



UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Ecole Doctorale Sciences, Technologie et Santé

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Julie LANGERON

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie de l'Environnement

Etablissement d'une relation de type structure-propriétés (QSPR) entre les propriétés des pesticides et deux sols de Champagne crayeuse

Soutenue publiquement le 31 octobre 2012 devant le jury composé de :

M. Pierre BENOIT , Chargé de Recherche INRA, Grignon	Rapporteur
M. Michel COUDERCHET , Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
M. Philippe GARRIGUES , Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I	Rapporteur
M. Emmanuel GUILLON , Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
Mme Stéphanie SAYEN , Maître de Conférences, Université de Reims Champagne-Ardenne	Examineur
M. Marco TREVISAN , Professeur, Università Cattolica Del Sacro Cuore, Piacenza Italie	Président du jury

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier mes directeurs de thèse, Emmanuel Guillon et Michel Couderchet pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire respectif et pour avoir guidé ces travaux pendant ces trois années.

Je remercie également Stéphanie Sayen pour m'avoir suivie au quotidien et fait partagé ses connaissances dans le domaine.

Je remercie chaleureusement Phillipe Garrigues et Pierre Benoit pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à évaluer ces travaux en tant que rapporteurs ainsi que Marco Trevisan pour les avoir examinés.

Je remercie les personnes de Phyt'Eau Ref avec qui nous avons collaboré et plus particulièrement Gérard Aubrion pour m'avoir accueillie au sein d'Arvalis, expliqué le dispositif mis en place et permis de collecter des échantillons de sol.

Je remercie chaleureusement Eric Hénon du laboratoire biomolécules : synthèse et mécanismes d'action (BSMA) pour avoir pris de son temps afin de m'expliquer et de m'avoir aidée pour tous les aspects de modélisation et de statistique.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon partenaire financier sans lequel ces travaux n'auraient pas vu le jour, le Conseil général de la Marne par le biais du contrat d'objectifs AQUAL.

Mes pensées vont également à Alodie Blondel pour sa contribution à mon travail et pour les bons moments partagés.

Je n'oublierai pas de remercier les autres membres du Groupe Chimie de Coordination, José, Sylvain, Isabelle, Laurent, Gilles, Françoise, Aminou, Christian, Cyril, Juliette, Ahmed, Arnaud, Guillaume, Gaëlle, Sylviane pour leur sympathie et leurs conseils. Merci surtout à mes amies Stéphanie, Mareen et Céline avec qui j'ai partagé d'innombrables moments de complicité et de bonne humeur au laboratoire comme en dehors.

J'adresse mes remerciements également à Aziz et Patricia que j'ai côtoyés au Laboratoire Plantes, Pesticides et Développement Durable.

Enfin, je tiens à remercier mes parents à qui je dois tout. Je ne pourrais jamais vous rendre tout ce que vous avez fait pour moi... Merci aussi à ma sœur et mon beau-frère pour m'avoir toujours soutenue, encouragée et guidée dans tout ce que j'ai voulu entreprendre.

Merci aussi à mes amis Aurélien, Stephen, Franck, Vivian, Pauline et Pocha pour tous les moments de détente partagés durant ces trois ans.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. CONTEXTE ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
I. 1 Le sol	11
I.1.1 Composition de la phase solide du sol	13
I.1.1.1 La fraction minérale	14
I.1.1.2 La fraction organique	17
I.1.2 Rôle du sol dans la conservation de la qualité environnementale.....	19
I. 2 Les pesticides.....	20
I.2.1 Etat des lieux et réglementation.....	20
I.2.2 Classification et mode d'action.....	23
I.2.3 Toxicité.....	26
I. 3 Devenir des pesticides dans les sols	27
I.3.1 Dégradation.....	29
I.3.2 Adsorption-désorption.....	31
I.3.1.1 L'adsorption.....	31
I.3.1.2 Désorption et phénomène d'hystérèse.....	34
I.3.1.3 Interactions mises en jeu dans les phénomènes d'adsorption-désorption.....	35
I.3.3 Phénomène de transport des pesticides dans les sols.....	38
I.3.2.1 Facteurs influençant la rétention et le transport des pesticides	39
I.3.2.2 Les études de prédiction de K_d et QSPR.....	46
I.3.2.3 Evaluation du risque de transfert	56
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	67
II. 1 Les sols	69
II.1.1 Les programmes de recherche	69
II.1.1.1 Le contrat d'objectifs AQUAL.....	69
II.1.1.2 Le programme Phyt'Eau Ref	70
II.1.2 Echantillonnage	72
II.1.3 Site d'étude	73
II.1.3.1 Le bassin versant de la Vesle	73
II.1.3.2 Le bassin versant du Pisseleu.....	75
II.1.4 Propriétés physico-chimiques des sols.....	76
II.1.5 Les sols étudiés	78
II. 2 Les pesticides.....	79

II.2.1	Les pesticides étudiés.....	79
II.2.2	Expériences de rétention en réacteurs fermés (batches)	86
II.2.1.1	Cinétiques d'adsorption	87
II.2.1.2	Isothermes d'adsorption	88
II.2.3	Transfert des pesticides en colonne de sol.....	89
II.2.4	Dosage des pesticides par chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	90
II. 3	Calcul des descripteurs moléculaires	94
II. 4	Analyse des données	98
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		101
III. 1	Introduction	103
III. 2	Article 1	105
III. 3	Article 2	125
III. 4	Article 3	174
III. 5	Article 4	193
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....		229
ANNEXE.....		237
BIBLIOGRAPHIE.....		255

INTRODUCTION

Chaque année, la population mondiale ne cesse d'augmenter. En 2050, elle devrait dépasser les 9 milliards d'individus contre 1,8 milliards en 1900 et 7 milliards recensés en 2011. Les pays émergents se sont mis à consommer de plus en plus de viande, ce qui génère une hausse de la consommation et donc de la production de céréales pour nourrir les bêtes. Par ailleurs, une partie des productions agricoles est utilisée à des fins non alimentaires par exemple pour les biocarburants ou encore pour le textile. Ce sont autant de raisons qui expliquent que nos besoins en produits issus de l'agriculture ne cessent de s'accroître. La surface des terres cultivables restant limitée, l'amélioration de la productivité est un facteur déterminant pour répondre à la demande mondiale. L'utilisation des pesticides s'est avérée comme le moyen le plus économique et rentable pour augmenter les rendements et répondre à ces besoins. C'est ainsi que nous sommes passés d'une agriculture de subsistance à une agriculture intensive et productiviste un peu partout dans le monde.

Le mot pesticide est construit de la racine latine *Pestis* signifiant fléau et du suffixe "-cide" qui a pour origine le verbe latin "*caedo, cadere*" et qui signifie "*tuer*". Ce terme générique est donc utilisé pour désigner toutes les substances naturelles ou de synthèses capables de contrôler, d'attirer, de repousser, de détruire ou de s'opposer au développement des organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme indésirables.

L'utilisation des pesticides remonte à l'Antiquité et notamment l'usage du soufre vers 1000 ans avant J.C. Des pesticides naturels, tels que des plantes aux propriétés toxiques, étaient utilisés contre les rongeurs au Moyen-âge. Dès le XVII^{ème} siècle, les propriétés insecticides du tabac ont été découvertes. La chimie minérale a ensuite rapidement progressé et avec elle, l'utilisation généralisée des pesticides. La célèbre bouillie bordelaise (à base de sulfate de cuivre et de chaux) fait son apparition au XIX^{ème} siècle pour lutter contre les invasions fongiques de la vigne et de la pomme de terre (Observatoire des Résidus de Pesticides 2012). Pendant la seconde guerre mondiale, la recherche de nouveaux gaz de combat a permis de développer considérablement la chimie organique et donc l'apparition des premiers pesticides organiques. Le DDT devait à l'origine protéger les GI'S contre les poux, les puces et autres parasites. Cependant, dans l'arrière pays, les paysans ont fini par l'utiliser

pour augmenter leurs récoltes. Après 1945, aux Etats-Unis, le DDT a été utilisé sans limite conduisant ainsi à de nombreuses résistances d'agents pathogènes. Pour faire face à ces problèmes de résistance, d'autres pesticides ont vu le jour : les organosphosphorés, des hydrocarbures chlorés etc... C'est ainsi qu'aujourd'hui on dénombre plus de 380 substances actives autorisées sur le marché dont le but est la lutte contre les nuisibles qu'ils soient insectes, champignons et mauvaises herbes...

Malgré le rôle majeur des pesticides dans l'amélioration de la productivité, leur usage est aujourd'hui au cœur des préoccupations. En effet, du fait de leur utilisation massive, les pesticides sont aujourd'hui retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement : l'air, le sol, l'eau, les végétaux... Selon un rapport publié pour la première fois par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) en 2009, 45 % des céréales, fruits et légumes analysés en 2007 contenaient des pesticides dont 8 % dépassaient les limites maximales de résidus fixées par l'Union Européenne. De plus, en France en 2010, le ministère de l'écologie rapportait que 91 % des eaux de surface et 63 % des eaux souterraines étaient contaminés par les pesticides (Ministère de l'écologie 2012). La population est donc exposée en permanence à la présence de pesticides pouvant entraîner des risques pour sa santé. Les personnes présentant le plus grand risque quant à l'exposition aux pesticides sont les agriculteurs eux-mêmes. Le contact et l'inhalation lors du traitement des parcelles agricoles et viticoles constituent un vecteur de contamination supplémentaire et sont la cause d'intoxications aiguës où, quelques heures après une exposition importante, des symptômes apparaissent rapidement. Ce sont ces affections que les médecins connaissent le mieux. Les troubles aigus frappent les muqueuses et la peau (40 % des cas étudiés), le système digestif (34 % des cas) et le système respiratoire (20 %) (MDRGF 2012). Pour les expositions répétées à faibles doses (intoxications chroniques), il reste encore difficile d'établir un lien de cause à effet entre l'utilisation de pesticides et certains cas de cancers, de problèmes hormonaux, de problèmes de fertilité ou de développement de fœtus (Tron *et al.* 2001).

La mer d'Aral est un exemple emblématique de l'impact de l'activité de l'homme sur son environnement. En 1959, en Union Soviétique, Khrouchtchev entreprend l'exploitation de

terres vierges pour y développer intensivement la culture du coton. Cette culture est très consommatrice en eau et pour y parvenir 60 % du débit de deux fleuves, sources de la mer d'Aral, ont été prélevés. La mer d'Aral a perdu 75 % de son volume d'eau et la salinité a fortement augmenté entraînant ainsi la disparition d'une vingtaine d'espèces de poisson. La perte des ressources de la pêche n'est pas le seul problème : l'agriculture et l'élevage sont aussi fortement menacés. La salinisation touche l'ancienne surface de la mer mais aussi les terres cultivables irriguées avec cette eau. L'accumulation du sel en surface de ces terres rend les sols de moins en moins cultivables et les rendements baissent. Pour pouvoir manger, les habitants ont eu massivement recours à des pesticides très dangereux tels que le DDT. Cette utilisation excessive a pollué les eaux de surface et souterraines. Les conséquences pour les hommes sont dramatiques puisque leur eau de boisson et la nourriture sont polluées. De nombreuses maladies se sont alors développées : anémies, diarrhées, maladies rénales, cancers de l'œsophage et tuberculoses (Unesco 2012)...

Aujourd'hui, l'utilisation des pesticides est réglementée et des normes de potabilité pour l'eau de boisson ainsi que des limites de résidus de pesticides dans les aliments ont été fixées par l'Union Européenne afin de limiter les risques pour la population. La directive n° 98/83/CE du 03/11/98, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, fixe à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration maximale acceptable pour chaque pesticide et à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration totale en pesticides dans les eaux utilisées à cette fin, soit en l'état, soit après traitement. La dégradation de la ressource en eau étant devenue une question préoccupante, les Etats membres de l'Union Européenne et l'Etat français ont décidé d'agir dans le cadre de plans européens et nationaux. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE), adoptée par le Parlement européen en 2000, établit une politique communautaire pour la protection et la gestion de l'eau. La présente directive poursuit plusieurs objectifs tels que la prévention et la réduction de la pollution, la promotion d'une utilisation durable de l'eau, la protection de l'environnement, l'amélioration et l'atténuation des effets des inondations et des sécheresses. Son objectif ultime est d'atteindre un « bon état écologique et chimique » des masses d'eau d'ici à 2015. Au niveau national, le plan Ecophyto 2018 (Ecophyto 2008), mesure proposée par le Grenelle Environnement, a été adoptée en 2008 par le gouvernement. Il vise à réduire

de 50 % l'usage des produits phytosanitaires d'ici à 2018 (« si possible ») et à retirer du marché certaines préparations contenant les 53 substances actives les plus préoccupantes (Ministère de l'agriculture 2012). Ces mesures contribuent à la préservation de nos ressources en eau. Cependant, pour réduire l'impact des pesticides sur les masses d'eau, il est également nécessaire de comprendre et d'étudier les processus auxquels ces pesticides sont soumis dans les sols. En effet, suite à l'application des pesticides, le sol constitue souvent le réceptacle de ces derniers. Suivant leur comportement dans les sols, ils pourront être transférés à la nappe phréatique ou ruisselés jusqu'aux eaux de surface contaminant ainsi, dans une plus ou moins grande mesure, nos masses d'eau. Dans ce cadre, de nombreuses actions de recherche ont été entreprises par la communauté scientifique. C'est le cas notamment de cette thèse issue d'une collaboration scientifique entre l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (CNRS UMR 7312) et l'Unité de Recherche Vigne et Vins de Champagne (EA 4707).

L'objectif de ces travaux est d'apporter des éléments de compréhension sur la rétention et le transfert des pesticides dans les sols, et plus spécifiquement des sols champardennais. Cette thèse fait suite à de précédents travaux réalisés au laboratoire ayant pour objectif de mettre en exergue les propriétés et/ou paramètres des sols gouvernant les phénomènes de rétention et de transfert des pesticides. Il a été conclu que la matière organique et le taux de calcaire contenus dans les sols jouaient un rôle antagoniste important dans ces phénomènes. Toutefois, la rétention et le transfert étant gouvernés à la fois par les propriétés des sols et des pesticides, il est apparu nécessaire de comprendre quelles sont les propriétés physico-chimiques des pesticides intervenant dans ces phénomènes. Pour cela, les propriétés de rétention d'une large gamme de pesticides sur deux types de sol ont été étudiées. Les pesticides ont été choisis de manière à disposer d'une large gamme de propriétés physico-chimiques. La particularité des sols de la région Champagne-Ardenne provient de leur forte teneur en calcaire. Ce dernier étant un paramètre influant le transfert des pesticides, les sols ont donc été choisis en fonction de leur teneurs de matière organique et de calcaire. *In fine*, l'objectif est d'établir une relation de type structure-propriétés (QSPR) afin de rendre possible la prédiction du transfert des pesticides vers les eaux souterraines pour tout type de sol.

Ces travaux de thèse se sont déroulés dans le cadre du Contrat d'Objectifs AQUAL, qui est un programme de recherche pluridisciplinaire visant à lutter contre les pollutions diffuses en milieu rural sur le bassin versant de la Vesle afin d'y améliorer la qualité de l'eau. Débuté en 2003, ce contrat de projet Etat-Région est divisé en 5 axes de recherche dont l'axe TRANSFERT dans lequel s'inscrivent ces travaux au travers du projet ZEROPHYTO. Ce projet vise à mieux comprendre les interactions sol-pesticide au travers des phénomènes d'adsorption-désorption et à réduire les transferts des pesticides vers les eaux souterraines en privilégiant les substances les moins contaminantes. D'autre part, ces travaux sont étroitement liés au programme Phyt'Eau Ref, dédié aux transferts verticaux en conditions réelles de plein champ. Phyt'Eau Ref est né d'une collaboration entre la Chambre Régionale d'Agriculture de Champagne-Ardenne et l'AREP (Association Régionale d'Etudes des Productions végétales en Champagne) en 2008-2009. C'est une étude de terrain, sur parcelle agricole, qui vise à quantifier les transferts suite à différentes modalités de traitement, de cultures... De plus amples informations sont données sur ces deux programmes de recherche (AQUAL et Phyt'Eau REF) dans le manuscrit.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'articulent en quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui permet de poser le contexte de l'étude et de rassembler des connaissances générales sur les sols et les pesticides. Il aborde les différents facteurs impliqués dans la rétention et le transfert des pesticides vers les eaux souterraines et fait notamment un état des lieux des modèles actuellement utilisés pour prédire le transfert des pesticides du sol à la nappe. Dans un deuxième chapitre sont regroupés les protocoles expérimentaux et techniques analytiques mis au point et utilisés. Les pesticides et sols qui font l'objet de cette étude sont présentés dans un troisième chapitre. Le dernier chapitre regroupe les résultats et discussions scientifiques concernant la rétention et le transfert des pesticides étudiés, présentés sous forme de publications scientifiques. Les principales propriétés physico-chimiques des pesticides responsables de la rétention et du transfert sont identifiées et discutées. L'ambition de ce travail est de pouvoir évaluer les capacités de rétention et le risque de transfert des pesticides à partir de la simple connaissance

des propriétés et de la structure des pesticides. C'est pourquoi, des relations de type structure-propriétés (QSPR) sont proposées et discutées.

CHAPITRE I.

CONTEXTE ET ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique a pour objet de fixer les connaissances à la fois sur le sol, les pesticides et les interactions sol/pesticide. Ce chapitre est décliné en trois parties. Dans la première partie, on s'attache à décrire la composition du sol et expliquer son rôle dans l'environnement. Une seconde partie est consacrée aux pesticides et plus particulièrement à la réglementation en vigueur les concernant, leur mode d'action ainsi que leur toxicité. Enfin, la dernière partie est consacrée au devenir des pesticides dans l'environnement. Elle décrit les différentes interactions auxquelles les pesticides peuvent être soumis ainsi que les facteurs influençant leur rétention dans le sol. En dernier lieu, les outils majeurs utilisés pour l'évaluation du risque de transfert des pesticides vers les nappes phréatiques sont présentés.

I. 1 Le sol

Le sol est considéré comme un système hétérogène, poreux et polyphasique constitué de quatre compartiments : trois phases (liquide, solide, gazeuse) et les organismes vivants du sol (Figure 1). Les proportions relatives de chacune des phases dépendent de l'état hydrique du sol et des contraintes mécaniques qu'il subit. Toutefois, il est à noter que la phase solide représente généralement de 40 à 70% du volume total du sol. Aux interfaces entre ces différentes phases peuvent avoir lieu d'importants phénomènes de rétention d'eau et de substances chimiques, des échanges d'ions et de molécules conférant aux sols leurs propriétés d'adsorption-désorption, de précipitation... (Hillel 1982).

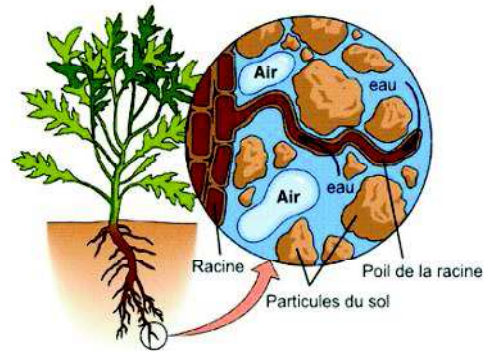


Figure 1. Le sol et ses quatre compartiments (SIAAP 2004).

Dans la suite du manuscrit, on s'intéressera uniquement au compartiment solide du sol, composé de minéraux et de matière organique (MO). La fraction minérale est prépondérante en pourcentage de masse du sol, la fraction organique ne représentant qu'une faible partie du sol allant de moins de 1 à 20 % en masse (Calvet 2003). La composition de la phase solide est ainsi variable d'un sol à un autre et est fonction principalement des altérations qu'il a subies.

Le sol représente la couche superficielle et meuble de la croûte terrestre. Il naît de l'altération des roches mères sous-jacentes et de la dégradation des matières organiques par l'action d'agents biologiques (végétation, faune du sol...), chimiques et physiques (précipitations, variations de température...). Ainsi, le sol est formé, comme mentionné, à la fois d'une fraction minérale et d'une fraction organique, et est structuré en horizons d'épaisseur variable, définissant un profil pédologique (Figure 2). Plus communément, ces horizons sont désignés par des lettres, les principaux étant A, B, C et R. A la base du profil pédologique, l'horizon R contient la roche mère (non altérée) à l'origine du sol. Dans l'horizon C, situé juste au-dessus, la roche mère a été altérée mais la transformation de celle-ci reste limitée si bien que nombre de ses caractères originels sont encore très visibles. L'horizon B est un horizon enrichi en argile, fer, calcaire... dû à la transformation plus importante subie par la roche mère. Enfin, l'horizon A, situé le plus en surface, contient à la fois des matières organiques et minérales (Duchaufour 1984).

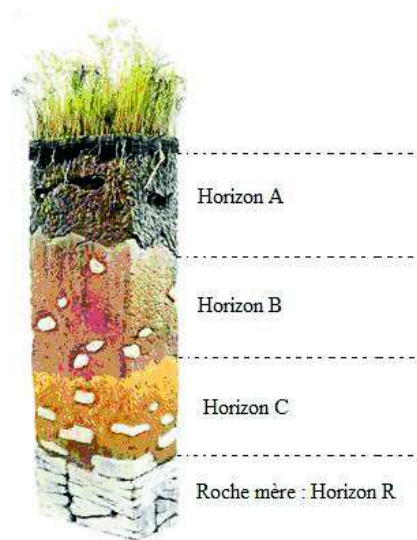


Figure 2. Profil pédologique d'un sol.

I.1.1 Composition de la phase solide du sol

La phase solide est composée d'une fraction minérale et d'une fraction organique. La réactivité de la fraction minérale est principalement due aux minéraux argileux et oxydes métalliques.

Granulométrie

Couramment, on appelle analyse granulométrique la distribution en taille de particules élémentaires qui peuvent être minérales, organiques ou encore organo-minérales. Ainsi, les sables sont des minéraux de taille comprise entre 50 μm et 2 mm, les limons entre 2 et 50 μm et les argiles granulométriques ont une taille inférieure à 2 μm . Leur proportion relative définit la texture du sol.

I.1.1.1 La fraction minérale

Composition minéralogique

La fraction minérale est composée de minéraux hérités de la roche mère tels que le quartz, les feldspaths, les carbonates et des nouveaux minéraux appelés complexe d'altération. La réactivité de la fraction minérale est due principalement au complexe d'altération composé de petites particules telles que les argiles minéralogiques, les oxydes et (oxy)hydroxydes métalliques.

- *Les minéraux argileux*

Les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, dénommés phyllosilicates. Cette appellation dénote la structure particulière en feuillets qu'adoptent les minéraux argileux. Un feuillet résulte de l'assemblage de couches tétraédriques (Te) et de couches octaédriques (Oc). Les tétraèdres sont composés de quatre ions O^{2-} occupant les sommets et d'un ion silicium Si^{4+} prenant place au centre. Les octaèdres sont, quant à eux, constitués d'un cation central (Al^{3+} , Mg^{2+}) et de six ions OH^- ou O^{2-} à leurs sommets. La liaison des octaèdres avec les tétraèdres est assurée par les oxygènes.

On distingue deux grands types de feuillets :

- les feuillets les plus simples dit « 1/1 » ou « Te-Oc » sont formés par l'association de deux couches superposées : une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Deux tiers des octaèdres sont occupés par des ions aluminium (Al^{3+}).
- les feuillets à trois couches dit « 2/1 » ou « Te-Oc-Te » comportent deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. La couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles : soit le feuillet est dit « dioctaédrique » comme pour la kaolinite (Al^{3+} occupant deux tiers des octaèdres), soit le feuillet est dit « trioctaédrique » et tous les octaèdres sont occupés par un ion divalent, généralement Mg^{2+} .

La plupart de ces feuillets ne conserve pas leur neutralité. En effet, la majeure partie des minéraux argileux possède des charges négatives résultant de substitutions isomorphiques de cations de la maille cristalline par d'autres cations de rayons ioniques proches mais de moindre valence. En effet, le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique ou celui de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique entraîne un excès de charges négatives au niveau du feuillet. Ces charges provoquent notamment la fixation d'ions potassium K^+ et calcium Ca^{2+} à l'intérieur des couches tétraédriques (au niveau des cavités hexagonales) ou dans l'espace interfoliaire de manière à préserver la neutralité globale du cristal. Selon l'endroit où ils s'insèrent, ces cations peuvent ensuite être échangés contre d'autres cations présents dans la solution du sol, définissant la capacité d'échange cationique (CEC) (Duchaufour 1984, Robert 1996, Calvet 2003). En plus, de cette charge permanente de signe négatif (liée à ces substitutions isomorphiques), les argiles possèdent une charge de surface variable selon le pH du milieu en raison de la présence de groupements OH ionisables à la surface. Les minéraux argileux se caractérisent également par leur grande surface spécifique (déterminée par l'ensemble des surfaces externes et/ou internes des feuillets) qui contribue avec la CEC à la réactivité des argiles vis-à-vis des molécules et ions présents dans la solution du sol. Pour terminer, le pouvoir gonflant propre à certaines argiles est dû à l'insertion de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Selon le type d'argile, ces propriétés sont plus ou moins accentuées. Le 0 présente quelques exemples de minéraux argileux ainsi que certaines de leurs propriétés.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de minéraux argileux.

Argile (Type, épaisseur d du feuillet)	Substitution isomorphique	CEC (mécq/100g)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (sonde N ₂)
Kaolinites (1/1, d=7 Å)	Absence de substitution	5-15	10-30
Illites (2/1, d=10 Å)	Substitutions dans les couches tétraédriques (Si ⁴⁺ par Al ³⁺)	10-40	100-175
Smectites (2/1, d=14 Å)	Substitutions dans les couches tétraédriques (Si ⁴⁺ par Al ³⁺) mais surtout octaédriques (Al ³⁺ par Mg ²⁺)	80-150	700-880
Vermiculites (2/1, d=14 Å)	Substitutions dans les couches tétraédriques (Si ⁴⁺ par Al ³⁺)	100-150	760

Les différentes caractéristiques des argiles qu'elles soient physiques (taille des particules, structure, charge) ou physico-chimiques (pouvoir gonflant, CEC) confèrent aux argiles un rôle très important dans les phénomènes intervenant dans les sols.

- *Les oxydes et (oxy)hydroxydes métalliques*

Outre les argiles, le complexe d'altération du sol contient des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer (majoritaires), d'aluminium et de manganèse (peu abondants). Il en existe une très grande variété dans les sols, depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes. La silice (SiO₂), l'hématite (α -Fe₂O₃), la goethite (α -FeOOH), la gibbsite (Al(OH)₃), la boehmite (γ -AlOOH) et le diaspore (α -AlOOH) sont les principaux composés bien cristallisés. Leur structure (souvent hexagonale compacte) est basée sur l'empilement d'octaèdres contenant dans la cavité octaédrique un cation métallique (Fe³⁺, Al³⁺...) entouré d'ions O²⁻ ou OH⁻ (Robert 1996). Les oxydes et oxyhydroxydes faiblement cristallisés ou amorphes tels que la ferrihydrite sont associés à d'autres minéraux, en particulier aux argiles.

Ces oxydes possèdent des propriétés de surface particulières. Ce sont des minéraux de très petite taille qui présentent des surfaces spécifiques importantes. Comme les argiles, les oxydes métalliques sont des minéraux à charge de surface variable déterminée par le pH et la composition de la solution du sol. A bas pH, les oxydes se comportent comme des échangeurs d'anions (la surface des oxydes étant chargée positivement), et comme des échangeurs de cations à pH élevé (la surface des oxydes étant, dans ce cas, chargée négativement) (Berthelin *et al.* 2005).

I.1.1.2 La fraction organique

La matière organique, d'origine animale, végétale ou microbienne, est constituée principalement d'atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Sa composition ainsi que sa teneur diffèrent d'un sol à l'autre en fonction du milieu naturel dont elle est issue (Stevenson 1994). Il est impossible d'en fournir une description ou une structure précise. En effet, elle contient un nombre incalculable de composés qui ne sont pas tous structurellement identifiés du fait de la grande diversité des origines de la MO fraîche et de la multitude des processus de dégradation (Filella 2009).

Toutefois, un classement de la MO en quatre catégories revient dans la majorité des études. Ce classement correspond aux différentes étapes des processus de dégradation des débris organiques depuis l'arrivée de la MO fraîche sur le sol jusqu'à la minéralisation totale. Ainsi, on distingue : la biomasse (*i.e.* l'ensemble des organismes vivants du sol), les organismes morts en décomposition (MO fraîche), les composés organiques résultant des réactions de décomposition (mécanismes biologiques et biochimiques) et les substances humiques (Figure 3).

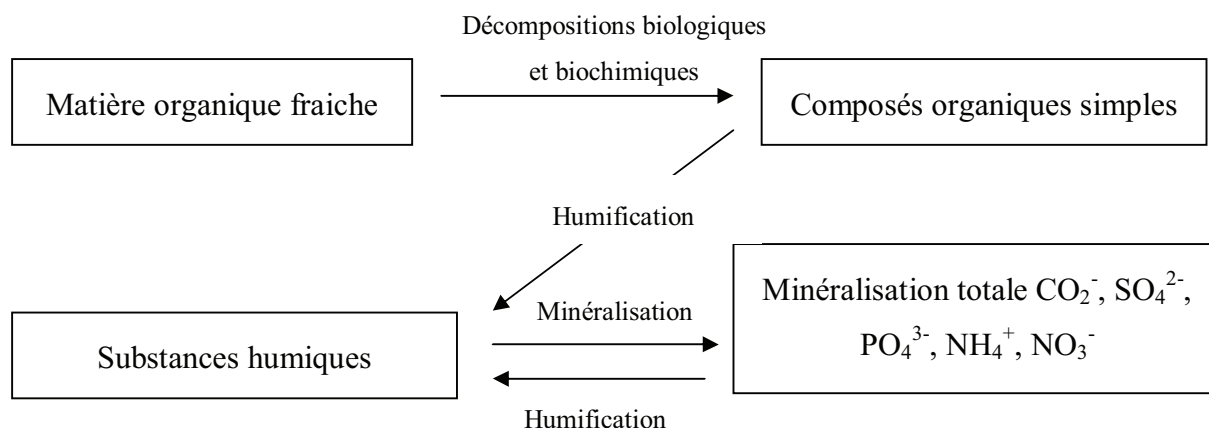


Figure 3. Evolution de la matière organique dans les sols.

Dans la matière organique dénommée humus, deux types de substance se distinguent : les substances humiques et les substances non humiques.

Les substances non humiques sont de petites molécules organiques caractérisées par leur faible masse moléculaire. Elles appartiennent à des familles chimiques bien identifiées telles que les glucides, les lipides, les acides aminés, les peptides, etc...

Au contraire, les substances humiques n'ont pas de structure bien définie. Ce sont des macromolécules acides de composition et de structure complexes très hétérogènes. Elles représentent 60 à 70 % en masse de la matière organique des sols (Griffith et Schnitzer 1975) et en constituent la fraction « la plus réactive ». Les substances humiques sont toutes pourvues de groupements fonctionnels de type acide carboxylique ($-\text{COOH}$) et hydroxyle ($-\text{OH}$). Parmi les substances humiques, trois catégories se distinguent et sont définies en fonction de critères de solubilité en milieu alcalin et acide (Sposito 1989). Les acides humiques (AH) sont solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide. Les acides fulviques sont solubles dans toute la gamme de pH (alcalin et acide) au contraire des humines qui sont insolubles (Pignatello 1998). Les substances humiques généralement associées aux minéraux argileux forment le complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques, et chimiques, ainsi que dans les phénomènes de rétention discutés dans la suite du chapitre (Sposito 1989). En effet, le complexe argilo-humique est capable de fixer, en raison de sa charge négative de surface, les ions positifs (réactions d'échanges). Parmi les cations échangeables, on trouve surtout les ions calcium

Ca^{2+} (notamment dans les sols formés sur roche mère calcaire), magnésium Mg^{2+} , potassium K^+ , sodium Na^+ et divers éléments traces (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

I.1.2 Rôle du sol dans la conservation de la qualité environnementale

Pendant des décennies, seule la production d'aliments pour nourrir les hommes et le bétail était une fonction reconnue du sol. Les autres fonctions du sol pourtant essentielles à la vie ont été longtemps occultées. Récemment, il a été pris conscience de l'importance du sol dans la préservation de l'environnement. Il joue un rôle important notamment pour les autres compartiments de l'environnement tels que l'eau et l'air mais aussi pour la chaîne alimentaire. En effet, le sol participe aux cycles du carbone (C), de l'azote (N) et du phosphore (P), éléments naturels nécessaires à la fertilité des sols et donc à la croissance des plantes et des cultures. Par sa participation au cycle du carbone, le sol influence la composition de l'atmosphère. En particulier, il stocke et relâche des gaz à effet de serre. Le sol est un puits pour le carbone et permet ainsi de diminuer la richesse en CO_2 de l'atmosphère : il est l'un des acteurs majeurs des évolutions climatiques.

Pour le compartiment « eau », le sol est un composant fondamental du cycle des eaux continentales. La porosité des sols détermine la proportion de l'eau qui ruisselle et de l'eau qui s'y infiltre. Le régime des cours d'eau et le remplissage des nappes souterraines sont donc régulés par le sol. Le sol se comporte aussi comme un filtre et un épurateur à substances polluantes. Il est un milieu de transit, de stockage et de transformations de très nombreuses substances (inorganiques et organiques), résultant de processus naturels et anthropiques. De nombreux phénomènes physiques, chimiques et biologiques ont lieu dans ce compartiment de l'environnement dépendant principalement des constituants des sols, de leurs associations ainsi que des organismes vivants. Ce sont ces phénomènes qui influent sur la composition chimique des eaux des nappes phréatiques. De plus, lorsque le sol est fortement pollué par des activités industrielles ou agricoles, il peut transmettre ces pollutions aux eaux souterraines. La connaissance des phénomènes impliqués est donc fondamentale pour définir les conditions

d'une gestion des milieux compatible avec la protection des eaux et le maintien de leur qualité.

Enfin, le sol tient une place importante dans la biodiversité puisque ce dernier est un milieu de vie pour une variété et une quantité d'organismes vivants.

Le sol a donc un rôle déterminant dans la qualité de l'environnement. Ressource non renouvelable à l'échelle humaine, il est aujourd'hui, au même titre que l'eau, une ressource à protéger dans le cadre d'une démarche de développement durable.

I. 2 Les pesticides

I.2.1 Etat des lieux et réglementation

Un produit phytosanitaire, appelé plus généralement pesticide, est une formulation commerciale utilisée pour lutter contre les organismes nuisibles tels que les insectes, les champignons ou encore les mauvaises herbes. Ces produits sont utilisés massivement en agriculture pour traiter les cultures ou les vignes dans un seul but, celui d'obtenir une production maximale de céréales (blé, maïs, orge), de raisins, de betteraves...

Chaque produit commercial réservé à cet effet contient une ou plusieurs substances actives auxquelles sont ajoutés des adjuvants d'activité biologique nulle qui permettent d'augmenter l'efficacité des pesticides et de faciliter leur emploi (Fournier 1988). Leur emploi n'est pas sans risque, c'est pourquoi leur mise sur le marché est réglementée.

Une évaluation des dangers des substances actives, de leurs risques et de leur efficacité est à réaliser pour chaque substance ou groupe de substances actives. L'autorisation des produits au niveau national ainsi que l'inscription des substances au niveau communautaire

n'intervient qu'après cette évaluation. La mise sur le marché est autorisée aux seuls produits efficaces présentant le moins de risque pour l'homme et l'environnement. Près de 380 substances actives font l'objet d'une autorisation de mise sur le marché en France (Agritox 2007), elles étaient plus de 800 au début des années 2000.

Le règlement européen 1107/2009 constitue le texte réglementaire de base concernant la mise sur le marché des pesticides et abroge les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE. Ce règlement prévoit notamment des critères d'exclusion plus stricts pour l'approbation des substances (critères d'approbation concernant les risques sur la santé humaine et sur l'environnement).

En 2010, en France, 61900 tonnes de pesticides (organiques et inorganiques confondus) ont été vendus (UIPP 2012). La France est le premier pays européen consommateur de pesticides et le quatrième au niveau mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon. L'Hexagone est aussi le premier producteur agricole européen, avec la plus importante surface agricole utile d'Europe : plus de 29 millions d'hectares en France métropolitaine ce qui explique notamment son importante consommation.

En France, durant la dernière décennie, une diminution des tonnages de produits phytosanitaires vendus a été constatée (Figure 4). Toutefois, cette baisse est à interpréter avec précaution puisque les produits phytosanitaires sont de plus en plus efficaces. Ainsi, à surface cultivée identique, la dose nécessaire au traitement des cultures est réduite.

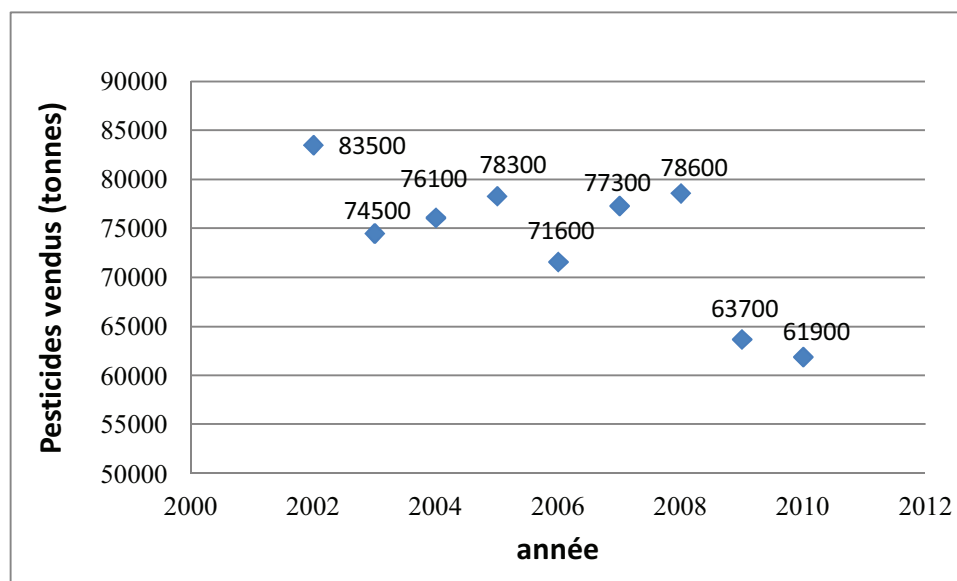


Figure 4. Evolution des tonnages de pesticides vendus en France (UIPP 2012).

Les pesticides, de par leur faible coût et leur efficacité, ont conduit au développement de l'agriculture intensive où le rendement est au centre des préoccupations. Ce système a entraîné la contamination de tous les compartiments de l'environnement : air, eau, sol, animaux, plantes... En France en 2010, le ministère de l'environnement rapportait que 91 % des eaux de surface et 63 % des eaux souterraines étaient contaminés par des pesticides (Ministère de l'écologie 2012). La Directive CEE 80-778, relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, fixe à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ la teneur maximale autorisée pour chaque pesticide et $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme de tous les pesticides dans les eaux utilisées à cette fin, soit en l'état, soit après traitement. Le dépassement de ces seuils oblige les pouvoirs publics à intervenir en réduisant les sources de pollutions ou en traitant davantage l'eau.

Des plans nationaux et européens ont été adoptés afin d'assurer un bon état écologique des milieux. Ainsi, au niveau européen la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) a été adoptée en 2000. Elle fait obligation aux Etats-membres d'atteindre en 2015 un "bon état" chimique et écologique de leurs "masses d'eau" superficielles, et un "bon état" chimique des masses d'eaux souterraines. Au niveau national, le plan Ecophyto 2018 (Ecophyto 2008) est une des mesures proposées par le Grenelle de l'environnement et adoptée en 2008 par le

gouvernement. Il vise à réduire de 50 % l'usage des produits phytosanitaires d'ici à 2018 ("si possible") et à retirer du marché certaines préparations contenant les 53 substances actives les plus préoccupantes (Ministère de l'agriculture 2012).

I.2.2 Classification et mode d'action

Les produits phytosanitaires sont classés en catégories suivant la nature des cibles qu'ils visent. Les trois principales sont les herbicides, les insecticides et les fongicides.

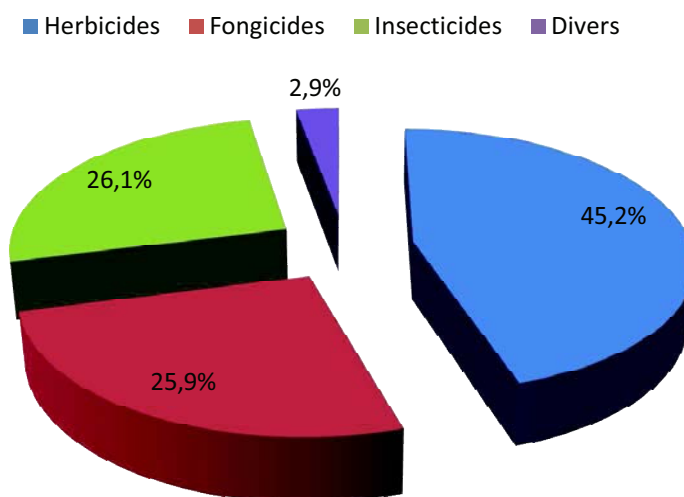
Les herbicides sont des pesticides utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes empêchant le développement des cultures. Ils sont pulvérisés sur les feuilles, ou appliqués directement sur le sol et absorbés par les racines. Ils peuvent agir de différentes manières sur les plantes. Certains perturbent la photosynthèse, inhibent la synthèse des lipides, des acides aminés, d'autres inhibent la division cellulaire à la métaphase ou encore perturbent la croissance.

Les insecticides agissent spécifiquement contre un insecte donné, ses larves et/ou ses œufs par contact direct avec l'organisme des insectes, ingestion ou encore inhalation. Ils sont pour la plupart neurotoxiques et endommagent le système nerveux de l'insecte pour aboutir à sa mort. Les autres inhibent la faim de l'insecte, l'asphyxient ou interfèrent dans son métabolisme ou son développement.

Les fongicides sont employés pour lutter contre les champignons pathogènes. Ils peuvent agir en affectant le système respiratoire ou des biosynthèses, ou agir sur les microtubules.

Les herbicides représentent près de la moitié des pesticides en termes de part de marché en 2010 (UIPP 2012). Ils sont donc les plus employés à travers le monde ce qui peut expliquer en partie pourquoi les herbicides sont les pesticides majoritairement retrouvés dans

les eaux. Les parts de marché pour les insecticides et les fongicides représentent, pour chacune des catégories, seulement la moitié du marché des herbicides (Figure 5).



(Total : 38316 millions de dollars)

Figure 5. Répartition du marché mondial 2010 par catégorie de produits (UIPP 2012).

Qu'ils soient herbicides, insecticides ou encore fongicides, les pesticides peuvent être de diverses natures chimiques : inorganiques, organométalliques ou organiques. Les pesticides organiques sont les plus nombreux et appartiennent à plus de 80 familles chimiques. Une famille chimique est définie par un groupement d'atomes qui constitue une structure de base. Les pesticides d'une même famille chimique possèdent donc une structure de base identique mais des groupes aliphatiques (méthyle, éthyle, propyle...), aromatiques carbonés (benzène, naphthalène...) ou hétérocycliques (pyridine, triazole...) ou encore des atomes d'halogène différents. Les principales familles chimiques de pesticides sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Exemples de familles chimiques de pesticides assignées d'un exemple.

Famille chimique	Exemple
Organochlorés	endosulfan
Organophosphorés	quinalphos
Acides phénoxyalcanoïques	2,4-D
Carbamates - Thiocarbamates	méthomyl
Triazines	terbuméton
Phénylurées	diuron
Phtalimides	folpet

Ces groupements caractéristiques peuvent donner une indication quant aux propriétés chimiques et physico-chimiques des pesticides. En effet, la prédiction précise n'est pas toujours possible mais des correspondances approximatives peuvent être faites entre les caractéristiques chimiques structurales et les propriétés moléculaires. Par exemple, la présence de groupements hydrophiles tels que $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ dénote une affinité avec l'eau et donc une solubilité plus importante. Les groupes carboxyliques montrent la présence d'une acidité et une possibilité d'ionisation (sous forme d'anions) (0).

Tableau 3. Exemples de correspondances approximatives entre des groupes fonctionnels ou des atomes et des propriétés moléculaires.

Groupes fonctionnels	Propriétés moléculaires
Groupes aliphatiques (méthyle, éthyle,...) et aromatiques	Affinité pour les lipides, solubilité dans les solvants organiques
Atomes Cl, F, Br	Affinité pour les lipides, dégradation lente
Groupes carboxyliques	Acidité, ionisation, affinité pour l'eau, solubilité dans l'eau
Groupes aminés et azotés hétérocycliques	Basicité, ionisation, affinité pour l'eau, solubilité dans l'eau
Groupes ester, carbamate, orthophosphate	Réactions d'hydrolyse

Toutefois, l'unique connaissance de la structure moléculaire d'un pesticide ne permet pas de déduire son comportement dans l'environnement, ce dernier étant influencé à la fois par des propriétés intrinsèques et des facteurs extérieurs à la molécule (sol, conditions climatiques...).

I.2.3 Toxicité

La toxicité des pesticides vis-à-vis de l'homme est variable suivant la nature de la substance active et son mode de contamination (ingestion, contact direct, inhalation). Les effets aigus des pesticides (exposition à une forte dose) s'observent rarement sur la population sauf cas particuliers d'accidents chez un particulier ou de suicide.

En revanche, ces effets aigus se font ressentir chez les professionnels utilisant fréquemment des doses importantes de produits. Les effets observés sont des brûlures au niveau des yeux, des lésions cutanées, des troubles neurologiques et hépatiques, des manifestations digestives

et respiratoires, des troubles cutané-muqueux et rhino-pharyngiques (OMS 1991, ORS Bretagne 2001). Il semblerait que les précautions d'emploi et les consignes de sécurité ne soient pas toujours respectées.

Les effets chroniques, autrement dit les effets à long terme suite à des expositions répétées de faibles doses, ont été mis en évidence par de nombreux auteurs (OMS 1991, Baldi 1998, Even *et al.* 2002) et sont beaucoup plus fréquents que les effets aigus. Il semblerait que les agriculteurs développent plus de cancers que d'autres professions (Baldi 1998). D'autres pathologies ont été observées telles que les troubles neurologiques dont la maladie de Parkinson, les troubles de la reproduction (infertilité, avortement, malformation congénitale), la perturbation du système endocrinien, les troubles de l'immunité et les troubles ophtalmologiques.

Toutefois, le lien entre les teneurs en pesticides présents dans l'environnement et la santé de la population générale n'est pas encore clairement établi en raison d'une estimation peu précise de l'exposition des individus (réalisée de manière rétrospective et par questionnaire) et des divergences des méthodologies employées dans les études (Charles 2012 a,b).

I. 3 Devenir des pesticides dans les sols

Les pesticides sont pulvérisés sur le feuillage des plantes à traiter ou directement sur le sol. L'air est le premier compartiment touché par la contamination aux pesticides. La dérive des pesticides pendant l'application est un phénomène variable suivant la technique employée et peut aller de 1 à 70 % de la dose appliquée (Majewski et Capel 1996). Ainsi, dans certains cas, seulement 30 % de la quantité pulvérisée atteint effectivement la zone à traiter. De plus, une fois appliqué le pesticide peut être volatilisé dans l'atmosphère du fait de ses

caractéristiques physico-chimiques. D'autre part, à la suite d'épisodes pluvieux, une partie des pesticides au sol ruisselle et atteint les eaux de surface, l'autre partie s'infiltrate dans le sol, où de nombreux processus peuvent intervenir, jusqu'à éventuellement atteindre la nappe sous-jacente.

Une fois appliqués sur la vigne ou sur les grandes cultures, les pesticides sont donc retrouvés dans tous les compartiments de l'environnement : air, eau, sol. Leur devenir dans l'environnement est gouverné par divers phénomènes dont les principaux sont illustrés ci-après (Figure 6).

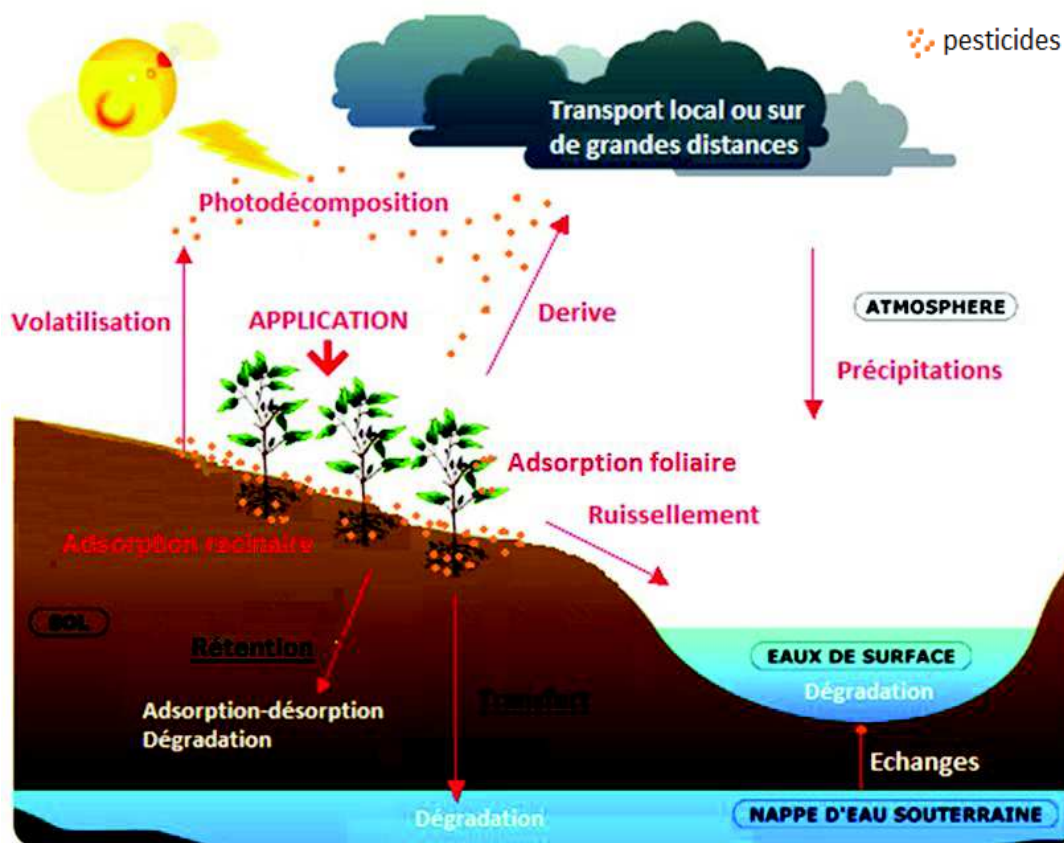


Figure 6. Devenir des pesticides dans l'environnement.

I.3.1 Dégradation

Dans l'air, l'eau ou encore le sol, les pesticides peuvent subir des dégradations. Dans l'air elles sont uniquement abiotiques : photodécomposition. Dans l'eau et le sol, les dégradations sont à la fois abiotiques (photodégradation ou hydrolyse) et biotiques (métabolisation par les microorganismes). De nombreuses études de photodécomposition sont rapportées dans la littérature (Burrows 2002). La plupart des pesticides présente des bandes d'absorption UV à des longueurs d'onde relativement courtes (200-300 nm). Le rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre ne contient qu'une petite quantité de radiations UV à basses longueurs d'onde (5 %). Ainsi, la photodégradation directe des pesticides par le rayonnement solaire est, en général, un phénomène de moindre importance. L'étude de la photodégradation est tout de même pertinente pour suivre le devenir d'un pesticide dans l'environnement. Albanis et Konstantinou (1998) ont étudié la photodégradation du propachlor et du propanil dans l'eau et dans le sol. Il s'avère que ces composés possèdent des demi-vies vis-à-vis de la photolyse ($DT_{50\text{photolyse}}$) dans l'eau de 1 à 2 mois et dans le sol de 1 mois. Il semblerait donc que ces composés soient davantage persistants dans les eaux que dans les sols vis-à-vis de la photodégradation. Outre la détermination d'une $DT_{50\text{ photolyse}}$, ces investigations permettent également de déterminer le nombre et la nature des produits issus de la photodégradation et d'évaluer leur degré de toxicité par rapport à la molécule mère. Il a été montré que l'insecticide hydraméthylnon se décomposait en trois produits (Adityachaudhury *et al.* 1994) et l'alachlore en plus de dix (Hogenboom *et al.* 2000). La caractérisation de ces produits permet alors de suivre l'évolution de la molécule mère dans l'environnement. Dans l'atmosphère, la photodégradation se manifeste principalement par des réactions d'oxydation par l'ozone et les radicaux hydroxyles (OH). Ces réactions photochimiques ont été étudiées sur l'alachlor, la trifluraline et la terbutylazine (Pflieger 2009) en phase gazeuse et en phase condensée (condensation de la vapeur d'eau dans l'air, formation de goutelettes). En effet, les pesticides étant en général peu volatils, ils se retrouvent dans l'atmosphère en phase condensée. L'étude a permis de déterminer des DT_{50} à la fois en phase gazeuse et en phase condensée pour permettre d'évaluer de manière plus correcte la dégradation des pesticides dans l'atmosphère.

En phase aqueuse (solution du sol, eaux souterraines, eaux de surface), l'hydrolyse contribue largement à la dégradation abiotique des pesticides. De nombreuses études conduites en phase aqueuse ont mis en évidence les facteurs pouvant influencer ce phénomène. Une étude conduite sur le méfenpyr-diéthyl a montré que l'hydrolyse semblait être fortement dépendante du pH et de la température (Chnirheb *et al.* 2010). Le taux d'hydrolyse du méfenpyr-diéthyl augmente en solution alcaline et devient total à pH 11. De plus et pareillement à la photolyse, des temps de demi-vie vis-à-vis de l'hydrolyse (DT_{50}) ont pu être déterminés ainsi que la nature des produits de dégradation (Carringer *et al.* 1975). La même étude détermine ses produits de décomposition : le méfenpyr-ethyl (monoester) et le méfenpyr (acide dicarboxylique).

Le processus de dégradation biotique est assuré par les organismes biologiques de la microflore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), ou par les microorganismes présents dans l'eau. Cependant, la composition de la microflore est très variable d'un sol à l'autre selon la nature des sols, leur pH, les teneurs en carbone organique et en minéraux argileux. Ainsi, le taux de dégradation d'un pesticide est très variable d'un sol à l'autre suivant les caractéristiques de la microflore en présence. Par exemple, des communautés de bactéries dégradant spécifiquement l'atrazine ont été isolées de deux sols : un champ de maïs traité à l'atrazine et un sol non cultivé. Les communautés de bactéries ont été analysées et il a été montré que les bactéries dans le sol cultivé au maïs ont été modifiées comparativement au sol non cultivé (Martin-Laurent 2006). La plupart des études ont mis en évidence la prépondérance des bactéries et champignons à l'origine du phénomène de biodégradation. C'est le cas notamment de la biodégradation du 2,4-D ou encore de l'atrazine (Kitagawa *et al.* 2002, Kersanté *et al.* 2006). Kitagawa *et al.* (2002) ont isolé d'un sol hawaïen une enzyme issue d'une souche bactérienne (*Bradyrhizobium sp.*) capable de dégrader le 2,4-D.

Outre les dégradations qu'ils peuvent subir, les pesticides, en s'infiltrant dans les sols, peuvent y être retenus. Ils sont alors immobilisés en plus ou moins grande quantité, et plus ou moins longtemps suivant le sol et les pesticides en présence *via* des processus d'adsorption-désorption. Ils concernent toutes les substances qu'elles soient organiques ou inorganiques.

Ce processus d'immobilisation-libération joue un rôle primordial dans le transfert des pesticides vers les eaux souterraines, ce qui lui donne une grande importance. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude.

I.3.2 Adsorption-désorption

I.3.1.1 L'adsorption

L'adsorption des pesticides a fait l'objet de plusieurs mises au point bibliographiques (Calvet *et al.* 2005). L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus. C'est un phénomène plus ou moins réversible selon la force des interactions mises en jeu. Le phénomène inverse est appelée la désorption.

Deux modèles sont couramment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution à partir des isothermes d'adsorption $C_s = f(C_e)$: les modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption se fait en une seule couche au niveau de la surface adsorbante, que tous les sites d'adsorption possèdent la même affinité pour les molécules d'adsorbat, c'est-à-dire la même énergie d'adsorption et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation correspondant à ce modèle est la suivante :

$$C_s = \frac{C_{s_{\max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equation 1})$$

C_s est la concentration adsorbée par unité de masse du sol, $C_{s_{\max}}$, la concentration maximale adsorbée par unité de masse du solide, C_e la concentration en solution à l'équilibre et K_L , un coefficient appelé coefficient ou constante de Langmuir.

Sa forme linéarisée est utilisée pour représenter graphiquement le modèle de Langmuir:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{s_{\max}}} + \frac{1}{C_{s_{\max}} \cdot K_L} \frac{1}{C_e} \quad (\text{Equation 2})$$

En pratique, la droite $1/C_s = f(1/C_e)$ est tracée à partir des points expérimentaux (C_e , C_s) et les paramètres $C_{s_{\max}}$ et K_L sont déduits à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Modèle de Freundlich

Ce modèle d'adsorption de Freundlich est généralement applicable dans le cas de solutions assez fortement diluées où le nombre de sites de sorption disponibles sur la matrice du milieu poreux est important comparativement à la concentration en adsorbat. Ce formalisme suggère que l'adsorption se fait sur des sites hétérogènes avec différentes énergies d'adsorption.

L'équation de Freundlich est la suivante :

$$C_s = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{Equation 3})$$

K_F est dénommée constante de Freundlich et n est le degré de non-linéarité.

La linéarisation de l'équation permet la détermination graphique de K_F et n :

$$\log C_s = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{Equation 4})$$

En traçant $\log C_s = f(\log C_e)$ à partir des points expérimentaux (C_e, C_s), il est possible de déterminer les paramètres de Freundlich K_F et n définis ci-dessus.

Modèle linéaire

Le modèle linéaire correspond à l'équation suivante :

$$C_s = K_d C_e \quad (\text{Equation 5})$$

K_d est le coefficient de distribution entre le sol et la solution; il est obtenu dans la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (faibles concentrations). K_d est fréquemment normalisé à la teneur en carbone organique (% OC) du sol ce qui conduit au K_{oc} . En effet, dans la littérature, la matière organique est considérée comme le composé du sol majoritairement responsable de l'adsorption des pesticides et on trouve ainsi :

$$K_{oc} = \frac{K_d 100}{\% CO} \quad (\text{Equation 6})$$

Les scientifiques et les agences réglementaires considèrent habituellement K_{oc} comme un paramètre universel caractérisant la rétention de la molécule organique d'intérêt et sa mobilité dans les sols. Il est également utilisé dans les indices d'évaluation de transfert des pesticides comme l'indice GUS (Gustafson 1989). Cependant, il semble que ce paramètre ne soit pas approprié pour l'évaluation de la rétention. Il apparaît préférable d'utiliser le

paramètre K_d dans toute notre étude car il englobe tous les constituants des sols pouvant influencer sur l'adsorption. En effet, il a été montré que le calcaire avait un rôle inhibiteur sur la rétention. Ainsi, pour des sols calcaires spécifiques de la région Champagne-Ardenne, K_{oc} ne semble donc pas être le paramètre approprié pour caractériser la rétention du terbuméton et de l'isoproturon (El Arfaoui *et al.* 2009, 2012). De la même manière que K_{oc} , K_F ne peut pas non plus être utilisé dans notre étude pour caractériser et comparer la rétention des pesticides. En effet, pour être comparés les valeurs de K_F doivent posséder un degré de linéarité n identique. Il s'avère que la plupart du temps ces valeurs de n sont différentes et l'utilisation du K_d est plus appropriée. Dans ce sens, plus l'adsorption d'un pesticide sur un sol est importante (K_d plus grand) et moins le pesticide a la possibilité de migrer vers les eaux souterraines puisqu'immobilisé (Koskinen *et al.* 2002, Cooke *et al.* 2004, Calvet *et al.* 2005, Ariaz-Estevez *et al.* 2008).

I.3.1.2 Désorption et phénomène d'hystérèse

La désorption est le phénomène inverse à l'adsorption, c'est-à-dire que les molécules adsorbées au niveau des surfaces de sols se détachent. Cependant, de nombreuses études ont permis de mettre en évidence la présence d'une déviation significative entre les isothermes d'adsorption et de désorption appelée hystérèse (Weber 1998, Lesan et Bhandari 2003). En général, les deux isothermes ne sont pas superposables, et la désorption est décalée par rapport à l'isotherme d'adsorption. Cette hystérèse d'adsorption-désorption a été étudiée par Chefetz *et al.* (2004) pour des herbicides de la famille des triazines (Cl-triazines et s-triazines) sur deux types de sédiments de rivière. Ils ont mis en évidence l'importance des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de la nature de la matière organique dans l'adsorption-désorption. L'adsorption, plus importante pour les Cl-triazines, implique une diffusion plus importante dans la matière organique ou dans les pores constitués par le complexe matière organique-minéraux. Ainsi, la désorption est d'autant plus difficile et l'hystérèse plus importante pour les Cl-triazines que pour les s-triazines. La même observation a été faite pour les deux types de sédiments ce qui met en évidence l'importance de la nature de l'adsorbat.

Des travaux portant sur l'adsorption et la désorption du terbuméton ont également mis en évidence ce phénomène d'hystérèse (Abiven *et al.* 2006).

I.3.1.3 Interactions mises en jeu dans les phénomènes d'adsorption-désorption

On distingue deux types d'adsorption : la physisorption pour des interactions faibles (forces de van der Waals, liaisons hydrogènes) et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaisons fortes (liaisons ioniques, liaisons covalentes, liaisons de coordination). La nature des processus impliqués dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques des pesticides et du sol.

Les pesticides bipyridiliums tels que le diquat et le paraquat semblent se lier aux substances humiques du sol par échange d'ion. La liaison s'effectue entre le groupe cationique du pesticide et le groupement carboxyle des substances humiques (Senesi 1993). D'autres études sur les triazines ont montré l'influence du pH sur l'interaction avec le sol (Weber *et al.* 1969). Suivant la basicité des molécules (pK_a) et le pH du système, les pesticides peuvent se retrouver sous forme cationique. Des études par infrarouge sur un système s-triazine-acide humique ont mis en évidence des liaisons de type ionique entre le groupe amine secondaire protoné de la s-triazine et la fonction carboxylate de la substance humique (Sullivan et Felbeck 1968, Weber 1970).

Senesi et Tesini (1980, 1983) ont montré le rôle important des liaisons hydrogènes dans l'adsorption de quelques pesticides polaires non-ioniques. Parallèlement, des études ont été conduites sur des pesticides ioniques tels que le 2,4-D et le 2,4,5-T et montrent que les liaisons hydrogènes avec la matière organique sont aussi présentes pour ce type de pesticides. Néanmoins, ces liaisons n'interviennent que pour des pH inférieurs à leur pK_a c'est-à-dire

lorsque la molécule se présente sous l'état non ionisé (Khan 1973b, Carringer 1975). Au-delà, ces molécules ont une charge négative et des interactions ioniques sont privilégiées.

Les interactions du glyphosate, molécule zwitterionique, avec le sol ont été étudiées par Sheals *et al.* (2001). Ce pesticide semble se comporter différemment de la plupart des autres se liant à la matière organique. Le glyphosate possède trois groupements donneurs (amine, phosphonate et carboxylate) responsables de sa rétention sur les oxydes présents dans la fraction minérale du sol. Ces liaisons sont possibles *via* des réactions de complexation entre ces groupements et le métal des oxydes.

Les différentes interactions pouvant avoir lieu à la surface des constituants du sol sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Exemples d'interactions pouvant avoir lieu entre les pesticides et les surfaces des sols (Calvet 2003).

