THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Agrosystèmes, Écosystèmes et Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme SIXTINE CUEFF

le jeudi 24 septembre 2020

Titre :

Caractérisation des processus de rétention et d'infiltration de l'eau et de pesticides par expérimentations et modélisation en agriculture conventionnelle et agriculture de conservation

---

Ecole doctorale :

Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques et Bioingénieries (SEVAB)

Unité de recherche :

AGroécologie, Innovations, TeRritoires (AGIR)

Directeur(s) de Thèse :

M. JEAN-NOEL AUBERTOT

M. LIONEL ALLETTO

Rapporteurs :

M. MARC VOLTZ, INRA MONTPELLIER

M. STÉPHANE DE TOURDONNET, MONTPELLIER SUPAGRO

Membre(s) du jury :

M. JEAN ROGER-ESTRADE, AGROPARISTECH, Président

M. JEAN-NOEL AUBERTOT, INRA TOULOUSE, Membre

M. LIONEL ALLETTO, CHAMBRE REGIONALE AGRICULTURE OCCITANIE, Membre

Mme VALERIE POT, AGROPARISTECH, Membre

Mme VERONIQUE GOUY BOUSSADA, , Membre

Résumé

Dans un contexte de dégradation des sols notamment en lien avec une pratique intensive du labour, la mise en place de l'agriculture de conservation (diversification des rotations, travail du sol réduit voire absent et couverture permanente du sol) permet de limiter les phénomènes d'érosion et de contamination des eaux superficielles par les fertilisants et les produits phytosanitaires. L'agriculture de conservation provoque en effet des modifications majeures des propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols influençant le devenir de l'eau et des pesticides dans le sol. Cependant, dû à une forte dépendance aux produits phytosanitaires combinée à un fonctionnement du sol à dominante verticale les risques de transferts par lixiviation des produits phytosanitaires sont généralement considérés comme accrus comparé à un système en agriculture avec labour (dite 'conventionnelle'). Dans ce contexte, l'objectif général du travail de thèse était de caractériser l'impact de systèmes de culture contrastés en combinant des approches variées d'expérimentations de terrain, de laboratoire et de modélisation. Les effets de l'agriculture de conservation et de l'agriculture conventionnelle ont été évalués de manière systémique, c'est-à-dire en considérant le système de culture dans son ensemble sans chercher à distinguer les effets des différentes pratiques mises en place. L'étude du réservoir utilisable (à savoir la quantité maximale d'eau pouvant être retenue par le sol et disponible pour les plantes) des sols en agriculture de conservation a permis d'identifier les fonctions de pédotransfert générant les meilleures prédictions de la teneur en eau à la capacité au champ et au point de flétrissement permanent. Trois fonctions calibrées sur des données issues de parcelles en agriculture de conservation ont été proposées. Des expérimentations sur colonnes de sol non remanié ont permis de comparer le transfert de trois pesticides (métaldéhyde, nicosulfuron et mésotrione) en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle. Ces expérimentations ont mis en évidence un comportement des pesticides majoritairement déterminé par leurs propriétés et les types de sol avec en revanche un effet peu marqué des pratiques agricoles (dans les conditions de laboratoire testées). Une étude du devenir du nicosulfuron marqué au ^{14}C a montré que la formation de résidus non extractibles était la voie de dissipation majeure de ce pesticide quelles que soient les pratiques agricoles et les profondeurs étudiées. Une première tentative de modélisation a par ailleurs été engagée pour simuler la dissipation du nicosulfuron.

Abstract

Soil degradation caused by intensive cultivation practices (tillage) led to the development of conservation agriculture (diversification of crop rotation, reduced or no tillage and permanent soil cover). Conservation agriculture leads to major changes of soil physical, chemical and biological properties which modify water and pesticide fate in soils. It is generally assume that conservation agriculture limits the risk of erosion and the contamination of surface water by fertilizers or pesticides. However, in relation with an increase of pesticide use combined with an increase of vertical transfers, the risk to contaminate groundwater may be enhanced compared to a conventionally tilled system (with a mouldboard plow). In this context, the aim of the research program was to characterise the impact of different cropping systems using various approaches combining field and laboratory experiments and modelling. Differences between conservation agriculture and conventional agriculture have been assessed with a systemic approach considering the effects of interactions between practices. The prediction of available water capacity (ie the maximum amount of water that a soil can store and provide to plant roots) with pedotransfer function was studied and allowed identifying the most suitable functions to predict water at field capacity and at wilting point. Three functions calibrated only with conservation agriculture data were then proposed. Leaching experiments were conduct on undisturbed soil columns to assess the influence of cropping practices on three pesticides (metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione) behaviour. Pesticide transfer mainly depended on pesticide properties and soil type with only little effect of cropping practices (under the laboratory conditions tested). The fate of nicosulfuron was studied with a ^{14}C labelled molecule and showed that the formation of non-extractable residues was the main dissipation process whatever the agricultural practices and depth. A first modelling attempt was also done to simulate the dissipation of nicosulfuron.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier sincèrement mes encadrants Lionel Alletto, Valérie Pot et Jean-Noël Aubertot qui m'ont permis de réaliser ce travail. Merci pour votre accompagnement et vos conseils précieux au cours de ces trois années.

Je remercie également mon comité de thèse : Pierre Benoit, Yves Coquet, François Lafolie, Isabelle Cousin, Guy Richard et Marie-Hélène Robin pour leurs conseils lors de nos réunions.

Je souhaite remercier les membres de mon jury, Marc Voltz et Stéphane de Tourdonnet, rapporteurs, Véronique Gouy Boussada et Jean Roger-Estrade, examinatrice et examinateur d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie également l'Agence de l'eau Adour-Garonne et la Région Occitanie à l'origine de ma bourse de thèse.

J'ai collaboré avec de nombreuses personnes au cours de ces trois années que je tiens à remercier. Sans leur implication, je n'aurais pas pu réaliser tout ce travail. Je remercie tout particulièrement Marjolaine Deschamps et Valérie Dumény pour leur accompagnement lors de mes expérimentations au laboratoire. Je remercie également Valentin Serre, Ghislaine Delarue, Christophe Labat, Yolaine Delaunay, Nathalie Bernet et Valérie Bergheaud pour leur aide précieuse au laboratoire.

Ce travail a été l'occasion d'élargir mes horizons et notamment de découvrir la modélisation. Je remercie donc François Lafolie, Nathalie Moitrier ainsi que les personnes du support technique de VSoil pour leur aide apportée dans la résolution de mes nombreux problèmes.

Merci à Eric Michel et Line Capowiez de m'avoir dépannée pour les mesures de bromure.

Je remercie également l'équipe du projet BAG'AGES à Toulouse pour leur aide en lien avec le travail de terrain: Julie Brechemier, Maylis Lachaussée, Pierre Perrin et Benoit Gleizes.

Merci à Marina de m'avoir aidée avec mes nombreux déplacements ! Et de manière générale, merci à mes deux unités ECOSYS et AGIR.

Je remercie également Déborah Mouquet et Léonore Flipo pour leur participation à l'acquisition de données durant leur stage de Master 2.

Puisque ces nombreuses acquisitions de données s'accompagnent toujours d'une rédaction d'article, je remercie également tous mes co-auteurs : Liliane Bel pour son aide précieuse en statistiques, Pierre Benoit, Yves Coquet, Marjolaine Deschamps, Valérie Dumény et mes encadrants.

Durant la thèse, il faut aussi savoir passer de bons moments entres amis ! J'adresse donc un grand merci à toutes les personnes rencontrées qui ont rendu le quotidien plus joyeux.

Je remercie bien entendu mes colocs ! Merci Arthur de m'avoir accueillie au 2A et de m'en avoir laissé la gestion par intérim à ton départ ;) Voilà maintenant 2 ans que j'en suis la boss, je remets le flambeau à Anaïs E. Merci ma colocopine avec qui j'ai finalement partagé bien plus qu'une maison ! Ma partenaire de repas gras et donc de sport, ma coloc, ma copine, ma collègue tu auras

finalement eu beaucoup de rôles. Merci à Sonia, bien qu'Anaïs se soit auto-octroyé le statut de coloc préférée tu as aussi été une super coloc ! Nos soirées entre filles à discuter de tout et de rien vont me manquer. Enfin, merci à Diego notre petit dernier. Merci d'avoir partagé la recette secrète des 'patacones' même si initialement tu avais dit qu'il fallait aller en Colombie pour se la procurer.

Dans ce petit monde qu'est Grignon, on rencontre également des supers voisins. Merci donc à Aliia ma voisine préférée ! Merci de m'avoir forcée à aller au futsal avec toi, d'avoir quotidiennement volé mon chocolat, d'avoir partagé le jardin le moins productif du monde (pas de chance !) et tellement d'autres choses que je dois arrêter la liste. Merci pour ces cours de russe, poka poka Chebesh. Je remercie mon autre voisine préférée Patty ! Le temps passé ensemble fut finalement assez court mais intense en émotion. Cela fait déjà un bout de temps que tu es repartie au Chili et pourtant tu m'as toujours soutenue jusqu'à l'obtention de ce doctorat ! Merci à Luiz mon voisin sportif ! Je t'ai obligé à te lever très tôt pour aller à la salle de sport, j'espère que tu ne m'en veux pas trop. On se reverra au Brésil (je n'oublie pas l'invitation). Merci à Maria pour les bons moments passés entre le 2A et le 2B.

Merci également aux meilleurs collègues ! Guillaume, je pense n'avoir jamais autant ri avec un collègue. Je vais surtout regretter nos fous rires à écouter tes créations musicales plus qu'originales. Merci Charlotte ma copine du laboratoire de physique, de jardinage, de futsal, de badminton. Merci au reste des collègues Victor, Marie-Liesse, Nicolas, Juliette, Israël, Florent.

Enfin je remercie les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau. Merci aux occupants du 'BIRF : bureau international de la recherche francophone' : Tristan, Marianne, Vlad et Jeanne. Merci pour les cours collectifs de québécois et le karaoké de 15h. Merci à nos occupantes suivantes Anaïs G et Marine d'avoir maintenu certaines traditions du BIRF et d'en avoir instauré de nouvelles avec nous! Bien que le temps passé là-bas fût court, je n'oublie pas mes collègues de bureau à Toulouse : Nicolas, Céline, Antoine et Loïc.

Je remercie bien sûr mes amies de toujours Audrey et Lauréline toujours là années après années. Merci aussi à JS et Valentin.

Enfin, je remercie sincèrement ma famille pour leur soutien sans faille et leur bienveillance tout au long de la thèse. Merci à mes parents de m'avoir permis d'aller aussi loin dans mes études et sans qui la réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible. Surtout, merci d'avoir été fiers de moi ! Un énorme merci à mon petit frère (et surtout mon partenaire de football). Tous ces moments passés ensembles lors de la dernière année ont été d'une importance particulière dans l'aboutissement de ce travail. Et du coup, merci également au club de foot pour ces nombreuses années passées ensembles! Je remercie mon oncle, ma tante et mes cousins de m'avoir soutenue de manière très drôle et dynamique et ce jusqu'à la veille du rendu du manuscrit ! Merci pour les applaudissements. Merci à Manu et Florence de m'avoir accueillie à Toulouse quand j'en avais besoin.

J'accorde ces dernières lignes à Paul qui a toujours su m'accompagner dans les bons comme les mauvais moments. Tu as rendu cette fin de thèse plus simple et apaisante.

Avant-propos

Dans le contexte d'une dégradation généralisée des masses d'eau à l'échelle Européenne, la directive européenne Cadre sur l'eau (DCE) impose la caractérisation de l'état des masses d'eau ainsi que la mise en place de plan de gestions adaptés. La directive vise l'atteinte d'un bon état général des masses d'eau de surface et souterraines d'ici l'horizon 2027 au plus tard.

L'agriculture est en grande partie à l'origine de la dégradation des masses d'eau qui résulte de contamination par des fertilisants ou des produits phytosanitaires. Egalement, les prélèvements d'eau à destination de l'irrigation des cultures peuvent entrainer la dégradation des masses d'eau d'un point de vue quantitatif. Les contaminations découlent notamment de l'usage intensif du labour au cœur des systèmes de production conventionnels qui rend les sols plus sensibles à l'érosion éolienne et hydrique en lien avec l'appauvrissement des horizons de surface en matières organiques.

Les impacts sont tels qu'aujourd'hui on estime nécessaire de repenser les systèmes de production dans l'optique de combiner performances économique, environnementale et sociale. C'est l'objectif du « Projet agroécologique » lancé par le Ministère de l'Agriculture français en 2012. Des pratiques agricoles alternatives basées sur l'agroforesterie, l'agriculture de conservation ou encore une meilleure gestion à l'échelle du paysage suscitent l'intérêt des politiques publiques du fait de leur capacité à enrichir les sols en carbone et donc à limiter la dégradation de leur structure. Aussi, un objectif crucial du projet agroécologique vise à réduire l'utilisation de pesticides de 50% d'ici l'horizon 2025 ainsi que l'arrêt de l'utilisation du glyphosate d'ici 2022.

Dans ce contexte, l'objectif général du travail de thèse est de caractériser l'impact des systèmes de culture sur les processus de rétention et d'infiltration de l'eau et de pesticides à l'échelle de parcelles du Bassin Adour Garonne. Les pratiques agricoles étudiées sont l'agriculture conventionnelle avec labour et l'agriculture de conservation.

Cet objectif général se décompose en deux sous objectifs (i) caractériser et modéliser le fonctionnement hydrique dans deux systèmes de culture contrastés sous deux pédoclimats du BAG et (ii) caractériser et modéliser le transport des pesticides dans deux systèmes de culture contrastés sous deux pédoclimats du BAG.

Le chapitre 1 de ce manuscrit consiste en une revue de la littérature qui permettra de formuler les hypothèses de recherche associées à ces différents objectifs. Pour répondre aux objectifs de la thèse, la démarche générale repose sur un couplage expérimentation-modélisation. Le chapitre 2 présente un travail d'évaluation et de développement de fonctions de pédotransfert réalisé sur un jeu de données de rétention en eau en agriculture de conservation. Les chapitres 3 et 4 traitent de l'influence des pratiques agricoles sur le devenir des pesticides dans les sols dans des expérimentations de laboratoire. Le chapitre 3 est centré sur le processus de transfert et le chapitre 4 sur les processus de dégradation et de rétention. Le chapitre 5 propose un travail de modélisation à partir des données de dégradation. Enfin, un dernier chapitre est consacré à la discussion de l'ensemble des résultats et apportera un regard sur la durabilité des systèmes en agriculture de conservation au regard de ces résultats.

Sommaire

Chapitre 1 - Introduction générale 1
1.1 Revue de la littérature 2
1.1.1 Contexte général 2
1.1.1.1 Contamination et gestion de la ressource en eau 2
1.1.1.2 Agriculture et transition écologique 5
1.1.2 L'Agriculture de Conservation (AC) 7
1.1.2.1 Définitions 7
1.1.2.2 Passage à l'agriculture de conservation 8
1.1.2.3 Gestion des adventices et utilisation des pesticides en agriculture de conservation 12
1.1.3 Influence de l'agriculture de conservation sur le devenir de l'eau dans le sol 13
1.1.3.1. Rappels sur les propriétés physiques et hydriques du sol en milieu non saturé 13
1.1.3.2 Modèles de transport d'un traceur conservatif 18
1.1.3.3 Effets de l'agriculture de conservation sur la structure du sol et les propriétés hydriques 20
1.1.4 Influence de l'agriculture de conservation sur le devenir des pesticides dans les sols 22
1.1.4.1 Rappels sur les processus conditionnant le devenir des pesticides 23
1.1.4.2 Modèles de transport des solutés non conservatifs 27
1.1.4.3 Effet des pratiques agricoles sur le devenir des pesticides 28
1.1.4.4 Modélisation du devenir des pesticides 30
1.1.5 Conclusions 34
1.2 Cas d'étude : le Bassin Adour Garonne 35
1.2.1 Place de l'agriculture de conservation dans le Bassin Adour Garonne 35
1.2.2 Description des systèmes étudiés 37
1.2.3 Description des pesticides étudiés 41
1.2.3.1 Métaldéhyde 42
1.2.3.2 Nicosulfuron 43
1.2.3.3 Mésotrione 45
1.3 Objectifs de la thèse 46

Chapitre 2 - Evaluation of soil water retention characteristics in conservation agriculture using published and new pedotransfer functions 55
2.1 Abstract 56
2.2 Introduction 57
2.3 Materials and methods 60
2.3.1 Description of the dataset on conservation agriculture 60
2.3.2 Analysis of the dataset 62

2.3.3 Published pedotransfer functions 62
2.3.4 Development of new pedotransfer functions 67
2.3.4.1 Multiple linear regression 67
2.3.4.2 Regression Tree 67
2.3.4.3 Random Forest 68
2.3.5 Evaluation of pedotransfer functions 68
2.4 Results 70
2.4.1 Preliminary analysis of the database 70
2.4.2 Evaluation of the performance of published pedotransfer functions 74
2.4.2.1 Prediction of volumetric water content at selected matric heads 74
2.4.2.2 Prediction of water retention curve parameters 76
2.4.3 Development of new pedotransfer functions 77
2.4.3.1 Multiple linear regression 77
2.4.3.2 Regression tree 78
2.4.3.3 Random forest 79
2.5 Discussion 80
2.5.1 Evaluation of the performance of published pedotransfer functions 80
2.5.2 Development of new pedotransfer functions 82
2.6 Conclusions 85

Chapitre 3 - Water and pesticide transfers in undisturbed soil columns sampled from a Stagnic Luvisol and a Vermic Umbrisol both cultivated under conventional and conservation agriculture 89
3.1 Abstract 90
3.2 Introduction 91
3.3 Materials and Methods 94
3.3.1 Sites and agricultural managements 94
3.3.2 Soil core sampling 97
3.3.3 Batch sorption experiments 97
3.3.4 Leaching experiments 98
3.3.5 Bromide and pesticides quantification in leachates, soil and mulch 102
3.3.6 Breakthrough curves (BTC) analysis 103
3.3.7 Statistical analysis 104
3.4 Results 104
3.4.1 Batch sorption experiments 104
3.4.2 Water and pesticides transfers 105
3.4.2.1 Water and pesticides transfers on VER site 105
3.4.2.2 Water and pesticides transfers in LUV site 109

3.5 Discussion....111
3.5.1 Influence of pesticide properties on pesticide leaching.... 111
3.5.2 Influence of soil type on pesticide leaching.... 114
3.5.3 Influence of agricultural systems on pesticide leaching.... 114
3.6 Conclusions....116
3.7 Appendices A....118

Chapitre 4 - Adsorption and degradation of the herbicide nicosulfuron in a Stagnic Luvisol and Vermic Umbrisol cultivated under conventional or conservation agriculture....125
4.1 Abstract....126
4.2 Introduction....127
4.3 Materials and methods....129
4.3.1 Sites and agricultural managements.... 129
4.3.2 Soil sampling and conditioning.... 130
4.3.3 Sorption experiments.... 131
4.3.4 Incubation experiments.... 132
4.3.5 Statistical analysis.... 133
4.4 Results....134
4.4.1 Soil organic carbon content and mineralisation.... 134
4.4.2 Sorption experiments.... 137
4.4.3 Incubation experiments.... 138
4.4.3.1 VER site.... 138
4.4.3.2 LUV site.... 143
4.5 Discussion....145
4.5.1 Nicosulfuron behaviour in soil.... 145
4.5.2 Influence of soil type on nicosulfuron behaviour.... 146
4.5.3 Influence of agricultural systems.... 147
4.6 Conclusion....148

Chapitre 5 - Modélisation du devenir du nicosulfuron avec la plateforme de modélisation VSoil....151
5.1 VSoil....152
5.2 Description du modèle de devenir du nicosulfuron dans les sols....153
5.2.1 Description générale.... 153
5.2.2 Modules d'adsorption et de dégradation.... 154
5.3 Modification des modules adsorption/dégradation....156
5.4 Estimation des paramètres....160
5.4.1 Procédure d'optimisation : DREAM - DiffeRential Evolution Adaptative Metropolis.... 160

5.4.2 Aide à l'interprétation des résultats de DREAM 161
5.4.3 Démarche 162
5.4.4 Qualité des estimations 163
5.5 Résultats 164
5.5.1 Performance des optimisations 164
5.5.2 Paramètres de dissipation 171
5.6 Discussion 172
5.7 Conclusion 175

Chapitre 6 - Discussion générale et perspectives 177
6.1 Bilan et perspectives des travaux 179
6.1.1 Prédiction du réservoir utilisable avec des fonctions de pédotransfert 179
6.1.2 Dissipation des pesticides au laboratoire 182
6.1.3 Identification et quantification des processus de transfert et de dissipation des pesticides en agriculture de conservation par modélisation 184
6.2 Quelle durabilité des systèmes en agriculture de conservation ? 187

Références 191

Liste des figures

Fig. 1.1 Pourcentage de la superficie des masses d'eau de surface (a) et souterraines (b) n'ayant pas atteint un bon état durant le deuxième plan d'action de la directive Cadre sur l'eau. Résultats basés sur la base de données WISE-SoW 2
Fig. 1.2 Prélèvements d'eau par l'agriculture en France en 2013. Sources : agences de l'Eau. Traitements: SDES, 2017. (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) 3
Fig. 1.3 Concentration totale moyenne ($\mu g.L^{-1}$) en pesticides en 2014 dans les eaux de surface (a) et les eaux souterraines (b). Sources : agences et offices de l'Eau ; BRGM, banque ADES et BDLisa ; Meem, BDCarthage®. Traitements : SDES, 2018. (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018). 4
Fig. 1.4 Part de la superficie (%) en grandes cultures couverte en hiver en France Métropolitaine en 2014 (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) 10
Fig. 1.5 Courbes de rétention θ(h) d'un horizon argileux, d'un horizon limoneux et d'un horizon sableux. Les flèches rouges indiquent le point d'entrée d'air (d'après Bruand and Coquet (2005)) 14
Fig. 1.6 Courbes de conductivité K(h) d'un horizon argileux, d'un horizon limoneux et d'un horizon sableux (Bruand and Coquet, 2005) 17
Fig. 1.7 Schéma du module pesticide dans le mulch. Les compartiments soluble (w), adsorbé (ads) et non-extractible de la molécule mère (P) et des métabolites (M) sont représentés (Aslam et al., 2018) 33
Fig. 1.8 Localisation des sites d'études du projet BAG'AGES. Les deux parcelles entourées en jaune sont des parcelles couples 36
Fig. 1.9 Photo de la parcelle en agriculture conventionnelle (à gauche) et de la parcelle en agriculture de conservation (à droite) du site des Pyrénées Atlantiques 38
Fig. 1.10 Photo de la parcelle en agriculture conventionnelle (à gauche) et de la parcelle en agriculture de conservation (à droite) du site du Gers 39
Fig. 1.11 Schéma de la démarche du travail de thèse. Les encadrés oranges entourés par une ligne bleue permettent de répondre à l'objectif 1 et les encadrés oranges entourés par une ligne verte permettent de répondre à l'objectif 2. Les encadrés pleins correspondent aux parties effectivement réalisées pendant la thèse. 49
Fig. 2.1 Textures of the soil samples collected in the 0-10, 10-20 and 20-30 cm-depth in conservation agriculture fields. The three texture triangles are based on the three classifications used to develop the PTFs found in the literature. 61
Fig. 2.2 Available Water Capacity (AWC) determined for volumetric water content at -100 cm matric head (AWC_{100}) and AWC at -330 cm matric potential (AWC_{330}) according to soil depth (a,e), to soil tillage (b,f), to cover crop presence (c,g) and to length of rotation (d,h). For soil tillage, DT: deep tillage, RT: reduced tillage, ST: strip-till and NT: no tillage. For length of rotation, variable: not fixed, short: ≤ 2 years, medium: > 2 years & ≤ 4 years, long: > 4 years. 71
Fig. 2.3 Correlation circle of the variables (a) and individuals maps (b) on the first two dimensions of the Principal Component Analysis. (a) The variables that significantly contributed to the first and second axis are respectively coloured in green and blue. Dashed arrows correspond to variables that did not result in significant contribution to the plane. Black arrows are the variables that did not significantly contributed to any of the axes. Volumetric water contents at -100 cm θ_{100}, -330 cm θ_{330} and at -15000 cm θ_{15000} that were not taken into account for the construction of axes are coloured in red. (b) Individuals are coloured according to soil depth, the circles represents the 95 % confidence interval ellipses and the bigger points at the centre of the ellipses are the centroids. 72
Fig. 2.4 Volumetric water content at -100 cm θ_{100}, at -330 cm θ_{330} , at -15000 cm θ_{15000} according to the length of rotation (a,b,c) and at -15000 cm θ_{15000} according to soil tillage (d). For soil tillage, DT: deep tillage, RT: reduced tillage, ST: strip-till and NT: no tillage. For length of rotation, variable: not fixed, short: ≤ 2 years, medium: > 2 years & ≤ 4 years, long: > 4 years. 73

Fig. 2.5 Regression trees for the prediction of θ_{100} (a) and θ_{15000} (b). BD is bulk density; CEC is Cation exchange capacity; CaO, K_2O is exchangeable potassium. Terminal leaves are coloured in blue. The number below the terminal leaves is standard deviation. 78
Fig. 2.6 Relative importance (%) of predictors in θ100 (a), θ330 (b) and θ15000 (c) random forests. Dotted lines represents the average percentage of importance and only predictors above this line are displayed. CEC is Cation exchange capacity; CaO, K2O, MgO are exchangeable calcium, potassium and magnesium; P2O5 is phosphorus content; OC and N are organic carbon and nitrogen content 79
Fig. 3.1 Bromide BTCs of VER (a) and LUV (b) sites for both CONS and TILL plots. Each subplot corresponds to a spatial replicate. The filled red square and blue circle correspond to the last measure of the first rain and the first measure of the second rain respectively. 105
Fig. 3.2 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione mass balance on VER (a) and LUV (b) sites. The mass of leached solutes is calculated at the time of disassembly of the soil cores. Error bars represent standard deviation. 108
Fig. 3.3 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione BTCs on the VER site. Each subplot corresponds to a spatial replicate. Mesotrione is plotted on a different scale on the right in order to observe the peak. On the area c of both TILL and CONS plot, metaldehyde is also plotted on the right scale. 108
Fig. 3.4 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione BTCs on the LUV site. Each subplot corresponds to a spatial replicate. 110
Fig. 4.1 Correlation between soil properties, sorption coefficients, ^{14}C fractions and model parameters for the two sites and the two agricultural managements 136
Fig. 4.2 Soil organic carbon mineralisation in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation. 137
Fig. 4.3 Nicosulfuron mineralisation in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation. 139
Fig. 4.4 Evolution of the (a) water-extractable, (b) methanol-extractable and (c) non-extractable fraction in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation. 142
Fig. 5.1 Diagramme de connexion par les variables d'entrées et de sorties des processus. Les connexions du module de dégradation sont représentées en bleu foncé pointillé et celle du module de sorption sont en bleu foncé avec trait plein. Les autres connexions en cascade avec les autres modules sont en gris 153
Fig. 5.2 Structure du modèle de devenir des HAP développé par Brimo et al. (2016) et du modèle simplifié utilisé pour étudier le devenir du nicosulfuron dans les sols. Le métabolisme spécifique est représenté en tirets tandis que le co-métabolisme est représenté par une alternance de tirets et de points. Pour le module de sorption, k_{ij} représente la constante de cinétique de premier ordre [T^{-1}] avec en premier indice le terme source et en deuxième indice le terme puits du processus correspondant. Les lettres A, B, M, S, W correspondent à un flux provenant ou arrivant aux compartiments PO_{AV}, PO_{Bs}, PO_{MET}, PO_{SS} et PO_{WS} respectivement. Par exemple, quand i est égal à A et j est égal à W, la constante de cinétique traduit un flux en provenance du compartiment PO_{AV} vers le compartiment PO_{WS}; μs_{max}: le taux de croissance maximum de la biomasse spécifique [T^{-1}] ; ks_{spe} le taux de demi saturation du substrat de croissance pour la biomasse spécifique [$M.M^{-1}$] ; y_{spe}: le rendement de dégradation du PO par la biomasse spécifique [-] ; kM: constante de mortalité de la biomasse spécifique [T^{-1}] ; α degré de production de métabolites par la biodégradation de la biomasse spécifique (entre 0 et 1) ; k_{deg}: la constante de biodégradation par co-métabolisme de pseudo premier ordre [T^{-1}] ; β le degré de formation de métabolites par co-métabolisme (entre 0 et 1). 159
Fig. 5.3 Exemples de graphiques de taux d'acceptation a) bas et b) satisfaisant 161
Fig. 5.4 Exemples de graphiques de densité de probabilité a) resserrée = peu d'incertitude et b) étalée = beaucoup d'incertitude 162
Fig. 5.5 Evolution des fractions CO_2 simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées 167

Fig. 5.6 Evolution des fractions PO_{AV} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées _____ 168
Fig. 5.7 Evolution des fractions PO_{WS} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées _____ 169
Fig. 5.8 Evolution des fractions PO_{SS} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées _____ 170
Fig. 6.1 Utilisation du glyphosate, en part de surface traitée, selon la stratégie de travail du sol. Le nombre de parcelle est précisé entre parenthèses. D'après Carpentier et al. (2020) _____ 188
Fig. 6.2 a) Pertes en terre par érosion hydrique des sols (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) ; b) part des surfaces non labourées (Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2014)_____ 189

Liste des tableaux

Table 1.1 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture de conservation du site des Pyrénées-Atlantiques - culture maïs (2017). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse 38
Table 1.2 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture conventionnelle du site des Pyrénées-Atlantiques - culture maïs (2017). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse 39
Table 1.3 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture de conservation du site du Gers culture soja (2018). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse 40
Table 1.4 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture conventionnelle du site du Gers-culture maïs (2018). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse 40
Table 1.5 Teneurs en argile, limon, sable et carbone 41
Table 2.1 Published pedotransfer functions (PTFs) used to predict soil volumetric water content (cm^3/cm^3) at fixed matric head h=-100 cm, θ_{100}, h= -330 cm, θ_{330}, and h=-15000 cm, θ_{15000}. Cl is clay content (%). Si is silt content (%), Sa is sand content (%). OC is organic carbon content (%) and OC*=OC+1, OM is organic matter content (%) and BD is bulk density (g/cm^3). Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs, Tr: tree-PTFs. When two models are indicated in the column PTF ID, the first PTF is without considering topsoil/subsoil separation and the second PTF is the topsoil function 64
Table 2.2 Published PTFs used to evaluate the quality of prediction of the van Genuchten's water retention curve parameters θs, α and n. Cl is clay content (%). Si is silt content (%). OC is organic carbon content (%) and OC*=OC+1, OM is organic matter content (%), BD is bulk density (g/cm^3), CEC is cation exchange capacity (cmol/kg), T/S is topsoil/subsoil (T=1, S=0), ln is natural logarithm and log10 is common logarithm. θ_s is volumetric water content at saturation, α and n are shape parameters of van Genuchten's water retention curve. 65
Table 2.3 Summary statistics of particle size fractions (%), organic carbon (OC; %), nitrogen content (g/kg), bulk density (BD; g/cm^3), cation exchange capacity (CEC; cmol/kg), exchangeable CaO, MgO, K_2O, Na_2O (mg/kg), pH, total calcium carbonate $CaCO_3$ (g/kg), phosphorus content P_2O_5 (mg/kg) and volumetric water content at field capacity, θ_{100} and θ_{330}, and at wilting point, θ_{15000} (cm^3/cm^3) of the dataset used to evaluate published PTFs and develop new PTFs 66
Table 2.4 Statistical criteria for the prediction of θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000}. RMSEP: Root Mean Squared Error of Prediction, MEP: Mean Error of Prediction, EFP: Efficiency of Prediction. Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs, Tr: tree-PTFs. 0.000 means < 1.10^{-3} 75
Table 2.5 Statistical criteria for the prediction of θs, α and n parameters. RMSEP: Root Mean Squared Error of Prediction, MEP: Mean Error of Prediction, EFP: Efficiency of Prediction. Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs 76
Table 2.6 Multiple linear regression coefficients for estimating θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} with multiple developed on the non-stratified dataset and on the top and bottom layer datasets. θ is the soil volumetric water content (cm^3/cm^3) at fixed matric head. Clay: clay content (%), Silt: silt content (%), Sand: sand content (%), BD: bulk density (g/cm^3), N: nitrogen content (g/kg), CEC: cation exchange capacity (cmol/kg) and P_2O_5: phosphorus content (mg/kg) 77
Table 2.7 Statistical criteria for the prediction of θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} by new pedotransfer functions developed on the non-stratified dataset and on the top and bottom layer datasets. $RMSE_A$: Root Mean Squared Error of Adjustment (cm^3/cm^3), ME_A: Mean Error of Adjustment (cm^3/cm^3), EF_A : Efficiency of Adjustment, $RMSE_{CV}$: Cross-validation Root Mean Squared Error (cm^3/cm^3), ME_{CV}: Cross-validation Mean Error (cm^3/cm^3), EF_{CV} : Cross-validation Efficiency, 0.000 means < 1.10^{-3} 77
Table 3.1 Batch sorption coefficient on soil, K_d ($L.kg^{-1}$), organic-carbon sorption coefficient, K_{oc} ($L.kg^{-1}OC$), organic carbon content, clay content and soil pH. Values correspond to the mean value of the three spatial replicates (a, b, c). 96

Table 3.2 Properties of metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione (Pesticide Properties DataBase, 2020) and the applied dose. K_d and K_f are linear and Freundlich sorption coefficient respectively ($L.kg^{-1}$). n is the exponent from the equation of the Freundlich model. K_{oc} is the organic-carbon sorption coefficient ($L.kg^{-1}OC$). DT_{50} is the half-life of the pesticide. 101
Table 3.3 Arrival time of first breakthrough, T_b, the 5% solute arrival time, $T_{5\%,}$ the arrival time of maximal peak concentration, T_{pi} and relative maximum concentration of the peaks, C_{pi}, with i={1,2} the number of peaks. Values correspond to the mean value of the three spatial replicates (a, b, c). 106
Table 4. 1 Organic carbon content, carbon stock, clay content, soil pH, batch adsorption coefficient on soil, K_d, organic-carbon adsorption coefficient, Koc and microbial biomass. Values correspond to the mean of the three spatial replicates ± standard deviation. 135
Table 4.2 Values of model parameters used to describe cumulative soil carbon and nicosulfuron mineralisation and the water-extractable and non-extractable-residue (NER) fractions during the incubation experiment. Values correspond to the mean of the three spatial replicates ± standard deviation. 140
Table 5.1 Quantités de nicosulfuron et de métabolites ($kg^{14}C.m^{-3}$) mesurées dans la fraction extractible à l'eau pour les temps d'incubation t_7 et t_{35}. Les valeurs sont des moyennes des réplicas spatiaux A, B, C. Certains réplicas ont dû être supprimés, la moyenne est donc parfois réalisée sur 2 valeurs 157
Table 5.2 Quantités de nicosulfuron et de métabolites ($kg^{14}C.kg_{sol}^{-1}$) mesurées dans la fraction extractible au méthanol pour les temps d'incubation t_7 et t_{35}. Les valeurs sont des moyennes des réplicas spatiaux A, B, C. Certains réplicas ont dû être supprimés, la moyenne est donc parfois réalisée sur 2 valeurs voire une seule (pas d'écart type associé) 157
Table 5.3 Critère de convergence, taux d'acceptation des points « candidats » et incertitude sur les paramètres estimés. Les + indiquent une forte incertitude (densité de probabilité 'étalée') et les moins indique une faible incertitude (densité de probabilité 'resserrée') 165
Table 5.4 Résultats des calculs d'efficience (les RMSE et ME ne sont pas montrés) 166
Table 5.5 Jeux de paramètres ayant obtenu la meilleure performance pour les 4 ensembles de simulations 171

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Revue de la littérature

1.1.1 Contexte général

1.1.1.1 Contamination et gestion de la ressource en eau

Les ressources en eau sont constamment soumises à des pressions en termes de quantités prélevées (eau potable, agriculture, industrie) et en termes de qualité. Elles sont principalement soumises à des pollutions diffuses d'origine agricole (fertilisants et produits phytosanitaires) mais également à des pollutions ponctuelles (industrie, agriculture). Ainsi, la dégradation de la ressource en eau est depuis longtemps au cœur des politiques publiques.

