études montrent que le COD n'a que très peu d'effet sur les phénomènes de désorption des pesticides qui sont contrôlés principalement par leur affinité pour la phase solide du sol . En revanche, d'autres montrent que les complexes pesticides-matière organique dissoute favorisent la solubilisation des pesticides organiques . De façon à apporter des connaissances supplémentaires en lien avec cette question de partition, cette présente étude vise donc à évaluer l'évolution in-situ de la concentration en pesticides dans la solution du sol au cours du temps.

2. Matériels et méthodes :

2.a. Présentation du site d'étude

Le site d'étude est le bassin versant des Souches dans la commune de Marcillac (45°16'17.8"N0°31'25.1"W) et situé dans le Blayais en Gironde (33). Ce site a été sélectionné dans le cadre du projet PHYTOCOTE pour son occupation principalement viticole afin d'éviter toute autre source de contaminants.

Pour l'étude de l'évolution des transferts sol-solution des contaminants au cours du temps, 4 parcelles ont été suivies. 2 luvisols et 2 podzosols, avec des concentrations en cuivre allant de 15 à 197 mg/kg et montrant une grande diversité de pesticides organiques dans les sols, ont été sélectionnés (Tab. 1).

Parcelle	Age viticole	pH	Cu total (mg/kg)	Hydroxy-terbuthylazine (LQ : 0,5 ng/g)	Bénalaxyl (LQ : 0,1 ng/g)	Spiroxamine (LQ : 0,01 ng/g)	Corga (g/kg)	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)
D04	15	7,4	15.6	0,6	0,6	0,6	12,0	5,5	14,3	80,2
D02	> 70	5,3	100.5	3,6	0,1	0,01	4,9	4,7	15,3	80,0
D07	> 70	6,8	197.2	1,8	3,0	0,2	8,4	3,6	11,1	85,3
D13	>70	6,5	161.0	2,7	1,0	0,1	6,4	7,1	37,8	55,1

Tableau 1 : Caractéristiques des 4 parcelles choisies pour le suivi des solutions de sol.

2.b. Démarche d'échantillonnage

Les parcelles ont été équipées de sondes de température et de bougies poreuses en acier inoxydable afin de récupérer la solution du sol permettant des analyses à la fois de pesticides organiques et de cuivre. Les solutions de sol sont récupérées toutes les 2 semaines si les conditions d'humidité le permettent. L'humidité et la température du sol sont mesurées à chaque prélèvement. Chaque échantillon de solution est conditionné en 3 aliquotes : dix millilitres a minima congelés pour l'analyse des pesticides organiques, un millilitre acidifié à 2% d'HN03 pour l'analyse du cuivre et cinq millilitres conservé à l'obscurité à 4°C pour l'analyse du carbone organique dissous et du pH.

2.b. Techniques d'extractions des pesticides organiques

Les échantillons sont extraits sur phase solide à l'aide de cartouche oasis HLB 30 mg 6cc. Après percolation de l'échantillon sur la cartouche, les composés d'intérêt sont élués avec du méthanol puis et l'extrait est reconcentré jusqu'à 100 microlitres.

2.c. Analyses chimiques

Pour le dosage du cuivre, les échantillons acidifiés sont analysés à l'aide d'un ICP-AES.
Pour le dosage des pesticides organiques, les extraits sont analysés en mode positif en LC-MS/MS avec une colonne chromatographique C18 kinetex selon deux méthodes analytiques (Tab 2).

Temps (min)	%A	%B
0	100	0
14	0	100
15	0	100
17	100	0
19	100	0

Tableau 2 : Gradient pour le dosage des pesticides organiques avec soit 1) %A : Eau + 0.1 % acide acétique + 5mM acétate d'ammonium et %B : Méthanol ; soit 2) %A : Eau + 0.1 % acide formique + 5mM acétate d'ammonium et %B : Méthanol + 0.1 % acide formique.

Des développements analytiques ont été réalisés afin d'optimiser les limites de quantification des composés. Ainsi pour les 90 molécules analysées dans les solutions de sols, 90 % ont des limites de quantification inférieures au nanogramme par litre.