Caractéristiques des surfaces adsorbantes	Caractéristiques moléculaires des pesticides	Interactions entre les molécules et les surfaces
Charge électrique permanente ou provenant de l'ionisation d'un groupe chimique fonctionnel	Charge électrique portée par les molécules ionisées	Interactions entre charges électriques : liaison ionique
Cations appartenant à un réseau minéral	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Transferts d'électrons : liaisons de coordination
Cations compensateurs situés sur les surfaces	Polarité, polarisabilité	Interactions entre les charges électriques et des dipôles électriques
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Transferts d'électrons Liaison de coordination
Groupes OH (minéraux)	Polarité, polarisabilité	Interactions polaires
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Liaisons hydrogènes
Groupes chimiques porteurs d'un proton (R-COOH, R-OH, R-NH ₂ ...) et d'atomes possédant des électrons libres (O, N, S, P)	Polarité, polarisabilité	Interactions polaires
	Présence d'atomes porteurs d'électrons libres (O, N, S, P)	Liaisons hydrogènes
Groupes chimiques apolaires	Présence de groupes chimiques aliphatiques et aromatiques ou d'atomes d'halogène	Liaisons de van der Waals

Tous ces mécanismes n'interviennent généralement pas simultanément. Cependant, deux ou plus peuvent avoir lieu en même temps suivant la nature des groupements fonctionnels. Kahn (1973a) a montré que la physisorption par interactions de van der Waals semblait être le mécanisme d'adsorption prédominant dans le cas du 2,4-D mais non l'unique.

I.3.3 Phénomène de transport des pesticides dans les sols.

Apportés au niveau du sol, les pesticides n'y restent pas immobiles. Ils se déplacent *via* la phase liquide du sol sous l'effet de trois principaux phénomènes de transport (Calvet *et al.* 2005) que sont la convection, la dispersion hydrodynamique et la diffusion moléculaire. La pollution des eaux souterraines est due principalement à un transfert vertical de pesticides. En général, parmi ces trois phénomènes, la convection est celui qui joue le rôle le plus important. Le transport par convection est dû au déplacement de la phase liquide du sol soit l'eau. Ce phénomène est régi par les lois de l'écoulement (lois de Darcy). La convection est fonction de l'état hydrique du sol.

A ce phénomène s'ajoute celui de la diffusion moléculaire qui est régi par le déplacement d'un pesticide d'une zone très concentrée vers une zone moins concentrée afin de rétablir l'équilibre des concentrations. Dans ce cas, le pesticide se déplace sous l'action d'un gradient de concentration.

Enfin, la dispersion hydrodynamique a aussi son importance puisqu'elle décrit la répartition du soluté dans le milieu où l'écoulement a lieu.

De nombreuses références bibliographiques mettent en évidence les facteurs influençant la rétention et le transport des pesticides (Spark et Swift 2002, Weber *et al.* 2004, Calvet *et al.* 2005, Nolan *et al.* 2008). Ces phénomènes sont très largement liés aux propriétés

physico-chimiques des sols, des pesticides mais aussi à des facteurs extérieurs tels que la température ou l'intensité des précipitations.

I.3.2.1 Facteurs influençant la rétention et le transport des pesticides

Propriétés des sols

De nombreuses études ont mis en évidence le rôle prépondérant de la matière organique des sols dans la rétention et le transfert des pesticides. Dans la plupart des cas, il s'agit surtout d'une corrélation forte entre le taux de matière organique et l'adsorption de pesticides non ioniques tels que l'isoproturon (Spark et Swift 2002, Cooke *et al.* 2004, Boivin *et al.* 2005), le diuron, le metoxuron, le chlorotoluron (Grover 1975, Fouqué-Brouard et Fournier 1996), le quinalphos (Islam *et al.* 2010) ou encore la trifluraline (Cooke *et al.* 2004). Il s'avère qu'un sol riche en matière organique retiendra davantage les pesticides qu'un sol dont la teneur en MO est plus faible. La mobilité des pesticides en est alors réduite et le transfert de ces derniers vers les eaux souterraines amoindri (Montoya *et al.* 2006, Weber *et al.* 2007, Ariaz-Estevez *et al.* 2008). En effet, la destruction de la MO dans un sol conduit à la diminution des capacités de rétention par rapport à ce même sol avant traitement (Beck et Jones 1996, Bobé 1997, Gao *et al.* 1998, Clausen *et al.* 2004).

Ainsi, certaines pratiques culturales visant à augmenter la fertilité des sols telles que l'ajout de fumier ou de compost, se révèlent être une bonne alternative pour limiter la contamination des eaux souterraines ou de surface. En effet, il a été montré que l'ajout de fertilisants organiques augmente les capacités de rétention des sols (Worrall *et al.* 2001, Majumdar et Singh 2007, Kumar et Singh 2009).

La teneur en matière organique des sols est donc un paramètre important, mais pas l'unique, lorsqu'il s'agit d'évaluer les risques potentiels de contamination des nappes (Weber *et al.* 2004, Kodesova *et al.* 2011).

En sus de la quantité de MO présente dans un sol, des études ont montré l'importance de la composition de la MO proprement dite dans les phénomènes de rétention et de transfert de pesticides. Plusieurs auteurs ont observé une variation de l'adsorption des composés organiques avec la fraction de la MO étudiée : acides humiques, fulviques, lipides et humines (Garbarini et Lion 1986, Gauthier *et al.* 1987, Ding *et al.* 2002). Notamment, Ding *et al.* (2002) ont réalisé des expériences d'adsorption du métolachlore sur un sol et ses différentes fractions de matière organique : l'humine et les acides humiques. Les différences observées entre les coefficients d'adsorption pour chacune des fractions révèlent un impact plus important de la fraction humine sur l'adsorption du métolachlore. D'autres études complémentaires ont expliqué cette différence d'adsorption par l'aromaticité plus importante de la MO (Ding *et al.* 2002, Ahmad *et al.* 2001, Ahangar *et al.* 2008b, Benoit *et al.* 2008). Une autre étude conduite en 1998 par Piccolo *et al.* confirme l'influence de la nature de la MO dans la rétention. L'extraction des substances humiques d'un sol par quatre traitements différents a conduit à l'obtention de quatre fractions de composition chimique et de structure moléculaire différentes ayant chacune leur propre comportement vis-à-vis de l'adsorption de l'atrazine. En effet, l'extraction à l'acétone donne une fraction enrichie en carbone aliphatique alors que la fraction extraite par une solution de pyrophosphate est quant à elle enrichie en carbone aromatique. Ces fractions ont des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption de l'atrazine et il a été montré que la fraction aliphatique retenait davantage l'atrazine que la fraction aromatique. Enfin, la teneur en carbone, oxygène ainsi qu'en hydrogène de la MO semble également avoir son influence sur la rétention des pesticides (rapport C/N et C/O). Ces résultats contradictoires montrent toute la difficulté à prédire de manière générale le devenir des pesticides dans les sols.

En revanche, pour des pesticides polaires ionisés ou pour des sols à faibles teneurs en matière organique, les argiles issues de la fraction minérale du sol jouent un rôle important dans l'adsorption. En effet, aucune corrélation n'a été observée entre la MO et l'adsorption de certains pesticides comme le 2,4-D, le méthyl-parathion, les triazines ou encore des urées substituées lorsque la teneur en MO des sols était inférieure à 0,8 % ou 2 % (Reddy et Cambrell 1987, Calvet 1989). D'autres études, plus récentes, ont précisé que pour de faibles

teneurs en MO et pour des ratios argiles/carbone organique définis, ce sont les minéraux argileux qui seraient à l'origine de la rétention des pesticides étudiés (Worrall *et al.* 1996, Liu *et al.* 2008). Pareillement à la matière organique, il semblerait que le type d'argile dans le sol ait une influence non négligeable sur l'adsorption des pesticides. Des études menées avec l'atrazine et l'isoproturon ont montré que les capacités de rétention des argiles vis-à-vis des produits phytosanitaires dépendent à la fois de la surface spécifique et de la CEC (Moreau-Kervevan et Mouvet 1998, Worrall *et al.* 1996). Ainsi, la famille des smectites aurait une plus grande capacité de rétention pour une large gamme de pesticides que la kaolinite dû notamment à une plus grande surface spécifique et une plus grande capacité d'échange cationique (Moreau-Kervevan et Mouvet 1998, Fushiwaki et Urano 2001). Enfin, la nature des cations échangeables a aussi son importance puisqu'il a été montré que les smectites saturées en K^+ sont plus efficaces que les smectites saturées en Ca^{2+} vis-à-vis de l'adsorption d'herbicides. Ce comportement serait lié à la sphère d'hydratation du cation, plus grande pour le calcium que pour le potassium. Les molécules d'eau de la sphère d'hydratation agissent, d'une part, en affaiblissant les interactions entre le cation et le pesticide et d'autre part, en limitant l'accès des molécules de pesticides aux sites d'adsorption sur les surfaces argileuses (Sheng *et al.* 2001, Li *et al.* 2004).

D'autres constituants du sol peuvent présenter des propriétés de rétention des produits phytosanitaires. C'est le cas notamment des oxydes de fer et d'aluminium qui peuvent intervenir dans le phénomène d'adsorption. En effet, certaines études montrent que l'adsorption de pesticides acides ionisés au pH du sol (2,4-D, mécoprop, bentazone, clofencet) est fortement corrélée à la présence de ces oxydes métalliques. Une interaction entre les charges positives des surfaces des oxydes et les charges négatives portées par les pesticides serait à l'origine de ce phénomène. L'adsorption des pesticides non ionisés ne présente, quant à elle, aucun lien avec la présence des oxydes de fer ou d'aluminium dans le sol (Baskaran *et al.* 1996, Clausen et Fabricus 2001, Dubus *et al.* 2001).

Le pH du sol peut affecter de manière significative l'adsorption des pesticides puisque ce dernier conditionne les charges portées à la fois par les pesticides et les surfaces

adsorbantes des sols. En général, le pH du sol a un effet mineur sur l'adsorption des molécules non-ioniques (Hance 1969, Kan et Tomson 1990). Cependant, un pesticide sur trois est aujourd'hui faiblement à fortement acide ou basique. Ils possèdent donc la capacité de s'ioniser en fonction du pH des sols sur lesquels ils se retrouvent appliqués.

Les pesticides anioniques peuvent posséder des charges négatives dans la gamme de pH des sols généralement rencontrés. C'est le cas notamment du 2,4-D, de l'acide phtalique, du piracloram, de la bentazone ou encore du MCPA pour lesquels les valeurs de pK_a (2-3) les amènent à être chargés négativement au pH des sols (4-9). Il en résulte une faible adsorption de ces pesticides par les sols due à une répulsion entre les charges négatives des pesticides et des surfaces des sols. Pour un pesticide donné, la proportion de la forme ionisée par rapport à la forme neutre détermine la capacité de ce pesticide à être plus ou moins adsorbé par le sol (Nicholls et Evan 1991, Weber *et al.* 2004, Wauchope *et al.* 2002, Celis *et al.* 2005, Kah et Brown 2007). Plus le pH augmente, plus la forme anionique prédomine entraînant ainsi une diminution de la quantité de pesticide adsorbé. Une étude sur le comportement de chlorophénols, métabolites des phénoxyacides faiblement acides (pK_a 5-6) dans des sols européens de référence ($4,6 < pH < 8,3$), a montré que l'adsorption était plus importante sur le sol à caractère acide que sur celui plus basique. En effet, au pH du sol de 8,3 les chlorophénols sont majoritairement, voire totalement, sous forme anionique (Fingler *et al.* 2004).

Inversement, les pesticides cationiques présentent quant à eux la possibilité de se charger positivement suivant le pH du sol. Il a été montré par exemple pour le prochloraz, l'atrazine, la carbendazime ou encore la terbutylazine que l'augmentation de la fraction cationique de ces pesticides due à une diminution de pH favorise leur rétention sur la MO et les argiles chargées négativement (Ma and Selim 1997, Gao *et al.* 1998a, De Jonge et De Jonge 1999, Berglöf *et al.* 2002, Wauchope *et al.* 2002).

La particularité des sols de la région Champagne-Ardenne vient de leur forte teneur en calcaire. Il a été démontré dans des études portant sur l'isoproturon et le terbuméton que la présence de calcaire (calcite) dans les sols diminuait la rétention des pesticides. En effet, au-dessus d'une teneur en masse de 15 % en calcaire, la quantité d'isoproturon retenue est largement réduite (El Arfaoui *et al.* 2009, 2012). D'autres études ont confirmé que le calcaire est inerte vis-à-vis des pesticides (Gulut et Sayin 1998, Clausen *et al.* 2001, Kovaïos *et al.* 2006). La calcite semble donc affecter la rétention des pesticides de manière indirecte en masquant les sites de la MO disponibles à l'adsorption, conduisant ainsi à une réduction des quantités retenues dans les sols calcaires.

Cette hypothèse soulève un point important concernant l'utilisation générale du coefficient K_{oc} et de sa fiabilité pour la description du comportement des pesticides dans les sols et plus particulièrement les sols calcaires. Il semblerait donc plus adapté d'utiliser K_d et d'introduire dans les modèles de rétention, voire de transfert de pesticides, pour les sols riches en calcaire le paramètre R_t (% calcite / % MO) prenant en compte à la fois les taux de matière organique et de calcaire (El Arfaoui *et al.* 2009, 2012). Ces études ont permis d'établir une relation pour prédire K_d comprenant la MO seule corrigée du R_t (Equation 7) :

$$K_d = -0,0796 + 17,6815 \exp(-R_t) + 0,6606 MO \quad (\text{Equation 7})$$

Propriétés des pesticides

Les propriétés des pesticides revêtent une grande importance dans les processus d'adsorption au même titre que les caractéristiques physico-chimiques des sols. Le coefficient d'adsorption K_d et le coefficient d'adsorption normalisé au carbone organique des sols K_{oc} sont donc dépendants des pesticides étudiés. Les propriétés les plus discutées dans la littérature sont le caractère ionisable, la solubilité et l'hydrophobicité (Bailey et White 1970, Calvet *et al.* 2005), propriétés découlant directement de leur structure moléculaire et conditionnant la réactivité chimique et les interactions pouvant avoir lieu avec les surfaces adsorbantes du sol. En effet, ces propriétés sont liées à la présence de groupements chimiques bien définis. Par exemple, la présence d'une fonction acide carboxylique confère à la

molécule un caractère acide. Elle aura donc la possibilité de s'ioniser et de se trouver à l'état anionique. Les noyaux du type triazine tel que celui du terbuméton confèrent à la molécule un caractère basique. Enfin, l'hydrophobicité et la solubilité sont conditionnées par la présence ou non de groupements aliphatiques et aromatiques (Calvet *et al.* 2005).

La charge portée par un pesticide est un facteur important. En effet, comme explicité dans la partie traitant des interactions avec le sol, anions, cations ou formes neutres ont des comportements différents vis-à-vis du sol. Ainsi, l'ionisabilité des molécules joue un rôle important dans l'adsorption de ces dernières au niveau du sol. La plupart des sols présentent une affinité plus grande pour les pesticides cationiques que pour les pesticides anioniques. Cette différence réside dans la charge portée par les surfaces adsorbantes, argiles et MO, qui sont généralement chargées négativement (Calvet *et al.* 2005, Pateiro-Moure *et al.* 2007). La spéciation d'un pesticide au pH du sol est déterminée à partir de sa (ou ses) constante(s) d'acidité (pK_a).

De nombreuses études visent, à des fins prédictives, à établir des relations entre la capacité de rétention du sol et les caractéristiques physico-chimiques des molécules. Ces corrélations définissent des relations structurepropriété du type QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship, cf. §1.3.2.2 p 45).

Facteurs extérieurs

Indépendamment des propriétés des sols et des pesticides, d'autres facteurs extérieurs peuvent influencer la rétention et le transfert des pesticides dans les sols.

a. Temps de contact sol-pesticide

Le temps de résidence des pesticides dans les sols semble influencer de manière considérable leur rétention et transfert. Des études dites de « vieillissement » ont mis en exergue l'influence du temps de contact sol-pesticide. Il semblerait que l'augmentation du

temps de contact augmente d'une part, les quantités adsorbées de pesticide (Sharer *et al.* 2003, Park *et al.* 2004, Boivin 2004, Guimont 2005, Conrad *et al.* 2006) et, d'autre part, diminue les quantités désorbées (Sharer *et al.* 2003, Lesan et Bhandari 2004), ayant pour effet une réduction du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines (Gevao *et al.* 2000, Beck *et al.* 1996, Boivin 2004, Walker *et al.* 2005, Conrad *et al.* 2006, Fava *et al.* 2006). Pour exemple, il a été constaté que l'augmentation du vieillissement de 2 à 8 mois engendre une augmentation de 100 % des capacités de rétention des sols vis-à-vis de l'atrazine. Les auteurs attribuent cette différence à un déplacement, au cours du temps, des molécules d'atrazine des sites « désorbables » à des sites « non désorbables » au sein de la matière organique (Park *et al.* 2004). Khan (1991) suggère une modification du type d'interactions entre l'atrazine et la matière organique passant d'interactions hydrophobes à des liaisons chimiques entre l'atrazine et les groupements hydroxyles et carboxyles de la matière organique. De plus, l'atrazine initialement adsorbée en surface serait piégée dans la porosité de la matière organique. Cette hypothèse de déplacement de sites « désorbables » à des sites « non désorbables » est confortée par l'étude réalisée par Boivin *et al.* (2004) sur la bentazone dans laquelle ils constatent que le vieillissement a pour effet une diminution des quantités de pesticides extractibles : 97 % de la quantité initiale est extractible après traitement à l'eau et au méthanol contre 12 % après 160 jours de vieillissement. Dans le cadre d'une étude en cases lysimétriques, Beck *et al.* (1996) ont montré que les concentrations d'atrazine et d'isoproturon dans les volumes percolés ont été réduites d'un facteur 30 après 21 mois de vieillissement. Fava *et al.* 2006 ont étudié l'influence du temps de contact sol-pesticide sur le transfert du diuron, du linuron et du monolinuron. Ils ont montré que les quantités de molécules mères retrouvées dans les éluats diminuent avec l'augmentation du temps de contact. Par ailleurs, ils ont aussi mis en évidence l'augmentation de la concentration des métabolites de ces molécules avec le vieillissement. Gevao *et al.* (2000) ont également montré que la diffusion vers la microporosité et la séquestration par la matière organique sont des processus impliqués dans l'augmentation de la rétention des pesticides au cours du vieillissement. Ainsi, le temps séparant l'épandage du produit et l'épisode pluvieux ou l'irrigation a son importance dans le risque de transfert des pesticides vers les eaux souterraines.

b. Travail du sol

Les propriétés structurales du sol sont susceptibles d'être influencées par les pratiques culturales et notamment le travail du sol (Locke et Bryson 1997). Elliott *et al.* (2000) ont mis en évidence que les techniques de labour conventionnelles réduisent la macroporosité du sol entraînant ainsi une limitation de la percolation de l'eau par flux préférentiel. De nombreux autres travaux suggèrent que le non-labour a un effet favorable au transfert de pesticides vers les nappes notamment *via* les chemins préférentiels issus de la formation de macroporosité induite par les racines des plantes (Isensee et Sadeghi 1996, Cullum 2009). Néanmoins, des études récentes démontrent le contraire (Martens 2001, Siczec *et al.* 2008). Le non-labour permettrait une accumulation de la MO dans le sol augmentant ainsi la rétention des pesticides dans les sols et limitant leur transfert. Enfin, dans une étude de Hang *et al.* (2003), aucun effet du labour n'a été observé sur l'adsorption de l'atrazine probablement en raison d'un échantillonnage trop profond du sol (selon les auteurs). Ainsi, l'influence des pratiques culturales n'est pas clairement établie.

c. Facteurs climatiques

De nombreuses études ont démontré le rôle significatif de la température dans les processus d'adsorption (Spurlock 1995, Piatt *et al.* 1996, Brücher and Bergström 1997). Par exemple, dans leur étude sur le linuron, Brücher and Bergström (1997) ont constaté une augmentation d'un facteur 15 de la valeur du K_d lorsque la température passe de 23°C à 4°C. La pluviométrie semble également jouer un rôle non négligeable dans le transfert des pesticides (Nolan *et al.* 2008). Les précipitations favorisent le lessivage du sol et l'entraînement des pesticides sur le sol vers les nappes phréatiques.

I.3.2.2 Les études de prédiction de K_d et QSPR

Cette démarche consiste, dans un premier temps, à déterminer par corrélation les propriétés physico-chimiques des molécules principalement impliquées dans le processus de rétention. Les relations qui en découlent sont ensuite utilisées pour prédire K_d ou K_{oc} afin de

s'affranchir des expériences d'adsorption coûteuses en temps et argent. Plusieurs approches du type QSPR ont été répertoriées :

- Estimation de K_{oc} à partir des propriétés physico-chimiques : solubilité (S) et hydrophobicité (K_{ow}).
- Estimation de K_{oc} à partir de paramètres quantiques.
- Estimation de K_{oc} à partir du facteur de capacité.

a. Corrélation entre K_{oc} et les propriétés physico-chimiques : S et K_{ow} .

Dans la littérature, la solubilité et l'hydrophobicité sont les deux paramètres physico-chimiques les plus utilisés pour expliquer la variation de K_{oc} ou K_d . Il a été montré que l'adsorption des pesticides non polaires est une fonction croissante de l'hydrophobicité (K_{ow}) et décroissante de la solubilité dans l'eau (S). Ainsi, plus le pesticide est hydrophobe, plus il est retenu par le sol et plus il est soluble, moins il est adsorbé (Karickhoff *et al.* 1979, Briggs 1981, Chiou *et al.* 1983, Mingelgrin et Gerstl, 1983, Kanawaza 1989, Razzaque et Grathwohl 2008).

La solubilité des pesticides dans l'eau a été l'un des premiers paramètres à avoir été relié au coefficient d'adsorption (Harris 1966). En effet, la mobilité des pesticides dans le sol dépend de manière importante du mouvement d'eau dans le sol. La corrélation est généralement exprimée par une régression linéaire simple du type :

$$\log K_{oc} = a \log S + b \quad (\text{Equation 8})$$

Des exemples d'estimation de coefficient d'adsorption de pesticides sont présentés dans le 0 (Gawlik *et al.* 1997, Wauchope *et al.* 2002, Doucette *et al.* 2003).

Tableau 5. Exemples de modèles de régression utilisés pour estimer $\log K_{oc}$ à partir de la solubilité.

Références	Corrélation	R ²	n	Substances
Kanazawa <i>et al.</i> 1989	$\log K_{oc} = -0,356 \log S + 3,01$	0,79	15	Pesticides
Kenaga <i>et al.</i> 1980	$\log K_{om}^* = -0,550 \log S + 3,40$	0,71	106	Pesticides
Gerst <i>et al.</i> 1984	$\log K_{om} = -0,561 \log S + 3,80$	0,87	7	Pesticides
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = -0,320 \log S_{corr} + 1,353$	0,80	21	Acétanilides
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = -0,231 \log S_{corr} + 1,673$	0,75	12	Amides
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = -0,586 \log S_{corr} + 0,738$	0,78	35	Organophosphorés
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = -0,380 \log S + 1,177$	0,62	57	Urées
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = -0,410 \log S + 0,978$	0,60	39	Carbamates

(* $K_{om} = 1,724 K_{oc}$, S_{corr} = valeur corrigée de la solubilité, R² = coefficient de détermination, n = nombre d'échantillon).

Quelques auteurs utilisent une valeur corrigée de la solubilité ($\log S_{corr}$). Cette valeur corrigée fait intervenir le point de fusion de la substance et la chaleur de fusion (Briggs 1981, Karickhoff 1981, Gerstl 1990). Le tableau montre clairement que le paramètre $\log S$ est approprié (R² correct) pour une estimation assez rapide de K_{oc} si des données de solubilité sont disponibles. Cependant, les études montrent que cette approche par la solubilité est valable pour beaucoup de composés apolaires (Karickhoff 1981, Vowles et Mantarou 1987, Chin *et al.* 1988, Gerstl 1990), mais qu'elle devient moins fiable lorsque la polarité des pesticides augmente (Kenaga et Goring 1980, Briggs 1981, Kanazawa 1989). De plus, les coefficients de détermination diminuent si le jeu de données contient des structures très différentes (Kenaga et Goring 1980, Mingelgrin et Gerstl 1983, Gerstl 1990).

De nombreux exemples de corrélation entre $\log K_{oc}$ et $\log K_{ow}$ sont également décrits dans la littérature pour la plupart des pesticides non-ioniques. Certaines relations établies dans

la littérature sont présentées dans le 0 (Gawlik *et al.* 1997, Wauchope *et al.* 2002, Doucette *et al.* 2003).

Tableau 6. Exemples de modèles de régression utilisés pour estimer $\log K_{oc}$ à partir de l'hydrophobicité.

Références	Corrélation	R ²	n	Substances
Ding <i>et al.</i> 1996	$\log K_{oc} = 0,402 \log K_{ow} + 1,071$	0,69	15	Pesticides
Rao <i>et al.</i> 1980	$\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$	0,90	13	Pesticides
Sabljić <i>et al.</i> 1995	$\log K_{oc} = 0,490 \log K_{ow} + 1,05$	0,62	52	Phénylurées
Sabljić <i>et al.</i> 1995	$\log K_{oc} = 0,300 \log K_{ow} + 1,50$	0,32	16	Triazines
Sabljić <i>et al.</i> 1995	$\log K_{oc} = 0,47 \log K_{ow} + 1,405$	0,66	15	Triazoles
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = 0,545 \log K_{ow} + 0,943$	0,71	57	Urées
Gerstl 1990	$\log K_{oc} = 0,433 \log K_{ow} + 0,919$	0,86	39	Carbamates

(R² = coefficient de détermination, n = nombre d'échantillon)

L'agence de protection environnementale américaine (US EPA) préconise l'utilisation du modèle établi par Di Toro en 1985 pour l'estimation de K_{oc} de la plupart des composés organiques non ioniques et semi-volatils (Di Toro 1985). Aucune valeur n'est donnée que ce soit par l'US EPA ou Di Toro concernant les critères de semi-volatilité. Le modèle préconisé est le suivant (Equation 9) :

$$\log K_{oc} = 0,983 \log K_{ow} + 0,00028 \quad (\text{Equation 9})$$

Pour des composés organiques volatiles (COVs), cette équation surestime la valeur de K_{oc} comparativement à la valeur expérimentale. Pour cette raison, l'US EPA préconise une

équation développée entre $\log K_{ow}$ et $\log K_{oc}$ pour les COVs, benzènes chlorés et certains pesticides chlorés :

$$\log K_{oc} = 0,7919 \log K_{ow} + 0,0784 \quad (\text{Equation 10})$$

Malgré tous les modèles de la littérature, l'utilisation de K_{ow} pour estimer K_{oc} reste un sujet controversé. Par exemple, Von Oepen *et al.* (1991) ont démontré que pour les composés possédant un caractère ionisable (acide carboxylique ou amine), K_{ow} utilisé seul ne suffit pas pour prédire de manière correcte les coefficients d'adsorption. Dans ce sens, l'US EPA a estimé qu'il était préférable d'utiliser un modèle qui prend en compte les formes ionisées et neutre de la molécule puisque les coefficients d'adsorption K_{oc} diffèrent de l'une à l'autre des formes. Ainsi, elle préconise le modèle développé par Lee *et al.* 1990 pour prédire l'adsorption d'un composé ionisable :

$$K_{oc} = K_{oc,n} \Phi_n + K_{oc,i} (1 - \Phi_n) \quad (\text{Equation 11})$$

avec $K_{oc,n}$: coefficient de partition de la forme neutre, $K_{oc,i}$: coefficient de partition de la forme ionisée et Φ_n : fraction de la forme neutre présente pour les acides et les bases.

Pussemier *et al.* (1989) ont observé une diminution de la fiabilité de la prédiction du K_{oc} par K_{ow} lorsque la polarité des composés organiques étudiés augmente. Le K_{ow} seul semble donc ne pas suffire pour décrire l'adsorption de tous les pesticides. Enfin, deux études de Baker *et al.* (1997, 2000) ont mis en évidence que le nuage de points, obtenu en traçant $\log K_{oc}$ en fonction de $\log K_{ow}$ pour 94 composés chimiques, pouvait être divisé en 3 parties. Ces 3 parties correspondent à de basses, intermédiaires et hautes valeurs d'hydrophobicité. K_{oc} ne semble plus être bien prédit par K_{ow} lorsque les composés organiques sont fortement hydrophobes ($\log K_{ow} > 5$).

Les tableaux 5 et 6 montrent l'existence de relations établies par classe de pesticides telles que les phénylurées, les triazines ou encore les carbamates mais aussi pour des pesticides de structures variées. Les modèles répertoriés dans les tableaux ne peuvent en aucun cas être comparés entre eux par l'unique coefficient de détermination indiqué par les auteurs. En effet, le coefficient de détermination R^2 n'est pas valable pour comparer deux modèles construits à partir d'un jeu de données ne contenant pas le même nombre d'échantillons. De même, R^2 n'est pas non plus valable dans la comparaison de modèles à nombre de variables différentes. Statistiquement, c'est le RMSEP (root mean square error of prediction) qu'il faudrait recalculer pour chacune des équations afin de pouvoir comparer les modèles sans biaiser l'évaluation de leur qualité par le nombre d'échantillons ou de variables utilisés.

Enfin, Gao *et al.* (1996) suggèrent un modèle linéaire combinant la solubilité et l'hydrophobicité, applicable aux composés organiques polaires et non polaires. Une bonne corrélation est trouvée à la fois pour les 119 composés appartenant au jeu de données employé dans la construction du modèle et pour les 14 composés utilisés pour le tester.

$$\log K_{oc} = 0.4057 \log K_{ow} - 0.4155 \log S + 2.3739 \quad (\text{Equation 12})$$

L'avantage des estimations réalisées à partir de $\log K_{ow}$ et $\log S$ est la disponibilité des bases de données. De plus, les valeurs manquantes peuvent être facilement remplacées par des valeurs obtenues à partir de calculs issus des propriétés structurales. Cependant, cette diversité des sources devient également rapidement un problème majeur. En effet, la précision d'un modèle tient sur la fiabilité des paramètres d'entrée. Il est donc préférable d'utiliser des intrants de même source et il est souvent difficile de savoir d'où viennent les données compilées dans les bases.

b. Estimation du K_{oc} à partir de paramètres quantiques

Certains auteurs ont étudié d'autres paramètres pour améliorer les modèles proposés utilisant K_{ow} et S . Ils ont introduit des paramètres quantiques calculés à partir de la structure 3D des molécules. Pour des acides carboxyliques, des esters, des amines et des amides et pour trois sols différents variant par leur nature et teneur en carbone organique et argiles et leur pH, Von Oepen *et al.* (1991) ont étudié les relations entre K_{oc} et des paramètres électroniques, géométriques et topologiques. Ces paramètres incluent notamment l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (E_{LUMO}), le potentiel d'ionisation, l'électronégativité, le moment dipolaire, la distribution de la charge, la polarisabilité, la charge moyenne et totale de la molécule, le caractère nucléophile ou électrophile de la molécule, le volume moléculaire, et l'hydrophobicité calculée (K_{ow}). Une forte corrélation a été mise en évidence entre la polarisabilité des esters organiques non polaires et le K_{oc} . En ce qui concerne les acides carboxyliques, amines et amides, de très faibles corrélations ont été obtenues pour la plupart des paramètres examinés.

D'autres études réalisées par Dai *et al.* (1999, 2000) ont montré que le moment dipolaire, E_{HOMO} et des paramètres de charge influent sur la prédiction de K_{oc} pour 70 composés organiques polychlorés et 14 composés de type benzaldéhyde. De la même manière, Reddy *et al.* (1994) ont examiné séparément le comportement des phénylurées, urées, acides carboxyliques, carbamates, acides aminés, triazines, dinitroanilines et d'herbicides variés. Des modèles à 1 et 4 paramètres ont été développés pour la prédiction de K_{oc} utilisant notamment la polarisabilité, le volume de van der Waals, E_{HOMO} , E_{LUMO} , le moment dipolaire ou encore la délocalisation électronique.

Briggs (1969) a également établi des relations entre les pesticides et des paramètres moléculaires quantiques. Notamment pour la famille des phénylurées, il a mis en évidence que les constantes de Hammett et de Taft, constantes mesurant l'effet donneur ou attracteur des substituants d'une molécule sur la densité électronique, décrivaient le mieux l'adsorption observée alors que la solubilité ou la constante de Hansch (dérivée de K_{ow}) ne donnaient pas

de résultats satisfaisants. Au contraire, pour les alkyl-N-phénylcarbammates, la constante de Hansch compte parmi les facteurs gouvernant l'adsorption. Briggs a attribué cette variation à la différence entre les mécanismes de sorption. Les phénylurées ne possèdent pas de longue chaîne alkyle, il semblerait que l'adsorption soit due à l'activation ou désactivation du cycle. Pour les phénylcarbammates, la distribution électronique sur le cycle semble être similaire pour tous les composés et c'est la taille de la chaîne alkyle secondaire qui semble expliquer les variations d'adsorption d'un composé à l'autre.

Des exemples de relations entre le coefficient d'adsorption et les paramètres quantiques sont répertoriés dans le 0 (Gawlik *et al.* 1997, Wauchope *et al.* 2002, Doucette *et al.* 2003). On peut remarquer que les coefficients de détermination sont moins bons lorsque la gamme est étendue à une variété de classes de pesticides. Ainsi, pour estimer le coefficient de distribution d'un pesticide de classe connue, il vaut mieux utiliser un modèle défini pour la classe en question s'il en existe un.

VDW_v : volume de van der Waals

E_{LUMO} : énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

S_E : délocalisation électronique

n : nombre d'échantillons

E_{HOMO} : énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée

MW : masse molaire

μ : moment dipolaire

α : polarisabilité

Tableau 7. Exemple de relations pour la prédiction de K_{oc} à partir de paramètres quantiques.

Références	Corrélation	R ²	n	Substances
Kanazawa <i>et al.</i> 1989	$\log K_{oc} = 0,085 MW + 0,132$	0,63	15	Pesticides
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0256 VDW_v - 1,8880$	0,81	13	Acides carboxyliques
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0438 VDW_v - 0,1713 \alpha - 0,9999 \mu + 0,9180 E_{HOMO} + 7,0741$	0,85	13	Acides carboxyliques
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0271 VDW_v - 2,4877$	0,92	14	Urées
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0154 VDW_v + 0,1077 \alpha - 0,1514 \mu + 0,7610 E_{HOMO} + 8,9258$	0,96	14	Urées
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0149 VDW_v + 0,0252$	0,75	14	Carbamates
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0154 VDW_v + 0,0313 \alpha - 0,2598 \mu - 2,3662 E_{HOMO} + 1,2204$	0,88	14	Carbamates
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = -0,1394 \mu + 4,1068$	0,60	11	Dinitroanilines
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = -0,0588 VDW_v + 0,2281 \alpha - 0,2435 \mu - 1,5633 S_E + 1,4872$	0,91	11	Dinitroanilines
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0195 VDW_v - 0,9944$	0,68	71	Herbicides
Reddy et Locke 1994a	$\log K_{oc} = 0,0162 VDW_v + 0,0219 \alpha - 0,0502 \mu - 0,3607 E_{HOMO} - 3,9898$	0,70	71	Herbicides
Reddy et Locke 1994b	$\log K_{oc} = 0,0158 VDW_v - 0,1591 \mu - 0,524 E_{LUMO} + 0,3376$	0,92	15	Phénylurées

Une autre approche couramment utilisée pour prédire K_{oc} est d'employer des QSPRs développées à partir des indices de connectivité moléculaire (MCI) (Sabljic 1984, 1987, Bahnick et Doucette 1988, Meylan *et al.* 1992, Tao et Lu 1999, Baker *et al.* 2001). A partir de la topologie moléculaire, qui est une méthode basée sur les branchements moléculaires, des indices de connectivité sont calculés à partir de la structure moléculaire donnant des informations sur la taille moléculaire, les branchements, la cyclisation, les insaturations et le nombre d'hétéroatomes. Ces informations se trouvent encodées dans les indices de connectivité. Les paramètres encodés concernent, pour la plupart des indices, des informations structurelles de taille, de forme et très peu d'effets électroniques. La grande variété des indices et des relations proposés (MCI vs K_{oc}) montre que ces paramètres topologiques sont encore loin d'être parfaitement compris dans leur sens physique. Cette approche se limite seulement aux composés strictement hydrophobes (Gawlik *et al.* 1997, Wauchope *et al.* 2002, Doucette *et al.* 2003).

c. Estimation du K_{oc} à partir du facteur de capacité

Les temps de rétention ou les facteurs de capacité (k' = temps de rétention t_R corrigé par celui d'une substance non retenue t_0) déterminés expérimentalement par chromatographie liquide en phase inverse (RP-HPLC), habituellement avec des colonnes d'octadecylsilane (ODS), ont été largement utilisés pour estimer les valeurs de K_{ow} . Cette méthode a été étendue à l'estimation du K_{oc} en utilisant comme phase stationnaire soit des sorbants synthétiques tels que octylsilane, cyanopropylsilane et acide humique-silane ou du sol naturel (Hodson et Williams 1988, Kördel *et al.* 1993, Szabo *et al.* 1995). Cependant, pour reproduire au mieux les interactions, il est préférable d'utiliser des colonnes de sol comparativement aux colonnes d'ODS de la méthode conventionnelle (Rao *et al.* 1985). Brièvement, la méthode implique la détermination des facteurs de capacité pour un jeu de substances de référence (ayant des K_{oc} connus). La relation entre les facteurs de capacité et les K_{oc} des substances de référence est déterminée par régression linéaire du graphique « log-log » des deux propriétés. Les facteurs de capacité des composés de K_{oc} inconnu sont ensuite déterminés dans les mêmes conditions expérimentales et sont calculés *via* l'expression déterminée grâce aux substances de référence. Le facteur de capacité est calculé comme suit (Equation 13) :

$$k' = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \quad (\text{Equation 13})$$

Dans la plupart des cas, une forte corrélation est obtenue entre K_{oc} et k' aussi bien pour des classes de substances de structure similaire que pour un jeu de données hétérogènes. Cependant, cette méthode d'estimation est difficilement applicable à un screening de molécules puisque la mesure de k' est indispensable.

Il est très important de noter que pour réaliser une analyse de type QSPR sur un grand nombre de pesticides, les auteurs ont besoin d'un large jeu de données. Ainsi, ils utilisent des valeurs de K_{oc} expérimentales tirées de publications variées qui ne sont donc pas déterminées de la même manière. La comparaison de ces valeurs est alors difficile. Il faut donc être très prudent lorsqu'il s'agit de sélectionner des paramètres de la littérature.

I.3.2.3 Evaluation du risque de transfert

La multitude des produits existant sur le marché ainsi que la diversité des milieux environnementaux rendent impossible la caractérisation du devenir de tous les pesticides par des travaux de laboratoire et/ou de terrain. Il apparaît alors judicieux d'établir des modèles permettant d'évaluer le transfert des pesticides. Plusieurs modèles de transfert et indices de vulnérabilité ont été développés au cours de ces dernières années. Les indices sont établis à partir de critères et relations simples. Les modèles de transfert reposent quant à eux sur des modèles mathématiques beaucoup plus complexes.

Indices de vulnérabilité

Les indices de vulnérabilité permettent d'estimer le risque de pollution à court et long termes. Ces indices tiennent compte à la fois de la mobilité des pesticides et de leur persistance dans l'environnement.

Ammon (1984) a proposé quatre critères majeurs pour apprécier la vulnérabilité des eaux souterraines qui sont la mobilité, la dégradation du pesticide, la saison d'application et le taux de percolation dans le sol. La saison d'application est prise en compte puisque la température joue un rôle important dans la mobilité du pesticide et la pluviométrie dans sa dégradation. Cette méthode est qualitative. Aucune indication n'est donnée quant aux valeurs observées dans les eaux et leur évolution potentielle.

En Caroline du Nord, Warren et Weber (1994) ont développé le Pesticide and Soil Ranking System. La méthode consiste d'abord à déterminer deux indices : le risque de transfert dû aux propriétés du sol (SLP : soil leaching potential) et le risque de transfert dû aux propriétés des pesticides (PLP : pesticide leaching potential). Le risque de contamination des eaux souterraines (GWCP : groundwater contamination potential) résulte de la combinaison de ces deux indices déterminés au préalable. Le SLP prend en compte trois paramètres des sols influant sur le transfert des pesticides : la matière organique, la texture et le pH. Le PLP est, quant à lui, fonction du K_{oc} , de la persistance du pesticide (DT_{50}), du taux d'application (R) ainsi que de la méthode d'application (F). En effet, ils considèrent qu'une application sur le sol implique une disponibilité du pesticide plus grande vis-à-vis du transfert qu'une application sur les plantes puisqu'il sera en premier lieu absorbé (ou tout au moins intercepté) par ces dernières avant d'atteindre le sol. Ces propriétés sont combinées dans l'équation 14 pour estimer l'impact des propriétés des pesticides sur le transfert :

$$PLP = \frac{(DT_{50} RF)}{K_{oc}} \quad (\text{Equation 14})$$

L'estimation du risque de contamination des eaux souterraines se fait au moyen d'un tableau à double entrée comportant à la fois le SLP et le PLP (Tableau 8).

Tableau 8. Estimation du risque de contamination des eaux souterraines à partir de la combinaison sol-pesticide (Warren et Weber 1994).

Potentiel de transfert lié aux propriétés du pesticide : PLP	Potentiel de transfert dû aux propriétés du sol : SLP				
	0-19 très faible	20-39 faible	40-59 modéré	60-79 fort	80-100 très fort
0-19 très faible	Risque très faible	Risque très faible	Risque très faible	Risque faible	Risque faible
20-39 faible	Risque très faible	Risque faible	Risque faible	Risque modéré	Risque modéré
40-59 modéré	Risque très faible	Risque faible	Risque modéré	Risque fort	Risque fort
60-79 fort	Risque faible	Risque modéré	Risque fort	Risque fort	Risque très fort
80-100 très fort	Risque faible	Risque modéré	Risque fort	Risque très fort	Risque très fort

Pareillement à l'étude d'Ammon, cette approche est qualitative et permet uniquement de classer des pesticides entre eux.

Un autre indice plus couramment utilisé est l'indice GUS (Gustafson Ubiquity Score) (Gustafson 1989). La formule empirique liée à cet indice prend en compte deux paramètres du pesticide : K_{oc} et DT_{50} du pesticide selon l'équation 15 :

$$GUS = \log DT_{50} (4 - \log K_{oc}) \quad (\text{Equation 15})$$

Sur la base d'observations faites dans les eaux souterraines en Californie, Gustafson propose de définir trois comportements. Les pesticides dont le GUS est supérieur à 2,8 sont considérés comme ayant un risque très élevé d'atteindre les eaux souterraines. Un GUS inférieur à 1,8 sous-entend un risque de contamination très faible. Pour terminer, les molécules possédant un GUS compris entre 1,8 et 2,8 définissent une classe intermédiaire. A partir de cet indice, l'institut national de la recherche agronomique (INRA) a développé l'indice I-PHY (Bockstaller *et al.* 2008). Il permet d'évaluer les impacts potentiels des produits phytosanitaires sur les différents compartiments de l'environnement : impact sur l'air, l'eau de surface et les eaux souterraines. Il inclut les pratiques agricoles telles que le mode d'application des pesticides et les cultures. I-Phy est composé de quatre modules : « Dose », « Risques de contamination des eaux souterraines » (Reso), « Risques de contamination de l'eau de surface » (Resu), et « Risques de contamination de l'air » (Rair). Dans le module « Dose », seule la quantité de pesticide appliquée est prise en compte. Le module « Risque de contamination des eaux souterraines » est défini à partir du potentiel de lixiviation estimé à partir de l'indice GUS, du mode d'application du pesticide (foliaire, surface du sol ou incorporation), du risque de lixiviation engendré par le type de sol (taux de MO, texture, profondeur du sol) et de la toxicité pour l'homme estimée à partir de la dose journalière admissible (DJA). La dose journalière admissible correspond à la dose maximale qui, si elle est ingérée quotidiennement, n'entraîne pas d'effet chez l'homme. Le devenir des pesticides dans l'air et les eaux de surface ne faisant pas l'objet de notre étude, les modules Rair et Resu ne sont pas détaillés ici. Ces informations sont disponibles dans les travaux de Bockstaller (2004).

En France, la méthode SIRIS (Système d'Intégration des Risques par Interaction des Scores) (Jouany et Vaillant 1982) est utilisée pour guider le choix des molécules dans la surveillance de la pollution des eaux superficielles et souterraines par les produits phytosanitaires. Développée par un groupe d'experts désigné par les ministères de l'agriculture, de l'environnement et de la santé et de l'INERIS, SIRIS est une méthode mathématique d'aide au classement des molécules en fonction de leur risque de contamination des eaux. SIRIS repose sur la définition du risque comme une grandeur à deux dimensions évaluée pour chaque substance à partir de la possibilité d'exposition et des effets biologiques. Le risque d'exposition est la possibilité d'avoir un transfert vers les eaux souterraines et/ou superficielles. Il est évalué d'après trois critères : mobilité, dégradabilité et usage. Le critère de mobilité comprend le coefficient de partage K_{oc} et la solubilité. Le critère de dégradabilité inclut la demi-vie de la molécule dans le sol (DT_{50}) et sa vitesse d'hydrolyse. Enfin, le critère d'usage correspond à la quantité ou dose appliquée et la surface traitée. Deux critères sont pris en compte dans les effets biologiques : l'écotoxicité (CL_{50}) et la dose journalière admissible (DJA). La CL_{50} correspond à la concentration de substance entraînant la mort de 50 % d'une population donnée.

Le risque d'exposition est obtenu au moyen de grilles de pénalités chiffrées pour les différents critères. Après hiérarchisation des variables, trois niveaux d'incidence sont retenus : non défavorable, moyennement défavorable et défavorable. Le croisement du risque d'exposition avec les données de toxicité permet d'identifier les molécules les plus susceptibles d'atteindre les eaux superficielles ou souterraines et présentant un potentiel d'impacts toxicologiques et écotoxicologiques.

SIRIS est utilisée pour établir des listes régionales de substances actives à rechercher prioritairement dans les eaux à partir des quantités de produits phytosanitaires vendues. Elle oriente notamment les analyses effectuées par les directions départementales des affaires sanitaires et sociales (DDASS) sur les forages d'alimentation en eau potable.

L'US EPA (2009) utilise fréquemment le modèle SCI-GROW (Screening Concentration In GROund Water) développé par ses soins pour estimer les concentrations en pesticides des eaux souterraines vulnérables. Le modèle fournit une valeur d'exposition qui

est ensuite utilisée pour déterminer le risque issu de l'eau de boisson contaminée aux pesticides pour l'environnement et la santé humaine. SCI-GROW est basé sur les propriétés des pesticides traduisant leur devenir dans l'environnement : DT_{50} , K_{oc} et taux d'application du pesticide sur des sites vulnérables tels que des sols sableux (très perméables à l'eau) et des eaux souterraines peu profondes. Le résultat donne toujours des valeurs de risques surestimées afin de préserver au maximum les eaux souterraines.

Ces différents indices font tous intervenir le critère de mobilité du pesticide *via* K_{oc} . L'utilisation du K_{oc} sous-entend que l'adsorption des pesticides est régie principalement par le taux de matière organique dans le sol. Or, dans les paragraphes précédents, il apparaît clairement que c'est loin d'être toujours le cas. Pour exemple, la détermination d'un GUS correct n'a pas été possible dans l'étude menée par Oliveira *et al.* (2000) sur l'imazéthapyr et le nicosulfuron puisque, pour ces deux molécules, le coefficient d'adsorption K_d ne corrèle pas significativement avec la matière organique. C'est le cas également pour le glyphosate pour lequel la détermination d'un K_{oc} n'est pas adaptée étant donné son adsorption préférentielle sur les oxydes de la fraction minérale (Sheals *et al.* 2001). Ces indices ne sont donc applicables que lorsque l'adsorption des pesticides est corrélée au taux de matière organique dans le sol.

Modèles complexes

Des modèles plus complexes faisant intervenir des logiciels de calcul ont également été développés pour évaluer quantitativement le risque de transfert des pesticides vers les eaux souterraines à l'échelle d'un bassin versant : MACRO (Larsbo et Jarvis 2003), PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales) (Tiktak *et al.* 2002, Van der Linden *et al.* 2009), PRZM (Pesticide Root Zone Model) (Carsel *et al.* 1984), GLEAMS (Groundwater Loading Effects of Agricultural Management systems) (Leonard *et al.* 1987, Knisel 2000), AGRIFLUX (Larocque *et al.* 1997), LEACHP (Leaching Estimation and Chemistry model-Pesticide) (Huston *et al.* 1992, Dust 2000) and PELMO (Klein 1995). PEARL, PRZM, PELMO et MACRO sont utilisés dans le cadre de l'évaluation pour l'enregistrement des pesticides au niveau de l'Union Européenne.

Globalement, ces modèles présentent le même type de fonctionnement. Les mécanismes majeurs tels que la dégradation et l'adsorption sont calculés de la même manière. La dégradation est décrite par une cinétique d'ordre 1 et l'équation de Freundlich est utilisée pour l'adsorption. Tous ces modèles font intervenir un programme pour la détermination du bilan hydrique en milieu non saturé. Le nombre de phénomènes décrits constitue également un point de différence entre les modèles. Le ruissellement, la volatilisation ou encore les écoulements préférentiels ne sont pas toujours pris en compte ou diffèrent d'un modèle à l'autre. Ainsi PEARL, PRZM, PELMO, GLEAMS et AGRIFLUX ne tiennent pas compte des écoulements préférentiels contrairement à MACRO, LEACHP. PEARL et AGRIFLUX décrivent le phénomène d'adsorption-désorption lente *en sus* de l'équilibre instantané. AGRIFLUX, LEACHP et PRZM incorporent au modèle le phénomène de volatilisation; le ruissellement n'est pris en compte que dans les modèles PRZM, PELMO, GLEAMS, AGRIFLUX et LEACHP. Tous ces modèles considèrent la dégradation des pesticides et donc leurs produits de transformation ainsi que leur prélèvement par les plantes. Toutefois, MACRO l'évalue par la fonction transpiration des plantes alors que pour GLEAMS c'est une valeur empirique fonction du type de culture. Enfin, PRZM permet d'accéder à des concentrations journalières dans les sols (Carsel *et al.* 1984, Robert *et al.* 1992).

Des études de sensibilité pour certains de ces modèles ont été réalisées pour déterminer les paramètres physiques d'entrée dont la variation apporte le plus de changements au niveau des principaux résultats de la modélisation. Leonard *et al.* (1987) ont testé la sensibilité du modèle GLEAMS. Il s'avère que l'adsorption et la DT_{50} sont des phénomènes influençant fortement les résultats de la modélisation. Robert *et al.* (1992) se sont intéressés à celle du modèle PRZM. L'étude de sensibilité a permis d'identifier l'apport en eau (précipitations) et en pesticides (taux d'application) comme étant les deux paramètres dont les variations provoquent le plus d'impact sur les résultats de la simulation. Ces résultats sont également sensibles à la capacité au champ (capacité de rétention maximale en eau du sol) et à la densité de sol mais dans une moindre mesure. D'après une étude de Larocque *et al.* (1998) concernant la simulation du devenir de l'atrazine et de la déséthyl-atrazine dans un sol

du Québec, le paramètre de biodégradabilité semble être le paramètre le plus influant sur la simulation par AGRIFLUX.

Des études de comparaison des différents modèles de transfert ont été réalisées par Gottesbüren *et al.* (2000) ainsi que Vanclooster *et al.* (2000). Vanclooster *et al.* (2000) ont étudié l'utilisation de 12 modèles de transfert par 36 utilisateurs. Un même jeu de données expérimentales conduit dans cette étude à une grande variabilité des résultats d'un modèle à l'autre. D'autre part, il a été montré que l'utilisateur lui-même avait sa part de responsabilités dans les résultats de la simulation. En effet, lorsque des intrants sont manquants, l'utilisateur n'a d'autre possibilité que de choisir parmi une multitude de valeurs proposées dans la littérature ou d'estimer au préalable ces paramètres *via* le logiciel utilisé. Ce choix est donc subjectif et repose uniquement sur l'appréciation de l'utilisateur. C'est le cas notamment pour les valeurs de K_{oc} ou de demi-vie DT_{50} du pesticide étudié pour lesquelles des gammes et non des valeurs discrètes sont données dans la littérature. Gottesbüren *et al.* (2000) ont étudié le transfert de l'isoproturon dans un sol de la région de Weiherbach en Allemagne. Les expériences en laboratoire et au champ ont permis de paramétrer les modèles tels que MACRO, LEACHP et GLEAMS. Comme dans l'étude de Vanclooster *et al.* (2000), le choix du modèle et des intrants par le modélisateur a une influence considérable sur les résultats. En effet, l'utilisation des paramètres de dégradation tirés directement d'expériences en laboratoire ne donnent pas de résultats satisfaisants pour la prédiction du transfert contrairement à l'utilisation des données de la littérature.

Dans le cadre du programme Aqual, STICS-Phyto-MODCOU-NEWSAM a été développé dans le cadre de l'évaluation du transfert vers les eaux souterraines. Le principe de ce modèle couplé est basé sur l'union des trois modèles existant :

- Le modèle agronomique STICS-PHYTO (Rat *et al.* 2006, Piren 2010)
- Le modèle hydrologique MODCOU (Ledoux 1980)
- Le modèle hydrogéologique NEWSAM (Levassor et Ledoux 1996)

STICS-PHYTO est un modèle dynamique et spatialisé dérivé de STICS (Brisson *et al.* 1998). Il permet de simuler chaque jour les transferts des pesticides lessivés à la base du sol au cours d'une année. Les processus qui sont modélisés dans STICS-PHYTO sont la simulation de l'adsorption/désorption instantanée et lente, la dégradation, la formation de métabolites et le transfert d'eau et de solutés au sein du sol. La volatilisation n'a pas été considérée mais ce processus peut devenir important dans le cadre d'une application des pesticides par pulvérisation aérienne ou pour des pesticides volatils. Pour assurer le transfert des pesticides depuis le sol vers les eaux souterraines, il est indispensable de coupler STICS-PHYTO avec un autre modèle de transport et d'écoulement souterrain le Modèle Hydrologique MODCOU. Le modèle NEWSAM permet, quant à lui, la simulation du transport d'éléments en solution dans les aquifères.

La détermination des indices de vulnérabilité mais aussi l'estimation du transfert *via* des modèles plus complexes sont fonction de la qualité des intrants. Ceux-ci conditionnent donc la qualité et la fiabilité de l'évaluation du risque de transfert des pesticides vers les eaux. C'est pourquoi, il est primordial de disposer d'une bonne estimation de ces paramètres et notamment du paramètre d'adsorption utilisé dans tous les modèles. A l'heure actuelle, les modèles comme les indices utilisent le coefficient d'adsorption normalisé à la matière organique comme un des paramètres de la mobilité des pesticides. Deux inconvénients concernant l'utilisation du K_{oc} apparaissent. Le premier tient au fait que la littérature ne donne pas de valeurs discrètes pour K_{oc} mais plutôt une gamme. Le deuxième inconvénient concerne la signification de K_{oc} . Utiliser K_{oc} sous-entend que l'on considère uniquement la matière organique comme paramètre influant la rétention du pesticide (les autres paramètres étant négligés). Or nous avons vu dans les paragraphes précédents que ce n'est pas forcément valable pour tous les pesticides, ce qui peut expliquer la variabilité des valeurs de K_{oc} observées dans la littérature pour un pesticide donné. L'utilisateur des modèles n'est pas toujours en mesure de comprendre l'origine des variables utilisées et peut se retrouver à appliquer ce genre de modèles à des pesticides qui vraisemblablement ne s'adsorbent pas sur la matière organique tels que le glyphosate ou le glufosinate par exemple. Il s'ensuit alors une

erreur dans la prédiction du transfert de telles molécules. Pour améliorer ces modèles, il serait donc judicieux de remplacer K_{oc} par un paramètre plus adéquat.

L'objectif principal de ce travail de thèse tient dans l'exploration de cette piste d'amélioration. La thèse d'Achouak El Arfaoui (2009) a permis d'identifier les paramètres des sols gouvernant la rétention des pesticides dans des sols champenois : matière organique et calcaire. Aujourd'hui, il est important de déterminer les propriétés des pesticides entrant effectivement en jeu dans leur adsorption par les sols. Plus particulièrement, cet objectif tient dans l'établissement d'une relation structure-propriétés entre le K_d et les propriétés physico-chimiques des molécules. *In fine*, dans des perspectives à plus long terme, l'objectif est ensuite de coupler ces deux phases de projet pour proposer un nouveau paramètre d'adsorption calculé à partir des paramètres des sols et des molécules et qui servirait d'intrant aux modèles de prédiction de contamination des eaux décrits plus haut. Tout comme le K_{oc} pour les sols, ce nouveau paramètre constituerait une propriété du pesticide étudié.

CHAPITRE II.

MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre, il est question des sols utilisés pour l'étude et notamment la méthode d'échantillonnage utilisée, ainsi que les méthodes d'analyse des propriétés physico-chimiques des sols. La deuxième partie traitera des pesticides utilisés. Les expériences d'adsorption en batch ainsi que celles de transfert en colonne seront expliquées. Enfin, on décrira la méthodologie employée pour la réalisation d'une QSPR.

II. 1 Les sols

Pour étudier les propriétés physico-chimiques influençant la rétention et le transfert des pesticides, deux sols ont été choisis. Le premier sol est issu du bassin versant de la Vesle, situé dans le département de la Marne (51), en région Champagne-Ardenne. Le deuxième, quant à lui, provient du bassin versant du Pisseleu situé dans le grand bassin versant de la Marne. Ces deux sols sont communs aux différentes études menées dans le cadre du contrat d'objectifs AQUAL pour le premier et du programme Phyt'Eau Ref pour le second.

II.1.1 Les programmes de recherche

II.1.1.1 Le contrat d'objectifs AQUAL

Le contrat d'objectifs AQUAL est un contrat de projet Etat-Région établi en 2007 et prenant fin en 2013. Ce contrat d'objectifs est divisé en 5 axes :

- Axe 1 : Observer et mutualiser : OBSERVOX. Il sert à alimenter en données les autres axes. De plus, il met en place une plate-forme d'échange d'information.
- Axe 2 : Transfert. Cet axe est divisé en 4 sous-projets : TRANSPOLL, ZEROPHYTO, TRANSMET, DEGATMO. TRANSPOLL a pour objectif d'étudier le transfert des

polluants métalliques vers les eaux superficielles. ZEROPHYTO étudie la rétention des pesticides dans le sol. TRANSMET s'intéresse au comportement des éléments métalliques dans le sol. Enfin, DEGATMO étudie la dégradation des pesticides dans l'atmosphère sous l'action de la lumière.

- Axe 3 : Modélisation : MODPHYTO. Cet axe a pour but de modéliser les transferts de pesticides vers la ressource en eau dans le bassin versant de la Vesle.
- Axe 4 : Biomonitoring/Toxicité. Cet axe est divisé en 3 sous-projets : VEGETOX, ACCTOX, RISKTOX. VEGETOX s'intéresse aux impacts éco-toxicologiques des pesticides sur les végétaux aquatiques. ACCTOX étudie le phénomène d'accumulation des contaminants dans les organismes dans le but d'établir un outil de biosurveillance et d'estimer leur toxicité potentielle. RISKTOX développe une approche intégrée de l'évaluation du risque toxicologique « perturbateur endocrinien » dans les masses d'eau.
- Axe 5 : Bioremédiation. Cet axe a pour but de réduire la pollution de façon curative et préventive par le biais de 3 sous-projets : RLC, BIOREM, PHYTOREM. RLC s'intéresse à proposer un biomatériau d'origine agro-industrielle pour décontaminer les eaux naturelles et autres effluents agricoles et industriels. BIOREM vise à proposer des micro-organismes et des plantes terrestres pour décontaminer les sols. Enfin, PHYTOREM a pour ambition de proposer des végétaux aquatiques pour décontaminer les milieux aquatiques.

Ma thèse s'inscrit dans l'axe 2 du contrat d'objectifs AQUAL et plus particulièrement dans le sous-projet ZEROPHYTO.

II.1.1.2 Le programme Phyt'Eau Ref

Le programme Phyt'Eau Ref est une étude dédiée aux transferts verticaux. Il a pour objectif de quantifier la présence éventuelle des produits épandus dans les eaux d'infiltration.

Il est né d'une collaboration entre la Chambre Régionale d'Agriculture de Champagne-Ardenne et l'AREP (Association Régionale d'Etudes des Productions végétales en Champagne) en 2008-2009. C'est une étude de longue durée qui devrait permettre à terme d'élaborer des itinéraires culturaux mieux adaptés (choix des produits, date de traitement..). En pratique, un site privilégié a été choisi : le site de Thibie. Quatre cultures sont testées : betterave, colza, blé, orge de printemps. La rotation choisie est la succession betterave - blé d'hiver - colza d'hiver. Afin de diversifier le régime de drainage de l'eau, une autre rotation est également étudiée : blé d'hiver - colza d'hiver - orge de printemps. Cinq modalités sont à l'étude :

- Modalité 1 : étalon. Elle permet de mesurer la percolation éventuelle de nombreuses substances actives. Dans cette modalité sont étudiées les substances actives utilisées dans les conditions habituelles et après labour : dates, stades de traitement, doses de préconisation.
- Modalité 2 : le labour et le non-labour. Les substances actives et les cultures de la modalité 1 sont reprises mais appliquées sans labour pour étudier l'influence de ce dernier. Ceci permettrait d'accumuler en surface la matière organique et ainsi de favoriser l'adsorption des molécules.
- Modalité 3 : les techniques limitant le transfert. Dans cette étude, les produits chimiques sont remplacés par une solution « mécanique » telle que le sarclage, le désherbinage, la destruction mécanique...
- Modalité 4 : Deuxième rotation étudiée. La betterave est remplacée par le colza.
- Modalité 5 : parcelle sans traitement.

Le dispositif mis en place sous les parcelles pour récupérer les eaux d'infiltration est un dispositif de lysimètres à mèches. L'eau qui percole est récupérée par des plaques lysimétriques. L'eau est attirée et dirigée dans des bonbonnes de stockage enterrées *via* des mèches de fibres de verre qui sont installées sur la surface des plaques. Deux plaques sont installées à 1 mètre de profondeur pour chaque modalité. Les eaux récupérées sont ensuite analysées régulièrement pour détecter la présence et la quantité des substances actives.

Dans le cadre de la thèse, le même sol que le programme Phyt'Eau Ref a été utilisé pour les expériences d'adsorption et de transfert en colonne. L'objectif est de comparer les mesures terrain avec la dimension laboratoire. C'est pourquoi un partenariat avec la chambre d'agriculture a été signé dans le cadre de ce projet.

II.1.2 Echantillonnage

Le premier sol est issu de la parcelle agricole de Thibie (Phyt'Eau ref) provenant de la commune du même nom et localisé dans le bassin versant du Pisseleu (Figure 7). Le deuxième sol est un sol sous vignoble Robeaux Non Enherbé (RNE) appartenant à la commune de Mailly-Champagne et localisé dans le bassin versant de la Vesle (Figure 7). La méthode d'échantillonnage suivie est identique pour les deux échantillons de sols RNE et Thibie. Cinq sous-échantillons de sol ont été prélevés à plusieurs endroits de la parcelle à une profondeur de 2 à 20 cm. Ils ont ensuite été mélangés afin d'obtenir un échantillon composite final représentatif de la parcelle. Les sols ont été ramenés au laboratoire où ils ont été séchés à 40°C, puis tamisés à 2 mm et conservés à 4°C.



Figure 7. Localisation des communes de prélèvement des sols (Google map 2012).

II.1.3 Site d'étude

II.1.3.1 Le bassin versant de la Vesle

Situé dans la région Champagne-Ardenne, le bassin versant de la Vesle couvre une superficie totale de 1482 km². La Vesle prend naissance sur le territoire de la commune de Somme-Vesle (51). Cette petite rivière s'écoule en direction du nord-ouest et finit son

parcours dans l'Aisne, 140 km plus loin. Elle baigne la ville de Reims (218000 hab.) et les communes principales de Fismes (5350 hab.) et Braine (2100 hab.). Son débit moyen annuel est de $3,16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à la station hydrologique de Saint-Brice-Courcelles, juste en aval de l'agglomération rémoise (Banque Hydro 2011).

Le bassin versant de la Vesle est localisé dans le Bassin Parisien. En amont du bassin versant, la craie (formation du Crétacé Supérieur) est le principal constituant du sous-sol (Figure 8). Formée par l'accumulation de squelettes calcaires d'algues unicellulaires marines (coccolithophoridés), la craie est une roche sédimentaire biodétritique carbonatée. Cette formation crayeuse, du fait de sa porosité (jusqu'à 43 %) et sa grande superficie (elle affleure sur 13000 km² dont 10000 km² en Champagne-Ardenne), constitue l'un des aquifères majeurs de la région (DIREN 2009).