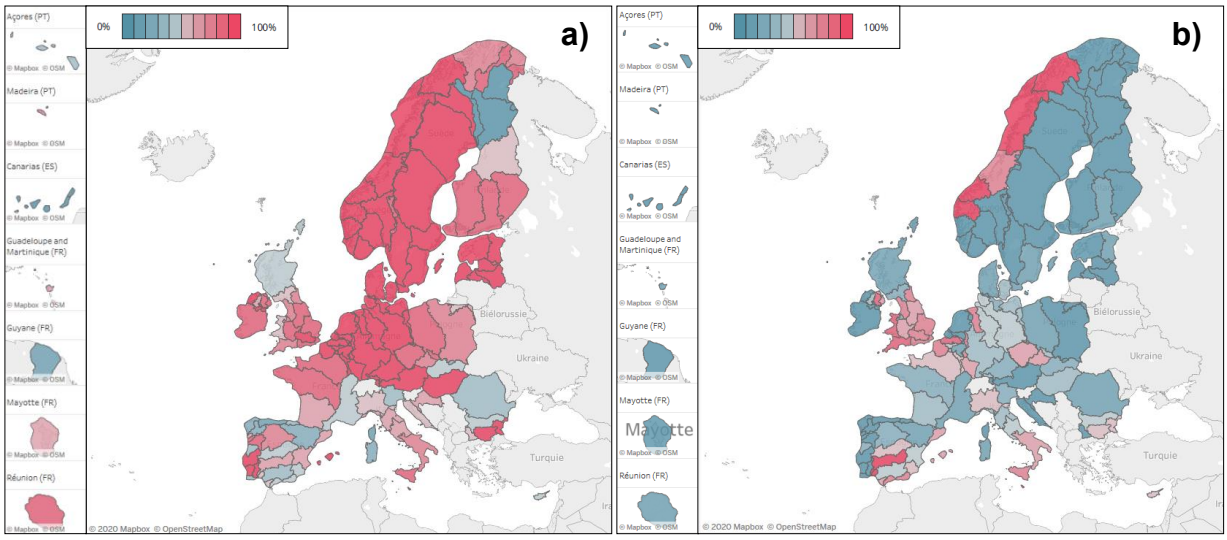


Fig. 1.1 Pourcentage de la superficie des masses d'eau de surface (a) et souterraines (b) n'ayant pas atteint un bon état durant le deuxième plan d'action de la directive Cadre sur l'eau. Résultats basés sur la base de données WISE-SoW

En France, les principaux textes législatifs régissant la gestion des ressources en eau sont la loi relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution (1964), la loi sur l'eau (1992) et la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (2006). Cette dernière découle de la directive Cadre sur l'eau 2000/60/CE (2000). Cette directive européenne fournit un cadre pour une politique globale sur l'eau et requiert notamment (i) une caractérisation de l'état des masses d'eau européennes par bassin hydrographique et (ii) l'adoption de programmes de gestion adaptés pour chaque masse d'eau. Le premier plan de gestion mis en place dans le cadre de la directive imposait d'atteindre un bon état général des masses d'eau de surface comme des masses d'eau souterraines d'ici 2015. A l'heure actuelle, cet objectif n'est pas atteint dans la majorité des masses d'eau

européennes avec une grande disparité selon les états (Fig. 1.1). A l'échelle européenne, 40 % des eaux de surface ont un bon état écologique et 38 % ont un bon état chimique. Concernant les eaux souterraines, 74 % et 89 % ont un bon état chimique et quantitatif respectivement (European Environment Agency, 2018; Commission Européenne, 2019). Aucun des états membres n'affichant 100% de bon état des eaux à l'issu du premier plan d'action, deux plans d'actions supplémentaires et une dérogation permettent de repousser cette échéance à 2027 au plus. En France, les schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) représentent les plans de gestion qui sont mis en place par bassin hydrographique.

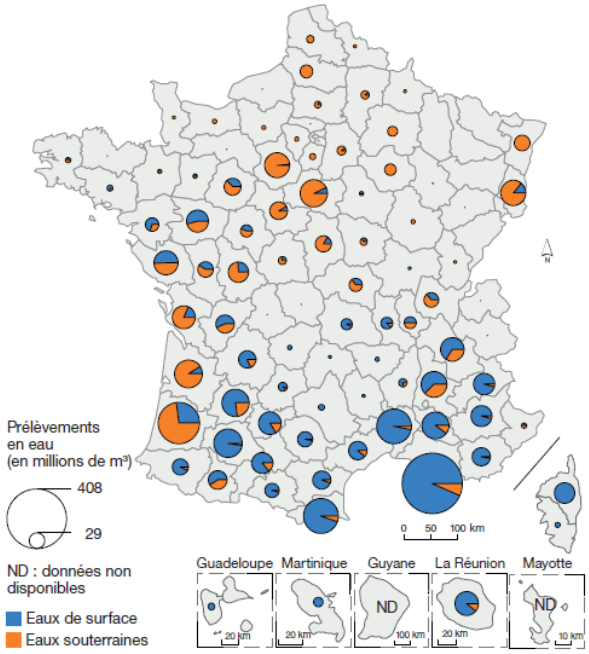


Fig. 1.2 Prélèvements d'eau par l'agriculture en France en 2013. Sources : agences de l'Eau. Traitements: SDES, 2017. (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018)

En France, en termes de quantité, les prélèvements d'eau sont majoritairement à destination de l'irrigation (80 %) bien que celle-ci ne soit pratiquée que sur 5 % de la surface agricole utile (SAU) nationale (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018). Il existe une différence nette au niveau des quantités prélevées entre le sud et le nord du territoire (Fig. 1.2).

La ressource en eau subit également des pressions en termes de qualité. En France, depuis le décret du 20 décembre 2001, des valeurs seuils à ne pas dépasser pour les eaux à consommation humaines

(0,1 µg.L^{-1} pour chaque molécule phytosanitaire et 0,5 µg.L^{-1} pour l'ensemble des molécules) et les eaux brutes (2 µg.L^{-1} pour chaque molécule phytosanitaire et 5 µg.L^{-1} pour l'ensemble des molécules) ont été fixées.

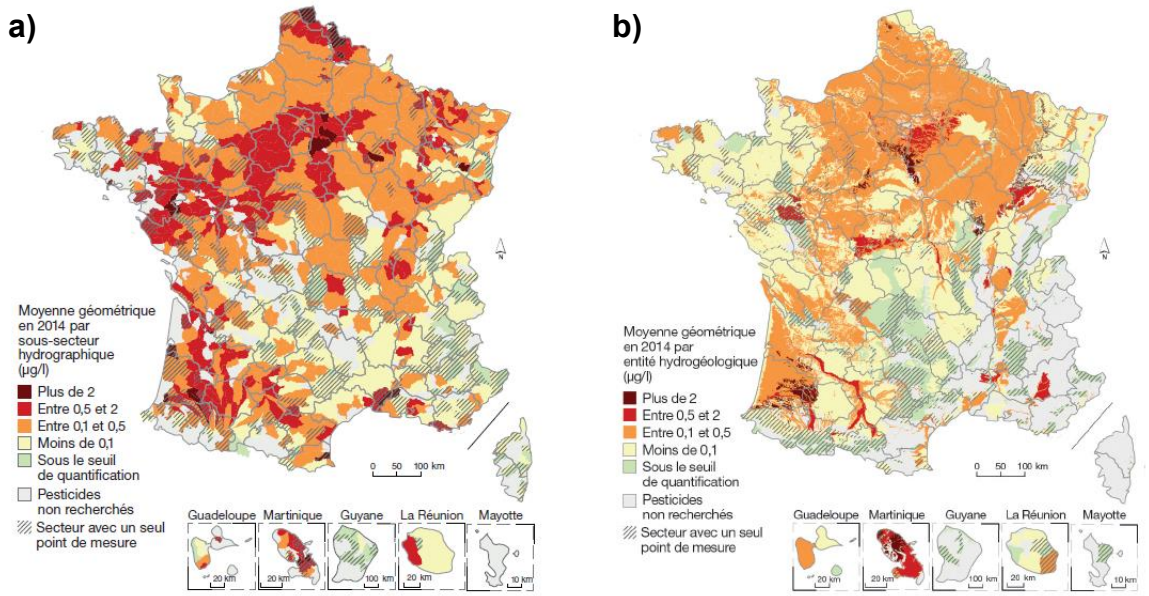


Fig. 1.3 Concentration totale moyenne (µg.L^{-1}) en pesticides en 2014 dans les eaux de surface (a) et les eaux souterraines (b). Sources : agences et offices de l'Eau ; BRGM, banque ADES et BDLisa ; Meem, BDCarthage®. Traitements : SDES, 2018. (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018).

En 2014, la recherche de pesticides dans les cours d'eau et dans les eaux souterraines couvraient respectivement 84 % et 73 % du territoire français. Concernant les eaux de surface, il ressort que dans 90 % du territoire surveillé au moins un pesticide était détecté et dans 63 % le seuil de 0,1 µg.L^{-1} était dépassé en 2014 (Fig. 1.3). Dans les eaux souterraines, 38 % des substances actives recherchées étaient retrouvées au moins une fois et au moins une des valeurs seuils pour les eaux destinées à la consommation humaines était dépassée pour 31 % du territoire (Fig. 1.3). Il apparait donc qu'une importante proportion des masses d'eau (superficielles ou souterraines) en France subit des pressions en termes de pesticides.

L'agriculture est une des sources majeures à l'origine des pollutions mesurées. Elle a à la fois un impact sur la quantité (irrigation) et sur la qualité des eaux (produits phytosanitaires, nitrates). Limiter son impact est donc un enjeu majeur en France puisqu'en 2015/2016, 54 % du territoire de France métropolitaine avait un usage agricole (terres arables + surfaces toujours en herbe). Les sols

cultivés occupent donc 36 % du territoire métropolitain (Ministère de l'agriculture et de l'alimentation, 2018).

1.1.1.2 Agriculture et transition écologique

Entre 1960 et 2000, pour satisfaire les besoins alimentaires liés à l'augmentation de la population, la production agricole a été multipliée par 2.5 (MEA, 2005). Si cette augmentation peut en partie être attribuée à une expansion des terres cultivées, l'amélioration de la capacité de production est surtout due aux avancées technologiques en termes de sélection génétique, d'engrais, de pesticides, de mécanisation et d'irrigation (Foley et al., 2005). Bien que ces avancées aient permis d'atteindre une autosuffisance alimentaire dans les pays développés, les impacts environnementaux négatifs associés à ces pratiques sont aujourd'hui largement répandus, si bien, qu'à l'échelle mondiale, l'agriculture est aujourd'hui l'une des principales sources de dégradation des compartiments de l'environnement (Foley et al., 2005; MEA, 2005).

Le compartiment « sol » n'est pas épargné par les effets négatifs des systèmes de production conventionnels[1] et des phénomènes de perte de fertilité globale, liés notamment à un appauvrissement des horizons de surface en matières organiques (Beare et al., 1994; Ding et al., 2002a), et de dégradation de leur structure (instabilité, battance). Ceci les rend plus sensibles à l'érosion éolienne et hydrique (Holland, 2004), qui sont régulièrement observés dans différents contextes pédoclimatiques. De par sa position à l'interface avec les autres compartiments de l'environnement, le sol joue un rôle central dans la régulation des risques de transferts des contaminations. Ainsi, la dégradation de la fertilité globale (ie physique, chimique et biologique) des sols dans certains systèmes conventionnels est à l'origine de contaminations des eaux de surfaces environnantes par les pesticides mais également par les fertilisants (Alletto et al., 2010a).

Ainsi, un des objectifs principaux de la transition agroécologique est de favoriser l'expression des services écosystémiques dans les agrosystèmes (services s'exprimant dans et au voisinage des

[1] Désigne dans ce document un système avec travail du sol intensif

parcelles) de façon à réduire l'usage des intrants, tout en maintenant un niveau de productivité compatible avec la durabilité économique des exploitations et des filières et les exigences sociales en matière agricole et environnementale. L'atteinte des objectifs visés par cette transition agroécologique implique d'engager une forte écologisation de l'agriculture (Garnett and Godfray, 2012) qui doit s'opérer (i) par une forte diversification biologique dans l'espace et dans le temps des systèmes de culture et des systèmes de production sur un territoire (Kremen et al., 2012), tout en (ii) recherchant une complémentarité dans les fonctions et services écosystémiques fournis (Altieri, 1999) et (iii) une intensification des interactions entre les différentes composantes biophysiques de ces milieux diversifiés (Malézieux, 2012; Duru et al., 2015).

Les services écosystémiques rendus aux agroécosystèmes se distinguent des services fournis par les agroécosystèmes (Swinton et al., 2007; Zhang et al., 2007; Le Roux et al., 2008). Ils reposent sur des fonctions/propriétés de l'écosystème qui sont influencées par le mode de gestion des sols. Selon Duru et al. (2015), les principes de conception de pratiques agricoles permettant d'intensifier les services rendus aux agroécosystèmes (et donc d'augmenter également de manière durable les services fournis par l'agroécosystème) se regroupent dans les trois grands principes agroécologiques suivant, à l'échelle du champ (i) accroître la diversité des plantes et la couverture du sol par la mise en place de successions de culture incluant des cultures intermédiaires et des mélanges variétaux sur plusieurs cycles culturaux, (ii) minimiser la perturbation mécanique et chimique de sols, et à l'échelle du paysage (iii) contrôler l'organisation spatiale des cultures et la séparation des terres cultivées par la mise en place de bandes enherbées, de haies et autres habitats naturels.

En Europe, et notamment en France, la transition agroécologique du modèle agricole est initiée et soutenue par des politiques publiques (Le Foll, 2012). Ainsi, le projet agroécologique visant à réorienter l'agriculture française dans l'objectif de combiner performances économique, environnementale et sociale est lancé en 2012 par le ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire

et de la forêt. Ce projet a pour objectif d'atteindre un engagement dans l'agroécologie de la majorité des exploitations françaises d'ici l'horizon 2025. Parmi les voies de transition agroécologique explorées par les agriculteurs et la recherche, une importante dynamique de réflexions et de débats est générée par l'agriculture de conservation. Elle est aujourd'hui considérée comme une alternative de production prometteuse rendant de nombreux services écosystémiques (Zhang et al., 2007; Palm et al., 2014).

1.1.2 L'Agriculture de Conservation (AC)

1.1.2.1 Définitions

Bien que l'agriculture de conservation soit parfois mise en place depuis des années dans de nombreuses régions du globe, elle ne possédait pas de définition claire. Ce n'est qu'en 2001, que la FAO apporte une définition officielle. Il s'agit d'un système cultural développé en premier lieu pour lutter contre l'érosion des sols et qui repose sur trois grands principes reliés :

i) Une perturbation mécanique du sol minimale voire une suppression totale du travail du sol

Idéalement, dans un système en agriculture de conservation, le sol ne devrait jamais être travaillé. Cependant des techniques de travail réduit sont souvent préférées au semis direct (Scopel et al., 2012). Aujourd'hui, diverses techniques allant du sous-solage[2] avec une importante profondeur de travail 40-80 cm au semis direct (aucun travail) sont considérées comme des techniques de conservation des sols (Alletto et al., 2010a; Labreuche et al., 2014).

ii) Une couverture du sol permanente par des résidus de culture ou des cultures intermédiaires

Au moins 30 % de résidus de cultures doivent rester à la surface du sol après semis. Le principal but de ce couvert est de protéger la surface du sol des évènements climatiques et de l'érosion. D'autres

[2] Travail du sol profond avec fragmentation/fissuration mais sans mélange réalisé à l'aide d'outils à dents

avantages tels que le maintien de conditions hydriques favorables à la vie du sol, le ralentissement de la croissance des adventices, l'approvisionnement en matières organiques sont également fournis par les couverts (Scopel et al., 2012).

iii) Des rotations longues et diversifiées

Les cultures ayant généralement des ravageurs spécifiques, allonger la rotation culturale pourrait en partie permettre de perturber le cycle de vie des bioagresseurs pour éviter une prolifération trop importante sur une culture donnée (Scopel et al., 2012). Les rotations culturales permettraient également de modifier les communautés d'adventices, en perturbant leur cycle de vie (Locke et al., 2002; Shrestha et al., 2002).

1.1.2.2 Passage à l'agriculture de conservation

Malgré les impacts négatifs connus de l'agriculture intensive sous labour (perte de fertilité, structure moins stable, érosion), il aura fallu attendre un premier épisode catastrophique nommé le « Dust Bowl » dans les années 1930 aux États-Unis pour voir émerger une réduction du travail du sol. Au cours de cet évènement, en raison de la forte dégradation de la structure des sols en lien avec les opérations de labour intensives conjuguée à des conditions climatiques particulières, une nette augmentation de l'érosion éolienne a eu des conséquences catastrophiques sur la productivité des grandes plaines jusqu'à priver certaines zones de toute possibilité de production agricole. Face à ce problème majeur, la nécessité d'adopter de nouvelles techniques culturales s'est faite pressante et le gouvernement américain a poussé à l'adoption de techniques simplifiées de conservation des sols (Hobbs et al., 2008; Laurent, 2015). Dès les années 1940, les avancées technologiques permettent de semer directement sans avoir recours à un labour préalable. L'utilisation du non labour aux États-Unis n'a cependant véritablement commencé que dans les années 1960 (Friedrich et al., 2012).

A ce jour, l'agriculture de conservation reste très concentrée sur le continent américain pour lequel 84.6 % des surfaces de grandes cultures sont cultivées en non labour (Laurent, 2015). En

2015/2016, les États-Unis restent le pays avec la plus importante surface en agriculture de conservation avec environ 43 Mha. Au Brésil et en Argentine, les surfaces atteignent 32 Mha et 31 Mha respectivement (Kassam et al., 2018). Le développement de l'agriculture de conservation a véritablement émergé au Brésil au début des années 1970 en lien avec des problèmes d'érosion (Laurent, 2015). Depuis le début des années 1990, son adoption a connu une croissance exponentielle marquant un tournant dans l'agriculture de l'Amérique du Sud, particulièrement au Brésil, en Argentine, au Paraguay et en Uruguay (Friedrich et al., 2012; Kassam et al., 2018). Dans ces pays, la majorité des surfaces cultivées sont aujourd'hui en semis direct (Laurent, 2015).

En Europe, probablement car l'agriculture n'a pas connu les mêmes problématiques (d'érosion), le développement de l'agriculture de conservation ne s'est fait que plus tard (Laurent, 2015). En 2015/2016, 3,6 Mha étaient cultivés en agriculture de conservation ce qui représente 5 % des surfaces cultivées (Kassam et al., 2018). L'adoption de l'agriculture de conservation se sera majoritairement faite pour des raisons économiques. Le travail du sol représente en effet une des tâches agricoles les plus prenantes en termes de temps et d'énergies fossiles (Laurent, 2015). Le non labour combiné aux deux autres principes de l'agriculture de conservation peut permettre (dans le cas d'une bonne maitrise du système) de réduire les coûts de production et d'améliorer la rentabilité car moins de main-d'œuvre et d'énergie sont nécessaires à la production comparé à un système agricole conventionnel (Pittelkow et al., 2015).

En France, l'adoption de l'agriculture de conservation reste à ce jour peu répandue avec seulement 300 000 ha de surfaces cultivées en 2015/2016. D'après ces chiffres recensés par Kassam et al. (2018), rapportés à la surface cultivée en France en 2015 (Ministère de l'agriculture et de l'alimentation, 2018), seulement 1,3% des sols cultivés sont en agriculture de conservation. L'expertise sur le glyphosate (Reboud et al., 2017) rapporte des chiffres autour de 4% des surfaces de grandes cultures. Toutefois, certaines des pratiques mentionnées sont « isolées », ie non

mobilisées en combinaison des trois leviers ensemble et ne sont donc pas des pratiques de conservation au sens strict du terme.

Concernant le travail du sol, deux études de recensement des pratiques agricoles d'Agreste en 2006 et 2011, font ressortir que le travail du sol sans labour couvre 35 % des surfaces de grandes cultures. L'abandon du labour ne correspond cependant pas nécessairement à un arrêt total du travail du sol. Le semis direct ne concerne en effet que 2 % des surfaces de grandes cultures. Environ 2/3 des surfaces non labourées sont cultivées en travail réduit (<15 cm). Le reste des surfaces sont travaillées de manière profonde mais sans retournement par opposition au labour (Labreuche et al., 2014). Les enquêtes d'Agreste montrent par ailleurs que la fréquence de non labour pendant au moins 6 campagnes successives est faible, avec 4 à 17 % selon les cultures. Le labour continu représente 23 à 65 % des parcelles selon la culture. L'alternance entre labour et non labour est donc la pratique dominante. Le labour systématique reste cependant une pratique très répandue alors que le non labour continu est assez peu représenté.

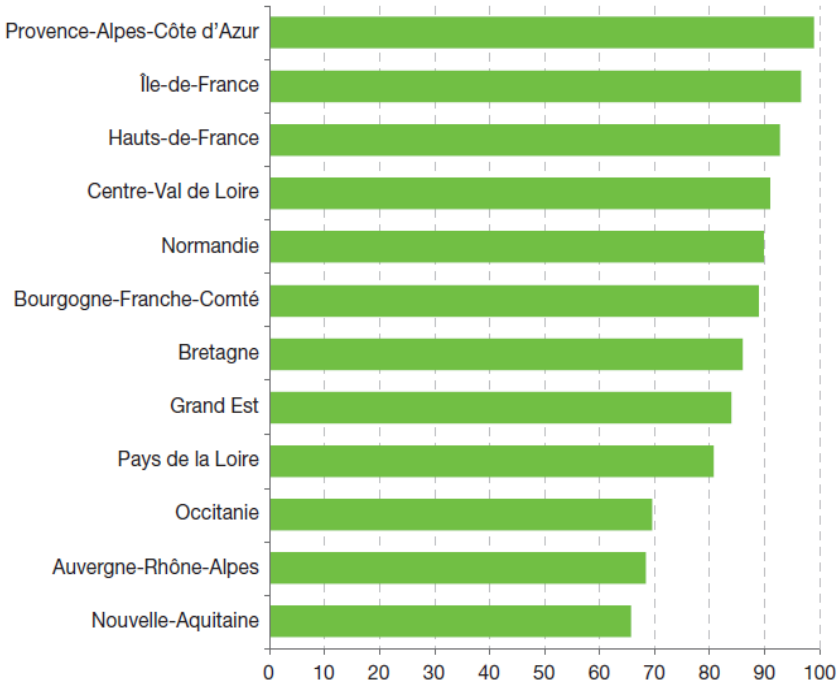


Fig. 1.4 Part de la superficie (%) en grandes cultures couverte en hiver en France Métropolitaine en 2014 (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018)

La mise en place de couverts végétaux a également une place importante en France. En effet, la Directive nitrates 91/676/CEE (1991) impose de réduire la pollution des eaux par les nitrates et l'eutrophisation provoquée par les pratiques agricoles. Elle impose donc une couverture du sol durant la période de drainage intense (ie période automnale) sur les zones vulnérables qui représentent 55 % des surfaces agricoles françaises (Laurent, 2015). L'implantation de « cultures intermédiaires piège à nitrates » en interculture permet de limiter la lixiviation des nitrates et la contamination des eaux. De ce fait, en France seulement 17 % des surfaces de grandes cultures avaient un sol nu en hiver en 2014. A l'exception de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (Fig. 1.4) les régions du sud de la France : les régions Occitanie, Auvergne-Rhône-Alpes et Nouvelle-Aquitaine ont toutes plus de 30 % des surfaces de grandes cultures avec un sol nu en hiver (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018).

Concernant la rotation des cultures, en France, la majeure partie des surfaces de grandes cultures sont cultivées selon une rotation. Seulement 4,1 % des surfaces de grandes cultures sont en monoculture de maïs et 1,7 % sont en monoculture de céréales à paille. Les principales rotations sont celles qui alternent céréales à paille et oléagineux (colza principalement) et celles alternant céréales à paille et maïs. Elles représentent respectivement 24 % et 14 % des surfaces de grandes cultures (Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2014). Les rotations varient selon les régions de production mais 90 % comptent au moins une céréale à paille (83 % de blé tendre). L'introduction de légumineuses dans la rotation est peu pratiquée avec seulement 10 % des rotations qui en comptent.

Globalement, depuis les débuts de l'agriculture de conservation, son adoption a augmenté dans le monde mais de manière inégale. Actuellement 180 M ha c'est-à-dire 12,5 % des surfaces cultivées dans le monde sont en agriculture de conservation (Kassam et al., 2018). Bien que les concepts aient émergé depuis déjà 90 ans, il faudra attendre le milieu/fin des années 1990 et l'expansion de

l'utilisation des pesticides permettant des cultures sans labour et l'amélioration des technologies en non-labour pour que l'agriculture de conservation gagne en ampleur (Derpsch et al., 2010).

1.1.2.3 Gestion des adventices et utilisation des pesticides en agriculture de conservation

Une des fonctionnalités majeures du labour est de gérer les communautés d'adventices (Laurent, 2015). Il les déracine, les détruit et les enfouit à une profondeur freinant leur développement (Chauhan et al., 2012). Cependant, certaines graines restent viables et pourront germer lors des saisons suivantes lorsque le travail du sol les remontera à une profondeur favorable à la germination (Clements et al., 1996). La réduction de l'intensité et/ou de la fréquence du travail du sol amène souvent à une gestion plus difficile des communautés d'adventices en agriculture de conservation. Chauhan et al. (2006) ont en effet démontré que le type de travail du sol avait une influence sur la distribution verticale des graines d'adventices dans le sol. Leur étude rapporte qu'un sol non travaillé retenait 56 % des graines dans le premier centimètre du sol alors qu'un sol sous travail réduit (8-10 cm) ne retenait que 5 % des graines dans le premier centimètre du sol. En comparant la répartition dans un sol travaillé avec une charrue à versoir et un sol cultivé sans travail, Clements et al. (1996) ont montré que le premier ne retenait que 37 % de la banque de graines dans les 5 premiers centimètres du sol tandis que le second en retenait 74 %.

Cependant, bien que le travail du sol soit une composante majeure du système de culture, en agriculture de conservation, sa réduction est associée à deux autres pratiques, la couverture organique permanente du sol et la diversification des espèces cultivées. La présence de mulch à la surface du sol dans un système en agriculture de conservation est susceptible de réduire le développement des adventices par compétition pour la lumière et les nutriments (Locke et al., 2002). Cependant, la présence de mulch entraine aussi une réduction de l'efficacité des traitements herbicides racinaires pouvant aboutir à une augmentation de la dose d'application (Alletto et al., 2010a). Par ailleurs, Reddy et al. (2003) ont souligné que certains couverts peuvent réduire la densité des adventices dans le sol mais qu'un contrôle optimal ne peut être obtenu qu'avec un

traitement herbicide. Shahzad et al. (2016) ont rapporté que certaines rotations de culture peuvent avoir un effet important sur la suppression des adventices en créant un environnement non favorable à leur développement. Parmi les explications possibles on compte la compétition pour les ressources et les interactions allélopathiques[3] par exemple.

Finalement, bien que certaines pratiques soient potentiellement utiles dans la réduction des communautés d'adventices, les systèmes en agriculture de conservation sont très dépendants de l'utilisation d'herbicides. Schaller (2013) rapporte 0,3 passages supplémentaires dans les systèmes en non labour par rapport aux systèmes en labour en France. En l'absence de travail du sol qui permet la gestion la plus efficace des adventices, seuls les herbicides fournissent une gestion satisfaisante.

1.1.3 Influence de l'agriculture de conservation sur le devenir de l'eau dans le sol

1.1.3.1. Rappels sur les propriétés physiques et hydriques du sol en milieu non saturé

La rétention de l'eau

La rétention en eau d'un sol est sa capacité à retenir l'eau à un potentiel matriciel donné. Elle est caractérisée par deux grandeurs, la teneur en eau du sol et l'énergie potentielle de l'eau dans le sol. L'eau du sol est soumise à plusieurs forces, dont la force de gravité, les forces de pression comme la pression hydrostatique lorsque le sol est immergé et les forces de sorption ou de rétention en eau. Les forces de sorption se décomposent en forces capillaires et forces osmotiques. L'énergie potentielle de sorption correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour retirer l'eau du sol. Dans les sols en climat tempéré, les forces osmotiques sont généralement négligeables c'est pourquoi on peut exprimer la rétention de l'eau en fonction de l'énergie potentielle liée aux forces capillaires uniquement et appelée potentiel matriciel (Calvet, 2003).

La fonction caractéristique de rétention en eau d'un sol (Fig. 1.5) ou courbe de rétention représente la relation entre la teneur en eau du sol et le potentiel matriciel. Bien que plusieurs équations

[3] Ensemble des interactions biochimiques réalisées par les plantes entre elles, ou avec des microorganismes

puissent décrire la courbe de rétention en eau, une des plus utilisée est l'équation empirique de van Genuchten (1980):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1+(\alpha|h|)^n]^m} \qquad \text{avec} \quad m = 1 - \frac{1}{n} \qquad (1.1)$$

Où, θ est la teneur en eau volumique [L^3L^{-3}], h le potentiel matriciel [m], θ_r la teneur en eau résiduelle [L^3L^{-3}], θ_s la teneur en eau à saturation [L^3L^{-3}], α [L^{-1}], n [-] et m [-] des paramètres de forme de la courbe.

Le potentiel matriciel varie de plusieurs ordres de grandeur alors que la teneur en eau varie entre θ_r (proche de 0) et θ_s. Dans la majorité des sols cultivés, θ_s atteint entre 0,40 et 0,55 $m^3.m^{-3}$ selon le degré de compaction du sol (Calvet, 2003). Classiquement, on représente donc le potentiel matriciel sur une échelle logarithmique pour faciliter la représentation de la courbe de rétention (Bruand and Coquet, 2005).

$$pF = log_{10}|h| \qquad (1.2)$$

où h est exprimé en cm.