3. Résultats et discussion :

Sur les 90 molécules recherchées, 49 ont pu être quantifiées dans les eaux de sol, toutes également retrouvées dans la phase solide des sols. Il apparait une variabilité très importante de la concentration des contaminants en solution au cours du temps, avec une concentration en cuivre atteignant 1,4 mg/L, et un facteur de variation pouvant aller jusqu'à 15 entre la concentration la plus faible et la plus forte retrouvées pour une même parcelle. La variation temporelle au sein d'une même parcelle est plus importante que la variation inter-parcelle à une même date de prélèvement.

Concernant les pesticides organiques, trois fongicides (dimétomorphe, métalaxyl et bénalaxyl) et un métabolite d'herbicide historique rémanent (hydroxy-terbuthylazine) ont été retrouvés dans 100% des échantillons des eaux de sol et de sols, montrant ainsi une dynamique annuelle des échanges sol-solution. La concentration maximale peut atteindre 5µg/L dans le cas du dimétomorphe. Pour une même molécule, un facteur de variation allant jusqu'à 500 peut être observé entre les concentrations les plus faibles et les plus fortes au sein d'une même parcelle. Ces variations sont elles aussi plus importantes que les variations inter-parcelles à la même date.

3.a. Lien des pics de contamination avec les périodes d'épandage :

Il peut être observé un pic de cuivre en solution juste après l'épandage de cuivre (Fig.1). Ces pics sont variables selon les parcelles et sont plus importants au niveau des parcelles les plus contaminées mais aussi au niveau des parcelles les plus acides. Ainsi la parcelle D02, 2 fois moins contaminée en cuivre que la D07 mais ayant un pH à 5,3 contre 6,8, présente une augmentation de cuivre en solution 4 fois plus importante que la parcelle D07. Il en est de même pour certaines molécules organiques telles que le bénalaxyl et la spiroxamine qui montrent respectivement une augmentation de leur concentration de l'ordre de 3,5 et 17 en solution après période de traitement puis des valeurs de concentrations qui redescendent assez rapidement aux valeurs moyennes rencontrées au cours de l'année.

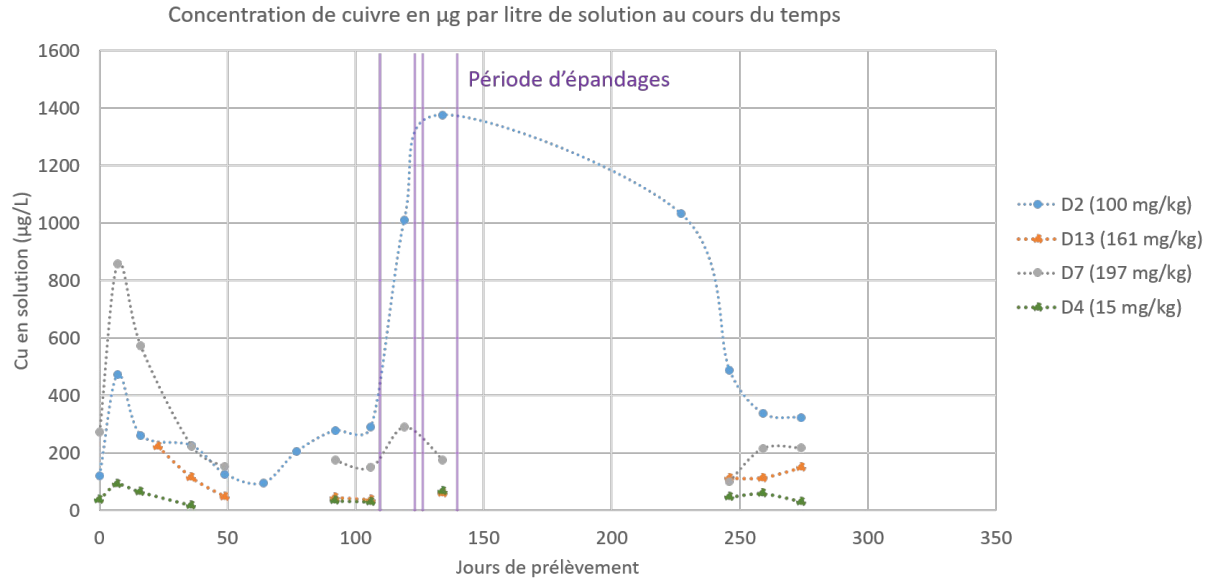


Figure 1 : Evolution du cuivre en solution au cours d'une année de culture – mise en évidence de l'augmentation du cuivre en solution en lien avec l'épandage.