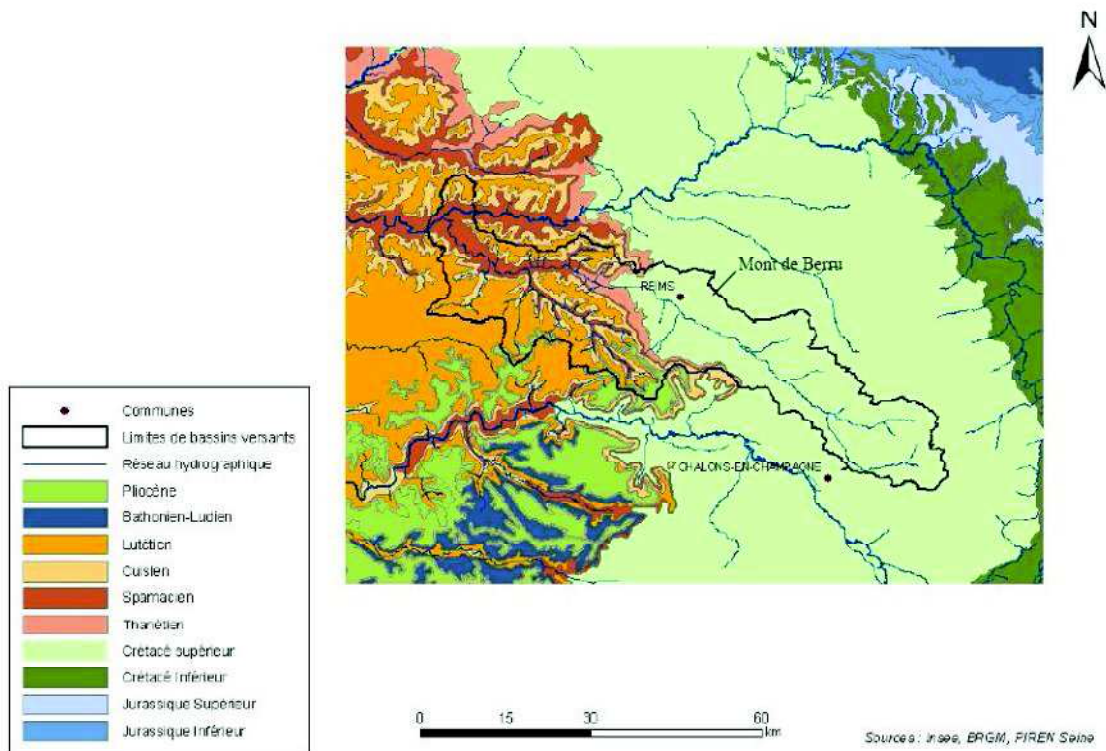


Figure 8. Géologie du bassin versant de la Vesle (BRGM, INSEE, PIREN Seine).

Le Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne (CIVC, actuellement Comité Champagne) a établi une cartographie détaillée des sols du vignoble champenois (Figure 9). Les roches et les formations superficielles du bassin versant de la Vesle étant majoritairement de nature carbonatée, les sols qui s’y développent sont principalement des rendzines et des sols bruns calcaires. Les rendzines sont des sols peu profonds, légers, excessivement calcaires ; leur réserve hydrique est bonne sur la craie et faible sur la graveluche.

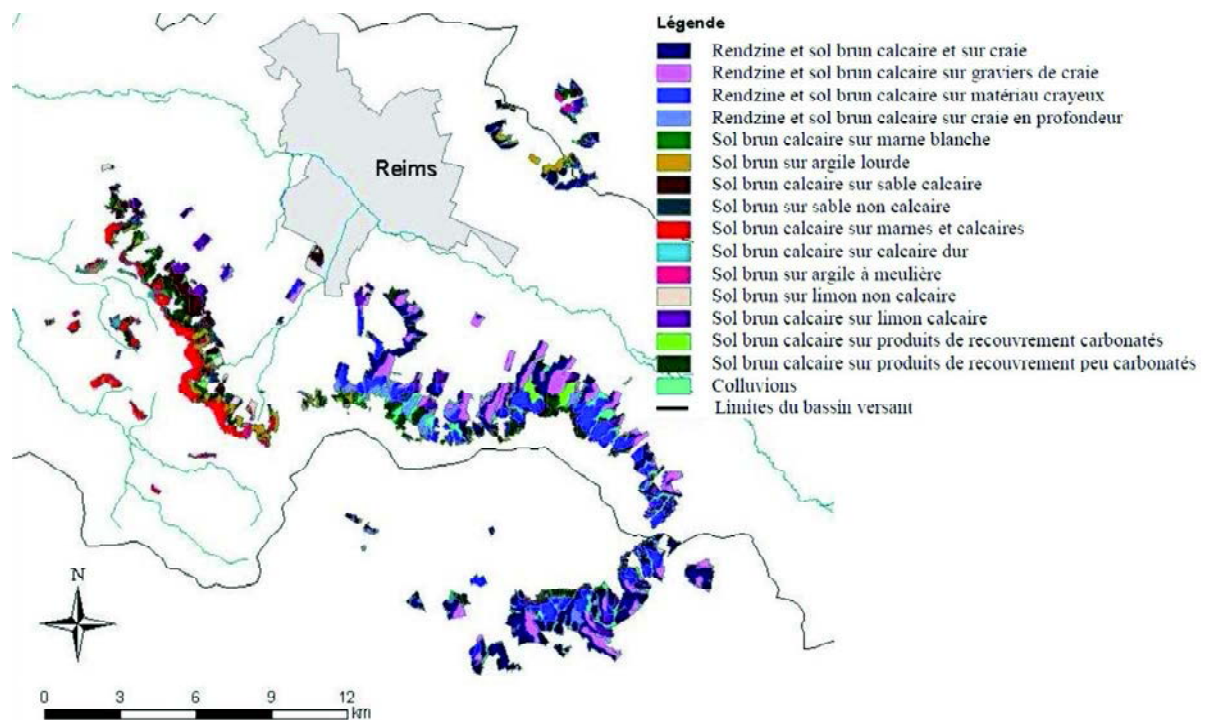


Figure 9. Carte pédologique des parcelles du vignoble de la Montagne de Reims établie par le Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne (CIVC).

II.1.3.2 Le bassin versant du Pisseleu

Ce bassin versant de 68 km², situé à l'ouest de Châlons-en-Champagne à une altitude moyenne de 120 m, repose sur la craie du Sénonien. Les principaux sols développés sur la craie sénonienne, rencontrés du haut vers le fond de la vallée, sont les suivants : rendzines

brunes sur paléosols cryoturbés, sur graveluche ou sur colluvions crayeuses; sols peu évolués d'apport colluvial ou alluvial et sols hydromorphes moyennement organiques dans les bas fonds.

II.1.4 Propriétés physico-chimiques des sols

Les propriétés physico-chimiques des sols déterminées sont l'analyse texturale (granulométrie), le pH, le taux de calcaire, le taux de carbone organique et la capacité d'échange cationique (CEC). Ces analyses ont été effectuées par la Chaine d'Analyse Marne Ardennes (CAMA) de Reims. Toutes ces analyses ont été menées conformément aux normes de l'Association Française de NORmalisation (AFNOR) et internationales (ISO) (Tableau 9).

Tableau 9. Normes correspondantes.

Analyse	Norme
Granulométrie avec ou sans décarbonatation	NF X 31-107
pH _{eau}	NF ISO 10390
Carbone organique	NF X 31-109
Calcaire total	NF ISO 10-693
Capacité d'échange cationique	NF X 31-130

L'analyse texturale, aussi appelée analyse granulométrique, donne la répartition des particules minérales du sol selon leur taille. Elle détermine ainsi les teneurs en argiles (0-2 μm), limons (2-50 μm) et sables (50-2000 μm) d'un échantillon de sol. La méthode utilisée dans le cadre de cette étude est la suivante : les éléments grossiers (graviers, cailloux et blocs) sont, dans un premier temps, séparés des fractions inférieures à 2 mm. La matière organique, jouant le rôle de ciment entre les agrégats, est détruite grâce à une oxydation par de l'eau

oxygénée. La fraction fine est ainsi dispersée dans l'eau. En fonction de leur taille et de la température de l'eau, les particules vont lentement sédimenter. Des prélèvements à différents pas de temps permettent la récupération des particules restant en solution. La teneur en argile et limons fins est ainsi déterminée. Après lavage des fractions fines, le tamisage permet l'évaluation des fractions les plus grossières (sables grossiers, sables fins et limons grossiers).

La granulométrie a été réalisée sans décarbonatation préalable du sol. Néanmoins, en sol calcaire, il est judicieux de procéder, *en sus*, à une décarbonatation du sol c'est-à-dire à une destruction des ciments calcaires et calciques par attaque à l'acide fort. Le résultat est différent mais permet d'une part de s'affranchir du calcaire et d'autre part de donner une indication sur la répartition de la calcite dans les classes granulométriques.

Le taux de calcaire total est déterminé par attaque du sol à l'acide chlorhydrique en milieu fermé. Ce dernier dissout les carbonates de calcium (CaCO_3) et entraîne un dégagement gazeux de dioxyde de carbone (CO_2). Le taux de calcaire est calculé en mesurant le volume de ce dernier et en le comparant à celui dégagé pour une masse de carbonate connue.

Le taux de carbone organique d'un sol est déterminé par oxydation de la matière organique par du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) introduit en excès en milieu sulfurique. Un titrage en retour des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en excès ou un dosage spectrophotométrique des ions chromiques Cr^{3+} (vert-bleu) formés est réalisé pour, *in fine*, obtenir le taux de carbone organique. La teneur en matière organique correspondante est ensuite calculée à partir de la teneur en carbone organique (CO) selon la formule : $\% \text{MO} = 1,72 * \% \text{CO}$ (% en masse)

Pour déterminer la capacité d'échange cationique (CEC), tous les cations adsorbés sur les sites d'échange sont déplacés (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) et saturés par un cation unique, l'ammonium (NH_4^+) par percolation successive d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol.L^{-1} . L'ammonium est à son tour déplacé par une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 1 mol.L^{-1} , puis dosé par spectrophotocolorimétrie. Le nombre de site

d'échange de la CEC correspond exactement au nombre d'ions ammonium dosés. Le résultat est exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (méq/100g).

II.1.5 Les sols étudiés

Pour évaluer le comportement des produits phytosanitaires dans les sols, deux sols ont été sélectionnés (Thibie et Robeaux) et proviennent de deux bassins versants (Pisseleu et Vesle), situés dans le département de la Marne. Les travaux de thèse d'Achouak El Arfaoui (2009) ayant démontré l'importance de la matière organique et du calcaire dans les phénomènes de rétention des pesticides, les sols ont été choisis de manière à avoir des quantités de matière organique et de calcaire différents. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.

Sols	Granulométrie*			pH (eau)	CEC (meq/100g)	Matière organique **	Calcaire **
	Argiles	Limons	Sables				
	0-2 μm	2-50 μm	50-2000 μm				
Thibie (S2)	26,8	40,1	33,1	8,2	8,2	3,7	81,3
Robeaux (S1)	20,0	19,2	60,2	7,9	19,3	5,2	5,6

* % en masse de la fraction minérale de sol sec.

** % en masse de sol sec.

La texture du sol de Thibie est limoneuse. Il contient 3,7 % de matière organique et une forte teneur en calcaire (81,3 %). Le sol de Robeaux est caractérisé par une texture limono-sableuse, un taux de matière organique plus élevé que Thibie (5,2 %) et une faible

quantité de calcaire de 5,6 %. Le pH de l'eau des deux sols est basique ce qui est caractéristique des sols de la région.

II. 2 Les pesticides

Pour mener cette étude, 40 pesticides ont été utilisés. Leur formule chimique ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques, sont listées dans ce chapitre. Ces propriétés sont extraites de la base de données Pesticides Properties Database (PPDB 2012).

Les solutions de pesticide ont été préparées à partir de produits commerciaux (à l'état solide ou liquide) provenant du fournisseur Sigma Aldrich. Leur pureté est supérieure à 99 % pour toutes les molécules. Les solutions mères ont été préparées dans de l'eau distillée à des concentrations allant de 1.10^{-5} mol.L⁻¹ pour les moins solubles à 2.10^{-4} mol.L⁻¹ pour les plus solubles.

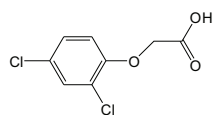
Certaines molécules étant photosensibles, des précautions particulières ont été prises. Les expériences ont été réalisées en une lumière rouge ($\lambda = 630-780$ nm) testée préalablement sur les molécules photosensibles.

II.2.1 Les pesticides étudiés

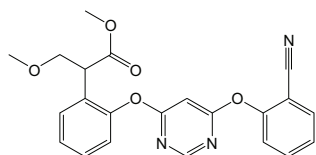
L'étude envisagée ici concerne 40 pesticides organiques issus d'une part de familles chimiques différentes et d'autre part présentant des caractéristiques physico-chimiques variées afin d'être représentatifs des substances actives sur le marché. Parmi ceux-ci, douze pesticides issus d'une même famille (phénylurées) ont également été choisis dans le but d'étudier la variabilité de comportement au sein de cette dernière. Les 40 pesticides sélectionnés, ainsi que leur formule chimique, sont représentés sur la Figure 10.

Ces 40 molécules font partie de 19 groupes de substances chimiques différents. Les principales propriétés physico-chimiques tirées de la base de données Pesticides Properties DataBase (PPDB 2012) sont consignées dans le Tableau 11. Le paramètre DT_{50} représente le temps nécessaire à la transformation de 50 % de la substance active. Le cadre de l'utilisation de ces pesticides fait l'objet de l'Annexe.

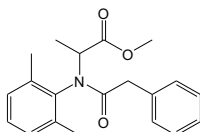
2,4-D



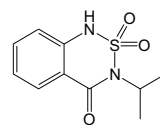
Azoxystrobine



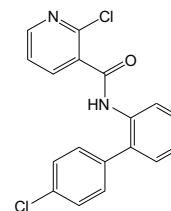
Bénalaxyl



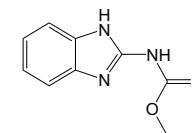
Bentazone



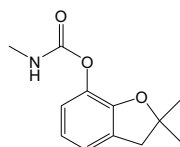
Boscalid



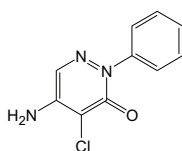
Carbendazime



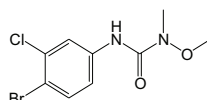
Carbofuran



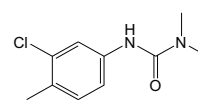
Chloridazone



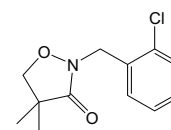
Chlorbromuron



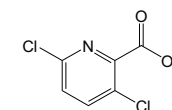
Chlorotoluron



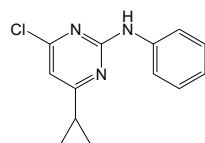
Clomazone



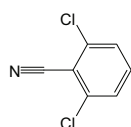
Clopyralid



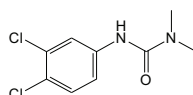
Cyprodinil



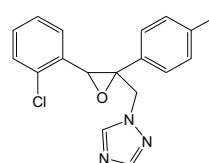
Dichlobénil



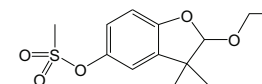
Diuron



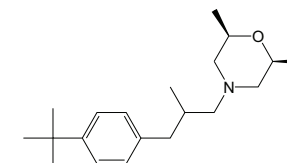
Epoxiconazole



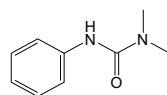
Ethofumésate



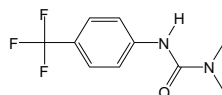
Fenpropimorphe



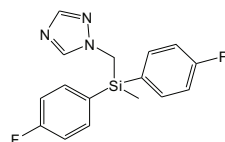
Fénuron



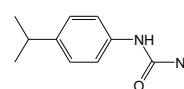
Fluométuron



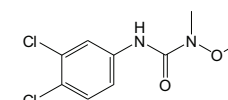
Flusilazole



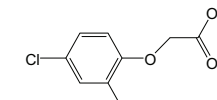
Isoproturon



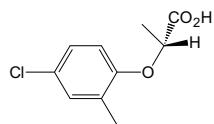
Linuron



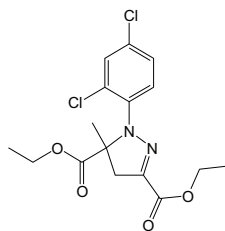
MCPA



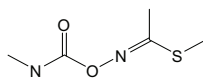
Mécoprop P



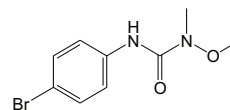
Méfenpyr-diéthyl



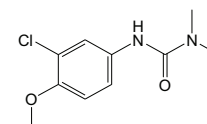
Méthomyl



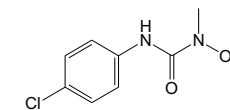
Métobromuron



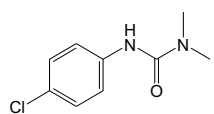
Métoxuron



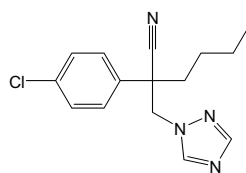
Monolinuron



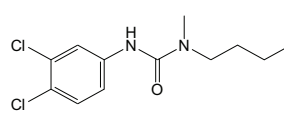
Monuron



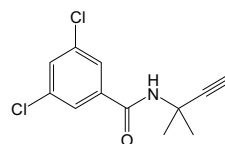
Myclobutanil



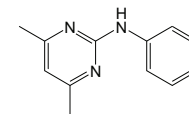
Néburon



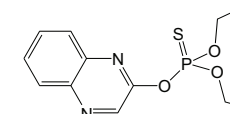
Propyzamide



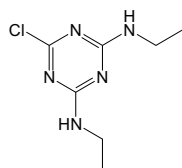
Pyrimethanil



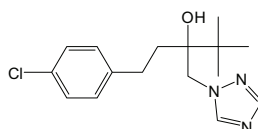
Quinalphos



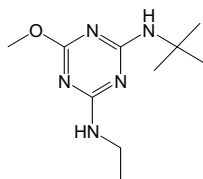
Simazine



Tébuconazole



Terbuméton



Terbutryn

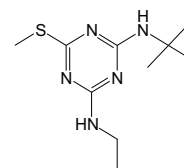


Figure 10. Formules chimiques des pesticides étudiés.

Tableau 11. Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés (EFSA 2004, PPDB 2012).

Famille chimique	Pesticide	Classe	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	log K _{ow}	Solubilité (T = 25°C, pH = 7) (mg.L ⁻¹)	DT _{50hydrolyse} (jours)	DT _{50photolyse} (jours)	DT _{50sol} (jours)	pK _a	Constante de Henry (25°C) Pa. m ³ .mol ⁻¹
acides phénoxyalcanoïques	2,4-D	H	221,0	-0,83	23180	stable pH 5-9	13	10	2,9	1,3.10 ⁻⁵
strobilurines	Azoxystrobine	F	403,4	2,50	7	stable	8	35-248	-	7,4.10 ⁻⁹
acylalanines	Bénalaxyl	F	325,4	3,50	29	> 365	stable	36-85	-	6,5.10 ⁻³
benzothiazinones	Bentazone	H	240,3	-0,45	570	stable pH 5-9	4	14	3,3	7,2.10 ⁻⁵
carboxamides	Boscalid	F	343,2	2,96	5	stable pH 4-9	30	200	-	5,2.10 ⁻⁸
benzimidazoles	Carbendazime* (forme basique)	F	191,2	1,48	8	> 350	nr	20-40	4,2	3,6.10 ⁻³
carbamates	Carbofuran*	I	221,3	1,80	322	28-47	71	5-22	-	5,0.10 ⁻⁵
pyridazinones	Chloridazone	H	221,6	1,19	422	stable	40	9-173	3,4	5,3.10 ⁻¹⁰
phénylurées	Chorbromuron*	H	293,5	3,09	35	stable	nr	30	-	2,6.10 ⁻⁴
phénylurées	Chlorotoluron	H	212,7	2,50	74	stable pH 5-9	0,12	52-66	-	1,4.10 ⁻⁵
isoxazolidines	Clomazone	H	239,7	2,54	1102	¹ > 30	¹ nr	¹ 26-167	-	4,2.10 ⁻³
composés pyridines	Clopyralid	H	192,0	-2,63	143000	> 365	271	13-65	2,0	1,8.10 ⁻¹¹
anilinopyrimidines	Cyprodinil (forme basique)	F	225,3	4,00	13	stable pH 4-9	14	31-41	4,4	6,6.10 ⁻³
benzonnitriles	Dichlobénil*	H	172,0	2,70	21	stable sauf dans solution	15	23	-	1,3
phénylurées	Diuron*	H	233,1	2,87	36	stable pH 4-9	43	20-119	-	2,0.10 ⁻⁶
triazoles	Epoxiconazole	F	329,8	3,30	7	stable pH 5-9	52	98-649	-	4,7.10 ⁻⁴
benzofuranes	Ethofumésate	H	286,3	2,70	50	stable	11	47-211	-	6,8.10 ⁻⁴
morpholines	Fenpropimorphe (forme basique)	F	303,5	4,50	4	stable	nr	9-124	7,0	2,7.10 ⁻⁴
phénylurées	Fénuron*	H	164,2	0,98	3850	¹ stable	¹ nr	¹ 60	-	2,1.10 ⁻⁴
phénylurées	Fluométuron*	H	232,2	2,28	111	stable	nr	65	-	2,6.10 ⁻⁴
triazoles	Flusilazole (forme basique)	F	315,4	3,87	42	stable	70	63-240	2,5	2,7.10 ⁻⁴
phénylurées	Isoproturon	H	206,3	2,50	70	1560	48	7-18	-	1,5.10 ⁻⁵
phénylurées	Linuron	H	249,1	3,00	64	*4 semaines	nr	38-135	-	2,0.10 ⁻⁴
acides phénoxyalcanoïques	MCPA	H	200,6	-0,81	29390	stable pH 5-9	0,05	7-41	2,9	5,5.10 ⁻⁵
acides	Mécoprop P	H	214,7	0,02	860	stable	44	6-7	3,9	5,7.10 ⁻⁵
non classé	Méfénpyr-	H	373,2	3,83	20	41	198	18	-	2,6.10 ⁻⁴
carbamates	Méthomyl	I	162,2	1,24	55000	stable	nr	4-9	-	2,1.10 ⁻⁶
phénylurées	Métobromuron*	H	259,1	2,41	330	170	nr	30	-	3,1.10 ⁻⁴

Famille chimique	Pesticide	Classe	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	log K _{ow}	Solubilité (T = 25°C, pH = 7) (mg.L ⁻¹)	DT _{50hydrolyse} (jours)	DT _{50photolyse} (jours)	DT _{50sol} (jours)	pK _a	Constante de Henry (25°C) Pa. m ³ .mol ⁻¹
phénylurées	Métoxuron*	H	228,7	1,60	678	26	24	19	-	1,5.10 ⁻³
phénylurées	Monolinuron*	H	214,7	2,20	735	22	nr	33-66	-	3,8.10 ⁻⁴
phénylurées	Monuron*	H	198,7	1,79	230	¹ stable	¹ 15	¹ 170	-	5,8.10 ⁻⁵
triazoles	Myclobutanil	F	288,8	2,89	132	stable	15	191-	2,3	4,3.10 ⁻⁴
phénylurées	Néburon*	H	275,2	3,80	5	¹ stable	¹ nr	¹ 120	-	1,3.10 ⁻⁴
benzamides	Propyzamide	H	256,1	3,30	9	stable	41	18-85	-	7,6.10 ⁻⁴
anilinopyrimidines	Pyriméthanil (forme basique)	F	199,1	2,84	121	stable	nr	27-71	3,5	3,6.10 ⁻³
organophosphates	Quinalphos*	I	298,3	4,44	18	¹ 39	¹ nr	¹ 21	-	4,7.10 ⁻³
triazines	Simazine* (forme basique)	H	201,7	2,30	5	96	1,9	27-102	1,6	5,6.10 ⁻³
triazoles	Tébuconazole (forme basique)	F	207,8	3,70	36	stable	nr	62	2,3	1,0.10 ⁻⁵
triazines	Terbuméton* (forme basique)	H	225,3	3,04	130	nr	nr	300	4,7	4,7.10 ⁻⁴
triazines	Terbutryn* (forme basique)	H	241,4	3,65	22	stable	0,5	14-50	4,3	1,5.10 ⁻³

* = substances retirées du marché.

H = herbicide

I = insecticide

F = fongicide

nr = non renseigné

- = substance non ionisable

¹ = source EFSA 2004

II.2.2 Expériences de rétention en réacteurs fermés (batches)

Les expériences de rétention en réacteurs fermés sont conduites dans le but d'obtenir les paramètres d'adsorption, c'est à dire les coefficients de distribution K_d des pesticides entre le sol et la solution. Ces expériences sont dites à « l'équilibre », elles nécessitent donc la connaissance du temps d'hydratation des sols ainsi que la connaissance du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de chaque pesticide.

Lors de chaque expérience d'adsorption le temps d'hydratation du sol doit être respecté. Ce temps correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le solide et la solution. L'équilibre est atteint lorsque tous les sites de surface du sol sont hydroxylés. Le temps d'hydratation est obtenu par titrages potentiométriques. Des suspensions de sol (1 g dans 25 mL de KNO_3 0,1 mol.L⁻¹) sont agitées à 20°C pendant des durées variables allant de quelques heures à plusieurs jours. Un titrage par de la potasse à 0,1 mol.L⁻¹ est ensuite effectué. L'équilibre d'hydratation est atteint lorsque deux titrages effectués à des temps d'agitation différents donnent des courbes superposables. D'après des travaux précédents réalisés au laboratoire, il s'avère que 24 h de contact entre le sol et l'eau sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Par conséquent, le temps d'hydratation des deux sols a été fixé à 24h.

Le temps d'équilibre d'adsorption (t_{eq}) est, quant à lui, le temps au bout duquel la quantité de pesticide adsorbé sur un sol est stable. Il est déterminé au moyen des expériences de cinétique d'adsorption.

Les cinétiques et isothermes d'adsorption ont été réalisées pour les 40 pesticides et pour les deux sols choisis. Toutes les expériences ont été réalisées dans une salle thermostastée à 21°C. Afin de s'assurer de la répétabilité des expériences et par conséquent de prendre en compte les erreurs expérimentales imputable à l'expérimentateur, les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été dupliquées. Le matériel utilisé a été testé vis-à-vis de la

rétenion préalablement à la réalisation des expériences. Les pesticides ne présentent pas de rétenion sur les tubes en verre et les joints en téflon constituant les tubes à centrifuger.

II.2.1.1 Cinétiques d'adsorption

Pour évaluer le temps d'équilibre d'adsorption, 1 g de sol sec tamisé à 2 mm est pesé dans chaque tube à centrifuger de 50 mL (batch ou réacteur fermé). Le sol est ensuite hydraté pendant 24h avec x mL d'eau distillée. Après 24h, le pesticide est introduit de manière à obtenir une concentration en pesticide équivalente à $1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume total de solution est complété à 25 mL. Dans ces conditions, la charge en solide est de 40 g.L^{-1} . Le mélange est agité, puis centrifugé après 24 h, 48 h, 72 h et 96 h. Le surnageant est prélevé et analysé par HPLC-UV pour déterminer la concentration de pesticide restant en solution (Figure 11). La quantité de pesticide adsorbé est calculée par différence entre la concentration introduite et la concentration restante en solution. Le temps d'équilibre (t_{eq}) correspond au temps au bout duquel la quantité de pesticide adsorbé ne varie plus. Deux témoins, ne contenant pas de sol, ont été effectués pour chaque expérience afin de s'assurer que la diminution de la concentration de pesticide en solution est bien due au phénomène d'adsorption et non à de la dégradation ou de la rétenion sur le matériel utilisé.

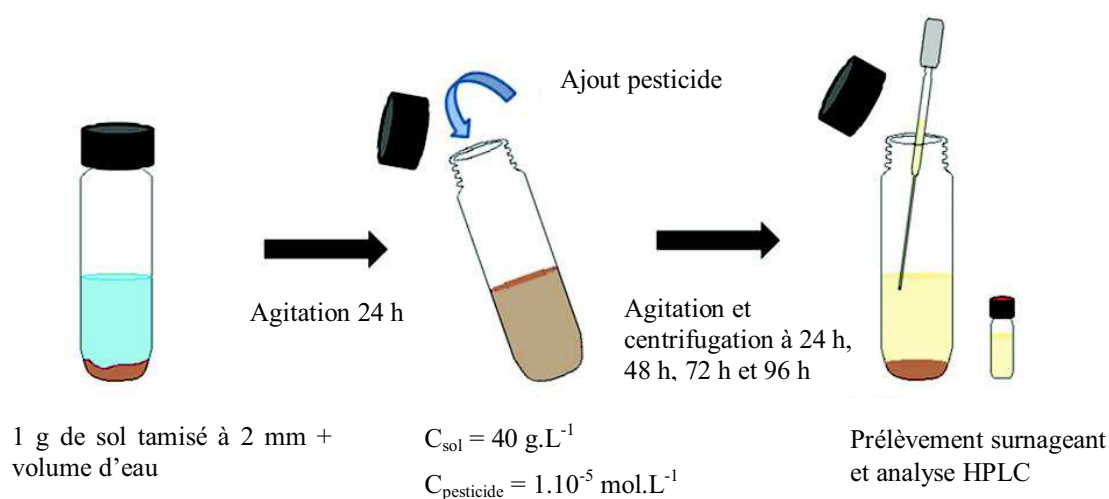


Figure 11. Protocole expérimental des cinétiques d'adsorption.

II.2.1.2 Isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le coefficient de distribution K_d , 1 g de sol sec tamisé à 2 mm est pesé dans chaque tube à centrifuger de 50 mL. Le sol est ensuite hydraté pendant 24 h avec x mL d'eau distillée. Après 24 h, le pesticide est introduit en quantité variable afin d'obtenir une gamme de concentration allant de 10^{-6} à 10^{-4} mol.L⁻¹ dans un volume total de solution de 25 mL ($C_{\text{sol}} = 40$ g.L⁻¹). Le réacteur est agité pendant le temps d'équilibre t_{eq} , déterminé préalablement par la cinétique d'adsorption. Le mélange est ensuite centrifugé, le surnageant prélevé et analysé par HPLC-UV (Figure 12). La quantité de pesticide adsorbée est déduite par différence entre la quantité introduite et celle restante en solution. En connaissant la concentration introduite de pesticide dans chaque batch (C_i ; mol.L⁻¹) et la concentration à l'équilibre dosée dans la solution après centrifugation (C_e ; mol.L⁻¹), la concentration adsorbée sur la phase solide (C_s ; mol.g⁻¹) peut être déduite selon l'équation 16 :

$$C_s = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{Equation 16})$$

où V est le volume de solution (L) et m la masse totale de solide (g). Comme pour les cinétiques, deux témoins sont réalisés pour chaque expérience.

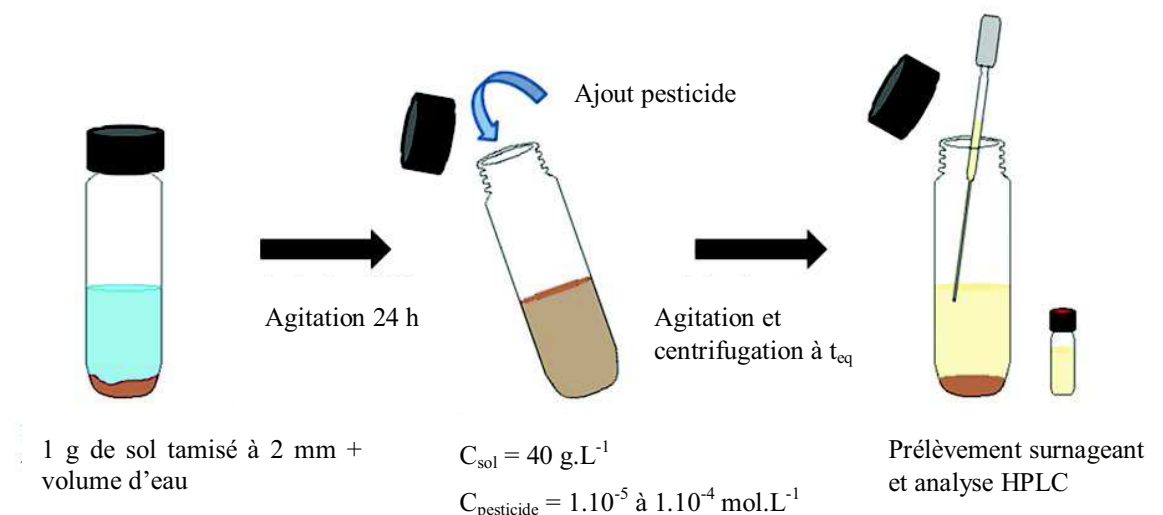


Figure 12. Protocole expérimental des isothermes d'adsorption.

II.2.3 Transfert des pesticides en colonne de sol

Les expériences de percolation sur des colonnes de sol (Figure 13) reconstituées en laboratoire sont réalisées dans le but d'évaluer la disponibilité du pesticide à l'entraînement vertical par l'eau. Les colonnes de sol sont constituées par des tubes en verre de 2,5 cm de diamètre. Le fond des colonnes est recouvert de laine de quartz afin d'éviter le passage de particules de sol. La colonne est remplie avec 20 g de sol tamisé à 2 mm sur une hauteur de 4,5 cm. Les colonnes de sol sec ont une densité de 0,96. Le sol est ensuite hydraté avec 40 mL d'eau distillée (robinet fermé). Avant ajout du pesticide, le volume d'eau contenu dans le sol est de 5,7 cm³. Ramené au volume de sol de la colonne, le contenu volumétrique d'eau est de 0,26. 1 mL d'une solution de pesticide à 9.10⁻⁵ mol.L⁻¹ est déposé en haut de la colonne. Le temps de contact pesticide-sol est de 16 heures avant l'élution. Le pesticide est ensuite élué par injection constante d'eau distillée au moyen d'une pompe péristaltique. Le débit en sortie de colonne est de 0,2 mL.min⁻¹. En sortie de colonne, un collecteur récupère les effluents, en fraction, toutes les 13 minutes. Chaque fraction est pesée pour obtenir le volume correspondant, puis analysée par HPLC-UV afin d'obtenir la quantité de pesticide élué. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes d'élution. La première représente le rapport entre la quantité de pesticide dans la fraction (m) par rapport à la quantité initialement déposée (m₀) en fonction du nombre de volume du lit de solide (m/m₀ = f (nBV)). La deuxième est une représentation des quantités cumulées en fonction du nombre de volume du lit (quantités cumulées = f (nBV)). Le nombre de volume du lit de solide (nBV) est défini selon l'équation 17 ci-dessous :

$$nBV = \frac{\text{volume d'eau élué}}{\text{volume de sol}} \quad (\text{Equation 17})$$

Pour chaque pesticide, les expériences de transfert ont été tripliquées.

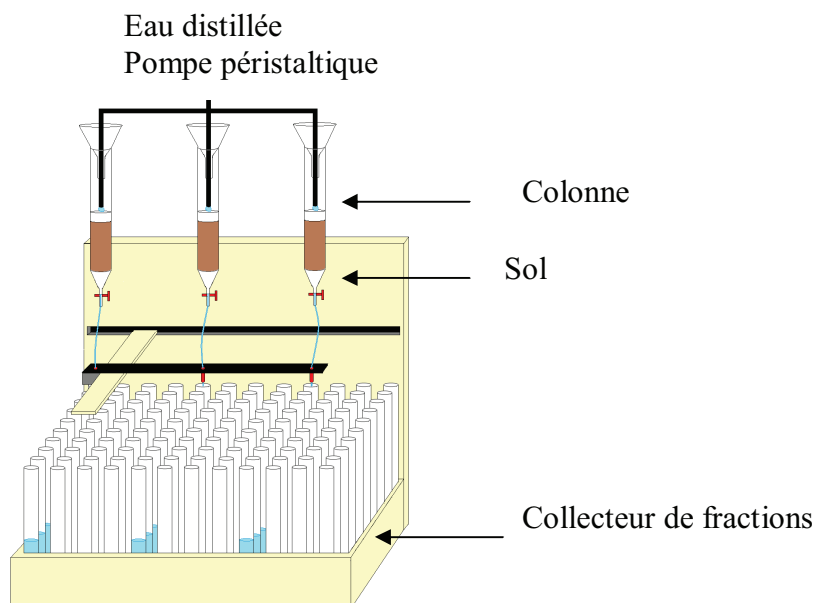


Figure 13. Protocole expérimental pour l'étude du transfert vertical.

II.2.4 Dosage des pesticides par chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Les pesticides ont été dosés par HPLC en phase inverse. La chaîne chromatographique utilisée (VARIAN Prostar 230) est équipée d'un détecteur UV-visible à barrette de diodes (Varian Prostar 330) et d'une colonne apolaire à base de silice. Les interactions mises en jeu sont des interactions hydrophobes et l'élution se fait donc par diminution de la polarité de la phase mobile. Les caractéristiques des colonnes sont les suivantes :

- Colonne 1 : C₁₈ Kromasil, longueur = 250 mm, taille des pores = 5 μ m, diamètre = 3,6 mm.
- Colonne 2 : C₁₈ Grace, longueur = 150 mm, taille des pores = 5 μ m, diamètre = 4,2 mm.

L'éluant utilisé est un gradient acétonitrile (ACN) / eau. Les conditions analytiques (éluant, débit, temps de rétention, longueur d'onde de détection, volume d'injection) utilisées ainsi que les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) pour l'analyse chromatographique de chacun des pesticides sont consignées dans le Tableau 12. Un ratio signal sur bruit de 3 correspond à la limite de détection. La limite de quantification correspond quant à elle à un ratio signal sur bruit de 10. La répétabilité instrumentale a également été testée. Pour cela, à une concentration donnée, dix injections d'un échantillon ont été réalisées. Un écart-type corrigé du nombre de répétitions a été calculé. Ainsi, les pourcentages d'erreur ont pu être calculés *via* la table de Student pour un intervalle de confiance de 95%. La répétabilité a été testée à trois concentrations différentes pour chaque pesticide. Les résultats sont consignés dans le Tableau 13.

Tableau 12. Conditions analytiques utilisées pour le dosage des 40 pesticides par HPLC.

Pesticide	Colonne	Volume d'injection (µL)	ACN (%)	Condition acido-basique	Longueur d'onde de détection (nm)	Temps de rétention (min)	Débit (mL.min ⁻¹)	LOD (mol.L ⁻¹)	LOQ (mol.L ⁻¹)
2,4-D	1	20	50→80	0,1 % H ₃ PO ₄	230	4,9	0,8	1,1.10 ⁻⁷	3,1.10 ⁻⁷
Azoxystrobine	2	280	50→80		220	4,7	2,0	1,1.10 ⁻⁸	3,8.10 ⁻⁸
Bénalaxyl	1	20	60→100		221	5,5	0,8	1,0.10 ⁻⁸	3,3.10 ⁻⁸
Bentazone	1	20	50→70	0,1 % H ₃ PO ₄	225	6,3	0,7	4,6.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁷
Boscalid	1	20	50→100	0,1 % H ₃ PO ₄	230	6,4	0,5	8,4.10 ⁻⁸	2,8.10 ⁻⁷
Carbendazime	1	20	30→70	0,1 % KOH	223	4,9	0,5	2,8.10 ⁻⁸	9,3.10 ⁻⁸
Carbofurane	1	20	40→60	0,1 % H ₃ PO ₄	276	5,6	0,8	2,2.10 ⁻⁷	7,2.10 ⁻⁷
Chloridazone	1	20	20→50	0,1 % H ₃ PO ₄	225	6,1	0,8	2,7.10 ⁻⁸	9,1.10 ⁻⁸
Chlorbromuron	1	20	50→100		246	6,3	0,8	1,0.10 ⁻⁷	3,5.10 ⁻⁷
Chlorotoluron	1	20	40→100		248	5,2	0,8	4,0.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁷
Clomazone	2	280	50→80		221	7,1	1,0	1,6.10 ⁻⁸	5,4.10 ⁻⁸
Clopyralid	2	20	20→60	0,1 % H ₃ PO ₄	218	5,3	1,0	2,8.10 ⁻⁸	9,2.10 ⁻⁸
Cyprodinil	1	20	30→60	0,1 % H ₃ PO ₄	252	6,6	0,8	2,8.10 ⁻⁸	9,3.10 ⁻⁸
Dichlobénil	1	20	50→100	0,1 % H ₃ PO ₄	220	6,0	0,8	9,7.10 ⁻⁸	3,2.10 ⁻⁷
Diuron	1	20	50→100		249	4,6	0,7	2,6.10 ⁻⁸	8,8.10 ⁻⁸
Epoxiconazole	1	40	60→95	0,1 % H ₃ PO ₄	220	4,9	0,8	3,2.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷
Ethofumésate	1	280	50→100		275	7,7	0,9	6,4.10 ⁻⁸	2,1.10 ⁻⁷
Fenpropimorphe	1	40	40→60	0,1 % H ₃ PO ₄	220	6,5	0,8	8,7.10 ⁻⁸	2,9.10 ⁻⁷
Fénuron	1	20	20→70		249	6,4	0,7	4,0.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁷
Fluométuron	1	40	35→100		241	6,8	0,8	2,7.10 ⁻⁸	9,0.10 ⁻⁸
Flusilazole	1	20	50→100		220	6,2	0,6	3,5.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷
Isoproturon	1	20	40→100		242	4,4	0,7	3,0.10 ⁻⁸	1,0.10 ⁻⁷
Linuron	1	20	50→100		246	6,0	0,8	3,5.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷
MCPA	1	20	50→100	0,1 % H ₃ PO ₄	228	7,4	0,7	8,1.10 ⁻⁷	2,7.10 ⁻⁶
Mécoprop P	1	20	40→100	0,1 % H ₃ PO ₄	230	5,9	0,8	4,2.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁻⁷
Méfénpyr-diéthyl	1	20	70→100	0,1 % H ₃ PO ₄	225	5,6	0,8	1,3.10 ⁻⁷	4,4.10 ⁻⁷
Méthomyl	1	20	10→100		234	6,0	0,8	5,8.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁷
Métobromuron	1	20	60→100		244	7,0	0,8	3,5.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷
Métoxuron	1	20	35→80		241	4,4	0,8	2,8.10 ⁻⁸	9,3.10 ⁻⁸
Monolinuron	1	20	40→70	0,1 % H ₃ PO ₄	240	6,5	0,8	3,5.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷
Monuron	1	20	30→70		242	6,5	0,8	3,5.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷
Myclobutanil	1	20	50→100	0,1 % H ₃ PO ₄	223	5,2	0,8	3,8.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷
Néburon	1	20	60→100		254	7,9	0,8	3,4.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷
Propyzamide	1	20	60→100		220	4,9	0,8	3,3.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷
Pyriméthanyl	1	20	60→100		268	4,6	0,7	2,4.10 ⁻⁸	7,9.10 ⁻⁸
Quinalphos	1	20	70→100		235	4,8	0,8	3,8.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁷
Simazine	1	20	50→80	0,1 % KOH	221	4,5	0,5	1,3.10 ⁻⁸	4,4.10 ⁻⁸
Tébuconazole	1	20	50→80	0,1 % KOH	221	5,0	0,8	6,6.10 ⁻⁸	2,2.10 ⁻⁷
Terbuméton	1	20	40→100		219	8,8	0,8	2,1.10 ⁻⁸	7,1.10 ⁻⁸
Terbutryne	1	20	30→70	0,1 % H ₃ PO ₄	225	5,2	0,8	3,7.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷

Tableau 13. Répétabilité des mesures HPLC donnée pour un intervalle de confiance de 95 %.

Pesticide	Erreur relative à (%)							
	1.10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)	5.10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)	1.10 ⁻⁵ (mol.L ⁻¹)	2.10 ⁻⁵ (mol.L ⁻¹)	3.10 ⁻⁵ (mol.L ⁻¹)	5.10 ⁻⁵ (mol.L ⁻¹)	9.10 ⁻⁵ (mol.L ⁻¹)	1.10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)
2,4-D	2,4		3,2					2,9
Azoxystrobine	0,6	0,5	0,5					
Bénalaxyl	6,9		3,9			1,7		
Bentazone	2,0		0,9					1,4
Boscalid	1,9	0,6	0,3					
Carbendazime	2,3	1,0	0,8					
Carbofurane	3,1		0,4					0,2
Chloridazone	0,9		0,2					0,1
Chlorbromuron	0,9		0,2					0,2
Chlorotoluron	0,9		0,1					0,1
Clomazone	5,6		1,1					0,3
Clopyralid	4,8		1,0					1,1
Cyprodinil	5,5		0,6		0,3			
Dichlobénil	1,8		0,8			0,3		
Diuron	0,6		1,1				0,6	
Epoxiconazole	1,1	0,7	0,6					
Ethofumésate	2,2		1,0					0,3
Fenpropimorphe	5,6	2,8	1,0					
Fénuron	4,5		2,8					0,1
Flusilazole	8,6		1,1					1,0
Isoproturon	0,8		0,6					2,2
Linuron	3,5		3,9					1,7
MCPA	9,5		0,9					0,7
Mécoprop P	1,9		0,2					0,2
Méfénpyr-diéthyl	3,5		1,5					0,5
Méthomyl	5,1		1,8					4,8
Métobromuron	0,4		0,1					0,1
Métoxuron	3,5		1,2					0,5
Monolinuron	0,8		0,7					0,7
Monuron	1,0		0,2					0,2
Myclobutanil	3,3		1,8					0,7
Néburon	2,6	0,6	1,1					
Propyzamide	0,7		0,4	0,3				
Pyriméthanil	1,7		2,0					0,9
Quinalphos	1,7		1,0		1,0			
Simazine	0,9	0,6	0,4					
Tébuconazole	3,9		1,9				0,6	
Terbuméton	2,3		0,8					0,7
Terbutryne	5,4		2,9			1,8		

II. 3 Calcul des descripteurs moléculaires

Les descripteurs moléculaires utilisés dans le cadre de l'établissement d'une relation entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et le coefficient de distribution K_d ont été calculés à partir des structures 3D des molécules considérées. Ces calculs ont été réalisés dans le cadre du post-doctorat d'Alodie Blondel, en collaboration avec le groupe Biomolécules : Synthèse et Mécanismes d'Action (BSMA) de l'ICMR (Pr. Eric Hénon).

Le logiciel de modélisation moléculaire MOLDEN (Schaffenaar *et al.* 2000) a été utilisé pour construire les structures chimiques 3D de départ des pesticides étudiés. Une fois construites, ces structures ont été sujettes à une optimisation de géométrie dans deux solvants : l'eau et l'octanol (modèle du solvant implicite dit « Polarized Continuum Model », PCM) *via* le logiciel de chimie quantique Gaussian 09 (Frisch *et al.* 2009). Cette étape permet d'aboutir à la structure moléculaire la plus stable, c'est-à-dire où l'énergie potentielle de la molécule y est minimisée. Pour chaque pesticide étudié, la méthode HF-DFT (fonctionnelle M06, base d'orbitales atomiques 6-31++G**) a été employée pour le calcul de la structure et des propriétés.

Sur la base de ces géométries, 14 descripteurs et 4 propriétés physico-chimiques ont été retenus pour la suite de l'étude : 12 sont calculés par QikProp 3.3, Schrödinger (QikProp, version 3.3, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2010), 5 sont calculés par le programme Gaussian (g09), et 4 sont issus de la base de données Pesticides Properties Database (PPDB). Ces descripteurs ont été sélectionnés d'une part pour l'impact qu'ils peuvent avoir sur la rétention en terme d'interaction et donc sur le devenir d'une molécule dans l'environnement et d'autre part en fonction de travaux antérieurs réalisées par Reddy et Locke sur les phénylurées (1994). Deux logiciels sont requis pour calculer les 14 descripteurs, l'un ou l'autre des logiciels ne calculant pas tous les descripteurs recherchés. Les 14 descripteurs et les 4 propriétés physico-chimiques, leur origine ainsi que leur signification sont donnés ci-après (Tableau 14).

Tableau 14. Descripteurs moléculaires, propriétés physico-chimiques et méthodes de calculs.

Propriétés physico-chimiques		PPDB	Gaussian	QikProp
log K_{ow}	Coefficient de partage octanol/eau	x	x	x
MW	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	x		
S	Solubilité dans l'eau (pH = 7 à 20°C) (mg.L ⁻¹)	x		
K_H	Constant de Henry (25°C, Pa.m ³ .mol ⁻¹)	x		
Descripteurs moléculaires		PPDB	Gaussian	QikProp
α	Polarisabilité moléculaire (Å ³)		x	x
SASA	Surface accessible au solvant (Å ²)		x	
SAV	Volume accessible au solvant (Å ³)		x	
HOMOLUMO	Intervalle d'énergie HOMO-LUMO (hartree)		x	
ICIS	Index de l'interaction cohésive dans les solides			x
GD	Globularité			x
NHA	Nombre d'accepteurs d'hydrogène			x
SDDV	Carré du moment dipolaire divisé par le volume molaire			x
DM	Moment dipolaire (D)			x
PHOSASA	Composante hydrophobique de la SASA (Å ²)			x
PHISASA	Composante hydrophilique de la SASA (Å ²)			x
π SASA	Composante Π de la SASA (Å ²)			x
VDWSANO	Aire de la surface de van der Waals des atomes d'oxygène et d'azote (Å ²)			x
NHEAVY	Nombre d'atomes lourds			x

La signification des descripteurs moléculaires les plus complexes ainsi que le lien qu'ils peuvent avoir avec le devenir d'une molécule dans l'environnement sont décrits ci-après :

- K_{ow} : coefficient de partage octanol/eau

Il est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau : $\log K_{ow} = \log (C_{oct}/C_{eau})$. Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une molécule. En effet, si le $\log K_{ow}$ est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère hydrophobe, et inversement. Dans l'environnement, un K_{ow} élevé implique une affinité plus faible pour l'eau. Ainsi la molécule concernée aura tendance à être davantage retenue par le sol qu'une molécule de faible K_{ow} .

- K_H : la constante de Henry

Cette constante est issue de la loi de Henry qui établit une relation entre la pression partielle p_i d'un corps pur gazeux et sa fraction molaire x_i dans un solvant. La constante de Henry traduit la volatilité de la molécule. K_H est le rapport entre la pression de vapeur au-dessus du liquide et sa fraction molaire dans le liquide. Une molécule est considérée comme volatile si sa constante est supérieure à $1.10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$.

- α : polarisabilité moléculaire

La polarisabilité moléculaire traduit, quant à elle, la faculté de déformation du nuage électronique sous l'influence d'un champ électrique uniforme. Dans l'environnement, plus une molécule sera polarisable, plus les interactions entre la surface du sol et la molécule seront facilitées.

- HOMOLUMO

L'intervalle HOMOLUMO traduit l'énergie comprise entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et la plus basse vacante. Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les

mécanismes réactionnels. Cette différence d'énergie sert de mesure de l'excitabilité d'une molécule. Ainsi, plus l'intervalle d'énergie sera faible et plus la molécule pourra interagir avec l'environnement.

- ICIS : Index de l'interaction cohésive dans les solides

L'interaction cohésive correspond à la force qui s'exerce entre deux molécules identiques, s'opposant à leur séparation. Il semblerait donc que plus cette interaction est importante et moins la molécule a la possibilité d'interagir avec un élément extérieur tel que le sol.

- GD : globularité

La globularité est un critère traduisant la forme moléculaire, plus précisément son éloignement d'une sphère. Plus l'indice globulaire est élevé, plus la molécule a tendance à visuellement se comporter telle une sphère. Les surfaces de contact sont alors plus petites et les interactions possibles avec le sol diminuées.

- NHA : Nombre d'accepteurs d'hydrogène

Il s'agit du nombre d'atomes possédant des doublets non liants et capable de se lier par liaisons hydrogène à d'autres molécules. Les interactions sol-pesticide pouvant s'effectuer par liaisons hydrogènes, il semblerait donc que plus le NHA est grand, plus la molécule a la capacité à interagir avec le sol.

- DM : moment dipolaire

L'existence d'un moment dipolaire dans une molécule a son origine dans la différence d'électronégativité entre atomes. La densité électronique est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Ceci entraîne une dissymétrie dans la répartition des électrons de liaison. Ainsi, plus le moment dipolaire d'une molécule est élevé, plus la dissymétrie dans la molécule est importante.

- Surface de van der Waals

Cette surface est décrite comme résultant de l'ensemble des surfaces atomiques définies par le rayon de van der Waals de chaque atome composant la molécule. On peut donc supposer que plus cette surface est grande et plus les possibilités d'interactions avec le sol sont importantes.

II. 4 Analyse des données

L'analyse des données est réalisée au moyen du logiciel XLSTAT2012 (version 2012.3, Addinsoft SARL, Paris, France). Ce logiciel est utilisé pour obtenir des matrices de corrélation et pour établir des relations entre les descripteurs moléculaires/propriétés physico-chimiques et les coefficients de distribution K_d issus des expériences d'adsorption.

Le test de Kendall est utilisé pour analyser un faible jeu de données (cas d'une famille de pesticides : phénylurées). Le test de Spearman est, quant à lui, utilisé pour analyser un jeu de données plus important : ensemble de pesticides issus de plusieurs familles (40 dans notre étude).

Les coefficients de corrélation (r) pour le test de Spearman, et les tau (T) dans le cadre du test de Kendall mesurent le degré de liaison entre les deux variables à l'étude (K_d et un descripteur moléculaire ou une propriété physico-chimique). Dans notre étude, on choisit un intervalle de confiance de 95%. Plus précisément, on définit l'hypothèse nulle H_0 à tester : absence de corrélation entre les paramètres. On définit p comme étant la probabilité que H_0 soit vraie. Un intervalle de confiance de 95 % ($p < 0,05$) signifie que dans 95 % des cas, l'expérimentateur ne se trompera pas en rejetant l'hypothèse H_0 . Si la valeur p est plus grande que 0,05, le test est non concluant, ce qui revient à dire que l'on ne peut rien affirmer. Si la valeur de p est plus petite que 0,05 on rejette l'hypothèse nulle et une corrélation existe entre les deux variables testées. Ainsi, deux variables corréleront significativement pour une valeur de p inférieure à 0,05.

Une fois la matrice de corrélation établie, les descripteurs ou propriétés physico-chimiques corrélant le plus avec K_d sont identifiés (r ou T les plus grands pour $p < 0,05$). A partir de ces descripteurs ou propriétés physico-chimiques, des relations linéaires simples ou multiples sont proposées et testées. Ainsi, *via* le logiciel XLSTAT 2012, des relations à 1, 2 ou encore 3 paramètres sont établies : $\log K_d = f(\text{descripteur(s) moléculaire(s) ou propriété(s) physico-chimique(s)})$. Ces relations permettent alors de prédire K_d en fonction des descripteurs moléculaires ou propriétés physico-chimiques.

La pertinence des prédictions établies par ces différentes relations est évaluée par la méthode RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) à l'aide du logiciel R (2012). RMSEP mesure la variabilité de la différence entre les valeurs prédites par le modèle proposé et les valeurs de référence (nos valeurs expérimentales). A partir d'un jeu de données de référence (r_i) et de valeurs prédites (p_i) pour chacun des pesticides, il s'agit de calculer RMSEP:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{(\sum d_i^2)}{n}} \quad (\text{Equation 18})$$

où $d_i = r_i - p_i$ et n est le nombre de molécules étudiées. Le RMSEP a été calculé *via* une validation croisée afin d'estimer au mieux la fiabilité des modèles. Cette méthode consiste à calculer le RMSEP sur $(n-1)$ observations puis le modèle est validé sur la $n^{\text{ième}}$ observation. Cette opération est répétée n fois. Ainsi, la valeur finale du RMSEP est une moyenne des n RMSEP calculés.

La qualité du modèle ou de la relation augmente lorsque la valeur du RMSEP diminue. Le modèle choisi sera alors celui pour lequel la valeur du RMSEP est la plus faible.

Le RMSEP est plus adapté que l'utilisation habituelle du coefficient de détermination R^2 pour évaluer la qualité d'un modèle. En effet, contrairement au coefficient de détermination R^2 , le RMSEP permet la comparaison de :

- deux modèles à nombre de variables identique mais construit avec un nombre différent d'échantillons,
- deux modèles à nombre de variables différent.

CHAPITRE III.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1 Introduction

Cette partie est consacrée aux résultats des travaux de recherche obtenus au cours de cette thèse. Elle est présentée sous forme d'articles scientifiques (5) soumis ou acceptés dans des journaux à comité de lecture de chimie environnementale :

- Article 1: Comparison of retention of three pesticides onto a calcareous soil: ethofumesate, fenuron and tebuconazole - Equilibrium and column experiments (soumis dans Environmental Science and Pollution Research).
- Article 2: Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides. Part A : from phenylurea herbicides (soumis à Science of the Total Environment).
- Article 3: Leaching potential of phenylurea herbicides in a calcareous soil. Comparison of column elution and batch studies (accepté dans Environmental Science and Pollution Research).
- Article 4: Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides. Part B : from various chemical families (soumis à Science of the Total Environment)

Ces articles sont précédés d'une note explicative concernant les objectifs de l'étude, les principaux résultats obtenus et les conclusions.

L'objectif global de cette thèse consiste à établir une relation de type structure-propriétés entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et leur rétention dans les sols. Comme précédemment expliqué dans le chapitre I, de nombreuses relations sont actuellement proposées dans la littérature et prônent notamment l'hydrophobicité ou la solubilité comme étant les paramètres intrinsèques des molécules responsables de leur transfert des sols aux nappes souterraines. Un des inconvénients de ces études réside dans l'origine des données utilisées pour construire ces modèles. En effet, ces derniers sont généralement le fruit d'une compilation de données de la littérature obtenues suite à des expériences qui ne sont réalisées ni dans les mêmes conditions, ni par le même expérimentateur ce qui en toute rigueur pourrait amener à fausser les études. D'autre part, ces études utilisent souvent comme paramètre de transfert le coefficient de distribution normalisé au taux de matière organique K_{oc} . Or il a été montré dans des travaux précédents (Gaultier *et al.* 2006, El Arfaoui *et al.* 2009, 2012), que la matière organique n'est pas le seul paramètre des sols gouvernant la rétention des pesticides mais que le calcaire joue également un rôle important. Une partie de la région Champagne-Ardenne est dénommée Champagne crayeuse du fait de l'abondance du calcaire dans les sols. Les relations établies dans la littérature tenant uniquement compte de la matière organique, ne semblent donc pas adaptées à la prédiction du transfert des pesticides du sol aux nappes dans cette région de France. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude. *In fine*, il s'agit d'établir une relation QSPR applicable aux sols de Champagne (comme à d'autres sols calcaires) à partir d'un même jeu de données (provenant des résultats de la thèse) afin de fiabiliser la démarche.

III. 2 Article 1: Comparison of retention properties of three pesticides onto a calcareous soil: ethofumesate, fenuron and tebuconazole - Equilibrium and column experiments

Le point de départ de ce travail repose sur l'étude de trois molécules de structures et propriétés différentes ($\log K_{ow}$, S, MW, K_H) et issues de familles chimiques différentes. Les trois molécules d'intérêt sont l'éthofumésate, le fénuron et le tébuconazole. Des expériences d'adsorption en réacteurs fermés ont tout d'abord été réalisées pour ces trois molécules sur le sol de Thibie (sol S2 calcaire à 81,3 %) selon le protocole expérimental décrit au chapitre II. Les isothermes d'adsorption ont été tracées pour chacune des molécules. Le modèle de Freundlich permet de décrire correctement les isothermes des trois molécules sur le sol de craie, indiquant une adsorption sur des sites hétérogènes de la surface avec des énergies d'adsorption différentes. Le coefficient de distribution K_d a été déterminé dans la partie linéaire de ces isothermes, correspondant aux faibles concentrations généralement rencontrées dans l'environnement. La comparaison de ces coefficients révèle une forte affinité du tébuconazole pour le sol ($K_d = 15,5 \text{ L.kg}^{-1}$). Le fénuron est quant à lui faiblement adsorbé avec un K_d de $0,5 \text{ L.kg}^{-1}$ et l'éthofumésate présente un comportement intermédiaire avec un K_d de $4,2 \text{ L.kg}^{-1}$.

Conjointement à ces expériences en réacteurs fermés, des expériences en colonnes de sol reconstituées en laboratoire ont été mises au point pour ces trois molécules afin d'étudier leur transfert vertical. Ces expériences conduisent à l'obtention de deux types de courbes d'élution. La première représente le rapport de la quantité éluee sur la quantité initialement déposée en tête de colonne en fonction du nombre de volume du lit. Le nombre de volume du lit correspond en pratique au volume d'eau élué rapporté au volume de sol utilisé dans la colonne. La deuxième courbe montre le pourcentage cumulé de pesticide élué en fonction du nombre de volume du lit. Ces courbes d'élution montrent qu'en mode transfert vertical, le tébuconazole est le pesticide le plus retenu sur la colonne. En effet, il présente un pic d'élution très étalé et la quantité retrouvée à la fin de l'expérience représente moins de 80 %

de la quantité initialement déposée en tête de colonne. Le fénuron présente la mobilité la plus importante des trois pesticides avec plus de 90 % de la quantité initiale retrouvée en fin d'expérience et un pic d'éluion important et bien défini.

Chaque pesticide étudié présente un comportement similaire en batch et en colonne. Pour les deux types d'expériences, ils peuvent donc être classés suivant leur degré de mobilité : tébuconazole < éthofumésate < fénuron. Pour expliquer cette différence de mobilité observée, une étude qualitative a été réalisée sur ces trois molécules. Après comparaison de leurs principales propriétés physico-chimiques, il s'avère que l'hydrophobicité, la solubilité, le nombre de cycles présent dans la molécule ainsi que la masse molaire pourraient avoir une influence et expliquer l'adsorption des pesticides. En effet, $\log K_{ow}$ diminue lorsqu'on passe du tebuconazole (3,70) au fénuron (0,98), et la solubilité, quant à elle, augmente de 36 mg.L^{-1} pour le tebuconazole à 3850 mg.L^{-1} pour le fénuron. La masse molaire ainsi que le nombre de cycles dans les molécules augmente du fénuron au tébuconazole. Ainsi, il semblerait que l'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité et l'augmentation de l'hydrophobicité, de la masse molaire et du nombre de cycles. En première approche les paramètres de solubilité et d'hydrophobicité proposés dans la littérature semblent donc pertinents pour expliquer la rétention des pesticides dans le cas particulier des sols calcaires. Cette étude qualitative a besoin d'être précisée et étendue à un nombre plus conséquent de molécules que ce soit au niveau des expériences en batch qu'au niveau des expériences en colonnes.

Comparison of retention of three pesticides onto a calcareous soil: ethofumesate, fenuron and tebuconazole - equilibrium and column experiments

Julie Langeron^{a,b}, Stéphanie Sayen^{a*}, Michel Couderchet^b, Emmanuel Guillon^a

^aInstitut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Chimie de Coordination, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

^bUnité de Recherche Vigne et Vins de Champagne (URVVC, EA 4707), Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims cedex 2, France

* Corresponding author phone: +33 (0) 3 26 91 85 15; Fax: +33 (0) 3 26 91 32 43;

E-mail: stephanie.sayen@univ-reims.fr

Prepared for publication in *Environmental Science and Pollution Research*

Abstract

Adsorption of three pesticides from three different chemical families was studied in the particular case of a calcareous soil (81.3 % of calcite): tebuconazole, ethofumesate and fenuron. From batch experiments, adsorption isotherms were obtained and fitted with Freundlich model. Distribution coefficients K_d were calculated and compared. Leaching potential of the three molecules was also evaluated by column experiments. Behaviour of tebuconazole, ethofumesate and fenuron were the same for batch and column experiments. Tebuconazole had more affinity with soil than the two other pesticides. Its K_d was 15.5 L kg^{-1} and its elution curve was very broad. Fenuron was the less retained ($K_d = 0.5 \text{ L kg}^{-1}$) and its elution peak was sharp and appeared rapidly. Ethofumesate had an intermediate behaviour. Several physico-chemical properties of the three molecules were compared. Hydrophobicity, solubility, molecular weight, and number of aromatic rings seemed to play a role in retention of these three pesticides on the calcareous soil.