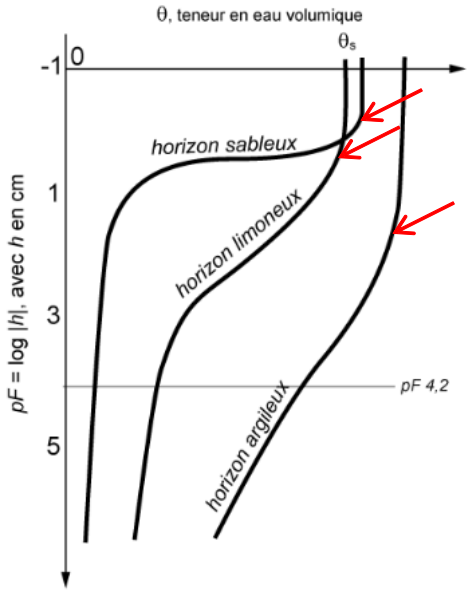


Fig. 1.5 Courbes de rétention θ(h) d'un horizon argileux, d'un horizon limoneux et d'un horizon sableux. Les flèches rouges indiquent le point d'entrée d'air (d'après Bruand and Coquet (2005))

Dans le sol, l'eau est retenue dans les pores et à la surface des minéraux argileux principalement. Le potentiel matriciel est déterminé par la tension superficielle entre l'eau et l'air et les forces d'adhésion de l'eau sur les surfaces solides qui sont dépendantes de la nature des constituants du sol (minéraux argileux principalement).

Dans un pore cylindrique et rectiligne, le potentiel matriciel est relié au rayon du pore. Il en résulte que plus le rayon du pore est grand et plus le potentiel matriciel diminue selon la relation suivante:

$$h = \frac{-2\,\sigma\cos(\alpha)}{\rho_w\, g\, r} \qquad (1.3)$$

avec σ la tension interfaciale liquide-vapeur (N.m^{-1}), α l'angle de raccordement de l'eau sur la paroi du pore, $\rho_w$la masse volumique de l'eau (t.m^{-3}), g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et r le rayon du pore.

Les courbes de rétention présentent donc une allure qui dépend de la texture du sol considéré (Fig. 1.5). La désaturation d'un sol sableux débute à un potentiel matriciel plus faible que dans un sol limoneux et dans un sol argileux comme illustré par le point d'inflexion situé au début des courbes (aussi appelé 'point d'entrée d'air'). La suite de la désaturation est plus rapide selon l'ordre sableux > limoneux > argileux, le θ_r résultant est donc le plus faible dans un sol sableux et le plus élevé dans un sol argileux. En effet, pour un potentiel donné, la teneur en eau d'un sol argileux est plus élevée que celle d'un sol limoneux, elle-même plus élevée que celle d'un sol sableux. Ces observations sont notamment reliées à une distribution de la taille des pores différente. Un sol argileux compte une proportion beaucoup plus importante de pores de petite taille qui retiennent plus fortement l'eau.

La fonction caractéristique de rétention en eau d'un sol n'est pas unique car elle présente une allure différente selon le sens d'évolution de la teneur en eau : saturation ou désaturation. De plus, ces fonctions dépendent de la teneur eau du sol avant sa saturation ou sa désaturation ce qui résulte en une multitude de fonctions caractéristiques potentielles pour un sol donné. Ce phénomène se nomme l'hystérèse.

Deux états hydriques de la courbe de rétention sont particulièrement importants : la capacité au champ et le point de flétrissement permanent. La teneur en eau à un potentiel matriciel variant entre pF 1,5 et pF 2,5 correspond à la capacité au champ qui représente la quantité d'eau présente dans le sol après que l'eau excédentaire se soit évacuée par gravité (2-3 jours après une bonne pluie). La teneur en eau à pF 4,2 (-15000 cm) correspond au point de flétrissement permanent qui représente la limite au-delà de laquelle les plantes n'ont plus accès à la quantité d'eau dans le sol. Cependant, il apparait difficile de fournir une définition avec une valeur de potentiel unique pour chacun de ces deux états hydriques. Ces valeurs sont susceptibles de varier en fonction de l'espèce et le stade de développement de la plante, le type de sol, les conditions climatiques (Hillel, 1971; Román Dobarco et al., 2019). Néanmoins, ils sont tout de même utilisés pour déterminer la quantité maximale d'eau pouvant être retenue par le sol et disponible pour les plantes (Klute, 1986) appelée 'réserve utile' ou 'réservoir utilisable'. Le réservoir utilisable (RU) représente la différence entre la teneur en eau à la capacité au champ (θ_{FC}) et au point de flétrissement permanent (θ_{WP}) et est calculé avec l'équation suivante :

$$RU = (\theta_{FC} - \theta_{WP}) \times H \qquad (1.4)$$

Avec RU le réservoir utilisable en mm, θ_{FC} et θ_{WP} en cm3.cm3 et H la profondeur de l'horizon en mm.

La conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique d'un sol représente sa capacité à faire circuler l'eau dans son espace poral.

En milieu saturé, elle dépend de la géométrie des pores : dimension, forme, tortuosité et connectivité. En conditions non saturées la conductivité dépend également du taux de remplissage des pores et donc de la teneur en eau du milieu/sol (Calvet, 2003). Les relations entre la structure du sol et la conductivité sont donc beaucoup plus complexes qu'en conditions saturées.

Le modèle de Mualem-van Genuchten décrit la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980):

$$K(h) = K_s \left(\frac{\theta(h)-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta(h)-\theta_r}{\theta_s-\theta_r}\right)^{\frac{1}{m}}\right)^{m}\right]^2 \quad (1.5)$$

Où K_s est la conductivité hydraulique à saturation [LT^{-1}], m [-] est un paramètre de forme de la courbe.

De la même manière que pour la courbe de rétention en eau, un sol peut être décrit par sa courbe de conductivité hydraulique (Fig. 1.6).

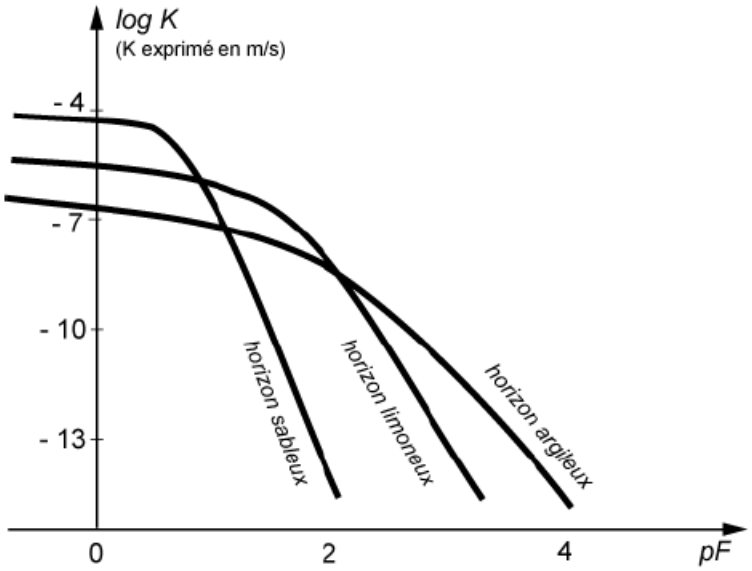


Fig. 1.6 Courbes de conductivité K(h) d'un horizon argileux, d'un horizon limoneux et d'un horizon sableux (Bruand and Coquet, 2005)

La conductivité hydraulique décroit lorsque le sol se désature avec cependant une allure différente selon la texture du sol. Dans un sol sableux, la porosité est constituée des espaces entre les grains de sable qui sont relativement grands. Les pores de grande taille sont les premiers à se vider lors de la désaturation du sol expliquant que la conductivité d'un sol sableux s'écroule très rapidement. Dans un sol argileux, la distribution de la taille des pores est très différente et compte de nombreux pores de plus petite taille. La diminution de la conductivité est donc plus progressive.

La caractérisation de la courbe de rétention et de la courbe de conductivité hydraulique d'un sol est nécessaire pour décrire le comportement hydrique d'un sol puisqu'elles apportent des informations essentielles sur la disponibilité et la mobilité de l'eau. Elles sont également nécessaires pour la modélisation des transferts d'eau et de solutés dans les sols lorsque les modèles utilisent le formalisme mathématique de l'équation de Richards.

La caractérisation de la courbe de rétention et de la courbe de conductivité hydraulique d'un sol est nécessaire pour décrire le comportement hydrique d'un sol puisqu'elles apportent des informations essentielles sur la disponibilité et la mobilité de l'eau. Elles sont également nécessaires pour la modélisation des transferts d'eau et de solutés dans les sols lorsque les modèles utilisent le formalisme mathématique de l'équation de Richards.

1.1.3.2 Modèles de transport d'un traceur conservatif

Transport à l'équilibre d'un traceur conservatif

Le transport dans le sol d'un soluté en phase dissoute se fait par le processus de convection-dispersion. Il s'agit d'un processus complexe résultant de la combinaison de deux processus (i) le transport du soluté par l'écoulement de l'eau, la convection et (ii) le transport du soluté par diffusion moléculaire et dispersion mécanique, la dispersion hydrodynamique. La diffusion moléculaire est une caractéristique des molécules tandis que la dispersion mécanique dépend de l'hétérogénéité de l'espace poral et de la vitesse d'écoulement de la phase liquide dans celui-ci (Calvet, 2003).

Ainsi, dans le cas d'un transport à l'équilibre dans un milieu à simple porosité, l'équation du transport peut s'écrire comme il suit :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} \qquad (1.6)$$

Où θ est la teneur en eau volumique [$L^3.L^{-3}$], C est la concentration du soluté dans la phase liquide [$M.L^{-3}$), D est le coefficient de dispersion hydrodynamique [$L^2.T^{-1}$], q est la vitesse de Darcy [$L.T^{-1}$], t [T] et z [L] sont les coordonnées temporelles et spatiales respectivement.

Dans cette équation, le premier terme à droite correspond au processus de dispersion hydrodynamique et le second terme correspond au processus de convection. Cette équation n'est valide que dans le cas d'un soluté non retenu et ne subissant pas de transformation chimique.

Transport en non équilibre physique d'un traceur conservatif

Les macropores (diamètre > 1mm selon la classification de Luxmoore (1981)) incluent des pores d'origine biologique (galeries de vers de terre, racines) et des pores d'origine mécanique (travail du sol, fractures). Ils peuvent être à l'origine de rapides mouvements d'eau et de solutés dans le sol vers les eaux souterraines (Malone et al., 2004b). L'eau et les solutés empruntent certains chemins qui court-circuitent une partie de la matrice poreuse, on parle d'écoulements préférentiels (Hendrickx and Flury, 2001) ou de non équilibre physique. Comme l'eau contourne partiellement la matrice où les écoulements sont généralement lents, le temps de transfert d'un soluté de la surface vers les eaux souterraines est plus court qu'attendu (Flury et al., 1994).

Deux concepts de non équilibre physique sont décrits dans la suite de cette section. Le concept de double-porosité suggère l'existence de deux régions distinctes de la phase liquide qui peut être séparée en une région mobile où l'écoulement a lieu et en une région immobile sans écoulement. L'écoulement ne se produit que dans les pores inter-agrégats / macropores alors que l'eau dans les micropores / intra-agrégats ne s'écoule pas. Bien que le liquide dans la région immobile ne subisse pas d'écoulement, il peut contribuer au transport dans la phase mobile puisqu'il y a des échanges de solutés entre les deux phases via des phénomènes de diffusion (Pot et al., 2005; van Genuchten and Wierenga, 1976).

L'équation de transport selon ce concept de double porosité est donc la suivante :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (1.7)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha_{ph}(C_m - C_{im}) \quad (1.8)$$

Où m et im font références à la région mobile et la région immobile respectivement, avec $\theta = \theta_m + \theta_{im}$, α_{ph} est le coefficient de transfert de masse entre les régions mobiles et immobiles [T^{-1}]

Le concept de double-perméabilité considère que le milieu poreux est composé de deux régions avec des conditions d'écoulement rapide dans la macroporosité et plus lente dans la microporosité. La différence avec le concept de double porosité est donc que l'écoulement peut se produire dans les deux zones, il n'y a pas de région immobile. Deux équations distinctes décrivent donc le transport de l'eau dans la matrice et dans les fractures/macropores (Gerke and van Genuchten, 1993). Différents concepts mathématiques peuvent être utilisés pour décrire le transfert de l'eau dans les macropores (par exemple un modèle d'onde cinématique pour prendre en compte un transport de type gravitaire dans les macropores les plus larges (Jarvis, 2007). Le modèle MACRO développé par Larsbo and Jarvis (2003) est un modèle à double perméabilité qui décrit un écoulement gravitaire dans la macroporosité et un écoulement selon l'équation de Richards dans la microporosité.

1.1.3.3 Effets de l'agriculture de conservation sur la structure du sol et les propriétés hydriques

Stabilité des agrégats

Le labour répété fragilise les agrégats qui se désagrègent sous l'impact des gouttes de pluie. Ce phénomène provoque l'imperméabilisation de la surface du sol et réduit donc l'infiltration de l'eau tout en augmentant les risques de ruissellement (Holland, 2004). En revanche, en agriculture de conservation la présence d'un couvert végétal permanent crée une barrière physique qui protège la surface du sol. Il permet ainsi d'éviter le phénomène d'imperméabilisation qui peut être observé en

agriculture conventionnelle (Baumhardt and Lascano, 1999). De plus, la dégradation des couverts fournit de la matière organique qui s'accumule à la surface du sol (Kay and VandenBygaart, 2002) ce qui améliore la stabilité des agrégats (Devine et al., 2014).

Structure du sol et propriétés hydriques

Le rôle principal du labour est de rendre le milieu favorable à la germination des graines en produisant des conditions favorables en termes d'alimentation hydrique, d'air, de nutriments, de température, etc. Ces changements ont lieu lors de la réorganisation de la structure du sol par l'opération de labour (fragmentation, retournement, enfouissement) qui a donc un impact majeur sur les propriétés physiques et hydriques du sol. Le travail du sol crée de la macroporosité qui augmente les conductivités à saturation et proches de la saturation (Fuentes et al., 2004). Cette modification structurale n'est cependant que transitoire, la conductivité décroit drastiquement au réarrangement des particules de sols durant les cycles d'humectation et dessèchement. Mapa et al. (1986) ont par exemple montré qu'après seulement un cycle d'humectation et dessèchement, la conductivité diminuait. Par ailleurs, bien qu'il crée temporairement de nouveaux macropores, le travail du sol détruit simultanément la connectivité du réseau poral en place. Les pores sous l'horizon travaillé restent intacts mais ne sont plus connectés à la surface ce qui limite drastiquement les mouvements profonds (Cameira et al., 2003; Fuentes et al., 2004). Dans certains cas, le travail du sol répété aboutit au développement d'une couche compactée à l'interface entre l'horizon travaillé et l'horizon non travaillé. Cette couche compactée aussi appelée semelle de labour possède une conductivité hydraulique très faible qui réduit le drainage et provoque une accumulation d'eau dans la couche labourée (Alletto et al., 2010b). L'excédent d'eau est susceptible de s'évacuer par des écoulements latéraux de subsurface. L'importance des discontinuités physiques dans le démarrage des écoulements latéraux a déjà été mise en évidence (Bathke and Cassel, 1991; Weyman, 1973).

En agriculture de conservation la perturbation de la structure du sol est moins prononcée voire absente. La perturbation réduite du sol et donc des communautés qu'il abrite, permet un bon maintien du réseau poral. Les sols ont donc généralement à la fois une densité apparente plus élevée et une connectivité des pores plus importante (Gozubuyuk et al., 2014). Une meilleure continuité des macropores verticaux est donc généralement mise en évidence dans les sols non travaillés (Wahl et al., 2004). Globalement, les conditions plus favorables des systèmes en agriculture de conservation stimule les communautés du sol dont l'activité (vers de terre particulièrement) aboutit à une formation accrue de biomacropores (Shipitalo et al., 2000). En agriculture de conservation, du fait de la proportion plus importante de macropores, les écoulements préférentiels d'eau et de solutés sont supposés être plus présents. Ceci est donc susceptible d'augmenter le risque de contamination des eaux souterraines par les pesticides (Isensee and Sadeghi, 1997).

L'introduction de couverts végétaux en interculture peut cependant partiellement contrebalancer les effets négatifs sur la densité apparente puisque le développement de leur système racinaire produit des biopores (Williams and Weil, 2004; Abdollahi and Munkholm, 2014). La dégradation des racines libèrent ensuite de nouveaux chemins pour l'infiltration de l'eau. Par ailleurs, l'augmentation de la densité apparente ne se traduit pas nécessairement par une diminution de la capacité d'infiltration. En effet, la contribution d'un macropore à la diminution de la densité apparente est faible alors que sa contribution à l'infiltration de l'eau est élevée. De ce fait, la conductivité à saturation et proche de la saturation sont plus élevées malgré la densité apparente plus élevée (Green et al., 2003).

1.1.4 Influence de l'agriculture de conservation sur le devenir des pesticides dans les sols

Il existe une grande diversité de pesticides qui se caractérisent par des propriétés très variables et donc des comportements très variables. Le devenir des pesticides dans le sol est régi par plusieurs processus qui sont le transport sous forme dissoute/particulaire/gazeuse, l'adsorption, la dégradation

ou la volatilisation. Ces processus sont en interactions et conditionnent la disponibilité de la molécule (Barriuso et al., 1996).

1.1.4.1 Rappels sur les processus conditionnant le devenir des pesticides

La dégradation

La dégradation d'un pesticide dans le sol peut se faire via divers mécanismes de nature biotique et/ou abiotique (Arias-Estévez et al., 2007). La dégradation d'un pesticide dans le sol se fait en plusieurs étapes pouvant ainsi créer des produits intermédiaires appelés des métabolites (Barriuso et al., 1996). La minéralisation ou dégradation totale du pesticide ne se fait généralement que par le biais de la dégradation biologique. Elle reste la principale cause d'élimination totale d'un composé organique du sol, c'est-à-dire sa transformation en CO_2 (Calvet, 2019).

La biodégradation est assurée majoritairement par les microorganismes du sol (bactéries et champignons). Celle-ci se fait par deux mécanismes principaux qui sont le cométabolisme et le métabolisme spécifique. Le cométabolisme est généralement plus fréquent. Dans ce cas l'alimentation et la croissance de la biomasse microbienne se font par la décomposition de matières organiques différentes du pesticide. Le pesticide ne représente pas une source d'énergie pour les microorganismes, mais sa dégradation se fait en parallèle de la dégradation de la matière organique par la libération d'enzymes. Dans le cadre du métabolisme spécifique, le pesticide est une source d'énergie directe pour la communauté microbienne (Calvet et al., 2005).

L'activité des microorganismes peut être influencée par la température et l'état hydrique du sol. L'environnement chimique tel que le pH du sol ou encore la concentration en polluants dans la solution du sol peuvent également influencer la biodégradation par les microorganismes (Kah et al., 2007). De plus, la macrofaune du sol est également connue pour favoriser l'activité microbienne (Araujo et al., 2004), tout comme les plantes via les exsudats racinaires (Renella et al., 2006; Shi et al., 2011).

La dégradation abiotique se fait via des réactions chimiques. La photodégradation est due à l'adsorption des rayonnements visibles et UV par les molécules organiques (Calvet et al., 2005). Elle a lieu dès lors que le polluant organique est exposé à la lumière et peut donc se produire à la surface des couverts végétaux et à la surface du sol s'il n'est pas ombragé par les feuilles (Katagi, 2004).

La dégradation des pesticides est généralement représentée par une cinétique d'ordre 1 :

$$\frac{dc}{dt} = \mu_W c \qquad (1.9)$$

Où μ_W est la constante de dégradation [T^{-1}] et c est la concentration du pesticide dans la fraction disponible [$M.M^{-1}$].

La demi-vie de dégradation ou DT_{50} est souvent utilisée pour représenter la vitesse de la dégradation. La DT_{50} correspond à la durée nécessaire pour que la moitié de la quantité initialement présente de pesticide se dégrade. La relation suivante lie la DT_{50} et la constante de dégradation :

$$DT_{50} = \frac{ln2}{\mu_W} \qquad (1.10)$$

L'adsorption

L'adsorption d'un pesticide correspond à une interaction de type physico-chimique faisant intervenir des interactions moléculaires de force variable : liaison covalente, liaison hydrogène, complexation chimique, etc (Calvet et al., 2005). Elle peut se produire à la surface des constituants minéraux (minéraux argileux, oxydes, etc.) et des constituants organiques (matière organique, résidus végétaux) du sol.

L'adsorption est en théorie un phénomène réversible, la libération très lente des molécules peut cependant donner une apparence irréversible au phénomène (Calvet, 2019). L'adsorption d'un pesticide varie de complètement réversible à complètement irréversible (Gevao et al., 2000).

Dans le sol, plusieurs facteurs peuvent favoriser l'adsorption d'un constituant. Ainsi, la matière organique du sol ou encore le pH peuvent influencer l'adsorption d'un pesticide (Dyson et al., 2002). D'autres constituants tels que les argiles peuvent favoriser l'adsorption (Sheng et al., 2001). La complexation chimique avec les métaux plus particulièrement les cations métalliques (présents en abondance dans les sols) des surfaces minérales et organiques contribue à l'adsorption. Quand un pesticide reste associé au sol par des liaisons tellement fortes qu'il ne peut être décroché par des solvants sans altérer la molécule, on parle de résidus non extractibles (Winkelmann and Klaine, 1991). Des facteurs tels que l'activité biologique du sol et la quantité de matière organique ont généralement une influence sur la formation des résidus non extractibles (Barriuso et al., 2008).

Classiquement, la sorption d'un pesticide sur un sol est déterminé par la mise en contact d'une solution de concentration connue en pesticide avec une masse de sol connue. Le phénomène de sorption se traduit par une diminution de la concentration du pesticide dans la solution apportée et une augmentation simultanée de sa concentration à la surface du sol. Quand la concentration de la solution et la quantité adsorbée ne varient plus, l'équilibre est atteint.

La répartition de la molécule entre la phase liquide et la phase adsorbée peut alors être caractérisée par le coefficient de partage ou de distribution K_d :

$$K_d = \frac{S}{C_{eq}} \qquad (1.11)$$

Où S correspond à la quantité de pesticide adsorbé à l'équilibre sur le sol [$M.M^{-1}$] et C_{eq} correspond à la concentration de la solution à l'équilibre [$M.L^{-3}$].

Ce coefficient peut être normalisé par la quantité de carbone organique dans le sol. Le K_{OC} correspond à la quantification de la capacité des constituants organiques à retenir les pesticides.

La S et C_{eq} n'est pas nécessairement proportionnelle pouvant dépendre de la concentration du pesticide. Dans ce cas, l'isotherme de sorption qui représente la relation entre S et C_{eq} pour

différentes concentrations initiales n'est pas linéaire. Le formalisme de Freundlich est un des plus utilisés pour décrire l'adsorption des solutés.

L'équation suivante est la formulation de l'isotherme de Freundlich :

$$S = K_f {C_{eq}}^{n_f} \quad (1.12)$$

Où K_f est le coefficient de distribution de Freundlich [$L^3.M^{-1}$] et n_f témoigne du degré de la non-linéarité de l'isotherme.

Le transport en phase dissoute et particulaire

Le transport d'un polluant peut se faire à l'état dissous par lixiviation. Celui-ci est dû aux phénomènes de diffusion moléculaire, de convection et de dispersion hydrodynamique. L'importance du flux va d'une part être déterminée par la disponibilité du polluant et d'autre part par le régime hydrodynamique du sol (Calvet et al., 2005). La lixiviation est une source de contamination des eaux souterraines.

Le transport peut également se faire en phase particulaire. Dans le sol, suite à l'altération de sa structure, les particules fines libérées sont susceptibles d'être transportées par l'eau. Les particules pouvant retenir les polluants, elles peuvent favoriser leur transport vertical par co-transport (Barriuso et al., 1996). De même, des polluants retenus à la surface du sol peuvent devenir mobiles et contaminer les eaux de surface avec le décrochement de particules de sol par érosion éolienne ou hydrique (Taghavi et al., 2011). Le transport particulaire est donc une source de contamination des eaux souterraines et des eaux superficielles.

Le transport en phase gazeuse - La volatilisation

La volatilisation correspond à un transport en phase gazeuse vers l'atmosphère. Celle-ci se produit généralement directement après l'application du pesticide (Charbonnier et al., 2015). Elle est déterminée par les propriétés physico-chimiques des pesticides : la pression de vapeur saturante, la

solubilité dans l'eau et le coefficient d'adsorption (Bedos et al., 2002). Des molécules à caractère hydrophobe ayant peu d'affinité pour l'eau peuvent potentiellement plus se volatiliser (Calvet, 2019).

Facteurs complémentaires influençant le devenir des pesticides

Les facteurs climatiques comme le temps d'arrivée de la première pluie post-application des pesticides, la durée de celle-ci et son intensité sont des paramètres majeurs pouvant influencer la dissipation des pesticides (Sigua et al., 1993; Isensee and Sadeghi, 1997). Récemment Aslam et al. (2014) ont montré l'influence des régimes de pluies sur la lixiviation du glyphosate et du S-métolachlore dans des colonnes reconstituées avec mulch en surface. La dissipation du S-métolachlore était plus importante sous des pluies intenses et peu fréquentes tandis que le glyphosate était peu affecté par les 2 régimes de pluie différents.

La formulation (substance active + adjuvant) et les propriétés du pesticide (solubilité par exemple) sont d'autres facteurs importants puisqu'ils vont conditionner son interaction avec l'environnement et donc son devenir (Arias-Estévez et al., 2007; Calvet, 2019).

1.1.4.2 Modèles de transport des solutés non conservatifs

Pour un soluté retenu et dégradé, à l'équation de convection-dispersion (Eq. 1.6) se rajoute un terme relatif à l'adsorption et un terme relatif à la dégradation du soluté. L'équation du transport, monodimensionnelle, dans le cas d'une adsorption à l'équilibre et linéaire et d'une cinétique de dégradation d'ordre 1, est la suivante :

$$\theta R \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - \mu_W \theta C \qquad (1.13)$$

Avec R le facteur de retard du fait de l'adsorption du soluté:

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \qquad (1.14)$$

Où ρ est la masse volumique apparente du sol [$M.L^{-3}$]

Ces équations concernent un transport en équilibre physique et équilibre chimique. Cependant, en réalité, le sol est un milieu très hétérogène ce qui provoque des conditions de circulation pouvant être très variables. Cette hétérogénéité se traduit par l'apparition de non équilibres physique et chimique.

Exemples de transports en conditions de non équilibre chimique

Le concept de non équilibre chimique le plus simple considère que la sorption ne se fait pas de manière instantanée mais selon une cinétique du premier ordre (Šimůnek and van Genuchten, 2008).

Selim et al. (1976) et van Genuchten and Wagenet (1989) considèrent que les deux situations, équilibre et non équilibre chimique peuvent se produire dans le sol, et ils définissent deux types de sites de sorption. L'adsorption se produit de manière instantanée sur une partie des sites. Sur l'autre partie des sites, la sorption est variable dans le temps et décrite par une cinétique du premier ordre.

L'extension de ce concept peut également considérer que l'adsorption est continuellement variable dans le temps sur les deux types de sites mais avec des vitesses différentes entre les types de sites (Šimůnek and van Genuchten, 2008).

Les phénomènes de non équilibre chimique peuvent se superposer aux phénomènes de non équilibre physique. Par exemple, la combinaison des modèles à double perméabilité et de sorption à deux types de sites considère que l'adsorption instantanée et cinétique peut se produire à la fois dans les fractures et dans la matrice (Pot et al., 2005).

1.1.4.3 Effet des pratiques agricoles sur le devenir des pesticides

Concernant le devenir des pesticides au champ, aussi bien de plus fortes (Elliott et al., 2000), de plus basses (Gish et al., 1995) ou des pertes égales ont été rapportées (Fortin et al., 2002) dans des sols en travail réduit / non travail par rapport à des champs labourés. Les résultats sont également contrastés dans les études de laboratoires. Des tendances inverses peuvent même être trouvées pour

un même pesticide. Par exemple, Levanon et al. (1993) ont trouvé plus d'atrazine dans les solutions de colonnes de sol non perturbé sous labour par rapport à du non labour. Tandis que Sigua et al. (1995) ont trouvé une quantité plus importante d'atrazine dans les solutions de colonnes de sols non perturbé sous non labour. Les quelques études récentes confirment qu'il reste difficile à ce jour d'établir des tendances claires quant au devenir des pesticides dans les sols sous des pratiques agricoles contrastées. Dans une étude récente, Porfiri et al. (2015) ne trouvaient pas d'effet sur les concentrations des pics de l'imazapyre ou sur ses paramètres de transport selon un modèle de convection-dispersion hors équilibre entre un champ labouré et un champ non travaillé. Okada et al. (2016) ont également trouvé qu'il n'y avait pas d'influence du travail du sol (labour et non travail du sol) sur la lixiviation du glyphosate dans des colonnes de sol non perturbé.

Une des difficultés réside sans doute dans le fait que les facteurs affectant le devenir des pesticides dans le sol sont nombreux et variés (pratiques agricoles, types de sol, conditions climatiques, propriétés du pesticide, etc). De plus, les systèmes en agriculture de conservation sont des systèmes complexes résultant d'une combinaison de pratiques. Chacune de ces pratiques peut avoir un effet propre, et ne considérer qu'une seule de ces pratiques peut aboutir à des résultats contradictoires résultant de leur interaction.

Les résidus de cultures laissés à la surface du sol provoquent une augmentation du contenu en matière organique à la surface du sol. L'augmentation de la matière organique est également susceptible de favoriser la dégradation des pesticides par cométabolisme en favorisant les communautés dégradantes. Des conditions plus fraiches et plus humides sous mulch peuvent également favoriser l'activité et la biomasse microbienne (Kladivko, 2001; Rabary et al., 2008). La présence de mulch à la surface de sol permet en effet d'améliorer le contenu en eau du sol en limitant l'évaporation (Balwinder et al., 2011). L'augmentation de la matière organique est également susceptible d'améliorer la capacité de sorption du sol pour des molécules avec une forte affinité pour la matière organique (Six et al., 1999; Ding et al., 2002a, 2002b). De plus, la rétention

des pesticides peut se produire directement sur le mulch qui peut ainsi avoir des capacités de sorption accrues par rapport aux sols nus (Nunes and Vidal, 2016). Aslam et al. (2014) ont mis en évidence que respectivement 56 % et 48 % de la quantité initiale de S-métolachlore et de glyphosate appliqués sur des colonnes de sol remanié étaient retenus dans le mulch au début de l'expérimentation. Après 84 jours de simulation de pluies intenses mais peu fréquentes (2 par mois, 20 $mm.h^{-1}$), 11 % de la dose initiale de S-métolachlore et 16-17 % de la dose initiale de glyphosate sont toujours retenus dans le mulch. La présence d'un mulch influence le devenir des pesticides mais la nature des espèces composant le mulch peut également avoir un impact sur la quantité de pesticide retenue (Cassigneul et al., 2015, 2016). Les trois processus majeurs de dissipation des pesticides (transport, adsorption et dégradation) étant en compétition quant à la disponibilité, l'augmentation de la rétention et/ou de la dégradation dans les systèmes en agriculture de conservation peut permettre de limiter la fuite du pesticide en profondeur (Fermanich and Daniel, 1991).

1.1.4.4 Modélisation du devenir des pesticides

Les pratiques ont un impact majeur sur l'infiltration de l'eau et les transferts de pesticides. C'est pourquoi aujourd'hui le développement d'outils permettant de simuler l'influence des pratiques agricoles sur le devenir de l'eau et des pesticides dans le sol apparait indispensable, les études *in situ* étant trop couteuses et consommatrices en temps.

De nombreux modèles ont été développés pour évaluer le transfert de pesticides de la surface du sol aux eaux souterraines suite à leur application au champ. Notamment, les modèles du groupe européen FOCUS permettent de prendre en compte les processus majeurs impliqués dans le devenir des pesticides : sorption, dégradation, volatilisation, absorption racinaire, interception par la canopée et lessivage, érosion et ruissellement (FOCUS, 2000). Une étude de Marín-Benito et al. (2014) a mis en évidence que les modèles PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales; Leistra et al., 2001), MACRO (Water and solute transport in macroporous soils;

Larsbo and Jarvis, 2003) PRZM (Pesticide Root Zone Model; Carsel et al., 1998), ne permettaient pas de simuler correctement la dynamique de l'eau ou la quantité totale d'eau percolée au champ dans des lysimètres. Particulièrement, le modèle capacitif PRZM présentait plus de difficultés que MACRO et PEARL. De ce fait, en lien avec une forte surestimation des écoulements d'eau par PRZM, les concentrations moyennes de pesticides lixivié (S-métolachlore et mésotrione) étaient largement surestimées par ce modèle comparé à PEARL et MACRO.