3.b. Lien des pics de contamination avec la température :

3.b.1. Lien température – matière organique dissoute

Un des premiers pics de contamination se produit à la toute fin de l'hiver en mars lorsque l'on observe une ré-augmentation de la température dépassant les 10 degrés (Fig. 2). Parallèlement, une augmentation des concentrations de carbone organique dissous, de cuivre en solution mais aussi de certaines molécules organiques comme par exemple l'hydroxy-terbuthylazine. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est une reprise de la minéralisation de la matière organique par les microorganismes du sol à la fin de l'hiver lorsque les températures redeviennent propices à leur fonctionnement. La température est le facteur principal jouant sur la minéralisation de la matière organique . La matière organique dissoute semble faciliter ainsi le passage en solution des contaminants .

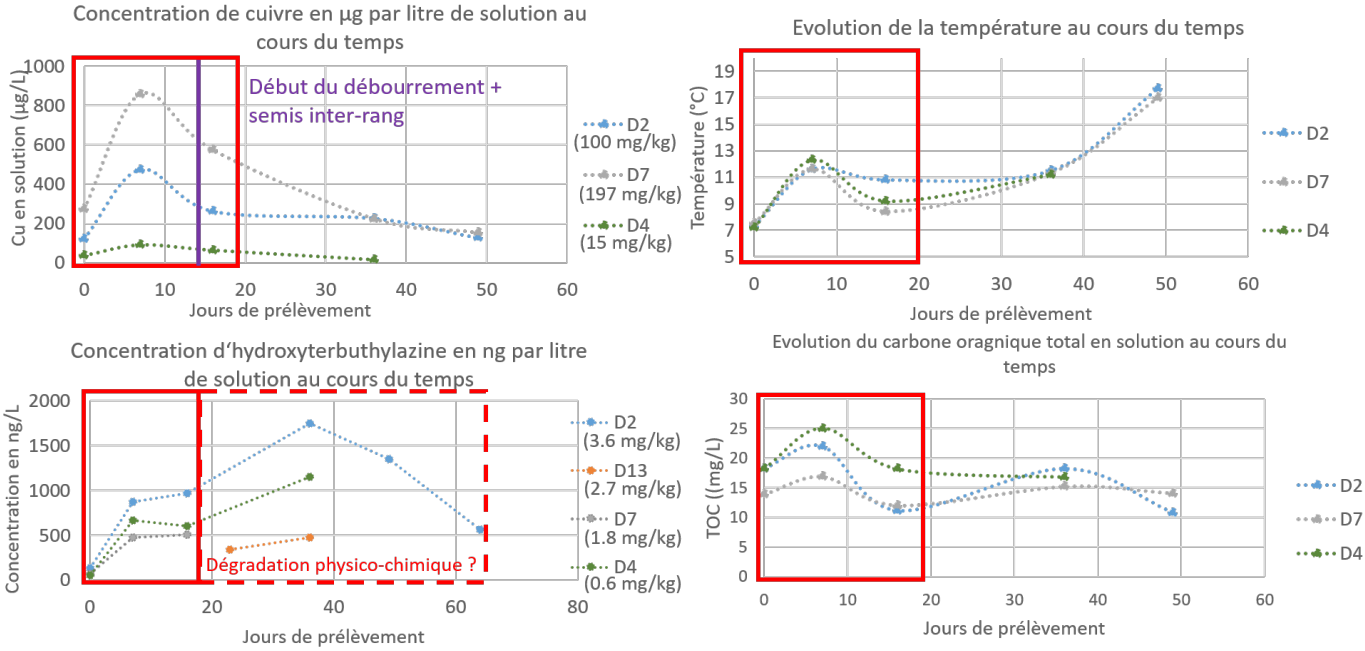


Figure 2 : Comparaison et mise en relation de l'évolution de la température du sol, du carbone organique total dissous (TOC), du cuivre et de l'hydroxy-terbuthylazine en solution au cours du temps.