Keywords ethofumesate, fenuron, tebuconazole, adsorption, transfer, column, K_d

Introduction

Over the past decades, contamination of groundwater due to pesticide use in agriculture has become an important environmental concern. Indeed, degradation of groundwater quality threatens at mid or long-term their function as supply of drinking water, and can have direct effects on ecosystems, and human health (Arias-Estevez et al. 2008). Among various processes that can occur, retention and transfer of pesticides in soils are important phenomena that should be understood in order to be able to explain and hopefully predict groundwater contamination risk (Nemeth-Konda et al. 2002). These two phenomena are linked since pesticide retention onto soils determines their availability for transfer to surface- and ground-waters (Arias-Estevez et al. 2008; Grathwohl and Susset 2009).

Pesticide retention and transfer are governed by both soil and pesticide properties. Organic matter (OM) is often reported as the main soil component involved in pesticide adsorption (Albers et al. 2008; Bronner and Goss 2011), but clay minerals can also contribute to this process (Pantani et al. 1997; Spark and Swift 2002; Polati et al. 2006). In the particular case of calcareous soils, calcite content has to be taken into account given its inhibiting effect on organic matter retention properties (El Arfaoui et al. 2009, 2012). Retention also depends on pesticide physico-chemical properties (Gevao et al. 2000; Husskonen 2003), as it was shown for example with eleven herbicides from the phenylurea family (Langeron et al. 2012, submitted).

The aim of this study was to compare the behaviour of three pesticides displaying different physico-chemical properties in the particular case of a calcareous soil. The studied pesticides, fenuron, ethofumesate, and tebuconazole (Table 1) belong to different chemical families: phenylurea, benzofuran, and triazole, respectively. Ethofumesate and tebuconazole are used all over the world. They are used in USA (Strickland et al. 2004; Gardner and Branham 2001) but also in a large number of European countries (Germany, Spain, Italy, Denmark, United Kingdom...) (PPDB 2012) and more particularly in north-east of France (Champagne-Ardenne) on field crops. Ethofumesate is a pre- and post-emergence herbicide used to control a range of grasses and broadleaf weeds in several crops such as sugar beet (Gardner and Branham 2001; Kucharski and Sadowski 2008). Tebuconazole is a fungicide effective against various smut and bunt diseases in cereals and other field crops like onions (Mohapatra and Deepa 2011). Fenuron is a pre-emergence herbicide that was used in vegetables and post-planting in leeks, onions and soft fruits, even in nursery trees (Hermosin et al. 2001). It is no longer registered for use in the European Union. It is a photosynthetic inhibitor which is absorbed by plants through the roots.

These three molecules were selected due to their different physico-chemical properties. Indeed, not only they belong to three different chemical families, but they also have different solubility in water, hydrophobicity, ionizability, and molecular weight (Table 1). Thus, a different behaviour of these three molecules towards their retention on soil is expected. In this context, batch experiments were conducted in order to determine their distribution coefficient K_d that reflects soil retention, together with column experiments in laboratory conditions to compare their transfer through the soil.

Materials and methods

Soil

The soil was taken from a field crop in Thibie, near Reims (France). Five sub-samples taken from the 0-15 cm horizon were pooled together, dried at room temperature, ground in a mortar and sieved at < 2 mm. The soil was further homogenized, transferred to closed vessels and stored at 277 K. The soil physico-chemical characteristics were determined by an agronomy analysis laboratory (Chaîne d'Analyse Marne Ardennes, Reims, France) following french and international standard methods. For particle size analysis, classical method using a sedimentation pipette was applied without decarbonation (NF X31-107 2003). The methods used for the determination of pH (water), organic carbon (OC) content, cationic exchange capacity (CEC), and calcite content were ISO 10390 (NF ISO 10390 2005), ISO 14235 (NF ISO 14235 1998), X31-130 (NF X31-130 1999), and ISO 10693 (NF ISO 10693 1995), respectively. OM content was calculated as follows: $OM\% = 1.72 \times OC\%$. The main physico-chemical characteristics and textural analysis of the soil are given in Table 2.

Chemicals

Pesticide solutions were prepared from standard reference materials (> 99 % purity) purchased from Sigma Aldrich. The chemical structures of the molecules are reported in Table 1 together with their main properties. For batch experiments, stock solutions were prepared in ultra-pure water (ALPHA Q, $18 M\Omega\text{ cm}^{-1}$) at 2×10^{-4} mol L⁻¹ for fenuron, 10^{-4} mol L⁻¹ for ethofumesate and 9×10^{-5} mol L⁻¹ for tebuconazole. In the case of column experiments, stock solutions were prepared at 9×10^{-5} mol L⁻¹ for the three molecules.

Batch experiments

Adsorption experiments were carried out in batch conditions at room temperature (293 K) and at the natural soil pH (pH 8.2) by suspending 1 g of soil sample (40 g L^{-1}) in ultra-pure water (ALPHA Q, $18 M\Omega\text{ cm}^{-1}$). The suspensions were stirred during 24 hours to ensure hydration of soil particles, which corresponds to the solid-liquid equilibrium. After this pre-equilibrium time, the pesticide was added to the batch in variable quantity in order to obtain the selected concentration ranging from 10^{-6} to 10^{-4} mol L⁻¹. The volume was then adjusted to 25 mL with ultra-pure water and the suspensions were shaken with an automatic shaker for the time necessary to ensure the complete adsorption. The adsorption equilibrium time was determined by kinetic experiments conducted at a pesticide concentration of 10^{-5} mol L⁻¹ by varying the contact time between soil and pesticide from 2 to 96 hours. Finally, the soil suspensions were centrifuged and the supernatants were analysed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) in order to determine the pesticide residual concentration. Adsorbed amounts were calculated by difference between introduced and residual concentrations. All experiments were duplicated and blanks were performed to ensure that there was no adsorption onto vessels and no degradation during experiments.

The adsorption isotherm data were analysed according to the Freundlich equation expressed by:

$$C_s = K_f \cdot C_e$$

where C_s is the quantity of adsorbed pesticide per weight unit of soil (mg g^{-1}), C_e (mg L^{-1}) the corresponding equilibrium solution concentration, K_f the Freundlich distribution coefficient, and n a constant indicative of the non-linearity degree (dimensionless).

Adsorption data were also used to determine the K_d distribution coefficient expressed as:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

Column experiments

The soil aggregates (20 g of dry soil sieved at 2 mm) were uniformly handpacked into a glass column of 2.5 cm internal diameter and 4.5 cm of height. Quartz wool was placed at the bottom of the column to avoid soil particle elution. All experiments were performed at 293 K and at the natural soil pH (8.2). The column was first hydrated with 40 mL of ultra-pure water. The pesticide solution (1 mL at $9.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) was added at the top of the column with a micropipette. The contact time between soil and pesticide was 16 hours. Then, the pesticide was eluted with ultra-pure water using a peristaltic pump at a flow rate of 0.2 mL min^{-1} . Column eluates were collected in glass tubes every 13 minutes and each fraction was weighted to determine the exact volume. Pesticide concentration was determined in each fraction by HPLC. The results of pesticide elution were presented in the form of breakthrough curves (BTC), which plot the effluent pesticide amount relative to applied pesticide amount m/m_0 , or cumulative pesticide amount, in the collected fractions against number of bed volumes (nBV). The number of bed volumes (nBV) is defined as:

$$nBV = \frac{\text{volume of eluted water}}{\text{volume of solid bed}}$$

Analytical procedure

Pesticides were analyzed by HPLC. The system was a Varian Prostar 230 Chromatograph equipped with a Varian Prostar 330 photodiode array detector (Agilent, Les Ullis, France). Detection was done at 220 nm, 221 nm and 236 nm for ethofumesate, tebuconazole and fenuron, respectively. The column was a C18 reverse phase Kromasil ($5 \mu\text{m} \times 250 \text{ mm} \times 3.6 \text{ mm}$). Ethofumesate was eluted at a flow rate of 0.9 mL min^{-1} with a gradient of ACN/H₂O from 50/50 to 100/0 % v/v. Tebuconazole was eluted at a flow rate of 0.8 mL min^{-1} with a gradient of ACN/H₂O + 0.5 % KOH from 50/50 to 100/0 % v/v. Fenuron was eluted at a flow rate of 0.7 mL min^{-1} with a gradient of ACN/H₂O from 20/80 to 70/30 % v/v. For ethofumesate, fenuron, and tebuconazole, detection limit (LOD) was 7×10^{-9} , $4.0 \cdot 10^{-8}$, and $6.6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectively. The measurement repeatability corresponded to a standard deviation of 2.2, 4.5, and 3.9 % at 95 % interval of confidence ($n = 10$), respectively.

Results

Adsorption of fenuron, ethofumesate and tebuconazole

Kinetic experiments were first performed in order to determine the time necessary to reach adsorption equilibrium (Fig. 1). The curve shape was very similar for the three molecules, and two steps in the adsorption process could be identified: the first one, where the adsorbed pesticide amount increased rapidly with time, and a second one, a plateau corresponding to an equilibrium that was reached within 16 hours for the three pesticides. However, in term of adsorbed amount, great differences were observed between the studied molecules in accordance with their different physico-chemical properties. Tebuconazole was the most retained molecule onto the soil followed by ethofumesate and fenuron. Tebuconazole was adsorbed at 36 % of the introduced amount against only 12 and 2 % for ethofumesate and fenuron, respectively. To better evidence the differences observed in term of retained quantities, the influence of introduced pesticide concentration on adsorbed amounts was studied. Thus, adsorption isotherms as a function of equilibrium pesticide concentration were plotted for the three molecules and are reported in Fig. 2a. Within the introduced concentration range, no plateau was reached, indicating that the sorption sites were not saturated at the studied concentration range. For an identical introduced concentration of $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, the adsorbed quantity was more than five times higher for ethofumesate and almost twenty times more for tebuconazole than for fenuron confirming the kinetic experiment results.

The adsorption isotherm data were correctly fitted using the Freundlich equation, with determination coefficients that ranged from 0.907 (for fenuron) to 0.991 (for tebuconazole), in accordance with adsorption on energetically heterogeneous surface sites (Adamson 1990), which is the case of soils. The corresponding Freundlich parameters are listed in Table 3. Even if in this study the n values were not very different to allow a direct comparison of K_f values, their confrontation to literature data was impossible given the variability often observed for the n values. Thus, it seemed more correct to use the distribution coefficient K_d to compare adsorption of the three pesticides. Indeed, in the lower equilibrium concentration range, which corresponds to environmental relevant concentrations, the linearity of isotherms (Fig. 2b) made it possible to describe pesticide adsorption by this soil-water partition coefficient. Moreover, K_d is considered in many references as an important parameter controlling the fate and behaviour of pesticides in soils (Doucette 2003; Weber et al. 2004; Kah and Brown 2007). This linear part of isotherms was fitted by Ordinary Least Square (OLS) Regression with good determination coefficients for tebuconazole and ethofumesate ($R^2 = 0.970$ and 0.985 , respectively) but not for fenuron ($R^2 = 0.582$). The resulting K_d values are reported in Table 3. The poor R^2 value obtained for fenuron may be explained by its very small K_d value implying a higher uncertainty on measurements. K_d values were equal to 0.5, 4.2 and 15.5 L kg^{-1} for fenuron, ethofumesate, and tebuconazole, respectively. Thus, regarding K_d values, pesticide retention onto the soil can be classified in the order fenuron < ethofumesate < tebuconazole.

Leaching of fenuron, ethofumesate, and tebuconazole

From column experiments, elution curves were plotted (Figs. 3 and 4). From these curves, three parameters were defined: the maximum m/m_0 (m/m_{0max}), the number of BV at m/m_{0max} (nBV_{max}), and the % recovery at the end of the experiment. Fenuron was the first pesticide to be eluted. Its breakthrough curve (Fig. 3) showed an increase in m/m_0 up to a maximum ($m/m_{0max} = 0.16$) that was reached at $nBV_{max} = 0.32$. Then, the ratio m/m_0 decreased until no more fenuron was detected in the eluate. The peak relative to fenuron was higher and narrower than that of ethofumesate and tebuconazole, the quantity adsorbed onto the soil was the lowest and desorption appeared rapidly after percolation. As indicated by the cumulative leachate curve (Fig. 4) the percentage of pesticide recovery at the end of the experiment was 93 % after 3.1 nBV. Consequently, fenuron had a relatively low affinity with the soil.

The behaviour of tebuconazole regarding vertical transfer was very different. Its peak, very wide and not well defined, appeared at 1.32 nBV (nBV_{max}) and $m/m_{0max} = 0.02$, indicating a very strong affinity with the soil. This was confirmed by the cumulative elution curve (Fig.4) since only 78% of applied initial amount was recovered after elution of 10.8 nBV.

As for ethofumesate, it displayed an intermediate behaviour. The peak was maximum at $m/m_{0max} = 0.08$, which corresponded to $nBV_{max} = 0.37$, and its width and height were intermediate relative to fenuron and tebuconazole.

Thus, leaching potential of pesticides can be classified in the order fenuron > ethofumesate > tebuconazole.

Results of batch and leaching experiments led to the same conclusions. Fenuron had less affinity with soil, tebuconazole was the more retained and ethofumesate had an intermediate behaviour. Soil being the same for the three pesticides and both types of experiments (batch and column), only variability in pesticide properties could explain differences observed in the results.

Discussion

The three studied pesticides belong to three different chemical families and display different structures, functional groups and properties (Table 1). Tebuconazole is a triazole fungicide; ethofumesate and fenuron are benzofuran and phenylurea herbicides, respectively.

Fenuron and ethofumesate are not ionisable pesticides, whereas tebuconazole displays a pK_a value equal to 2.3 (Toxnet 2012) rendering the molecule protonated under acidic conditions ($pH < 2.3$). The additional proton is delocalisable on triazole ring. Weber (1969) showed that adsorption on soil of S-triazines was strongly dependent on pH with a maximum adsorption by soil organic colloids occurring at pH near the pesticide pK_a value. This was attributed to interactions between negative charges of organic matter and the positively charged pesticide due to protonation. Thus, a similar behaviour for tebuconazole could be expected because of its pK_a . However, in our study tebuconazole was in its neutral form given that adsorption experiments were carried out at the natural soil pH (8.2). Consequently, the fact that tebuconazole was the most adsorbed of the three studied molecules (Figs. 1 and 2) could not be explained by its ionisable character. The molecular weight of

tebuconazole, ethofumesate, and fenuron is 307.82, 286.34, and 164.20 g mol⁻¹, respectively. It seemed that the more important the molecule size was, higher the K_d value was. Regarding solubility which is found in the literature as an important parameter governing adsorption (Gawlik et al. 1997; Doucette 2003), tebuconazole was less soluble in water ($S = 36 \text{ mg L}^{-1}$) than the two other pesticides ($S = 50 \text{ mg L}^{-1}$ for ethofumesate, 3850 mg L⁻¹ for fenuron) and it presented the highest K_d distribution coefficient. Accordingly, fenuron had the highest solubility and the lowest K_d value, and intermediate solubility value of ethofumesate led to an intermediate behaviour in retention (intermediate K_d value). Concerning the influence of hydrophobicity ($\log K_{ow}$), higher K_{ow} resulted in higher K_d in agreement with literature data (Nemeth-Konda et al. 2002; Doucette 2003; Kah and Brown 2007). Indeed, $\log K_{ow}$ of tebuconazole was 3.70 ($K_d = 15.5 \text{ L kg}^{-1}$) whereas $\log K_{ow}$ for ethofumesate and fenuron were 2.70 ($K_d = 4.2 \text{ L kg}^{-1}$) and 0.98 ($K_d = 0.5 \text{ L kg}^{-1}$), respectively.

Thus, molecular weight, solubility and hydrophobicity seemed to be physico-chemical properties which would influence pesticide retention at the calcareous soil surface. In the literature, numerous studies showed that the retention (K_d) was closely related to the octanol-water partition coefficient K_{ow} and the water solubility S of the chemical compound (Chin et al. 1988; Gawlik et al. 1997; Doucette 2003). Chiou et al. (1983) demonstrated that water solubility was the main factor controlling the partition of non-ionic organic solutes between organic matter and water. Fouque-Brouard and Fournier (1996) studied the adsorption and leaching of five herbicides from the same chemical family (phenylurea). They observed that retention parameter (K_d) increased with the molecule hydrophobic character which is in accordance with the results presented here. A thorough study carried out by Huuskonen (2003), reporting soil sorption coefficients compiled from the literature, highlighted that other physico-chemical properties could also influence retention. Using multiple linear regressions and a training set of 403 compounds, the model he proposed to describe sorption of organic chemicals onto soil organic matter took into account molecular solubility, hydrophobicity, molecular weight, flexibility expressed as the number of rotational bonds, planarity expressed as the number of aromatic rings and ionization. An increase of molecular weight and number of aromatic rings led to a decrease in solubility and an increase of retention. These results are in accordance with our study despite the fact that the soil used here had a very high calcite content that may impair pesticide access to organic matter (El Arfaoui et al., 2009 and 2012). Indeed, comparing the structures of the three studied pesticides, tebuconazole had two aromatic cycles whereas ethofumesate and fenuron had only one.

Conclusion

Batch and column experiments were carried out in the particular case of a calcite-rich soil using pesticides from three chemical families with different physico-chemical properties. It seemed that the most important properties of pesticides governing retention and highlighted in previous studies are the same in the case of the calcareous soil. Thus, hydrophobicity, solubility, molecular weight and number of aromatic rings in molecules seemed to be physico-chemical properties governing retention.

To our knowledge, no mathematical study was carried out in the case of pesticide transfer using column data taking into account pesticide physico-chemical properties. However, column experiments gave results that were comparable to batch experiments for the three molecules. Therefore it can be proposed that transfer was governed by the same physico-chemical properties listed for batch experiments. In further experiments, this conclusion on transfer has to be investigated on a larger set of molecules. The aim will be to establish either a link between batch and column parameters, or between column parameters and physico-chemical properties of studied pesticides.

Acknowledgments This research is part of the AQUAL CPER Program. It was financed by the Conseil Général de la Marne, the French Ministry for Research and the European Fund for Regional Development (FEDER). We are grateful to the “Conseil Général de la Marne” for a grant to J.L.

References

Adamson AW (1990) *Physical Chemistry of Surfaces*, fifth edition, John Wiley and Sons Inc., New York

Albers CN, Banta GT, Hansen PE, Jacobsen OS (2008) Effect of Different Humic Substances on the Fate of Diuron and its Main Metabolite 3,4-Dichloroaniline. *Soil Environ Sci Technol* 42:8687-8691

Arias-Estevez M, Lopez-Periago E, Martinez-Carballo E, Simal-Gandara J, Mejuto J-C, Garcia-Rio L (2008) The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric Ecosyst Environ* 123:247-260

Bronner G, Goss K-U (2011) Sorption of organic chemicals to soil organic matter: influence of soil variability and pH dependence. *Environ Sci Technol* 45:1307-1312

Chin Y-P, Peven CS, Weber Jr WJ (1988) Estimating soil/sediment partition coefficients for organic compounds by high performance reverse phase liquid chromatography. *Water Res* 22:873-881

Chiou CT, Porter PE, Schmedding DW (1983) Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ Sci Technol* 17:227-231

Doucette WJ (2003) Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment coefficients for organic chemicals. *Environ Toxicol Chem* 22:1771-1778

El Arfaoui A, Sayen S, Marceau E, Stievano L, Guillon E, Couderchet M (2009) Relationship between soil composition and retention capacity of terbumeton onto chalky soils. *Environ Chem* 6:245-252

El Arfaoui A, Sayen S, Paris M, Keziou A, Couderchet M, Guillon E (2012) Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? *Sci Total Environ* 432:251-256

Fouque-Brouard CM, Fournier JM (1996) Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43:1793-1802

Gardner DS, Branham BE (2001) Mobility and dissipation of ethofumesate and halofenozide in turfgrass and bare soil. *J Agric Food Chem* 49:2894-2898

Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S, Kettrup A (1997) Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient; K_{oc} , of non-ionic organic compounds - a review. *Chemosphere* 34:2525-2551

Gevao B, Semple KT, Jones KC (2000) Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ Poll* 108:3-14

Grathwohl P, Susset B (2009) Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: theory and data. *Waste Manag* 29:2681-2688

Hermosin MC, Calderon MJ, Aguer J-P, Cornejo J (2001) Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest Manag Sci* 57:803-809

Huuskonen J (2003) Prediction of soil sorption coefficient of a diverse set of organic chemicals from molecular structure. *J Chem Inf Comput Sci* 43:1457-1462

Kah M, Brown CD (2007) Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. *J Agric Food Chem* 55:2312-2322

Kucharski M, Sadowski J (2009) Degradation of ethofumesate in soil under laboratory conditions. Polish J Environ Stud 18:243-247

Mohapatra S, Deepa M (2011) Residue dynamics of tebuconazole and quinalphos in immature onion bulb with leaves, mature onion bulb and soil. Bull Environ Contam Toxicol 87:703-707

Nemeth-Konda L, Fuleky G, Morovjan G, Csokan P (2002) Sorption behavior of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid, and isoproturon on Hungarian agricultural soil. Chemosphere 48:545-552

NF X31-107 (2003) Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol – Méthode à la pipette, (Association Française de Normalisation: Paris)

NF ISO 10390(2005) Qualité du sol - Détermination du pH, (Association Française de Normalisation: Paris)

NF ISO 14235 (1998) Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique, (Association Française de Normalisation: Paris)

NF X31-130 (1999) Qualité du sol - Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, (Association Française de Normalisation: Paris)

NF ISO 10693 (1995) Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate – Méthode volumétrique, (Association Française de Normalisation: Paris)

Pantani OL, Dousset S, Schiavon M, Fusi P (1997) Adsorption of isoproturon on homoionic clays. Chemosphere 35:2619-2626

Polati S, Angioi S, Gianotti V, Gosetti F, Gennaro MC (2006) Sorption of Pesticides on Kaolinite and Montmorillonite as a Function of Hydrophilicity. J Environ Sci Health B 41:333-344.

PPDB (2012) Pesticide Properties DataBase [Online] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>. Accessed 13 June 2012

Spark K, Swift RS (2002) Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci Total Environ* 298:147-161

Strickland TC, Potter TL, Joo H (2004) Tebuconazole dissipation and metabolism in Tifton loamy sand during laboratory incubation. *Pest Manag Sci* 60:703-709

Toxnet (2012) Chemical/physical properties of tebuconazole [Online] <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/.temp/~X5v5pr:1>. Accessed 20 September 2012

Weber JB (1969) Adsorption of S-triazines by soil organic matter. *Weed Science*. 17:417-421

Weber JB, Wilkerson GG, Reinhardt CF (2004) Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere* 55:157-166

Table 1 Structural formula and properties of tebuconazole, ethofumesate, and fenuron (Data source: PPDB 2012 and Toxnet 2012)

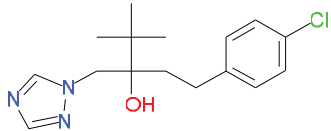
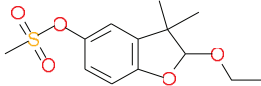
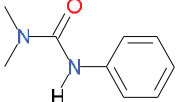
	Tebuconazole	Ethofumesate	Fenuron
Structural formula			
Chemical family	triazole	benzofuran	phenylurea
Molecular weight (g mol ⁻¹)	307.82	286.34	164.20
Hydrophobicity : log K _{ow}	3.70	2.70	0.98
Solubility in water (S) (pH= 7, T = 20°C) (mg L ⁻¹)	36	50	3850
pK _a	2.3	-	-

Table 2 Particle size analysis and physico-chemical characteristics of the soil sample (measured in the 0-2 mm fraction). Granulometry was obtained without decarbonation and is expressed as a weight percentage of dry mineral soil. OM and calcite contents are expressed as a weight percentage of dry whole soil

Textural analysis (% wt.)			pH _{water}	CEC (meq/100g)	Organic matter (% wt.)	Calcite (% wt.)
Clay < 2 μm	Silt 2-50 μm	Sand 50-2000 μm				
26.8	40.1	33.1	8.2	8.2	3.7	81.3

Table 3 Values of Freundlich parameters (K_f and n) and K_d sorption coefficients for adsorption on the soil of ethofumesate, fenuron and tebuconazole

	Freundlich			Linear model	
	K_f ($L^n mg^{1-n} kg^{-1}$)	n	R^2	K_d ($L kg^{-1}$)	R^2
Ethofumesate	3.7	0.89	0.958	4.2	0.582
Fenuron	0.6	0.90	0.907	0.5	0.985
Tebuconazole	15.2	0.85	0.991	15.5	0.970

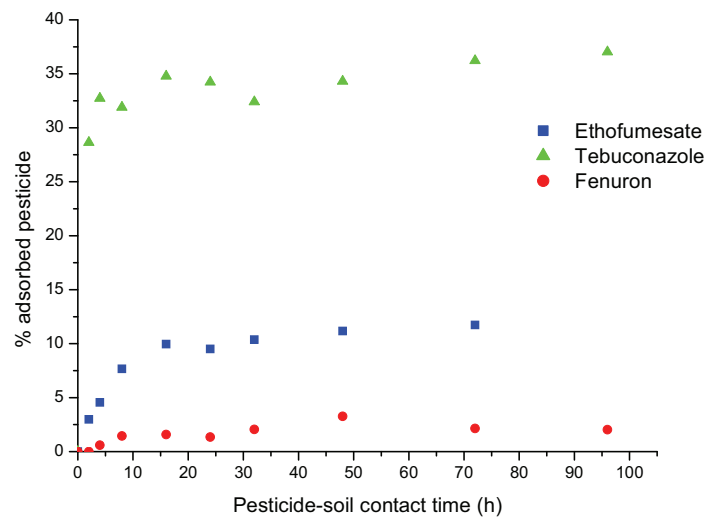
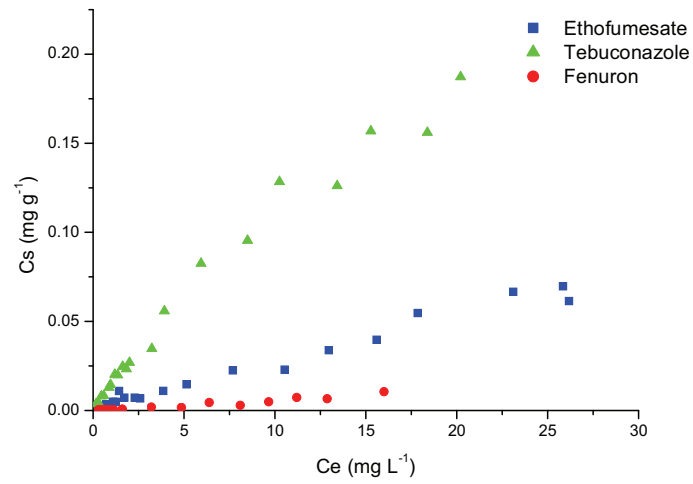


Fig. 1 Adsorption kinetics of ethofumesate, fenuron, and tebuconazole at the natural soil pH ($[\text{pesticide}] = 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, $T = 293$ K, soil = 40 g L $^{-1}$, $\phi < 2$ mm)

(a)



(b)

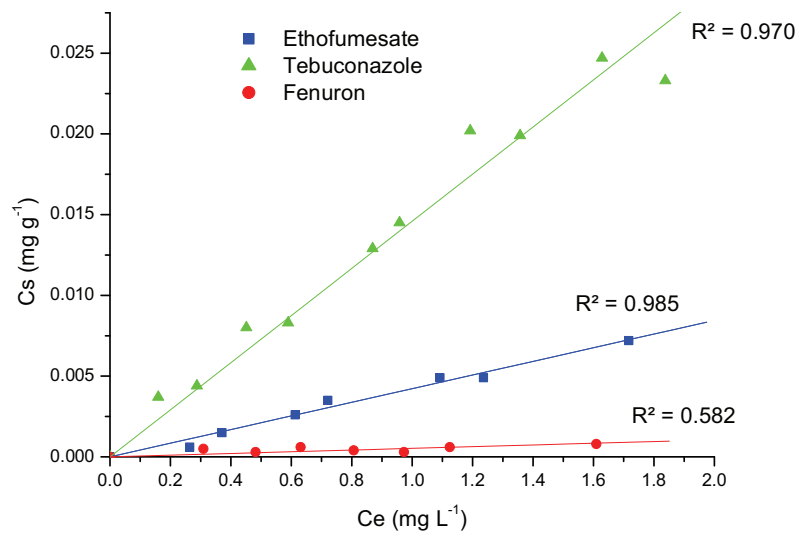


Fig. 2 Adsorption isotherms of ethofumesate, fenuron, and tebuconazole at the natural soil pH ($T = 293\text{ K}$, 40 g L^{-1} , $\phi < 2\text{ mm}$) (a), and magnification of the results for low equilibrium concentrations (b)

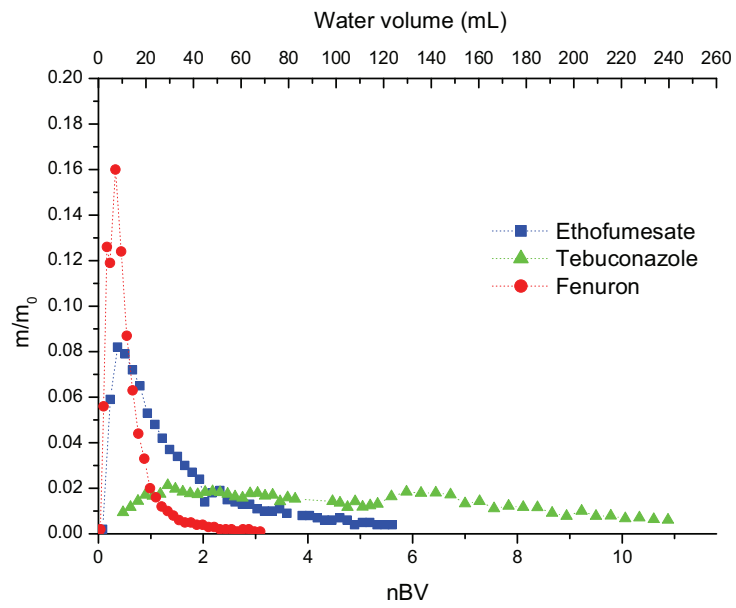


Fig. 3 Elution of pesticides with ultra-pure water through soil column after a single pesticide application ($[\text{pesticide}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $\phi < 2 \text{ mm}$, soil-pesticide contact time before elution started = 16 h, water flow = 0.2 mL min^{-1})

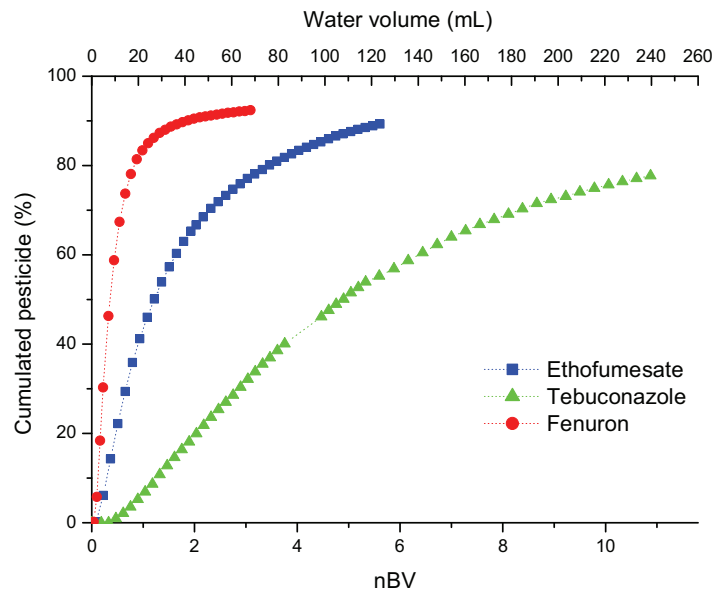
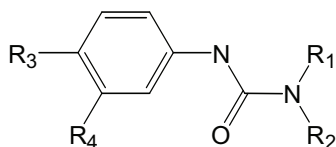


Fig. 4 Cumulative recovery of pesticide (% of applied quantity) after ultra-pure water elution through a soil column ($[\text{pesticide}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $\phi < 2 \text{ mm}$, soil-pesticide contact time before elution started = 16 h, water flow = 0.2 mL min^{-1})

III. 3 Article 2: Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides. Part A : from phenylurea herbicides (soumis dans Science of the Total Environment)

L'approche qualitative réalisée sur les trois pesticides a ensuite été approfondie. Rappelons que de cette approche, il est ressorti que l'adsorption de chacun des pesticides était similaire dans les études en batch et en colonne. L'approche qualitative a pu montrer que l'hydrophobicité, la solubilité, la masse molaire et le nombre de cycles contenus dans les molécules semblaient avoir de l'importance dans la rétention des pesticides étudiés. Pour préciser ces hypothèses, l'étude a été étendue à une famille de pesticides. La famille choisie est celle des phénylurées dont la structure de base est constituée d'un groupement phényle et d'un groupement urée. La différence entre les molécules étudiées repose sur la nature et le nombre des substituants sur le cycle aromatique :



$R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$

$R_3, R_4 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3, \text{OCH}_3$

Dans ce travail, on s'attache uniquement aux études à l'équilibre (batch). Elles ont été réalisées sur 12 phénylurées et les deux sols aux caractéristiques différentes notamment de par leur contenu en matière organique (S1 = 5,2 % et S2 = 3,7 %) et en calcaire (S1 = 5,6 % et S2 = 81,3 %).

A partir des isothermes d'adsorption, les coefficients d'adsorption K_d ont été déterminés aux faibles concentrations. Ils sont plus élevés pour le sol S1 en raison de sa plus grande teneur en matière organique et plus faible quantité de calcaire que S2, comme démontré dans les études précédentes de El Arfaoui *et al.* (2009, 2012).

Une étude statistique a ensuite été réalisée afin d'identifier les propriétés des pesticides influant sur leur rétention. Pour commencer, il est important de définir et de calculer les propriétés physico-chimiques à prendre en compte dans l'étude. Pour cela, les structures moléculaires 3D des 12 phénylurées ont été déterminées au moyen du logiciel Schrödinger. Les géométries obtenues ont été optimisées afin de minimiser l'énergie des molécules. A partir de ces structures 3D, il a ensuite été possible de calculer des descripteurs moléculaires tels que la polarisabilité, la surface accessible au solvant, le moment dipolaire... de chacune des molécules étudiées. Les descripteurs moléculaires à calculer ont été choisis d'une part en fonction de l'étude de Reddy et Locke (1994) et d'autre part en fonction de leur signification. L'étude de Reddy et Locke (1994) concerne la mise en place d'une relation de type QSPR pour la détermination de la valeur du $\log K_{ow}$ et la détermination du K_{oc} pour la famille des phénylurées. Cette étude montre que l'hydrophobicité est fortement corrélée au volume de van der Waals. La valeur du $\log K_{oc}$ semble elle aussi corrélée au volume de van der Waals mais également au moment dipolaire ainsi qu'à l'énergie de l'orbitale la plus basse vacante ces paramètres (LUMO). Considérant le volume de van der Waals comme paramètre redondant pour l'estimation du K_{oc} , nous avons choisis de garder dans notre étude K_{ow} , le moment dipolaire et l'énergie HOMOLUMO. Nous avons ensuite favorisé les descripteurs relevant d'interactions et permettant d'expliquer « simplement » la rétention. Quinze descripteurs moléculaires ont ainsi été calculés auxquels ont été ajoutés trois paramètres physico-chimiques (hydrophobicité, solubilité, constante de Henry) extraits de la littérature : la Pesticide Properties DataBase (PPDB).

Ces 18 descripteurs et les valeurs de K_d obtenues expérimentalement ont alors fait l'objet d'une analyse statistique afin d'obtenir une relation de type structure-propriétés (QSPR) pour chacun des sols. L'analyse statistique commence par une matrice de corrélation de Kendall entre les descripteurs choisis et les valeurs de K_d . La matrice de corrélation révèle que les paramètres corrélant le plus avec K_d sont l'hydrophobicité ($\log K_{ow}$), la polarisabilité (α), la solubilité, la masse molaire et la surface accessible au solvant. Ce sont donc ces paramètres qui semblent influencer la rétention des phénylurées sur les deux sols. Les propriétés des phénylurées gouvernant la rétention ayant été identifiées, l'objectif a ensuite été de proposer des relations linéarisées construites à partir des propriétés des molécules. Des modèles à 1, 2 et 3 paramètres ont été envisagés et testés. La qualité des modèles est évaluée par le calcul du

RMSEP. Les modèles à 1 paramètre utilisant $\log K_{ow}$ ou α présentent les plus faibles valeurs de RMSEP parmi tous les modèles à 1 paramètre. Les valeurs de RMSEP ne sont ensuite que très peu influencées par l'ajout d'un paramètre supplémentaire (2 paramètres). Enfin, il apparaît clairement que les modèles à 3 paramètres n'améliorent pas la qualité de la prédiction des valeurs de K_d . Ainsi, les modèles à 2 paramètres combinant la polarisabilité et l'hydrophobicité issue de la littérature ou la solubilité et la polarisabilité sont les plus appropriés pour la prédiction du K_d dans le cadre de la famille des phénylurées pour les deux sols étudiés. C'est ainsi que l'on peut affirmer que même dans le cas de sols très calcaires, les propriétés physico-chimiques gouvernant l'adsorption des phénylurées restent les mêmes que pour un sol faiblement calcaire.

Parallèlement à l'établissement de la QSPR, l'influence de la source des paramètres d'entrée a également été étudiée. En effet, le problème majeur rencontré avec les données de K_{ow} de la littérature provient de l'origine des données. Ces dernières sont calculées et/ou déterminées expérimentalement ce qui conduit à avoir des données d'origine différente. Il serait donc préférable pour les études de s'affranchir de cette variabilité. Trois sources de K_{ow} et deux sources de polarisabilité (α) ont été testées. Les K_{ow} sont soit issus de la base de données PPDB, soit issus d'un calcul quantique (Gaussian), soit issus d'un calcul empirique (Qikprop). La polarisabilité n'étant pas disponible dans la littérature, les deux sources de α proviennent, soit d'un calcul quantique (Gaussian), soit d'un calcul empirique (Qikprop). Les données quantiques sont issues d'un calcul *ab initio* basé sur la théorie des orbitales atomiques et la résolution de la fonction d'onde de Schrödinger. Ces calculs sont indépendants du logiciel quantique utilisé. Les calculs empiriques sont, quant à eux, issus de relations de type QSPR disponibles dans la littérature. L'origine et la nature des données sont donc nombreuses selon la relation utilisée par le logiciel pour calculer le paramètre. Dans ce cadre, les calculs quantiques sont donc plus fiables que les calculs empiriques. Les coefficients de corrélation et les régressions linéaires ont été recalculés à partir des nouvelles sources de α et de $\log K_{ow}$. L'approche quantique conduit à une meilleure corrélation entre α et K_d et une plus grande fiabilité dans la prédiction du K_d au vu des valeurs de RMSEP. En ce qui concerne l'hydrophobicité K_{ow} , l'origine des données (Gaussian ou littérature) conduit à

des valeurs similaires de RMSEP. Par conséquent, dans un souci d'homogénéité, il semble préférable d'utiliser les données de K_{ow} de l'approche quantique afin de s'affranchir de la variabilité des données de la littérature.

1 **Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides.**

2 **Part A : From phenylurea herbicides**

3

4 Alodie Blondel^{A,B}, Julie Langeron^{A,B}, Stéphanie Sayen^{A*}, Eric Hénon^{C*}, Michel Couderchet^B,
5 Emmanuel Guillon^A

6

7 ^A Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Chimie de
8 Coordination, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2,
9 France.

10 ^BUnité de Recherches Vigne et Vin de Champagne (URVVC EA 4707), Université de Reims
11 Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

12 ^C Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Biomolécule,
13 Synthèse et Mécanisme d'Action (Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687
14 Reims Cedex 2, France)

15

16 Submitted to Science of the Total environment

17

18 **KEYWORDS:** pesticides, adsorption, hydrophobicity, polarizability, molecular descriptors,
19 K_{ow} , solvation, DFT, K_d

20

21 **ABSTRACT:** The adsorption of twelve pesticides of the phenylurea family was studied by
22 batch experiments in order to determine adsorption coefficient, K_d . The study was conducted
23 in two soils chosen for their differences in organic matter and calcite contents. K_d pesticide
24 adsorption coefficients were higher for soil S1 than for soil S2 due to the presence of a higher
25 organic matter content and a lower calcite content in soil S1. To identify pesticide properties
26 governing retention, 18 molecular descriptors were considered. Class-specific QSPR soil
27 sorption models using 1, 2 and 3 descriptors were developed from our experimental data

28 using linear regressions. One of the aims of this work was to check whether QSPR models
29 that did not include literature values of K_{ow} were able to predict K_d coefficients in satisfactory
30 agreement with our experimental data. The influence of the level of theory in determining K_{ow}
31 and polarizability predictors on the predictive performance of the model was also examined
32 by comparing quantum chemistry and empirical (QikProp) approaches. The 1-descriptor
33 model using “quantum” polarizability α was found to perform almost as well as or better than
34 other models.

35

36

37 1. Introduction

38

39 Because of their wide use, pesticides are present in all environmental compartments
40 (Turgut et al., 2010; Messing et al., 2011) and especially in ground and surface waters (Palma
41 et al., 2004; Huber et al., 2000; Morvan et al., 2006). In France, 78 600 t of pesticides were
42 used in 2008 (Gatignol and Etienne, 2010) and herbicides are among the most utilized
43 molecules and more particularly phenylurea compounds (Blanchoud et al., 2007). Two
44 phenylureas, isoproturon and diuron, were detected in at least 48 % of the samples in the
45 Marne River, France; they represent with atrazine and mecoprop 40 % of the total
46 contamination of this river (Blanchoud et al., 2007). Moreover, phenylureas may cause
47 adverse effects on aquatic organisms such as algae (Arrhenius et al., 2004) bivalve species
48 (Damasio et al., 2010) and fish (Tierney et al., 2011) but they also can cause damage on small
49 mammals (Federico et al., 2011) and are suspected to be endocrine disruptors (Orton et al.,
50 2009). Because of their toxicity and their ubiquity in the water resource, the phenylurea
51 behavior in soils is of great interest and has been the object of several studies (Fava et al.,
52 2006; Salvestrini et al., 2008). Contamination of water is often the result of transfer through

53 and in the soils to the ground and surface waters.

54 Dissipation of a pesticide in soils is the result of phenomena such as volatilization (Guzzella
55 et al., 2006), degradation (Hussein et al., 2011) and leaching (Irace-Guigand and Aaron, 2003)
56 which in turn is mainly governed by pesticide adsorption in soils (Calvet, 1989). To evaluate
57 adsorption of a compound onto a soil, solid-liquid partition coefficient (K_d) may be
58 determined. This coefficient is the ratio of the pesticide concentration on the soil solid phase
59 to pesticide concentration in the soil solution at equilibrium. It is dependent on soil
60 characteristics like organic matter (Weber et al., 2004), clay (Liu et al., 2008) or calcite (El
61 Arfaoui et al., 2009 2012; Gaultier et al., 2006) contents and on pesticide molecular properties
62 (Gawlik et al., 1997).

63 Indices and models that predict the fate of pesticides in the environment commonly use K_{oc} to
64 describe adsorption. However, this parameter corresponds to the organic carbon normalized
65 sorption coefficient and it does not take into account the other soil constituents affecting
66 adsorption. It has recently been shown that not only organic matter but also calcite content
67 may have an important impact on pesticide retention in chalky soils (El Arfaoui et al., 2009
68 2012; Gaultier et al., 2006). That is the reason why two very different soils were chosen in this
69 study, one had high calcite content (S2) while the other one was rich in organic matter (S1).

70 The adsorption coefficients of twelve herbicides of the phenylurea family were
71 experimentally determined in these two different soils. Furthermore, this study aims at
72 providing a single source of adsorption coefficients obtained with the same experimental
73 protocol. This is necessary in order to derive a predictive model that correlates partition
74 coefficients K_d to changes in molecular properties. Because of the time consuming and
75 expensive experimental determination of K_d , quantitative structure-property relationships
76 (QSPR) are useful. Models are typically based on physico-chemical descriptors such as the
77 octanol-water partition coefficient K_{ow} , solubility (Huuskonen, 2003) or on typical molecular

78 descriptors (Gramatica et al., 2000; Baker et al., 2001) calculable from the structure of the
79 molecule (solvent-accessible surface area, number of hydrogen-acceptors, HOMO-LUMO
80 energy gap...). The validity of such models can be affected by the variation in available data
81 for these descriptors (*e.g.*, K_{ow} values vary from one source to the other). In the same way,
82 descriptors (*e.g.*, K_{ow} or polarizability) estimated from theoretical tools can vary depending on
83 the used approach (empirical fragment method or quantum mechanical method) and on
84 selected parameters within these theoretical methods (full details of the used algorithms may
85 not be available). Therefore, in parallel to our K_d experimental measurements, a QSPR study
86 was conducted and the influence of the source of the K_{ow} and solubility values on the model
87 was examined. One of the aims of this work was to check whether QSPR models without
88 measured values of K_{ow} were able to predict K_d coefficients in satisfactory agreement with our
89 experimental data. A class-specific equation allowing prediction of K_d is proposed for the
90 studied molecular family.

91

92 2. Materials and methods

93

94 2.1. Soils

95

96 The soils were collected from two locations in north east of France (Champagne-Ardenne).
97 One soil comes from a vineyard and the other one from a crop field. Five sub-samples of each
98 soil were taken from the top layer (2-20 cm) and pooled together. The soil samples were dried
99 at 313 K for 24 hours and then sieved at 2 mm. The soil physico-chemical characteristics were
100 determined by an agronomy analysis laboratory (Chaîne d'Analyse Marne Ardennes, Reims,
101 France) following French (NF) and international (ISO) standard methods. For particle size
102 analysis, classical methods using a sedimentation pipette were applied without decarbonation

103 (NF X31-107, 2003). The methods used for the determination of pH (water), organic carbon
104 (OC) content, cationic exchange capacity (CEC), and calcite content were ISO 10390 (2005),
105 ISO 14235 (1998), NF X31-130 (1999), and ISO 10693 (2000), respectively. OM content was
106 calculated as follows: $OM\% = 1.72 \times OC\% = 1.72 \times f_{oc}$.

107

108 2.2. Chemicals

109

110 The pesticide solutions were prepared from standard reference material (>99% purity)
111 purchased from Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). The chemical structures are
112 shown in Table 1. Stock solutions were prepared in distilled water at 0.2 mM excepted for
113 diuron at 0.09 mM and for neburon at 0.01 mM, due to their low solubility.

114

115 2.3. Adsorption experiments

116

117 Adsorption experiments were carried out in batch (equilibrium conditions) at room
118 temperature. All experiments were conducted in 50 mL centrifugation glass tubes. Soil
119 samples (1 g) were stirred for 24 hours with an orbital shaker in a variable amount of ultra-
120 pure water (12.50 to 24.75 mL; ALPHA Q, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) to ensure the hydration of soil
121 particles. After this pre-equilibrium time, pesticide was added to the batch, in variable
122 quantity, in order to obtain the selected concentration range from 0.001 to 0.1 mM in a total
123 volume of 25 mL. The batches were shaken until adsorption equilibrium was reached. The
124 equilibrium time was previously determined by kinetics experiments, in which the contact
125 time between the soil and the pesticide (0.01 mM) varied from 2 to 96 hours. The
126 suspensions were then centrifuged and the supernatants analyzed by HPLC. Two series of

127 adsorption experiments were carried out for each pesticide. Two blank samples were also
128 run. All adsorption experiments were conducted at natural soil pH.

129

130 2.4. Analytical methods

131

132 Analyses were conducted with a Varian Prostar 230 Chromatograph (Agilent, Les Ullis,
133 France) equipped with a photodiode array detector (Prostar 330, Agilent, Les Ullis, France).
134 The column was a C₁₈ reverse phase Kromasil (Cluzeau, Sainte Foy la Grande, France, length
135 250 mm, inner diameter 3 mm, particle size 5 μm) and the injection volume was 20 μL. All
136 the molecules were eluted with a gradient of acetonitrile (HPLC grade, VWR, Fontenay sous
137 Bois, France) and ultra-pure water (ALPHA Q, 18 MΩ cm⁻¹) (Table 2).

138

139 2.5. Calculation of descriptors and statistical analysis

140

141 MOLDEN (Schaftenaar et al., 2000) molecular modelling software was used to build initial
142 3-dimensional chemical structures. These structures were then subjected to full geometry
143 optimization in water and octanol within the Polarized Continuum Model (PCM) (Miertus et
144 al., 1981; Cossi et al., 2002; Tomasi et al., 2005; Scalmani and Frisch, 2010) *via* Gaussian 09
145 package (Frisch et al., 2009). Owing to the relative expensive computational cost of such
146 electronic structure calculations, no systematic conformational search was performed. The
147 HF-DFT method with the hybrid functional M06 (Zhao and Truhlar, 2008) and the all-
148 electrons 6-31++G** basis set was employed. The standard dielectric constants of water and
149 octanol implemented in the Gaussian program were used ($\epsilon = 78.36$ and 9.86 , respectively).
150 All minima were carefully characterized through harmonic frequency analysis (stationary

151 point with no imaginary frequency). Furthermore, the SMD solvation model (Marenich et al.,
152 2009) was specifically used for computing free energy of solvation of the solute in both
153 solvents in order to estimate the partition coefficient ($\log K_{ow}$) according to Eq. (1):

154

$$155 \quad -2.3 RT \log K_{ow} = \Delta_{solv} G^{\circ}(\text{octanol}) - \Delta_{solv} G^{\circ}(\text{water}) \quad (1)$$

156

157 Eighteen descriptors were employed (see Table 3). Twelve were computed from QikProp 3.3,
158 Schrödinger (QikProp, version 3.3, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2010). Five molecular
159 descriptors were calculated using the Gaussian program (g09). Along with the molecular
160 weight (MW), three physico-chemical properties were extracted from the Pesticide Properties
161 Database (PPDB, 2009) (data from the literature): octanol/water partition coefficient (K_{ow}),
162 solubility (S) and Henry's constant (K_H). The reliable estimation of K_{ow} is known to play a
163 fundamental role for accurately describing soil sorption coefficients. That is the reason why
164 we decided to use and compare different values of $\log K_{ow}$: data obtained from PPDB, from
165 quantum mechanical calculations (g09) and from empirical approach (QikProp). Similarly,
166 the polarizability (α) was calculated here using either electronic structure computations (g09),
167 or an empirical approach (QikProp).

168 Owing to our small sample size we have chosen the Kendall rank correlation coefficient to
169 determine the existence and strength of correlations between soil adsorption coefficient and
170 molecular descriptors. To be included in a regression model, we consider that descriptors had
171 to be statistically significant (p -value < 0.05) using the exact critical values for $N = 12$. To
172 establish the "best" model of prediction of K_d using the more significant variables, a leave-
173 one-out cross-validation procedure was used by means of root mean squared error of
174 prediction (RMSEP) using the R program (version 2.14-2, 2012). Consider a model $K_d = f$

175 (pesticide physico-chemical properties) + e, where e is the residual standard error. For any
176 pesticide P_i and soil 1 or 2, denote by y_i the value of the observed K_d , and by \hat{y}_i the K_d value
177 of pesticide P_i for soil 1 or 2 predicted by the model under evaluation (which is constructed
178 using all pesticides except pesticide P_i). The square error of prediction of y_i by \hat{y}_i is
179 $(y_i - \hat{y}_i)^2$. The mean square error of prediction is defined by $MSEP = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$, and
180 the root mean square error of prediction is $RMSEP = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$ in which n stands for the
181 number of objects. All models were compared using the RMSEP criterion. The best model is
182 one with the smallest RMSEP. The coefficients of any model have been estimated using the
183 method of least squares.

184

185 3. Results

186

187 3.1. Soils

188

189 Their main characteristics indicated great differences between the two soils (Table 4). Indeed,
190 soil S1 had a sandy-loam texture with a high organic matter content of 5.2% (hereafter
191 transposed as f_{oc}). Its calcite content was 7.5% (designated as f_{ca}). The soil S2 was
192 characterized by a loamy texture and a very high calcite content of 81.3% whereas its organic
193 matter content was lower (3.7%). Both had a basic pH, which is characteristic of soils of the
194 Champagne-Ardenne region (France).

195

196

197 3.2. Adsorption of phenylureas

198

199 Equilibrium time determined for the twelve pesticides on both soils by kinetics experiments
200 varied between 24 and 72 hours (Table 5). This time corresponds to the contact time used in
201 subsequent adsorption experiments for each corresponding pesticide-soil couple.

202 Adsorption isotherms relative to the twelve molecules on the two soils are represented in Fig.
203 1 and 2. When introduced pesticide concentrations ranged from 0.001 to 0.1 mM, a plateau
204 was reached for monuron and chlorbromuron onto soils 1 and 2. For the other compounds on
205 both soils, no plateau was reached, suggesting there is no saturation of the adsorption sites at
206 the studied concentration range.

207 The isotherms were modelled using the Freundlich equation. The Freundlich parameters are
208 listed in Table 6 for the twelve molecules on the two soils. Given that K_f values had a unit
209 dependent on the n parameter, and that n values were different for the twelve molecules on the
210 two soils, a direct comparison of K_f was not possible. As a consequence, in order to compare
211 the behavior of the different pesticides, K_d adsorption coefficients were calculated in the linear
212 part of the isotherm (Figs. 1b and 2b). They were determined in the low equilibrium
213 concentration range ($< 2.0 \text{ mg L}^{-1}$). K_d values calculated for the twelve phenylureas on the
214 two soils (Table 5) were higher for soil S1 than for soil S2 for all pesticides. This can be
215 explained by the higher organic matter content of S1 and the high calcite content of S2 in
216 agreement with El Arfaoui *et al.* (2009, 2012). Pesticide adsorption coefficients on both soils
217 increased in the order fenuron $<$ fluometuron $<$ monuron $<$ monolinuron $<$ metobromuron \leq
218 metoxuron $<$ chlorotoluron \leq isoproturon $<$ diuron $<$ linuron $<$ chlorbromuron $<$ neburon.
219 According to Weber *et al.* (2004) the mean K_d values of 8 phenylureas increase as fenuron $<$
220 fluometuron $<$ monuron $<$ metobromuron $<$ monolinuron $<$ diuron $<$ linuron $<$ neburon.
221 Except for the inversion between metobromuron and monolinuron, our results confirmed this

222 order. In Grover study (Grover et al., 1975) the mean K_d values of six phenylureas on five
223 soils increase as fenuron \leq monolinuron $<$ metobromuron $<$ diuron \leq linuron \leq
224 chlorbromuron, which is the same order as in our study.

225
226 From the results it appears that K_d is higher when there are two chlorine atoms on the phenyl
227 group instead of one. For example, on soil 1, monuron which has one chlorine in position R3
228 (Table 1) has a K_d of 4.2 L kg⁻¹, whereas diuron with 2 chlorine atoms on the phenyl group
229 has a K_d of 11.0 L kg⁻¹. The same observation can be made comparing monolinuron and
230 linuron (K_d of 5.0 and 13.3 L kg⁻¹, respectively). This observation seems also valid for
231 molecules with no and one chlorine atom on the phenyl ring. Indeed, there is a difference
232 between fenuron and monolinuron ($K_d = 2.0$ and 5.0 L kg⁻¹, respectively). However, there
233 seem to be no difference between Cl or Br atom on the phenyl group according to the K_d
234 values of metobromuron and monolinuron. Difference between adsorption coefficient of
235 neburon, linuron and diuron seems to be caused by the substituents in R1 (Table 1). An
236 aliphatic group increased the K_d value (neburon $K_d = 63.7$ L kg⁻¹), the presence of a methoxy
237 group for linuron resulted in an intermediate value (13.3 L kg⁻¹) and the smallest value was
238 11.0 L kg⁻¹ for diuron with a methyl group on R1. Same observations can be done for soil 2.
239 The same kind of observation was made by Fouqué-Brouard and Fournier (1996) and Grover
240 (1975).

241

242 3.3. Class-specific QSPR K_d model

243

244 A QSPR soil adsorption model was developed from our experimental data using multiple
245 linear regressions. Most often K_{oc} is used to describe adsorption of a molecule onto soils. As
246 discussed above, K_{oc} corresponds to the organic carbon normalized sorption coefficient and it

247 hypothesises that organic matter is the only soil constituent responsible for the retention of
248 organic compounds. However, as it was shown in previous studies (El Arfaoui et al., 2009
249 2012), calcite content has an inhibiting effect on pesticide retention. Therefore, since in this
250 study one of the two soils is rich in calcite, K_d was preferred to K_{oc} to characterize soil
251 adsorption. A QSPR adsorption model was developed for each soil. With the aim to correlate
252 chemical properties to adsorption and thereby to be able to predict adsorption coefficient K_d
253 in phenylurea family, eighteen descriptors (physico-chemical properties and molecular
254 descriptors, see values in Table 7) were considered. In order to identify the significant
255 descriptors playing an important role in QSPR analysis, the Kendall correlation matrix (and p-
256 values) was first determined (Table 8). Though the use of K_{ow} descriptor was envisaged here,
257 our goal was to develop QSPR models without using measured values of K_{ow} that are not
258 always available or show significant variability. The influence of the data source (for K_{ow} and
259 polarizability α) on the model accuracy is examined in the following paragraph. For the sake
260 of clarity, only the most important coefficients have been reported in Table 8. As seen in Table
261 8, $\log K_{ow}$ (literature (PPDB), quantum approach), the polarizability (quantum approach),
262 solubility and π SASA displayed the highest correlations with $\log K_d$, followed by MW and
263 SAV. The first two and SAV and MW were positively correlated with $\log K_d$ while π SASA
264 and solubility were negatively correlated. These effects of solubility and $\log K_{ow}$ are well
265 known (Gawlik et al., 1997). π SASA did not seem to be an appropriate descriptor in our
266 study. Indeed, studied pesticides belonging to a single family have the same unit molecular
267 structure; in particular they have a single phenyl group. Consequently, the π component of the
268 SASA should be the same for each phenylurea in this family and this is not the case. This
269 results from the QikProp definition of the SASA (carbon and bound H). The other descriptors
270 such as the HOMO-LUMO energy gap or Henry's constant were shown to be less influencing
271 (and are not significant according to p-values).

272 Using our twelve molecule training set, linear regressions were calculated for 1, 2 and 3-
273 parameter models (Table 9). The starting point of our study was to test 1-parameter models for
274 the five first best correlations in Kendall matrix: $\log K_{ow}$ (PPDB), low K_{ow} (quantum), $\log S$,
275 α and Mw. 1-parameter models gave best results for polarizability (RMSEP = 0.18 for S1,
276 0.16 for S2) and $\log K_{ow}$ (PPDB) (RMSEP = 0.19 for S1, 0.18 for S2) followed by $\log S$
277 (RMSEP = 0.22 for S1 and S2). $\log K_{ow}$ (quantum) (RMSEP = 0.25 for S1, 0.28 for S2) was
278 the worst parameter regarding RMSEP but not so far from the others. The two following
279 simple linear regression models were obtained for soil S1 ($\log K_{d/S1}$ in the range of 0.30 to
280 1.80) and soil S2 ($\log K_{d/S2}$ in the range of -0.30 to 1.45) as a function of polarizability (Eqs.
281 (2) and (3)):

282

$$283 \quad \log K_{d/S1} = 0.1406 \alpha - 2.8224 \quad (2)$$

$$284 \quad n = 12, \text{RMSEP} = 0.18$$

285

$$286 \quad \log K_{d/S2} = 0.1570 \alpha - 3.5662 \quad (3)$$

$$287 \quad n = 12, \text{RMSEP} = 0.16$$

288 Analogous regressions can be obtained for soil 1 ($\log K_{d/S1}$ in the range of 0.30 to 1.80) and
289 soil 2 ($\log K_{d/S2}$ in the range of -0.30 to 1.45) as a function of $\log K_{ow}$ (PPDB) (Eqs. (4) and
290 (5)):

291

$$292 \quad \log K_{d/S1} = 0.4054 \log K_{ow}(PPDB) - 0.1280 \quad (4)$$

$$293 \quad n = 12, \text{RMSEP} = 0.19$$

294

295
$$\log K_{d/S2} = 0.5114 \log K_{ow}(PPDB) - 0.6781 \quad (5)$$

296
$$n = 12, \text{RMSEP} = 0.18$$

297

298 Fig. 3a shows the experimental values *versus* the values calculated from regression equations
299 for these equations (soils S1 and S2).

300 One may now question the contribution to the modelling of our experimental data by mixing
301 variables. Therefore, starting from our 1-parameter linear regression, alternative 2-parameter
302 multiple linear regressions including $\log K_{ow}$ (PPDB), $\log K_{ow}$ (quantum), $\log S$, α , and MW
303 were tested (Table 9). Regarding RMSEP values, the best correlation was obtained for the 2-
304 parameter models using $\log K_{ow}$ (PPDB)/ α , whatever the studied soil (RMSEP = 0.17 for S1
305 and 0.15 for S2). The second best model was the one using $\log S/\alpha$ (RMSEP = 0.18 for soils
306 S1 and S2). The following two linear regression models were obtained for soil S1 ($\log K_{d/S1}$ in
307 the range of 0.30 to 1.80) and soil S2 ($\log K_{d/S2}$ in the range of -0.30 to 1.45) (Eqs (6) and
308 (7)):

309

310
$$\log K_{d/S1} = 0.2307 \log K_{ow}(PPDB) + 0.0848 \alpha - 1.9101 \quad (6)$$

311
$$n = 12, \text{RMSEP} = 0.17$$

312

313
$$\log K_{d/S2} = 0.2677 \log K_{ow}(PPDB) + 0.0923 \alpha - 2.5078 \quad (7)$$

314
$$n = 12, \text{RMSEP} = 0.15$$

315

316 Models using 2 parameters ($\log K_{ow}$ (quantum) or MW and α) appeared better than the first
317 two models ($\log K_{ow}$ (PPDB)/ α and $\log S/\alpha$). The following two linear regression models
318 were obtained for soil S1 ($\log K_{d/S1}$ in the range of 0.30 to 1.80) and soil S2 ($\log K_{d/S2}$ in the

319 range of -0.30 to 1.45) as a function of $\log K_{ow}$ (quantum) and polarizability (Eqs (8) and (9)):

320

$$321 \quad \log K_{d/S1} = 0.1089 \log K_{ow}(\text{quantum}) + 0.1225 \alpha - 2.6109 \quad (8)$$

$$322 \quad n = 12, \text{RMSEP} = 0.20$$

323

$$324 \quad \log K_{d/S2} = 0.1731 \log K_{ow}(\text{quantum}) + 0.1284 \alpha - 3.2298 \quad (9)$$

$$325 \quad n = 12, \text{RMSEP} = 0.15$$

326

327 When compared to 1-parameter models, 2-parameter models slightly improved the quality of
328 K_d prediction. Furthermore, Fig. 3b shows a better distribution (towards $x = y$) of the
329 experimental values *versus* the values calculated from regression.

330 Then, 3-parameter models were also tested. Best RMSEP values for 3-parameter models (soils
331 S1 and S2) were higher than best RMSEP ones for 2-parameter models. Thus, the addition of
332 one more parameter did not improve the quality of K_d prediction. This is confirmed in Fig. 3
333 where no significant difference was observed between Figs. 3b and 3c.

334

335 Our results support the basic idea that soil adsorption coefficient K_d within this series of
336 structurally similar pesticides can be correlated with parameters that reflect molecular
337 properties such as lipophilicity (using octanol/water partition coefficient K_{ow}), polarizability
338 α and solubility S or even the molecular weight MW. 1- and 2-parameter models gave good
339 K_d predictions. Furthermore, calculating $\log K_{ow}$ as above (Equations (8) and (9)) had the
340 advantage not to depend on literature data. Though limited to a specific class of compounds,
341 these models can provide a useful starting point for estimating K_d of untested structurally
342 similar compounds.