La représentation de l'effet des pratiques agricoles innovantes dans les modèles est cependant à ce jour encore assez peu représentée. Des modèles comme Root Zone Water Quality Model (RZWQM) permettent de simuler le devenir des pesticides en tenant compte de diverses pratiques agricoles : travail du sol conventionnel ou réduit, couverture du sol par des résidus, rotations de cultures, application de fertilisants et des pesticides, irrigation, drainage (Malone et al., 2004a; Wauchope et al., 2004). Mottes et al. (2014) ont analysé de nombreux modèles simulant le devenir des pesticides à l'échelle du champ (GLEAMS, I-pest, MACRO, PEARL, PestLCI, PRZM, R-pest, RZWQM) et du bassin versant et incluant les processus d'infiltration, d'érosion, de ruissellement et de dérive. Dans les modèles étudiés, l'effet des pratiques (application du pesticide, travail du sol, gestion de la couverture du sol) sur les processus de devenir des pesticides se fait par la modification d'une caractéristique environnementale (propriétés hydriques par exemple). Quatre niveaux d'intégration des pratiques agricoles dans les modèles ont été mis en évidence : (i) le processus n'est pas représenté, l'intégration des pratiques n'a donc pas d'effets ; (ii) la caractéristique environnementale affectée par la pratique n'a pas d'effet sur le processus ; (iii) il n'y a pas de module simulant l'effet sur la caractéristique environnementale bien que le processus soit représenté ; (iv) les pratiques ont un effet sur le processus par la modification de la caractéristique environnementale. Ainsi des modèles tels que MACRO ou PEARL ne permettent pas de simuler la présence de résidus. Les modèles RZWQM, PRZM, R-pest et GLEAMS peuvent simuler la présence de mulch à la surface du sol mais ne prennent pas en compte l'effet de cette couverture sur le devenir des pesticides. De manière générale, les modèles de transfert des pesticides ne simulent

pas le mélange d'espèce, la présence de cultures intermédiaires et la gestion des adventices. La représentation des pratiques agricoles innovantes dans ces modèles de transferts de pesticides est cependant nécessaire pour évaluer les transferts dans ces conditions particulières.

Ainsi, plus récemment, certains auteurs ont tenté de combiner des modèles de devenir des pesticides avec des modèles de culture. En effet, ces derniers sont particulièrement adaptés pour représenter une grande diversité des situations culturales. Queyrel et al. (2016) ont par exemple inclut un module de pesticides dans le modèle de culture STICS et ont évalué la capacité de STICS-Pest à simuler le devenir de plusieurs herbicides. Le résultat des simulations de résidus de pesticides dans le sol variait d'assez bon à médiocre selon les sites étudiés. Ces résultats semblaient plus reliés à une difficulté du modèle à simuler les flux d'eau qu'à une mauvaise calibration des propriétés des pesticides. Notamment, la représentation de phénomènes tels que les écoulements préférentiels ne sont pas pris en compte dans le modèle et conduisent fortement à surestimer les quantités de résidus de pesticides dans le sol.

Plus récemment, Lammoglia et al. (2017) ont successivement utilisé les modèles STICS et MACRO pour simuler la lixiviation des pesticides sous différents systèmes culturaux. Les sorties de STICS telles que le LAI[4], la profondeur d'enracinement, la hauteur des cultures et l'évapotranspiration potentielle ont été utilisées pour forcer le modèle MACRO. Les modèles MACRO et STICS-MACRO montrent des difficultés à simuler les arrivées précoces d'imazamox en lien avec un transfert par voie d'écoulements préférentiels. La simulation des transferts de S-métolachlore était également peu satisfaisante expliqué par la faible capacité des modèles à prédire les écoulements d'eau. De meilleures simulations sont cependant généralement obtenues avec STICS-MACRO soulevant l'importance d'une bonne représentation de la croissance des plantes par un modèle de culture pour simuler le devenir des pesticides.

[4] Leaf Area Index ou Indice de Surface Foliaire qui correspond à la surface foliaire par unité de surface de sol

Marín-Benito et al. (2018) ont paramétré le modèle MACRO pour prendre en compte l'effet de la présence d'un mulch et de la présence de couvert végétaux à la surface du sol. Le système simulé était une monoculture de maïs avec des cultures intermédiaires et un mulch en surface. La couche de mulch a été apparentée à un milieu poreux composé de sable (100 %) situé à la surface du sol avec les propriétés hydrodynamiques, physico-chimiques (adsorption) et biologique (dégradation) d'une couche hautement organique. Les simulations, bien que dans le même ordre de grandeur des données observées n'ont pas permis de simuler correctement la dynamique des transferts d'eau ou de S-métolachlore durant la période considérée.

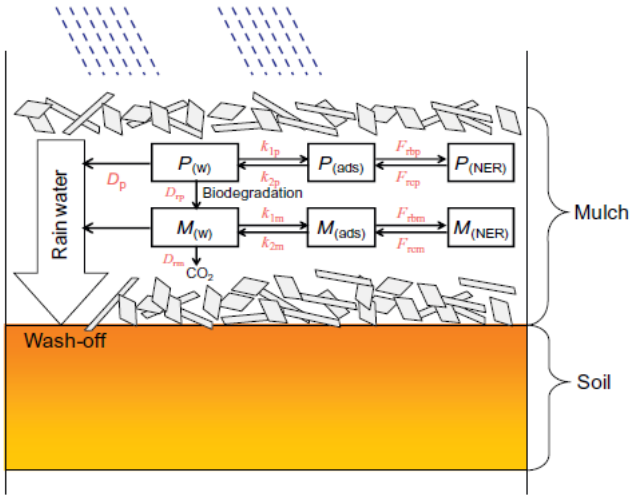


Fig. 1.7 Schéma du module pesticide dans le mulch. Les compartiments soluble (w), adsorbé (ads) et non-extractible de la molécule mère (P) et des métabolites (M) sont représentés (Aslam et al., 2018)

Aslam et al. (2018) ont utilisé le modèle PASTIS (Garnier et al., 2003) qui simule le devenir de l'eau et des pesticides dans des sols amendés par des pailles. Le modèle se compose d'un module de transfert des pesticides et d'un module de transformation de la matière organique mais leur fonctionnement est indépendant. Les deux modules ont donc été couplés pour simuler le devenir des pesticides dans le mulch et dans les couches de sol sous-jacentes en fonction de l'évolution de la matière organique du mulch et du sol (Fig. 1.7). Le module pesticide de PASTIS a été implémenté par Saffih-Hdadi et al. (2003). Il prend en compte les produits de transformation (métabolites, M) de la molécule mère du pesticide étudié (P) (Fig. 1.7). Le pesticide et ses métabolites sont présents à l'état soluble ($P_{(w)}$ et $M_{(w)}$), faiblement adsorbé ($P_{(ads)}$ et $M_{(ads)}$) et non extractible ($P_{(NER)}$ et

$M_{(NER)}$). Les échanges entre ces compartiments sont décrits par des cinétiques du premier ordre. De plus, le modèle prévoit la diffusion à travers l'eau de pluie des pools solubles $P_{(w)}$ et $M_{(w)}$ du mulch vers les pools solubles du sol. La dégradation du pesticide ne peut se produire que dans les compartiments solubles. Il s'agit d'une des rares tentatives de prendre en compte le mulch comme un compartiment distinct du sol (à la différence de l'étude de Marín-Benito et al. (2018)). Comme démontré par Aslam et al. (2018) celui-ci a une importance particulière pour l'interception et le relargage de pesticides vers le sol. Ceci devrait permettre d'améliorer les simulations de transferts de pesticides en agriculture de conservation

1.1.5 Conclusions

La première partie de ce chapitre a fait l'état des lieux des connaissances actuelles concernant le devenir de l'eau et des pesticides dans les sols agricoles cultivés en agriculture dite conventionnelle (labour) et en agriculture de conservation (travail du sol réduit, couvert végétaux, diversification des rotations). Il ressort que les résultats sont encore à ce jour contradictoires. Une limite majeure réside probablement dans la manière d'étudier les effets des pratiques agricoles sur les propriétés du sol. Palm et al. (2014) ont pointé que généralement les impacts du travail du sol, de la longueur de rotation et de la gestion des résidus sur le stock de carbone étaient évalués séparément bien que les trois pratiques interagissent dans les systèmes en agriculture de conservation. Un constat similaire peut être fait concernant l'effet des pratiques agricoles sur les propriétés hydrauliques pouvant en partie expliquer les résultats contradictoires observés concernant le devenir de l'eau et des pesticides dans le sol. Considérer les systèmes agricoles dans leur ensemble c'est-à-dire en prenant en compte l'ensemble des pratiques mises en place et leurs interactions (travail du sol, gestion des résidus, longueur des rotations) apparait nécessaire pour évaluer de manière cohérente les effets de l'agriculture de conservation. Un meilleure prise en compte de ces pratiques agricoles innovantes dans les modèles de prédiction apparait nécessaire afin d'évaluer correctement les risques de transfert de pesticides.

1.2 Cas d'étude : le Bassin Adour Garonne

1.2.1 Place de l'agriculture de conservation dans le Bassin Adour Garonne

Dans le BAG, les exploitations agricoles se répartissent sur 5,3 Mha ce qui représente près de 50 % de la surface du BAG et 20 % de la SAU de l'ensemble du territoire français. La ressource en eau y est soumise à une forte pression aussi bien en termes de quantité qu'en termes de qualité.

Dans le BAG, en moyenne, près de 900 millions de m^3 d'eau sont prélevés annuellement (Agence de l'eau, 2018). Comptant plus du tiers des surfaces irriguées en France, ces prélèvements sont donc en grande partie à destination de l'irrigation. Les prélèvements agricoles représentent 42 % des prélèvements tout usage confondu sur l'année. Cependant, ils sont concentrés sur la période d'étiage des cours d'eau et représentent près de 80 % des prélèvements totaux pendant cette période. Ainsi il a été évalué que 20 % des masses d'eau superficielles du BAG subissent une pression significative de prélèvements pour l'irrigation. Tout usage confondu, il a été évalué que 16 % des masses d'eau souterraines subissent une pression en termes de prélèvement, ces prélèvements étant utilisés pour moitié environ par l'agriculture, surtout en ce qui concerne les masses d'eau souterraine libre (SDAGE, 2019).

Cependant la ressource en eau ne subit pas des pressions uniquement en termes de prélèvement mais elle est également soumise à des pressions phytosanitaires. Bien que les agriculteurs du bassin, comme plus largement au niveau national, soient déjà sensibilisés à l'impact des pesticides (notamment lors du Certiphyto, formation obligatoire pour tous les utilisateurs de pesticides professionnels), l'agriculture reste malgré tout à l'origine d'une importante pollution en lien avec ces contaminants. Il a été évalué que 40 % des masses d'eau superficielles et 40 % des masses d'eau souterraines sont soumises à une pression significative des phytosanitaires (SDAGE, 2019).

La mission essentielle de l'Agence de l'eau Adour-Garonne vise à préserver et à gérer au mieux les ressources en eau des bassins de l'Adour, de la Garonne, de la Dordogne et de la Charente. L'agence promeut aujourd'hui l'agriculture biologique, l'agriculture de conservation ou encore

l'agroforesterie pour lutter contre la pression sur les cours d'eau et sur les sols pour atteindre le bon état des masses d'eau fixé par la directive européenne. L'agriculture de conservation, entre autre, permettrait de concilier protection de la ressource en eau et agriculture performante, c'est pourquoi elle fait l'objet de nombreuses études dans le bassin Adour-Garonne.

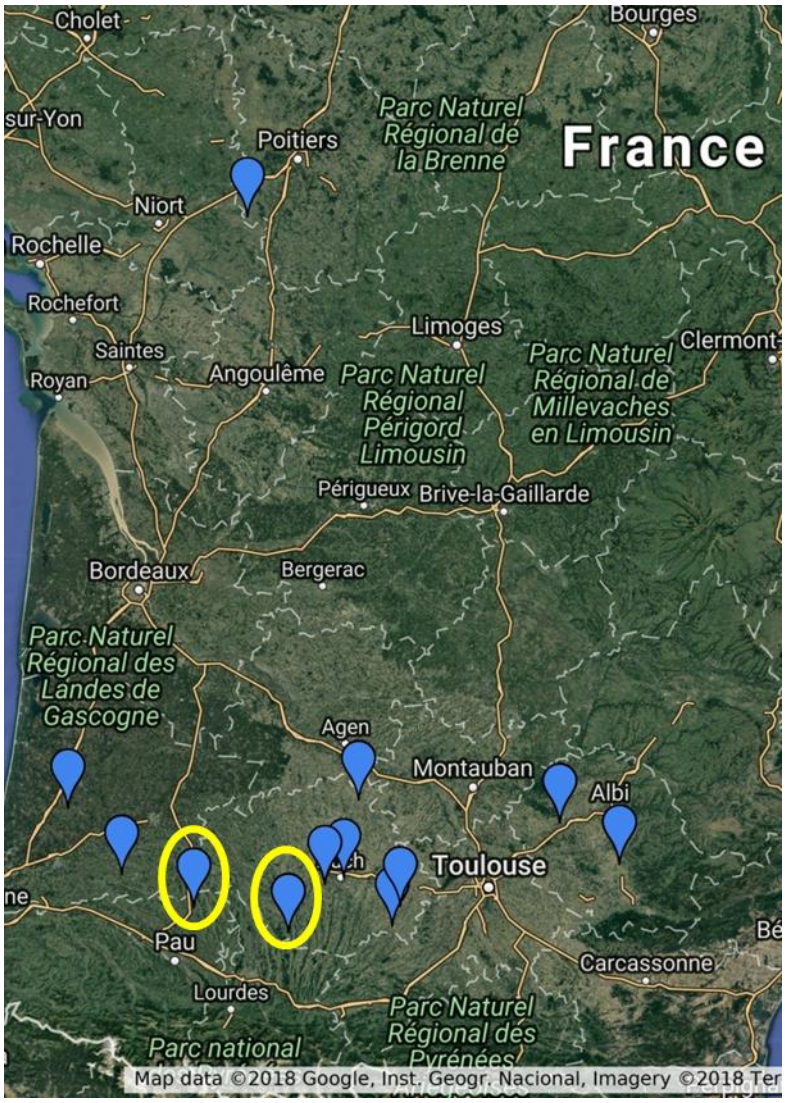


Fig. 1.8 Localisation des sites d'études du projet BAG'AGES. Les deux parcelles entourées en jaune sont des parcelles couples

Une de ces études est le projet BAG'AGES (Bassin Adour Garonne : Quelles performances des pratiques agroécologiques), dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. C'est un projet de recherche se déroulant sur une durée de 6 ans (2015-2021) et réunissant 17 partenaires. Les objectifs du projet BAG'AGES sont de caractériser et quantifier à l'échelle de la parcelle agricole et du bassin versant, les impacts de différentes pratiques agricoles (i) sur le devenir de l'eau (ii) sur différents processus

écosystémiques complémentaires (iii) sur les performances technico-économiques des exploitations agricoles. Pour répondre à ces objectifs, le projet mobilise notamment 12 parcelles, principalement chez des agriculteurs, dont 3 parcelles dites « couples » qui sont réparties sur le Bassin Adour Garonne (Fig. 1.8). Les pratiques étudiées sont : l'introduction de cultures intermédiaires multi-services en interculture et leurs effets sur le bilan hydrique, l'agriculture de conservation (réduction du travail du sol, cultures intermédiaires multi-services, diversification des rotations) et l'agroforesterie.

1.2.2 Description des systèmes étudiés

Deux groupes d'agriculteurs du réseau BAG'AGES ont été mobilisés pour les travaux de cette thèse. Les deux sites sont situés dans le département des Pyrénées-Atlantiques et dans le département du Gers (Fig. 1.8). Sur ces deux sites, les parcelles ont la particularité d'être des parcelles « couples ». Il s'agit de deux parcelles accolées, l'une étant cultivée en agriculture conventionnelle (avec labour régulier) et la seconde en agriculture de conservation. La proximité spatiale des parcelles assure un minimum de différences au niveau des conditions climatiques et de la composition texturale du sol. Les différences observées entre les parcelles devraient donc être seulement dues aux différences liées aux pratiques culturales.

Site des Pyrénées-Atlantiques

D'après le Référentiel pédologique français, le sol est un veracrisol (AFES, 2008) localement appelé «Touyas». Il se constitue d'un profond horizon organique (50 à 80 cm de profondeur). C'est un sol limoneux fin qui comprend surtout des limons fins avec une faible proportion de sables. C'est un sol avec un fort potentiel agronomique, notamment pour les cultures de maïs (rendement moyen ≈ 13-15 $t.ha^{-1}$) et de soja (rendement moyen ≈ 3,7-4,2 $t.ha^{-1}$). Les cultures sont principalement réalisées sans irrigation.



Fig. 1.9 Photo de la parcelle en agriculture conventionnelle (à gauche) et de la parcelle en agriculture de conservation (à droite) du site des Pyrénées Atlantiques

La parcelle en agriculture de conservation (Fig. 1.9 à droite de la station météo) est passée en semis direct en 2006. L'agriculteur met en place un couvert végétal durant l'interculture composé généralement d'un mélange de féverole et de phacélie. La parcelle présentant un fort potentiel agronomique, l'agriculteur la cultive avec une rotation à dominante maïs. La table 1.1 résume les traitements phytosanitaires appliqués en 2017 sur culture de maïs (année de prélèvement des colonnes de sol non perturbé sur le site dans les Pyrénées-Atlantiques, cf. Chapitre 3).

Table 1.1 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture de conservation du site des Pyrénées-Atlantiques - culture maïs (2017). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse

Nature	Nom commercial	Matière active	Concentration		Dose appliquée (kg.ha^{-1} ou L.ha^{-1})
Molluscicide	Contrelimace	métaldéhyde	30	g/kg	2 kg dans la ligne de semis
Herbicide		glyphosate	360	g/L	1.5
Herbicide	Camix	mésotrione	40	g/L	2.7
		S-métolachlore	400		
Herbicide	Mondine	Foramsulfuron	30	g/L	0.75
		thiencarbazone-méthyl	10		
		cyprosulfamide	15		
Herbicide	Dicavel	dicamba	480	g/L	0.15

La parcelle en agriculture conventionnelle (Fig. 1.9 à gauche de la station météo) est labourée à une profondeur d'environ 22-23 cm. En complément pour la préparation du lit de semence, il y a un passage de vibroculteur. Cette parcelle est cultivée en monoculture de maïs. La table 1.2 résume les traitements phytosanitaires appliqués en 2017 sur culture de maïs (année de prélèvement des colonnes de sol non perturbé sur le site dans les Pyrénées-Atlantiques, cf. Chapitre 3).

Table 1.2 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture conventionnelle du site des Pyrénées-Atlantiques - culture maïs (2017). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse

Nature	Nom commercial	Matière active	Concentration		Dose appliquée (kg.ha^{-1} ou L.ha^{-1})
Molluscicide		métaldéhyde	50	g/kg	3
Herbicide	Isard	dimethenamid-p	720	g/L	1.3
Herbicide	Eblem Flo	bromoxynil	401,6	g/L	0.5
Herbicide	Manivel	dicamba	480	g/L	0.2

Site du Gers

D'après le Référentiel pédologique français, le sol est un luvisol-redoxisol (AFES, 2008) localement appelé «Boulbènes». Il se compose d'une couche limoneuse en surface (limons fins + limons grossiers ≈ 450-500 g.kg^{-1}) et d'un horizon argileux illuvial apparaissant entre 45 et 55 cm de profondeur. Le substrat est une couche de galets alluviaux imperméables apparaissant à environ 60-80 cm de profondeur. Les horizons de surface ont généralement une teneur en carbone organique faible (<7-8 g.kg^{-1}) et une teneur en limon élevée. Ils sont donc particulièrement sensibles au phénomène de battance qui aboutit à la formation d'une croûte imperméable à la surface du sol. En raison de ces propriétés (notamment des conditions hydromorphiques à faible profondeur), ce type de sol a un potentiel agronomique modéré avec principalement des cultures irriguées (rendements moyens de maïs ≈ 10-12 t.ha^{-1}).



Fig. 1.10 Photo de la parcelle en agriculture conventionnelle (à gauche) et de la parcelle en agriculture de conservation (à droite) du site du Gers

La parcelle en agriculture de conservation (Fig. 1.10 à droite de la station météo) est passée en semis direct en 2000. L'agriculteur met en place un couvert végétal durant l'interculture composé généralement d'un mélange de deux céréales et de féverole. La parcelle est cultivée selon une rotation céréales – maïs – soja. La table 1.3 résume les traitements phytosanitaires appliqués en 2018 sur culture de soja (année de prélèvement des colonnes de sol non perturbé sur le site du Gers, cf. Chapitre 3).

Table 1.3 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture de conservation du site du Gers culture soja (2018). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse

Nature	Nom commercial	Matière active	Concentration		Dose appliquée (kg.ha^{-1} ou L.ha^{-1})
Molluscicide	Metalixion	métaldéhyde	50	g/kg	2.5
Herbicide	Tartan XL	glyphosate	485,8	g/L	1.5
Herbicide	Pampa premium	nicosulfuron	60	g/L	0.25
Herbicide	Auxo	bromoxynil octanoate	262	g/L	0.4
		tembotrione	50		
Herbicide	Banvel 4S	dicamba	656,7	g/L	0.1

La parcelle en agriculture conventionnelle (Fig. 1.10 à gauche de la station météo) est labourée à une profondeur d'environ 30 cm. En complément pour la préparation du lit de semence, il y a un passage de vibroculteur puis de herse rotative. Cette parcelle est cultivée en monoculture de maïs et en hiver le sol reste nu. La table 1.4 résume les traitements phytosanitaires appliqués en 2018 sur culture de maïs (année de prélèvement des colonnes de sol non perturbé sur le site du Gers, cf. Chapitre 3).

Table 1.4 Traitement herbicide et molluscicide sur la parcelle en agriculture conventionnelle du site du Gers- culture maïs (2018). Les pesticides colorés en orange sont ceux ayant fait l'objet du travail de thèse

Nature	Nom commercial	Matière active	Concentration		Dose appliquée (kg.ha^{-1} ou L.ha^{-1})
Molluscicide	Metarex	métaldéhyde	40	g/kg	3
Herbicide	Pampa	nicosulfuron	40	g/L	0.9
Herbicide	Elumis	nicosulfuron	30	g/L	0.7
		mésotrione	75		
Herbicide	Casper	dicamba	500	g/L	0.75
		prosulfuron	50		

Principales caractéristiques des sols des deux sites

Table 1.5 Teneurs en argile, limon, sable et carbone

Site	Système agricole	Profondeur	Teneur en argile	Teneur en limon	Teneur en sable	Teneur en carbone
		cm	%	%	%	$g.kg^{-1}$
Pyrénées-Atlantiques	Agriculture de conservation	0-10	15.6 ± 0.8	72.0 ± 1.0	12.4 ± 0.2	19.0 ± 0.6
		10-30	15.5 ± 1.1	72.4 ± 1.4	12.1 ± 0.3	18.4 ± 0.5
		30-60	15.6 ± 1.0	72.4 ± 1.4	12.1 ± 0.7	9.7 ± 0.8
		60-90	19.0 ± 1.0	69.4 ± 1.4	11.6 ± 0.4	3.8 ± 0.6
	Agriculture conventionnelle	0-10	16.4 ± 1.2	71.8 ± 2.1	11.8 ± 1.0	17.4 ± 2.2
		10-30	15.8 ± 1.2	73.2 ± 1.1	11.0 ± 1.7	17.4 ± 2.0
		30-60	16.1 ± 0.8	72.7 ± 2.3	11.2 ± 1.7	9.7 ± 0.7
		60-90	17.9 ± 2.2	70.7 ± 2.3	11.3 ± 0.6	4.0 ± 0.8
Gers	Agriculture de conservation	0-10	16.4 ± 2.2	59.6 ± 4.4	24.1 ± 3.2	11.4 ± 1.8
		10-30	18.0 ± 1.1	58.7 ± 2.5	23.3 ± 3.4	8.7 ± 1.1
		30-60	20.0 ± 4.6	60.1 ± 7.9	19.9 ± 3.6	5.3 ± 0.5
	Agriculture conventionnelle	0-10	12.3 ± 1.4	60.4 ± 1.7	27.3 ± 0.3	7.5 ± 1.7
		10-30	12.1 ± 0.9	59.3 ± 2.6	28.7 ± 1.7	7.6 ± 1.6
		30-60	16.7 ± 1.0	60.7 ± 3.5	22.6 ± 4.0	3.2 ± 1.5

Il y a globalement peu de différences granulométriques entre les parcelles. Sur le site du Gers, la parcelle en agriculture de conservation possède une teneur en argile légèrement plus élevée que sur la parcelle en agriculture conventionnelle associée à une teneur en sable légèrement plus faible (Table 1.5).

Concernant les teneurs en carbone, elles sont similaires sur les deux parcelles du site des Pyrénées-Atlantiques. Sur le site Gers, elles sont plus élevées en agriculture de conservation. Les teneurs sont plus élevées dans les horizons de surface et sur le site des Pyrénées-Atlantiques.

1.2.3 Description des pesticides étudiés

Dans le cadre de cette étude, trois pesticides : un molluscicide, le métaldéhyde et deux herbicides, le nicosulfuron et la mésotrione, aux propriétés assez contrastées, ont été étudiés. Très peu d'informations sont disponibles quant à leur devenir dans des sols cultivés sous différentes pratiques agricoles, ce qui a pour partie motivé leur choix pour ces travaux.

1.2.3.1 Métaldéhyde

Le métaldéhyde est une substance active découverte en 1835 dont l'action molluscicide a été mise en évidence en 1937 (Bieri, 2003). Il est utilisé depuis le début des années 1940 et reste à ce jour le molluscicide le plus utilisé étant présent dans 80 % des granulés anti-mollusques (limaces et escargots) que l'on peut trouver actuellement sur le marché (Edwards et al., 2009; Kay and Grayson, 2014). Il est notamment utilisé pour la protection des cultures de céréales, de colza et de pomme de terre (Castle et al., 2017). Il agit selon le mode d'action suivant. Il est ingéré par les mollusques puis rapidement hydrolysé en acétaldéhyde. Le mollusque produit alors un excès de mucus qui provoque une déshydratation à l'origine de sa mort (Castle et al., 2017).

On lui attribue généralement un temps de demi-vie (DT_{50}) autour de quelques jours (Bieri, 2003; Zhang et al., 2011; PPDB, 2020). Il est considéré comme étant peu retenu et hautement mobile du fait de son faible coefficient de sorption sur la matière organique, K_{oc} (Castle et al., 2017 ; PPDB, 2020). Ceci explique sans doute pourquoi il est fréquemment retrouvé dans l'environnement aquatique. Dans le sol, son produit intermédiaire de dégradation est l'acétaldéhyde (Castle et al., 2017).

D'autres organismes du sol partageant le même habitat et donc la même zone de traitement phytosanitaire sont susceptibles d'être affectés par les traitements. Cependant, il n'existe que peu d'alternatives au métaldéhyde, la seule actuellement étant l'utilisation de l'orthophosphate de fer. Il est également commercialisé sous la forme de granulés. (Edwards et al., 2009) ont cependant démontré en comparant l'impact de ces deux produits que le métaldéhyde n'impactait pas l'activité, la survie et la croissance de *Lumbricus terrestris* tandis que la formulation Sluggo® de l'orthophosphate de fer avait un impact négatif.

Bien qu'il soit utilisé depuis près de 80 ans, il n'y a finalement que peu d'études concernant le devenir du métaldéhyde dans l'environnement. Il est cependant considéré comme un polluant émergent au regard de la pollution de l'eau au Royaume Uni (Stuart et al., 2012), faisant même

l'objet de campagne de sensibilisation pour de bonnes pratiques. Kay and Grayson (2014) ont mis en évidence que les concentrations mesurées dans les eaux de surface sont supérieures au seuil fixé par la directive européenne. En France, il a été retrouvé en concentration trop élevée dans des étangs d'élevage piscicole consécutivement à une contamination par ruissellement des parcelles agricoles environnantes (Lazartigues et al., 2012).

Son utilisation massive et quasi exclusive, en fait un réel problème environnemental. Il n'existe actuellement aucune littérature s'intéressant au devenir du métaldéhyde dans différents systèmes agricoles.

1.2.3.2 Nicosulfuron

Le nicosulfuron est une sulfonylurée (SU). Les SUs sont considérées comme une classe récente d'herbicide, le premier à être commercialisé étant le sulfometuron en 1982 aux Etats-Unis (Russell et al., 2002; Azcarate et al., 2015). Ils sont réputés pour leur faible dose d'application, leur sélectivité et leur efficacité. Ils sont donc très utilisés pour le contrôle d'adventices à feuilles larges annuelles ou pérennes dans de nombreuses cultures. Le nicosulfuron plus particulièrement est commercialisé depuis les années 1990. Il est utilisé pour le contrôle sélectif post-émergence des adventices annuelles et vivaces dans les cultures de maïs principalement (Regitano and Koskinen, 2008; Wu and Chen, 2010). Les SUs sont des inhibiteurs très efficaces de la division cellulaires chez les plantes (Russell et al., 2002). Ce sont des inhibiteurs de l'acétolactate synthase qui est au centre de la biosynthèse de trois acides aminés essentiels la leucine, l'isoleucine et la valine (Karpouzas et al., 2014 ; Azcarate et al., 2015). Le nicosulfuron est un herbicide systémique qui pénètre dans la plante via l'absorption par le feuillage et les racines puis est transféré jusqu'à son site d'action par la sève (EFSA, 2007).

Grâce au faible taux d'application, les SUs ont longtemps été considérées comme respectueuses de l'environnement. Typiquement, le nicosulfuron est appliqué à des taux inférieurs à 100 $g.ha^{-1}$ (Regitano and Koskinen, 2008). Cependant, les SUs sont des acides faibles et sont donc

généralement peu adsorbées sur les sols pour des pH supérieurs à leur pKa (4.78 et 7.58, EFSA (2007)) puisqu'ils sont majoritairement sous forme anionique (Regitano and Koskinen, 2008; Caceres-Jensen et al., 2020). Du fait de cette forte mobilité, le nicosulfuron est susceptible de contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines.

Dans le sol, le nicosulfuron est dégradé par déméthylation suivi d'un clivage du cycle pyriminidyl (Azcarate et al., 2018). En condition aérobie, le nicosulfuron produit 5 métabolites. Sa minéralisation totale est cependant faible (autour de 17 % après 112 jours) (European Food Safety Authority, 2007). Sa DT_{50} est faible par exemple de moins de 3 jours en conditions de laboratoire et de 5 jours environ en conditions de terrain comme rapporté par Poppell et al. (2002). La base de données PPDB (2020), rapporte une DT_{50} plus élevée, de l'ordre de 16.4 jours en conditions de laboratoire. Concernant la capacité de sorption, Azcarate et al. (2018) ont rapporté des K_d variant entre 0.1 et 0.4 $L.kg^{-1}$ dans des sols argentins et des K_d variant entre 0.9 et 2.3 $L.kg^{-1}$ dans des sols américains. Dans cette étude, quand une affinité des SUs a été trouvée elle était uniquement corrélée avec le contenu en matière organique. Ukrainczyk and Rashid (1995) ont également mis en évidence un potentiel d'adsorption dans les sols avec une minéralogie des argiles 2 :1. Les K_d variaient de 4.17 $L.kg^{-1}$ pour la muscovite à 456.93 $L.kg^{-1}$ pour l'hectorite. Cela suggère que le nicosulfuron comparé à d'autres SUs pourrait être moins mobile (Gonzalez and Ukrainczyk, 1999).

Concernant les communautés du sol, le nicosulfuron est susceptible d'affecter les bactéries et les champignons qui synthétisent également l'acétolate synthase (Karpouzas et al., 2014). Le rapport de l'EFSA (2007) sur le nicosulfuron suggère cependant que l'impact sur les communautés microbiennes et sur les vers de terre serait négligeable.

Du fait de sa forte mobilité, le nicosulfuron a déjà été trouvé dans les eaux de surface et souterraines. Ainsi, le nicosulfuron a été trouvé dans 8% de 25 échantillons prélevés dans des eaux souterraines aux Etats-Unis. Il a aussi été détecté dans plus de 20% des échantillons d'eau de surface d'une campagne d'étude au Canada (Azcarate et al., 2015).

Actuellement, la seule étude portant sur son devenir selon différentes pratiques agricoles s'est intéressé au processus de ruissellement (Afyuni et al., 1997). Sous des pluies simulées d'intensités variables, le ruissellement cumulé (30 min) était toujours plus élevé dans le système en agriculture conventionnel que dans le système en non travail du sol. Les résultats étaient similaires quel que soit le régime de pluie appliqué, l'année ou le site d'étude. Toutes conditions confondues, la lame d'eau ruisselée était de 0,50 ± 0,18 cm en agriculture conventionnelle et 0,21 ± 0,11 cm en non travail du sol. Les eaux de ruissellement contenaient cependant plus de nicosulfuron en non labour avec une quantité perdue par ruissellement de 2,3 % contre 1,1 % en labour durant les 5 premières minutes de pluie simulé.