3.b.2. Lien température – pH

Un autre phénomène observable sur une des parcelles est la corrélation entre le pH et le taux de contaminants en solution (Fig. 3). Cette parcelle préalablement identifiée comme très acide (pH à 5,3) est la seule sur laquelle cette corrélation est visible. En effet, lorsque le pH diminue, la concentration en cuivre mais également en hydroxy-terbuthylazine augmente en solution. Cela s'explique par une augmentation des ions H^+ qui viennent préférentiellement se fixer sur les sites de fixation des différents constituants de la phase solide du sol et ainsi libèrent les contaminants fixés sur ces sites. Il est possible de noter que cette diminution importante de l'ordre de 3 unités pH se produit lors de l'augmentation des températures.

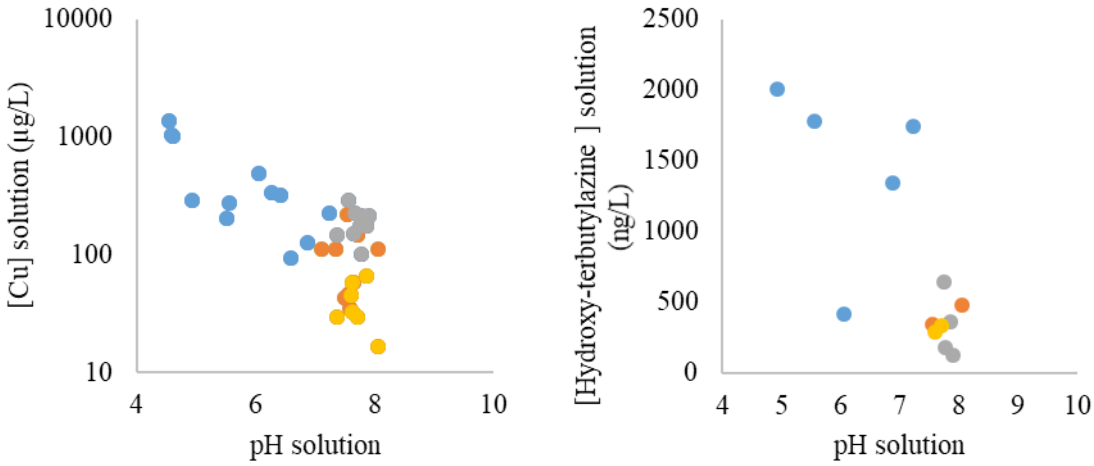


Figure 3 : Comparaison et mise en relation de l'évolution de la température du sol, du pH de la solution, du cuivre et de l'hydroxy-terbuthylazine en solution au cours du temps.

4. Conclusion et perspectives

Cette étude a été mise en place dans le but d'évaluer les variations temporelles de contaminants en solution. Elle permet de mieux comprendre la dynamique des échanges sol – solution de sol sur une année de culture. Un des résultats les plus importants de cette étude est la variabilité très forte des concentrations des contaminants en solution au cours du temps, pouvant atteindre 1,4 mg/L pour le cuivre et 5 µg/L pour le diméthomorphe. Un autre fait marquant est que cette variation temporelle au sein d'une même parcelle est plus importante que la variation inter-parcelle à une même date de prélèvement.
Ces variations semblent fortement influencées par les conditions météorologiques telles que la pluviométrie et la température ainsi que par les périodes de traitement. De plus, certaines molécules filles, issues de molécules mères interdites depuis plus de 15 ans, restent parmi les plus fréquemment retrouvées et aux concentrations les plus importantes, comme c'est le cas de l'hydroxy-terbuthylazine présentée ici. Les concentrations sont retrouvées avec une variation non négligeable dans le temps malgré leur non utilisation actuelle.
Cette étude met donc en avant une variation annuelle très importante à prendre en compte pour mieux appréhender les transferts des contaminants mais également leur toxicité en lien avec les phénomènes de biodisponiblité potentiels associés à ces transferts. Elle constitue ainsi un premier état des lieux de ces échanges sur une année complète de culture.