343

344

345 US Environmental Protection Agency (EPA) recommends a single-parameter formula (Eq.
346 (10)) for predicting the organic carbon normalized partition coefficient K_{oc} from K_{ow} for semi-
347 volatile non-ionizing organic compounds (US EPA, 1996).

$$348 \quad \log K_{oc} = 0.983 \log K_{ow} + 0.00028 \quad (10)$$

349 Actually, $\log K_{ow}$ is a key descriptor used to assess and model the pollutant distribution in
350 environmental systems. It is commonly employed in linear regressions for establishing of
351 correlations between soil features and hydrophobicity of chemicals. EPA favours measured
352 values of K_{ow} over calculated values when using this model. Applying this single-predictor
353 model to our $\log K_{ow}$ data set from PPDB resulted in K_d values underpredicting the
354 experimental data. To get a measure of the accuracy of EPA predictions and to compare them
355 to our best fitted 2-parameter model ($\log K_{ow}$ (PPDB)/ α : Eqs. (6) and (7)) the RMSEP was
356 calculated. For soils S1 and S2, the resulting RMSEP for the EPA model are significantly
357 larger (0.39 for S1 and 0.37 for S2) than the corresponding best values obtained from our 2-
358 parameter models using $\log K_{ow}$ (PPDB) and α (0.17 for S1 and 0.15 for S2). These results
359 show that the one-predictor EPA model is not as accurate in predicting the real data points for
360 this particular molecular family.

361

362 Then, the influence of the data source (for K_{ow} and polarizability α) on the model accuracy
363 was examined. Actually, along with the choice of appropriate descriptors carrying enough
364 information in the model, the prediction ability of QSPR models is affected by the accuracy in
365 estimating these descriptors. More particularly, $\log K_{ow}$ data from the literature (PPDB) came
366 from different sources (experiments or calculations). These variations in sources may lead to
367 some imprecision on input parameter and can interfere in model quality. Two alternatives to
368 the use of PPDB values are to employ quantum mechanical approach (Gaussian) or empirical

369 estimation (QikProp). Fig. 4 shows notable differences between reported $\log K_{ow}$. In
370 particular, it can be noted that, while there are some large discrepancies between the PPDB
371 data set and values estimated by QikProp, a relatively good agreement is observed between
372 PPDB data and $\log K_{ow}$ values obtained from Gaussian (quantum) with the Truhlar and
373 coworkers SMD solvation model.⁴⁰ In particular, the variation in $\log K_{ow}$ was well reproduced
374 in this molecular family using electronic structure calculations (Gaussian), contrary to what is
375 observed for QikProp values. This is not surprising since QikProp uses atomic and molecular
376 information along with physical descriptors in empirical linear regressions to estimate \log
377 K_{ow} . These three $\log K_{ow}$ data sets were tested in our models (“ K_{ow} source” in Table 10).
378 According to the difference found in the Kendall matrix correlation when comparing
379 correlation coefficients between $\log K_{ow}$ (PPDB)/ $\log K_d$ and $\log K_{ow}$ (quantum)/ $\log K_d$, large
380 differences are expected. Starting from our 1-, 2- and 3-parameter reference models (bold
381 values in Table 9), only K_{ow} source varied and resulting RMSEP are given and compared. The
382 important difference found in the Kendall matrix correlation affects the 1-parameter model
383 but less importantly. The regression using $\log K_{ow}$ (quantum) gave a higher RMSEP (RMSEP
384 = 0.25 and 0.28 for S1 and S2, respectively) than the one using $\log K_{ow}$ (PPDB) values
385 (RMSEP = 0.19 and 0.18). The QikProp empirical approach yielded even worse results
386 (RMSEP = 0.29 and 0.34), with respect to PPDB results. It can be then concluded that,
387 although the quantum approach (Gaussian) yielded better octanol/water partition coefficients
388 compared with an empirical approach (QikProp), higher accuracy is still needed to predict \log
389 K_d from 1-parameter model based on quantum $\log K_{ow}$ descriptor.

390 The one-predictor model based on measured $\log K_{ow}$ values (PPDB) contained information
391 (RMSEP = 0.19 and 0.18) comparable to that encoded by our 2-parameter model using \log
392 K_{ow} (quantum) and α (RMSEP = 0.20 and 0.15). Furthermore, using experimental $\log K_{ow}$
393 data rather than Gaussian (quantum) values in the 2-parameter model slightly improved the

394 correlation (RMSEP = 0.17 and 0.15). Once more, adding one variable (log S) to the equation
395 did not result in a significantly higher RMSEP, even with measured K_{ow} values in the model.
396 Finally, it is interesting to note that replacing the PPDB value of log K_{ow} (RMSEP = 0.17 and
397 0.15) with the QikProp one in the 2-descriptor models did not deteriorate the correlation
398 (RMSEP = 0.19 and 0.17), even though the QikProp was shown to yield very poor correlation
399 in the 1-parameter model (RMSEP = 0.29 and 0.34). This confirmed, as shown by the Kendall
400 correlation coefficient values, that the polarizability or/and the solubility descriptors were
401 likely to encode important information.

402

403 Considering now the source of the polarizability descriptor (“ α source” in Table 10), the
404 quantum value performed considerably better than the QikProp data, giving an improvement
405 in RMSEP from 0.31 to 0.18 in the 1-parameter model for S1 and from 0.33 to 0.16 for S2. It
406 is very interesting to note that the one-predictor model using quantum polarizability behaved
407 almost as well as or better than other 1-, 2-, 3-predictor models according to the RMSEP
408 statistics. In particular, it can be noticed that the “quantum” polarizability descriptor alone
409 (RMSEP = 0.18 and 0.16) performed slightly better than log K_{ow} (PPDB) alone (RMSEP =
410 0.19 and 0.18) in predicting K_d . Employing the 2- and 3-parameter models reduced the
411 difference between empirical and quantum approaches. Nevertheless, it turned out that
412 polarizability obtained from electronic structure computations (Gaussian) yielded
413 significantly more accurate predictions. Finally, attempting to use simultaneously both K_{ow}
414 and α values both obtained by QikProp rather than quantum ones in the 2- and 3-parameter
415 equations (not reported in Table 10) significantly deteriorated the predictive performance of
416 log K_d models.

417

418 Concluding this part, though PPDB values of K_{ow} performed rather well in predicting K_d

419 using at least 2-predictor models, our preference is for models using values derived from
420 quantum approach. When original sources are available (not always the case), the score
421 reflecting the confidence in the data source is different from one molecule to the next in the
422 set under study. The advantage of the quantum calculation approach is that necessary
423 parameters can be determined for every molecule when experimental data are lacking and
424 consequently a set of consistent data can be obtained using the same methodology. Except for
425 the one-predictor model, our results did not show large differences between models
426 employing either PPDB or quantum values of K_{ow} . A rather surprising result is that within this
427 molecular family, the 1-predictor model based on quantum polarizability yielded satisfactory
428 results.

429

430 Finally, we turn to the variability of soil partition coefficients as affected by organic matter
431 and calcite contents. As mentioned, chalky soil S2 was characterized by having a lower
432 adsorption coefficient K_d than soil 1. This variation cannot be ascribed to the difference in
433 organic carbon content between soil S1 ($f_{oc} = 3.0\%$) and soil S2 ($f_{oc} = 2.2\%$) alone. Actually,
434 the K_{oc} values calculated from K_d , though less variable, still emphasize significant
435 differences. This result is in agreement with previous studies on the adsorption variation of a
436 single pesticide within a set of different soils that have shown that calcite content negatively
437 affects the adsorption of pesticides (El Arfaoui et al., 2009 2012, Gaultier 2006). This is
438 confirmed here for the 12 studied pesticides considering only two soils with very different
439 composition. From Table 7, the calculation of $(\log K_{d/S2} - \log K_{d/S1})$ revealed an almost
440 constant negative difference for the 12 pesticides, with an average value of -0.3 (without
441 fenuron value), with the exception of fenuron (-0.6). Using Eqs. (8) and (9) to express $(\log$
442 $K_{d/S2} - \log K_{d/S1})$ in terms of molecular descriptors showed that K_d variation between soils S1
443 and S2 was essentially captured by the difference (-0.6) between intercepts of Eqs. (8) and

444 (9). Actually, it could not be explained by any other components of the regression, those
445 associated with $\log K_{ow}$, and the polarizability α in our reference 2-parameter model. For
446 instance, the coefficient associated with $\log K_{ow}$ increases from 0.1089 in soil S1 (Eqs. (8)) to
447 0.1731 in soil S2 (Eqs. (9)). The same conclusion could be drawn from our other models. It is
448 quite unsatisfying to note that the less the organic content is, the more the $\log K_{ow}$
449 contribution is large in QSPR models (0.1089 for S1 and 0.1731 for S2). This finding is not
450 surprising since the octanol/water partition coefficient K_{ow} as well as solubility and
451 polarizability descriptors have been included into the model to describe the interactions of
452 pesticides with soil organic matter and with water only. Inclusion of some descriptors
453 considering the effect of soil carbonate on the sorption of pesticides should be envisaged. But,
454 despite its negative effect is well established here, the interaction mechanism of soil carbonate
455 (calcite) with pesticides has not been previously described as it is for soil organic content in
456 terms of hydrogen bonds and van der Waals interactions that can be related to molecular
457 descriptors. The difficulty in modelling K_d of several pesticides, in contact with different soils
458 (with both organic carbon and calcite contents), results from trying to simultaneously
459 incorporate into a single predicting expression both the pesticide interactions (molecular
460 descriptors) and the variability of soil contents (f_{oc} , f_{ca}). Consequently, for a single set of
461 molecular descriptors, two expressions were derived for soils S1 and S2 in our study. In order
462 to propose a unique equation, an alternative approach might be to extend the formula giving
463 K_d as a function of the organic carbon normalized adsorption coefficient: $K_d = f_{oc}K_{oc}$ to $K_d = f$
464 (f_{oc} , K_{oc} , f_{ca} , K_{ca}) featuring the interaction of one pesticide with soil organic carbon content
465 (K_{oc}) and also the effect of calcite (K_{ca}) from data obtained for several different soils (f_{oc} , f_{ca}),
466 as initiated in our previous studies. Repeating this work for several pesticides might allow
467 deriving K_{oc} and K_{ca} in terms of molecular descriptors, independently of the variability of soil
468 contents. This approach, that need to consider both the variability of organic matter/carbonate

469 content and a series of different pesticides represented by molecular descriptors, is currently
470 under progress in our group and is based on our previous studies (El Arfaoui et al., 2009
471 2012) and the present work.

472

473 4. Conclusion

474 An experimental protocol was conducted to collect a consistent set of soil adsorption
475 coefficients for twelve herbicides of the phenylurea family on two very different soils. One
476 had important calcite content while the other one was richer in organic matter.

477 QSPR models were developed to predict $\log K_d$ from knowledge of physico-chemical and
478 molecular descriptors of pesticides. Due to the variability of organic carbon and calcite
479 contents, two expressions were derived for soils 1 and 2 in our study. We have examined the
480 influence of both the descriptor selection and descriptor source on the resulting linear
481 regression models. It can be concluded that (i) $\log K_{ow}$ (octanol/water partition coefficient),
482 solubility S and polarizability α play a major role in describing the adsorption coefficients in
483 this molecular family; (ii) though the quantum approach yielded quite better K_{ow} coefficients
484 compared with an empirical QikProp approach, higher accuracy is still needed to predict \log
485 K_d from 1-parameter model based on quantum $\log K_{ow}$ descriptor; (iii) quantum approach
486 should be preferred to empirical approach for calculating the polarizability descriptor; the
487 quantum approach is especially valuable when experimental values are unavailable; (iv) the 1-
488 descriptor model using “quantum” polarizability α performed almost as well as or better than
489 other 1-, 2- and 3-parameter models since it is able to predict soil adsorption coefficients in
490 satisfactory agreement with experimental data in this molecular family.

491

492 Author information

493 *Corresponding authors. Email: stephanie.sayen@univ-reims.fr, eric.henon@univ-reims.fr

494 Acknowledgements

495 This research is part of the AQUAL CPER Program financed by the “Conseil Général de la
496 Marne”, the Champagne-Ardenne Region, the French Ministry for Research and the European
497 Fund for Regional Development (FEDER). We are grateful to the “Conseil Général de la
498 Marne” for a grant to J.L. and the Champagne-Ardenne Region for a grant to A.B. This work
499 was supported by both the computational centre and the molecular modelling platform of the
500 University of Reims Champagne-Ardenne (URCA). The C.R.I.H.A.N computing centre is
501 acknowledged for CPU time donated.

502

503 References

504 AFNOR. Qualité du sol – Détermination de la distribution granulométrique des particules
505 du sol – Méthode à la pipette. NF X31-107. 2003.

506 AFNOR. Qualité du sol – Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange
507 cationique (CEC) et des cations extractibles. NF X31-130. 1999.

508

509 Arrhenius A, Grönvall F, Scholze M, Backhaus T, Blanck H. Predictability of the mixture
510 toxicity of 12 similarly acting congeneric inhibitors of photosystem II in marine
511 periphyton and epipsammon communities. *Aquat Toxicol* 2004; 68: 351-367.

512

513 Baker JR, Mihelcic JR, Sabljic A. Reliable QSAR for estimating Koc for persistent organic
514 pollutants: correlation with molecular connectivity indices. *Chemosphere* 2001; 45:
515 213-221.

516

517 Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuril M, Mouchel JM. Contribution by
518 urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne
519 watershed. *Sci Total Environ* 2007; 375: 168-179.

520

521 Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp* 1989; 83: 145-177.

522 Cossi M, Scalmani G, Rega N, Barone V. New developments in the polarizable continuum
523 model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *J*
524 *Chem Phys* 2002; 117: 43-54.

525 Damasio J, Navarro-Ortega A, Tauler R, Lacorte S, Barcelo D, Soares A, Lopez MA, Riva
526 MC, Barata C. Identifying major pesticides affecting bivalve species exposed to
527 agricultural pollution using multi-biomarker and multivariate methods. *Ecotoxicology*
528 2010; 19: 1084-1094.

529 El Arfaoui A, Sayen S, Marceau E, Stievano L, Guillon E, Couderchet M. Relationship
530 between soil composition and retention capacity of terbumeton onto chalky soils.
531 *Environ Chem* 2009; 6: 245-252.

532

533 El Arfaoui A, Sayen S, Paris M, Keziou A, Couderchet M, Guillon E. Is organic matter alone
534 sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? *Sci Total Environ* 2012;
535 432: 251-256.

536

537 Fava L, Orru MA, Businelli D, Scardala S, Funari E. Leaching potential of some phenylureas
538 and their main metabolites through laboratory studies. *Environ Sci Pollut Res* 2006;
539 13: 386-391.

540

541 Federico C, Motta S, Palmieri C, Pappalardo M, Librando V, Saccone S. Phenylurea
542 herbicides induce cytogenetic effects in Chinese hamster cell lines. *Mutat Res* 2011;
543 721: 89-94.

544

545 Fouqué-Brouard CM, Fournier JM. Adsorption-desorption and leaching of phenylurea
546 herbicides on soils. *Talanta* 1996; 43: 1793-1802.

547

548 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G,
549 Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M Li X, Hratchian HP,
550 Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K,
551 Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y Kitao O, Nakai H, Vreven T,
552 Montgomery JJA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN,
553 Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC,
554 Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB,
555 Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ,
556 Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth
557 GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB,
558 Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJA.02 ed. Gaussian, Inc.: Wallingford CT. 2009.

559

560 Gatignol C, Etienne JC. Rapport sur pesticides et santé, Office parlementaire d'évaluation des
561 choix scientifiques et technologiques. 29 avril 2010.

562

563 Gaultier J, Farenhorst A, Crow G. Spatial variability of soil properties and 2,4 D sorption in a
564 hummocky field as affected by landscape position and soil depth. *Can J Soil Sci* 2006;
565 86: 89-85.

566

567 Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S, Kettrup A. Alternative for the
568 determination of the soil adsorption coefficient, K_{oc} , of non-ionic organic compounds
569 – A review. *Chemosphere* 1997; 34: 2525-2551.

570

571 Gramatica P, Corradi M, Consonni V. Modelling and prediction of soil sorption coefficients of
572 non-ionic organic pesticides by molecular descriptors. *Chemosphere* 2000; 41: 763-
573 777.

574

575 Grover R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. *Can J Soil Sci* 1975; 55:
576 127-135.

577

578 Guzzella L, Capri E, Di Corcia A, Barra Caracciolo A, Giuliano G. Fate of diuron and linuron
579 in a field lysimeter experiment. *J Environ Qual* 2006; 35: 312-323.

580

581 Huber A, Bac M, Frede HG. Pollution of surface waters with pesticides in Germany:
582 modeling non-point source inputs. *Agr Ecosyst Environ* 2000; 80: 191-204.

583

584 International Organization for Standardization (ISO). Soil quality — Determination of pH.
585 ISO 10390. 2005.

586

587 International Organization for Standardization (ISO). Soil quality – Determination of organic
588 carbon by sulfochromic oxidation. ISO 14235. 1998.

589

590 International Organization for Standardization (ISO). Soil quality – Determination of
591 carbonate content – Volumetric method. ISO 10693. 1995.

592

593 Irace-Guigand S, Aaron JJ. The role of organic colloids in herbicide transfer to rivers: a
594 quantitative study of triazine and phenylurea interactions with colloids. *Anal Bioanal*
595 *Chem* 2003; 376: 431-435.

596

597 Hussein S, Devers-Lamrani M, El Azhari N, Martin-Laurent F. Isolation and characterization
598 of isoproturon mineralizing *Sphingomonas* sp. Strain SH from a French agricultural
599 soil. *Biodegradation* 2011; 22: 637-650.

600

601 Huuskonen J. Prediction of soil sorption coefficient of a diverse set of organic chemicals from
602 molecular structure. *J Chem Inf Comput Sci* 2003; 43: 1457-1462.

603

604 Liu Z, He Y, Huang P, Jilani G. The ratio of clay content to total organic carbon content is a
605 useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ*
606 *Pollut* 2008; 152: 163-171.

607

608 Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG. Universal solvation model based on solute electron
609 density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant
610 and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 2009; 113: 6378-3696.

611
612 Messing PG, Farenhorst A, Waite DT, McQueen DAR, Sproull JF, Humphries DA, Thompson
613 LL. Predicting wetland contamination from atmospheric deposition measurements of
614 pesticides in the Canadian Prairie Pothole region. *Atmos Environ* 2011; 45: 7227-
615 7234.

616
617 Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A
618 direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects.
619 *Chem Phys* 1981; 55: 117-129.

620
621 Morvan X, Mouvet C, Baran N, Gutierrez A. Pesticides in the groundwater of a spring
622 draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. *J Contam*
623 *Hydrol* 2006; 87: 176-190.

624
625 Orton F, Lutz I, Kloas W, Routledge EJ. Endocrine disrupting effects of herbicides and
626 pentachlorophenol: in vitro and in vivo evidence. *Environ Sci Technol* 2009 ; 43:
627 2144-2150.

628
629 Palma G, Sanchez A, Olave Y, Encina F, Palma R, Barra R. Pesticide levels in surface waters
630 in an agricultural–forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere* 2004; 57: 763-770.

631 PPDB (2009). The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture &
632 Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK
633 national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704).

634

635 R. Development Core Team. R: a language and environment for statistical computing.

636 Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; 2012. 3-900051-07-0.

637

638 Salvestrini S, Capasso S, Iovino P. Catalytic effect of dissolved humic acids on the chemical
639 degradation of phenylurea herbicides. *Pest Manag Sci* 2008; 64: 768-774.

640

641 Schaftenaar G, Noordik JH. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and
642 electronic structure. *J Comput Aided Mol Des* 2000; 14: 123-134.

643

644 Scalmani G, Frisch MJ. Continuous surface charge polarizable continuum models of
645 solvation. I. General formalism. *J Chem Phys* 2010; 132: 114110/1-114110/15.

646 Tierney KB, Williams JL, Gledhill M, Sekela MA, Kennedy CJ. Environmental
647 concentrations of agricultural use of pesticide mixtures evoke primary and secondary
648 stress responses in rainbow trout. *Environ Toxicol Chem* 2011; 30: 2602-2607.

649

650 Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem*
651 *Rev* 2005; 105: 2999-3093.

652

653 Turgut C, Atatanir LT, Cutright J. Evaluation of pesticide contamination in Dilek National

654 Park, Turkey. Environ Monit Assess 2010; 170: 671-679.

655

656 US EPA report <http://nepis.epa.gov/>, Screening Guidance: Technical Background pdf
657 Document, 1996, N°EP A/540/R95/128.

658

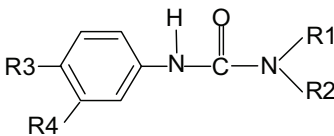
659 Weber JB, Wilkerson GG,. Reinhardt CF. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd)
660 using selected soil properties. Chemosphere 2004; 55: 157-166.

661

662 Zhao Y, Truhlar D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry,
663 thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition
664 elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals
665 and 12 other functionals. Theor Chem Acc 2008; 120: 215-241.

Table 1

Common name and structure of the 12 studied phenylureas.



	R1	R2	R3	R4
Chlorbromuron	O-CH ₃	CH ₃	Br	Cl
Chlorotoluron	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
Diuron	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
Fenuron	CH ₃	CH ₃	H	H
Fluometuron	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H
Isoproturon	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
Linuron	O-CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
Metobromuron	O-CH ₃	CH ₃	Br	H
Metoxuron	CH ₃	CH ₃	O-CH ₃	Cl
Monolinuron	O-CH ₃	CH ₃	Cl	H
Monuron	CH ₃	CH ₃	Cl	H
Neburon	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	Cl	Cl

Table 2

Details of the analytical procedures used for the 12 pesticide titration.

Pesticide	ACN (% v)	Run time (min)	Wavelength (nm)	Flow rate (mL.min ⁻¹)	Retention time (min)	Detection limit (mol.L ⁻¹)
Chlorbromuron	50 → 100	9	246	0.8	6.3	1.10 ⁻⁷
Chlorotoluron	40 → 100	7	248	0.8	5.2	2.10 ⁻⁸
Diuron	50 → 100	6	249	0.7	4.6	2.10 ⁻⁸
Fenuron	20 → 70	9	236	0.7	6.4	4.10 ⁻⁸
Fluometuron	35 → 100	9	241	0.8	6.8	3.10 ⁻⁸
Isoproturon	40 → 100	6	242	0.7	4.4	3.10 ⁻⁸
Linuron	50 → 100	9	246	0.8	6.0	3.10 ⁻⁸
Metobromuron	60 → 100	9	244	0.8	7.0	3.10 ⁻⁸
Metoxuron	35 → 80	7	241	0.8	4.4	7.10 ⁻⁸
Monolinuron	40 → 70	9	240	0.8	6.8	4.10 ⁻⁸
Monuron	30 → 70	9	242	0.8	6.5	4.10 ⁻⁸
Neburon	60 → 100	9	254	0.8	7.9	4.10 ⁻⁸

Table 3

Molecular descriptors.

	Descriptors	PPDB	Gaussian	QikProp
K_{ow}	octanol/water partition coefficient	x	x	x
α	molecular polarizability (\AA^3)		x	x
MW	molecular Weight (g.mol^{-1})	x		
S	water solubility (pH=7 à 20°C) (mg.L^{-1})	x		
K_H	Henry's constant (25°C, $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)	x		
SASA	solvent accessible surface area (\AA^2)		x	
SAV	solvent accessible volume (\AA^3)		x	
HOMOLUMO	HOMO-LUMO energy gap (hartree)		x	
ICIS	index of cohesive interaction in solids			x
GD	globularity descriptor			x
NHA	estimated number of hydrogen acceptors			x
SDDV	square of the dipole moment divided by the molecular volume			x
DM	dipole moment (D)			x
PHOSASA	hydrophobic component of the SASA (\AA^2)			x
PHISASA	hydrophilic component of the SASA (\AA^2)			x
π SASA	π component of the SASA (\AA^2)			x
VDWSANO	van der Waals surface area of polar nitrogen and oxygen atoms (\AA^2)			x
NHEAVY	number of heavy atoms (non hydrogen atoms)			x

Table 4

Physico-chemical characteristics of soil samples. Except for granulometry, pH and CEC (meq/100g), all characteristics are expressed as a weight percentage of dry whole soil. Granulometry was obtained without decarbonation, and is expressed as a weight percentage of dry mineral soil. Granulometry and organic matter (OM) content were measured in the 0-2 mm fraction.

Soil samples	Granulometry (% wt)			pH (water)	CEC (meq/100g)	Organic matter (%)	Organic carbon (%) = f_{oc}	Calcite f_{ca} (%)
	Clay 0- 2 μm	Silt 2-50 μm	Sand 50-2000 μm					
S1	20.0	19.2	60.2	7.9	19.3	5.2	3.0	7.5
S2	26.8	40.1	33.1	8.2	8.2	3.8	2.2	81.3

(f_{oc} = % OC = % OM / 1.72 ; OC = organic carbon)

Table 5

Equilibrium time (t_{eq}) and K_d coefficient relative to the adsorption of the 12 phenylureas on two soils (S1 and S2).

	t_{eq} S1	t_{eq} S2	K_d S1	K_d S2
	(h)	(h)	(L kg ⁻¹)	(L kg ⁻¹)
Chlorbromuron	72	48	23.9	11.7
Chlorotoluron	48	48	7.3	3.7
Diuron	72	72	11.0	5.1
Fenuron	24	48	2.0	0.5
Fluometuron	48	48	2.8	1.8
Isoproturon	48	48	7.3	3.9
Linuron	72	72	13.3	8.5
Metobromuron	24	24	5.7	2.9
Metoxuron	48	72	5.7	3.2
Monolinuron	24	24	5.0	2.4
Monuron	48	72	4.2	2.0
Neburon	24	24	63.7	28.4

Table 6Values of Freundlich parameters (K_f and n).

	S1			S2		
	K_f ($L^n \text{ mg}^{1-n} \text{ kg}^{-1}$)	n	R^2	K_f ($L^n \text{ mg}^{1-n} \text{ kg}^{-1}$)	n	R^2
Chlorbromuron	23.2	0.75	0.992	11.0	0.80	0.986
Chlorotoluron	7.3	0.82	0.996	3.7	0.77	0.988
Diuron	11.1	0.84	0.992	5.2	0.88	0.998
Fenuron	2.0	0.81	0.967	0.6	0.90	0.907
Fluometuron	2.7	0.89	0.991	1.8	1.06	0.981
Isoproturon	6.4	0.86	0.991	4.0	1.00	0.997
Linuron	12.0	0.78	0.979	9.0	0.86	0.983
Metobromuron	6.0	0.81	0.999	2.9	0.76	0.991
Metoxuron	6.1	0.76	0.996	2.4	0.78	0.854
Monolinuron	4.6	0.78	0.956	2.6	0.86	0.965
Monuron	4.2	0.71	0.982	1.7	0.75	0.832
Neburon	41.8	0.78	0.996	17.8	0.69	0.789

Table 7log $K_{d/S1}$, log $K_{d/S2}$, molecular descriptor and physico-chemical properties values.

Phenylureas	Experimental values		PPDB				Gaussian				
	log $K_{d/S1}$	log $K_{d/S2}$	log K_{ow}	MW	S	K_H	log K_{ow}	α	SASA	SAV	HOMOLUMO
Chlorbromuron	1.38	1.07	3.1	293.5	35	$2.63 \cdot 10^{-4}$	3.0	28.72	476.26	775.75	$2.074 \cdot 10^{-1}$
Chlorotoluron	0.86	0.57	2.5	212.7	74	$1.44 \cdot 10^{-5}$	2.2	26.07	455.50	736.79	$1.972 \cdot 10^{-1}$
Diuron	1.04	0.71	2.9	233.1	36	$2.00 \cdot 10^{-6}$	2.5	26.17	450.51	726.22	$2.028 \cdot 10^{-1}$
Fenuron	0.30	-0.30	1.0	164.2	3850	$2.13 \cdot 10^{-4}$	1.4	21.39	405.43	638.61	$1.986 \cdot 10^{-1}$
Fluometuron	0.45	0.26	2.3	232.2	111	$2.63 \cdot 10^{-4}$	2.6	25.03	476.88	774.23	$2.143 \cdot 10^{-1}$
Isoproturon	0.86	0.59	2.5	206.3	70	$1.46 \cdot 10^{-5}$	2.6	28.07	491.58	806.73	$1.919 \cdot 10^{-1}$
Linuron	1.12	0.93	3.0	249.1	64	$2.00 \cdot 10^{-4}$	2.9	27.16	470.02	762.28	$2.080 \cdot 10^{-1}$
Metobromuron	0.76	0.46	2.4	259.1	330	$3.10 \cdot 10^{-4}$	2.5	26.47	456.70	734.83	$2.026 \cdot 10^{-1}$
Metoxuron	0.76	0.51	1.6	228.7	678	$1.50 \cdot 10^{-3}$	1.6	26.78	474.37	771.54	$1.997 \cdot 10^{-1}$
Monolinuron	0.70	0.38	2.2	214.7	735	$3.80 \cdot 10^{-4}$	2.5	24.82	449.27	720.35	$2.031 \cdot 10^{-1}$
Monuron	0.62	0.30	1.8	198.7	230	$5.80 \cdot 10^{-5}$	1.9	23.88	430.54	685.57	$1.992 \cdot 10^{-1}$
Neburon	1.80	1.45	3.8	275.2	5	$1.27 \cdot 10^{-4}$	3.3	32.14	509.48	869.95	$2.042 \cdot 10^{-1}$

QikProp (Schrödinger)

Phenylureas	log K _{ow}	α	ICIS	GD	NHA	SDDV	DM	PHOSASA	PHISASA	π SASA	VDWSANO	NHEAVY
Chlorbromuron	2.2	24.27	7.85.10 ⁻³	8.58.10 ⁻¹	3.7	4.63.10 ⁻²	5.95	167.52	54.42	114.58	46.85	15
Chlorotoluron	2.6	23.63	4.42.10 ⁻³	8.70.10 ⁻¹	2.0	7.97.10 ⁻²	7.65	240.76	42.10	108.42	36.95	14
Diuron	2.7	23.19	4.47.10 ⁻³	8.70.10 ⁻¹	2.0	1.12.10 ⁻¹	8.99	160.48	42.11	114.90	36.88	14
Fenuron	1.5	20.68	4.95.10 ⁻³	8.88.10 ⁻¹	2.0	4.73.10 ⁻²	5.49	160.30	42.03	201.61	37.06	12
Fluometron	2.2	24.70	7.81.10 ⁻³	8.58.10 ⁻¹	3.7	8.11.10 ⁻²	7.91	168.08	53.58	134.77	46.89	17
Isoproturon	2.7	26.02	4.08.10 ⁻³	8.55.10 ⁻¹	2.0	3.50.10 ⁻²	5.32	326.49	42.30	121.52	37.09	15
Linuron	2.1	23.96	7.93.10 ⁻³	8.61.10 ⁻¹	3.7	5.57.10 ⁻²	6.49	167.90	52.89	115.69	46.89	15
Metobromuron	1.8	23.08	8.18.10 ⁻³	8.64.10 ⁻¹	3.7	5.37.10 ⁻²	6.25	167.82	54.40	152.97	46.91	14
Metoxuron	2.0	23.79	6.00.10 ⁻³	8.74.10 ⁻¹	2.8	3.72.10 ⁻²	5.30	246.70	41.98	108.52	45.31	15
Monolinuron	1.7	22.73	8.29.10 ⁻³	8.68.10 ⁻¹	3.7	6.05.10 ⁻²	6.59	168.04	52.96	153.44	46.94	14
Monuron	2.5	22.04	4.66.10 ⁻³	8.75.10 ⁻¹	2.0	7.47.10 ⁻²	7.14	160.59	41.73	154.75	37.07	13
Neburon	3.8	26.60	3.98.10 ⁻³	8.70.10 ⁻¹	2.0	6.23.10 ⁻²	7.31	234.57	37.41	100.01	31.90	17

Table 8

Kendall correlation coefficients between K_d (soils S1 and S2) and most important selected molecular descriptors and physico-chemical properties (values in bold indicate that the correlation was significant at a 5% risk threshold, p-value < 0.050); p-values in brackets.

	log $K_{d/S1}$	log $K_{d/S2}$	log $K_{ow}^{(1)}$	log K_{ow} (PPDB)	$\alpha^{(1)}$	log S	log K_H	SASA	SAV	HOMO LUMO	MW	π SASA
log $K_{d/S1}$	1.00											
log $K_{d/S2}$	0.985 (<0.001)	1.00										
log $K_{ow}^{(1)}$	0.603 (0.01)	0.594 (0.01)	1.00									
log K_{ow} (PPDB)	0.837 (<0.001)	0.809 (<0.001)	0.772 (0.001)	1.00								
$\alpha^{(1)}$	0.739 (0.001)	0.758 (0.001)	0.625 (0.007)	0.687 (0.002)	1.00							
log S	-0.739 (0.001)	-0.727 (0.001)	-0.688 (0.003)	-0.840 (<0.001)	-0.606 (0.007)	1.00						
log K_H	-0.140 (0.581)	-0.107 (0.679)	-0.110 (0.677)	-0.246 (0.301)	-0.046 (0.889)	0.321 (0.165)	1.00					
SASA	0.462 (0.045)	0.485 (0.032)	0.594 (0.010)	0.473 (0.039)	0.727 (0.001)	-0.455 (0.044)	-0.046 (0.890)	1.00				
SAV	0.523 (0.023)	0.545 (0.016)	0.594 (0.010)	0.534 0.019	0.727 (0.001)	-0.515 (0.022)	-0.076 (0.783)	0.939 (<0.001)	1.00			
HOMOLUMO	0.185 (0.447)	0.152 (0.534)	0.438 (0.061)	0.290 (0.215)	0.152 (0.532)	-0.182 (0.445)	0.290 (0.215)	0.242 (0.301)	0.182 (0.449)	1.00		
MW	0.554 (0.016)	0.515 (0.023)	0.594 (0.010)	0.595 (0.009)	0.576 (0.010)	-0.485 (0.031)	0.137 (0.582)	0.424 (0.063)	0.424 (0.063)	0.515 (0.023)	1.00	
π SASA	-0.646 (0.005)	-0.636 (0.005)	-0.406 (0.082)	-0.595 (0.009)	-0.576 (0.010)	0.606 (0.007)	0.168 (0.491)	-0.485 (0.033)	-0.545 (0.016)	-0.091 (0.730)	-0.394 (0.085)	1.00

⁽¹⁾ obtained from quantum approach

Table 9

RMSEP values of tested linear regression models. Expressions in bold correspond to the best models (smallest RMSEP).

	S1		S2	
	Parameter	RMSEP	Parameter	RMSEP
1-parameter	$\log K_{ow (PPDB)}$	0.19	$\log K_{ow (PPDB)}$	0.18
	$\log K_{ow (quantum)}$	0.25	$\log K_{ow (quantum)}$	0.28
	$\log S$	0.22	$\log S$	0.22
	α	0.18	α	0.16
	MW	0.22	MW	0.24
	π SASA	0.25	π SASA	0.22
2-parameter	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha$	0.17	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha$	0.15
	$\log K_{ow (PPDB)} - \log S$	0.20	$\log K_{ow (PPDB)} - \log S$	0.19
	$\log S - \alpha$	0.18	$\log S - \alpha$	0.18
	$\log K_{ow (quantum)} - \alpha$	0.20	$\log K_{ow (quantum)} - \alpha$	0.15
	$\log K_{ow (quantum)} - \log S$	0.22	$\log K_{ow (quantum)} - \log S$	0.23
	MW - α	0.20	MW - α	0.16
	MW - $\log S$	0.19	MW - $\log S$	0.16
	MW - $\log K_{ow (PPDB)}$	0.20	MW - $\log K_{ow (PPDB)}$	0.19
3-parameter	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha - \log S$	0.18	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha - \log S$	0.16
	$\log K_{ow (quantum)} - \alpha - \log S$	0.20	$\log K_{ow (quantum)} - \alpha - \log S$	0.16
	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha - MW$	0.21	$\log K_{ow (PPDB)} - \alpha - MW$	0.19

Table 10

RMSEP values for alternative 1- 2- and 3-predictor models developed by varying, one at a time, the source of the chemical descriptors K_{ow} or α , (bold values correspond to Equations (2)-(9)).

		Soil 1 models			Soil 2 models		
		1-param.	2-param.	3-param.	1-param.	2-param.	3-param.
		K_{ow}	K_{ow}/α^a	$K_{ow}/S/\alpha^a$	K_{ow}	K_{ow}/α^a	$K_{ow}/S/\alpha^a$
K_{ow} source	PPDB	0.19	0.17	0.18	0.18	0.15	0.16
	Gaussian	0.25	0.20	0.20	0.28	0.15	0.16
	QikProp	0.29	0.19	0.20	0.34	0.17	0.14
		1-param.	2-param.	3-param.	1-param.	2-param.	3-param.
		α	K_{ow}^a/α	$K_{ow}^a/S/\alpha$	α	K_{ow}^a/α	$K_{ow}^a/S/\alpha$
α source	PPDB	-	-	-	-	-	-
	Gaussian	0.18	0.20	0.20	0.16	0.15	0.16
	QikProp	0.31	0.29	0.27	0.33	0.31	0.29

^a from Gaussian : quantum approach

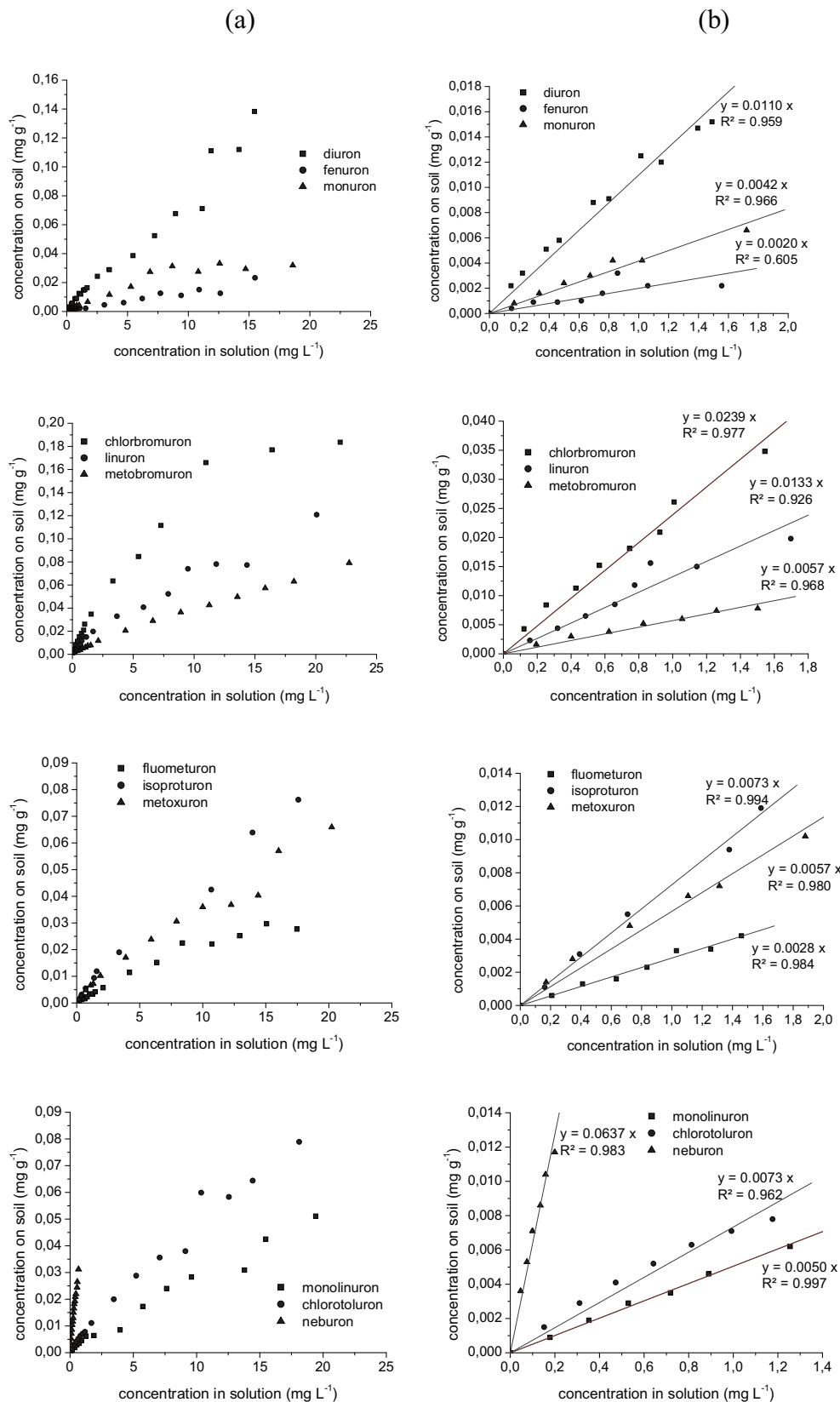


Fig. 1. Adsorption isotherms of the twelve phenylureas onto soil S1 (a), and magnification of the results for low equilibrium concentrations (b); (concentrations in solution are equilibrium concentrations).

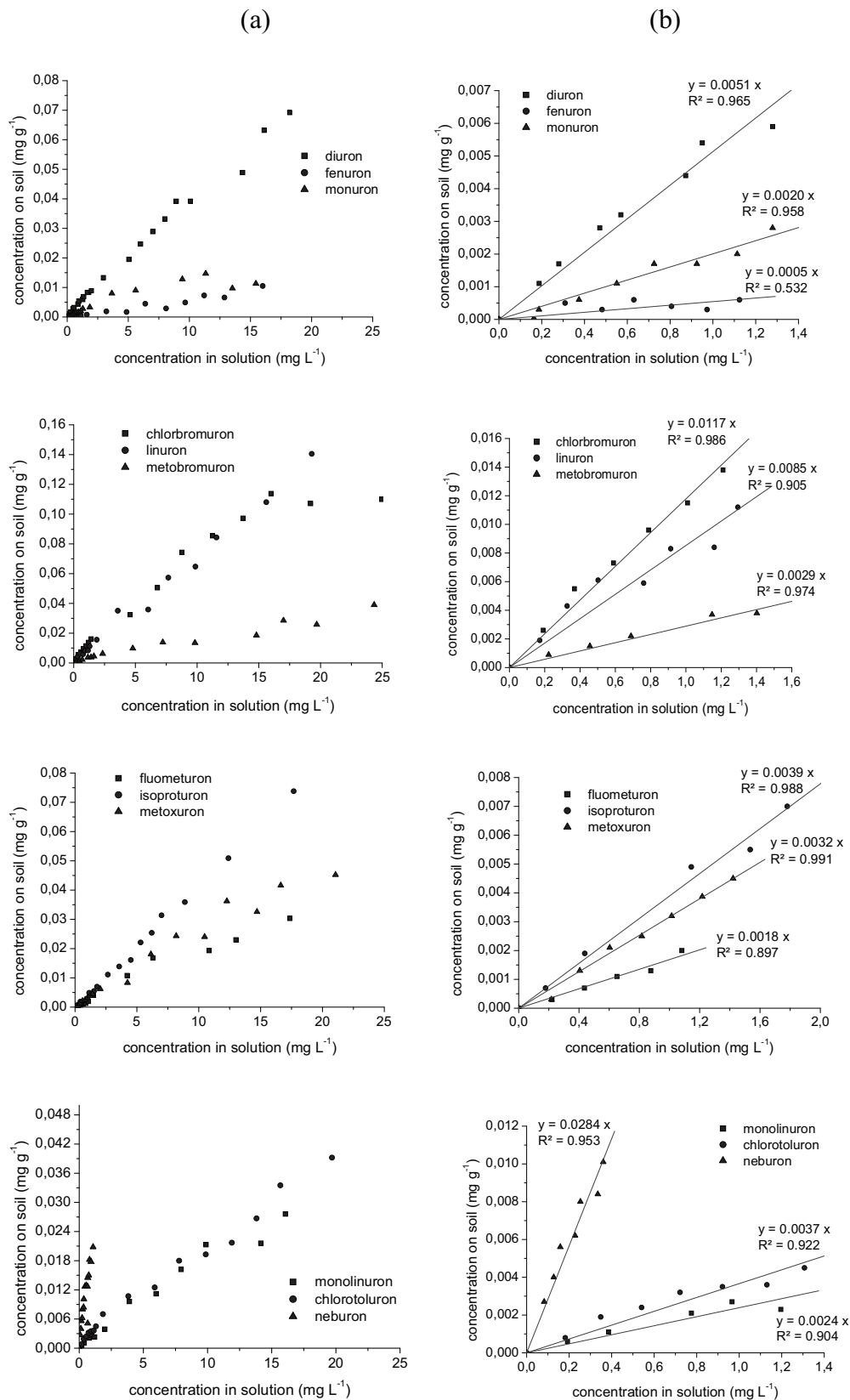
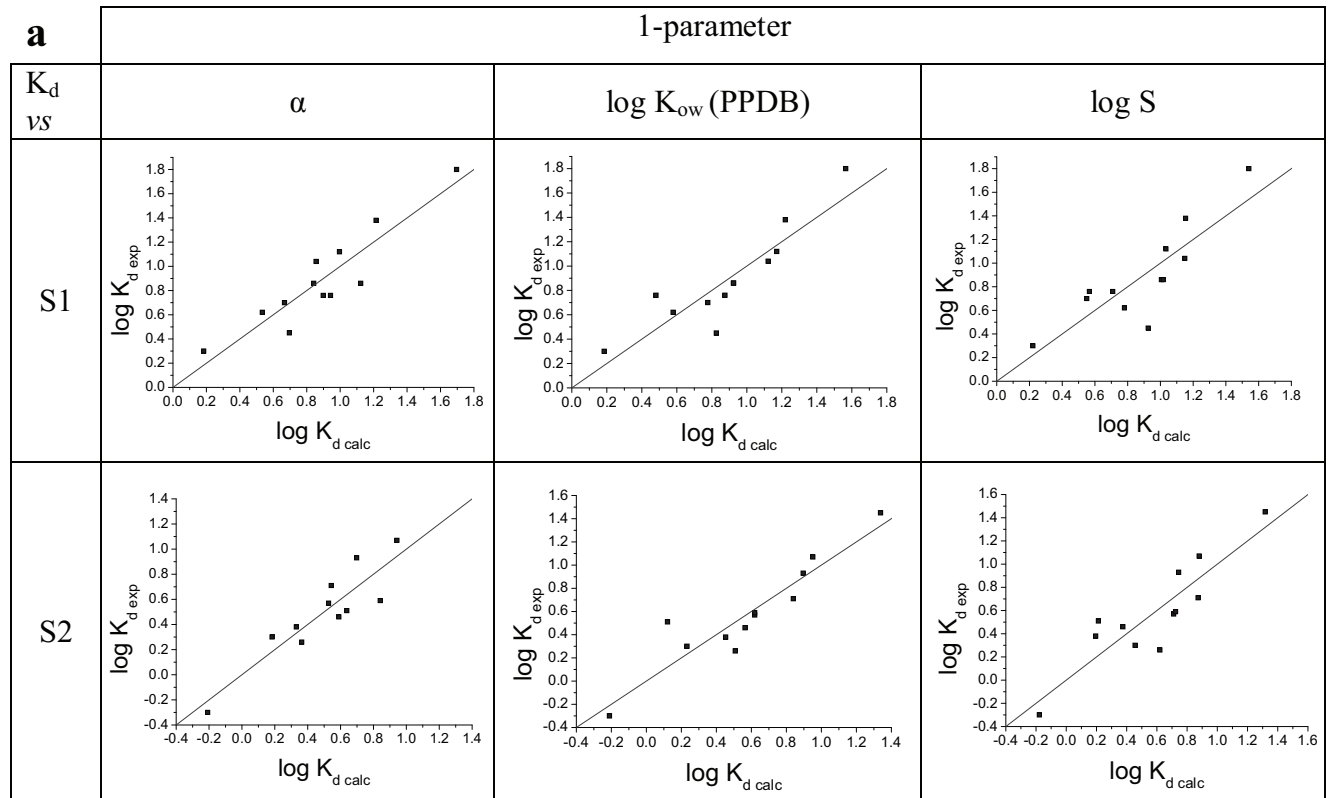
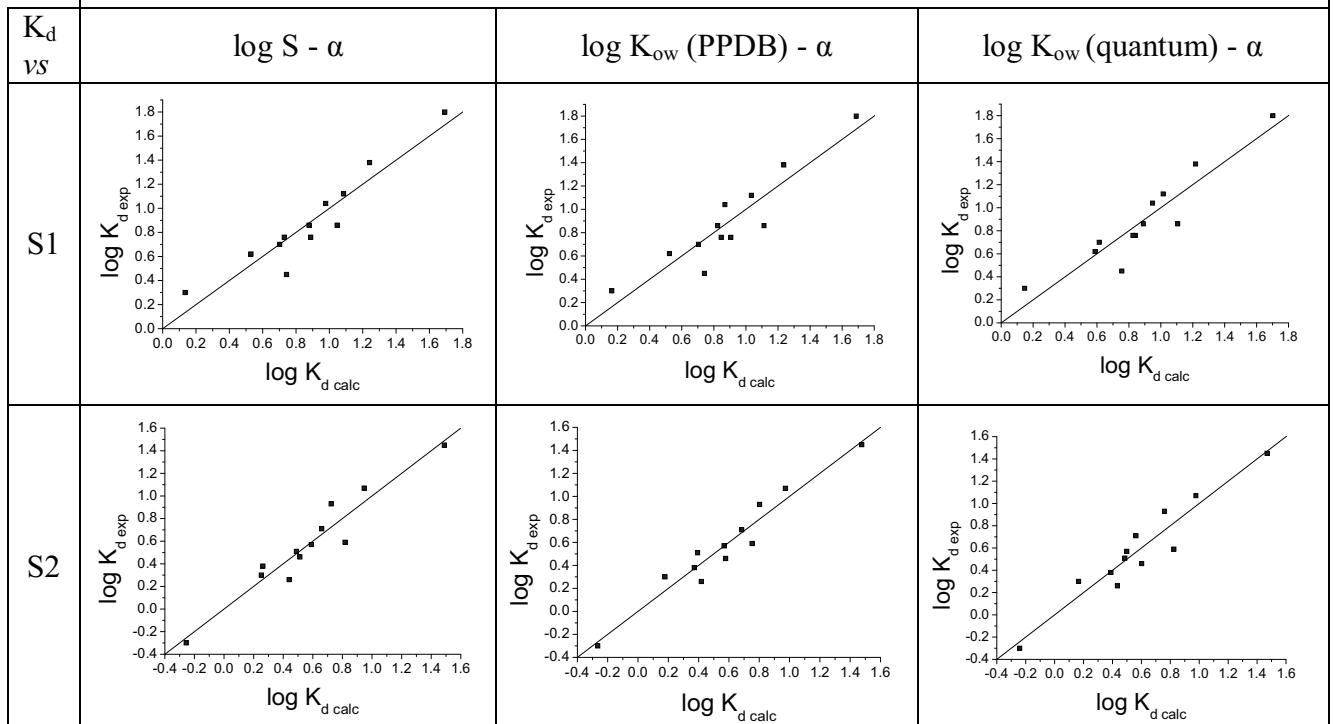


Fig. 2. Adsorption isotherms of the twelve phenylureas onto soil S2 (a), and magnification of the results for low equilibrium concentrations (b); (concentrations in solution are equilibrium concentrations).



b

2-parameter



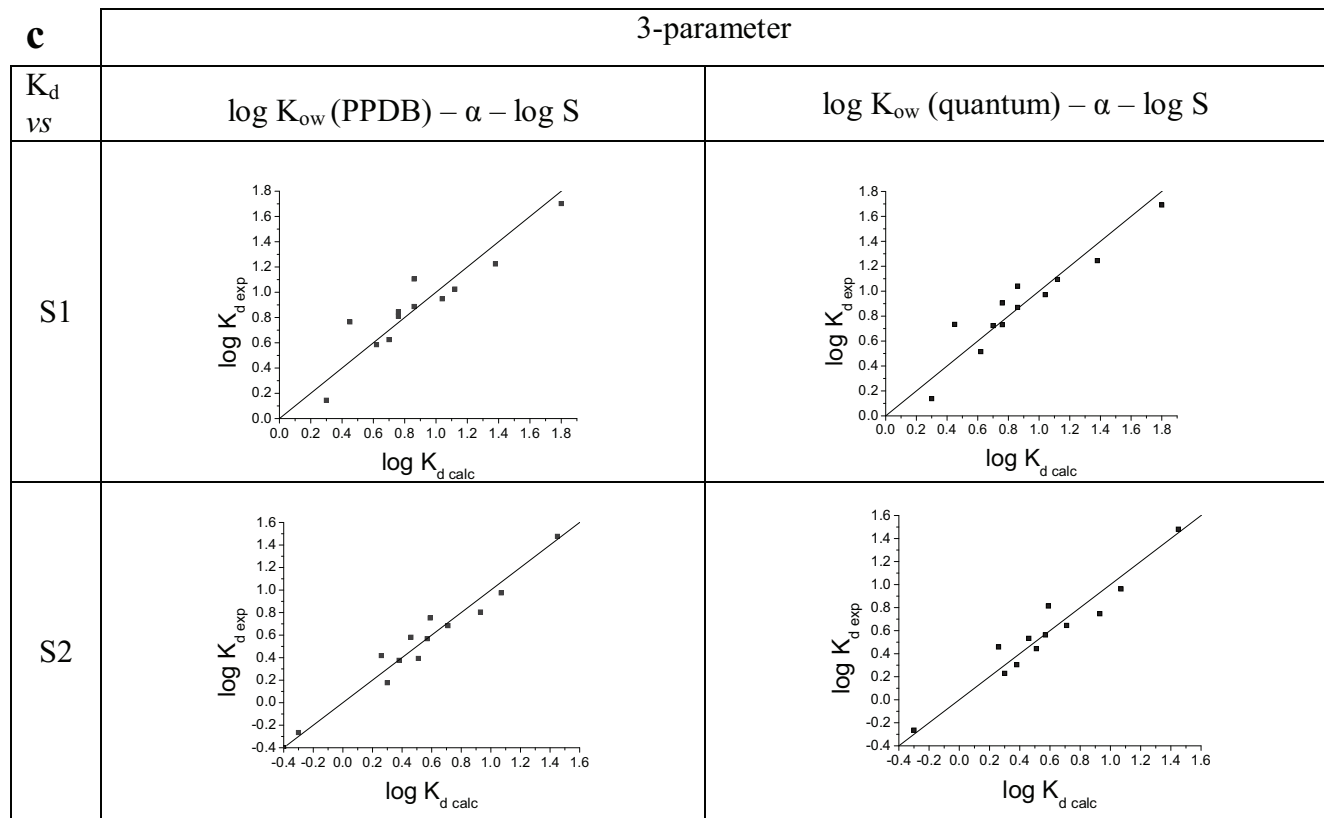


Fig. 3. Experimental *versus* calculated soil adsorption coefficient ($\log K_d$) for soils S1 and S2 : (a) 1-parameter, (b) 2-parameter, and (c) 3-parameter models.

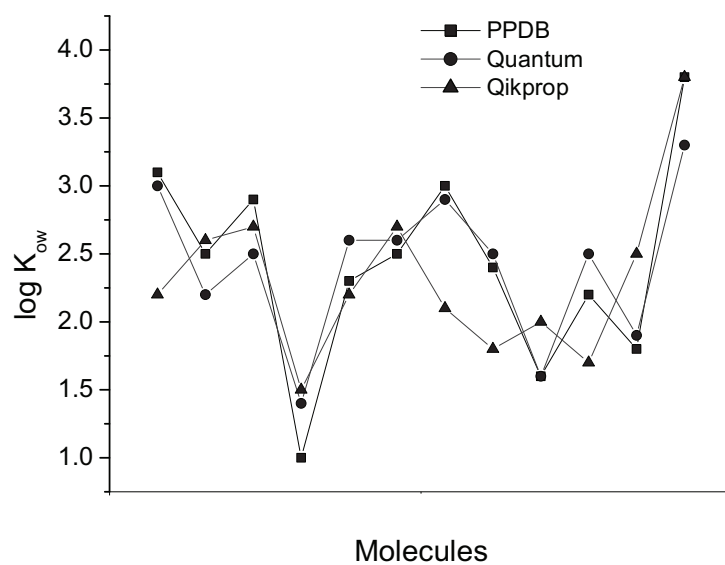


Fig. 4. log K_{ow} values obtained from PPDB, quantum calculations (SMD solvation model) and empirical QikProp approach.

III. 4 Article 3: Leaching potential of phenylurea herbicides in a calcareous soil. Comparison of column elution and batch studies (accepté dans Environmental Science and Pollution Research)

Comme pour l'étude réalisée sur les 3 pesticides, les phénylurées ont fait l'objet d'expériences de transfert en colonne de sol reconstituée au laboratoire afin de compléter l'étude de la rétention en batch.

Les expériences de transfert concernant l'étude de 11 phénylurées sur le sol le plus calcaire (Thibie). La douzième phénylurée (néburon) n'a pas été étudiée ici à cause de sa trop faible solubilité. La démarche est identique à celle des études en colonne réalisées pour l'éthofumésate, le tébuconazole et le fénuron (Article 1).

Deux types de courbe d'élution ont été obtenues à partir desquelles des paramètres ont été définis : m/m_{0max} , nBV_{max} , FWHM, % retrouvé. m/m_{0max} représente la quantité de pesticide élué sur la quantité initialement introduite au niveau du maximum du pic d'élution. nBV_{max} est le nombre de volume de lit à atteindre pour obtenir le pic d'élution. FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic d'élution et enfin le % retrouvé correspond au pourcentage de pesticide retrouvé en fin d'expérience par rapport à la quantité initialement introduite. Le fénuron présente la plus forte mobilité dans le sol. Son pic d'élution apparaît rapidement lors de la percolation d'eau et est très bien défini. La quantité adsorbée sur le sol est la plus faible de toute la gamme des phénylurées et 93 % de la quantité initialement introduite sont retrouvés en fin d'expérience. Son affinité pour le sol est donc la plus faible comparée aux autres pesticides de l'étude. A l'opposé du fénuron, le chlorbromuron présente une forte affinité pour le sol. En effet, son pic d'élution apparaît le plus loin et est très étalé. De plus, seulement 45 % de la quantité initialement introduite ont été récupérés en fin d'expérience. Les autres phénylurées étudiées présentent des comportements intermédiaires au fénuron et au chlorbromuron. L'affinité des phénylurées pour le sol a pu être classée de la sorte : fénuron <

isoproturon = fluométuron \leq monuron < métoxuron < monolinuron < métobromuron < chlorotoluron < linuron = diuron < chlorbromuron.

La même observation que dans le cadre de l'étude en batch peut être faite : la rétention des phénylurées sur le sol augmente avec le nombre d'halogènes sur le cycle aromatique. De plus, il semble également que la présence d'un atome de brome à la place d'un atome de chlore favorise davantage l'adsorption du pesticide.

Une étude quantitative a ensuite été réalisée afin de comparer les résultats obtenus en batch et en colonne. Une matrice de corrélation de Kendall a été obtenue entre les paramètres de colonne et les valeurs de K_d issues de l'article 1 (étude en batch) afin d'établir le degré de corrélation entre ces deux types d'expériences. Au vue des coefficients, le paramètre m/m_{0max} est fortement corrélé au K_d . Une régression linéaire $K_d = f(m/m_{0max})$ a pu être établie et permet le passage de l'un à l'autre des paramètres en s'affranchissant de la perte de temps et du coût qu'engendrent les expériences. Toutefois, cette relation est difficilement extrapolable au champ puisque d'autres paramètres extérieurs, tels que les précipitations, entrent en jeu dans le transfert des pesticides du sol à la nappe. Par conséquent, des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de vérifier la validité de la relation au champ. Néanmoins, ce genre de relation peut servir comme paramètre d'entrée à des modèles complexes de transfert de pesticides à l'échelle du bassin versant.

Leaching potential of phenylurea herbicides in a calcareous soil. Comparison of column elution and batch studies.

Julie Langeron^{A,B}, Stéphanie Sayen^{A*}, Michel Couderchet^B, Emmanuel Guillon^A

^A Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Chimie de Coordination, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

^B Unité de Recherches Vigne et Vin de Champagne (URVVC EA 4707), Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

*Corresponding author. Email: stephanie.sayen@univ-reims.fr – tel. +33-32691 8515 – fax. +33-326913243

Environmental Science and Pollution Research, sous presse

Abstract

The transfer of eleven phenylurea herbicides through soil columns was investigated in laboratory conditions in order to determine leaching properties in a calcareous soil. Elution curves with distilled water were plotted after herbicide application on the soil column. Phenylurea retention by the soil indicating interactions with soil can be classified as follow: fenuron < fluometron ≤ isoproturon = monuron < metoxuron < monolinuron < metobromuron < chlorotoluron < linuron = diuron < chlorbromuron. The number and nature of halogen atoms on the phenyl ring had an important influence on leaching. Retention was higher for molecules with a higher number of halogen and it was also higher for bromine than chlorine. Column elution experiments were compared to batch experiments from which the distribution coefficients K_d were determined. According to Kendall correlation coefficients, parameter m/m_{0max} from column experiments was relatively well linked to K_d . In case of phenylurea, a linear relationship between K_d and m/m_{0max} was established.

Keywords: groundwater, pesticide, pollution, retention, transfer, K_d

Introduction

Since the beginning of modern industrial farming at the end of the Second World War, millions of tons of pesticides were used on cultures in France. Even though a trend is observed in the decrease of pesticide use since 2000, France is still the first market for chemical plant protection in Europe (UIPP 2011).

Nowadays, pesticides can be detected in all compartments of the environment: air (Bedos et al. 2002; Shunthirasigham et al. 2010), water (Boquené and Franco 2005; Gilliom 2007; Noel and Bah 2009; Kafilzadeh

et al. 2012), vegetation (Gu et al. 2008; Norli et al. 2010; Fenik et al. 2011), soils (Barber et al. 2005; Turgut et al. 2010), and animals (Barber et al. 2005; Bin et al. 2012) ... In 2004, 96% of French surface waters and 61% of groundwater contained pesticides (IFEN 2006). The pesticide residue concentrations in these waters often exceeded the acceptable maximal concentration for pesticides in drinking water which, according to European Directive 98/78/EC concerning water used for human consumption is $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ per pesticide and $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for the sum of all pesticides.

Among pesticides, herbicide residues are the most commonly recovered in water, especially those from phenylurea family that are often used preventively before weed emergence on bare soils. In a recent survey, isoproturon and diuron were detected in at least 48 % of the sample in the Marne River, France. They represent with atrazine and mecoprop 40 % of the total contamination of this river (Blanchoud et al. 2007). Furthermore, harmful effects of phenylurea have been shown on several fish, algae, bivalve species, and other organisms (Arrhenius et al. 2004; Tierney et al. 2011).

To reach a good ecological quality of waters as mentioned in the European Water Framework Directive (DCE 2000), a better understanding of phenomena governing transfer of pesticides through soil is required.

Pesticide dissipation in soil is influenced by several phenomena, such as volatilization (Jury et al. 1990; Bedos et al. 2009), degradation (Kah et al. 2007) and leaching (Vryzas et al. 2012). Leaching, which is responsible for groundwater contamination, is notably dependent on pesticide adsorption in soil (Calvet 1989). Pesticide adsorption is governed by both soil and pesticide properties. The majority of papers reported that soil sorption of most organic chemicals, especially those that are neutral and hydrophobic, is highly correlated with organic matter content (Hamaker and Thompson 1972; Chiou et al. 1979; Karickhoff 1984; Doucette 2003). The extent to which clay minerals contribute to sorption depends on both the content in clay minerals and the nature of organic sorbate (Green and Karickhoff 1990). In a previous work, it has been shown that organic matter (OM) was not the only component governing adsorption of pesticides onto soil; calcite should not be omitted in calcareous soils when explaining pesticide retention, given its inhibiting effect on organic matter retention properties (El Arfaoui et al. 2009, 2012). In a recent study, Kodesova et al. (2011) worked on 11 pesticides and 13 soils. They found that the correlation between adsorption coefficient and various soil parameters depended on the pesticides. For example, adsorption of azoxystrobin depended on organic matter whereas that of chlorotoluron depended on both organic matter and calcite. In the specific case of calcareous soils and within a single herbicide family, retention may also depend on pesticide properties as it was shown in batch experiments with eleven phenylurea herbicides (Blondel et al. 2012, submitted). In that study, batch experiments showed that retention of 11 phenylureas in a calcareous soil was classified as follows fenuron < fluometuron < monuron < monolinuron < metobromuron \leq metoxuron < chlorotoluron \leq isoproturon < diuron < linuron < chlorobromuron < neburon. Batch studies offer several advantages such as a greater reproducibility and simple design. Indeed, the influence of each parameter such as water content or granulometry can be studied separately. However, it is not sufficiently realistic in simulating leaching processes which occur under field conditions (Jackson et al. 1984). Column experiments involve water flow and simultaneous adsorption and desorption that better describe the leaching process that may take place in the field. In this paper, the aim is to assess the representativity of data obtained by batch experiments compared to column experiments. Therefore, leaching experiments were conducted in laboratory conditions using columns of the same calcareous soil and the same phenylurea

herbicides that were studied earlier in batch experiments (Blondel et al. 2012, submitted). Leaching potential of the various phenylureas was compared and results were analyzed with regard to data obtained by batch experiments.