1.2.3.3 Mésotrione

La mésotrione est un herbicide de la famille des tricétones. Elle a été développée à partir d'une phytotoxine naturelle (James et al., 2006). La mésotrione est un herbicide qui permet le contrôle pré et post émergence d'une large gamme d'adventices à feuilles larges et de graminées dans les cultures de maïs (Mitchell et al., 2001). L'intérêt pour la mésotrione s'est développé dans le but de remplacer l'atrazine dans les cultures de maïs. Elle cible l'enzyme 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase (HPPD) dont l'inhibition perturbe la synthèse de la plastoquinone et de l'α-tocophérol. La plante subit donc une décoloration (manque de caroténoïde), suivie d'une nécrose jusqu'à la mort (Mitchell et al., 2001; Chaabane et al., 2008).

Le pH du sol et le contenu en carbone organique ont un impact sur l'adsorption de la mésotrione (Dyson et al., 2002). Sa rétention est considérée comme faible à modérée (Chaabane et al., 2008). La mésotrione est un acide faible (pKa de 3.1) qui passe de la forme moléculaire à la forme anionique avec l'augmentation du pH (Dyson et al., 2002). Elle est donc sous forme anionique dans les sols agricoles et présente un potentiel pour les transferts en phase liquide. Les données concernant la mobilité de la mésotrione sont très limitées. Rouchaud et al. (2001) ont trouvé que la plupart des résidus de mésotrione étaient concentrés dans les 10 premiers centimètres de sol. La

mésotrione était absente ou en limite de détection à 15-20 cm de profondeur. Ils ont donc conclu à une absence de mobilité vers les couches plus profondes (sous 20 cm) en lien avec une faible mobilité et une dégradation forte. Les études menées dans les sols montrent que la mésotrione se dégrade d'abord en 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid puis en 2-amino-4-methylsulfonylbenzoic acid (Alferness and Wiebe, 2002). Pose-Juan et al. (2015) ont trouvé des DT_{50} variant de 9,7 à 43,2 jours en fonction de la dose d'application. La base de données PPDB (2020) rapporte une DT_{50} de 19,6 jours.

Sa toxicité pour les vers est considérée comme modérée (Carles et al., 2017b). Concernant les communautés microbiennes, Crouzet et al. (2010) n'ont pas mis en évidence d'effet excepté à des doses dépassant la dose d'application recommandée.

Il n'y a pas de littérature quant à son devenir dans différents systèmes agricoles.

1.3 Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, l'objectif général du travail de thèse est de caractériser l'impact des systèmes de culture sur les processus de rétention et d'infiltration de l'eau et de pesticides à l'échelle de parcelles du Bassin Adour Garonne pour apporter des éléments de réponses aux manques de connaissances actuelles. Dans ce travail, un système de culture correspond à l'interaction des pratiques agricoles (travail du sol par exemple, itinéraires techniques), d'un sol et d'un climat. Les pratiques agricoles étudiées sont l'agriculture conventionnelle avec labour et l'agriculture de conservation. Une originalité de ce travail repose sur la mobilisation d'une approche systémique pour évaluer les effets des systèmes de culture dans leur ensemble sur le devenir de l'eau et des pesticides.

L'objectif général de la thèse se décompose en deux sous objectifs reposant chacun sur deux hypothèses :

1/ Caractériser et modéliser le fonctionnement hydrique dans deux systèmes de culture contrastés sous deux pédoclimats du BAG

H1 : l'agriculture de conservation améliore la capacité du sol à infiltrer l'eau via la conservation du réseau de pores en l'absence de travail du sol et une meilleure stabilité structurale (accumulation matière organique en lien avec la présence de mulch et la restitution des plantes de services)

H2 : l'agriculture de conservation améliore la capacité du sol à retenir l'eau via une meilleure stabilité structurale et l'accumulation de matière organique

2/ Caractériser et modéliser le transport des pesticides dans deux systèmes de culture contrastés sous deux pédoclimats du BAG

H3 : l'agriculture de conservation favorise la lixiviation des pesticides via des écoulements préférentiels en lien avec une présence accrue de macropores (en lien avec un accroissement de la macrofaune du sol)

H4 : l'agriculture de conservation favorise la rétention et la dégradation des pesticides dans les horizons de surface via l'accumulation de matière organique et une activité microbiologique plus intense (décomposition du mulch)

Afin de répondre à ces deux objectifs, le travail de thèse s'articule autour de 5 parties représentées dans le schéma suivant (Fig. 1.11) et couple une multiplicité d'approches dont :

1/ une analyse d'une base de données des propriétés physiques et hydrodynamiques des sols en agriculture de conservation

2/ des expérimentations au champ et notamment des mesures des propriétés physiques et hydrodynamiques des parcelles couple du projet BAG'AGES

3/ des expérimentations au laboratoire de simulations de pluie sur colonnes,

4/ des expérimentations en microcosmes d'adsorption et de dégradation de pesticides

5/ une modélisation des processus de transport de l'eau et des pesticides et de leur devenir dans les sols

Pour diverses raisons précisées par la suite, certains travaux n'ont toutefois pas pu être réalisés dans le cadre de cette thèse. Ainsi, la modélisation des transferts d'eau et de pesticides à l'échelle des colonnes et des parcelles agricoles n'a pas pu être réalisée. Le dysfonctionnement des lysimètres mis en place dans les parcelles n'a par ailleurs pas permis de réaliser le suivi des flux d'eau et de pesticides au champ. Bien qu'il ait été réalisé dans le cadre de la thèse, le suivi in-situ des propriétés physiques et hydrodynamiques ne sera pas présenté dans ce manuscrit. Ces données auraient notamment dû être valorisées dans les chapitres relatifs à la modélisation des flux d'eau et de pesticides sur colonne et en plein champ. Néanmoins, bien que ces recherches n'aient pu aboutir, différentes pistes de réflexion et de perspectives sur la modélisation de ces données seront discutées à la fin de ce mémoire.

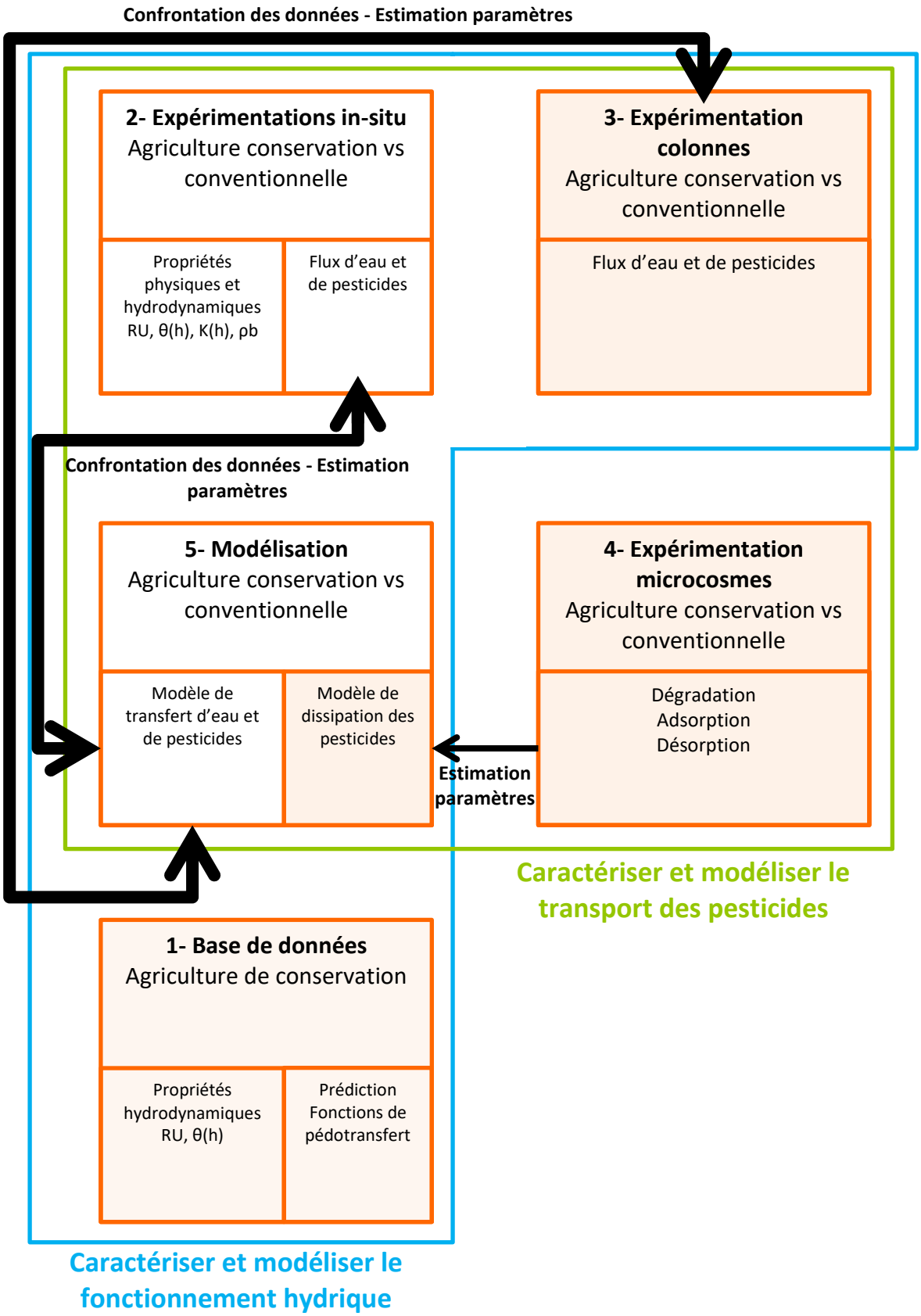


Fig. 1.11 Schéma de la démarche du travail de thèse. Les encadrés oranges entourés par une ligne bleue permettent de répondre à l'objectif 1 et les encadrés oranges entourés par une ligne verte permettent de répondre à l'objectif 2. Les encadrés pleins correspondent aux parties effectivement réalisées pendant la thèse.

Le mémoire est organisé en 5 chapitres que sont :

- Chapitre 2 : Analyse d'une base de données en agriculture de conservation pour évaluer et développer des fonctions de pédotransfert

L'objectif de cette partie est d'évaluer la performance de fonctions de pédotransfert existantes et de nouvelles fonctions de pédotransfert pour prédire la rétention de l'eau des sols en agriculture de conservation. Une base de données acquise dans le cadre du projet CASDAR TTSI (2008-2012) a été utilisée pour ce travail. Elle contient uniquement des données en agriculture de conservation également issues de parcelles se situant sur le BAG.

Les performances ont été évaluées à l'aide de critères statistiques. Une méthode de développement classiquement utilisée pour développer des fonctions de pédotransfert ainsi que deux outils de machine learning ont été utilisés pour développer les modèles.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article scientifique en anglais 'Evaluation of soil water retention characteristics in conservation agriculture using published and new pedotransfer functions' soumis à la revue 'Soil & Tillage Research'.

- Chapitre 3 : Etude de la lixiviation des pesticides sur colonnes

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du type de sol, du système agricole et des propriétés des pesticides sur le transfert de l'eau et des trois pesticides (métaldéhyde, le nicosulfuron et la mésotrione) en conditions contrôlées de laboratoire. Ces trois pesticides sont utilisés par les agriculteurs du projet aussi bien en agriculture de conservation qu'en agriculture conventionnelle. Ils ont été appliqués à la dose agronomique.

Une approche de laboratoire avec des expérimentations sur colonnes sous des pluies simulées a été mobilisée. Des conditions proches des conditions de terrain (intensité de pluie et dose agronomique pour les pesticides) ont été appliquées pour mener une expérience la plus réaliste possible.

Cette partie est présentée sous la forme d'un article scientifique 'Water and pesticide transfers in undisturbed soil columns sampled from a luvisol redoxisol and a veracrisol both cultivated under conventional and conservation agriculture' en anglais soumis à la revue 'Geoderma'.

- Chapitre 4 : Etude en microcosmes de l'adsorption et de la dégradation du nicosulfuron

L'objectif de cette partie est de comparer l'adsorption et la dégradation d'un des pesticides, le nicosulfuron dans des profils de sol prélevés dans les parcelles couples en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle du projet BAGAGES. Les expérimentations ^{14}C étant consommatrices en temps, l'étude sur les deux autres molécules n'a pu être réalisée.

Le devenir du ^{14}C-nicosulfuron a été étudié en conditions contrôlées durant une incubation de 3 mois. Le marquage avec un radio-isotope présente l'avantage particulier d'établir un bilan complet du devenir du pesticide dans le sol par la quantification de fractions (résidus non-extractibles et minéralisation spécifique du pesticide) impossible à quantifier avec un pesticide non marqué. Les coefficients d'adsorption du nicosulfuron sur le sol ont été déterminés avec la molécule non marquée. Une partie des coefficients (horizons de surface 0-10 cm et 10-30 cm) a déjà été présentée dans le chapitre 3 pour aider à l'interprétation des résultats.

Cette partie est présentée sous la forme d'un article scientifique en anglais 'Adsorption and degradation of the herbicide nicosulfuron in a Stagnic Luvisol and Vermic Umbrisol cultivated under conventional or conservation agriculture' soumis à la revue 'Environmental Science and Pollution Research'.

- Chapitre 5 : Modélisation de la dissipation du nicosulfuron

L'objectif de cette partie est de calibrer un modèle de devenir des pesticides dans le sol avec les données expérimentales d'adsorption et de dégradation du nicosulfuron obtenues au chapitre 4.

Le modèle a été adapté à partir d'un modèle de devenir des HAP dans le sol publié par Brimo et al. (2016), en utilisant la plateforme de modélisation VSoil (INRA). Cinq paramètres du modèle ont été optimisés avec la procédure d'optimisation DREAM (Vrugt et al., 2008).

- Chapitre 6 : Discussion générale et perspectives

Cette partie fait la synthèse des principaux résultats du travail de thèse. Une discussion sur une partie des travaux qui n'a pas pu être réalisée est également proposée.

Chapitre 2

La connaissance de la courbe de rétention en eau d'un sol est nécessaire afin de déterminer la quantité d'eau maximale pouvant être retenue et restituée aux plantes (réservoir utilisable). Particulièrement, mieux comprendre le fonctionnement hydrique d'un sol en agriculture de conservation dont les effets sur les propriétés hydrodynamiques du sol sont encore contradictoires est un enjeu majeur. De plus, la courbe de rétention est indispensable pour modéliser les transferts d'eau et de solutés dans un sol. Bien que certaines méthodes permettent de la déterminer avec précision au laboratoire, la réalisation d'un grand nombre de courbes de rétention n'est pas réaliste pour l'ensemble des situations agricoles compte tenu de la durée de manipulation. L'utilisation d'outils simples offrant une facilité d'accès aux données d'entrée, pour prédire la courbe a donc gagné en ampleur depuis quelques dizaines d'années.

Dans ce chapitre, un jeu de données contenant exclusivement des courbes de rétention issues de parcelles en agriculture de conservation a été utilisé pour évaluer les performances de fonctions de pédotransfert existantes et nouvelles à l'aide de critères statistiques.

Les questions suivantes seront abordées dans ce chapitre.

- Quelle est la variabilité de i) la teneur en eau du sol et ii) du réservoir utilisable dans différents sols conduits en agriculture de conservation ?
- Peut-on identifier des fonctions de pédotransfert capables de prédire de manière satisfaisante le réservoir utilisable en agriculture de conservation compte tenu des modifications majeures des propriétés du sol engendrées par ces pratiques?
- Est-il possible de développer de nouvelles fonctions adaptées à la prédiction du réservoir utilisable en agriculture de conservation ?

Evaluation of soil water retention characteristics in conservation agriculture using published and new pedotransfer functions

Sixtine Cueff[a,b,*], Yves Coquet[a], Jean-Noël Aubertot[b], Liliane Bel[c], Valérie Pot[b], Lionel Alletto[a,*]

[a] Université de Toulouse, INRAE, UMR AGIR, F-31326, Castanet-Tolosan, France

[b] Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 78850, Thiverval- Grignon, France

[c] Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR MIA-Paris, 75005, Paris, France

Article soumis à la revue 'Soil & Tillage Research'.

2.1 Abstract

Conservation agriculture has been developed as a mean to improve the sustainability of agricultural systems and reduce drawbacks of conventional agricultural practices. Cropping practices have indeed a large influence on soil properties such as water retention. There is a need for proper tools to assess and model the effects of conservation agriculture on soil properties. The measurement of soil water retention characteristic content at several matric heads being expensive and time consuming, the use of pedotransfer functions (PTFs) has become a very common practice to provide an estimate of this characteristic. The objectives of this study were to: (i) present a new dataset containing conservation agriculture data specifically, (ii) assess the performances of existing PTFs in predicting soil water retention of soils under conservation agriculture and (iii) develop new specific PTFs to obtain more accurate predictions of water retention in conservation agriculture. We used data collected only in fields under conservation agriculture to evaluate several published PTFs with three evaluation criteria. We then developed new PTFs using three methods: multiple linear regression, regression tree and random forest to predict soil water content at matric heads of -100 (θ_{100}), -330 (θ_{330}) and -15000 cm (θ_{15000}). Soil tillage, presence of a cover crop, rotation length and reduced/no tillage anteriority were used as predictors in addition to basic soil properties for regression trees and random forests. The quality of adjustment to the data and the quality of prediction were calculated for each new PTF. None of the published PTFs gave good predictions. Generally, θ_{15000} predictions were better than those for field capacity in terms of absolute error (0.044 against 0.066 cm^3/cm^3 for θ_{100}). Very satisfying adjustments, especially for random forests (efficiency between 0.83 and 0.90) and to a lesser extent for regression trees (efficiency between 0.43 and 0.62) were reached. The performance of our new PTFs in terms of prediction was similar between the three methods and remained globally deceiving. The new PTFs did not reveal that cropping practices play a key role to predict soil water content and confirmed that more relevant predictors are still needed.

Keywords: water content, pedotransfer functions, available water capacity, tillage, prediction, linear regressions, regression trees, random forests

2.2 Introduction

Conservation agriculture has been developed in order to enhance the sustainability of agricultural systems and reduce drawbacks of conventional agriculture, especially soil degradation through erosion processes (Hobbs et al., 2008). Conservation agriculture is defined as a combination of three main interrelated soil conservation techniques: (i) minimal or no soil disturbance, (ii) permanent soil cover by crop residues and/or living cover crops and (iii) diversification of plant species (FAO, 2016). The interaction between these three principles leads to complex and interrelated modifications in soil physical, chemical and biological properties. Taking these changes into account is crucial to properly assess the performances of such agricultural systems. However, studies on the impact of conservation agriculture on soil properties show numerous inconsistencies, especially for soil hydraulic processes (Green et al., 2003; Strudley et al., 2008; Verhulst et al., 2010).

The study of the effects of soil cultivation practices on soil properties has received a lot of attention in recent decades, but clear trends could not be established due to variations related with locations, soils and agricultural practices (Green et al., 2003; Strudley et al., 2008). Tillage tends to decrease bulk density, increase macroporosity, and therefore increase the saturated and near-saturated hydraulic conductivity of the tilled layer. These effects are however strongly time-dependent and are, in most cases, reduced rapidly after tillage (Mapa et al., 1986), due to natural soil reconsolidation caused by wetting and drying cycles (Ahuja et al., 1998). Simultaneously, tillage interrupts macropores connectivity between the soil surface and the untilled deeper soil thus limiting water movements through the whole soil profile (Cameira et al., 2003). On the contrary, untilled soils have a higher bulk density and a greater pore connectivity (Gozubuyuk et al., 2014). Using cover crops may (partially) counterbalance the negative effects of no tillage on soil bulk

density by, for example, creating stable biopores through root development during crop growing season (Williams and Weil, 2004; Abdollahi and Munkholm, 2014). Moreover, after cover crop destruction, the dead residues form a mulch that physically protects soil surface from crusting (Baumhardt and Lascano, 1999). Maintaining crop residues at the soil surface also progressively leads to an accumulation of soil organic matter in topsoil layers (Kay and VandenBygaart, 2002) and improves aggregate stability (Devine et al., 2014). In parallel, increased macrofauna activity (especially earthworms) in conservation agriculture systems leads to the formation of biomacropores that improve water infiltration (Shipitalo et al., 2000). Finally, soils under conservation agriculture also tend to have a larger proportion of finer pores (micropores) (Hill et al., 1985). These changes in pore size distribution could improve the storage of plant-available water (Bescansa et al., 2006).

The variety and complexity of the counteracting effects of conservation agriculture on soil properties call for developing new tools to properly assess and model these effects. The development of water and solute transport models has received a lot of attention for the past decades. The lack of accurate data on soil hydraulic properties, and even more for soils under conservation agriculture is however an obstacle to the use of models as they require water retention and hydraulic conductivity data to be implemented (Wösten et al., 1999). Despite significant improvements in measuring technique, researchers agree that direct measurements of water retention curves remain expensive, time consuming and impossible to implement at large scale (Wösten et al., 2001; Vereecken et al., 2010; Román Dobarco et al., 2019).

Prediction of hydraulic properties may be accurate enough to be used in water and solute transport models (Wösten et al., 2001). A promising solution to manage the scarcity of hydraulic data is the use of pedotransfer functions (PTFs). PTFs relate easily available soil properties to properties more difficult to measure, such as the hydraulic ones (Al Majou et al., 2008b). Many of them have been developed and two main groups of water retention PTFs can be distinguished (Rubio et al., 2008): one group of PTFs allows the estimation of volumetric water content at fixed

matric head while other group of PTFs allows the estimation of parameters of the water retention curve as described by van Genuchten (1980). PTFs can also be categorised according to the type of input data used. Class-PTFs provide average volumetric water content at fixed matric head, or average retention curve parameters from classes defined by a range of values of one or several predictors. Continuous-PTFs are regression equations relating volumetric water content at fixed matric head, or water retention curve parameters to the numerical values of basic soil properties (Al Majou et al., 2008a).

However, even though PTFs have significantly facilitated the widespread application of water and solute transport models at the field scale and larger scales (Vereecken et al., 2010), some limits have already been raised. Several authors suggested that using additional information rather than the commonly used sand, silt and clay contents, bulk density and organic matter could improve the prediction capacity (Vereecken et al., 2010). Water contents at selected matric heads (Rawls et al., 1983; Al Majou et al., 2008a) or terrain attributes (Obi et al., 2014) have been proposed as additional information. It has also been suggested that data on land cover (Nemes et al., 2003) or soil management (Tóth et al., 2015) could improve PTFs performances. Whether the available PTFs apply equally to soils under conservation or conventional agriculture has not been explored so far. The type of agriculture under which the soils were used for the development of a particular PTF is hardly ever specified, but it seems that most of the PTFs have been developed from soils under conventional agriculture. To our knowledge, no attempt of developing specific tools for water content prediction in conservation agriculture systems has been made. However, Chen et al. (1998) found that the relevant properties to describe hydraulic conductivity were not the same in tilled and untilled soil, highlighting the importance of soil management and supporting the need for additional data and specific tools predicting water dynamic in soils under conservation agriculture.

The aims of this study were to (i) present a dataset containing exclusively retention data from soils under conservation agriculture (ii) assess the performances of existing PTFs in the soil water

retention of these soils, and (iii) develop new PTFs using several statistical techniques to obtain a better representation of the hydraulic properties of soils under conservation agriculture.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Description of the dataset on conservation agriculture

Information on farming operations and soil chemical and physical characteristics were collected between 2009 and 2011 on 47 fields under conservation agriculture located in the central basin of the Occitanie region in south-west France. Soil types are mainly hypereutric cambisol, luvisol, calcaric cambisol (IUSS Working Group WRB, 2015). All fields have been cultivated under conservation practices since 1987-2003. Four types of tillage were used: deep tillage (DT) with a working depth >15 cm (nb=7, with nb the number of fields), reduced tillage (RT) with a working depth between 5 and 15 cm (nb=18), strip-till (ST) with a spatially-located soil disturbance on the future row (nb=3) and no tillage (NT) (nb=19). In addition to tillage, cover crops were used on 35 fields. Four classes of crop rotation were defined: rotation length > 4 years (nb=24); > 2 years & ≤ 4 years (nb=15); ≤ 2 years (nb=2); and not fixed (nb=6).

On each field, soil samples were collected from the topsoil (0-30 cm) further divided in three layers: 0-10 cm (47 samples), 10-20 cm (47 samples) and 20-30 cm (46 samples). Several physicochemical properties were determined using international and French norms edited by AFNOR on one bulk sample per layer. The granulometric distribution of five decarbonated fractions (clay <2 µm, fine silt 2-20 µm, coarse silt 20-50 µm, fine sand 50-200 µm, coarse sand 200-2000 µm) was determined using the NF X 31-107. The samples from the dataset are concentrated in the silty and clay parts of the texture triangle (Fig. 2.1). NF ISO 10694 was used to determine carbon content and estimate organic matter content. NF ISO 10390 was used to determine pH (in water). NF ISO 11263 was used to determine phosphorus content (P_2O_5) by the Olsen method. NF ISO 10693 was used to determine total calcium carbonate content. Cation exchange capacity (CEC) and exchangeable CaO, Na_2O, K_2O and MgO were determined using NF

ISO 23470. When CaO content was found saturated (meaning no quantification was possible), it was calculated as the difference between CEC and the sum of Na_2O, K_2O and MgO. The Kjeldahl method was used to determine nitrogen content.

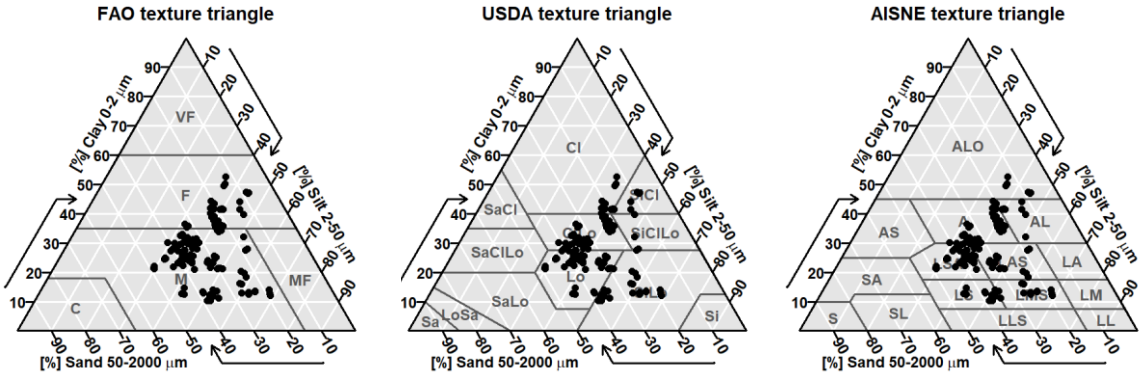


Fig. 2.1 Textures of the soil samples collected in the 0-10, 10-20 and 20-30 cm-depth in conservation agriculture fields. The three texture triangles are based on the three classifications used to develop the PTFs found in the literature.

In addition, for each topsoil layer, soil bulk density was determined on undisturbed soil samples collected with 250 cm^3 cylinders and the soil water retention curve was determined on undisturbed soil samples collected with 50 cm^3 cylinders. Bulk density was measured in triplicates for each layer. Soil water retention was in most cases measured in duplicates or triplicates (in some rare cases only one replicate was available). Then, the value present in the dataset is the average value of the different measurements. Volumetric water content θ (cm^3/cm^3) was measured successively at the 0 (θ_0), - 100 (θ_{100}), - 330 (θ_{330}), - 3 300 (θ_{3300}) and - 15 000 (θ_{15000}) cm matric head. θ_0 was measured after saturation of the cylinders during two days on a tray filled with glass beads. The other water contents were measured using pressure plates. Data were then used to fit the water retention curve parameters with the RETC program (van Genuchten et al., 1991) based on the van Genuchten (1980) equation (Eq. 2.1):

$$\theta_h = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1+(\alpha h)^n]^m} \qquad m = 1 - \frac{1}{n} \qquad (2.1)$$

where θ_r [cm^3/cm^3] and θ_s [cm^3/cm^3] are the residual and saturated volumetric water content (θ) respectively, h is matric head [cm]. α [cm^{-1}], n [-], m [-] are shape parameters of the curve. Detailed

results of the adjustments are not presented in the results section but, out of all the adjustments made, mean R^2 value was 0.98 ± 0.02.

Finally, plant available water capacity (AWC) was calculated as follows:

$$AWC = (\theta_{FC} - \theta_{WP}) \times H \quad (2.2)$$

where θ_{FC} is volumetric water content at field capacity (cm^3/cm^3), θ_{WP} is volumetric water content at wilting point (cm^3/cm^3) and H is the horizon depth (mm). AWC is expressed in mm and is calculated per soil layer (H=10 cm).

According to literature, θ_{FC} can be equivalent to either θ_{100} or θ_{330} and θ_{WP} is equivalent to θ_{15000} (Hillel, 1971). AWC_{100} and AWC_{330} were determined for both definitions of θ_{FC}.

2.3.2 Analysis of the dataset

Principal component analysis (PCA) was performed to explore the link between the explanatory variables. PCA was performed using the "FactoMineR" package of R (version 3.6.1) with soil properties only. Soil water contents were used as supplementary variables and did not participate to the construction of the PCA axes but were projected on the circle of correlations. Spearman correlation analysis was performed in order to explore the relationships between explanatory variables and soil water content at different matric heads. Correlation analysis was performed using the "psych" R package. An unbalanced analysis of variance (ANOVA) was performed to investigate the effect of soil tillage, cover crop presence, length of rotation and soil depth on soil water contents. The type II ANOVA was performed with the "car" R package.

2.3.3 Published pedotransfer functions

Twenty nine existing PTFs predicting θ_{100} or θ_{330}, and/or $\theta_{15000,}$ (Table 2.1) and eight PTFs predicting three parameters (n, α, and θ_s) of the van Genuchten (1980) water retention curve (Eq. 2.1, Table 2.2) were taken from the literature and applied to the 140 soil data of this study. Three types of PTFs were used in this study: class-PTFs (Cl), continuous-PTFs (Co) and tree-PTFs (Tr).

The different PTFs were calibrated using several published databases reported in Table 2.1 and 2.2. Among the 26 PTFs estimating θ_{100}, 13 are class-PTFs and 13 are continuous-PTFs. Twenty-eight functions estimate θ_{330}, with 13 continuous-PTFs, 13 class-PTFs and 2 tree-PTFs. For θ_{15000} estimations, 13 functions are class PTFs, 12 are continuous PTFs and 2 functions are tree-PTFs. These published PTFs use different variables as predictors such as texture/granulometric fractions, bulk density or organic carbon content. Few PTFs also use volumetric water content at field capacity (θ_{FC}) and/or at wilting point (θ_{WP}) as predictor (M2_Co and M3_Co). However, a water content can not be used to predict itself, that is why there is no function to predict θ_{330} and θ_{15000} with the M2_Co and M3_Co. Note that most of the reported publications in Table 2.1 also presented different PTFs for subsoil horizons (> 30 cm). We only used the published PTFs developed for the topsoil horizon since we only had topsoil data in the dataset. All PTFs were applied on our dataset to obtain predicted values of θ_{100}, $\theta_{330,}$ $\theta_{15000,}$ n, α and θ_s.