Remerciements : Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PhytoCOTE avec le soutien financier de l'ANR dans le cadre du programme investissement d'avenir au sein du Laboratoire d'Excellence COTE (ANR-10-labx-45), de la Région Nouvelle-Aquitaine et de l'Union européenne (projet CPER A2E). L'Europe s'engage en Nouvelle-Aquitaine avec le fonds européen de développement régional (FEDER). Nous remercions Francis Macary et Nawel Aouadi (ETBX-Irstea) pour le travail d'enquêtes réalisé sur site.

Mots clés : solution de sol ; pesticides ; cuivre ; viticulture ; évolution temporelle ; disponibilité

Références :

Bailey, G.W., White, J.L., 1964. Soil-pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. Food Chem. 12, 324–332. https://doi.org/10.1021/jf60134a007

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. Le sol, un Patrim. menacé? Paris, 24 Octobre 1996 3, 279–296.

Cambier, P., Pot, V., Mercier, V., Michaud, A., Benoit, P., Revallier, A., Houot, S., 2014. Impact of long-term

organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils. Sci. Total Environ. 499, 560–573. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.06.105

Castillo, M.D.P., Torstensson, L., 2007. Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. J. Agric. Food Chem. 55, 5725–5733. https://doi.org/10.1021/jf0707637

Chen, C.H., Liu, P.W.G., Whang, L.M., 2019. Effects of natural organic matters on bioavailability of petroleum hydrocarbons in soil-water environments. Chemosphere 233, 843–851. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.202

Cornu, J.Y., Denaix, L., Schneider, A., Pellerin, S., 2008. Temporal variability of solution Cd2+concentration in metal-contaminated soils as affected by soil temperature: Consequences on lettuce (Lactuca sativa L.) exposure. Plant Soil 307, 51–65. https://doi.org/10.1007/s11104-008-9580-x

Djae, T., Bravin, M.N., Garnier, C., Doelsch, E., 2017. Parameterizing the binding properties of dissolved organic matter with default values skews the prediction of copper solution speciation and ecotoxicity in soil. Environ. Toxicol. Chem. 36, 898–905. https://doi.org/10.1002/etc.3622

Flores, C., Morgante, V., González, M., Navia, R., Seeger, M., 2009. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. Chemosphere 74, 1544–1549. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.060

Li, F.B., Li, X.M., Zhou, S.G., Zhuang, L., Cao, F., Huang, D.Y., Xu, W., Liu, T.X., Feng, C.H., 2010. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide. Environ. Pollut. 158, 1733–1740. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.11.020

Muskus, A.M., Krauss, M., Miltner, A., Hamer, U., Nowak, K.M., 2019. Effect of temperature, pH and total organic carbon variations on microbial turnover of 13 C 315 N-glyphosate in agricultural soil. Sci. Total Environ. 658, 697–707. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.195

Prado, B., Duwig, C., Hidalgo, C., Müller, K., Mora, L., Raymundo, E., Etchevers, J.D., 2014. Geoderma Transport , sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico : Andosol and Vertisolfile:///C:/Users/mpierdet/Downloads/1-s2.0-S0929139317300598-main.pdf file:///C:/Users/mpierdet/Downloads/1-s2.0-S0048969715302874-main.pdf file: Geoderma 232–234, 628–639. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.011

Romkens P. A4 - Hoenderboom, G. A4 - Dolfing, J., P.A.-R., 1999. Copper solution geochemistry in arable soils: field observations and model applications. J. Environ. Qual. v. 28, 776-783–1999 v.28 no.3. https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800030007x

Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. Environ. Sci. Technol. 34, 1125–1131. https://doi.org/10.1021/es9907764

Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. Sci. Total Environ. 298, 147–161. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2016.11.006

Tella, M., Bravin, M.N., Thuriès, L., Cazevieille, P., Chevassus-Rosset, C., Collin, B., Chaurand, P., Legros, S., Doelsch, E., 2016. Increased zinc and copper availability in organic waste amended soil potentially involving distinct release mechanisms. Environ. Pollut. 212, 299–306. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.077

Wu, D., Yun, Y., Jiang, L., Wu, C., 2018. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol. Sci. Total Environ. 616–617, 1449–1456. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.169

Yue, L., Ge, C.J., Feng, D., Yu, H., Deng, H., Fu, B., 2017. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. J. Environ. Sci. (China) 57, 180–189. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.002