Material and methods

Soil

The soil was collected from crop field located in north east of France (latitude: 49.9°N, longitude: 4.2°E, Champagne-Ardenne). Five sub-samples were randomly extracted from the top layer (5-20 cm) and pooled together. The soil sample was dried at 313 K for 24 hours and then sieved at 2 mm.

The soil physic-chemical characteristics were determined by an agronomy analysis laboratory (Chaîne d'Analyse Marne Ardennes, Reims, France) following french and international standard methods. For particle size analysis, classical methods using a sedimentation pipette were applied without decarbonation (NF X31-107 2003). The methods used for the determination of pH (water), organic carbon (OC) content, cationic exchange capacity (CEC), and calcite content were ISO 10390 (NF ISO 10390 2005), ISO 14235 (NF ISO 14235 1998), X31-130 (NF X31-130 1999), and ISO 10693 (NF ISO 10693 1995), respectively. OM content was calculated as follows: $OM\% = 1.72 \times OC\%$.

Chemicals

The pesticide solutions were prepared from standard reference material (> 99% purity) purchased from Sigma Aldrich. The chemical structure of the 11 studied molecules are reported in Table 1 together with their adsorption coefficients K_d previously determined on the studied soil (Blondel et al. 2012, submitted). Stock solutions were prepared in ultra-pure water (ALPHA Q, $18M\Omega.cm^{-1}$) at $9.10^{-5} mol.L^{-1}$.

Column experiments

The soil aggregates (20 g of dry soil sieved at 2 mm) were uniformly handpacked into a glass column of 2.5 cm internal diameter and 4.5 cm of height. The density of dry soil was $0.90 g.cm^{-3}$. The total bed volume (BV) was $22.0 cm^3$. Quartz wool was used at the bottom of the column to avoid soil particles elution. The column was first hydrated with 40 mL of ultra-pure water (ALPHA Q, $18M\Omega.cm^{-1}$). The volumetric water content (θ) was estimated at 0.26 (water volume = $5.7 cm^3$). The solution of pesticide (1 mL at $9 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$) was added to the

top of the column with a micropipette that was converted to an initial pesticide mass (m_0). The contact time between soil and pesticide was 16 hours. Then, the pesticide was eluted with water using a peristaltic pump at a flow rate equivalent to $0.21 \pm 0.02 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. All the experiments were performed at 293 K and at the natural soil pH (8.2). Column effluents were collected in glass tubes every 13 minutes (0.12 number of BV). Each fraction was weighed to determine the exact volume and the pesticide mass eluted (m) was calculated. For each column fraction, the quantitative analysis of pesticide remaining in solution after percolation through the column was performed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The quantitative data of pesticide elution were presented as elution curves, which plot the effluent pesticide amount relative to applied pesticide amount m/m_0 , or cumulative pesticide, in the collected fractions against number of bed volumes (nBV). The number of BV was defined as Eq. 1.

$$\text{Number of bed volumes} = \frac{\text{volume of eluted water}}{\text{bed volume}} \quad (1)$$

Analytical methods

The HPLC system was a Varian Prostar 230 Chromatograph equipped with a photodiode array detector (Prostar 330, Agilent, Les Ullis, France). The column was a C18 reverse phase Kromasil (Cluzeau, Sainte Foy la Grande, France, 250 mm x 3mm, particle size 5 μm) and the injection volume was 20 μL . All the molecules were eluted with a solvent gradient of acetonitrile (HPLC grade, VWR) and distilled water (ALPHA Q, 18M $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) (Blondel et al. 2012, submitted).

Statistical analysis

Kendall correlation matrix was determined using XLSTAT2012 software (version 2012.3, Addinsoft SARL, Paris, France) in order to obtain Kendall correlation coefficients between leaching parameters from column experiments and K_d coefficients from batch experiments. The Kendall coefficient named Kendall's tau was considered acceptable for a confidence interval of 95%. (that is $p < 0.05$).

Results and discussion

Main soil properties

The soil was characterized by a loamy texture and a high calcite content of 81.3% whereas its organic matter content was 3.7% (Table 2). This soil had a basic pH which is typical of soils of the Champagne-Ardenne region.

Leaching of phenylureas

After leaching experiments, elution curves were plotted (Fig. 1 and 2). From these curves, it was possible to define four parameters: the maximum m/m_0 (m/m_{0max}), the number of BV at m/m_{0max} (nBV_{max}), the full width at half-height (FWHM) and % recovery at the end of the experiment. Curves of Fig. 1 and 2 indicated that phenylureas had different behaviors regarding vertical transfer. The parameters extracted from the elution curves for the 11 phenylureas are summarized in Table 3. From these figures and parameters the phenylurea family may be divided in five sub-groups.

Fenuron (group 1) was the first to be eluted; its peak was higher and narrower than the others. Quantity adsorbed on soil was the lowest and desorption appeared rapidly after percolation. Indeed, its elution curve showed an increase in m/m_0 up to a maximum ($m/m_{0max} = 0.160$) that was reached at $nBV_{max} = 0.32$ (Fig. 1). Then, the ratio m/m_0 decreased until no more fenuron was detected in the eluate. FWHM represents the width for $(m/m_{0max})/2$ *i.e.* the width of peak at 0.08; for fenuron, FWHM was 0.4 nBV. As indicated by the cumulative leachate curve (Fig. 2) the percentage of pesticide recovered at the end of the experiment was 93% in the case of fenuron. It seems that fenuron had a relatively low affinity to the soil and a lower retention than the other herbicides. Opposite to fenuron, chlorbromuron (group 5) had the strongest affinity to soil. Indeed, its peak was very wide and not well defined ($m/m_{0max} = 0.016$, $nBV_{max} = 2.09$, FWHM = 4.5 nBV). Metoxuron, monolinuron, isoproturon, fluometron and monuron (Fig. 1, group 2) had similar intermediate elution curves; metobromuron and chlorotoluron belonged to another group (Fig. 1, group 3) as did linuron and diuron (Fig. 1, group 4). These herbicides displayed an intermediate retention by soil as compared to fenuron and chlorbromuron. Within group 2, it seemed that fluometron elution curve displayed a small difference with the others: m/m_{0max} is a little bit higher ($m/m_{0max} = 0.124$). Fluometron seemed to have less affinity with soil than the other compounds in group 2. According to elution curves (Fig. 1), affinity with soil increased with the group number *i.e.* fenuron < fluometron, metoxuron, isoproturon, monuron, monolinuron < chlorotoluron, metobromuron < diuron, linuron < chlorbromuron.

Cumulative leachate curves after percolation (Fig. 2) brought supplementary information on phenylurea retention on soil. Indeed, after a percolation of 100 mL of distilled water, the % recoveries of herbicide ranged between 45 and 93% (Table 3). Slopes of curves represented in Fig. 2 were in concordance with percentage of recoveries, *i.e.* the steepest slope corresponds to the highest recovery (fenuron) and thus the lowest retention.

From Fig. 2 it was possible to sort out pesticides within groups, especially in groups 2 and 3. Indeed, chlorotoluron can be differentiated from metobromuron. After 1.5 eluted nBV (Fig. 2, group 3), the two curves split off and their profiles became different. This separation indicated a slower desorption of chlorotoluron than metobromuron. Consequently, affinity of chlorotoluron to soil seemed to be stronger than that of metobromuron. Within group 2, monolinuron and metoxuron could be discriminated from the other three (Fig. 2, group 2). Their cumulative pesticide curves were different from the others even if the final percentages of recovery were similar; the inflexion of the curve occurred earlier. This result indicated a slower desorption for monolinuron, metoxuron and stronger retention on soil than for isoproturon, fluometron and monuron. Considering both the curves of Fig. 1 and 2, phenylurea affinity to soil could be classified as follows: fenuron < fluometron \leq isoproturon = monuron < metoxuron < monolinuron < metobromuron < chlorotoluron < linuron = diuron < chlorbromuron. Some

column leaching experiments using phenylureas were described in the literature that confirmed our data. More particularly, Siriwardana et al. (1981) obtained for their column experiments the following order: metoxuron < chlorotoluron and isoproturon < chlorotoluron. Deleur et al. (1980) had the same results for metoxuron and chlorotoluron. Labrada et al. (1981) studied five phenylureas on column and found monuron = fluometron < linuron = chlorbromuron < diuron. Only diuron and chlorbromuron were inverted when compared to our results.

The selected pesticides differed by the number and nature of their substituents on the aromatic ring (R_3 and R_4 , Table 1). Interestingly, when comparing fenuron (0 chlorine), monuron (1 chlorine) and diuron (2 chlorines), retention on soil increased with the number of halogen atoms on the aromatic ring. The same conclusion can be drawn with linuron (2 chlorines) *versus* monolinuron (1 chlorine). This is in accordance with results of Kumar Das et al. (2012) who studied fluvendiamide transport through column showing that des-iodi flubendiamide (0 iodine atom) was more mobile than flubendiamide (1 iodine atom). Moreover, a phenylurea herbicide with a bromine instead of a chlorine atom on the aromatic ring appeared more retained on the column; compare monolinuron *vs.* metobromuron and linuron *vs.* chlorbromuron: higher adsorption (lower m/m_{0max}) and slower desorption (Fig. 2). Influence of substituent nature on position R_3 can be observed when comparing metoxuron ($R_4 = Cl$, $R_3 = OCH_3$), chlorotoluron ($R_4 = Cl$, $R_3 = CH_3$) and diuron ($R_4 = Cl$, $R_3 = Cl$). It seemed that a methoxy group on R_3 led to a lower affinity than a methyl. Chlorine on R_3 provided a higher retention than methyl or methoxy group. Regarding Hammett constant, a chlorine atom which is an electron withdrawing atom ($p-Cl = 0.23$) deactivates the aromatic ring by decreasing the electron density on the ring through a resonance withdrawing effect. Conversely a methoxy or a methyl moiety in *para* position on the ring activates the aromatic ring (Hammett 1937). A methyl group acts by inductive effect ($p-CH_3 = -0.17$) whereas a methoxy group by a mesomeric effect ($p-OCH_3 = -0.28$). Mesomeric effects are more important than inductive ones. Consequently, pesticide retention on column was facilitated when electronic density on aromatic ring was smaller.

Batch experiments *versus* column experiments

In an earlier study, distribution coefficients (K_d) of phenylureas were obtained from adsorption isotherms by plotting concentrations adsorbed onto the soil *versus* concentrations remaining in solution (Blondel et al. 2012, submitted). K_d represents the capacity of a pesticide to be adsorbed onto a soil. This parameter was preferred to K_{oc} ($K_d / \% OC$) and K_f (Freundlich coefficient) which are principally used in the literature. First, K_{oc} is related to soil organic matter and implies that only organic matter plays a role in retention. However, in our particular case of calcareous soil, calcite also has to be taken into account in retention (El Arfaoui et al. 2009, 2012). Secondly, Freundlich modeling yielded to n values different from 1, rendering impossible K_f comparison between pesticides.

Column experiments were more realistic in simulating leaching processes. However, batch experiments and K_d provided information on pesticide affinity to soil at equilibrium and enabled a comparison between pesticides. The aim was then to find a relationship between the results obtained from batch experiments (Table 1) and from column elution experiments. First, the order established from batch experiments (fenuron < fluometron < monuron < monolinuron < metobromuron \leq metoxuron < chlorotoluron \leq isoproturon < diuron < linuron <

chlorbromuron) (Blondel et al. 2012, submitted) did not match exactly that established from column experiments. Fenuron, fluometron and chlorbromuron kept the same order for the two experiments. Compounds from group 4 (linuron and diuron) were still more retained than chlorbromuron and less than groups 2 and 3. However, classifications for group 2 and 3 from column experiments and from batch experiments were different. Indeed, compounds belonging to these two groups were mixed. How is significant this difference in classification? To that purpose, our approach was to try to correlate K_d with column parameters described herein. Kendall rank correlation coefficients between K_d and column parameters were determined and the corresponding correlation matrix is reported in Table 4. All parameters significantly correlated with K_d (p -value < 0.05). m/m_{0max} was the best correlation with K_d followed by nBV_{max} , % recovery, and FWHM. K_d was negatively correlated with m/m_{0max} and % recovery and positively correlated with FWHM and nBV_{max} . % recovery, FWHM and nBV_{max} were highly correlated with m/m_{0max} *i.e.* the four parameters were not independent. Consequently, to avoid redundant information, only m/m_{0max} was considered to establish a mathematical relationship between retention (K_d) and leaching in column. Distribution coefficient was then plotted as a function of $\log m/m_{0max}$ (Fig. 3). Data were correctly fitted by Ordinary Least Square (OLS) regression (Eq. 2; $R^2 = 0.74$, $SD = 0.196$).

$$\log Kd = -0.673 - 1.011 \times \log m/m_{0max} \quad (2)$$

Thus, $\log m/m_{0max}$ was sufficient to establish a simple empirical relation with K_d . Regarding phenylurea family, data obtained from batch experiments correctly explain the trend observed in column experiments. This type of relation could be useful for a better evaluation of transfer. It provides additional information which is the retention with a continual water elution.

Conclusion

Phenylurea interactions with the soil could be classified as follows: fenuron < fluometron ≤ isoproturon = monuron < metoxuron < monolinuron < metobromuron < chlorotoluron < linuron = diuron < chlorbromuron. Halogen atoms on phenyl group have an important influence on pesticide leaching. Within phenylurea family, it was possible to link batch experiments with column experiments, which are more realistic than batch. The m/m_{0max} parameter obtained from elution curves can be related to distribution coefficient K_d from batch experiments. However, the results obtained in this study may not be directly extrapolated to the field. Field parameters as rainfall, pesticide-soil contact time or the flow cannot be controlled as in laboratory experiments and additional experiments are required to verify this relationship in field conditions. Nevertheless, the relation proposed in this paper could be used as a new input in pesticide transfer models at watershed scale.

Acknowledgments This research is part of the AQUAL CPER Program. It was financed by the Conseil Général de la Marne, the French Ministry for Research and the European Fund for Regional Development (FEDER). We are grateful to the “Conseil Général de la Marne” for a grant to J.L.

References

- Arrhenius A, Grönvall F, Scholze M, Backhaus T, Blanck H (2004) Predictability of the mixture toxicity of 12 similarly acting congeneric inhibitors of photosystem II in marine periphyton and epipsammon communities. *Aquat Toxicol* 68:351–367.
- Barber JL, Sweetman AJ, Wijk DV, Jones KC (2005) Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Sci Total Environ* 349:1-44.
- Bedos C, Cellier P, Calvet R, Barriuso E (2002) Occurrence of pesticides in the atmosphere in France, *Agronomie* 22:35-49. doi: 10.1051/agro:2001004.
- Bedos C, Générumont S, Le Cadre E, Garcia L, Barriuso E, Cellier P (2009) Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. *Atmos Environ* 43:3630-3639.
- Bin L, Fangang Z, Weifang M, Qichun D, Haitao F, Chuanfeng D (2012) Determination method of organophosphorus pesticide residues in fishes by GPC-GC-PFPD. *Appl Mech Mater* 138:1002-1006.
- Blanchoud H, Moreau-Guigon E, Farrugia F, Chevreuril M, Mouchel JM (2007) Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed, *Sci Total Environ* 375:168-179.
- Boquené G, Franco A (2005) Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Mar Pollut Bull* 51:612–619. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.026>.
- Calvet R (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ Health Persp* 83:145-177.
- Chiou CT, Shoup TD (1985) Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorption mechanism and capacity. *Environ Sci Technol* 19:1196-1200.
- Chiou CT, Peters LJ, Freed VH (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 206:831-832.
- Cesnik H, Bolta SV, Ana G (2009) Pesticide residues in agricultural products of the Slovene origin found in 2007. *Acta Chim Slov* 56:484-493.
- Deleur R, Copin A, Delmarcelle J, Dreze P, Renaud A (1980) Vertical dispersion of three urea herbicides in soil: neburon, chlortoluron and metoxuron. 32. *On Crop Protection, Gent (Belgium)* 32:1037-1046.
- Doucette WJ (2003) Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environ Toxicol Chem* 22(8):1771-1788.
- El Arfaoui A, Sayen S, Marceau E, Stievano L, Guillon E, Couderchet M (2009) Relationship between soil composition and retention capacity of terbumeton onto chalky soil. *Environ Chem* 6:245-252.
- El Arfaoui A, Sayen S, Paris M, Keziou A, Couderchet M, Guillon E (2012) Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? *Sci Total Environ* In press.
- Fenik J, Tankiewicz M, Biziuk M (2011) Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *Trend Anal Chem* 30:814-826.
- Gilliom RJ (2007) Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environ Sci Technol* 41:3409-3414.

- Green RE, Karickhoff SW (1990) Sorption estimates for modeling. In H.H. Cheng (ed) Pesticides in the Soil Environment. Soil Sci Soc Am, pp79-101.
- Gu X, Wang P, Liu D, Lv C, Lu Y, Zhou Z (2008) Stereoselective degradation of benalaxyl in Tomato, Tobacco, sugar beet, Capsicum, and soil. *Chirality*, 20:125-129.
- Hamaker JW, Thompson JM (1972) Adsorption in organic chemicals. In : Goring CAI and Hamker JW (ed) Organic Chemicals in the Soil Environment, Vol I and II, Marcel Dekker, New York, pp.49-113.
- Hammett LP (1937) The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. *J Am Chem Soc* 59:96-103.
- IFEN (2006) Rapport les pesticides dans les eaux-données 2003 et 2004. Institut Français de l'Environnement
- Jackson DR, Garrett BC, Bishop TA (1984) Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. *Environ Sci Technol* 18:668-673.
- Jury WA, Russo D, Streile G, Hesham EA (1990) Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resour Res* 26:13-20.
- Kafilzadeh F, Shiva AH, Malekpour R, Azad HN (2012) Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from lake Parishan, Iran. *World J Fish & Marine Sci* 4:150-154.
- Karickhoff SW (1984) Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J Hydraul Eng Am Soc Civil Eng* 110:707-735.
- Kodesova R, Kocarek M, Kodes V, Drabek O, Kozak J, Hejtmankova K (2011) Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *J Hazard Mater* 186:540-550.
- Kah M, Beulke S, Brown C (2007) Factors influencing degradation of pesticides in soil. *J Agric Food Chem* 55: 4487-4492.
- Kumar Das S, Mukerjee I (2012) Flubendiamide transport through packed soil columns. *Bull Environ Contam Toxicol* 88:229-233.
- Labrada R (1981) Leaching of urea-derived herbicides in red lateritic soil. *Ciencia y Técnica en la Agricultura, Protección de Plantas* 4:111-19.
- NF X31-107 (2003) Qualité du sol – Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol – Méthode à la pipette, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF ISO 10390(2005) Qualité du sol – Détermination du pH, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF ISO 14235 (1998) Qualité du sol – Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF X31-130 (1999) Qualité du sol – Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, (Association Française de Normalisation: Paris).

- NF ISO 10693 (1995) Qualité du sol – Détermination de la teneur en carbonate – Méthode volumétrique, (Association Française de Normalisation: Paris).
- Noel S, Bah BB (2009) Risk assessment of water pollution by pesticides at local scale (PESTEAUX project): study of polluting pressure. *Commun Agric Appl Biol Sci* 74:165-170.
- Norli HR, Christiansen A, Holen B (2010) Independent evaluation of a commercial deconvolution reporting software for gas chromatography mass spectrometry analysis of pesticide residues. *J Chromatogr A* 1217:2056-2064.
- Parlement et conseil européen (2000) Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE), Journal officiel des communautés européennes L.327, 72p.
- Siriwardana TGD, Blair A, Bartlett BO (1981) The leaching of chlortoluron, isoproturon and metoxuron as determined by bioassay of soil columns. *Theory Pract. Use Soil Appl Herbic Symp* 309-324.
- Shunthirasingham C, Oyiliagu CE, Cao X, Gouin T, Wania F, Lee SC, Pozo K, Harner T, Muir DC (2010) Spatial and temporal pattern of pesticides in the global atmosphere. *J Environ Monitor* 12:1650-1657.
- Tierney KB, Williams JL, Gledhill M, Sekela MA, Kennedy CJ (2011) Environmental concentrations of agricultural use of pesticide mixtures evoke primary and secondary stress responses in rainbow trout. *Environ Toxicol Chem* 30:2602-2607.
- Turgut C, Atatanir L, Cutright TJ (2010) Evaluation of pesticide contamination in Dilek National Park, Turkey. *Environ Monit Assess* 170:671-679.
- UIPP (2011) Rapport d'activité. Union des Industries de Protection des Plantes, Paris, 29p.
- Vryzas Z, Papadakis E.N, Papadopoulou-Mourkidou E (2012) Leaching of Br-, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. *Water Res* 46:1979-1989.

Table 1 Common name, structure and adsorption coefficients from batch experiments (Blondel et al. 2012, submitted) of the 11 studied phenylurea herbicides

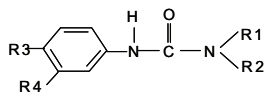
						K_d (L.kg ⁻¹)
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
Chlorobromuron	O-CH ₃	CH ₃	Br	Cl	11.7	
Chlorotoluron	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	3.7	
Diuron	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	5.1	
Fenuron	CH ₃	CH ₃	H	H	0.5	
Fluometron	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H	1.8	
Isoproturon	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	3.9	
Linuron	O-CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	8.5	
Metobromuron	O-CH ₃	CH ₃	Br	H	2.9	
Metoxuron	CH ₃	CH ₃	O-CH ₃	Cl	3.2	
Monolinuron	O-CH ₃	CH ₃	Cl	H	2.4	
Monuron	CH ₃	CH ₃	Cl	H	2.0	

Table 2 Particle size analysis and physico-chemical characteristics of the soil sample (measured in the 0-2 mm fraction). Granulometry was obtained without decarbonation and is expressed as a weight percentage of dry mineral soil. OM and calcite contents are expressed as a weight percentage of dry whole soil

Granulometry (% wt.)			pH (water)	CEC (meq/100g)	Organic matter (% wt.)	Calcite (% wt.)
Clay 0- 2 μm	Silt 2-50 μm	Sand 50-2000 μm				
26.8	40.1	33.1	8.2	8.2	3.7	81.3

Table 3 Elution curve parameters from column experiments for 11 phenylureas

	$m/m_{0\max}$	nBV_{\max}	FWHM	% recovery
Chlorbromuron	0.016	2.09	4.5	45
Chlorotoluron	0.083	0.44	1.0	84
Diuron	0.038	1.02	1.8	66
Fenuron	0.160	0.32	0.4	93
Fluometron	0.124	0.54	0.6	92
Isoproturon	0.104	0.56	0.8	91
Linuron	0.028	0.95	2.0	65
Metobromuron	0.067	0.60	1.1	90
Metoxuron	0.111	0.37	0.6	87
Monolinuron	0.092	0.38	0.8	87
Monuron	0.100	0.46	0.8	88

Table 4 Kendall correlation matrix with significant correlation coefficients (τ) in bold (p-value < 0.05) and their p-values (in italic) for K_d and four parameters extracted from elution curves

	log K_d	log $m/m_{0\max}$	% recovery	log nBV_{\max}	FWHM
log K_d	1.00				
log $m/m_{0\max}$	-0.858 <i>0.001</i>	1.00			
% recovery	-0.781 <i>0.005</i>	0.960 <i><0.001</i>	1.00		
log nBV_{\max}	0.802 <i>0.003</i>	-0.941 <i><0.001</i>	-0.923 <i><0.001</i>	1.00	
FWHM	0.753 <i>0.007</i>	-0.947 <i><0.001</i>	-0.965 <i><0.001</i>	0.710 <i><0.001</i>	1.00

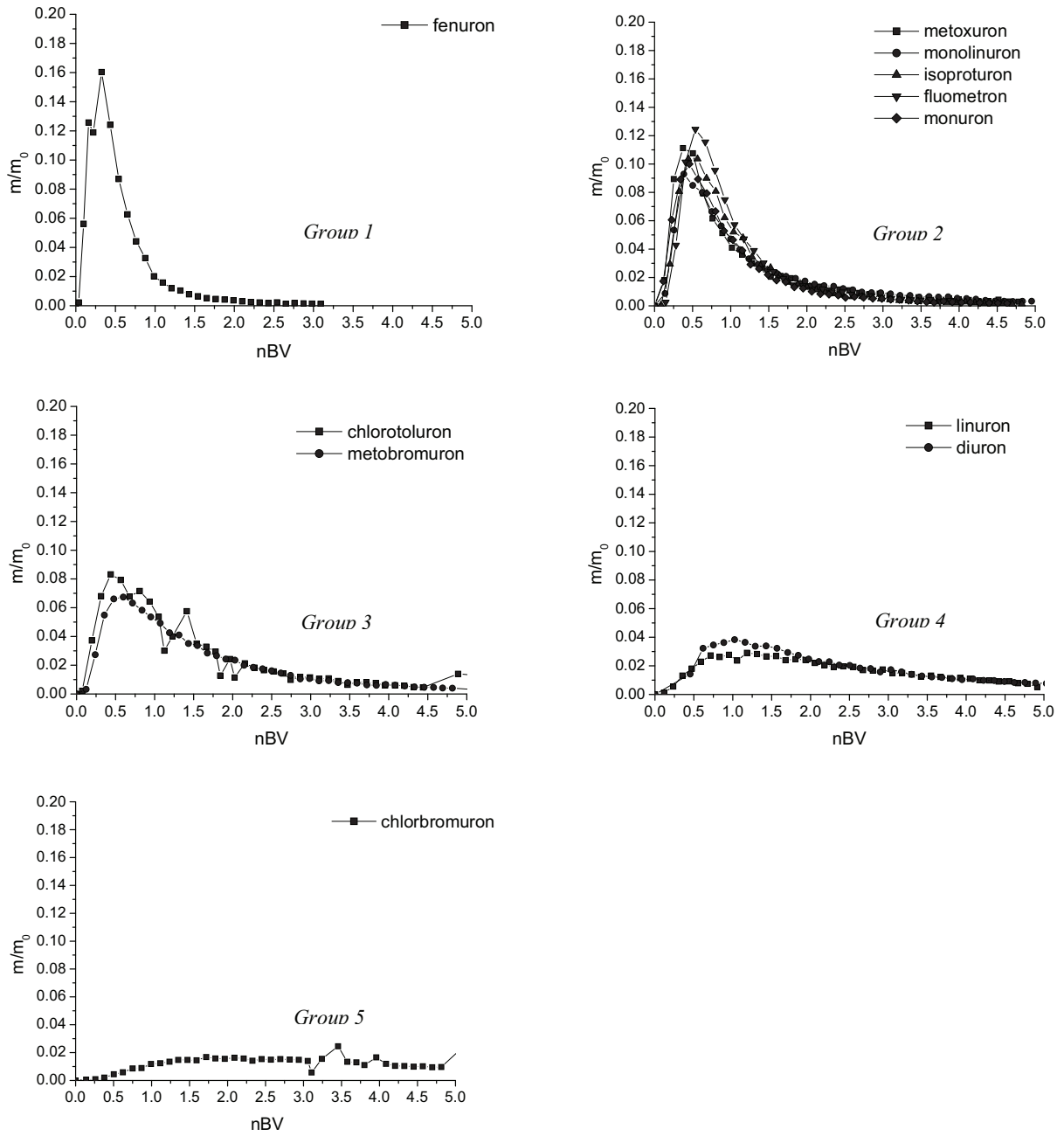


Fig. 1 Elution curves with distilled water after a simple application of phenylurea herbicide ($[\text{herbicide}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_{\text{herbicide}} = 1 \text{ mL}$, $m_{\text{soil}} = 20\text{g}$, soil-pesticide contact time before elution started = 16h, water flow = 0.20 mL.min^{-1})

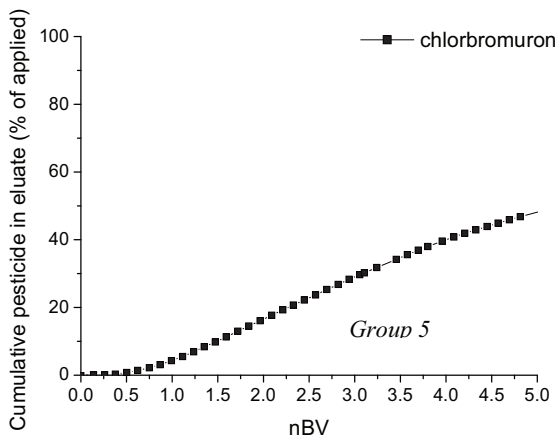
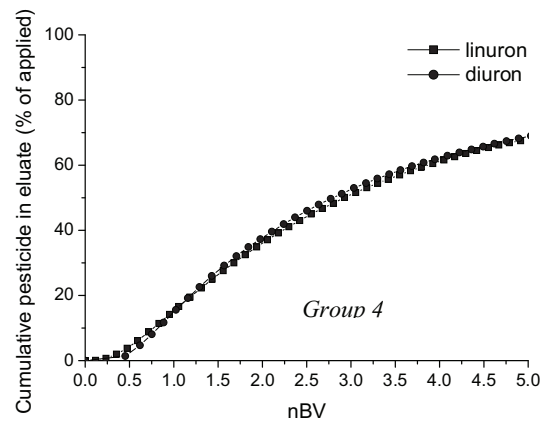
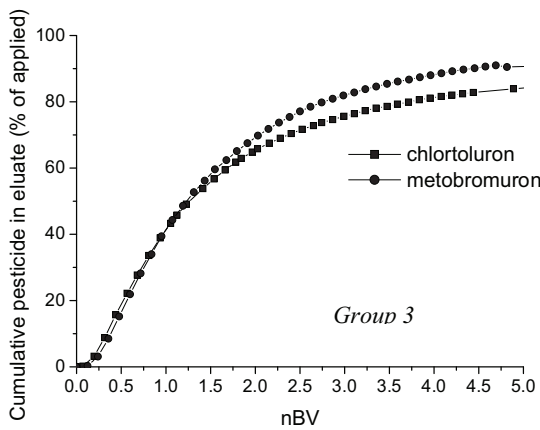
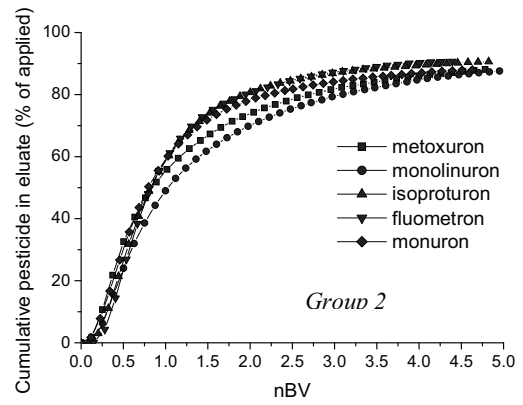
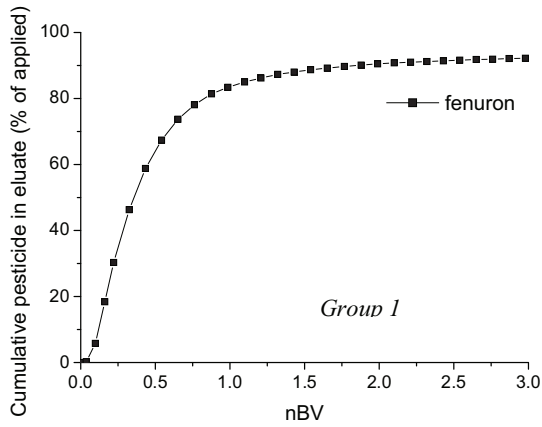


Fig. 2 % recovery of herbicide during water elution as a function of number of BV ([herbicide] = 9×10^{-5} mol.L⁻¹, $V_{\text{herbicide}} = 1$ mL, $m_{\text{soil}} = 20$ g, soil-pesticide contact time before elution started = 16h, water flow = 0.20 mL.min⁻¹)

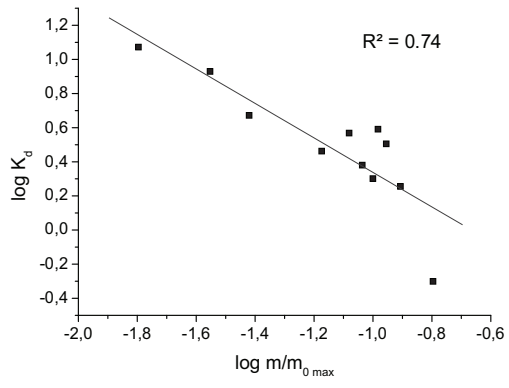


Fig. 3 $\log K_d$ as a function of $\log m/m_{0\max}$

III. 5 Article 4: Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides. Part B : From various chemical families (soumis dans Science of the Total Environment)

Les études en batch ont été étendues à une gamme plus large de pesticides. L'objectif est de confirmer et/ou d'améliorer les relations obtenues concernant l'adsorption des phénylurées (Article 2). Rappelons que l'étude sur les phénylurées a permis de montrer que l'hydrophobicité, la solubilité et la polarisabilité sont les propriétés physico-chimiques qui gouvernent leur rétention dans les deux sols étudiés. Ce sont des modèles à 2 paramètres qui semblent les plus adéquats pour prédire le coefficient d'adsorption K_d . Plus particulièrement, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les modèles combinant la polarisabilité et l'hydrophobicité ou la solubilité et la polarisabilité.

Les deux sols étudiés sont identiques à ceux de l'étude des phénylurées (Article 2). Les 40 pesticides ont été sélectionnés pour l'étude de manière à balayer une large gamme de propriétés physico-chimiques (solubilité, hydrophobicité...) et pour leur appartenance à différentes familles chimiques. Comme pour les phénylurées, les isothermes d'adsorption ont été tracées. Aux faibles concentrations, les K_d ont été calculés.

En première approche, en comparant les valeurs de K_d pour des pesticides de structure similaire, on peut réaliser une étude qualitative. Le 2,4-D et le MCPA diffèrent par la présence d'un atome de chlore supplémentaire sur le cycle pour le 2,4-D qui est remplacé par un groupement methyl pour le MCPA. Le 2,4-D présente une valeur de coefficient d'adsorption K_d plus élevée, ce qui indique que l'augmentation du nombre de chlore et donc de l'hydrophobicité a une influence sur l'adsorption des pesticides.

Considérant le methomyl et le carbofuran issus de la famille des carbamates, l'augmentation du nombre de cycles dans la molécule tend à augmenter la valeur du coefficient d'adsorption K_d qui est plus faible pour le méthomyl (un cycle) que pour le

carbofuran (deux cycles). Cela peut s'expliquer par l'existence d'interactions supplémentaires (π -stacking) induites par la présence des cycles. De plus, le nombre de cycles influant directement sur l'hydrophobicité, cela se traduit par une adsorption plus importante du carbofuran.

Enfin, le terbumeton et le terbutryne issus de la famille des triazines présentent des valeurs de K_d équivalentes à 9,6 L.kg⁻¹ et 22,2 L.kg⁻¹ pour S1 par exemple. Cette augmentation peut s'expliquer par la substitution d'un groupement méthoxy par son équivalent soufré. Un atome d'oxygène a une plus forte tendance à former des liaisons hydrogènes diminuant ainsi l'hydrophobicité de la molécule. Par conséquent, le terbuméton a une affinité plus grande pour la phase liquide que la phase solide du sol. De plus, l'atome d'oxygène a une électronégativité plus forte que le soufre. Les sites de surface du sol étant globalement chargés négativement, les répulsions électroniques seraient plus importantes vis-à-vis du terbuméton que du terbutryne, expliquant ainsi la différence des valeurs de K_d observées. Cette analyse semble indiquer que l'hydrophobicité et le nombre de cycle ont une influence sur la rétention.

Dans un second temps, une étude statistique a été menée afin d'établir des relations de type structure-propriétés (QSPR) à partir des données expérimentales, de la même manière que pour les 12 phénylurées. Plus précisément, les structures 3D des 40 molécules ont été obtenues et optimisées. Les mêmes 18 descripteurs moléculaires que ceux calculés lors de l'étude sur les phénylurées (Article 2) ont été calculés pour les 40 pesticides (Tableau 15). Une matrice de corrélation de Spearman a ensuite été utilisée (jeu de données important) pour établir des corrélations entre ces descripteurs et le coefficient de distribution K_d (Tableau 16). Comme dans le cas des phénylurées, les descripteurs moléculaires présentant les meilleures corrélations sont ceux issus de la littérature (PPDB) ou des calculs quantiques (Gaussian) ; ceux issus des calculs empiriques (Schrödinger) ont donc été éliminés. Par ailleurs, ce sont également les mêmes 3 descripteurs moléculaires qui présentent les meilleures corrélations avec le coefficient d'adsorption K_d pour les deux sols étudiés : l'hydrophobicité (K_{ow}) et la solubilité (S) issues de la base données PPDB, et la polarisabilité (α) issue des calculs quantiques (Gaussian). Des régressions linéaires simples et multiples ont été réalisées afin

d'obtenir des modèles permettant la prédiction du K_d . Le calcul du RSMEP a permis de comparer la qualité des modèles entre eux (Tableau 17). Les modèles à 2 paramètres sont ceux qui permettent la meilleure prédiction du coefficient d'adsorption K_d pour les deux sols, les modèles à 3 paramètres n'améliorant pas la qualité de la prédiction du K_d . Ces conclusions sont en parfait accord avec l'étude sur les 12 phénylurées où les meilleurs modèles étaient ceux prenant en compte deux paramètres. L'étude sur 40 pesticides issus de familles chimiques différentes a permis d'affiner les modèles proposés pour une seule famille (phénylurées). Ainsi, deux modèles à 2 paramètres ont pu être retenus combinant l'hydrophobicité K_{ow} à soit la polarisabilité α , soit la solubilité S .

Enfin, la comparaison des études sur les 12 phénylurées et le jeu complet des 40 pesticides montre, *via* les valeurs de RMSEP, que les modèles sont de meilleure qualité pour la prédiction du coefficient d'adsorption K_d au sein d'une même famille chimique. En effet, pour les modèles à 2 paramètres les valeurs de RMSEP sont meilleures, de l'ordre de 0,15 - 0,20 contre 0,35 - 0,45 pour l'étude sur les 40 pesticides.

Tableau 15. Descripteurs moléculaires issus de PPDB, calculés par approche quantique (Gaussian) et par approche empirique (Schrödinger) pour les 40 pesticides

Pesticides	PPDB				Gaussian					
	log K _{ow}	M _w	S	K _H	log K _{ow}	α	Total SASA	SASA	SAV	HOMOLUMO
2,4-D	-0,83	221,0	23180	1,30.10 ⁵	0,80	21,3	372,7	404,6	645,6	-0,226
MCPA	-0,81	200,6	29390	5,50.10 ⁵	1,25	21,7	394,5	415,2	662,6	-0,211
Azoxystrobine	2,50	403,4	7	7,40.10 ⁹	1,82	51,4	661,7	684,7	1220,7	-0,186
Bénalaxyl	3,54	325,4	29	6,50.10 ³	2,79	39,5	502,3	542,8	992,9	-0,218
Bentazone	-0,45	240,3	570	7,20.10 ⁵	-0,04	26,5	433,3	441,8	738,3	-0,198
Boscalid	2,96	343,2	5	5,18.10 ⁸	2,47	44,5	573,9	580,5	1004,4	-0,189
Carbendazime	1,48	191,2	8	3,60.10 ³	-0,27	27,0	418,4	418,4	253,5	-0,199
Carbofuran	1,8	221,3	322	5,00.10 ⁵	1,06	26,1	447,7	458,5	772,5	-0,203
Chloridazone	1,19	221,0	422	5,30.10 ¹⁰	0,13	27,1	420,0	432,1	696,2	-0,191
Chlorbromuron	3,09	293,5	35	2,63.10 ⁴	3,03	28,7	471,2	476,3	775,7	-0,207
Chlorotoluron	2,50	212,7	74	1,44.10 ⁵	2,23	26,1	452,3	455,5	736,8	-0,197
Clomazone	2,54	239,7	1102	4,20.10 ³	2,58	27,3	465,8	466,7	788,1	-0,216
Clopyralid	-2,63	192,0	143000	1,80.10 ¹¹	0,27	18,2	346,2	358,3	550,0	-0,202
Cyprodinil	4,00	225,3	13	6,60.10 ³	4,17	33,3	534,8	496,9	822,6	-0,187
Dichlobénil	1,37	172,0	21	1,32	2,51	18,4	341,3	345,2	529,4	-0,208
Diuron	2,87	233,1	36	2,00.10 ⁶	2,49	26,2	447,4	450,5	726,2	-0,203
Epoxiconazole	3,30	329,8	7	4,71.10 ⁴	2,81	38,0	505,0	537,6	952,9	-0,224
Ethofumésate	2,70	286,3	50	6,80.10 ⁴	0,60	31,7	554,1	553,4	940,7	-0,205
Fenpropimorphe	4,50	303,5	4	2,74.10 ⁴	5,39	42,4	654,9	661,6	1169,4	-0,202
Fénuron	0,98	164,2	3850	2,13.10 ⁴	1,35	21,4	403,9	405,4	638,6	-0,199
Fluométuron	2,28	232,2	111	2,63.10 ⁴	2,63	25,0	474,0	476,9	774,2	-0,214
Fusilazole	3,87	315,4	42	2,70.10 ⁴	4,14	38,6	585,5	568,2	989,6	-0,225
Isoproturon	2,5	206,3	70	1,46.10 ⁵	2,56	28,1	490,3	491,6	806,7	-0,192
Linuron	3,00	249,1	64	2,00.10 ⁴	2,93	27,2	466,6	470,0	762,3	-0,208
Mécoprop P	0,02	214,7	860	5,70.10 ⁵	2,06	23,6	429,4	441,5	718,1	-0,204
Méfenpyr-diéthyl	3,83	373,2	20	2,55.10 ⁴	3,51	42,8	649,7	640,5	1120,4	-0,179
Méthomyl	1,24	162,2	55000	2,13.10 ⁶	0,01	17,7	403,4	397,5	612,6	-0,213
Métobromuron	2,41	259,1	330	3,10.10 ⁴	2,51	26,5	452,2	456,7	734,8	-0,203
Métoxuron	1,60	228,7	678	1,50.10 ³	1,64	26,8	458,7	474,4	771,5	-0,200
Monolinuron	2,20	214,7	735	3,80.10 ⁴	2,45	24,8	446,3	449,3	720,4	-0,203
Monuron	1,79	198,7	230	5,80.10 ⁵	1,90	23,9	429,0	430,5	685,6	-0,199
Myclobutanil	2,90	288,8	132	4,33.10 ⁴	2,11	32,5	513,8	526,9	908,6	-0,237
Néburon	3,80	275,2	5	1,27.10 ⁴	3,32	32,1	502,1	509,5	870,0	-0,204
Propyzamide	3,30	256,1	9	7,60.10 ⁴	2,71	29,7	498,7	501,6	825,4	-0,215
Pyriméthanyl	2,84	199,1	121	3,60.10 ³	3,42	29,4	459,0	464,4	748,6	-0,187
Simazine	1,30	201,7	5	5,60.10 ⁵	2,57	26,7	452,5	276,8	276,6	-0,231
Tébuconazole	3,70	307,8	36	1,00.10 ⁵	3,58	37,5	562,5	574,6	1007,6	-0,217
Terbuméton	3,04	225,3	130	4,68.10 ⁴	3,58	27,6	501,3	516,9	851,1	-0,220
Terbutryne	3,65	241,4	22	1,50.10 ³	4,65	31,2	516,8	519,8	870,7	-0,214

Pesticides	QikProp (Schrödinger)											
	log K _{ow}	α	ICIS	GD	NHA	SDDV	DM	PHOSASA	PHISASA	π_{SASA}	VDWSANO	NHEAVY
2,4-D	2,80	17,4	7,38.10 ³	0,935	2,8	0,026	4,00	38,7	93,7	109,6	56,9	13
MCPA	2,65	18,3	6,97.10 ³	0,908	2,8	0,044	5,31	129,0	100,6	94,1	55,6	13
Azoxystrobine	2,93	40,7	0	0,826	8,2	0,036	6,60	152,0	99,5	410,2	93,4	30
Bénalaxyl	3,38	31,2	9,95.10 ³	0,933	5,0	0,027	5,10	153,6	95,2	253,5	61,9	23
Bentazone	1,73	23,8	8,08.10 ³	0,900	3,5	0,028	4,51	148,0	118,1	166,3	77,7	16
Boscalid	4,57	35,7	6,10.10 ³	0,841	3,5	0,018	4,23	0,0	58,3	403,9	43,4	23
Carbendazime	1,66	21,3	7,17.10 ³	0,872	3,0	0,087	7,56	97,4	122,7	198,4	76,1	14
Carbofuran	2,15	24,8	8,38.10 ³	0,899	3,8	0,113	9,28	252,2	66,9	128,6	56,2	16
Chloridazone	1,83	22,8	1,02.10 ²	0,890	3,5	0,080	7,39	0,0	109,3	246,8	65,9	15
Chlorbromuron	2,18	24,3	7,85.10 ³	0,858	3,7	0,046	5,95	167,5	54,4	114,6	46,9	15
Chlorotoluron	2,60	23,6	4,42.10 ³	0,870	2,0	0,080	7,65	240,8	42,1	108,4	37,0	14
Clomazone	2,47	25,4	0	0,883	4,2	0,032	5,01	219,7	40,9	149,4	37,6	16
Clopyralid	1,94	15,4	8,67.10 ³	0,917	3,0	0,014	2,71	0,0	113,1	98,5	59,5	11
Cyprodinil	3,78	30,0	4,67.10 ³	0,824	2,5	0,002	1,28	226,8	30,5	277,4	27,9	17
Dichlobénil	2,17	15,6	0	0,919	1,5	0,098	7,16	0,0	62,7	150,9	25,8	10
Diuron	2,68	23,2	4,47.10 ³	0,870	2,0	0,112	8,99	160,5	42,1	114,9	36,9	14
Epoxiconazole	3,44	33,1	0	0,914	5,0	0,001	0,93	48,1	33,6	333,5	37,3	23
Ethofumésate	1,58	29,7	0	0,836	7,0	0,026	4,96	375,4	80,2	98,0	62,5	19
Fenpropimorphe	4,30	38,1	0	0,817	3,7	0,002	1,41	560,5	0,0	94,4	12,2	22
Fenuron	1,53	20,7	4,95.10 ³	0,888	2,0	0,047	5,49	160,3	42,0	201,6	37,1	12
Fluométuron	2,20	24,7	7,81.10 ³	0,858	3,7	0,081	7,91	168,1	53,6	134,8	46,9	17
Fusilazole	4,96	35,5	0	0,837	3,0	0,008	2,82	100,6	43,2	349,4	27,1	22
Isoproturon	2,69	26,0	4,08.10 ³	0,855	2,0	0,035	5,32	326,5	42,3	121,5	37,1	15
Linuron	2,13	24,0	7,93.10 ³	0,861	3,7	0,056	6,49	167,9	52,9	115,7	46,9	15
Mécoprop P	2,82	20,9	6,40.10 ³	0,887	2,8	0,025	4,21	171,7	84,9	100,9	51,8	14
Méfénpyr-diéthyl	4,10	37,3	0	0,806	5,0	0,029	5,73	341,0	95,4	99,5	75,2	24
Méthomyl	1,01	16,6	9,92.10 ³	0,868	4,0	0,038	4,82	267,3	94,9	0,0	70,3	10
Métobromuron	1,76	23,1	8,18.10 ³	0,864	3,7	0,054	6,25	167,8	54,4	153,0	46,9	14
Métoxuron	2,01	23,8	6,00.10 ³	0,874	2,8	0,037	5,30	246,7	42,0	108,5	45,3	15
Monolinuron	1,70	22,7	8,29.10 ³	0,868	3,7	0,060	6,59	168,0	53,0	153,4	46,9	14
Monuron	2,52	22,0	4,66.10 ³	0,875	2,0	0,075	7,14	160,6	41,7	154,8	37,1	13
Myclobutanil	2,61	27,9	0	0,882	4,5	0,071	8,04	173,0	100,1	240,7	54,1	19
Néburon	3,78	26,6	3,98.10 ³	0,870	2,0	0,062	7,31	234,6	37,4	100,0	31,9	17
Propyzamide	3,74	26,0	6,14.10 ³	0,847	2,5	0,031	5,00	181,7	31,2	142,8	33,2	16
Pyriméthanyl	2,94	24,7	5,45.10 ³	0,865	2,5	0,004	1,77	178,8	33,3	246,9	30,7	15
Simazine	2,39	19,8	0	0,839	4,0	0,053	6,12	280,3	65,8	30,1	57,2	13
Tébuconazole	4,23	31,7	1,25.10 ²	0,847	3,8	0,018	4,31	200,3	59,0	231,4	43,6	21
Terbuméton	3,23	24,1	6,67.10 ³	0,862	4,0	0,017	3,77	437,6	37,2	26,6	58,1	16
Terbutryne	3,70	25,4	1,13.10 ²	0,852	4,0	0,016	3,71	398,7	47,6	24,2	49,1	16

Tableau 16. Coefficients de corrélation de Spearman entre Kd (sol S1 et S2) et les descripteurs moléculaires des pesticides.

	log K _{d/S1}	log K _{d/S2}	log K _{ow} (g)	log K _{ow} (l)	log K _{ow} (s)	α(g)	α(s)	log S	log K _H	SASA	SAV	HOMO LUMO	M _w	total SASA	NHEAVY	π _{SASA}	ICIS	GD
log K _{d/S1}	1,00																	
log K _{d/S2}	-	1,00																
log K _{ow} (g)	0,535 0,001	0,470 0,005	1,00															
log K _{ow} (l)	0,762 <0,001	0,739 <0,001	0,824 <0,001	1,00														
log K _{ow} (s)	0,577 <0,001	0,589 <0,001	0,701 <0,001	0,758 <0,001	1,00													
α (g)	0,781 <0,001	0,734 <0,001	0,491 0,004	0,775 <0,001	0,675 <0,001	1,00												
α (s)	0,683 <0,001	0,703 <0,001	0,469 0,006	0,770 <0,001	0,675 <0,001	0,908 <0,001	1,00											
log S	-0,802 <0,001	-0,762 <0,001	-0,452 0,008	-0,613 <0,001	-0,596 <0,001	-0,690 <0,001	-0,570 0,001	1,00										
log K _H	0,240 0,158	0,095 0,589	0,313 0,072	0,243 0,166	-0,036 0,840	0,099 0,577	0,035 0,841	-0,030 0,864	1,00									
SASA	0,622 <0,001	0,642 <0,001	0,512 0,002	0,787 <0,001	0,662 <0,001	0,879 <0,001	0,949 <0,001	-0,539 0,001	0,043 0,808	1,00								
SAV	0,617 <0,001	0,642 <0,001	0,497 0,003	0,779 <0,001	0,678 <0,001	0,887 <0,001	0,966 <0,001	-0,530 0,001	0,040 0,820	0,988 <0,001	1,00							
HOMO LUMO	0,087 0,611	-0,016 0,931	-0,293 0,093	-0,213 0,225	-0,180 0,308	-0,037 0,836	-0,029 0,871	0,032 0,856	-0,221 0,207	-0,127 0,474	0,988 <0,001	1,00						
M _w	0,561 <0,001	0,576 <0,001	0,340 0,050	0,654 <0,001	0,505 0,003	0,784 <0,001	0,806 <0,001	-0,508 0,002	-0,074 0,675	0,839 <0,001	0,850 <0,001	-0,255 0,145	1,00					
total SASA	0,695 <0,001	0,668 <0,001	0,583 <0,001	0,813 <0,001	0,690 <0,001	0,906 <0,001	0,935 <0,001	-0,634 <0,001	0,668 0,719	0,946 <0,001	0,946 <0,001	-0,133 0,450	0,786 <0,001	1,00				
NHEAVY	0,630 <0,001	0,628 <0,001	0,363 0,036	0,670 <0,001	0,584 <0,001	0,870 <0,001	0,949 <0,001	-0,514 0,002	0,047 0,790	0,911 <0,001	0,936 <0,001	-0,119 0,500	0,840 <0,001	0,878 0,588	1,00			
π _{SASA}	0,346 0,039	0,226 0,198	-0,116 0,512	0,032 0,858	0,141 0,423	0,319 0,067	0,301 0,084	-0,089 0,614	-0,003 0,988	0,182 0,352	0,182 0,301	0,256 0,143	0,224 0,201	0,131 <0,001	0,336 0,052	1,00		
ICIS	-0,378 0,024	-0,332 0,055	-0,039 0,828	-0,239 0,173	-0,246 0,161	-0,284 0,104	-0,393 0,022	0,222 0,206	-0,104 0,558	-0,322 0,063	-0,321 0,065	-0,104 0,557	-0,210 0,232	-0,311 0,074	-0,264 0,132	-0,218 0,215	1,00	
GD	-0,413 0,013	-0,370 0,032	-0,473 0,005	-0,517 0,002	-0,384 0,026	-0,505 0,003	0,484 0,004	0,517 0,002	0,039 0,826	-0,538 0,001	-0,466 0,006	-0,147 0,407	-0,322 0,064	-0,675 <0,001	-0,362 0,036	0,142 0,421	0,095 0,590	1,00

Tableau 17. Valeurs de RMSEP pour chaque régression linéaire testée. Les valeurs en gras correspondent aux meilleurs modèles.

	S1		S2	
	Parameter	RMSEP	Parameter	RMSEP
1 paramètre	log K _{ow} (l)	0,47	log K _{ow} (l)	0,37
	log K _{ow} (g)	0,63	log K _{ow} (g)	0,49
	log K _{ow} (s)	0,57	log K _{ow} (s)	0,46
	log S	0,47	log S	0,40
	α (g)	0,51	α (g)	0,45
	α (s)	0,52	α (s)	0,47
	M _w	0,56	M _w	0,50
	Total SASA	0,53	Total SASA	0,45
	SAV (g)	0,70	SAV (g)	0,54
	SASA (g)	0,68	SASA (g)	0,53
	NHEAVY	0,56	NHEAVY	0,51
	π _{SASA}	0,61	π _{SASA}	0,56
2 paramètres	log K _{ow} (l)- α (g)	0,43	log K _{ow} (l)- α (g)	0,35
	log K _{ow} (l)- log S	0,44	log K _{ow} (l)- log S	0,34
	log S- α (g)	0,45	log S- α (g)	0,39
	log K _{ow} (g)- α (g)	0,51	log K _{ow} (g)- α (g)	0,41
	log K _{ow} (l)- α (s)	0,45	log K _{ow} (l)- α (s)	0,36
	log S- α (s)	0,45	log S- α (s)	0,38
	log K _{ow} (g)- α (s)	0,45	log K _{ow} (g)- α (s)	0,38
	log K _{ow} (g)- log S	0,47	log K _{ow} (g)- log S	0,37
3 paramètres	log K _{ow} (l)- α (g)- log S	0,44	log K _{ow} (l)- α (g)- log S	0,34
	log K _{ow} (l)- α (s)- log S	0,45	log K _{ow} (l)- α (s)- log S	0,34
	log K _{ow} (g)- α (g)- log S	0,50	log K _{ow} (g)- α (g)- log S	0,37
	log K _{ow} (g)- α (s)- log S	0,50	log K _{ow} (g)- α (s)- log S	0,36

1 Study of molecular properties affecting adsorption coefficient of pesticides.

2 Part B: From various chemical families

3

4 Julie Langeron^{A,B}, Alodie Blondel^{A,B}, Stéphanie Sayen^{A*}, Eric Hénon^C, Michel Couderchet^B,
5 Emmanuel Guillon^A

6

7 *I.1.3 ^A Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Chimie de*
8 *Coordination, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.*

9 ^B Unité de Recherches Vigne et Vin de Champagne (URVVC EA 4707), Université de Reims
10 Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

11 ^C Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312), Groupe Biomolécule,
12 Synthèse et Mécanisme d'Action, Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims
13 Cedex 2, France.

14

15 *Corresponding author. Email: stephanie.sayen@univ-reims.fr

16

17 *Submitted to Science of the Total Environment*

18

19

20 Abstract

21

22 Forty pesticides were selected in function of their chemical families and their physico-
23 chemical properties to represent a wide range of pesticide properties. Adsorption of these
24 pesticides was studied on two soils by batch experiments. The two soils differed largely in
25 organic matter and calcite contents. Distribution coefficient K_d was determined for each
26 pesticide on the two soils. Adsorption was higher for the soil having the highest organic
27 matter content and the lowest calcite content. In order to identify pesticide properties
28 governing retention, 8 molecular descriptors were determined from 3D structure of molecules.
29 Class-specific QSPR soil adsorption models using 1 and 2 parameters were developed from
30 experimental K_d . Three properties seemed to influence most retention of pesticides:
31 hydrophobicity, solubility, and polarisability. Models combining these properties were
32 suggested and discussed.

33

34 **Key Words:** pesticide, adsorption, hydrophobicity, polarisability, molecular descriptors, K_{ow} ,
35 solvation, DFT, K_d

36

37

38 **1. Introduction**

39

40 The important use of pesticides associated to the development of intensive farming brought
41 about the contamination of all environmental compartments (Turgut et al., 2010; Messing et
42 al., 2011): air (Bedos et al., 2009; Park et al., 2011), water (Palma et al., 2004; Morvan et al.,
43 2006), soil (Barber et al., 2005; Turgut et al., 2010), and wildlife (Bin et al., 2012). The
44 European directive CEE 80-778 (1993) for drinking water quality set at $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ the
45 maximal concentration authorized for each pesticide and at $0.5 \mu\text{g.L}^{-1}$ the maximal
46 concentration for the sum of all detected pesticides including metabolites. The over threshold
47 led the authorities to intervene in decreasing pollution sources or treating water. The EU
48 Water Framework Directive that was passed in 2000 commits the member states to achieve
49 good qualitative and quantitative status of surface waters and groundwaters by 2015. Our
50 work takes part within this political framework.

51

52 Volatilisation (Guzzella et al., 2006), degradation (Hussein et al., 2011), and leaching (Irace-
53 Guigand and Aaron, 2003) are many phenomena responsible for dissipation of a pesticide in
54 soils. Leaching that finally results in groundwater contamination is mainly governed by
55 adsorption of pesticide in soil (Calvet, 1989). The solid-liquid partition coefficients (K_d and
56 K_{oc}) are usually used to evaluate adsorption of a compound onto a soil. Many studies had for
57 objective to establish quantitative structure properties relationship (QSPR) in order to predict
58 transfer of pesticides from soil to groundwater. Models are typically based on physico-
59 chemical descriptors such as octanol-water partition coefficient K_{ow} , solubility (Huuskonen,
60 2003) or on typical molecular descriptors (Baker et al., 2011; Gramatica et al., 2000) that can
61 be calculated from the molecule structure (solvent-accessible surface area, number of
62 hydrogen-acceptors, HOMO-LUMO energy gap...). QSPR has the advantage to avoid time
63 consuming and expensive experimental determination of K_d . However, these studies have
64 their limitations. First, studies commonly use K_{oc} which corresponds to the organic carbon
65 normalised adsorption coefficient and which does not consider the other soil constituents

66 affecting adsorption (Gawlik et al., 1997; Huuskonen, 2003). However, it has been shown that
67 not only organic matter but other constituents such as clays may adsorb pesticides and more
68 recently that calcite content also may have an important impact on pesticide retention in
69 chalky soils (Gaultier et al., 2006; El Arfaoui et al., 2009, 2012). Consequently, the prediction
70 of pesticide transfer in case of calcareous soils should be clarified. Secondly, K_{oc} data used to
71 carry out models are usually compiled from different literature sources that could lead to
72 reduced model reliability.

73
74 The objective of this work was to propose a QSPR in order to predict pesticide transfer using
75 K_d rather than K_{oc} . For that purpose, adsorption experiments were carried out in order to
76 determine distribution coefficients K_d . Then a statistical study was performed on the data to
77 determine physico-chemical properties of molecules governing their retention. This type of
78 study had already been carried out in our laboratory on a single pesticide family: phenylurea
79 herbicides (Blondel et al., 2012). Within this family, it seemed that hydrophobicity, solubility,
80 and polarisability are important parameters to predict transfer of pesticides. Following this
81 first study, the aim was to extend the previous research to a wider range of molecules in order
82 to generalize our model. For that reason, the adsorption of 40 pesticides belonging to different
83 chemical families and having different physico-chemical properties were studied on two soils
84 with different contents in organic matter and calcite.

85

86

87 **2. Materials and methods**

88

89 **2.1 Soils**

90

91 The soils used in this study were the same than those used in the previous study (Blondel et
92 al., 2012). They were collected from two locations in north east of France (Champagne-
93 Ardenne), one originated from a vineyard (S1) and the other one from a field crop (S2). Their
94 sampling and characterization were previously described in detail (Blondel et al., 2012).

95

96 **2.2 Chemicals**

97

98 The pesticide solutions were prepared from standard reference material (> 99% purity)
99 purchased from Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France). The studied pesticides were

100 listed in Fig 1. Stock solutions were prepared in ultra-pure water (ALPHA Q, 18 MΩ.cm⁻¹) at
101 concentrations ranging from 1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ to 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ depending on the pesticide
102 solubility.

103

104 2.3 Adsorption experiments

105

106 Adsorption experiments were carried out in batch (equilibrium conditions) at room
107 temperature as previously described (Blondel et al., 2012). Briefly, soil samples (1 g) were
108 stirred with an orbital shaker 24 hours in a variable amount of ultra-pure water (12.50 to 24.75
109 mL) to ensure the hydration of soil particles in a 50 mL centrifugation glass tube. After this
110 pre-equilibrium time, pesticide was added to the batch, in variable quantity, in order to obtain
111 the selected concentration range from 10⁻⁶ to 10⁻⁴ mol.L⁻¹ in a total volume of 25 mL. The
112 batch was shaken until adsorption equilibrium was reached, centrifuged and the supernatants
113 were analysed by HPLC. Two series of adsorption experiments were carried out for each
114 pesticide.

115

116 2.4 Analytical methods

117

118 Pesticides were analysed using a Varian Prostar 230 Chromatograph (Prostar 230, Agilent,
119 Les Ullis, France) equipped with a photodiode array detector (Prostar 330, Agilent). The
120 column was a C18 reverse phase Kromasil (CIL, Sainte Foy la Grande, France, 250 mm × 3
121 mm, particle size 5 μm). All the molecules were eluted with a gradient of acetonitrile (HPLC
122 grade, VWR, Fontenay sous Bois, France) and ultra-pure water (ALPHA Q, 18 MΩ.cm⁻¹)
123 with or without KOH or H₃PO₄ (Table 1).

124

125 2.5 Calculation of descriptors and statistical analysis

126

127 Obtaining 3-dimensional chemical structure of the pesticides following by their full geometry
128 optimization in water and octanol was performed as previously described (Blondel et al.,
129 2012) using the MOLDEN (Schaftenaar and Noordik, 2000; Zhao and Truhlar, 2008)
130 molecular modelling software and the Polarized Continuum Model (PCM) (Miertus et al.,

131 1981; Cossi et al., 2002; Tomasi et al., 2005; Scalmani and Frisch, 2010) *via* Gaussian 09
132 package (Frisch et al., 2009).

133

134 In the previous study dealing with phenylureas, it was shown that molecular descriptors from
135 quantum approach were systematically better than the ones from empirical approach (Blondel
136 et al., 2012). Nevertheless, Spearman correlation coefficients were calculated between K_d and
137 the eighteen molecular descriptors used in the phenylurea study (data not shown). As
138 previously shown (Blondel et al., 2012) no significant correlation was observed with the
139 molecular descriptors arising from empirical approach. Thus, in this study, only eight
140 descriptors were used (see Table 2). Five molecular descriptors were calculated using the
141 Gaussian program (g09). Along with the molecular weight (MW), three physico-chemical
142 properties were extracted from the Pesticide Properties Database (PPDB, 2012): octanol/water
143 partition coefficient (K_{ow}), solubility (S) and Henry's constant (K_H).