Table 2.1 Published pedotransfer functions (PTFs) used to predict soil volumetric water content (cm^3/cm^3) at fixed matric head h=-100 cm, θ_{100}, h= -330 cm, θ_{330}, and h=-15000 cm, θ_{15000}. Cl is clay content (%). Si is silt content (%), Sa is sand content (%). OC is organic carbon content (%) and OC*=OC+1, OM is organic matter content (%) and BD is bulk density (g/cm^3). Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs, Tr: tree-PTFs. When two models are indicated in the column PTF ID, the first PTF is without considering topsoil/subsoil separation and the second PTF is the topsoil function

Reference	Sampling location	N	Predictive variables / Equation		Predicted variables	PTF ID	
Rawls et al. (1982)	USA, 32 states	5350	$\theta_h = a + (b \times Sa) + (c \times Si) + (d \times Cl) + (e \times OM) + (f \times BD)$		θ_{40}, θ_{70}, θ_{100}, θ_{200}, (θ_{330}), θ_{600}, θ_{4000}, θ_{7000}, θ_{10000}, (θ_{15000})	M1_Co	
			$\theta_h = a + (b \times Sa) + (c \times Si) + (d \times Cl) + (e \times OM) + (f \times BD) + (h \times \theta_{15000})$			M2_Co	
			$\theta_h = a + (b \times Sa) + (c \times Si) + (d \times Cl) + (e \times OM) + (f \times BD) + (g \times \theta_{330}) + (h \times \theta_{15000})$			M3_Co	
Bruand et al. (2004)	France, Paris basin	340	- texture AISNE	(topsoil function)	θ_{10}, θ_{33}, θ_{100}, θ_{330}, θ_{1000}, θ_{3300}, θ_{15000}	M4_Cl	
Al Majou et al. (2007)	France, Paris basin	320	- texture FAO	(topsoil function)	θ_{10}, θ_{33}, θ_{100}, θ_{330}, θ_{1000}, θ_{3300}, θ_{15000}	M5_Cl	M6_Cl
			- texture FAO - bulk density	(topsoil function)		M7_Cl	M8_Cl
			- $\theta_h = a + (b \times Cl) + (c \times Si) + (d \times OC) + (e \times BD)$	(topsoil function)		M9_Co	M10_Co
Al Majou et al. (2008b)	France, Paris basin, Brittany, the western coastal marshlands and the Pyrenean piedmont plain	456	- texture FAO	(topsoil function)	θ_{10}, θ_{33}, θ_{100}, θ_{330}, θ_{1000}, θ_{3300}, θ_{15000}	M11_Cl	M12_Cl
			- texture FAO - bulk density	(topsoil function)		M13_Cl	M14_Cl
Tóth et al. (2015)	18 European countries	18 537	- texture FAO & topsoil/subsoil		θ_{330}, θ_{15000}	M15_Tr	
			- texture USDA & topsoil/subsoil			M16_Tr	
			$\theta_{330} = a_1 - (b_1 \times OC^{*-1}) + (c_1 \times Cl) + (d_1 \times Si) + (e_1 \times Si \times OC^{*-1}) - (f_1 \times Si \times Cl) + (g_1 \times Cl \times OC^{*-1})$ $\theta_{15000} = a_2 + (b_2 \times Cl) - (c_2 \times Si) - (d_2 \times OC^{*-1}) + (e_2 \times Si \times Cl) + (f_2 \times Cl \times OC^{*-1}) + (g_2 \times Si \times OC^{*-1})$			M17_Co	
Román Dobarco et al. (2019)	France, northern half of the country, with little representation of more mountainous southern and eastern regions	689	- texture FAO	(topsoil function)	θ_{100}, θ_{330}, θ_{15000}	M18_Cl	M19_Cl
			- texture FAO - bulk density	(topsoil function)		M20_Cl	M21_Cl
			$\theta_h = a + (b \times Cl) + (c \times Sa)$	(topsoil function)		M22_Co	M26_Co
			$\theta_h = a + (b \times Cl) + (c \times Sa) + (d \times OC)$	(topsoil function)		M23_Co	M27_Co
			$\theta_h = a + (b \times Cl) + (c \times Sa) + (e \times BD)$	(topsoil function)		M24_Co	M28_Co
			$\theta_h = a + (b \times Cl) + (c \times Sa) + (d \times OC) + (e \times BD)$	(topsoil function)		M25_Co	M29_Co

Table 2.2 Published PTFs used to evaluate the quality of prediction of the van Genuchten's water retention curve parameters θs, α and n. Cl is clay content (%). Si is silt content (%). OC is organic carbon content (%) and OC*=OC+1, OM is organic matter content (%), BD is bulk density (g/cm^3), CEC is cation exchange capacity (cmol/kg), T/S is topsoil/subsoil (T=1, S=0), ln is natural logarithm and log10 is common logarithm. θ_s is volumetric water content at saturation, α and n are shape parameters of van Genuchten's water retention curve.

Reference	Sampling location	Number of samples	Predictive variables / Equation	Predicted variables	PTF ID
Wösten et al. (1999)	12 European countries	4030	- texture FAO	θ_s, α, n	P1_Cl
			$\theta s = a_1 + (b_1 \times Cl) - (c_1 \times BD) - (d_1 \times Si^2) + (e_1 \times OM^2) + (f_1 \times Cl^{-1}) + (g_1 \times Si^{-1}) + (h_1 \times \ln(Si)) - (i_1 \times OM \times Cl) - (j_1 \times BD \times Cl) - (k_1 \times BD \times OM) - (l_1 \times T/S \times Si)$ $\ln(\alpha) = - a_2 + (b_2 \times Cl) + (c_2 \times Si) + (d_2 \times OM) + (e_2 \times BD) - (f_2 \times T/S) - (g_2 \times BD2) - (h_2 \times Cl^2) - (i_2 \times (OM^2)) + (j_2 \times OM^{-1}) + (k_2 \times \ln(Si)) + (l_2 \times \ln(OM)) - (m_2 \times BD \times Si) - (n_2 \times BD \times OM) + (o_2 \times T/S \times Cl)$ $\ln(n-1) = - a_3 - (b_3 \times Cl) + (c_3 \times Si) - (d_3 \times OM) + (e_3 \times BD) - (f_3 \times (BD^2)) + (g_3 \times (Cl^2)) + (h_3 \times (OM^2)) - (i_3 \times BD^{-1}) - (j_3 \times Si^{-1}) - (k_3 \times OM^{-1}) - (l_3 \times \ln(Si)) - (m_3 \times \ln(OM)) - (n_3 \times \ln(BD)) - (o_3 \times BD \times Cl) + (p_3 \times BD \times OM) + (q_3 \times T/S \times Cl)$		P2_Co
Al Majou et al. (2008a)	France, Paris basin	320	- texture FAO		P3_Cl
			$\theta s = a_1 - (b_1 \times Cl) - (c_1 \times BD) + (d_1 \times Si^2) - (e_1 \times OC^2) + (f_1 \times Cl^{-1}) + (g_1 \times Si^{-1}) - (h_1 \times \ln(Si)) + (i_1 \times OC \times Cl) + (j_1 \times BD \times Cl) - (k_1 \times BD \times OC) - (l_1 \times Si)$ $\ln(\alpha) = a_2 + (b_2 \times Cl) + (c_2 \times Si) + (d_2 \times OC) + (e_2 \times BD) - (f_2 \times BD^2) - (g_2 \times Cl^2) - (h_2 \times OC^2) - (i_2 \times OC^{-1}) - (j_2 \times \ln(Si)) - (k_2 \times \ln(OC)) - (l_2 \times BD \times Si) - (m_2 \times BD \times OC)$ $\ln(n-1) = - a_3 - (b_3 \times Cl) + (c_3 \times Si) - (d_3 \times OC) + (e_3 \times BD) - (f_3 \times BD^2) + (g_3 \times Cl^2) + (h_3 \times OC^2) + (i_3 \times BD^{-1}) + (j_3 \times Si^{-1}) + (k_3 \times OC^{-1}) - (l_3 \times \ln(Si)) + (m_3 \times \ln(OC)) - (n_3 \times \ln(BD)) + (o_3 \times BD \times Cl) + (p_3 \times BD \times OC)$		P4_Co
Tóth et al (2015)	18 European countries	18 537	- texture FAO		P5_Cl
			- texture USDA		P6_Cl
			$\theta s = 0.5056 - (0.1437 \times 1/(OC+1)) + (0.0004152 \times Si)$ $\log10(\alpha) = -1.3050 - (0.0006123 \times Si) - (0.009810 \times Cl) + (0.07611 \times 1/(OC^*)) - (0.0004508 \times Si \times Cl) + (0.03472 \times Cl \times 1/(OC^*)) - (0.01226 \times Si \times 1/(OC+1))$ $\log10(n-1) = 0.01516 - (0.005775 \times 1/OC^*) - (0.24885 \times \log10(CEC)) - (0.01918 \times Cl) - (0.0005052 \times Si) - (0.007544 \times pH^2) - (0.02159 \times Cl \times 1/OC^*) + (0.01556 \times Cl \times \log10(CEC)) + (0.01477 \times 1/OC^* \times pH^2) + (0.0001121 \times Si \times Cl) - (0.33198 \times 1/OC^* \times \log10(CEC))$		P7_Co
			$\theta s = 0.83080 - (0.28217 \times BD) + (0.0002728 \times Cl) + (0.000187 \times Si)$ $\log10(\alpha) = -0.43348 - (0.41729 \times BD) - (0.04762 \times OC) + (0.21810 \times T/S) - (0.01581 \times Cl) - (0.01207 \times Si)$ $\log10(n-1) = 0.22236 - (0.30189 \times BD) - (0.05558 \times T/S) - (0.005306 \times Cl) - (0.003084 \times Si) - (0.01072 \times OC)$		P8_Co
			$\theta s = 0.63052 - (0.10262 \times BD^2) + (0.0002904 \times pH^2) + (0.0003335 \times Cl)$ $\log10(\alpha) = -1.16518 + (0.40515 \times 1/OC^*) - (0.16063 \times BD^2) - (0.008372 \times Cl) - (0.01300 \times Si) + (0.002166 \times pH^2) + (0.08233 \times T/S)$ $\log10(n-1) = -0.25929 + (0.25680 \times 1/OC^*) - (0.10590 \times BD^2) - (0.009004 \times Cl) - (0.001223 \times Si)$		P9_Co

Table 2.3 Summary statistics of particle size fractions (%), organic carbon (OC; %), nitrogen content (g/kg), bulk density (BD; g/cm^3), cation exchange capacity (CEC; cmol/kg), exchangeable CaO, MgO, K_2O, Na_2O (mg/kg), pH, total calcium carbonate $CaCO_3$ (g/kg), phosphorus content P_2O_5 (mg/kg) and volumetric water content at field capacity, θ_{100} and θ_{330}, and at wilting point, θ_{15000} (cm^3/cm^3) of the dataset used to evaluate published PTFs and develop new PTFs

N=140	Clay	Silt	Sand	OC	N	BD	CEC	CaO	MgO	K_20	Na_2O	pH	$CaCO_3$	P_2O_5	θ_{100}	θ_{330}	θ_{15000}
Mean	27.8	42.2	30.0	1.0	1.1	1.4	13.2	6700	236.0	189.3	13.4	7.6	41.0	35.2	0.363	0.301	0.179
Standard deviation	10.1	9.1	9.0	0.3	0.3	0.1	5.6	3274	135.6	103.3	6.1	0.9	54.1	29.1	0.035	0.037	0.042
Min	10.3	29.4	8.0	0.5	0.6	1.2	3.5	540	47.2	27.8	4.3	5.1	0.0	3.0	0.266	0.190	0.083
Median	28.0	39.1	31.9	1.0	1.0	1.4	13.4	6966	211.4	171.2	12.2	8.1	19.0	27.0	0.364	0.298	0.182
Max	52.6	68.7	49.0	2.2	2.2	1.7	24.6	13057	595.4	522.8	35.7	8.7	220.0	147.0	0.439	0.392	0.300

2.3.4 Development of new pedotransfer functions

Three types of PTFs predicting θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} have been developed. Redundant properties (calculated from another property) such as organic matter content and C/N ratio were removed from the input data. The Table 2.3 indicates the summary statistics of the variables that were used for each of the following methods.

2.3.4.1 Multiple linear regression

We developed multiple linear regression functions using stepwise regression with a forward procedure including all the soil properties as predictors. In this procedure, the Akaike information criterion, AIC, (Akaike et al., 1998) was used to determine which predictors have the best ability to predict water content. It is calculated at each step of the stepwise regression to determine the improvement brought by including a new predictor among the remaining ones. The "best" model is the one that helps decreasing AIC the most. The procedure stops when no more improvement can be made by a further step or when the maximal scope is reached, i.e. the model with all predictors.

2.3.4.2 Regression Tree

Regression tree methods consist in recursive binary partitions of a dataset. At each node, observations are separated according to a decision rule based on one predictor only. The splitting continues until all of the subsets (terminal nodes of the tree) are as homogeneous as possible with reference to the response variable (Prasad et al., 2006; Hastie et al., 2009). The splitting stops when the subgroup reaches a minimal size of 5 or when no more improvement can be made. The splitting criterion used to decide which predictor gives the best split is based on the Anova method. A maximal tree is firstly grown and probably overfits the training data. To reduce the size of the tree and avoid overfitting, the tree is then pruned according to the cost complexity pruning process (10 cross validation). Briefly, for each pair of terminal leaf with a common parent node, the error of classification on the testing dataset is determined to see whether the sum of squares would be smaller by turning the parent nodes into a terminal leaf. The procedure is repeated until the tree

pruning does no improve the error on the testing data. The size of the pruned tree can be different depending on the cross-validation. The pruned tree for each water content that will be presented as model was then randomly selected. Here, the response variable is volumetric water content at fixed matric head and the terminal nodes of the tree represent the mean of θ in the different partitions. The rpart package (Therneau and Atkinson, 2019) was used to build the trees.

2.3.4.3 Random Forest

Like regression tree, random forest is also based on recursive partitions of the data. The difference is that a forest of multiple decorrelated trees is built. This is achieved during the growing process of the trees by using a random bootstrapped subset of data and a random subset of predictors (Hastie et al., 2009; Ließ et al., 2012). The randomForest package (Liaw and Wiener, 2002) was used to build forests. The forest consisted of 500 trees, and six randomly selected variables among 18 were used to grow each tree. The minimum size of a terminal node is 5 as in regression tree. Unlike regression tree, a single tree cannot be extracted out of the forest but the relative importance of the predictors can be determined and used to help the interpretation of results. The relative importance of predictors was evaluated according to how much worse the prediction would be if the data for that predictor were permuted randomly (Prasad et al., 2006).

2.3.5 Evaluation of pedotransfer functions

The evaluation of the PTFs was performed by comparing the predicted values to the observed values of our dataset according to three criteria: the Root Mean Squared Error (RMSE), the Mean Error (ME) also called bias (Bruand et al., 2003) and the Efficiency (EF; Nash and Sutcliffe, 1970). They are calculated as follows:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k]^2} \quad (2.3)$$

$$ME = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k] \quad (2.4)$$

$$EF = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k]^2}{\sum_{k=1}^{N}[y_k - \bar{y}]^2} \quad (2.5)$$

where $f(x_k)$ are the values predicted by the pedotransfer function, y_k are the observed values of the conservation agriculture dataset, x_k are the input data (basic soil properties) needed by the pedotransfer function f, $\bar{y}$ is the mean of observed values and N is the number of data points.

The root mean square error RMSE = 0 indicates a perfect agreement to the data. The bias ME indicates whether the PTF overestimates (positive value) or underestimates (negative value) the observed data. The closer to 0 ME, the lower the bias is. The efficiency EF=1 indicates perfect prediction of the model and EF<0 indicates a quality of prediction worse than the one obtained when considering the mean of the observed values as the predicted value for each observation (in that case, EF=0).

The four indicators were used to assess the performance of published and new pedotransfer functions. In the case of published pedotransfer functions $f(x_k)$ corresponds to the value predicted by the published pedotransfer function using basic soil properties of the conservation agriculture dataset as input data. The corresponding indicators will be referred as $RMSE_P$, ME_P, EF_P. For the new pedotransfer functions, two groups of indicators were used to evaluate their performance. One group of four criteria evaluated the quality of adjustment to the data. In this case, $f(x_k)$ corresponds to the value predicted by the new pedotransfer function using basic soil properties of the same dataset they were developed on as input data. The corresponding indicators will be referred as $RMSE_A$, ME_A, EF_A. The second group of criteria was calculated to evaluate the cross-validation quality of prediction. The dataset contains a too few individuals to consider splitting it to get an independent data for the validation step, a leave-one-out cross-validation procedure (Hastie et al., 2009) was used instead. During the leave-one-out cross validation procedure, the dataset (of length N=140) was split 140 times into two datasets of length N=139 and N=1, respectively. The 140 datasets of length N=139 were used to calibrate 140 new functions. The 140 predictions were then

compared to their corresponding value in the dataset of observed values through the four criteria $RMSE_{CV}$, ME_{CV}, EF_{CV}.

2.4 Results

2.4.1 Preliminary analysis of the database

AWC_{100} and AWC_{330} (determined on the 0-10, 10-20 and 20-30 cm layers) respectively varied between 10.4 and 28.6 mm and between 4.2 and 22.9 mm. Both displayed small variations according to depth or to soil tillage and cover presence (Fig. 2.2). Higher differences were however observed for the length of rotation as it is shown on the boxplots (Fig. 2.2d,h). AWC_{100} was about 20 mm, 18 mm and 16 mm in average when the length of rotation is respectively variable, medium/long and short. Despite small differences, statistical analysis evidenced significant effect of the three cropping practices (except soil tillage for AWC_{330}) and of soil depth for both AWC. As indicated by the boxplots, both AWC_{100} and AWC_{330} was slightly higher in the 0-10 cm layer (Fig. 2.2a,e). PTFs however generally do not predict directly AWC but rather its component the volumetric water content at several matric heads. The rest of the study then only focused on the relation between θ_{100}, θ_{330}, θ_{15000} and basic soil properties and/or cropping practices.

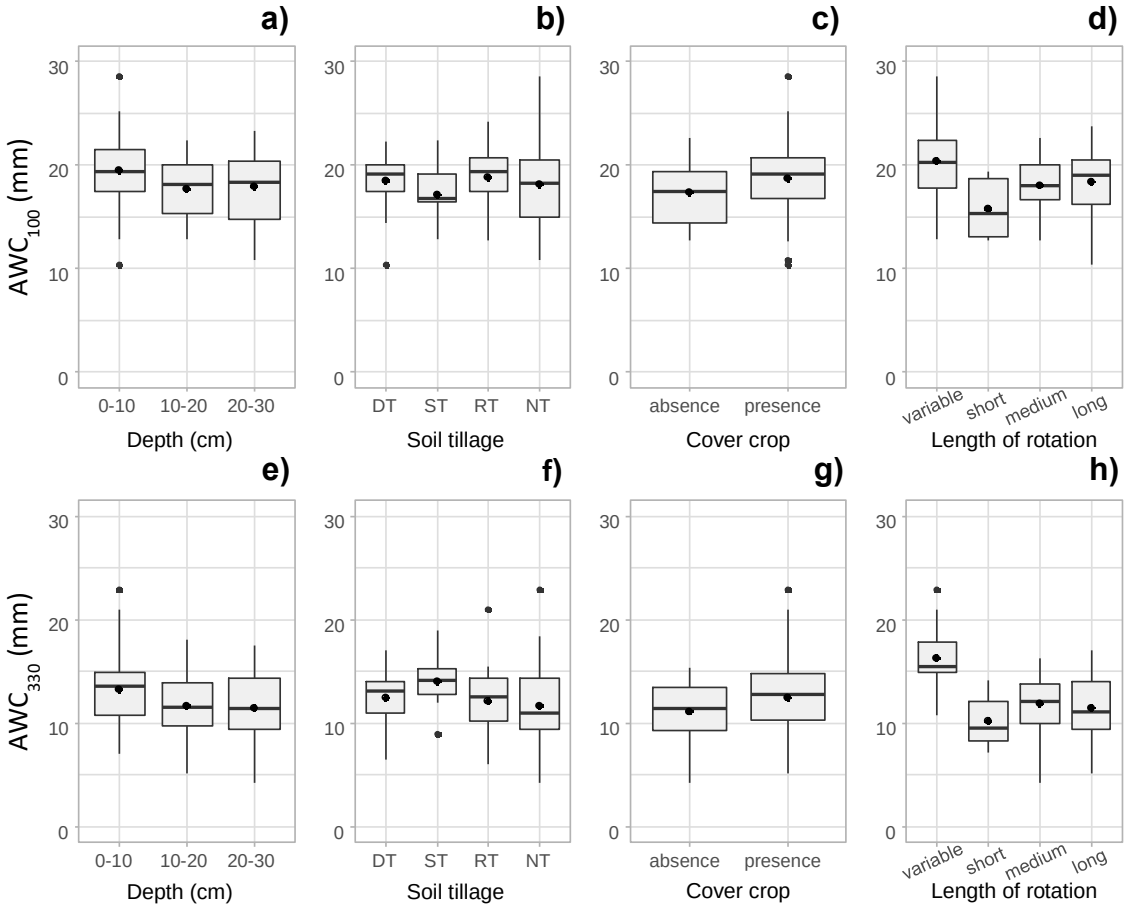


Fig. 2.2 Available Water Capacity (AWC) determined for volumetric water content at -100 cm matric head (AWC_{100}) and AWC at -330 cm matric potential (AWC_{330}) according to soil depth (a,e), to soil tillage (b,f), to cover crop presence (c,g) and to length of rotation (d,h). For soil tillage, DT: deep tillage, RT: reduced tillage, ST: strip-till and NT: no tillage. For length of rotation, variable: not fixed, short: ≤ 2 years, medium: > 2 years & ≤ 4 years, long: > 4 years.

The plane defined by the first two axes of the PCA performed on basic soil properties explained 57% of the variance of the dataset (Fig. 2.3a). On the 14 basic soil properties only 8 had significant contribution to the first two axes. A contribution is considered to be significant when it is higher than the expected contribution if every variable had uniform contribution (7% in this case). Strong correlations were found between CEC, CaO and clay contents ($r_{CEC/CaO} = 1$, $r_{Clay/CaO} = r_{CEC/CaO} = 0.9$) that had the highest contributions to the plane due of their high contributions to the first axis (17.1, 16.3 and 15.9 % respectively). On the second axis, N, OC and P_2O_5 content had the highest contribution of 22, 21 and 19% respectively. Strong to very strong correlations were found between OC, N and K_2O contents ($r_{OC/N} = 0.94$, $r_{K_2O/OC} = r_{K_2O/N} = 0.7$). This means that individuals above the second axis of the PCA takes higher values of OC, N and P_2O_5 contents which is related to their position in the soil profile since mostly 0-10 cm individuals are above the

second axis (Fig. 2.3b). This is consistent with low mechanical disturbance of soil surface in conservation agriculture systems that results in a thin horizon of 5 to 10 cm depth that can exhibit different soil properties, especially regarding organic matter. When projected as additional variables on the plane, water contents were poorly represented (Fig. 2.3a) suggesting none of the basic soil properties were strongly related to them as confirmed by correlation coefficients. The highest significant correlations for θ_{100} were found with clay content ($r = 0.5$), bulk density ($r = -0.4$), sand content ($r = -0.4$) and CEC ($r = 0.4$). For θ_{330} however, correlations were even lower, not exceeding 0.3 for clay content and -0.3 for bulk density. The correlations between θ_{15000} and basic soil properties were the highest among the three water contents. The highest positive correlations were found between θ_{15000} and clay content, CEC and CaO content ($r = 0.6$).

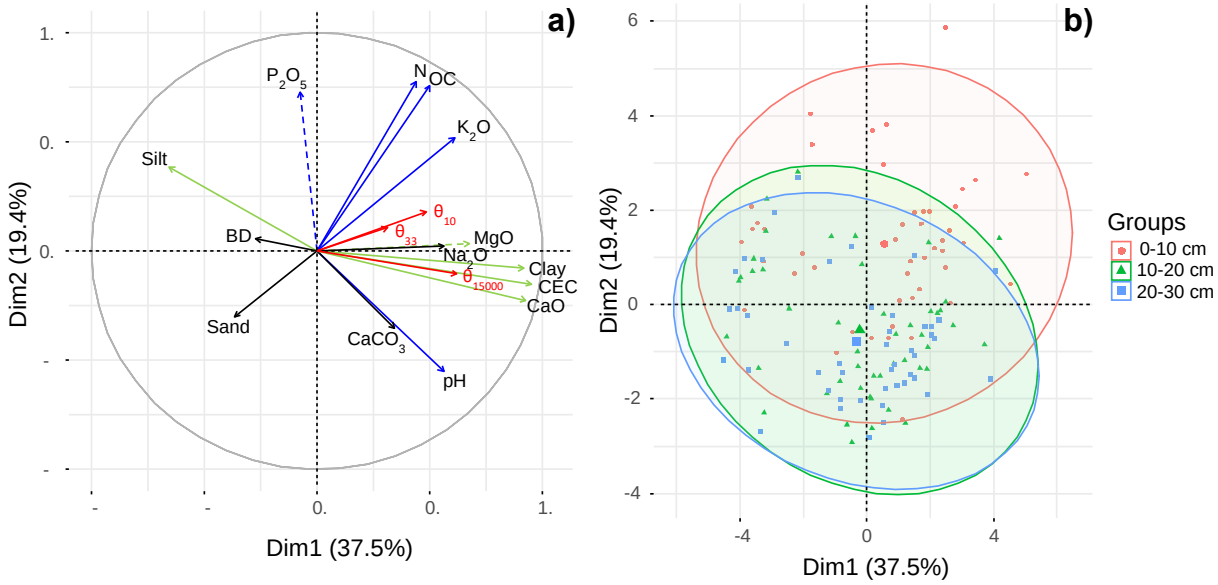


Fig. 2.3 Correlation circle of the variables (a) and individuals maps (b) on the first two dimensions of the Principal Component Analysis. (a) The variables that significantly contributed to the first and second axis are respectively coloured in green and blue. Dashed arrows correspond to variables that did not result in significant contribution to the plane. Black arrows are the variables that did not significantly contributed to any of the axes. Volumetric water contents at -100 cm θ_{100}, -330 cm θ_{330} and at -15000 cm θ_{15000} that were not taken into account for the construction of axes are coloured in red. (b) Individuals are coloured according to soil depth, the circles represents the 95 % confidence interval ellipses and the bigger points at the centre of the ellipses are the centroids.

We plotted the three water contents, θ_{100} θ_{330} $\theta_{1500000}$ against the different cropping practices, length of rotation, soil tillage and presence of cover crop to identify influence of conservation agriculture on the water contents. We also investigated the variation according to depth since PCA indicated a difference between the 0-10 cm layer and the two other layers. According to the boxplot,

there were no clear differences for θ_{100} or θ_{330} according to agricultural practices except for the length of rotation with a lower value when the length of rotation is variable and a slightly higher value when the rotation is short compared to long and medium rotation (Fig. 2.4a,b). Anova confirmed a significant effect of the length of rotation on these water contents ($P < 0.001$ for θ_{100} and $P < 0.01$ for θ_{330}). For θ_{15000}, boxplots indicated lower water content under strip-till than under the other types of tillage and similar trend as θ_{100} and θ_{330} regarding the length of rotation (Fig. 2.4c,d). All cropping practices were found to have significant effect on θ_{15000} ($P < 0.01$ for soil tillage and $P < 0.001$ for cover crop presence and length of rotation). Contrary to AWC, depth had no significant effect for any of the water contents.

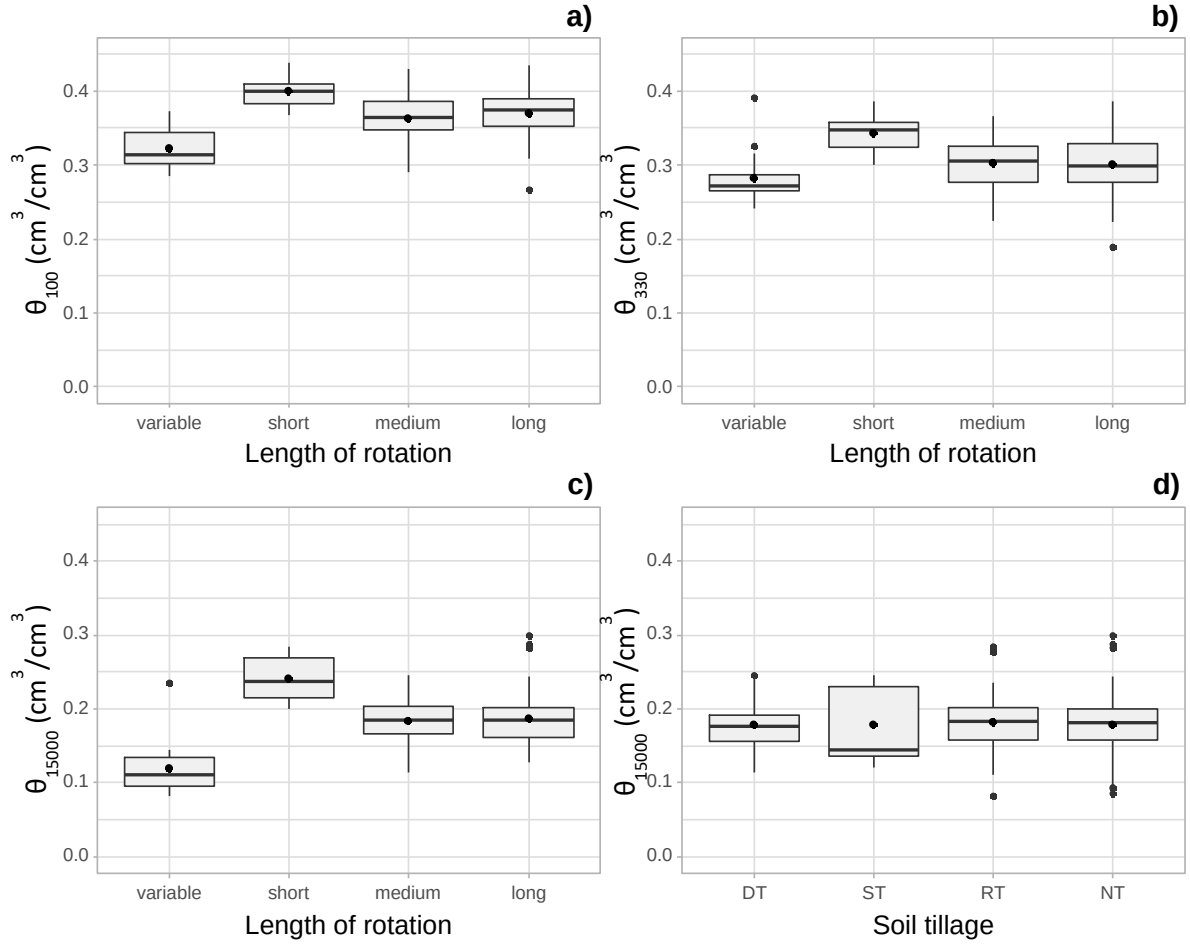


Fig. 2.4 Volumetric water content at -100 cm θ_{100}, at -330 cm θ_{330} , at -15000 cm θ_{15000} according to the length of rotation (a,b,c) and at -15000 cm θ_{15000} according to soil tillage (d). For soil tillage, DT: deep tillage, RT: reduced tillage, ST: strip-till and NT: no tillage. For length of rotation, variable: not fixed, short: ≤ 2 years, medium: > 2 years & ≤ 4 years, long: > 4 years.

2.4.2 Evaluation of the performance of published pedotransfer functions

2.4.2.1 Prediction of volumetric water content at selected matric heads

The $RMSE_P$ varied between 0.034 cm^3/cm^3 (M3_Co) and 0.262 cm^3/cm^3 (M2_Co) for the prediction of θ_{100} (Table 2.4). These extreme values were however exceptions and for most of the PTFs (22 out of 26), the $RMSE_P$ was 0.055 ± 0.009 cm^3/cm^3 in average. Out of the 26 PTFs, 24 underestimated θ_{100} with ME_P values ranging between -0.112 cm^3/cm^3 and -0.007 cm^3/cm^3. The other two functions gave large overestimations. The same four PTFs (M1_Co, M2_Co, M3_Co and M10_Co) as for $RMSE_P$ had ME_P quite different from the rest of the functions with either very high or very low values. Regarding EF_P, negative or close to zero values showed that all the tested PTFs had a poor capacity to predict θ_{100}. According to the three criteria, despite being developed at the USA scale, M3_Co gave the best prediction of θ_{100} but uses both θ_{330} and θ_{15000} as predictors. On the others hand the two other functions developed at the USA scale gave the worst predictions by far (M1_Co, M2_Co). Among the remaining functions using only basic soil properties, several French functions (M7_Cl, M8_Cl, M12_Cl, M13_Cl, M14_Cl, M19_Cl, M20_Cl, M21_Cl) displayed better $RMSE_P$ (0.046 ± 0.004 cm^3/cm^3) and ME_P (-0.028 ± 0.004 cm^3/cm^3) than the rest of the function. However, bias remains not satisfying. All 8 PTFs were class-PTFs using FAO texture or FAO texture and bulk density as classes.

For θ_{330}, $RMSE_P$ ranged between 0.037 cm^3/cm^3 (M4_Cl) and 0.080 cm^3/cm^3 (M10_Co) and were then globally lower than for θ_{100}. In comparison with θ_{100}, 16 out of the 28 PTFs overestimated θ_{330} (0.017 ± 0.015 cm^3/cm^3). The M10_Co PTFs gave the worst ME_P with an underestimation of 0.069 cm^3/cm^3 (Table 2.4). Four functions seemed to exhibit worse performance than the rest of the functions regarding all three criteria (M1_Co, M2_Co, M10_Co and M16_Tr). Particularly the worst performance was obtained with the continuous function for topsoil layers of Al Majou et al. (2007). Even though the $RMSE_P$ and ME_P of the 24 remaining functions were lower, since EF_P never reach satisfying values (at least 0.5) their potential use remains limited.

The $RMSE_P$ varied between 0.034 cm^3/cm^3 (M22_Co) and 0.057 cm^3/cm^3 (M10_Co) for the prediction of θ_{15000} and were thus globally lower than for the other water contents (Table 2.4). As for θ_{330} there was no systematic bias, 18 out of the 27 functions overestimated θ_{15000} (0.008 ± 0.007 cm^3/cm^3). Globally, two groups of performance could be drawn; one group had lower $RMSE_P$, systematically very low bias and positive EF_P. These functions were the 8 continuous functions proposed by Román Dobarco et al. (2019) and the continuous function proposed by Tóth et al. (2015). This group of function could probably be used with lower risk of bad prediction. However, even if EF_P are positive and much higher than for the two other water contents, the values still have difficulties to reach the satisfying threshold.