144 Spearman correlation matrix was used to determine the existence and strength of correlations
145 between soil adsorption coefficient K_d and molecular descriptors. To be included in a
146 regression model, we considered that descriptors had to be statistically significant (p -value <
147 0.05) using the exact critical values for $N = 40$. A leave-one-out cross-validation procedure
148 was then used by means of root mean squared error of prediction (RMSEP) to establish the
149 "best" model of prediction of K_d using the more significant variables, as previously described
150 (Blondel et al., 2012). All models were compared using the RMSEP criterion. The best model
151 is the one with the smallest RMSEP value.

152

153

154 **3. Results and discussion**

155

156 **3.1 Soils**

157

158 Table 3 shows the main characteristics of the two studied soils. Great differences can be
159 noticed. S1 had a sandy-loam texture with high organic carbon content ($f_{oc} = 3.0\%$) whereas
160 S2 had a loamy texture and a lower organic carbon content of 2.2%. The difference between
161 the two soils also came from their calcite content called f_{ca} . Indeed, S1 had 7.5% of calcite
162 whereas S2 had 81.3%. Soil pH was basic (around 8), which is characteristic of chalky soils.

3.2 Adsorption of pesticides

163

164

165 Contact time used for adsorption experiments was determined for each pesticide-soil couple
166 and reported in Table 4. This time called “equilibrium time” was determined by kinetic
167 experiments and varied from 24 h for azoxystrobin for example to 96 h for methomyl on S1
168 and 72 h for carbofuran or chloridazone on soil 2. Equilibrium time could not be determined
169 for pesticide mecoprop P in case of S2 due to rapid degradation preventing equilibrium to be
170 reached. Consequently, adsorption experiments could not be carried out for mecoprop P on
171 soil 2.

172

173 Then adsorption experiments respecting these pre-determined equilibrium times were carried
174 out and the adsorbed pesticide concentration was plotted as a function of the concentration
175 remaining in solution (plots not shown). From the linear part of these isotherms, *i.e.* in the low
176 equilibrium concentration range ($< 2.5 \text{ mg.L}^{-1}$), K_d (adsorption coefficient) could be
177 determined for pesticides on both soils (Figs 2 and 3). Values of K_d are summarized in Table
178 4. These values showed for all pesticides a higher K_d value for S1 than S2 (except for
179 carbofuran and mefenpyr-diethyl for unexplained reason). This trend, already observed for the
180 phenylurea family (Blondel et al. 2012), is in agreement with earlier experiments done in the
181 laboratory and with literature data (Gaultier et al., 2006; El Arfaoui et al., 2009, 2012).
182 Indeed, it was shown that organic matter and calcite had opposite effects on pesticide
183 adsorption. A higher organic matter content resulted in a higher adsorption rate of pesticides
184 while important calcite content had an inhibitory effect on pesticide adsorption (El Arfaoui et
185 al. 2009; 2012).

186

187 In the previous part of this research (Blondel et al., 2012) that correlated K_d values to the
188 molecular structure of phenylurea herbicides, it was concluded that retention increased with
189 the nature ($\text{Cl} < \text{Br}$) and number of halogen atoms on the aromatic ring. This observation can
190 be extended and generalised to other pesticide families. For example, in the case of 2,4-D and
191 MCPA varying by one Cl atom on the aromatic ring, K_d value was higher for 2,4-D which had
192 two Cl ($K_d = 1.5 \text{ L.kg}^{-1}$ for S1) than for the MCPA which had one Cl and one methyl group
193 instead of the second Cl atom ($K_d = 0.6 \text{ L.kg}^{-1}$ for S1). Regarding carbamate family and more
194 particularly methomyl and carbofuran, the addition of cycles (aromatic ring and furan) in the
195 structure increased the retention of carbofuran in soils (for S1, $K_d = 2.4 \text{ L.kg}^{-1}$ for methomyl
196 and $K_d = 10.3 \text{ L.kg}^{-1}$ for carbofuran). The phenyl moiety can interact with soil surface by π -

197 stacking thereby explaining the increase of the K_d value. Within the triazine family,
198 terbumeton differs from terbutryn by the replacement of the methoxy group on the triazine
199 ring by its sulphured equivalent in terbutryn. This resulted in an increase of K_d values from
200 9.6 L.kg^{-1} for terbumeton to 22.2 L.kg^{-1} for terbutryn and from 2.9 L.kg^{-1} to 7.3 L.kg^{-1} , for S1
201 and S2, respectively. The oxygen atom in terbumeton favoured hydrogen bonds increasing its
202 affinity for the liquid phase of the soil leading to a smaller K_d value. Moreover, an oxygen
203 atom is more electronegative than a sulphur one and since soil surface is globally negatively
204 charged so electronic repulsion could be more important for terbumeton than for terbutryn. In
205 the triazole family, it was difficult to compare flusilazole, myclobutanil, tebuconazole, and
206 epoxiconazole because of their very different molecular structures. Nevertheless, it seemed
207 that molecules with only one aromatic ring in addition to the triazole moiety (myclobutanil
208 and tebuconazole) had lower K_d values than molecules with two aromatic rings in addition to
209 the triazole moiety (epoxiconazole and flusilazole). Indeed, for S1 K_d values ranged from 27.0
210 L.kg^{-1} for myclobutanil to 140.9 L.kg^{-1} for flusilazole, and for S2, they ranged from 9.0 L.kg^{-1}
211 for myclobutanil to 29.4 L.kg^{-1} for flusilazole. An increase in the number of aromatic rings
212 could facilitate interactions between soil and pesticide by π -stacking as mentioned above for
213 carbofuran.

214 Analysing the retention results with regard to the structure of molecules, it seemed that
215 polarisability, through the Cl (or Br) atoms and hydrophobicity, through the π -stacking
216 induced by the aromatic rings, were important parameters governing molecule retention.
217 Thus, the second step of this study was to confirm these observations and to specify physico-
218 chemical properties implied in molecule retention using statistical analysis.

219

220 3.3 Class-specific QSPR K_d model

221

222 A QSPR soil adsorption model was developed from our experimental data for the forty
223 pesticides from various chemical families by using single and multiple linear regressions as
224 developed for the phenylurea family (Blondel et al., 2012). Eight descriptors were considered
225 here (physico-chemical properties and molecular descriptors) to try to correlate chemical
226 properties of molecules with retention parameter K_d . Values of these eight descriptors were
227 reported in Table 5. A Spearman correlation matrix was carried out between these 8
228 descriptors and K_d values relative to the two soils in order to highlight physico-chemical
229 properties that could explain adsorption. The most important and relevant correlations were
230 listed in the correlation matrix presented in Table 6. The highest correlations with $\log K_d$ were

231 found for solubility log S, polarisability α and hydrophobicity log K_{ow} (PPDB). Polarisability
232 α and hydrophobicity log K_{ow} (PPDB) molecular descriptors were positively correlated with
233 K_d values, whereas solubility log S was negatively correlated. The other molecular descriptors
234 seemed to have less influence considering their low values of correlation coefficients or their
235 non significant p-values.

236
237 From best significant correlations and using our training set of molecules, single and multiple
238 linear regressions were done for 1-, 2- and 3- parameters. The followed methodology was to
239 start with single linear regressions using one parameter: log S, α , and log K_{ow} . Corresponding
240 RMSEP values were calculated to evaluate the quality of the proposed models. Then, the
241 number of parameters was increased from 1- to 2- or 3-parameters and the corresponding
242 RMSEP were calculated and then compared to each others. In Table 7, the tested 1-, 2- and 3-
243 parameter linear regressions were reported together with their associated RMSEP value. For
244 S1 and S2, the best 1-parameter linear regressions (smallest RMSEP values) were obtained for
245 log K_{ow} (PPDB) and log S. A higher quality of the model was noticed for S2 when using log
246 K_{ow} (PPDB):

247
248 S1:

$$\log K_d = 0.3965 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} + 0.1952 \quad (1)$$

249
250 (n = 36, RMSEP = 0.47)

$$\log K_d = - 0.4566 \log S - 0.4175 \quad (2)$$

251
252
253 (n = 36, RMSEP = 0.47)

254 S2:

$$\log K_d = 0.3688 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} - 0.1425 \quad (3)$$

255
256 (n = 34, RMSEP = 0.37)

$$\log K_d = - 0.4480 \log S - 0.8169 \quad (4)$$

257
258
259 (n = 34, RMSEP = 0.40)

260
261 Polarisability α also had a satisfactory RMSEP value compared to models with log K_{ow}
262 (PPDB) and log S. Moreover, as for phenylurea family, K_{ow} values from PPDB (RMSEP =
263 0.47 for S1 and 0.37 for S2) yielded better results than the values extracted from quantum
264 calculations (Gaussian, RMSEP = 0.63 for S1 and 0.49 for S2).

265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298

Combining these molecular descriptors in 2-parameter models, the lowest RMSEP values were obtained for $\log K_{ow}$ (PPDB) and α or $\log K_{ow}$ (PPDB) and $\log S$. Equations (5) and (6) were obtained for S1 and Equations (7) and (8) for S2.

$$\log K_d = 0.2601 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} + 0.0386 \alpha - 0.6287 \quad (5)$$

(n = 36, RMSEP = 0.43)

$$\log K_d = 0.2205 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} - 0.2814 \log S - 0.3421 \quad (6)$$

(n = 36, RMSEP = 0.44)

$$\log K_d = 0.2787 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} + 0.0254 \alpha - 0.6860 \quad (7)$$

(n = 34, RMSEP = 0.35)

$$\log K_d = 0.2460 \log K_{ow} \text{ (PPDB)} - 0.2500 \log S - 0.7161 \quad (8)$$

(n = 34, RMSEP = 0.34)

The addition of one more parameter slightly improved quality of models when comparing RMSEP values for 1-parameter models to 2-parameter models. Indeed, for S1 RMSEP value was 0.47 for 1-parameter model using $\log K_{ow}$ (PPDB) or $\log S$. The combination of these two parameters gave a model with a RMSEP value of 0.44. This observation remained valid for the three considered parameters $\log K_{ow}$ (PPDB), $\log S$ and α . Finally, the addition of one more parameter, *i.e.* 3-parameters, did not improve the quality of models as indicated by RMSEP values reported in Table 7.

Using the proposed 1-, 2-, and 3-parameter models, $\log K_d$ values were calculated and compared with experimental values (Fig. 4). In these plots the line $x = y$ corresponds to the perfect evaluation of $\log K_d$. We can observe that for 1-parameter models (Fig. 4a), points were more scattered than for 2-parameter models (Fig. 4b), confirming the better quality of the 2-parameter models. However, the addition of a third parameter did not have a visual influence on plots as it was found with RMSEP values.

In the Part A of this study on a smaller number of molecules from the phenylurea family (Blondel et al., 2012), it was concluded that soil adsorption coefficient K_d within this series of

299 structurally similar pesticides could be correlated with parameters that reflect molecular
300 properties such as hydrophobicity ($\log K_{ow}$) from PPDB, polarisability α from Gaussian, and
301 solubility S . Increasing the variety and the number of studied pesticides did not affect the
302 global conclusions of the study, since the same molecular descriptors, arising from same
303 source, were found to be the best parameters to predict K_d adsorption coefficient. However,
304 coefficients assigned to each parameter in models differ from one study to the next. Moreover,
305 it can be noticed that RMSEP values were smaller in the case of phenylureas (RMSEP \sim
306 0.20). Thus, it appears that the greater variety of pesticides reduced the quality of the model,
307 which however remains relevant for K_d value estimation. Comparing the models with various
308 hydrophobicity sources (K_{ow}) from literature (PPDB), Gaussian (quantum), and Schrödinger
309 (empirical), the best results were found when using literature data (Schrödinger data were not
310 reported in this study since the values were ruled out from the phenylurea family study
311 (Blondel et al., 2012).

312
313 The extent of the phenylurea family study to several chemical families allowed us to propose
314 a more general model to predict the adsorption coefficient K_d . The same molecular descriptors
315 were used to describe the adsorption coefficient and a 2-parameter model is able to give the
316 best prediction of adsorption coefficient.

317

318

319 **Conclusion**

320

321 A consistent set of soil adsorption coefficients for 40 pesticides were collected on two
322 different soils from our experiments. QSPR models were then developed to predict adsorption
323 coefficient K_d using physico-chemical and molecular descriptors. From our training set of 40
324 pesticides, hydrophobicity from PPDB, solubility, and polarisability from quantum calculation
325 (Gaussian) were physico-chemical properties which influenced most the retention of
326 molecules. For each soil, two 2-parameter models were proposed to predict K_d . These two
327 models were similar to the ones proposed for the phenylurea family with different coefficients
328 assigned to each parameter. This study evidenced that a simple model with only two
329 molecular descriptors as parameters, previously developed for a single pesticide family
330 (phenylureas), could be extended to a wide range of pesticide to predict efficiently their
331 adsorption coefficient.

332

333 **Acknowledgements**

334

335 This research is part of the AQUAL CPER Program. It was financed by the “Conseil Général
336 de la Marne”, the Champagne-Ardenne Region, the French Ministry for Research and the
337 European Fund for Regional Development (FEDER). We are grateful to the “Conseil Général
338 de la Marne” for a grant to J.L and the Champagne-Ardenne Region for a grant to A.B. This
339 work was supported by both the computational centre and the molecular modelling platform
340 of the University of Reims Champagne-Ardenne (URCA). The C.R.I.H.A.N computing centre
341 is acknowledged for CPU time donated.

342

343

344 **References**

345

346 Baker JR, Mihelcic JR, Sabljic A. Reliable QSAR for estimating Koc for persistent organic
347 pollutants: correlation with molecular connectivity indices, *Chemosphere* 2001; 45: 213-
348 221.

349 Barber JL, Sweetman AJ, Wijk DV, Jones KC. Hexachlorobenzene in the global environment:
350 Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Sci.Total Environ* 2005; 349: 1-44.

351 Bedos C, Générumont S, Le Cadre E, Garcia L, Barriuso E, Cellier P. Modelling pesticide
352 volatilization after soil application using the mechanistic model Volt’Air. *Atmos Environ*
353 2009; 43: 3630-3639.

354 Bin L, Fangang Z, Weifang M, Qichun D, Haitao F, Chuanfeng D. Determination method of
355 organophosphorus pesticide residues in fishes by GPC-GC-PFPD. *Appl Mech Mater* 2012;
356 138: 1002-1006.

357 Blondel A, Langeron J, Sayen S, Hénon E, Couderchet M, Guillon E. Study of molecular
358 properties affecting adsorption coefficient. Part A: phenylureas family. Submitted to *Sc.*
359 *Total Environ* 2012.

360 Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soils, *Environ Health Persp* 1989; 83: 145-177.

361 Cossi M, Scalmani G., Rega N, Barone V. New developments in the polarizable continuum
362 model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *J*
363 *Chem Phys* 2002; 117: 43-54.

364 Directive 80/778/CEE du Conseil du 15/07/80, relative à la qualité des eaux destinées à la

365 consommation humaine. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 224 du 03
366 septembre 1993

367 Directive 2000/60/CE du 23/10/00, établissant un cadre pour une politique communautaire
368 dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 327 du 22
369 décembre 2000.

370 El Arfaoui A, Sayen S, Marceau E, Stievano L, Guillon E, Couderchet M. Relationship
371 between soil composition and retention capacity of terbumeton onto chalky soils. Environ
372 Chem 2009; 6: 245-252.

373 El Arfaoui A, Sayen S, Paris M, Keziou A, Couderchet M, Guillon E. Is organic matter alone
374 sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? Sci Total Environ 2012;
375 432: 251-256.

376 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G.,
377 Barone V, Mennucci B, Petersson G.A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP,
378 Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G., Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda
379 R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T,
380 Montgomery JJA, Peralta, J. E., Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN,
381 Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC,
382 Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega, N.; Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB,
383 Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ,
384 Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin R L., Morokuma K, Zakrzewski VG., Voth
385 GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels A D, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz
386 JV, Cioslowski J, Fox DJ, A.02 (Ed.), 2009. Gaussian, Inc.: Wallingford CT.

387 Gaultier J, Farenhorst A, Crow G.. Spatial variability of soil properties and 2,4 D sorption in a
388 hummocky field as affected by landscape position and soil depth. Can J Soil Sci 2006;
389 86, 89-85

390 Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S, Kettrup A. Alternative for the
391 determination of the soil adsorption coefficient, K_{oc}, of non-ionic organic compounds –
392 A review. Chemosphere 1997; 34: 2525-2551.

393 Gramatica P, Corradi M, Consonni V. Modelling and prediction of soil sorption coefficients of
394 non-ionic organic pesticides by molecular descriptors. Chemosphere 2000; 41: 763-777.

395 Guzzella L, Capri E, Di Corcia A, Barra Caracciolo A, Giuliano G.. Fate of diuron and linuron
396 in a field lysimeter experiment. J Environ Qual 2006; 35: 312-323.

397 Hussein S, Devers-Lamrani M, El Azhari N, Martin-Laurent F. Isolation and characterization
398 of isoproturon mineralizing *Sphingomonas* sp. Strain SH from a French agricultural soil.
399 *Biodegradation* 2011; 22: 637-650.

400 Huuskonen, J. Prediction of soil sorption coefficient of a diverse set of organic chemicals
401 from molecular structure. *J Chem Inf Comput Sci* 2003; 43: 1457-1462.

402 Irace-Guigand S, Aaron JJ. The role of organic colloids in herbicide transfer to rivers: a
403 quantitative study of triazine and phenylurea interactions with colloids. *Anal Bioanal*
404 *Chem* 2003; 376: 431-435.

405 Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG. Universal solvation model based on solute electron
406 density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and
407 atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 2009; 113: 6378-3696.

408 Messing PG, Farenhorst A, Waite DT, McQueen DAR, Sproull JF, Humphries DA, Thompson
409 LL. Predicting wetland contamination from atmospheric deposition measurements of
410 pesticides in the Canadian Prairie Pothole region. *Atmos Environ* 2011; 45: 7227-7234.

411 Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A
412 direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects.
413 *Chem Phys* 1981; 55: 117-129.

414 Morvan X, Mouvet C, Baran N, Gutierrez A. Pesticides in the groundwater of a spring
415 draining a sandy aquifer: Temporal variability of concentrations and fluxes. *J Contam*
416 *Hydrol* 2006; 87: 176-190.

417 Palma G., Sanchez A, Olave Y, Encina F, Palma R, Barra R. Pesticide levels in surface waters
418 in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere* 2004; 57: 763-770.

419 Park JS, Shin SK, Kim WI, Kim BH. Residual levels and identify possible sources of
420 organochlorine pesticides in Korea atmosphere. *Atmos Environ* 2011; 45: 7496-7502.

421 PPDB. The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture &
422 Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national
423 sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704).2009.

424 Scalmani G., Frisch MJ. Continuous surface charge polarizable continuum models of
425 solvation. I. General formalism. *J Chem Phys* 2010 132, 114110/1-114110/15.

426 Schaftenaar G., Noordik JH. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and
427 electronic structure. *J Comput Aided Mol Des* 2000; 14: 123-134.

- 428 Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. Chem
429 Rev 2005; 105: 2999-3093.
- 430 Turgut C, Atatanir LT, Cutright J. Evaluation of pesticide contamination in Dilek National
431 Park, Turkey. Environ Monit Assess 2010; 170: 671-679.
- 432 Zhao Y, Truhlar D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry,
433 thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition
434 elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and
435 12 other functionals. Theor Chem Acc 2008; 120: 215-241.

Table 1

Studied pesticides and details of the analytical procedure by HPLC.

Pesticide	ACN (% v)	Acido-basic condition	Wavelength detection (nm)	Retention time (min)	Flow rate (mL.min ⁻¹)	Detection limit (mol.L ⁻¹)
2.4-D	50→80	0.1 % H ₃ PO ₄	230	4.9	0.8	1.1.10 ⁻⁷
MCPA	50→10	0.1 % H ₃ PO ₄	228	7.4	0.7	8.0.10 ⁻⁷
Azoxystrobin	50→80	-	220	4.7	2.0	1.1.10 ⁻⁸
Benalaxyl	60→10	-	221	5.5	0.8	1.0.10 ⁻⁸
Bentazone	50→70	0.1 % H ₃ PO ₄	225	6.3	0.7	4.6.10 ⁻⁸
Boscalid	50→10	0.1 % H ₃ PO ₄	230	6.4	0.5	8.4.10 ⁻⁸
Carbendazim	30→70	0.1 % KOH	223	4.9	0.5	2.8.10 ⁻⁸
Carbofuran	40→60	0.1 % H ₃ PO ₄	276	5.6	0.8	2.2.10 ⁻⁷
Chloridazone	20→50	0.1 % H ₃ PO ₄	225	6.1	0.8	2.7. 10 ⁻⁸
Chlorbromuron	50→10	-	246	6.3	0.8	1.0.10 ⁻⁷
Chlorotoluron	40→10	-	248	5.2	0.8	4.0.10 ⁻⁸
Clomazone	50→80	-	221	7.1	1.0	1.6.10 ⁻⁸
Clopyralid	20→60	0.1 % H ₃ PO ₄	218	5.3	1.0	2.7.10 ⁻⁸
Cyprodinil	30→60	0.1 % H ₃ PO ₄	252	6,6	0.8	2.8.10 ⁻⁸
Dichlobenil	50→10	0.1 % H ₃ PO ₄	220	6.0	0.8	9.7.10 ⁻⁸
Diuron	50→10	-	249	4.6	0.7	2.6.10 ⁻⁸
Epoxiconazole	60→95	0.1 % H ₃ PO ₄	220	4.9	0.8	3.2.10 ⁻⁸
Ethofumesate	50→10	-	275	7.7	0.9	6.4.10 ⁻⁸
Fenpropimorph	40→60	0.1 % H ₃ PO ₄	220	6.5	0.8	8.7.10 ⁻⁸
Fenuron	20→70	-	249	6.4	0.7	4.0.10 ⁻⁸
Fluometron	35→10	-	241	6.8	0.8	2.7.10 ⁻⁸
Flusilazole	50→10	-	220	6.2	0.6	3.4.10 ⁻⁸
Isoproturon	40→10	-	242	4.4	0.7	3.0.10 ⁻⁸
Linuron	50→10	-	246	6.0	0.8	3.5.10 ⁻⁸
Mecoprop P	40→10	0.1 % H ₃ PO ₄	230	5.9	0.8	4.2.10 ⁻⁸
Mefenpyr-diethyl	70→10	0.1 % H ₃ PO ₄	225	5.6	0.8	1.3.10 ⁻⁷
Methomyl	10→10	-	234	6.0	0.8	5.8.10 ⁻⁸
Metobromuron	60→10	-	244	7,0	0.8	3.5.10 ⁻⁸
Metoxuron	35→80	-	241	4,4	0.8	2.8.10 ⁻⁸
Monolinuron	40→70	0.1 % H ₃ PO ₄	240	6,5	0.8	3.5.10 ⁻⁸
Monuron	30→70	-	242	6,5	0.8	3.5.10 ⁻⁸
Myclobutanil	50→10	0.1 % H ₃ PO ₄	223	5.2	0.8	3.8.10 ⁻⁸
Neburon	60→10	-	254	7,9	0.8	3.4.10 ⁻⁸
Propyzamide	60→10	-	220	4.9	0.8	3.2.10 ⁻⁸
Pyrimethanil	60→10	-	268	4.6	0.7	2.4.10 ⁻⁸
Quinalphos	70→10	-	235	4.8	0.8	3.8.10 ⁻⁸
Simazine	50→80	0.1 % KOH	221	4.5	0.5	1.3.10 ⁻⁸
Tebuconazole	50→80	0.1 % KOH	221	5,0	0.8	6.6.10 ⁻⁸
Terbumeton	40→10	-	219	8,8	0.8	2.1.10 ⁻⁸
Terbutryn	30→70	0.1 % H ₃ PO ₄	225	5.2	0.8	3.7.10 ⁻⁸

Table 2

Molecular descriptors and physico-chemical properties and their corresponding source (PPDB, Gaussian).

Descriptors		PPDB	Gaussian
K_{ow}	octanol/water partition coefficient	x	x
α	molecular polarisability (\AA^3)		x
MW	molecular weight (g.mol^{-1})	x	
S	water solubility (pH = 7 à 20°C) (mg.L^{-1})	x	
K_H	Henry's constant (25°C, $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)	x	
SASA	solvent accessible surface area (\AA^2)		x
SAV	solvent accessible volume (\AA^3)		x
HOMOLUMO	HOMO-LUMO energy gap (hartree)		x

Table 3

Physico-chemical characteristics of soil samples. Except for granulometry, pH and CEC, all characteristics are expressed as a weight percentage of dry soil. Granulometry was obtained without decarbonation, and is expressed as a weight percentage of dry mineral soil. Granulometry, organic carbon (f_{oc}), and calcite (f_{ca}) contents were measured in the 0-2 mm fraction.

Soil samples	Granulometry (% wt.)			pH (water)	CEC (meq/100g)	Organic carbon f_{oc} (%)	Calcite f_{ca} (%)
	Clay 0-2 μm	Silt 2-50 μm	Sand 50-2000 μm				
S 1	20.0	19.2	60.2	7.9	19.3	3.0	7.5
S 2	26.8	40.1	33.1	8.2	8.2	2.2	81.3

$$(f_{oc} = \% \text{ OC} = \% \text{ OM} / 1.72)$$

Table 4

Equilibrium time (t_{eq}) and K_d coefficient relative to the adsorption of the 40 pesticides on the two soils (S1 and S2).

Chemical family	pesticide	t_{eq} S1 (h)	t_{eq} S2 (h)	K_d S1 (L.kg ⁻¹)	Validity range (mol.L ⁻¹)	R ²	K_d S2 (L.kg ⁻¹)	Validity range (mol.L ⁻¹)	R ²
phenoxyalcanoic acid	2,4-D	48	24	1.5	1.10 ⁻⁶ - 1.5.10 ⁻⁵	0.70	0.7	1.10 ⁻⁶ - 9.10 ⁻⁶	0.60
phenoxyalcanoic acid	MCPA	72	24	0.6	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.87	nm	nm	nm
strobilurine	Azoxystrobine	24	24	79.8	1.10 ⁻⁶ - 4.5.10 ⁻⁶	0.99	14.2	1.10 ⁻⁶ - 3.5.10 ⁻⁶	0.98
acylalanine	Benalaxyl	48	48	24.4	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.99	9.9	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.96
benzothiazinone	Bentazone	24	24	0.9	1.10 ⁻⁶ - 6.5.10 ⁻⁶	0.85	0.4	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.24
carboxamide	Boscalid	48	24	31.3	1.10 ⁻⁶ - 4.5.10 ⁻⁶	0.99	17.0	1.10 ⁻⁶ - 3.5.10 ⁻⁶	0.97
carbamate	Carbendazime	72	24	273.0	1.10 ⁻⁶ - 3.10 ⁻⁶	0.88	13.3	1.10 ⁻⁶ - 3.10 ⁻⁶	0.92
carbamate	Carbofuran	72	72	10.3	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.97	15.5	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.99
pyridazinone	Chloridazone	72	72	5.2	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.99	2.7	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.98
phenylurea	Chlorbromuron	72	48	23.9	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.99	11.7	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.99
phenylurea	Chlorotoluron	48	48	7.3	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.96	3.7	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.92
isoxazolidine	Clomazone	24	24	5.5	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.98	2.2	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.98
pyridine compound	Clopyralid	24	24	nm	nm	nm	nm	nm	nm
anilinopyrimidine	Cyprodinil	48	48	167.6	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.98	47.4	1.10 ⁻⁶ - 4.10 ⁻⁶	0.99
benzonitrile	Dichlobenil	24	48	14.4	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.97	6.5	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.97
phenylurea	Diuron	72	72	11.0	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.98	5.1	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.95
triazole	Epoxiconazole	24	24	79.6	1.10 ⁻⁶ - 4.10 ⁻⁶	0.95	17.8	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.96
benzofuran	Ethofumesate	24	48	8.6	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.98	4.2	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.99
morpholine	Fenpropimorphe	24	24	nm	nm	nm	259.0	1.10 ⁻⁶ - 3.10 ⁻⁶	0.97
phenylurea	Fenuron	24	48	2.0	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.96	0.5	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.60
phenylurea	Fluometuron	48	48	2.8	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.98	1.8	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.97
triazole	Flusilazole	48	24	140.9	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.94	29.4	1.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁶	0.99
phenylurea	Isoproturon	48	48	7.3	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.99	3.9	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.99
phenylurea	Linuron	72	72	13.3	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.93	8.5	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.91
phenoxyalcanoic acid	Mecoprop P	48	nm	nm	nm	nm	nd	nd	nd
unclassified	Mefenpyr-diethyl	72	48	662.4	1.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁶	1.00	nm	nm	nm
carbamate	Methomyl	96	24	2.4	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.67	0.0	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	nm
phenylurea	Metobromuron	24	24	5.7	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.97	2.9	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.97
phenylurea	Metoxuron	48	72	5.7	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.98	3.2	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.99
phenylurea	Monolinuron	24	24	5.0	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.99	2.4	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.90
phenylurea	Monuron	48	72	4.2	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.97	2.0	1.10 ⁻⁶ - 6.10 ⁻⁶	0.96
triazole	Myclobutanil	24	24	27.0	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.96	9.0	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.99
phenylurea	Neburon	24	24	63.7	1.10 ⁻⁶ - 3.5.10 ⁻⁶	0.98	28.4	1.10 ⁻⁶ - 4.10 ⁻⁶	0.95
benzamide	Propyzamide	48	24	7.2	1.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁶	0.98	4.0	1.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁶	0.98
anilinopyrimidine	Pyrimethanil	72	48	18.2	1.10 ⁻⁶ - 9.10 ⁻⁶	0.97	3.9	1.10 ⁻⁶ - 2.5.10 ⁻⁵	0.99
organophosphate	Quinalphos	72	72	111.4	1.10 ⁻⁶ - 1.2.10 ⁻⁵	0.99	92.9	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.98
triazine	Simazine	24	24	6.8	1.10 ⁻⁶ - 3.5.10 ⁻⁶	0.98	2.5	1.10 ⁻⁶ - 2.5.10 ⁻⁶	0.99
triazole	Tebuconazole	48	24	48.9	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.94	15.5	1.10 ⁻⁶ - 7.10 ⁻⁶	0.98
triazine	Terbuteton	24	24	9.6	1.10 ⁻⁶ - 1.10 ⁻⁵	0.95	2.9	1.10 ⁻⁶ - 8.5.10 ⁻⁶	0.96
triazine	Terbutryn	72	72	22.2	1.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁶	0.93	7.3	1.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁶	0.93

nm : not measurable (for example: negligible adsorption, or quasi-infinite slope at the origin of adsorption isotherm), nd : not determined

Table 5log $K_{d/S1}$, log $K_{d/S2}$, molecular descriptors and physico-chemical properties of 40 pesticides.

Pesticides	Experimental values		PPDB				Gaussian				
	log K_d/S_1	log K_d/S_2	log K_{ow}	MW	S	K_H	log K_{ow}	α	SASA	SAV	HOMOLUMO
2,4-D	0.2	-0.2	-0.83	221.0	23180	$1.30 \cdot 10^{-5}$	0.80	21.3	404.6	645.6	-0.226
MCPA	-0.2	nm	-0.81	200.6	29390	$5.50 \cdot 10^{-5}$	1.25	21.7	415.2	662.6	-0.211
Azoxystrobin	1.9	1.2	2.50	403.4	7	$7.40 \cdot 10^{-9}$	1.82	51.4	684.7	1220.7	-0.186
Benalaxyl	14	1.0	3.54	325.4	29	$6.50 \cdot 10^{-3}$	2.79	39.5	542.8	992.9	-0.218
Bentazone	0.0	-0.4	-0.45	240.3	570	$7.20 \cdot 10^{-5}$	-0.04	26.5	441.8	738.3	-0.198
Boscalid	1.5	1.2	2.96	343.2	5	$5.18 \cdot 10^{-8}$	2.47	44.5	580.5	1004.4	-0.189
Carbendazim	2.4	1.1	1.48	191.2	8	$3.60 \cdot 10^{-3}$	-0.27	27.0	253.5	256.7	-0.199
Carbofuran	1.0	1.2	1.8	221.3	322	$5.00 \cdot 10^{-5}$	1.06	26.1	458.5	772.5	-0.203
Chloridazone	0.7	0.4	1.19	221.0	422	$5.30 \cdot 10^{-10}$	0.13	27.1	432.1	696.2	-0.191
Chlorbromuron	1.4	1.1	3.09	293.5	35	$2.63 \cdot 10^{-4}$	3.03	28.7	476.3	775.7	-0.207
Chlorotoluron	0.9	0.6	2.50	212.7	74	$1.44 \cdot 10^{-5}$	2.23	26.1	455.5	736.8	-0.197
Clomazone	0.7	0.3	2.54	239.7	1102	$4.20 \cdot 10^{-3}$	2.58	27.3	466.7	788.1	-0.216
Clopyralid	nm	nm	-2.63	192.0	143000	$1.80 \cdot 10^{-11}$	0.27	18.2	358.3	550.0	-0.202
Cyprodinil	2.2	1.7	4.00	225.3	13	$6.60 \cdot 10^{-3}$	4.17	33.3	496.9	822.6	-0.187
Dichlobenil	1.2	0.8	1.37	172.0	21	1.32	2.51	18.4	345.2	529.4	-0.208
Diuron	1.1	0.7	2.87	233.1	36	$2.00 \cdot 10^{-6}$	2.49	26.2	450.5	72.0	-0.203
Epoxiconazole	1.9	1.3	3.30	329.8	7	$4.71 \cdot 10^{-4}$	2.81	38.0	537.6	952.9	-0.224
Ethofumesate	0.9	0.6	2.70	286.3	50	$6.80 \cdot 10^{-4}$	0.60	31.7	553.4	940.7	-0.205
Fenpropimorph	nm	2.4	4.50	303.5	4	$2.74 \cdot 10^{-4}$	5.39	42.4	661.6	1169.4	-0.202
Fenuron	0.3	-0.3	0.98	164.2	3850	$2.13 \cdot 10^{-4}$	1.35	21.4	405.4	638.6	-0.199
Fluometron	0.5	0.4	2.28	232.2	111	$2.63 \cdot 10^{-4}$	2.63	25.0	476.9	774.2	-0.214
Fusilazole	2.1	1.5	3.87	315.4	42	$2.70 \cdot 10^{-4}$	4.14	38.6	568.2	989.6	-0.225
Isoproturon	0.9	0.6	2.5	206.3	70	$1.46 \cdot 10^{-5}$	2.56	28.1	491.6	806.7	-0.192
Linuron	1.1	0.9	3.00	249.1	64	$2.00 \cdot 10^{-4}$	2.93	27.2	470.0	762.3	-0.208
Mecoprop P	nm	nm	0.02	214.7	860	$5.70 \cdot 10^{-5}$	2.06	23.6	441.5	718.1	-0.204
Mefenpyr-diethyl	2.8	nm	3.83	373.2	20	$2.55 \cdot 10^{-4}$	3.51	42.8	640.5	1120.4	-0.179
Methomyl	0.4	nm	1.24	162.2	55000	$2.13 \cdot 10^{-6}$	0.01	17.7	397.5	612.6	-0.213
Metobromuron	0.8	0.5	2.41	259.1	330	$3.10 \cdot 10^{-4}$	2.51	26.5	456.7	734.8	-0.203
Metoxuron	0.8	0.5	1.60	228.7	678	$1.50 \cdot 10^{-3}$	1.64	26.8	474.4	771.5	-0.200
Monolinuron	0.7	0.4	2.20	214.7	735	$3.80 \cdot 10^{-4}$	2.45	24.8	449.3	720.4	-0.203
Monuron	0.6	0.3	1.79	198.7	230	$5.80 \cdot 10^{-5}$	1.90	23.9	430.5	685.6	-0.199
Myclobutanil	1.4	1.0	2.90	288.8	132	$4.33 \cdot 10^{-4}$	2.11	32.5	526.9	908.6	-0.237
Neburon	1.8	1.5	3.80	275.2	5	$1.27 \cdot 10^{-4}$	3.32	32.1	509.5	870.0	-0.204
Propyzamide	0.9	0.6	3.30	256.1	9	$7.60 \cdot 10^{-4}$	2.71	29.7	501.6	825.4	-0.215
Pyrimethanil	1.3	0.6	2.84	199.1	121	$3.60 \cdot 10^{-3}$	3.42	29.4	464.4	748.6	-0.187
Simazine	0.8	0.4	1.30	201.7	5	$5.60 \cdot 10^{-5}$	2.57	26.7	276.8	276.6	-0.231
Tebuconazole	1.7	1.2	3.70	307.8	36	$1.00 \cdot 10^{-5}$	3.58	37.5	574.6	1007.6	-0.217
Terbuteton	1.0	0.5	3.04	225.3	130	$4.68 \cdot 10^{-4}$	3.58	27.6	516.9	851.1	-0.220
Terbutryn	1.3	0.9	3.65	241.4	22	$1.50 \cdot 10^{-3}$	4.65	31.2	519.8	870.7	-0.214

nm : not measurable (for example: negligible adsorption, or quasi-infinite slope at the origin of adsorption isotherm),

Table 6

Spearman correlation coefficients between K_d (soils S1 and S2) and most important selected molecular descriptors (values in bold indicate that the correlation was significant at a 5% risk threshold, p -value < 0.050); p -values in brackets).

	$\log K_{d/S1}$	$\log K_{d/S2}$	$\log K_{ow}$ (g)	$\log K_{ow}$ (PPDB)	α	$\log S$	$\log K_H$	SASA	SAV	HOMO LUMO	MW
$\log K_{d/S1}$	1.00										
$\log K_{d/S2}$	-	1.00									
$\log K_{ow}$ (g)	0.535 (0.001)	0.470 (0.005)	1.00								
$\log K_{ow}$ (PPDB)	0.762 (<0.001)	0.739 (<0.001)	0.824 (<0.001)	1.00							
α	0.781 (<0.001)	0.734 (<0.001)	0.491 (0.004)	0.775 (<0.001)	1.00						
$\log S$	-0.802 (<0.001)	-0.762 (<0.001)	-0.452 (0.008)	-0.613 (<0.001)	-0.690 (<0.001)	1.00					
$\log K_H$	0.240 (0.158)	0.095 (0.589)	0.313 (0.072)	0.243 (0.166)	0.099 (0.577)	-0.030 (0.864)	1.00				
SASA	0.622 (<0.001)	0.642 (<0.001)	0.512 (0.002)	0.787 (<0.001)	0.879 (<0.001)	-0.539 (0.001)	0.043 (0.808)	1.00			
SAV	0.617 (<0.001)	0.642 (<0.001)	0.497 (0.003)	0.779 (<0.001)	0.887 (<0.001)	-0.530 (0.001)	0.040 (0.820)	0.988 (<0.001)	1.00		
HOMO	0.087 (0.611)	-0.016 (0.931)	-0.293 (0.093)	-0.213 (0.225)	-0.037 (0.836)	0.032 (0.856)	-0.221 (0.207)	-0.127 (0.474)	0.988 (<0.001)	1.00	
LUMO											
MW	0.561 (<0.001)	0.576 (<0.001)	0.340 (0.050)	0.654 (<0.001)	0.784 (<0.001)	-0.508 (0.002)	-0.074 (0.675)	0.839 (<0.001)	0.850 (<0.001)	-0.255 (0.145)	1.00

g: Gaussian

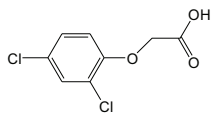
Table 7

RMSEP values of tested linear regression models. Values in bold correspond to the best models (smallest RMSEP).

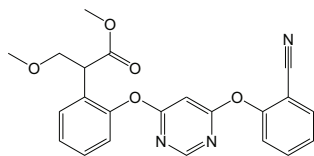
	S1		S2	
	Parameter(s)	RMSEP	Parameter(s)	RMSEP
1 parameter	$\log K_{ow}$ (PPDB)	0.47	$\log K_{ow}$ (PPDB)	0.37
	$\log K_{ow}$ (g)	0.63	$\log K_{ow}$ (g)	0.49
	$\log S$	0.47	$\log S$	0.40
	α	0.51	α	0.45
	MW	0.56	MW	0.50
	SAV	0.70	SAV	0.54
	SASA	0.68	SASA	0.53
2 parameter	$\log K_{ow}$ (PPDB) - α	0.43	$\log K_{ow}$ (PPDB) - α	0.35
	$\log K_{ow}$ (PPDB) - $\log S$	0.44	$\log K_{ow}$ (PPDB) - $\log S$	0.34
	$\log S$ - α	0.45	$\log S$ - α	0.39
	$\log K_{ow}$ (g) - α	0.51	$\log K_{ow}$ (g) - α	0.41
	$\log K_{ow}$ (g) - $\log S$	0.47	$\log K_{ow}$ (g) - $\log S$	0.37
3 parameter	$\log K_{ow}$ (PPDB) - α - $\log S$	0.44	$\log K_{ow}$ (PPDB) - α - $\log S$	0.34
	$\log K_{ow}$ (g) - α - $\log S$	0.50	$\log K_{ow}$ (g) - α - $\log S$	0.37

g: Gaussian

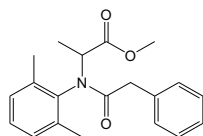
2,4-D



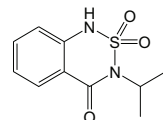
Azoxystrobin



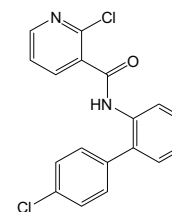
Benalaxyl



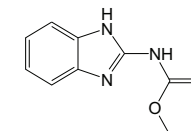
Bentazone



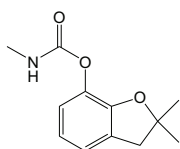
Boscalid



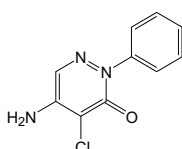
Carbendazim



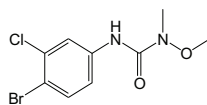
Carbofuran



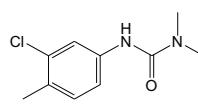
Chloridazone



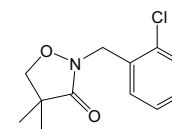
Chlorbromuron



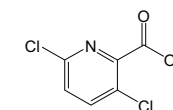
Chlorotoluron



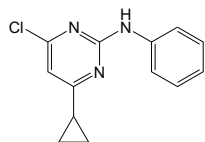
Clomazone



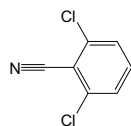
Clopyralid



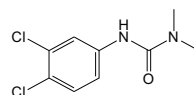
Cyprodinil



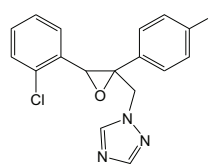
Dichlobenil



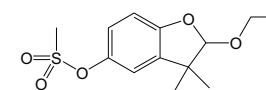
Diuron



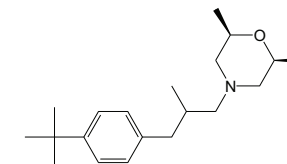
Epoxiconazole



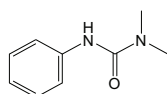
Ethofumesate



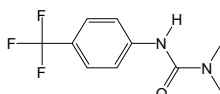
Fenpropimorphe



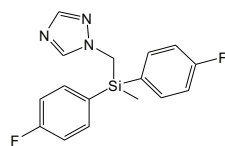
Fenuron



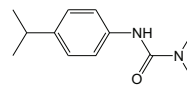
Fluometuron



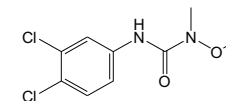
Flusilazole



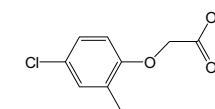
Isoproturon



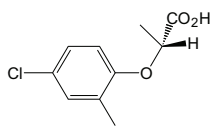
Linuron



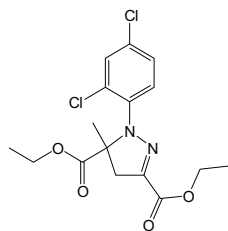
MCPA



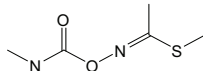
Mecoprop P



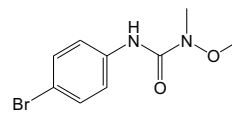
Mefenpyr-diéthyl



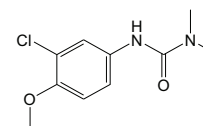
Methomyl



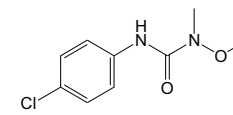
Metobromuron



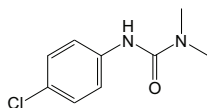
Metoxuron



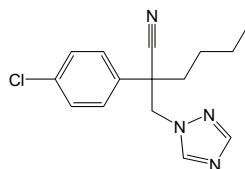
Monolinuron



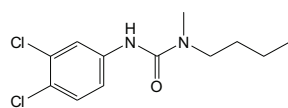
Monuron



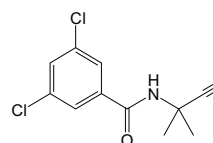
Myclobutanil



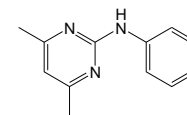
Neburon



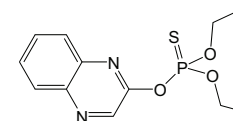
Propyzamide



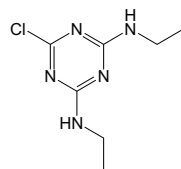
Pyrimethanil



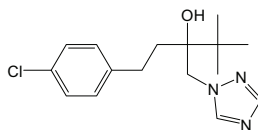
Quinalphos



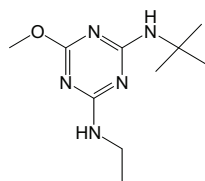
Simazine



Tebuconazole



Terbumeton



Terbutryn

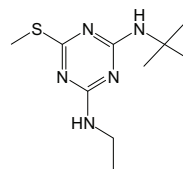


Fig. 1. Chemical formula of 40 pesticides.

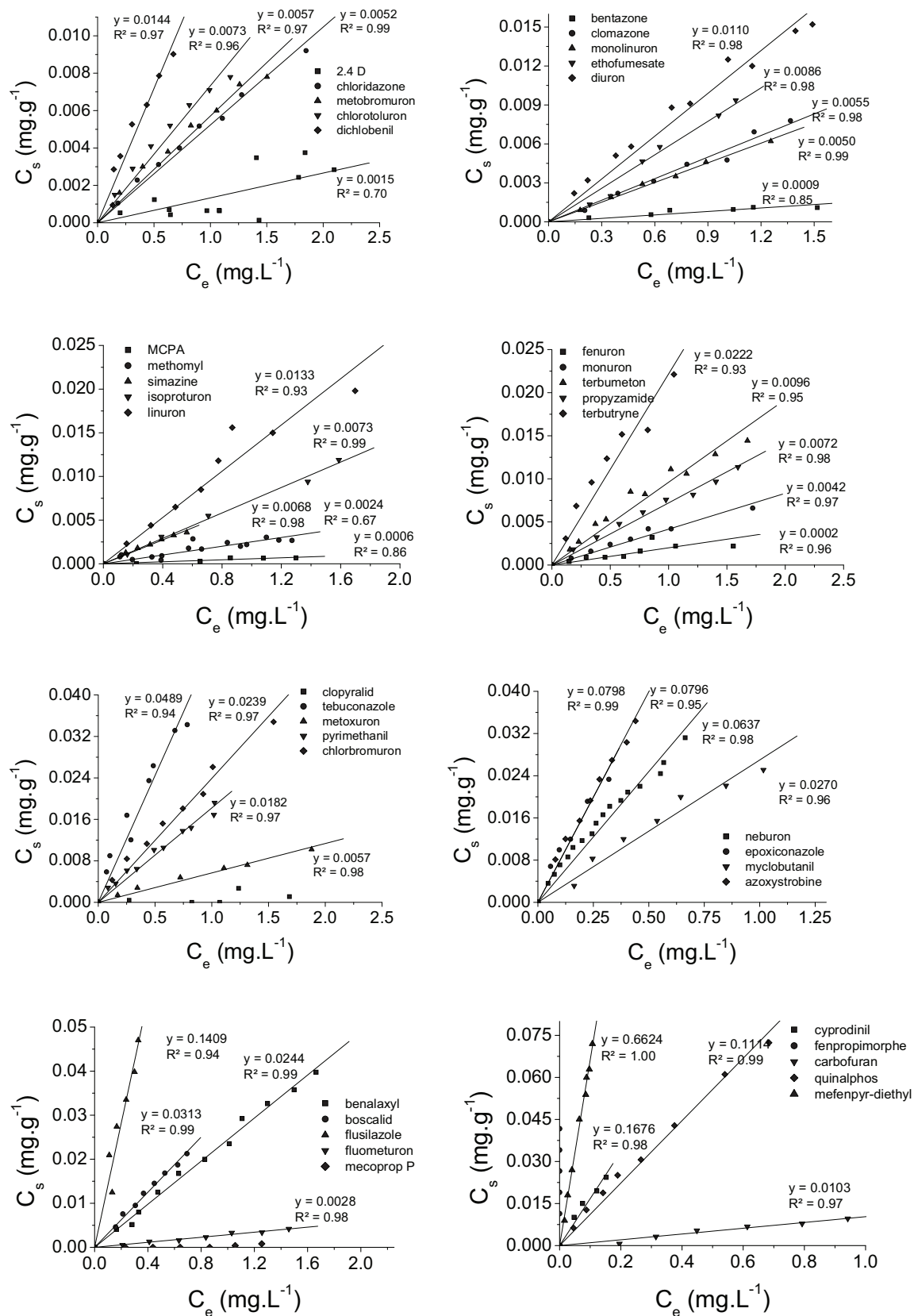


Fig. 2. Adsorption isotherms of pesticides onto soil S1 and determination of distribution coefficients K_d .

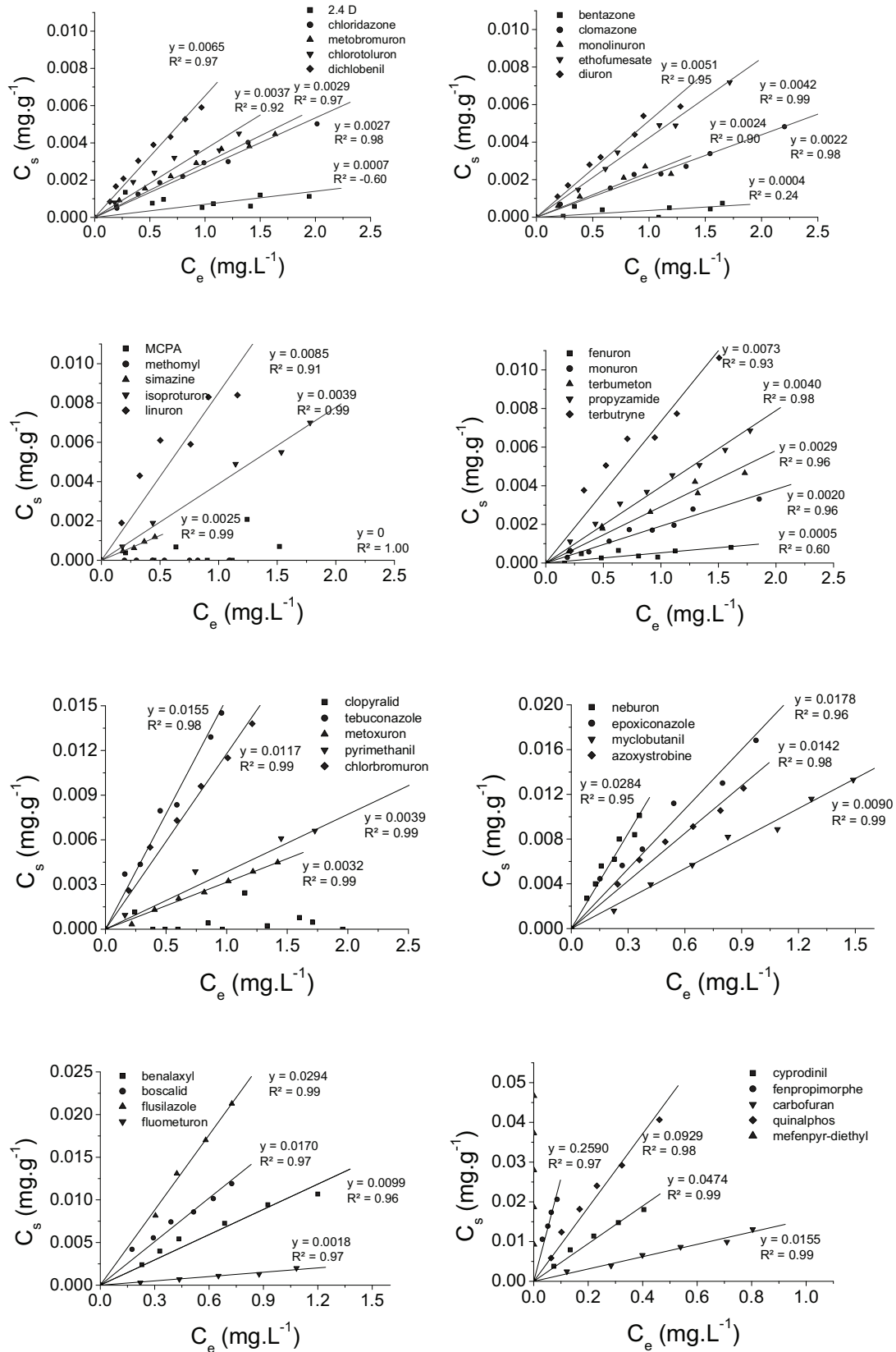
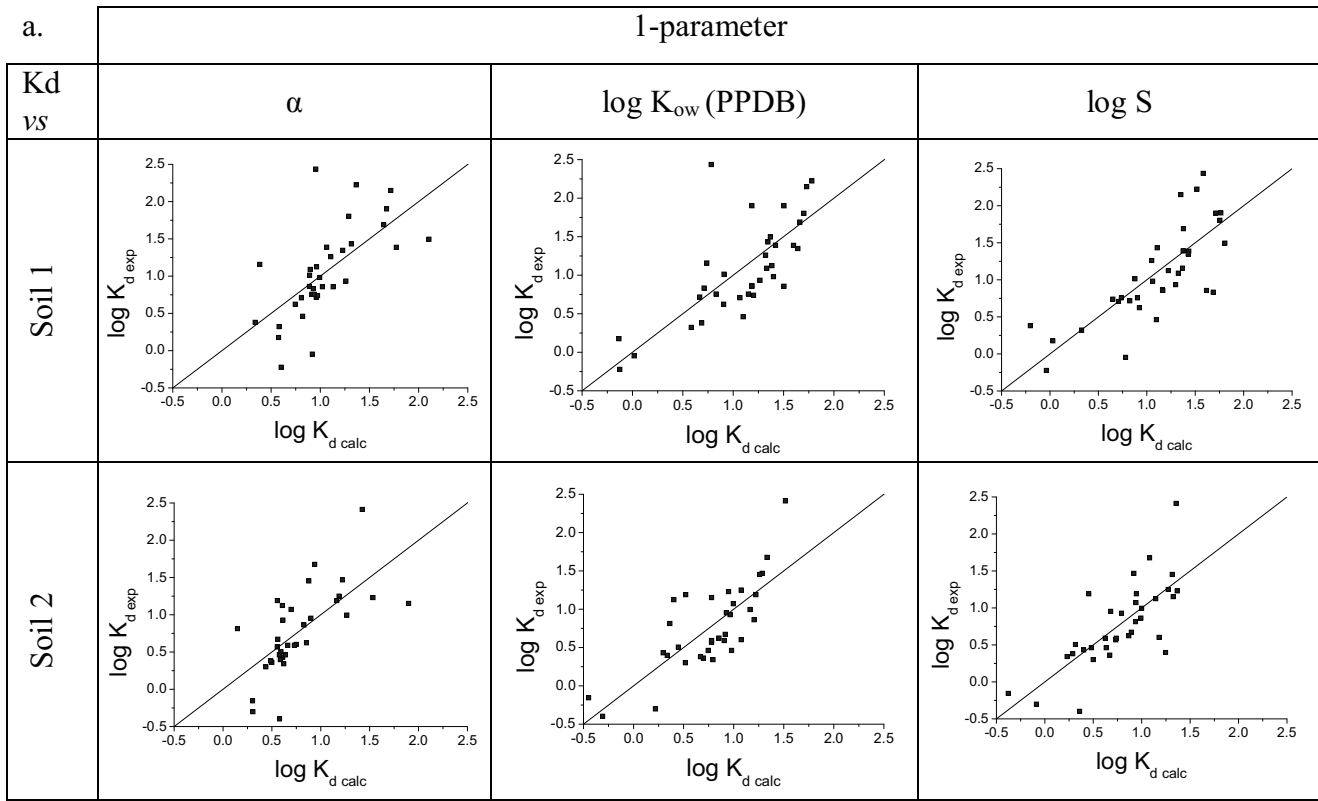
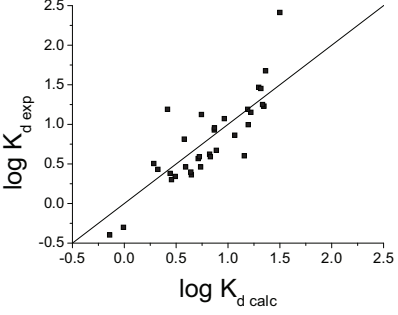
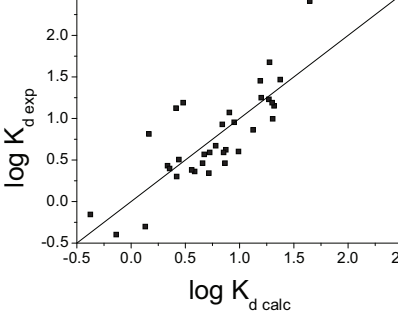


Fig. 3. Adsorption isotherms of pesticides onto soil S2 and determination of distribution coefficients K_d .



b.

2-parameter

Kd vs		
Soil 1	$\log K_{ow} (PPDB) - \log S$	$\log K_{ow} (PPDB) - \alpha$
Soil 2		

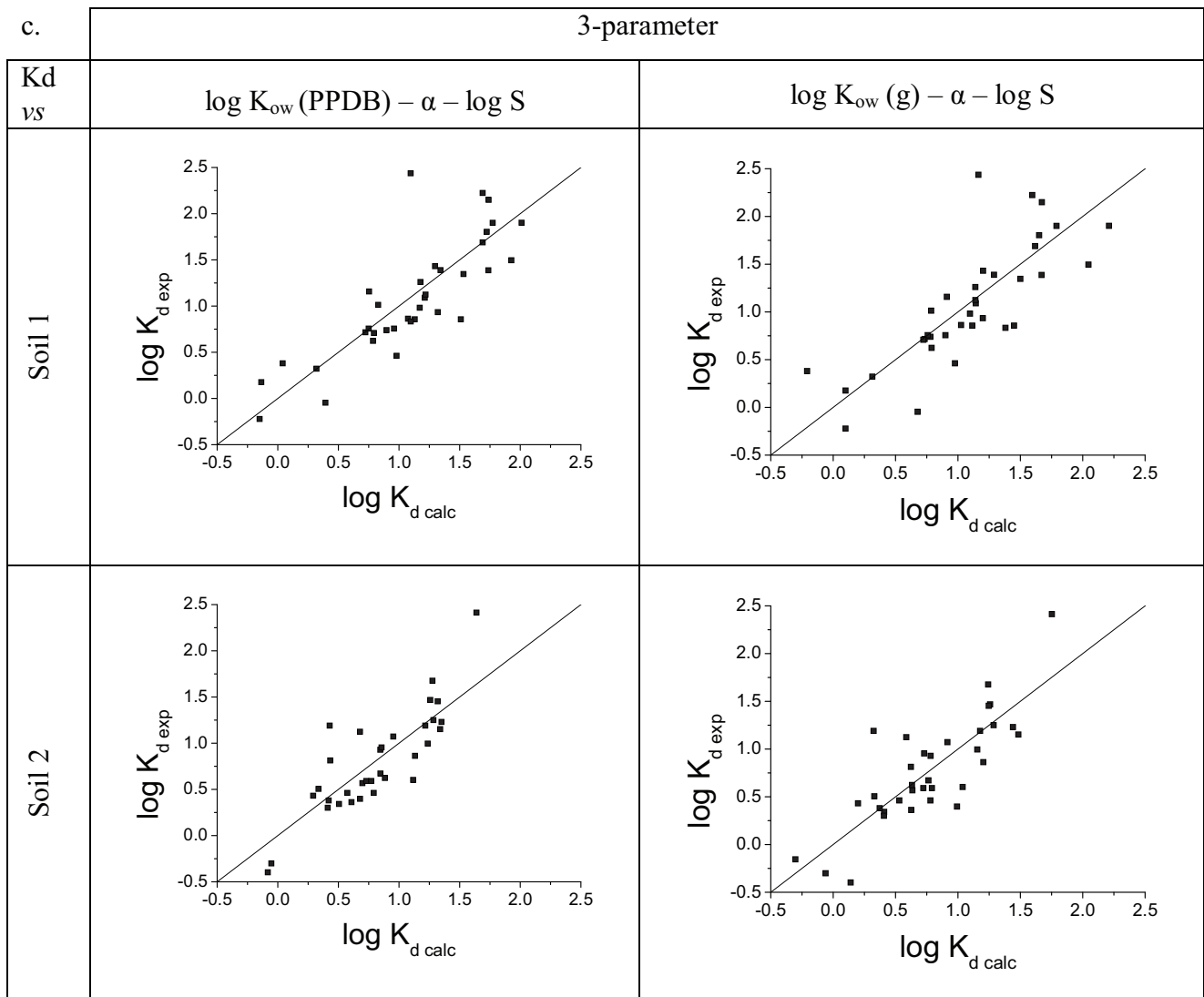


Fig. 4. Experimental *versus* calculated soil adsorption coefficient ($\log K_d$) for S1 and S2. (a) 1-parameter model derived from Equations (1) and (2), (b) 2-parameter models derived from $\log K_{ow}$ (PPDB), $\log S$ and α , (c) 3-parameter models derived from $\log K_{ow}$ (PPDB).

CONCLUSIONS

ET PERSPECTIVES

Les eaux superficielles et souterraines de la région Champagne-Ardenne, en France et à plus grande échelle en Europe sont sans nul doute contaminées par les pesticides. L'objectif de la DCE d'atteindre un « bon état écologique et chimique » des masses d'eau d'ici à 2015 amène une réflexion quant à la manière de limiter l'impact des pesticides sur la ressource en eau. Cette réflexion passe obligatoirement par la compréhension du comportement des produits phytosanitaires dans l'environnement. Le comportement des pesticides dans le sol apparaît comme un élément clé pour l'évaluation du risque de transfert vers les eaux souterraines et permettra de comprendre comment les quantités importantes utilisées dans le passé se retrouvent et vont se retrouver dans les eaux afin de mettre œuvre une utilisation écoresponsable (raisonnée et respectueuse de l'environnement).

Ce travail de thèse aura eu pour but d'apporter des éléments sur la compréhension de la rétention et du transfert des pesticides du sol à la nappe en Champagne-Ardenne. Les objectifs étaient doubles :

- Identifier les propriétés physico-chimiques gouvernant la rétention des pesticides dans les sols champardennais
- Etablir une relation de type structure-propriétés (QSPR) permettant de prédire le coefficient d'adsorption K_d pour pouvoir s'affranchir des expériences de laboratoire.

Pour atteindre ces objectifs, des expérimentations de laboratoire ont été réalisées. Deux sols provenant de la région Champagne-Ardenne ont été échantillonnés et analysés afin de déterminer leurs caractéristiques principales: taux de matière organique et de calcaire, granulométrie, pH. Un des sols est particulièrement caractéristique de la région de par sa forte teneur en calcaire. Ces deux sols diffèrent par leurs taux de calcaire et de matière organique. Quarante pesticides sélectionnés pour leur appartenance à des familles chimiques différentes et possédant des propriétés physico-chimiques variées ont été choisis pour réaliser l'étude. Parmi ces pesticides, 12 font partie de la famille des phénylurées et ont fait l'objet d'une étude spécifique de leurs propriétés de rétention au sein d'une même famille chimique de pesticides.

L'affinité de chacun des pesticides sur les deux sols a été étudiée au laboratoire par l'intermédiaire du tracé d'isothermes d'adsorption à l'équilibre. Ces isothermes ont permis l'obtention des coefficients d'adsorption K_d pour chacun des couples pesticide-sol. Les résultats obtenus ont mis en évidence des différences significatives entre les deux sols. Le calcaire et la matière organique joue effectivement un rôle primordial dans la rétention des pesticides. Le sol, le moins calcaire et présentant la plus forte teneur en matière organique, donne des coefficients d'adsorption K_d plus élevés que le second sol. On confirme donc que de fortes teneurs en calcaire ont une influence négative sur la rétention des pesticides et que le calcaire agit comme inhibiteur de la rétention.

Les valeurs de K_d obtenues pour la famille des phénylurées ont fait l'objet d'une étude statistique et les propriétés physico-chimiques gouvernant la rétention des molécules ont été identifiées. Pour cette famille, le coefficient d'adsorption est étroitement lié à la polarisabilité, la solubilité et l'hydrophobicité des molécules. Suite à l'identification des descripteurs, des régressions linéaires simples et multiples ont été réalisées. Les modèles à 2 paramètres combinant la polarisabilité (issue des calculs quantiques) et l'hydrophobicité (issue de la littérature) ou la polarisabilité et la solubilité semblent être les plus appropriés pour la prédiction du coefficient de distribution K_d dans le cadre de la famille des phénylurées.

La même démarche statistique a été appliquée aux 40 pesticides. On retrouve la polarisabilité, l'hydrophobicité et la solubilité comme étant les paramètres des molécules corrélant le plus avec le coefficient de distribution K_d . Les modèles à 2 paramètres combinant l'hydrophobicité (issue de la littérature) à la polarisabilité (issue des calculs quantiques) ou la solubilité donnent les meilleurs résultats en termes de prédiction au vu des valeurs de RMSEP. L'ajout de 28 pesticides supplémentaires à l'étude des phénylurées a conduit à un léger affaiblissement de la qualité des modèles (RMSEP plus élevé). Néanmoins, les modèles proposés sont similaires, aux coefficients près, à ceux proposés pour la famille des phénylurées, montrant ainsi qu'un modèle développé à partir d'une « simple » famille de molécules peut être étendu à une large gamme.

Pour toutes les études réalisées à l'équilibre, il a été proposé des relations distinctes pour chacun des sols, ce qui est logique puisque le coefficient de distribution K_d est également fonction des paramètres des sols. Toutefois, les propriétés physico-chimiques des pesticides gouvernant la rétention des molécules sont identiques pour les deux sols. Ainsi, quelque soit le type de sol, même dans le cas particulier des sols très calcaires de la région Champagne-Ardenne, l'hydrophobicité (K_{ow}), la solubilité (S) et la polarisabilité (α) sont les trois paramètres des molécules qui influent le plus sur la rétention des pesticides.

L'influence de la source des descripteurs d'entrée a également été étudiée. Le problème des données de la littérature réside dans la diversité des sources du $\log K_{ow}$ (calculé ou déterminé expérimentalement). Pour les modèles à 2 ou 3 paramètres, la source de $\log K_{ow}$ n'influe que très peu sur la qualité des modèles, les valeurs de RMSEP étant assez similaires entre les relations contenant les valeurs de K_{ow} de la littérature et celles issues de calculs quantiques. Etant donné que les valeurs de $\log K_{ow}$ (quantique) conduisent à des résultats similaires à ceux de la littérature (RMSEP) et dans un souci d'homogénéité, il semble judicieux d'utiliser les données de K_{ow} de l'approche quantique afin de s'affranchir de la variabilité de la littérature.

Parallèlement à ces études à l'équilibre, des études de transfert de pesticides en colonnes de sol reconstituées ont été menées pour trois molécules, puis sur la famille des phénylurées. L'étude du transfert des 3 molécules (tébuconazole, éthofumésate, fénuron) constitue un travail de première approche pour la comparaison des études en batch (à l'équilibre) et en colonne (mode dynamique). Le comportement de ces trois molécules en batch est comparable à celui qu'elles ont en colonnes. En effet, le tébuconazole est le pesticide le plus adsorbé sur le sol dans les études en batch, et le moins transféré en colonne de sol.

Cette étude de transfert a ensuite été réalisée sur la famille des phénylurées. Le nombre de pesticides étant plus important, une étude quantitative a pu être menée afin de comparer les résultats obtenus en batch et en colonne. Le paramètre m/m_{0max} , correspondant au maximum du pic d'élution, est fortement relié au paramètre K_d . Une régression linéaire

$K_d = f(m/m_{0max})$ a pu être établie et permet le passage de l'un à l'autre des paramètres en s'affranchissant de la perte de temps et du coût qu'engendrent les expériences. Toutefois, cette relation est difficilement extrapolable au champ puisque d'autres paramètres extérieurs tels que les précipitations entrent en jeu dans le transfert des pesticides du sol à la nappe. Par conséquent, une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans le cadre de Phyt'Eau Ref et des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de vérifier au champ la validité de la relation. Néanmoins, ce genre de relation peut servir comme paramètre d'entrée à des modèles complexes de transfert de pesticides à l'échelle du bassin versant.

Le suivi du transfert des pesticides au champ sur le site de Thibie est en cours de réalisation dans le cadre du programme Phyt'Eau Ref (modalité étalon défini p 70). Les premiers résultats concernent deux campagnes de mesure : 2009/2010, 2010/2011.

Au cours de la campagne 2009/2010, seules 7 substances actives (6 fongicides et 1 herbicide) sur 64 recherchées ont été détectées dans les eaux de percolation au moins une fois en quantité supérieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 2 fongicides l'ont été en quantité inférieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Sur la campagne 2010-2011, les mêmes 64 substances actives de la campagne précédente ont été recherchées. Six substances actives (4 herbicides, un métabolite et un régulateur) ont été également détectées dans les eaux de percolation au moins une fois en quantité supérieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et un fongicide en quantité inférieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Toutefois, les pesticides détectés ne sont pas les mêmes que pour la campagne 2009/2010. Par soucis de confidentialité, le nom des molécules ne peut être donné.

Les campagnes de mesure ayant débutées en 2009 et les résultats ne portant que sur deux campagnes, il n'est pas possible à ce stade de tirer de conclusions quant à la rétention et au transfert des différents pesticides sur le sol de Thibie et, *a fortiori*, de faire de lien avec les travaux reportés dans ce manuscrit à l'échelle du laboratoire. Cette étude doit donc être poursuivie à l'échelle du champ afin de pouvoir disposer d'un plus grand nombre de données. Toutefois, la mise en place d'expériences à une échelle intermédiaire entre celle du laboratoire et du champ serait nécessaire : microlysimètres (carottes de sol de diamètre de l'ordre de 30 cm). En effet, même si l'historique de la parcelle en ce qui concerne les

traitements phytosanitaires est connu, les pesticides y sont appliqués de façon répétée. De plus, les pesticides appliqués n'étant pas radiomarqués, il sera donc impossible de savoir précisément si le pesticide retrouvé dans les eaux de percolation provient de l'année n , $n-1$, $n-2$... Les microlysimètres permettront ainsi de « dater » le phénomène de transfert d'une part parce que le sol aura été préalablement lavé de tous pesticides et, d'autre part, puisque les pesticides appliqués seront différents de ceux appliqués sur la parcelle carottée. Les résultats obtenus pourront alors à la fois être confrontés à nos résultats à l'échelle du laboratoire et à ceux obtenus en cases lysimétriques.

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant d'étudier l'influence du vieillissement ou encore de l'état hydrique du sol sur le transfert des pesticides. En effet, le temps de contact sol-pesticide et l'état hydrique du sol ayant une influence sur l'adsorption, une modification de la relation établie avec le coefficient d'adsorption K_d est prévisible. Ces études complémentaires permettraient d'améliorer les relations proposées en y incluant des paramètres extérieurs.

D'autre part, ces travaux de thèse pourraient être complétés par l'étude du transfert vertical de tous les pesticides étudiés en batch pour établir une relation du même type que pour les phénylurées : $K_d = f(\text{paramètres colonnes})$ afin de voir l'éventuelle influence de la variabilité des propriétés physico-chimiques apportée par une plus large gamme de pesticides.

Enfin concernant les études à l'équilibre, l'objectif ultime serait de proposer, à l'instar de K_{oc} , un coefficient d'adsorption fonction à la fois des propriétés des molécules et des sols et gouvernant la rétention des pesticides : $K_d = f(f_{oc}, f_{ca}, \log K_{ow}, \log S, \alpha)$. En pratique, un quadrillage complet d'expériences ($x \times x$) pourrait être réalisé, c'est-à-dire couvrant x sols et x pesticides. Ainsi, l'établissement d'un modèle prédictif de transfert tenant compte à la fois des propriétés des pesticides et des sols pourrait être possible, et d'intérêt.

ANNEXE

L'annexe a pour objectif de présenter le cadre d'utilisation des pesticides étudiés au cours de cette thèse. Les pesticides sont classés par famille de composés.

❖ **Acylalanines**

Les composés issus de cette famille contiennent un groupement acyl (-COR) et un groupement alanine combiné (R= alanine).

Bénalaxyl

Le benalaxyl est une substance active synthétique qui présente un effet fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). A l'heure actuelle, cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2015. De nombreux pays l'utilisent pour protéger leurs cultures et notamment la France. Le bénalaxyl est employé pour lutter principalement contre le mildiou sur les pommes de terre, laitues, tomates et la vigne. Il s'applique sur les parties aériennes des plantes à traiter. Il agit en perturbant la synthèse des acides nucléiques du champignon. Le bénalaxyl est retrouvé dans les formulations commerciales telles que l'Amalfi (traitement de la vigne), le Carlit Express (traitement de la vigne et de la laitue) ou encore le Trecatol (traitement de la pomme de terre et tomate).

❖ **Anilinopyrimidines**

Les composés issus de cette famille contiennent un cycle azoté de type pyrimidine associé à une molécule d'aniline.

Cyprodinil

Le cyprodinil est une substance active synthétique qui présente un effet fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2017. En France, le cyprodinil est employé pour lutter contre des champignons apparaissant principalement sur les grandes cultures telles que le blé, l'orge,

les pois, plantes et arbres fruitiers. Il s'applique sur les parties aériennes des plantes à traiter. Il agit en perturbant la synthèse des protéines des champignons. Un exemple de formulation commerciale est l'Acanto NX utilisé pour le traitement du blé et de l'orge.

Pyriméthanil

Le pyriméthanil est une substance active synthétique qui présente un effet fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2017. En France, le pyriméthanil est employé pour lutter contre des champignons apparaissant principalement sur cultures fruitières et légumes. Il s'applique sur les parties aériennes des plantes à traiter. Il agit en perturbant la synthèse des protéines des divers champignons. Un exemple de formulation commerciale est le Scala utilisé pour lutter contre la pourriture grise de la vigne, de la fraise et de nombreuses cultures légumières.

❖ Acides phényloxyalcanoïques

Les composés issus de cette famille contiennent un dérivé d'un groupement phényle associé à une fonction acide carboxylique.

2,4-D

Le 2,4-D est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2015. Cet herbicide est sélectif et est adsorbé par les feuilles de la plante. Il augmente la biosynthèse et la production d'éthylène entraînant une division cellulaire non contrôlée et endommageant ainsi le tissu vasculaire. L'herbicide 2,4-D est utilisé pour l'élimination en post-levée des dicotylédones proliférant dans le maïs, les céréales, le sorgho, le gazon, la cane à sucre, le riz et les terrains en jachère (dont terrains situés à proximité d'un point d'eau) à raison de 0,28-2,3 kg/ha. Un exemple de formulation commerciale est le Lonpar utilisé pour le traitement des cultures céréalières.

MCPA

Le MCPA est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2016. En France, le MCPA est employé principalement sur grandes cultures (blé, avoine, orge). Un exemple de formulation commerciale est le Dicosan S utilisé pour le désherbage des cultures céréalières.

Mécoprop P

Le mécoprop P est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2014. C'est un herbicide sélectif, absorbé par les feuilles. Il est systémique. En France, le mécoprop P est employé pour désherber les céréales (blé, orge). Un exemple de formulation commerciale est le Gutil utilisé pour le désherbage des cultures céréalières.

❖ **Benzamides**

Les composés issus de cette famille contiennent un groupement benzamide, composé dérivé de l'acide benzoïque.

Propyzamide

Le propyzamide est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2014. C'est un herbicide antimitotique sélectif, absorbé par les racines. En France, le propyzamide est employé pour désherber les cultures de soja, de colza, mais aussi pour désherber la vigne, les arbres fruitiers et quelques cultures de légumes. Des exemples de formulation commerciale sont l'Emir utilisé en arboriculture ou encore le Rapsol pour les grandes cultures.

❖ Benzofuranes

Les composés issus de cette famille contiennent une molécule de benzène et une molécule de furane accolées.

Ethofumésate

L'éthofumésate est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2013. C'est un herbicide sélectif, absorbé par les pousses émergentes et les racines. Il agit en inhibant la synthèse des lipides des mauvaises herbes. En France, l'éthofumésate est employé pour désherber les cultures de betterave. Il s'applique au niveau du sol. Des exemples de formulation commerciale sont l'Agrijet500 ou l'Aleto.

❖ Benzonitriles

Les composés issus de cette famille contiennent une molécule de benzène et un groupement nitrile accolés.

Dichlobénil

Le dichlobénil est un herbicide qui a été exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). C'est un herbicide total agissant par inhibition de la synthèse de la paroi cellulaire. Autrefois, il était utilisé contre les mauvaises herbes en agriculture sur les cultures fruitières installées (mûre, myrtille, framboise, pomme) mais aussi sur les vignes et les plantations de coton. Il était également utilisé à des fins domestiques et industrielles pour le désherbage des cours de récréation, clôtures, passages pour piétons. Il a été commercialisé sous la formulation Casoron G.

❖ Benzothiazinones

Bentazone

La bentazone est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2015. C'est un herbicide sélectif, absorbé par le feuillage. Il agit en inhibant la photosynthèse. En France, la bentazone est employée principalement dans les cultures céréalières telles que l'avoine, le blé ou encore l'orge mais aussi dans les cultures de légumineuses (haricot, soja, luzerne...). La formulation commerciale de référence est le Basagram.

❖ Carbamates

Les composés issus de cette famille contiennent un groupement carbamate.

Carbendazime

Le carbendazime est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance n'est pas autorisée en France mais elle est sur le marché jusqu'en 2014 dans d'autres pays (Espagne, Allemagne..). C'est un fongicide agissant sur la mitose et la division cellulaire. Le carbendazime est utilisé pour éliminer *Septoria*, *Fusarium*, *Erysiphe* et *Pseudocercospora* sur les cultures de céréales ; les *Sclerotinia*, *Alternaria* et *Cylindrosporium* dans le colza; les *Cercospora* et les *Erysiphe* dans les plantations de betteraves à sucre ; les *Uncinula* et *Botrytis* en vigne ; *Cladosporium* et le *Botrytis* pour les tomates ; *Venturia Podosphaera* pour les fruits à pépins ; *Monilia* and *Sclerotinia* pour les fruits à coque. Ce fongicide a été commercialisé sous le nom de Carbenzip FL.

Carbofuran

Le carbofuran est un insecticide. Il est exclu de l'Annexe 1 donc il n'est plus autorisé à ce jour. Il agit en inhibant la synthèse de l'acétylcholinestérase. Le carbofuran est utilisé pour éliminer les insectes vivant dans le sol ou se nourrissant des feuillages, notamment larves de mouches des fruits, scarabées, charançons, altises, thrips etc. mais également des nématodes. Il était utilisé dans les légumes, les plantes ornementales, le soja, le tournesol, les pommes de terre, les agrumes, les arachides, lavande, les fruits à pépins, les fraises, les framboises, les bananes, et autres cultures. Le produit formulé de référence était le Curater.

Méthomyl

Le méthomyl est un insecticide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2019. C'est également un inhibiteur de la cholinestérase. En France, en raison de sa grande toxicité, son usage a été restreint aux cultures de luzerne destinées à l'alimentation animale, à la désinsectisation des logements d'animaux domestiques ainsi que leur matériel de transport. La formulation de référence est Adapor, mais il est souvent commercialisé en association avec du (Z)-9-tricosene pour appâter les insectes.

❖ **Carboxamides**

Les composés issus de cette famille contiennent un groupement R-CO-NH₂.

Boscalid

Le boscalid est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 de la directive de 2009. Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2018. En France, le boscalid est employé principalement sur les cultures céréalières telles que le blé ou l'orge, pour la protection des fruits (cassis, framboise, fraise) et des vignes où il permet de lutter contre la pourriture grise (*Botrytis cinerea*). Il s'applique sur les parties aériennes de la plante à traiter. Cantus est une formulation à base de boscalid utilisé dans le traitement de la vigne. Associé à

l'époxiconazole dans Bell est, il est indiqué dans le traitement de nombreuses maladies cryptogamiques des céréales.

❖ Isoxazolidines

Les composés issus de cette famille contiennent un hétérocycle à cinq atomes dont un atome d'azote et d'oxygène en position 1,2.

Clomazone

La clomazone est un herbicide. Elle est inscrite à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2017. C'est un herbicide absorbé par les racines et les pousses. Elle inhibe la lycopène cyclase dans la synthèse des caroténoïdes. En France, la clomazone est employé principalement pour les cultures telles que le soja, le colza, la pomme de terre et la betterave. Elle s'applique directement sur le sol. L'Axter est une formulation à base de clomazone utilisé dans le désherbage du colza. Le Metric est, quant à lui, indiqué dans le traitement des pommes de terre.

❖ Morpholines

Les composés issus de cette famille contiennent une molécule de morpholine. La morpholine est un hétérocycle saturé porteur d'une fonction éther et d'une fonction amine secondaire.

Fenpropimorphe

Le fenpropimorphe est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2019. En France, le fenpropimorphe est employé principalement pour la protection des cultures céréalières et de betteraves. Il s'applique sur les parties aériennes de la culture à traiter.

L'Agrys est une formulation à base de fenpropimorphe utilisée pour le traitement du blé et de l'orge. Le Player est, quant à lui, indiqué à la fois dans le traitement des betteraves et des céréales.

❖ **Organophosphates**

Les composés issus de cette famille contiennent des esters d'acide phosphorique.

Quinalphos

Le quinalphos est un insecticide. Il est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc plus autorisé en France comme en Europe. Le quinalphos inhibe l'enzyme acétylcholinestérase. Il a été utilisé sur la vigne sous la formulation Ekalux jusqu'en 2004. En Inde, il est utilisé encore sous le nom de Vazra-25 pour le traitement du riz, des plantations de café, de canne à sucre et de coton malgré sa toxicité élevée.

❖ **Phénylurées**

Les composés issus de cette famille sont des herbicides qui contiennent un groupement phényl associé à une molécule d'urée.

Chlorbromuron

Le chlorbromuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance n'est donc plus autorisée sur le marché en France comme en Europe. C'est un herbicide absorbé par les pousses. Autrefois, il était utilisé pour lutter contre les mauvaises herbes des cultures céréalières et de soja.

Chlorotoluron

Le chlorotoluron est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2016. C'est un herbicide sélectif absorbé par les racines et le feuillage. En France, le chlorotoluron est employé principalement pour les cultures céréalières telles que le blé ou l'orge. L'Amboise est une formulation à base de chlorotoluron utilisée dans le désherbage des céréales.

Diuron

Le diuron est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il est encore utilisé en Bulgarie et en Espagne. Il est interdit d'utilisation en France depuis le 13 décembre 2008, mais les viticulteurs champenois se l'interdisent depuis 2006. C'est un herbicide sélectif absorbé par les racines et agissant par inhibition de la photosynthèse. Autrefois, il était employé pour éradiquer les mauvaises herbes dans la vigne et en arboriculture (pommiers, poiriers...). Il a de nombreux usages non-agricoles.

Fénuron

Le fénuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est autorisé ni en France ni en Europe. C'est un herbicide agissant par inhibition de la photosynthèse. Principalement utilisé sur les cultures de betteraves, il faisait partie de formulations nommées Cromptex Chrome, Cromptex Ruby ou encore Red.

Fluométuron

Le fluométuron est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009) jusqu'en 2021. Il est utilisé en Bulgarie, en Espagne et en Grèce. La France a refusé son renouvellement d'autorisation de mise sur le marché. C'est un herbicide sélectif absorbé par les racines. Il agit par inhibition de la photosynthèse. Le fluométuron est particulièrement indiqué pour le traitement des plantations de canes à sucre, ananas et du café. On le retrouve dans les formulations dénommées Cotoran, Lanex ou encore Cottonex.

Isoproturon

L'isoproturon est à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2015. C'est un herbicide sélectif absorbé par les racines et les feuilles. Il agit en inhibant la photosynthèse. En France, l'isoproturon est employé principalement pour les cultures céréalières telles que le blé ou l'orge. Matin EL est une formulation à base d'isoproturon utilisée dans le désherbage des céréales.

Linuron

Le linuron est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2013. Il agit en inhibant la photosynthèse. En France, le linuron est employé pour le traitement de la pomme de terre, du soja ou encore de légumes (carotte, asperge, poireau). L'Afalon 50L est une formulation à base de linuron utilisée dans le désherbage de ces cultures.

Métobromuron

Le métobromuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France ni en Europe. C'est un herbicide agissant par inhibition de la photosynthèse. Autrefois, il était indiqué pour le traitement des cultures telles que le tabac, les tomates, les pommes de terre et le soja. Les formulations à base de métobromuron sont Galex, Ingrater par exemple.

Métoxuron

Le métoxuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France et en Europe. Il est absorbé par les feuilles et les racines et inhibe la photosynthèse de l'espèce à éradiquer. Il était utilisé pour traiter les carottes, les pommes de terre et les céréales (blé, orge). Le Dosaflo est une formulation à base de métoxuron.

Monolinuron

Le monolinuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France ni en Europe. C'est un herbicide agissant par inhibition de la photosynthèse. Autrefois, il était employé pour traiter les plantations de légumes (asperges, poireaux, pommes de terre), de fruits mais aussi de céréales. L'Aresin PM est une des formulations contenant du monolinuron.

Monuron

Le monuron est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France et en Europe. C'est un herbicide non sélectif agissant par inhibition de la photosynthèse. Il était utilisé à des fins non agricoles tels que le désherbage de sites industriels ou encore de bords de fossés de drainage. Dans certains pays, il pouvait être employé pour le traitement des pommes de terre, tomates, pois, soja, coton, cane à sucre.

Néburon

Le néburon est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France et en Europe. C'est un herbicide sélectif absorbé par les racines et agissant par inhibition de la photosynthèse. Le néburon était principalement indiqué pour le traitement des céréales d'hiver et des légumes tropicaux.

❖ **Pyridazinones**

Les composés issus de cette famille contiennent un cycle dérivé du benzène comportant en position 1 une fonction cétone et en position 5-6 deux atomes d'azote. Ce cycle insaturé est relié à un groupement phényle.

Chloridazone

Le chloridazone est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2018. C'est un herbicide systémique sélectif qui est adsorbé par les racines qui exerce sa toxicité en inhibant la photosynthèse. En France, la chloridazone est employée principalement pour le traitement des betteraves. Le Betozon est une formulation à base de chloridazone utilisée à cet effet.

❖ **Pyridines**

Les composés issus de cette famille contiennent un motif pyridine.

Clopyralid

Le clopyralid est un herbicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Cette substance est autorisée sur le marché jusqu'en 2017. Le clopyralid est un herbicide sélectif. Il est absorbé par les feuilles et les racines. C'est un herbicide auxinique comme le 2,4-D. En France, le clopyralid est employé principalement pour le traitement des cultures céréalières et des betteraves. Le Lonpar est une formulation à base de clopyralid utilisée dans le traitement des cultures céréalières. Le Lontrel est, quant à lui, utilisé pour les deux types de cultures.

❖ **Strobilurines**

La famille des strobilurines a été inspirée par des composés naturels fongiquement actifs et dérivés de l'acide β -méthoxyacrilique. Dans la plupart des strobilurines commerciales, un cycle phényle porte le toxophore des composés naturels (dans la plupart des cas, il s'agit du β -méthoxyacrylate) et un deuxième cycle phényle dans la chaîne secondaire.

Azoxystrobine

L'azoxystrobine est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). L'azoxystrobine est un fongicide sélectif inhibant la respiration des champignons. Il s'applique sur les parties aériennes des cultures à traiter. En France, l'azoxystrobine est employé pour une multitude de cultures telles que les céréales, les pommes de terre, les fruits, les légumes mais aussi pour le traitement de la vigne. L'Amistar est une formulation à base d'azoxystrobine utilisée dans le traitement de ces cultures.

❖ **Triazines**

Les composés issus de cette famille sont des herbicides qui contiennent un hétérocycle à 6 atomes dont 3 sont des atomes d'azote.

Simazine

La simazine est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc plus autorisé en France ni en Europe sauf cas exceptionnel. C'est un herbicide sélectif appliqué au niveau du sol et absorbé par le feuillage et les racines. Il agit en inhibant la photosynthèse. Il avait été autorisé pour le désherbage en viticulture et en arboriculture (oranges, pommes, amandes...) mais aussi dans le maïs. Il a également un usage industriel (désherbage des voies ferrées, équipements et aires de stockage de fioul...) et un usage résidentiel pour les jardins privés par exemple.

Terbutryne

La terbutryne est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France ni en Europe. C'est un herbicide sélectif absorbé par le feuillage et les racines. Cet herbicide agit en inhibant la photosynthèse. La terbutryne est utilisé principalement sur le blé d'hiver, l'orge, la cane à sucre, les pois et les pommes de terre. Il est également employé comme herbicide aquatique pour le contrôle des algues dans les cours d'eau ou les lacs par exemple.

Terbuméton

Le terbuméton est exclu de l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il n'est donc pas autorisé en France ni en Europe. C'est un herbicide sélectif absorbé par le feuillage et les racines. Il a été employé dans le traitement de la vigne en Champagne principalement entre 1976 et 1984, il était utilisé sous la formulation Karagarde.

❖ **Triazoles**

Les composés issus de cette famille contiennent un motif triazole. Les triazoles sont des molécules comportant un cycle à 5 chaînons comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote.

Flusilazole

Le flusilazole est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Le flusilazole est un fongicide à large spectre d'action. Il s'applique sur les parties aériennes des cultures à traiter. En France, le flusilazole est employé pour une multitude de cultures telles que les céréales, les betteraves, les fruits mais aussi pour le traitement de la vigne. Il agit en inhibant la biosynthèse de stérols chez les champignons. L'Altiris S est une formulation à base de flusilazole utilisée dans le traitement des céréales et des betteraves. Le Storia est, quant à lui, utilisé pour traiter les fruits et les vignes.

Myclobutanil

Le myclobutanil est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il est autorisé sur le marché jusqu'en 2021. Le myclobutanil est un fongicide à large spectre d'action. Il inhibe la biosynthèse des stérols perturbant ainsi la fonction membranaire. Il s'applique sur les parties aériennes des cultures à traiter. En France, le myclobutanil est employé principalement pour le traitement des fruits et de la vigne. L'Atomium est une formulation à base de myclobutanil utilisée à cet effet.

Époxiconazole

L'époxiconazole est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il est autorisé sur le marché jusqu'en 2019. Il s'applique sur les parties aériennes des cultures à traiter. Il inhibe la biosynthèse des stérols. En France, l'époxiconazole est employé principalement pour le traitement des céréales (blé, orge) et de la betterave. L'Opus est la formulation de référence à base d'époxiconazole utilisée pour le traitement des céréales et des betteraves.

Tébuconazole

Le tébuconazole est un fongicide. Il est inscrit à l'Annexe 1 du Règlement de 2009 (Règlement 1107/2009). Il est autorisé sur le marché jusqu'en 2019. Il s'applique sur les parties aériennes des cultures à traiter. Il inhibe la biosynthèse des stérols. En France, le tébuconazole est employé sur une multitude de cultures telles que les céréales (blé, orge), les fruits mais aussi la vigne. L'Abilis est une formulation à base de tébuconazole utilisé pour le traitement des vignes. Le Buster est la formulation de référence pour le traitement des céréales.

❖ Non classé

Méfenpyr-diéthyl

Le méfenpyr-diéthyl est un phytoprotecteur (antidote ou safener) utilisé en combinaison avec l'herbicide fénoxaprop-éthyl sur les cultures de blé, l'orge et le riz. Dans la formulation Puma LS, il permet aux céréales de détoxifier le fénoxaprop rapidement permettant ainsi une meilleure sélectivité.

BIBLIOGRAPHIE

- Abiven, D., Boudesocque, S., Guillon, E., Couderchet, M., Dumonceau, J., et Aplincourt, M. 2006. Sorption of the herbicide terbumeton and its metabolites onto soils. Influence of Copper (II). *Environ. Chem.*, **3**, 53-60.
- Adityachaudhury, N., Chowdhury, A., Das, A.K., Bhattacharyya, A., et Pal, S. 1994. Transformation of some selected pesticides. *J. Indian Chem. Soc.*, **71**, 425-433.
- Agritox, base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. Aout 2007. <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>
- Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S., et Chittleborough, D.J. 2008. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. *Chemosphere*, **70**, 1153-1160.
- Ahmad, R., Kookana, R.S., Alston, A.M., et Skjemstad, J.O. 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ¹³C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 878-884.
- Albanis, T.A., et Konstantinou, I.K. 1998. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soil-sorbed phase under environmental conditions. *Am. Chem. Soc.*, **30**, 131-130.
- Ammon, H.U. 1984. Parameters governing the leaching of chemicals in the soil. Colloques de l'INRA, 31, 105-116.
- Ariaz-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J-C., et Garcia-Rio, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **123**, 247-260.
- Bahnick, D.A., et Doucette, W.J. 1988. Use of molecular connectivity indices to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere*, **17**, 1703-1715.
- Bailey, G.W., et White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, **33**, 29-92.
- Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Luehrs, D.C., et Hickey, J.P. 1997. Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients. *Water Environ. Res.*, **69**, 136-144.

-
- Baker, J.R., Mihelcic, J.R., et Shea, E. 2000. Estimating K_{oc} for persistent organic pollutants: limitations of correlations with K_{ow} . *Chemosphere*, **41**, 813-817.
- Baker, J.R., Mihelcic, J.R., et Sabljic, A. 2001. Reliable QSAR for estimating K_{oc} for persistent organic pollutants: correlation with molecular connectivity indices. *Chemosphere*, **45**, 213-221.
- Baldi, I., Brahim, B., Brochard, P., Dartigues, J.F., et Salamon, R. 1998. Effets retardés des pesticides sur la santé : état des connaissances épidémiologiques. *Revue d'épidémiologie et de santé publique*, **46**, 134-142.
- Banque hydro : www.hydro.eaufrance.fr. Consultation au 28 mars 2011.
- Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman, A., et Tillman, R.W. 1996. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of new Zealand. *New Zeal. J. Agr. Res.*, **39**, 297-310.
- Beck, A.J., et Jones, K.C. 1996. The effect of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, **32**, 2345-2358.
- Beck, A.J., Slotting, H., Harris, G.L., Howse, K.R., et Jones, K.C. 1996. Leaching of recently applied and aged residues of the herbicides atrazine and isoproturon through a large, structured clay soil core. *Chemosphere*, **3**, 1297-1305.
- Benoit, P., Preston, C.M., Chenu, C., et Barriuso, E. 2008. Sorption and desorption of non ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *Eur. J. Soil Sci.*, **59**, 178-189.
- Berglöf, T., Dung, T.V., Kylin, H., et Nilsson, I. 2002. Carbendazim sorption-desorption in vietnamese soils. *Chemosphere*, **48**, 267-273.
- Berthelin, J., Andreux, F., et Tessier, D. 2005. Chap. 2 Constituants originaux du sol : réactivité et interactions. Dans Girard, M-C., Walter, C., Rémy, J-C., Berthelin, J., et Morel, J-L. Sols et environnement - cours, exercices et études de cas. Ed. Dunod.
- Bobé, A., Coste, C.M., et Cooper, J-F. 1997. Factors influencing the adsorption of fipronil on soils. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4861-4865.

- Bockstaller, C. 2004. Elaboration et utilisation des indicateurs. Exemple de I-Phy. In :
Barriuso, E. (Ed.) Estimation des risques environnementaux des pesticides, INRA,
Paris, p 75-86.
- Bockstaller, C., Wohlfahrt, J., Hubert, A., Hennebert, P., Zahm, F., Vernier, F., Mazzela, N. ;
Keichinger, O., Girardin, P. 2008. Pesticide risk indicators for surface water and their
validation: Example of I-PHY indicator. *Ingenieries (Spec.)*, 103-114.
- Boivin, A., Cherrier, R., Perrin-Ganier, C., et Schiavon, M. 2004. Time effect on bentazone
sorption and degradation in soil. *Pest. Manag. Sci.*, **60**, 809-814.
- Boivin, A., Cherrier, R., et Schiavon, M. 2005. A comparison of five pesticides adsorption
and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, **61**, 668-676.
- Briggs, G.G. 1969. Molecular structure of herbicides and their sorption by soils. *Nature*, **223**,
1288-1298.
- Briggs, G.G. 1981. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption,
octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the
parachlor. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1050-1059.
- Brisson, N., Mary, B., Ripoche, D., Jeuffroy, M., Ruget, F., Nicoullaud, B., Gate, P.,
Devienne-Barret, F., Antonioletti, R., Durr, C., Richards, G., Beaudoin, N., Recous,
S., Tayot, X., Plenet, D., Cellier, P., Machet, J-M., Meynard, J.M, et Delécolle, R.
1998. STICS: a generic model for the simulation of crops and their water and nitrogen
balances.1- theory and parametrization applied to wheat and corn. *Agronomie*, **18**,
311-346.
- Brücher, J., et Bergström, L. 1997. Temperature dependence of linuron sorption to three
different agricultural soils. *J. Environ. Qual.*, **26**, 1327-1335.
- Burrows, H.D., Canle, M.L., Santaballa, J.A., et Steenken S. 2002. Reaction pathways and
mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photoch. Photobio.*, **67**, 71-108.
- Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals. *Environ. Health Perspect.*, **83**, 145-177.
- Calvet, R. 2003. Le sol : Propriétés et fonctions. Tome 1 : constitution et structure,
phénomènes aux interfaces. Ed. France Agricole. 456 p.

-
- Calvet, R., Barriuso, E., Benoit, P., Charnay, M.P., et Coquet, Y. 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Ed. France Agricole. 637 p.
- Carringer, R.D., Weber, J.B., et Monaco, T.J., 1975. Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 569-572.
- Carsel, R.F., Imhoff, J.C., Hummel, P.R., Cheplick, J.M., Donigian, A.S., et Suarez, L.A. 1984. PRZM-3, A model for predicting pesticide and nitrogen fate in crop root and unsaturated soil zones: users manual for release 3.12.2. Report U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, DC 20460. 426p.
- Celis, R., Real, M., Hermons, M.C., et Cornejo, J. 2005. Sorption and leaching behavior of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. *Eur. J. Soil Sci.*, **56**, 287-297.
- Charles, C., Albouy-Llaty, M., Rabouan, S., Dupuis, A., Cariot, A., et Migeot, S. 2012a. Exposition aux pesticides et nitrates dans l'eau potable chez la femme enceinte, leurs effets perturbateurs endocriniens sur le poids de naissance dans le département des Deux-Sèvres. 42^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, Poitiers.
- Charles, C., Albouy-Llaty, M., Rabouan, S., Dupuis, A., Cariot, A., et Migeot, S. 2012b. Étude de la relation entre l'exposition prénatale aux pesticides perturbateurs endocriniens et nitrates via l'eau potable et le poids fœtal estimé par échographie aux deuxième et troisième trimestres de grossesse. 42^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, Poitiers.
- Chefetz, B., Bilkis, Y.I., Polubesova, T., 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phénylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* **38**, 4383-4394.
- Chin, Y-P., Peven, C.S., et Weber Jr. W.J. 1988. Estimating soil/sediment partition coefficients for organic compounds by high performance reverse phase liquid chromatography. *Water Res.*, **22**, 873-881.
- Chiou, C.T., Porter, P.E., et Schmedding, D.W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-

231.

- Chnirheb, A., Harir, M., Kanawati, B., Fekete, A., El Azzouzi, M., Hertkorn, N., et Schmitt-Kopplin, P. 2010. Hydrolysis of mefenpyr-diethyl: an analytical and DFT investigation. *Anal. Bioanal. Chem.*, **398**, 2325-2334.
- Clausen, L., Fabricius, I., et Madson, L. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite and alpha-alumina. *J. Environ. Qual.*, **30**, 846-857.
- Clausen, L., et Fabricius, I. 2001. Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D and bentazone adsorption onto iron oxides. *J. Environ. Qual.*, **30**, 858-869.
- Clausen, L., Larsen, F., et Albrechtsen, H.J. 2004. Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2,6 dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4510-4518.
- Conrad, A., Dedourge, O., Cherrier, R., Couderchet, M., et Biagianti, S. 2006. Leaching of terbumeton and terbumeton-desethyl from mini-columns packed with soil aggregates in laboratory conditions. *Chemosphere*, **65**, 1600-1609.
- Cooke, C.M., Shaw, G., et Collins, C.D. 2004. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.*, **132**, 541-552
- Cullum, R.F. 2009. Macropore flow estimations under no-till and till systems. *Catena*, **78**, 87-91.
- Dai, J., Sun, C., Han, S., et Wang, L. 1999. QSAR for polychlorinated organic compounds (PCOCs). I. Prediction of partition properties for PCOCs using quantum chemical parameters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **62**, 530-538.
- Dai, J., Xu, M., et Wang, L. 2000. Prediction of octanol/water partitioning coefficient and sediment sorption coefficient for benzaldehydes by various molecular descriptors. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **65**, 190-199.

- De Jonge, H., et De Jonge, L.W. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, **39**, 753-763.
- Ding, J.Y. and Wu, S.C. 1996. Partition coefficients of organochlorine pesticides on soil and on the dissolved organic matter in water. *Chemosphere*, **30**, 2259-2266.
- Ding, G., Novak, J.M., Herbert, S., et Xing, B. 2002. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, **48**, 897-904.
- Directive 79/117/CEE du 21/12/78, concernant l'interdiction de mise sur le marché et d'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant certaines substances actives. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 033 du 08 février 1979.
- Directive 91/414/CEE du 15/07/91, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 230 du 19 août 1991.
- Directive 80/778/CEE du Conseil du 15/07/80, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 224 du 03 septembre 1993.
- Directive 2000/60/CE du 23/10/00, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 327 du 22 décembre 2000.
- DIREN Champagne-Ardenne, Observatoire de la nappe de craie, tableau de bord n°10, novembre 2009
- Di Toro, D.M. 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere*, **14**, 1503-1538.
- Doucette, W.J. 2003. Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 1771-1788.
- Dubus, I., Barriuso, E., et Calvet, R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils : clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, **45**, 767-774.
- Duchauffour, P. 1984. Abrégés de pédologie. Ed. Masson. Paris, 220p.

- Duchaufour, P. 2001. Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement. 6^{ème} Ed. Dunod. 332p.
- Dust, M., Baran, H., Errera, G., Hutson, J.L., Mouvet, C., Schafer, H., Vereecken, H., et Walker, A. 2000. Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model. *Agric. Water Manage.*, **44**, 225-245.
- Ecophyto 2018. 2008. Plan écophyto 2018. Rapport, 21p.
- EFSA (2004) Draft assessment report (DAR) public version – Initial risk assessment provided by the reporting member state, Germany for the existing substance Dimethomorph. European Food Safety Administration.
- European Food Safety Authority 2012. [Online]
<http://www.efsa.europa.eu/fr/efsajournal/doc/2430.pdf>. Dernière consultation juillet 2012.
- El Arfaoui, A., Sayen, S., Marceau, E., Stievano, L., Guillon, E., et Couderchet, M. 2009. Relationship between soil composition and retention capacity of terbumeton onto chalky soils. *Environ. Chem.*, **6**, 245-252.
- El Arfaoui, A. 2009. Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires. Thèse de doctorat (Université de Reims Champagne-Ardenne), 189p.
- El Arfaoui, A., Sayen, S., Paris, M., Keziou, A., Couderchet, M., et Guillon, E. 2012. Is organic matter alone sufficient to predict isoproturon sorption in calcareous soils? *Sci. Total Environ.*, **432**, 251-256.
- Elliott, J.A., Cessna, A.J., Nicholaichuk, W., et Tollefson, L.C. 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled Soils. *J. Environ. Qual.*, **29**, 1650-1656.
- Even, I., Berta, J.L., et Volatier J.L. 2002. Evaluation de l'exposition théorique des nourrissons et des enfants en bas âge aux résidus de pesticides apportés par les aliments courants et infantiles, disponible sur le site de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (A.F.S.S.A.).

- e-PHY. 2012. Ministère de l'agriculture et de l'agroalimentaire. <http://e-phy.agriculture.gouv.fr>. Dernière consultation juillet 2012.
- Fava, L., Orru, M.A., Businelli, D. Scardala, S., et Funari, E. 2006. Leaching potential of some phenylureas and their main metabolites through laboratory studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **13**, 386-391.
- Filella, M. 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environ. Chem. Lett.* **7**, 21-35.
- Fingler, S., Stipicevic, S., et Drevenkar, V. 2004. Sorption behavior of chlorophenols and triazine herbicides in reference euro-soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **84**, 83-93.
- Flogeac, K. 2004. Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse de doctorat (Université de Reims Champagne-Ardenne). Chapitre 1 (p10-20).
- Fouqué-Brouard, C.M., et Fournier, J.M. 1996. Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta*, **43**, 1793-1802.
- Fournier, J. 1988. Chimie des pesticides. Ed. Les Editions des Trois Moutiers. Vienne, 351p.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; A.02 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- Fushiwaki, Y., et Urano, K. 2001. Adsorption of pesticides and their biodegradation products on clay minerals and soils. *J. Health Sci.* **47**, 429-432.

-
- Garbarini, D.R., et Lion, L.W. 1986. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1263-1269.
- Gao, C., Govind, R., et Tabak, H.H. 1996. Prediction soil sorption coefficients of organic chemicals using a neural network model. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1089-1096.
- Gao, J.P., Maghun, J., Spitzauer, P., et Kettrup, A. 1998a. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effects of organic carbon content and pH. *Water Res.*, **32**, 1662-1672.
- Gao, J.P., Maghun, J., Spitzauer, P., et Kettrup, A. 1998b. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Res.*, **32**, 2089-2094.
- Gauthier, T.H., Seitz, W.R., et Grant, C.L. 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} values. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 243-248.
- Gawlik, B.M., Sotiriou, N., Feicht, E.A., Schulte-Hostede, S., et Kettrup, A. 1997. Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient, K_{oc} , of non-ionic organic compounds - a review. *Chemosphere*, **34**, 2525-2551.
- Gerstl, Z., Mingelgrin, U. 1984. Sorption of organic substances by soils and sediments. *J. Environ. Sci. Health B*, **19**, 297-312.
- Gerstl, Z. 1990. Estimation of organic chemical sorption by soils. *J. Contam. Hydrol.*, **6**, 357-375
- Gevao, B., Semple, K.T., et Jones, K.C. 2000. Bound residues in soils: a review. *Environ. Pollut.*, **108**, 3-14.
- Gottesbüren, B., Aden, K., Bärlund, I., Brown, C., Dust, M., Gorlitz, G., Jarvis, N., Rekolainen, S., et Schafer, H. 2000. Comparison of pesticide leaching models: results using the Weiherbach data set. *Agr. Water Manage.*, **44**, 153-181.
- Griffith, S.M., et Schnitzer, M. 1975. Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, 861-867.

-
- Grover, R. 1975. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. *Can. J. Soil. Sci.*, **55**, 127-135.
- Guimont, S. 2005. Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol, Thèse de doctorat Sciences Agronomiques de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 222p.
- Gulut, K.Y., et Sayin, M. 1998. Sorption of aldicarb by samples of some calcareous soils from Turkey. *J. Agric. Forest*, **22**, 419-423.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 339-357.
- Hance, R.J. 1969. Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil. Sci.*, **49**, 357-364.
- Hang, S., Barriuso, E., et Houot, S. 2003. Behaviour of ¹⁴C-Atrazine in Argentinean Topsoils under different cropping Managements. *J. Environ. Qual.*, **32**, 2216-2222.
- Harris, C.I. 1966. Adsorption, movement and phytotoxicity of monuron and s-triazine herbicides in soil. *Weeds*, **14**, 6-10.
- Hillel, D. 1982. Introduction to Soil Physics. Ed. Academic Press. New York, USA, 36p.
- Hodson, J., et Williams, N.A. 1988. The estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soils by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, **17**, 67-77.
- Hogenboom, A.C., Niessen, W.M.A., Brinkman, U.A.T. 2000. Characterization of photodegradation products of alachor in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry and orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 1914-1924.
- Huston, J.L., et Wagenet, R.J. 1992. Leaching estimation and chemistry model: a process based model of water and solute movement transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Continuum vol.2, version 3. Water Resources Inst., Ed. Department of Agronomy, Cornell University, Ithaca, NY. 148p.
- IFEN. 2006. Les pesticides dans les eaux, données 2005, numéro D9. 43p.

-
- Isensee, A.R., et Sadeghi, A.M. 1996. Effect of tillage reversal on herbicide leaching to groundwater. *Soil Sci.*, **161**, 382-389.
- Islam, Md.A., Sakkas, V., et Albanis, T. 2010. Adsorption-desorption of bromophos methyl and quinalphos in Greek soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **90**, 357-368.
- Kah, M. et Brown, C.D. 2007. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 2312-2322.
- Kan, A.T., et Tomson, M.B. 1990. Effect of pH and concentration on the transport of naphthalene in saturated aquifer media. *J. Contam. Hydrol.*, **5**, 235-251.
- Kanazawa, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 477-484.
- Karickhoff, S.W., Brown, C.D., et Scott, T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, **13**, 241-248.
- Karickhoff, S.W. 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, **10**, 833-846.
- Kenaga, E.E., et Goring, C.A. 1980. Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: J.G. Eaton, P.P. Parish and A.C. Hendricks (Eds). *Aquatic Toxicology*, American Society for testing and materials, STP vol. 707, Philadelphia. 78-115 p.
- Kersanté, A., Martin-Laurent, F., Soulas, G., et Binet, F. 2006. Interactions of earthworms with Atrazine-degrading bacteria in an agricultural soil. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **57**, 192-205.
- Khan, S.U., 1973a. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4 D and picloram on humic acid. *Can. J. Soil Sci.*, **53**, 429-434.
- Khan, S.U., 1973b. Interactions of humic substances with chlorinated phenoxyacetic and benzoic acid. *Environ. Lett.*, **4**, 141-148.
- Khan, S.U., 1991. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. *Am. Chem. Soc. Symposium Series*. 459. American Chemical Society Washington, DC.

- Kitagawa, W., Takami, S., Miyauchi, K., Masai, E., Kamagata, Y., Tiedje, J.M., et Fukuda, M. 2002. Novel 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation genes from oligotrophic Bradyrhizobium sp. strain HW13 isolated from a pristine environment. *J. Bacteriol.*, **184**, 509-518.
- Klein, M. 1995. Pelmo : Pesticide leaching model, user manual version 2.01.
- Knisel, W.G., et Davis, F.M. 2000. GLEAMS, groundwater loading effects of management systems, Version 3.0. User manual. USDA. Southeast watershed research laboratory, U.S. Department of agriculture, agricultural research service, publication SEWRL-WGK/FMD-050199, revised 081500, Tifton, GA, USA.
- Knisel, W.G., et Turtola, E. 2000. GLEAMS model application on a heavy clay soil in Finland. *Agr. Water Manage.*, **43**, 285-309.
- Kodesova, R., Kocarek, M., Kodes, V., Drabek, O., Kozak, J., et Hejtmankova, K. 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *J. Hazard. Mat.*, **186**, 540-550.
- Kördel, W., Stutte, J., et Kotthoff, G. 1993. HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil-comparison of different stationary phases. *Chemosphere*, **27**, 2341-2352.
- Koskinen, W.C., Rice, P.J., Sakaliene, O., Moorman, T.B., et Arthur, E.L. 2002. Sorption desorption of aged sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5368-5372.
- Kovaios, I.D., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G., et Payatakes, A.C. 2006. Adsorption of atrazine on soils: model study. *J. Colloid Interface Sci.*, **299**, 88-94.
- Kumar, M., et Singh, N. 2009. Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 632-636.
- Larocque, M., Bantno, O., et Lafrance, P. 1998. Simulation par le modèle Agriflux du devenir de l'atrazine et du dééthylatrazine dans un sol du Québec sous maïs sucré. *Rev. Sci. Eau*, **11**, 191-208.

-
- Larsbo, M., et Jarvis, N. 2003 MACRO 5.0 A model for water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description, report, 52p.
- Ledoux, E. 1980. Modélisation intégrée des écoulements de surface et des écoulements souterrains sur un bassin hydrologique. Thèse de doctorat, ENSMP, UPMC.
- Lee, L.S., Rao, P.S.C., Nkedi-Kizza, P., et Delfino, J.J. 1990. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 654–661.
- Leonard, R.A., Knisel, W.G., et Still, D.A. 1987. GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems. *Am. Soc. Agric. Eng.*, **30**, 1403-1418.
- Lesan, H.M., et Bhandari, A., 2003. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Res.* **37**, 1644-1654.
- Lesan, H.M., et Bhandari, A. 2004. Contact-time-dependent atrazine residue formation in surface soils. *Water Res.*, **38**, 4435-4445.
- Levassor, A., et E. Ledoux. 1996. Programme NEWSAM - notice d'utilisation. Rapport technique, Ecole des Mines de Paris- CIG.
- Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnson, C.T., et Boyd, S.A. 2004. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5393-5399.
- Liu, Z., He, Y., Huang, P., et Jilani, G. 2008. The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ. Pollut.*, **152**, 163-171.
- Locke, M.A., et Bryson, C.T. 1997. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. *Weed Sci.*, **45**, 307-320.
- Majewski, M.S., et Capel, P.D. 1996. Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors. Ann Arbor Press, Inc.: CRC Press. 215p.
- Majumdar, K., et Singh, N. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, **66**, 630-637.

- Martens, D. 2001. Nitrogen cycling under different soil management systems. *Adv. Agron.*, **70**,143-192.
- Martin-Laurent, F., Barrès, B., Wagschal, I., Piutti, S., Devers, M., Soulas, G., et Philippot, L. 2006. Impact of the maize rhizosphere on the genetic structure, the diversity and the atrazine-degrading gene composition of cultivable atrazine-degrading communities. *Plant soil.*, **282**, 99-115
- MDRGF : Mouvement pour le Droit et le Respect des Générations Futures 2012. [Online] <http://www.mdrgf.org/2sommpestos.html>. Dernière consultation juillet 2012.
- Ministère de l'environnement et de l'agriculture. 2008. Ecophyto 2018 [Online] <http://agriculture.gouv.fr/ecophyto>. Dernière consultation juin 2012.
- Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie. 2012. Les pesticides dans les eaux [Online] www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr. Dernière consultation juin 2012.
- Meylan, W., Howard, P.H., et Boethling, R.S. 1992. Molecular topology/fragment contribution method for predicting soil sorption coefficients. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1560-1567.
- Mingelgrin, U., et Gerstl, Z. 1983. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Env. Qual.*, **12**, 1-11.
- Montoya, J.C., Costa, J.L., Liedl, R., Bedmar, F., et Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, **137**, 161-173.
- Moreau-Kervevan, C., et Mouvet, C. 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, **27**, 46-53.
- NF X31-107 (2003) Qualité du sol – Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol – Méthode à la pipette, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF ISO 10390(2005) Qualité du sol – Détermination du pH, (Association Française de Normalisation: Paris).

- NF ISO 14235 (1998) Qualité du sol – Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF X31-130 (1999) Qualité du sol – Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, (Association Française de Normalisation: Paris).
- NF ISO 10693 (1995) Qualité du sol – Détermination de la teneur en carbonate – Méthode volumétrique, (Association Française de Normalisation: Paris).
- Nicholls, P.H., et Evans, A.A. 1991. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 1: Acids. *Pest. Sci.*, **33**, 319-330.
- Nolan, B.T., Dubus, I., Surdyk, N., Fowler, H.J., Burton, A., Hollis, J.M., Reichenberg, S., et Jarvis, N.J. 2008. Identification of key climatic factors regulating the transport of pesticides in leaching and to tile drains. *Pest. Manag. Sci.*, **64**, 933-944.
- Observatoire des Résidus de Pesticides. 2012. [Online] <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr>. Dernière consultation septembre 2012.
- Oliveira, R.S., Koskinen, W.C., et Ferreira, F.A. 2000. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.*, **41**, 97-110.
- ORS BRETAGNE. 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances. [Online] www.observatoire-pesticides.fr/upload/.../orsb_janv_2001.pdf. Dernière consultation juillet 2012
- ORS Ile de France – Institut d'aménagement et d'urbanisme (IAU). 2010. Produits phytosanitaires : risques pour l'environnement et la santé. www.iau-idf.fr. Dernière consultation juillet 2012
- Park, J., Feng, Y., Cho, S.Y., Voice, T.C., et Boyd, S.A. 2004. Sorbed atrazine shifts into nondesorbable sites of soils organic matter during ageing. *Water Res.*, **38**, 3881-3892.
- Pateiro-Moure, M., Perez-Novo, C., Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E. et Simal-Gandara, J. 2007. Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard acid soils. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 6219-6226.

- Pesticides Properties Data Base 2012. [Online]
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/index.htm>. Dernière consultation juillet 2012.
- Pflieger, M. 2009. Etude de la dégradation photochimique des produits phytosanitaires adsorbés à la surface des aérosols atmosphériques. Thèse de doctorat (Université de Marseille), 292p.
- Piatt, J.J., Backhus, D.A., Capel, P.D., et Eisenreich, S.J. 1996. Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 751-760.
- Pignatello, J.J. 1998. Soil organic matter as a non porous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 445-467.
- Piren-Seine. 2010. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine. [Online] http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/rapports_2010. Dernière consultation novembre 2012.
- Pussemier, L., De Borger, R., Cloos, P., et Van Bladel, R. 1989. Relation between the molecular structure and the adsorption of aryl carbamates, phenylureas and anilide pesticides in soil and model organic sorbents. *Chemosphere*, **18**, 1871-1882.
- R. Development Core Team. R: a language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; 2012. 3-900051-07-0.
- Rao, P.S.C. and Davidson, J.M. 1980. In : M.R. Overcash and J.M. Davidson (Eds.), Environmental impact of nonpoint source pollution. Ann Arbor Science Publishers, INC. Ann Arbor, MI, p. 127.
- Rao, P.S.C., Hornsby, A.G., Kilcrease, D.P., et Nkedi-Kizza, P. 1985. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed-solvent systems-model development and preliminary evaluation. *J. Environ. Qual.*, **14**, 376-383.
- Rat, A., Ledoux, E., et Viennot, P. 2006. Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant: cas d'étude du bassin amont de la Vesle. Rapport d'activité 2005 du programme PIREN-Seine, 116 p.

-
- Razzaque, M.M., et Grathwohl, P. 2008. Predicting organic carbon-water partitioning of hydrophobic organic chemicals in soils and sediments based on water solubility. *Wat. Res.*, **42**, 3775-3780.
- Reddy, K.S., et Gambrell, R.P. 1987. Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **18**, 231-241.
- Reddy, K.N., et Locke, M.A. 1994a. Prediction of soil sorption of herbicides using semi-empirical molecular properties. *Weed Sci.*, **42**, 453-461.
- Reddy, K.N., et Locke, M.A. 1994b. Relationship between molecular properties and log P and soil sorption (K_{oc}) of substituted phenylureas: QSAR models. *Chemosphere*, **28**, 1929-1941.
- Règlement n°1107/2009/CE du Parlement européen et du Conseil du 21/10/2009, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives de 1979 et de 1991. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 309 du 24 novembre 2009.
- Robert, C., Banton, O., Lafrance, P., et Villeneuve, J.-P. 1992. Analyse de sensibilité paramétrique d'un modèle simulant le transport de pesticide dans le sol. *Rev. Sci. Eau*, **5**, 197-210.
- Robert, M. 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Ed. Masson. 244p.
- Sabljić, A. 1984. Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 243-246.
- Sabljić, A. 1987. On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structures: application of molecular connectivity model. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 358-366.
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H. and Hermens, J. 1995. QSAR modeling of soil sorption. Improvements and systematic of log K_{oc} versus log K_{ow} correlations. *Chemosphere*, **31**, 4489-4514.

- Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structure, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123-134.
- Senesi, N., et Testini, C. 1980. Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Sci.*, **10**, 314-320.
- Senesi, N., et Testini, C. 1983. The environmental fate of herbicides: the role of humic substances. *Ecology Bulletin*, **35**, 477-490.
- Senesi, N. 1993. Organic pollutant migration in soils as affected soil organic matter. Molecular and mechanistic aspects. In: Petruzzelli, D., Helffrich, F.G. (Eds.), Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils. Springer, Berlin, 47-74p.
- Sharer, M., Park, J., Voice, T.C., et Boyd, S.A. 2003. Ageing effects on the sorption desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *J. Env. Qual.*, **32**, 1385-1392.
- Sheals, J., Persson, P., et Hedman, B. 2001. IR and EXAFS Spectroscopic studies of glyphosate protonation and copper (II) complexes of glyphosate in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, **40**, 4302-4309.
- Sheng, G., Jhonston, C.T., Teppen, B.J., et Boyds, A. 2001. Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food. Chem.*, **49**, 2899-2907.
- SIAAP. Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne. 2004. Les propriétés du sol. [Online] <http://fertifondp.siaap.fr/index.php?p=26>. Dernière consultation juillet2012.
- Siczec, A., Kotowska, U., Liepec, J., et Nosalewicz, A. 2008. Macro-porosity and leaching of atrazine in tilled and orchard loamy soils. *Chemosphere*, **70**, 1973-1978.
- Spark, K.M., et Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total. Environ.*, **298**, 147-161.
- Sposito, G. 1989. The surface chemistry of soils. Ed. Oxford University Press. New York, 234p.

- Spurlock, F.C. 1995. Estimation of humic-based sorption enthalpies from nonlinear isotherm temperature dependence: theoretical development and application to substituted phenylureas. *J. Environ. Qual.*, **24**, 42-49.
- Stevenson, F.J. 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. Ed. John Wiley and Sons. New York, 489 p.
- Sullivan, J.D., Felbeck, G.T., 1968. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils. *Soil Sci.*, **106**, 42-52.
- Szabo, G., et Guzzi, J. 1995. Estimation of silica-salicylic acid and silica-8-hydroxyquinoline HPLC stationary phases for the estimation of the adsorption coefficient of soil for some aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, **30**, 1717-1727.
- Tao, S., et Lu, X.X. 1999. Estimation of organic carbon normalized sorption coefficient (K_{oc}) for soils by topological indices and polarity factors. *Chemosphere*, **39**, 2019-2034.
- Tiktak, A., De nie, C., Van der Linden, T., et Kruijne, R. 2002. Modelling hte leaching and drainage of pesticides in the Netherlands: the GeoPEARL model. *Agronomie*, **22**, 373-387.
- Tron, I., Piquet, O. et Cohuet, S. 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances. la Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales de Bretagne, la Direction Régionale de l'Environnement, la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, l'Agence de l'eau Loire Bretagne. 87 p.
- UIPP, Union des industries de la protection des plantes. 2012. [Online] <http://www.uipp.org/>. Dernière consultation juillet 2012.
- UNESCO : e-journal de l'eau de l'Unesco n° 175 : la mer d'Aral. [Online] http://www.unesco.org/water/news/newsletter/175_fr.shtml. Dernière consultation novembre 2012.
- US EPA. 2009. SCI-GROW. [Online] <http://cfpub.epa.gov>. Dernière consultation juillet 2012.
- Vanclooster, M., Boesten, J.J.T.I., Trevisan, M., Brown, C.D., Capri, E., Eklo, O.M., Gottesbüren, B., Gouy, V., et Van der Linden, A.M.A. 2000. A European test of

- pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. *Agr. Water Manage.*, **44**, 1-19.
- Van der Linden, A.M.A., Tiktak, A., Boesten, J.J.T.I. et Leijnse, A. 2009. Influence of pH-dependent sorption and transformation on simulated pesticide leaching. *Sci Tot. Environ.*, **407**, 3415-3420.
- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W., et Schüürmann. 1991. Predictive QSPR models for estimating soil sorption coefficients : potential and limitations based on dominating processes. *Sci. Tot. Environ.*, **109**, 343-354.
- Vowles, P.D., et Mantarou, R.F.C. 1987. Sediment-water partitioning coefficients and HPLC-retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, **16**, 109-116.
- Warren, R.L., et Weber, J.B. 1994. Evaluating pesticide movement in North Carolina soils. *Soil Science Society of North Carolina Proceedings*, **37**, 23-35.
- Wauchope, R.D., Yeh, S. Linders, J.B., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M., et Unsworth, J.B. 2002. Review. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Manag. Sci.*, **58**, 419-445.
- Weber, J.B., Weed, S.B., et Ward, T.M., 1969. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. *Weed Sci.*, **17**, 417-421.
- Weber, J.B., 1970. Adsorption of s-triazines and montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Science Society American Proceedings*. **34**, 401-404.
- Weber, W.J., Huang, W., et Yu, H., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.* **31**, 149-165.
- Weber, J.B., Wilkerson, G.G., et Reinhardt, C.F. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere*, **55**, 157-166.
- Weber, W.J., Warren, R.L. Swain, L.R., et Yelverton, F.H. 2007. Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicides mobility in field lysimeters. *Crop. Prot.*, **26**, 299-311.

- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E., et Johnson, A.C. 1996. Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Eur. J. Soil Sci.*, **47**, 265-272.
- Worrall, F., Fernandez-Perez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., et Gonzales-Pradas, E. 2001. Limitations of the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *J. Contam. Hydrol.*, **49**, 241-262.

Résumé : Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du contrat d'objectifs AQUAL dont le but est la lutte contre les pollutions diffuses en milieu rural. Ils font également l'objet d'un partenariat avec le programme Phyt'Eau Ref initié par la Chambre Régionale d'agriculture de Champagne-Ardenne. Ils portent sur la compréhension de la rétention et du transfert des pesticides du sol à la nappe dans les sols champardennais.

Deux sols différents de par leur contenu en matière organique et en calcaire ont été choisis pour réaliser l'étude afin d'étudier le comportement des pesticides dans des sols caractéristiques de la région (par leur pH et le taux de calcaire très élevé). L'étude a été réalisée sur quarante pesticides appartenant à diverses familles chimiques et de propriétés physico-chimiques différentes. L'objectif est d'identifier les propriétés des pesticides gouvernant leur rétention dans les sols puis d'établir une relation de type structure-propriétés (QSPR) permettant la prédiction du paramètre de rétention. La rétention a été étudiée au laboratoire par l'intermédiaire du tracé d'isothermes d'adsorption à l'équilibre. L'hydrophobicité, la polarisabilité et la solubilité ont été identifiées comme les paramètres majeurs gouvernant la rétention des quarante pesticides étudiés. Des relations à deux paramètres ont été proposées et testées afin d'estimer les capacités de rétention des pesticides. Le transfert des pesticides a été étudié pour la famille des phénylurées à travers des expériences d'élution en colonne de sol reconstituées au laboratoire. Les résultats montrent que le transfert est fortement relié à l'adsorption des pesticides et qu'il est possible de passer de l'un à l'autre des paramètres caractérisant ces deux phénomènes par des relations simples.

Mots clés : eau, pollution, sol, pesticide, QSPR, rétention, transfert, calcaire

Abstract : This work is a part of multidisciplinary AQUAL research program, which aims at to strive against diffuse pollution in rural environment. They also took part in Phyt'Eau Ref program initiated by body responsible for the agricultural interests of the Champagne-Ardenne region. It deals with the comprehension of retention and transfer of pesticide from soil to groundwaters in Champagne-Ardenne.

Two different soils, different from their organic matter and calcite content, were chosen to carry out the study in order to evaluate the behavior of pesticides in soils characteristics of the region (pH and calcite content). The study was carried out on forty pesticides coming from various chemical families and having different physico-chemical properties. The aim was to identify physico-chemical properties of pesticides governing their retention in soils and then to establish a quantitative structure properties relationship (QSPR) predicting retention parameter K_d . Retention was studied at the laboratory by adsorption experiments at equilibrium. The hydrophobicity, the polarisability and the solubility were identified as parameters correlated to the retention. Relations combining two of these parameters were proposed and tested to estimate retention capacity parameter of pesticides. The transfer of pesticides was studied for the phenylurea family by column experiments. Results showed that transfer was correlated to retention. It was possible to go from one to the other parameters describing these two phenomena by simple linear relation.

Keywords: water, pollution, soil, pesticide, QSPR, retention, transfer, calcite