Table 2.4 Statistical criteria for the prediction of θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000}. RMSEP: Root Mean Squared Error of Prediction, MEP: Mean Error of Prediction, EFP: Efficiency of Prediction. Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs, Tr: tree-PTFs. 0.000 means < 1.10^{-3}

	θ_{100} (cm^3/cm^3)			θ_{330} (cm^3/cm^3)			θ_{15000} (cm^3/cm^3)		
PTF	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**
M1_Co	0.089	0.078	-5.68	0.073	0.049	-2.84	0.047	0.017	-0.29
M2_Co	0.262	0.259	-56.75	0.059	0.047	-1.53	-	-	-
M3_Co	0.034	-0.007	0.03	-	-	-	-	-	-
M4_Cl	0.065	-0.056	-2.24	0.037	-0.014	-0.11	0.040	-0.027	0.17
M5_Cl	0.056	-0.042	-1.60	0.042	-0.007	-0.28	0.044	0.003	-0.14
M6_Cl	0.052	-0.039	-1.26	0.038	0.002	-0.02	0.046	-0.013	-0.24
M7_Cl	0.049	-0.028	-1.01	0.045	0.001	-0.47	0.051	-0.004	-0.50
M8_Cl	0.042	-0.029	-0.48	0.038	0.009	-0.02	0.044	-0.01	-0.13
M9_Co	0.053	-0.044	-1.36	0.047	-0.025	-0.59	0.043	-0.023	-0.08
M10_Co	0.116	-0.112	-10.40	0.080	-0.069	-3.59	0.057	-0.045	-0.87
M11_Cl	0.057	-0.043	-1.73	0.042	-0.007	-0.28	0.045	0.011	-0.20
M12_Cl	0.049	-0.030	-1.04	0.043	0.009	-0.31	0.049	0.011	-0.38
M13_Cl	0.046	-0.028	-0.78	0.043	0.003	-0.31	0.050	0.008	-0.45
M14_Cl	0.039	-0.019	-0.30	0.044	0.017	-0.35	0.052	0.017	-0.56
M15_Tr	-	-	-	0.043	0.022	-0.33	0.045	-0.015	-0.20
M16_Tr	-	-	-	0.054	0.036	-1.07	0.042	0.001	-0.03
M17_Co	-	-	-	0.045	0.025	-0.45	0.036	0.000	0.23
M18_Cl	0.059	-0.045	-1.88	0.047	0.001	-0.57	0.050	0.018	-0.48
M19_Cl	0.051	-0.033	-1.20	0.041	0.014	-0.24	0.047	0.010	-0.29
M20_Cl	0.048	-0.031	-0.95	0.052	0.018	-0.91	0.056	0.020	-0.80
M21_Cl	0.042	-0.025	-0.50	0.041	0.016	-0.23	0.049	0.013	-0.37
M22_Co	0.066	-0.057	-2.63	0.04	0.005	-0.16	0.034	0.003	0.31
M23_Co	0.061	-0.051	-2.08	0.046	-0.011	-0.51	0.035	0.003	0.29
M24_Co	0.055	-0.046	-1.54	0.041	-0.001	-0.22	0.035	0.001	0.30
M25_Co	0.055	-0.045	-1.51	0.042	-0.002	-0.28	0.036	0.001	0.25
M26_Co	0.059	-0.048	-1.89	0.043	-0.007	-0.33	0.036	0.002	0.23
M27_Co	0.065	-0.056	-2.52	0.044	-0.016	-0.37	0.036	-0.002	0.25
M28_Co	0.060	-0.049	-2.02	0.042	-0.005	-0.25	0.036	0.002	0.24
M29_Co	0.074	-0.064	-3.55	0.048	-0.022	-0.65	0.038	-0.007	0.16

2.4.2.2 Prediction of water retention curve parameters

Among the functions predicting θ_s, the $RMSE_P$ ranged between 0.035 and 0.439 cm^3/cm^3 and the ME_P between -0.438 and 0.010 cm^3/cm^3 (Table 2.5). P2_Co and P4_Co displayed very large errors corresponding to unphysical values of θ_s (very close to 0 even negative). For the other functions predicting θ_s, $RMSE_P/ME_P$ indicated satisfying performances of the functions, with better performance of P3_Cl, P7_Co, P8_Co and P9_Co ($RMSE_P$= 0.037 ± 0.001 cm^3/cm^3 ; ME_P= 0.023 ± 0.010 cm^3/cm^3 ; EF_P= -0.43 ± 0.12). Negative EF_P values however indicate that none of the functions performed better than the mean of observed values.

Table 2.5 Statistical criteria for the prediction of θs, α and n parameters. RMSEP: Root Mean Squared Error of Prediction, MEP: Mean Error of Prediction, EFP: Efficiency of Prediction. Co: continuous-PTFs, Cl: class-PTFs

	θs (cm^3/cm^{-3})			α (cm^{-1})			n (-)		
PTF	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**	**$RMSE_P$**	**ME_P**	**EF_P**
P1_Cl	0.054	0.029	-2.05	0.232	-0.018	-0.01	0.331	-0.132	-0.23
P2_Co	0.439	-0.438	-198.53	0.232	-0.019	0.00	0.333	-0.110	-0.25
P3_Cl	0.038	0.010	-0.49	0.506	0.441	-3.78	0.361	-0.201	-0.47
P4_Co	0.376	-0.373	-144.92	-	-	-	0.366	-0.197	-0.51
P5_Cl	0.046	0.033	-1.14	0.232	-0.017	-0.01	0.326	-0.119	-0.19
P6_Cl	0.05	0.036	-1.59	0.232	0.012	0.00	0.339	-0.125	-0.29
P7_Co	0.037	0.019	-0.41	0.234	-0.036	-0.02	0.325	-0.068	-0.19
P8_Co	0.035	0.029	-0.27	0.233	-0.033	-0.02	0.305	0.003	-0.04
P9_Co	0.038	0.033	-0.56	0.234	-0.035	-0.02	0.316	-0.051	-0.12

Regarding α, the French PTFs P3_Cl especially exhibited very poor performance according to every criteria and P4_Cl gave unphysical values. The best predictions were thus only obtained with PTFs developed at European scale. They globally had similar performance and no PTF seem to stand out from the others.

The $RMSE_P$ varied between 0.305 and 0.366 for the prediction of the n parameter. Except for P8_Co which had the only satisfying ME_P of 0.003, the 8 other function always underestimated n. EF_P was systematically negative but P8_Co had the better ability to predict n among functions regarding $RMSE_P$ and ME_P. The two functions developed at the France scale had slightly worse performance regarding all criteria.

2.4.3 Development of new pedotransfer functions

2.4.3.1 Multiple linear regression

All the regression developed from our dataset (N=140) included clay content and bulk density as predictors (Table 2.6). The sign of the coefficients associated to these two variables was similar in every regression and indicated an increase in water content with clay content and a decrease with bulk density increase. θ_{100} and θ_{15000} had also silt content as predictor with a positive effect. Other predictors were found only once in the regressions. On the 14 predictors proposed to the algorithm, only four were kept in the θ_{330} and the θ_{15000} regressions and only five were kept for the θ_{100} regression. There were no big differences between the quality of adjustment and the cross-validation quality of prediction except for slightly better EF_A values (Table 2.7). The θ_{330} predictions had the worst EF_A (also EF_{CV}) as compared with the other water contents.

Table 2.6 Multiple linear regression coefficients for estimating θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} with multiple developed on the non-stratified dataset and on the top and bottom layer datasets. θ is the soil volumetric water content (cm^3/cm^3) at fixed matric head. Clay: clay content (%), Silt: silt content (%), Sand: sand content (%), BD: bulk density (g/cm^3), N: nitrogen content (g/kg), CEC: cation exchange capacity (cmol/kg) and P_2O_5: phosphorus content (mg/kg)

θ_{100} = a + b x Clay + c x BD + d x Silt + e x N + f x Sand						
	Intercept	Clay	BD	Silt	N	Sand
Coefficients	-9.809	1.04×10^{-1}	-1.24×10^{-1}	1.03×10^{-1}	2.37×10^{-2}	1.02×10^{-1}
θ_{330} = a + b x Clay + c x BD + d x CEC + e x P_2O_5						
	Intercept	Clay	BD	CEC	P_2O_5	
Coefficients	0.386	2.54×10^{-3}	-9.27×10^{-2}	-2.71×10^{-3}	1.72×10^{-4}	
θ_{15000} = a + b x Clay + c x BD + d x pH + e x Silt						
	Intercept	Clay	BD	pH	Silt	
Coefficients	0.145	2.56×10^{-3}	-8.56×10^{-2}	7.00×10^{-3}	6.24×10^{-4}	

Table 2.7 Statistical criteria for the prediction of θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} by new pedotransfer functions developed on the non-stratified dataset and on the top and bottom layer datasets. $RMSE_A$: Root Mean Squared Error of Adjustment (cm^3/cm^3), ME_A: Mean Error of Adjustment (cm^3/cm^3), EF_A : Efficiency of Adjustment, $RMSE_{CV}$: Cross-validation Root Mean Squared Error (cm^3/cm^3), ME_{CV}: Cross-validation Mean Error (cm^3/cm^3), EF_{CV} : Cross-validation Efficiency, 0.000 means < 1.10^{-3}

	Multiple linear regression			Regression tree			Random forest		
	θ_{100}	θ_{330}	θ_{15000}	θ_{100}	θ_{330}	θ_{15000}	θ_{100}	θ_{330}	θ_{15000}
$RMSE_A$	0.026	0.033	0.029	0.024	0.037	0.028	0.012	0.016	0.013
ME_A	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
EF_A	0.44	0.21	0.49	0.52	0.00	0.55	0.88	0.83	0.90
$RMSE_{CV}$	0.028	0.035	0.032	0.034	0.038	0.037	0.027	0.036	0.031
ME_{CV}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
EF_{CV}	0.34	0.14	0.41	0.01	-0.03	0.21	0.36	0.05	0.45

2.4.3.2 Regression tree

Firstly a maximal tree was grown for each of the three water contents counting respectively 11, 9 and 8 splits despite 18 potential predictors were included in the procedure. However, pruning the tree resulted in no splitting of the dataset for θ_{330} explaining why only θ_{100} and θ_{15000} tree models are presented in Fig. 2.5. This means the best compromise between suitable size of tree and small error on the testing data is obtained by predicting with the mean value of θ_{330}. The θ_{100} and θ_{15000} pruned trees were respectively split 7 and 4 times. The θ_{100} and θ_{15000} trees counted three common predictors: length of rotation, clay content and bulk density. Both trees were first split according to the length of the rotation, partitioning variable length of rotation from the short/medium/long lengths of rotation. None of the other cropping practices appeared in the pruned trees. According to the statistical criteria, all trees had satisfying quality of adjustment on observed data with no bias and efficiencies above 0.5 (Table 2.7). Except for bias, all criteria were slightly higher for θ_{15000} than for θ_{100}. When calculated to estimate the cross-validation quality of prediction, all the criteria showed similar trend but displayed poor prediction performances according to efficiencies. ME_{CV} was low but efficiencies reached 0.21 at most (Table 2.7).

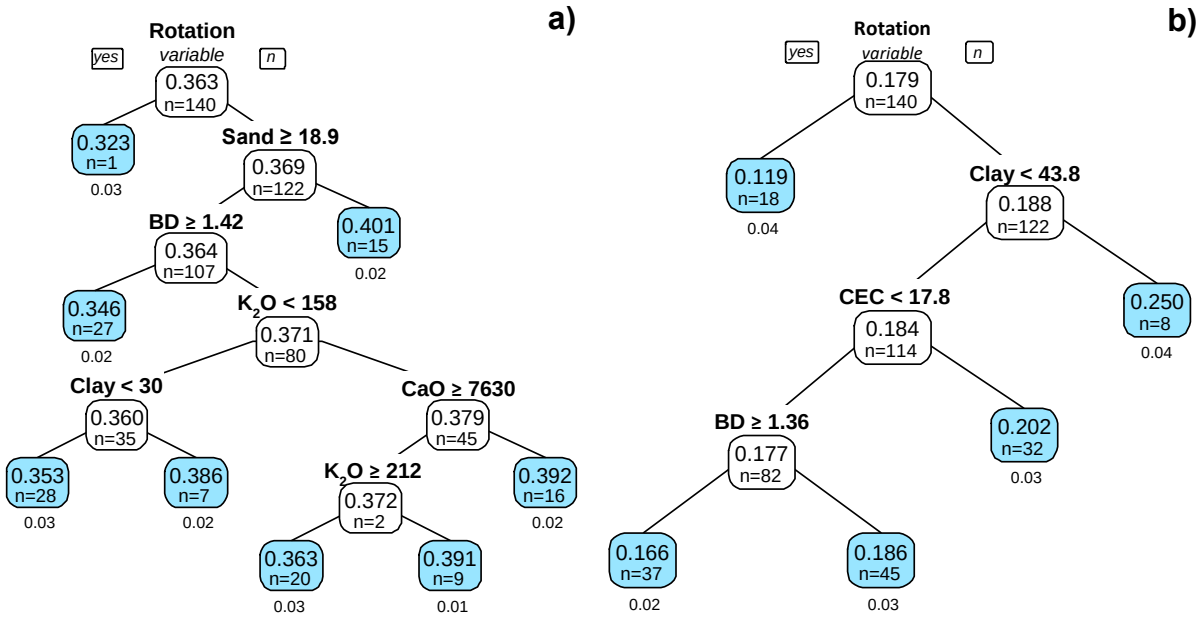


Fig. 2.5 Regression trees for the prediction of θ_{100} (a) and θ_{15000} (b). BD is bulk density; CEC is Cation exchange capacity; CaO, K_2O is exchangeable potassium. Terminal leaves are coloured in blue. The number below the terminal leaves is standard deviation.

2.4.3.3 Random forest

Clay content was among the first two most important predictors in each random forest developed (Fig. 2.6). Importance of clay content was 11, 10 and 21 % in θ_{100}, θ_{330} and θ_{15000} random forests respectively. With importance values of 14 and 11 %, bulk density was the most important predictor for θ_{100} and θ_{330} random forests but not for the θ_{15000} random forest (only 5 % importance value). Sand was also among predictors with significant importance in each random forest while OC was only found among significant predictors in the θ_{100} random forests. Length of rotation was among the most important variables in the θ_{15000} with an importance of 12 %, whereas the other cropping practices were predictors with low importance. All the random forests displayed very good fit to the data with low $RMSE_A$, no bias and EF_A values larger than 0.83 (Table 2.7). The cross-validation quality of prediction showed satisfying $RMSE_{CV}$ and ME_{CV} however EF_{CV} remained under 0.5 indicating limited performance of the models.

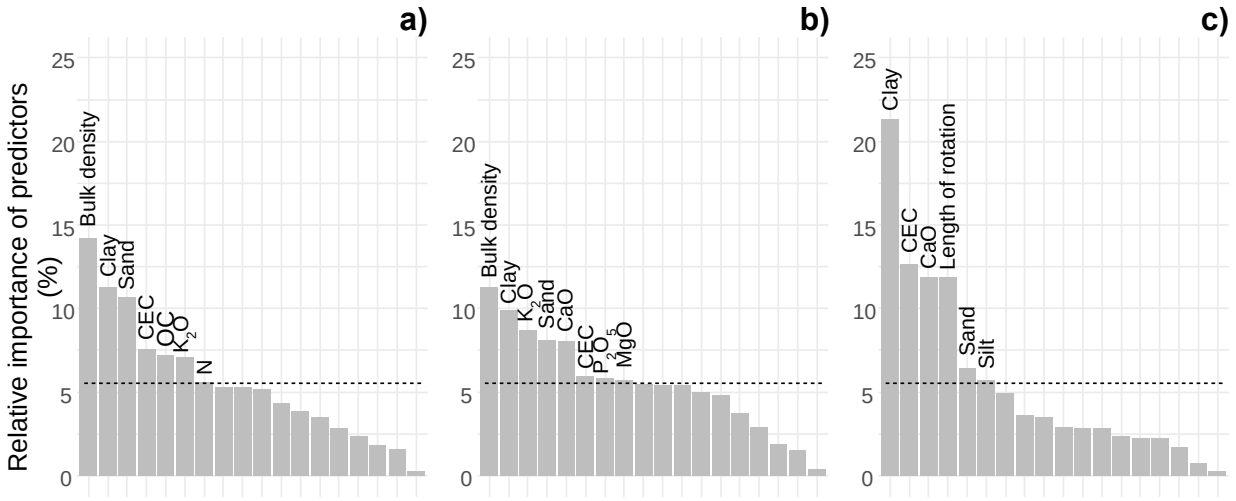


Fig. 2.6 Relative importance (%) of predictors in θ100 (a), θ330 (b) and θ15000 (c) random forests. Dotted lines represents the average percentage of importance and only predictors above this line are displayed. CEC is Cation exchange capacity; CaO, K2O, MgO are exchangeable calcium, potassium and magnesium; P2O5 is phosphorus content; OC and N are organic carbon and nitrogen content

2.5 Discussion

2.5.1 Evaluation of the performance of published pedotransfer functions

None of the 29 published PTFs provided a satisfactory estimate of the volumetric water content at the selected matric head (-100, -330 and -15 000 cm), which limits their use in soil transport models under conservation agriculture. In most cases, PTFs underestimated the soil volumetric water content at -100 cm (24/26 PTFs), while no clear trend was observed at -330 and -15 000 cm. The largest $RMSE_P$ in volumetric water content prediction were found at the -100 and -330 cm matric head. Although EF_P was higher for several functions at -15000 cm, this criterion never reached satisfying values (of at least 0.5).

The poor quality of prediction obtained with published PTFs may be due to several reasons. First, differences in sampling or measurement protocol between the different databases used to develop the functions and the database that we used may be a source of uncertainties in the prediction results (Román Dobarco et al., 2019). For example, Al Majou et al. (2008b) measured water content by using undisturbed aggregates (10-15 cm^3) whereas we used undisturbed soil cylinders (50 cm^3). Furthermore, some of these functions were developed on a very large database collected in the USA or Europe and covered a wide range of sand, silt, clay, organic matter content and bulk density (Rawls et al., 1982; Tóth et al., 2015). We calculated the domain of validity in a similar way as Cornelis et al. (2001) and found that 100% of our samples belonged to the domain of validity of USA and Europe databases. However, even though the soil properties of our database were in the range of their soil properties, results are unsatisfying. Nemes et al. (2003) suggested that using a small set of relevant data rather than a large and more general dataset can be better when developing PTFs. Indeed, they find very poor performance of their PTFs developed by neural network with USA and Europe data as compared with their PTFs developed on smaller dataset taking into account the pedoclimatic context (e.g. based on a sub-dataset of Hungarian soils only instead of the entire European dataset) when predicting Hungarian soils. Testing published PTFs developed on large and general dataset on our specific dataset may explain the poor prediction

found in our study. However, the majority of the tested PTFs were developed on French databases (Bruand et al., 2004; Al Majou et al., 2007, 2008a, 2008b; Román Dobarco et al., 2019) and should have been more appropriate to predict soil water content from our database. These French PTFs, however did not necessarily performed better than the functions developed by Tóth et al. (2015) at a European scale. They however performed better than the PTFs from Rawls et al. (1982) developed at the USA scale which appeared to be very unsuitable except when using water contents as predictors. The poor performance obtained for these French PTFs was not related to any domain validity problem because 100% of the samples belong to the domain of validity of the tested PTFs. Moreover, as a complement, a metric distance calculation representing the domain of applicability of a PTF as proposed by Tranter et al. (2009) was calculated for two of the published functions for which the calibration dataset was available. In all, 97% of the presented data belong to the domain of applicability of M9_Co and M10_Co confirming that these PTFs could be applied to our dataset.

Regarding the poor capacity of parametric functions to predict the retention curve parameters, Ghorbani Dashtaki et al. (2010) reported that the performance of parametric PTFs is generally worse than point PTFs since the relations between retention curve parameters and basic soil properties are complex. It is not necessarily the same properties that describe the variability of water content in the wet range and in the dry range of the curve making it very difficult to capture the relation with basic soil properties (Tomasella et al., 2003; Ghorbani Dashtaki et al., 2010).

In order to enhance prediction of θ, some authors suggested integrating θ values at specific matric head in the PTF (Rawls et al., 1982; Al Majou et al., 2008a; Vereecken et al., 2010). In our study, results obtained with such PTFs were slightly better as compared to those obtained with PTFs including only soil properties values as input variables, but with differences according to the θ value chosen for the function. As observed by Al Majou et al. (2008a), θ prediction was indeed enhanced when θ at field capacity (θ_{330} in this case) was included in the formula, while it was not improved when using water content at the permanent wilting point (θ_{15000}), as observed by

Borgesen and Schaap (2005). This improvement in θ prediction when using θ value at -330 cm is related to the shape of soil water retention curves, with a significant inflection systematically located near field capacity. Providing the soil moisture content value at this particular point therefore improves θ prediction but remains unsatisfactory since these measurements, mainly performed in lab, are time-consuming and costly. Other authors suggest that the use of information on soil structure which is often taken into account through bulk density is needed to improve PTFs performance. In the study of Al Majou et al. (2008b), limited biases were observed and prediction of volumetric water content was enhanced when using bulk density as an input variable. In our study, we found similar or higher errors compared to those obtained by Al Majou et al. (2008b) for the prediction of θ_{330} but, unlike their results, including bulk density did not improve θ prediction. In conservation tillage systems, soil bulk density is generally higher than under conventional systems, resulting in a lower total porosity as compared to tilled soils but, conversely, saturated and near-saturated hydraulic conductivity in these systems is generally greater (Green et al., 2003). While in conventionally tilled soils, bulk density is a good proxy of hydraulic dynamics (Blanco-Canqui et al., 2004; Alletto et al., 2010b) and of the available water capacity, in conservation agriculture it is less efficient (Chen et al., 1998; Alletto et al., 2010b), probably due to a greater pore connectivity in these systems. This disconnection between hydraulic properties and bulk density in conservation agriculture can indeed be attributed to major changes in pore size distribution and connectivity when tillage intensity is reduced (Strudley et al., 2008; Alletto et al., 2010b), thus leading to changes in the soil available water capacity. Furthermore, as mentioned by several authors (e.g. Nakano and Miyazaki, 2005; Lilly et al., 2008), pore connectivity is not well estimated with the cylindrical core method as used for measuring bulk density and complementary methods have to be implemented to properly assess it.

2.5.2 Development of new pedotransfer functions

Multiple linear regression is a very common method used to develop PTF (Wösten et al., 2001; Al Majou et al., 2008a; Tóth et al., 2015; Román Dobarco et al., 2019), while regression tree

and random forest are less used. Some attempts to predict water content with regression trees have already been made, but with no inclusion of cropping practices. Tóth et al. (2015) used regression tree method to predict θ_{330} and θ_{15000} using textural and taxonomic information (Table 2.1). Rawls and Pachepsky (2002) also attempted to predict θ_{330} and θ_{15000} by using textural and structural categorical information. To our knowledge, our work includes the first attempt to use random forest method to predict water content. Some authors already used this technique in order to identify the main drivers of carbon stocks (Vos et al., 2019). Random forest proved to be very useful to highlight the role of categorical predictors, such as land use or land use history alongside clay content and electrical conductivity in predicting carbon stock in the soil surface. In our case, random forest highlighted that some predictors generally not used in PTFs could be useful to predict water content at selected matric head. Predictors such as exchangeable cations or the length of rotation were found to be important. It has previously been suggested that some properties are important in predicting water content but through an indirect role, such as OC which has both an indirect role through the improvement of soil structure and a direct role through its adsorption properties (Tóth et al., 2015). Cropping practices have a major influence on soil properties and especially on soil structure (Strudley et al., 2008) and can thus have an indirect role on water content. Román Dobarco et al. (2019) suggest that more land use should be taken into account in future development of PTFs, even though PTFs are generally suitable for most agricultural soils.

However, given that similar cross-validation performances in terms of prediction between random forests and multiple linear regression (even better than regression trees) were obtained, our results do not support the hypothesis that cropping practices were essential for the prediction of water content in the soil surface (0-30 cm). We also set new parameters of two multiple linear regressions (M22_Co and M28_Co) proposed by Román Dobarco et al. (2019) that were among the published PTFs giving the best predictions and found a similar quality of prediction meaning that new calibration of existing function may be sufficient rather than searching for new techniques.

Finally, we developed PTFs without including cropping practices as predictors in regression trees and random forests, and found almost identical results.

In terms of quality of adjustment, random forests performed the best with almost perfect fit. This is probably due to the nature of the methods (machine learning) which "learn" from the provided dataset and thus perform well on it. Therefore, we would also have expected good performance in terms of adjustment from the regressions trees however results were very similar to the adjustment of multiple linear regressions. The reduction of the quality of adjustment of regression tree is probably related to the pruning procedure since the adjustment to the training data is reduce on purpose for the model to perform better on test dataset. However in our case, there was a high difference between adjustment and cross-validation resulting from poor performance on the cross-validation dataset (a dataset they did not learn from) for regression trees but also random forest. While the poor performance of regression trees in terms of prediction can easily be explained by the well-known instability of this method i.e. a small difference in the training dataset can result in a very different tree (Gey and Poggi, 2006; Yang et al., 2016), the instability of random forest that were developed to deal with this issue was more surprising. By contrast, multiple linear regression proved to be a quite stable method which performed as well or better than the machine learning techniques in terms of quality of prediction. The similarity between adjustment and prediction demonstrates the robustness of this method. However, globally the cross validation quality of prediction remained deceiving in this study mostly regarding efficiencies that never manged to reach satisfying values in any cases despite very satisfying bias (close to 0).

In France, only few retention data are available in conservation agriculture and the limited size of the presented dataset may have contributed to deceiving predictions. Indeed, our study was only located in a spatially limited French region and comprised few data (140 samples from 61 agricultural fields). The dataset may then not account for the wide range of French soil diversity. Moreover, the unavailability of an independent dataset to validate the new PTFs led us to use a

cross validation method that only gives an estimation of the quality of prediction of the modelling approach. Indeed, PTFs parameter values changed for each single predicted individual meaning the structure of the model could not be tested. This technique revealed that even the highly performing random forest method was instable which may be result from insufficient sample sizes. Completing such scarce retention data would allow going further in the development of reliable tool for conservation agriculture. Especially, having more data could have helped us to better assess the quality of prediction of the developed. The unsuitability of basic soil properties in predicting water retention remains a major limitation in the development of PTFs (Vereecken et al., 2010). As it was evidenced by our study, the identification of more relevant predictors of water retention is still needed since using three techniques that selected the best predictors with no preconception still resulted in deceiving results.

2.6 Conclusions

We tested the performance of several published PTFs and newly PTFs developed using regression trees, random forests and multiple linear regressions to predict water content at field capacity (h= -100 or -300 cm) and at wilting point (h= -15000 cm). Even though some PTFs approached satisfying performance, none of them managed to reach good performance according to the three criteria which limits their use in soil transport models under conservation agriculture. Most of our samples belonged to the domain of validity of the functions, so the poor results obtained are probably related to (i) the use of unsuitable predictors (ii) the use of PTFs developed at an inappropriate scale or (iii) the difference of soil management between databases.

This study was a first attempt to develop PTFs specifically calibrated for conservation agriculture but did not demonstrate that cropping practices were necessary to predict water contents. The limited size of our dataset was a major obstacle and probably partly explains the performance of our PTFs that remains deceiving despite using methods supposed to be highly-performing. In the

future, a similar work should probably be conducted using a larger dataset for soils under conservation agriculture, with more locations, in order to verify the preliminary results of this study.

Exchangeable cations that are never involved in PTFs development were often selected by the machine learning methods. However, because of limited performance even with random forest, our results still suggest that PTFs currently lack of suitable predictors used for their development. The addition of more relevant soil properties in the development of PTFs thus remains a research pathway for the improvement of PTFs.

Chapitre 3

Pour caractériser l'impact environnemental d'un pesticide, il apparait nécessaire d'étudier son transfert vers les eaux souterraines. En agriculture de conservation, la formation de macropores est favorisée par une forte activité biologique et peut conduire à des transferts accélérés par des voies d'écoulements préférentiels. Les études comparant les transferts sous des systèmes agricoles contrastés sont cependant peu nombreuses (la plupart des études traitant des effets d'un levier, souvent le travail du sol, pris isolément) et les effets de l'agriculture de conservation sont encore contradictoires à ce jour.

Dans ce chapitre, une expérimentation de lixiviation de pesticide sur colonnes de sols non remanié en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle a été réalisée. Les transferts ont été étudiés sur deux sols différents, précédemment décrits, pour trois pesticides largement utilisés par les agriculteurs du bassin Adour Garonne. Les pesticides ont été appliqués à une dose agronomique réaliste dans des conditions approximant au mieux les conditions de terrain. En complément, les coefficients d'adsorption des trois pesticides ont été déterminés pour apporter des éléments de compréhension aux transferts.

Les questions suivantes abordées dans ce chapitre permettront de répondre en partie à l'objectif 1 et l'objectif 2 de la thèse via la caractérisation des transferts d'eau et de pesticides en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle.

- L'agriculture de conservation favorise-t-elle l'adsorption des pesticides dans l'horizon de surface du sol ?
- L'agriculture de conservation entraine-t-elle une contamination accrue comparé à l'agriculture conventionnelle par des voies d'écoulements préférentiels ?
- L'intensification des processus d'adsorption et de dégradation des pesticides permet-elle de limiter le transfert ?
- Les transferts sont-ils différents selon le pesticide considéré ?
- Les risques de transferts sont-ils modulés par les différentes situations pédologiques ?

Water and pesticide transfers in undisturbed soil columns sampled from a Stagnic Luvisol and a Vermic Umbrisol both cultivated under conventional and conservation agriculture

Sixtine Cueff [a,b,*], Lionel Alletto [a], Marjolaine Bourdat-Deschamps [b], Pierre Benoit [b], Valérie Pot [b,*]

[a] Université de Toulouse, INRAE, UMR AGIR, F-31326, Castanet-Tolosan, France

[b] Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 78850, Thiverval- Grignon, France

Article publié dans la revue 'Geoderma'.

3.1 Abstract

The main goals of conservation agriculture are to enhance soil fertility and to reduce soil degradation especially through erosion. However, conservation agriculture practices can exhibit a higher risk of contamination through vertical flows. The objectives of this study were to (i) characterise water and pesticide transfers in two different soils both managed under conventional and conservation agriculture and (ii) assess the effects of pesticide properties, soil type and agricultural system on pesticide fate. We studied the behaviour of two herbicides (nicosulfuron and mesotrione) and a molluscicide (metaldehyde) in percolation experiments in undisturbed soil columns. A series of two rain events (one with a high, the other with a low intensity) separated by a two-day flow interruption was applied three days after the pesticides and bromide application. Batch sorption coefficients, K_d, were also measured. While the Pesticides Properties Data Base (2020) indicated a decrease of sorption in the order mesotrione > metaldehyde > nicosulfuron, the measured K_d, decreased in the order mesotrione (2.3 ± 1.4 L.kg-1) > nicosulfuron (0.7 ± 0.4 L.kg-1) > metaldehyde (0.1 ± 0.1 L.kg-1). We highlighted distinct behaviour of pesticide leaching depending mainly on soil type, agricultural practices and pesticide properties. For low degree of preferential flow, pesticide leaching can be related to the sorption properties of pesticides. Nicosulfuron and mesotrione delays are more pronounced under conservation management while metaldehyde always arrived with no delay. During the high intensity rain event, on one soil type, high degree of preferential flow masked sorption effect on leaching since every pesticide arrived at the same time as the tracer and amounted to up to 21 % of pesticide recovery compared to 4% on the other soil type. Conservation agriculture was found to improve the vertical transfers of water and pesticides while, on one of the studied soil type, the presence of a low conductive plough pan significantly limits water drainage.

Keywords: pesticides, leaching, agricultural management, sorption, preferential flow, non-equilibrium transport

3.2 Introduction

Due to their degraded soil structure, soils cultivated under conventional tillage practices, such as mouldboard ploughing, are generally more sensitive to surface runoff and soil loss by water and wind erosion (Holland, 2004). In this context, the contamination of neighbouring surface waters by agrochemicals is often increased (Alletto et al., 2010a). In order to enhance the sustainability of agricultural systems and reduce the drawbacks of conventional agriculture, alternative cultivation practices such as conservation agriculture have been developed. The main goals of conservation agriculture are to reduce soil degradation through erosion but also the contamination of surface water by agrochemicals due to runoff or transfer of sorbed solutes on eroded soil particles (Holland, 2004; Hobbs et al., 2008). Conservation agriculture is defined as a combination of three main interlinked soil conservation techniques: (i) minimal or no soil disturbance, (ii) permanent soil cover by crop residues and/or cover crops and (iii) diversification of plant species in the crop rotation (FAO, 2016). The interaction between these three principles leads to complex and interlinked changes in soil physical, chemical and biological properties that remain poorly characterized. Taking into account these changes is crucial to properly assess the performance of such agricultural systems. However, contradictory published results especially on soil hydraulic processes and pesticide transfers are reported (Green et al., 2003; Strudley et al., 2008; Alletto et al., 2010; Verhulst et al., 2010).

Tillage decreases soil compaction in the tilled layer but in the same time it disrupts pore connectivity between the tilled layer and deeper soil horizons thus limiting deep water movements (Cameira et al., 2003; Fuentes et al., 2004). In addition, the destruction of low stability aggregates by raindrop impacts may lead to the sealing of soil surface thus reducing soil infiltration and enhancing the risk of erosion (Holland, 2004). On the contrary, in no-tilled soils, because of less disturbance of the topsoil, total porosity is, in most cases, reduced while, in the same time, a greater continuity of vertically oriented macropores is generally observed leading to higher hydraulic conductivity in untilled than in tilled soils (Wahl et al., 2004; Soto-Gómez et al., 2019;). In

addition, in conservation agriculture, the faunal activity is enhanced, especially earthworms, resulting in a dense biomacropore network (Shipitalo et al., 2000). Introducing cover crops can also improve water conductivity in no-tillage systems, by creating stable biomacropore network through root development during crop growing season (Williams and Weil, 2004; Abdollahi and Munkholm, 2014). Maintaining crop residues at the soil surface progressively leads to an accumulation of soil organic matter in topsoil layers (Kay and VandenBygaart, 2002) and improves aggregate stability (Devine et al., 2014). Moreover, the dead residues form a mulch that physically protects soil surface from crusting (Baumhardt and Lascano, 1999).

Due to this higher proportion of (bio)macropores, preferential transport of water and solutes is expected to be enhanced in conservation agriculture, thus increasing the risk of contamination of groundwater (Isensee and Sadeghi, 1997). However, field studies reported either higher (Elliott et al., 2000), lower (Gish et al., 1995) or no differences (Fortin et al., 2002) in pesticide losses between no tillage and tillage practices. Laboratory leaching studies on undisturbed soil columns also brought mixed results with higher (Levanon et al., 1993), lower (Sigua et al., 1995) or equivalent (Porfiri et al., 2015; Okada et al., 2016) leaching in tilled compared to untilled soils.

Field and laboratory studies have permitted to identify several factors influencing leaching (Alletto et al., 2010a). Rainfall parameters such as arrival time of the first rain after application, the duration and intensity of the rain event were indeed reported as crucial to determine the fate of pesticides in soils (Sigua et al., 1993; Isensee and Sadeghi, 1997). In the meantime, pesticide properties also determine the fate of the compounds into the soil. When comparing the movement of two different pesticides, Fermanich and Daniel, (1991) attributed leaching differences to the chemical characteristics (soil adsorption and water solubility) of the compounds. However, despite these advances in knowledge, understanding of the effects of agricultural practices on the fate of pesticides remains unsatisfactory, limiting our ability to assess and predict the environmental impacts of cropping systems (Alletto et al., 2010a; Marín-Benito et al., 2018). A possible origin of

these contradictory effects observed in the literature may be that most of the studies are based on analytical approach and has thus attempted to isolate the effects of the different agronomic levers mobilized in cropping systems management (e.g. most of studies have focused on tillage effects, or on cover crop effects, …), whereas a systemic approach (i.e. assessing the effects of interactions between levers) would be more appropriate to evaluate pesticide environmental behaviour. In this study, we therefore chose to characterize the behaviour of water and pesticides in two soils managed under two different agricultural systems evaluated as a whole (i.e. including a combination of management practices), one in conventional agriculture (tillage, bare soil, monoculture), the other in conservation agriculture using the three levers (no tillage, cover crops and crop rotations) for more than 10 years. We assume that a better understanding of the interactions between the various components of a cropping system is needed to reveal its advantages and disadvantages, and that the study of long-differentiated cropping systems can assist in the decision-making process.

Three pesticides, widely used by farmers for maize production, and for which little information is available in the literature, were chosen for the laboratory percolation experiment on undisturbed soil columns. Metaldehyde is a molluscicide generally spread in autumn and winter as baits pellets to protect all types of crops. In a recent review, Castle et al. (2017) reported that metaldehyde is highly mobile in soil and can hence contaminate water resources. Nicosulfuron is a post-emergence herbicide used to control grass species in maize. Because of their anionic character, sulfonylurea herbicides are highly mobile in soil and could contaminate ground waters (Gonzalez and Ukrainczyk, 1996). Regarding the effect of cropping practices on the fate of nicosulfuron, Afyuni et al. (1997) found that conventional tillage generally resulted in more runoff but lower herbicide losses by runoff than no-tillage. Mesotrione is an herbicide that provides pre-emergence and post-emergence control of all the important broad-leaved weeds in maize and some of the annual grass weeds. Very little has been published on mesotrione transfer in soils. Rouchaud et al. (2001) found

no movement of mesotrione lower than 20 cm in soil that was attributed to a combination of its low mobility and degradation rate.

The laboratory percolation experiments performed on undisturbed soil columns aimed to (i) characterise water and pesticides transfers in two different soils both managed under conventional and conservation agriculture and (ii) assess the effects of pesticide properties, soil type and agricultural system on the leaching risk of the studied pesticides.

3.3 Materials and Methods

3.3.1 Sites and agricultural managements

The two sites of this study are located in the South West of France, in the Pyrénées-Atlantiques and in the Gers French departments. According to the Köppen climate classification, both sites have an altered oceanic climate.

The soil on the Pyrénées-Atlantiques site is a thick humic acid soil developed from Quaternary silty alluvial deposits, classified, according to the World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007) as a Vermic Umbrisol, and according to the French Soil Classification (AFES, 2008), as a veracrisol, locally called "Touyas". It has a rich, deep (from 50 to 80 cm-depth) well-structured organic horizon (Table 3.1). Soil texture is mainly formed by fine silt (> 450-500 $g.kg^{-1}$) with a low proportion of sand (< 100-120 $g.kg^{-1}$). This soil type has a high agronomic potential, especially for maize (average yield ≈ 13-15 $t.ha^{-1}$) and soybean (average yield ≈ 3.7-4.2 $t.ha^{-1}$) productions (mainly conducted without irrigation). This site will be referred to as VER (veracrisol) site in the rest of the paper.

The soil on the Gers site is classified as a Stagnic Luvisol according to the World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007), corresponding to a luvisol redoxisol in the French Soil Classification (AFES, 2008), locally called "Boulbènes". It has a loamy surface layer (fine + coarse silt ≈ 450-500 $g.kg^{-1}$) and an illuvial clay horizon appearing between 45 and 55

cm. The substratum is a low-permeability alluvial pebbly layer appearing at around 60-80 cm. With low organic carbon contents in the soil surface horizon (in most cases < 7-8 $g.kg^{-1}$) and high silt contents, these soils are strongly sensitive to crusting. Due to these properties (especially hydromorphic conditions at low depth), this soil type has a moderate agronomic potential with mainly irrigated crops (average maize yields ≈ 10-12 $t.ha^{-1}$). This site will be referred to as LUV (luvisol) site in the rest of the paper.

Each site consists of two adjacent plots managed under conventional (TILL) and conservation (CONS) practices. The conventional plots (TILL) are cultivated under maize monoculture (for more than 40 years) and soil is left bare in winter. Tillage depth with a mouldboard plough is about 22-23 cm on VER site and 30 cm on LUV site. In both conservation plots (VER and LUV), agricultural management consists of (i) a diversified crop rotation (including maize, soybean, cereals and sometimes intercrops of cereals and legumes), (ii) a permanent soil surface cover by mulch and cover crops sown during the fallow periods (on VER site, cover crop is composed by a mix of phacelia and faba bean, while on LUV site, it is composed by a mix of two cereals and faba bean), and (iii) no-tillage practices. Such conservation agriculture practices are performed since 2006 and 2000 respectively for VER and LUV sites.

Table 3.1 Batch sorption coefficient on soil, K_d ($L.kg^{-1}$), organic-carbon sorption coefficient, K_{oc} ($L.kg^{-1}OC$), organic carbon content, clay content and soil pH. Values correspond to the mean value of the three spatial replicates (a, b, c).

Site	Plot	Depth	Organic carbon	Clay content	Soil pH	Metaldehyde		Nicosulfuron		Mesotrione	
		cm	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$		K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}
VER	TILL	0-10	17.4 ± 2.2	163.7 ± 11.8	6.5 ± 0.3	0.2 ± 0.1	9.8 ± 5.7	0.6 ± 0.1	34.1 ± 11.1	2.0 ± 0.6	111.9 ± 19.6
		10-30	17.4 ± 2.0	158.3 ± 11.9	6.8 ± 0.3	0.2 ± 0.1	13.8 ± 4.1	0.6 ± 0.1	32.9 ± 8.1	1.5 ± 0.2	84.3 ± 12.1
	CONS	0-10	19.0 ± 0.6	155.7 ± 8.3	6.3 ± 0.0	0.2 ± 0.3	13.2 ± 14.1	1.0 ± 0.3	53.8 ± 16.3	4.5 ± 1.7	234.2 ± 91.3
		10-30	18.4 ± 0.5	155.0 ± 10.5	6.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	15.5 ± 6.5	0.6 ± 0.2	30.9 ± 8.5	2.7 ± 1.3	146.8 ± 73.3
LUV	TILL	0-10	7.5 ± 1.7	123.0 ± 14.2	6.8 ± 0.2	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	1.3 ± 2.0	186.2 ± 296.8	0.8 ± 0.4	104.1 ± 45.6
		10-30	7.6 ± 1.6	120.7 ± 8.6	6.8 ± 0.2	0.0 ± 0.0	1.0 ± 1.7	0.2 ± 0.1	28.2 ± 13.1	0.7 ± 0.4	91.4 ± 49.9
	CONS	0-10	11.4 ± 1.8	163.7 ± 22.0	5.8 ± 0.4	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.5 ± 0.3	41.0 ± 26.9	2.8 ± 0.9	237.1 ± 49.0
		10-30	8.7 ± 1.1	180.3 ± 11.0	6.0 ± 0.4	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.8 ± 0.2	99.9 ± 30.4	4.0 ± 0.8	477.1 ± 164.5

3.3.2 Soil core sampling

Three replicated (called area a, area b and area c) undisturbed soil cores (30 cm length; 14 cm internal diameter; ≈ 4 618 cm^3 volume) were sampled at the soil surface of the TILL and CONS plots of each site. They were collected in polycarbonate columns inserted in a steel cylinder of the same size pushed slowly into the soil by using mechanical shovel. The surrounding soil was progressively removed to facilitate the extraction of the core and avoid the compaction of the soil. To minimise spatial variability in soil properties as much as possible, the replicates were sampled at a distance of 20 m from the adjoining edge of the plots by following a transect parallel to this edge and with a distance of 20 m between replicates of the same plot. Sampling was performed in November 2017 in VER site, after maize crop on both plots (corresponding to 6 months after tillage operations on TILL plot), and in January 2018 in LUV site, after soybean crop on the conservation plot (corresponding to 8 months after tillage operations on TILL plot). Mulch located at the soil surface of each CONS plot was kept at the top of the columns. Quantities of mulch were 1400 ± 700 $g.m^{-2}$ and 630 ± 220 $g.m^{-2}$ on the LUV site and VER site respectively. Mulch was absent from the TILL plots columns. The columns were sealed and stored in a cold room (4°C) until the experiment.

3.3.3 Batch sorption experiments

The three pesticides adsorption coefficients, K_d [$mg.L^{-1}$], were measured on soil samples, collected during the sampling of soil columns, at two depths (0-10 cm and 10-30 cm) for each plot. A solution of metaldehyde [49.9 $\mu g.L^{-1}$], nicosulfuron [19.8 $\mu g.L^{-1}$] and mesotrione [20.1 $\mu g.L^{-1}$] was prepared by dilution in a calcium chloride solution (0.01 M $CaCl_2$). Pesticides were purchased from CIL (Cluzeau Info Labo, Ste Foy, France) with purity > 97% (metaldehyde 97%, nicosulfuron 98.4%, mesotrione 99%). Samples of air-dried soil (3 g) were weighed into Falcon centrifuge tubes (50 mL) and a 9 mL aliquot of herbicide solution was added to each. For each plot and depth, three replicates were made corresponding to the three locations of the replicates of undisturbed soil cores. The tubes containing treated soil were left for 24 h in an end-over-end shaker to reach equilibrium at room temperature, and then centrifuged at 9000 rpm for 10 min. Each pesticide concentration

was determined by UHPLC-MS/MS (described in section 2.5). The quantity of sorbed pesticide was calculated as the difference between the amount initially added and the amount measured in the supernatant after equilibrium. The equilibrium sorption distribution coefficients, K_d, were calculated using the equation:

$$K_d = \frac{S}{C_{eq}} \quad (3.1)$$

where S is the quantity of pesticide sorbed on the soil at equilibrium ($mg.kg^{-1}$ soil) and C_{eq} is the concentration of pesticide in the solution at equilibrium ($mg.L^{-1}$).

The sorption coefficient K_d was normalised to soil organic carbon content using the equation:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{C_{org}} \quad (3.2)$$

where C_{org} is the organic carbon content of the soil sample ($g.kg^{-1}$ soil).

The measurement of carbon content was done according to the ISO 10694 standard. Carbon content is measured by the CO_2 emission of the sample following a dry combustion. A correction for carbonates present in the sample is applied.

3.3.4 Leaching experiments

The percolation experiments were conducted under unsaturated water flow in laboratory conditions. A $CaCl_2$ solution ($1.8\ 10^{-4}$ M $CaCl_2$) was applied at the soil surface by a rainfall simulator. The rainfall simulator was placed a few centimetres above the soil surface and consisted of 45 hypodermic needles (0.33 mm diameter) at 12.5 mm spacing and connected to a membrane pump controlling the flow. To maintain unsaturated conditions, a negative pressure of −80 cm was applied at the soil column base by placing a stainless steel mesh (20 µm pore size) and a 0.5 cm layer of glass beads (diameter < 0.45 µm) at the soil bottom and connecting the column base to a vacuum pump applying constant pressure. The layer of glass beads provided a homogeneous

contact between the soil and the mesh. To monitor water content and water pressure, the columns were equipped with two TDR probes and three tensiometers.

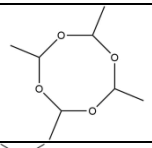
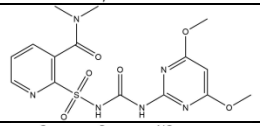
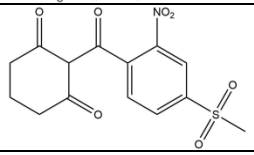
The experiments were designed to study the mobility of three pesticides under two rainfall regimes. Before the pesticides application, the soil columns were equilibrated to similar hydration conditions by receiving a constant rainfall of 2 $mm.h^{-1}$ for a duration of 1 day until steady state was reached. We checked that none of the three pesticides were detected in the column effluents during this equilibration period. For only two columns of the LUV site, we detected residual concentrations (9 to 51 times lower for nicosulfuron and 24 to 69 times lower for mesotrione than the concentrations in the first sample collected after the pesticide application). Then a 7.7-mL volume pulse containing the three pesticides and bromide, an anionic water tracer, was manually applied at the mulch (CONS plots) or soil (TILL plots) surface with a pipette. Little drops were applied on the whole column surface in order to obtain a repartition as homogenous as possible. The concentrations of each pesticide in the mixture reflects realist application dose on the field (Table 3.2). A series of two rain events separated by a two-day flow interruption was applied three days after the pesticides and bromide application to approximate field conditions. The first rain event lasted 4 h with a high flow intensity of 10 $mm.h^{-1}$ to evaluate the behaviour of pesticides under a high risk of preferential flow. The second rain event lasted 10 to 15 days depending of the experimental series with a low flow intensity of 2 $mm.h^{-1}$ maintained until most of the pesticides were eluted. Effluents were collected at regular time steps (every 12 min during the first rain; every 60 min for about 36 h at the beginning of the second rain and then every 90 min) and stored at 4 °C in darkness, and analysed within the next four days to avoid pesticide degradation.

During the pre-saturation phase of the columns, the presence of a very low conductive plow pan (not higher than 0.6 $mm.h^{-1}$ of hydraulic conductivity) in the TILL plot of LUV site prevented the establishment of a steady state. According to field observations of soil structure, its thickness was about 7-8 cm, we therefore removed the 10-cm bottom layer of the three replicates and applied the

same procedure. This experimental issue limited the comparison between sites and treatments and no statistical analysis were performed but provided useful information to interpret water movement in this soil type under a conventional soil tillage management.

At the end of the leaching experiment, columns were left to drainage during two days before disassembly of the system. Four soil layers (0-3, 3-5, 5-10 and 10-20/30 cm) were sliced to extract the remaining pesticides and bromide in soil. For each layer, soil was homogenised and a single composite sample was collected and analysed. Mulches were also collected for CONS plots. Samples were stored at -20°C before analysis.

Table 3.2 Properties of metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione (Pesticide Properties DataBase, 2020) and the applied dose. K_d and K_f are linear and Freundlich sorption coefficient respectively ($L.kg^{-1}$). n is the exponent from the equation of the Freundlich model. K_{oc} is the organic-carbon sorption coefficient ($L.kg^{-1}OC$). DT_{50} is the half-life of the pesticide.

Nature	Pesticide	Molecule structure	Solubility in water at 20°C ($mg.L^{-1}$)	K_f	1/n	K_d	K_{oc}	DT_{50} (lab 20°C)	Volatility	Field application ($g.ha^{-1}$)	Column application (µg)
Molluscicide	Metaldehyde		188	0.63	0.93	-	240	5.1	Highly volatile	125-500	453 ± 75
Herbicide	Nicosulfuron		7500	0.29	0.93	-	30	16.4	Low volatility	30-100	53 ± 5
Herbicide	Mesotrione		1500	0.89	0.94	1.62	122	19.6	Low volatility	120-160	285 ± 60

3.3.5 Bromide and pesticides quantification in leachates, soil and mulch

Bromide concentration in effluents was measured by a bromide ion selective electrode (HI 4102, HANNA instruments) connected to a multimeter meter. The measure was done on a 15 mL aliquot after adding a ionic strength adjuster (HI-4000-00) and converted to concentration ($mg.L^{-1}$) with a calibration curve previously determined.

Pesticide concentrations in effluents were measured by online solid phase extraction (SPE) and ultra-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS Acquity-TQD, Waters Corp., Milford, MA, USA). The chromatographic separation was carried out with a Waters Acquity BEH C18 column, with a gradient profile between water and acetonitrile both containing 0.1% acetic acid, with a flow rate of 0.4 $mL.min^{-1}$. Sample injection volume was 1 mL. The detailed parameters for chromatography and mass spectrometry are given in supplementary information (3.7 Appendix Methods A.1). Deuterated-labelled standards of metaldehyde (D16), nicosulfuron (D6) and mesotrione (D4) were added to each sample prior to analysis to correct under- or overestimations of the concentrations due to MS matrix effects. Isotope-dilution quantification was performed with calibration curves containing the three pesticides and their deuterated analogues.

Soil and mulch bromide extractions were made using a 2:1 deionised water:soil (v:m) and 10:1 deionised water/mulch (v:m) ratio, respectively. Samples were shaken for 24 h, and then centrifuged 10 min at 10 000 rpm. Bromide concentration was measured by HPLC with a Dionex IonPac AS9-HC Analytical Column (250 mm). The chromatographic separation was carried out with 8.0 mM Carbonate + 1.5 mM NaOH solution with a flow rate of 0.8 $mL.min^{-1}$. Sample injection volume was 0.25 µL. The detection was done by suppressed conductivity detection.

Soil and mulch pesticide extractions were made using a 5:1 solvent:soil (v:m) and 8:1 solvent:mulch (v:m) ratio, respectively. Deuterated labelled standards of metaldehyde (D16), nicosulfuron (D6) and mesotrione (D4) were added to the solid samples 24 h before extractions to

correct losses during extraction, purification and MS ionisation. Two successive extractions were done on 5 g of fresh soil or 3 g fresh mulch using methanol:McIlvaine buffer:disodium ethylenediaminetetraacetate in 60:20:20 volumetric proportions. The extracts were purified on SPE cartridges (Macherey Nagel Oasis HLB 6cc; 500 mg) after dilution in ultrapure water. SPE cartridges were eluted using 6 mL methanol. Thereafter, the eluates were evaporated to dryness under a nitrogen flow and dissolved in 4 mL of water:acetonitrile (90:10, v:v) prior to UHPLC-MS/MS analysis.

3.3.6 Breakthrough curves (BTC) analysis

In order to compare the results between the different plots and sites, the breakthrough curves were plotted as the measured relative concentration, i.e. the ratio of the effluent concentration, C ($mg.L^{-1}$), to the initial pulse concentration, C_0 ($mg.L^{-1}$), versus the number of pore volume eluted i.e., the ratio of the cumulated volume of leachates, V (mL) to the column pore volume, V_0 (mL).

To identify preferential flow, we calculated two early arrival times, the arrival time of the first breakthrough of the solutes, T_b (-) and the 5% solute arrival time, $T_{5\%}$ (-). $T_{5\%}$ is defined as the number of pore volumes eluted when 5% of the applied solute has arrived in the effluents (Knudby and Carrera, 2005; Norgaard et al., 2013). The arrival time of the maximal peak concentration, T_p (-) and the relative maximum concentration of the peaks, C_p (-) were also used to quantify the leaching of the solutes.

Expected retardation factors (R_e) for each pesticide during the percolation experiments were calculated from the measured K_d of the batch sorption experiments, as follows:

$$R_e = 1 + \rho \frac{K_d}{\theta} \qquad (3.3)$$

where ρ is the bulk density of soil ($g.cm^{-3}$) and θ is soil volumetric water content ($cm^3.cm^{-3}$). Due to the intermittent flow conditions of the column experiments, a range of minimal and maximal values of R_e was calculated to take into account the θ variation throughout the leaching periods.

3.3.7 Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA) was performed to reveal the effect of sampling depth (only for K_d), agricultural system and solute nature on K_d, T_b, $T_{5\%}$, T_p, C_p, and leached, soil, mulch quantities recovered. Shapiro-Wilk normality test and Bartlett's homoscedasticity test were applied to the residues of the ANOVA to verify application condition. Where the conditions were not met, a Kruskal-Wallis test was carried out.

3.4 Results

3.4.1 Batch sorption experiments

Whatever the agricultural management or the sites, mesotrione sorption was the highest while metaldehyde sorption was the weakest with no adsorption of metaldehyde on LUV site, except for one replicate having a K_d coefficient very close to 0 (on TILL plot at the 10-25 cm-depth, Table 3.1). Mesotrione was significantly ($^{***}P < 0.001$) more adsorbed in CONS soils than in TILL soils for both sites whereas no significant differences could be observed for metaldehyde and nicosulfuron. No clear trend was also observed for the differences in K_d between the 0-10 and 10-25 cm-depth, even in the case of conservation agriculture for which, on LUV site, mesotrione K_d was found to be slightly higher for the 10-25 cm than in the 0-10 cm-depth horizon, despite a higher amount of organic carbon in the topsoil layer but a smaller clay content.

No correlation was found between organic carbon content and sorption of the three studied pesticides. Correlation with clay content was only found for mesotrione K_d ($r = 0.97$, $^{***}P < 0.001$) on the LUV site. Smaller significant correlations were found between mesotrione K_d and soil pH on both sites ($r= -0.66$, $^{*}P < 0.05$ on VER site and $r= -0.71$, $^{**}P < 0.01$ on LUV site). No other correlations were found for the other pesticides.

3.4.2 Water and pesticides transfers

3.4.2.1 Water and pesticides transfers on VER site

Fig. 3.1a displays the breakthrough curves (BTCs) of bromide for both plots of VER site. No noticeable difference regarding the time to first breakthrough was observed (Table 3.3). After the flow interruption, the concentrations of bromide in the resumed effluents did not differ much from the concentration of the last effluent, so that globally the overall BTCs displayed a single peak. Generally bromide peaks of the TILL plot arrived earlier with higher maximum relative concentrations, C_p, than those of CONS plot but these differences were not significant. The 5% tracer arrival time reached low values of 0.28 ± 0.05 and 0.31 ± 0.03 on the TILL plot and the CONS plot respectively, which is an indication of non-equilibrium transport (Table 3.3). These results indicate low differences in the degree of preferential flow between both plots. After about 2.6 pore volumes (last detection of bromide), recovery rates of leached bromide ranged from 79.4% ± 5.3 in CONS plot to 87.3% ± 7.4 in TILL plot (3.7 Appendix Table A.2), with no significant difference. The extraction performed on soil after the end of the experiment revealed that very high quantities of bromide (an average of 17.5 ± 1.2 % of the applied mass of bromide) remained in the soil for both agricultural systems (Fig. 3.2a). Less than 1% of the applied mass of bromide was found in the mulch in the CONS plot.

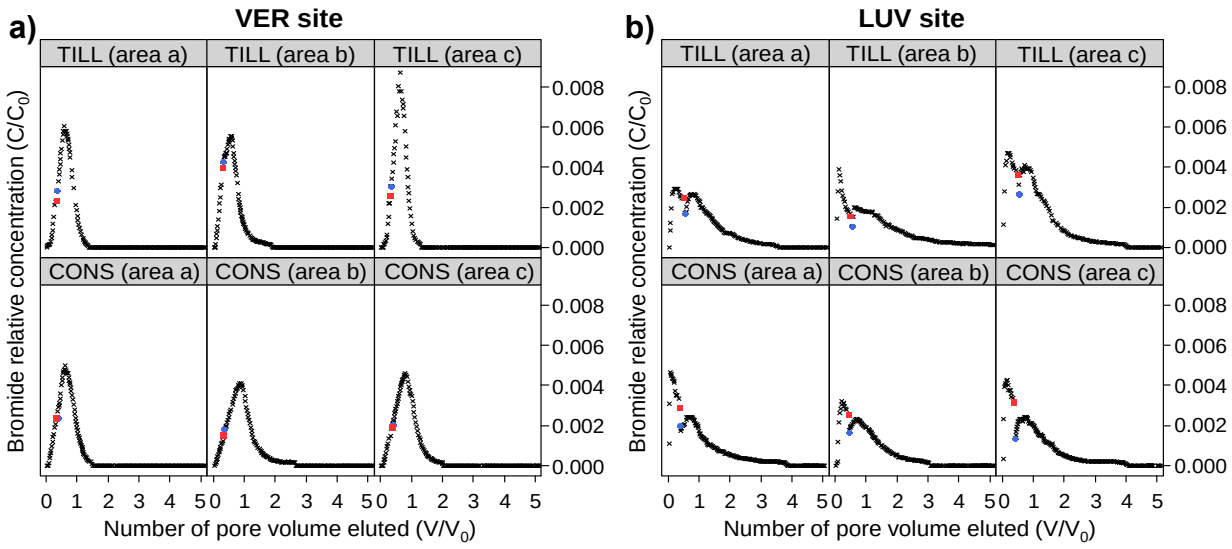


Fig. 3.1 Bromide BTCs of VER (a) and LUV (b) sites for both CONS and TILL plots. Each subplot corresponds to a spatial replicate. The filled red square and blue circle correspond to the last measure of the first rain and the first measure of the second rain respectively.

Table 3.3 Arrival time of first breakthrough, T_b, the 5% solute arrival time, $T_{5\%,}$ the arrival time of maximal peak concentration, T_{pi} and relative maximum concentration of the peaks, C_{pi}, with i={1,2} the number of peaks. Values correspond to the mean value of the three spatial replicates (a, b, c).

Site	Plot	Solute	T_b [-]	$T_{5\%}$ [-]	T_{p1} [-]	C_{p1} [-]	T_{p2} [-]	C_{p2} [-]
VER	TILL	Bromide	0.08 ± 0.03	0.28 ± 0.05	0.61 ± 0.03	$6.8\ 10^{-3} \pm 1.7\ 10^{-3}$	-	-
		Metaldehyde	0.11 ± 0.05	0.35 ±0.08	0.40 ± 0.20	$1.6\ 10^{-3} \pm 1.0\ 10^{-3}$	-	-
		Nicosulfuron	0.28 ± 0.36	0.81 ±0.23	1.14 ± 0.07	$2.0\ 10^{-3} \pm 2.2\ 10^{-4}$	-	-
		Mesotrione	0.15 ± 0.08	1.40 ± 0.18	1.36 ± 0.13	$5.1\ 10^{-4} \pm 1.7\ 10^{-4}$	-	-
	CONS	Bromide	0.08 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.76 ± 0.14	$4.6\ 10^{-3} \pm 4.5\ 10^{-4}$	-	-
		Metaldehyde	0.09 ± 0.03	0.52 ± 0.20	0.53 ± 0.13	$8.9\ 10^{-4} \pm 7.9\ 10^{-4}$	-	-
		Nicosulfuron	0.07 ± 0.04	0.95 ± 0.05	1.57 ± 0.17	$1.7\ 10^{-3} \pm 1.3\ 10^{-4}$	-	-
		Mesotrione	0.09 ± 0.03	2.58 ± 0.28	2.12 ± 0.05	$1.9\ 10^{-4} \pm 3.8\ 10^{-5}$	-	-
LUV	TILL	Bromide	0.05 ± 0.01	0.15 ± 0.04	0.19 ± 0.08	$3.8\ 10^{-3} \pm 8.9\ 10^{-4}$	0.72 ± 0.08	$2.9\ 10^{-3} \pm 1.1\ 10^{-3}$
		Metaldehyde	0.05 ± 0.01	0.16 ±0.04	0.14 ± 0.06	$3.1\ 10^{-3} \pm 3.6\ 10^{-4}$	0.63 ± 0.10	$1.6\ 10^{-3} \pm 4.1\ 10^{-4}$
		Nicosulfuron	0.05 ± 0.01	0.16 ±0.06	0.19 ± 0.06	$3.4\ 10^{-3} \pm 8.0\ 10^{-4}$	0.76 ± 0.15	$2.0\ 10^{-3} \pm 4.2\ 10^{-5}$
		Mesotrione	0.05 ± 0.01	0.18 ±0.05	0.17 ± 0.06	$2.6\ 10^{-3} \pm 5.5\ 10^{-4}$	0.78 ± 0.15	$1.2\ 10^{-3} \pm 1.2\ 10^{-4}$
	CONS	Bromide	0.04 ± 0.02	0.12 ± 0.05	0.15 ± 0.07	$4.1\ 10^{-3} \pm 7.5\ 10^{-4}$	0.71 ± 0.03	$2.4\ 10^{-3} \pm 4.8\ 10^{-5}$
		Metaldehyde	0.03 ± 0.00	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.04	$2.7\ 10^{-3} \pm 2.7\ 10^{-4}$	0.66 ± 0.07	$1.4\ 10^{-3} \pm 2.3\ 10^{-4}$
		Nicosulfuron	0.03 ± 0.00	0.16 ± 0.02	0.16 ± 0.05	$2.1\ 10^{-3} \pm 3.4\ 10^{-4}$	1.05 ± 0.26	$1.2\ 10^{-3} \pm 1.1\ 10^{-4}$
		Mesotrione	0.03 ± 0.00	0.21 ± 0.03	0.15 ± 0.05	$1.4\ 10^{-3} \pm 1.5\ 10^{-4}$	1.10 ± 0.15	$4.7\ 10^{-4} \pm 1.7\ 10^{-4}$

Pesticides BTCs presented different behaviours (Fig. 3.3). Metaldehyde was the most rapidly displaced pesticide through the columns under both agricultural systems. Its breakthrough time was very close to the breakthrough time of bromide. Although the retardation factor indicated that metaldehyde should be delayed as compared with bromide under both plots (3.7 Appendix Table A.1), metaldehyde T_p was lower than bromide T_p (Table 3.3). As for bromide, mean metaldehyde T_p was globally lower in TILL plot and C_p was higher. However, none of the differences observed were statistically significant.

Nicosulfuron and mesotrione were however significantly delayed compared to bromide and their peaks appeared about respectively 0.54 ± 0.07 and 0.75 ± 0.12 pore volume later than those of bromide in the TILL plot. In the CONS plot, nicosulfuron and mesotrione peaks appeared about 0.81 ± 0.16 and 1.36 ± 0.14 pore volume later than bromide peaks. Mesotrione was thus more delayed than nicosulfuron and even more under conservation agriculture which is in accordance with the trend expected from the calculated retardation factors (3.7 Appendix Table A.1). Differences according to agricultural systems were both significant for nicosulfuron (*$P < 0.05$) and mesotrione (***$P < 0.001$).

The mass recovery of leached metaldehyde was highly variable and low (Fig. 3.2a; 3.7 Appendix Table A.2), reaching a maximum of 27.9% of the initial input. The recovery of leached mesotrione was also low (less than 20.8 %) while nicosulfuron reached at least 47.5 % of recovery of its initial applied mass. Because of extremely poor extraction-purification yields, metaldehyde could not be quantified in soils. Extractable nicosulfuron and mesotrione in soils represented at most 4.7% and 3.8% of the initial mass with most of the pesticides found in the upper layer (0-3 cm) of soil whatever the cultural system (3.7 Appendix Fig. A.1a). Finally, less than 2% of the initially applied mass of nicosulfuron and mesotrione were found in mulch in CONS plot. For this soil type, even if delays in nicosulfuron and mesotrione leaching were observed between TILL and CONS plots, no effect of the agricultural system were found on cumulated pesticide mass

transferred by leaching through the columns after 6.5 ± 0.5 pore volumes were eluted, nor on the residual soil pesticide quantities.

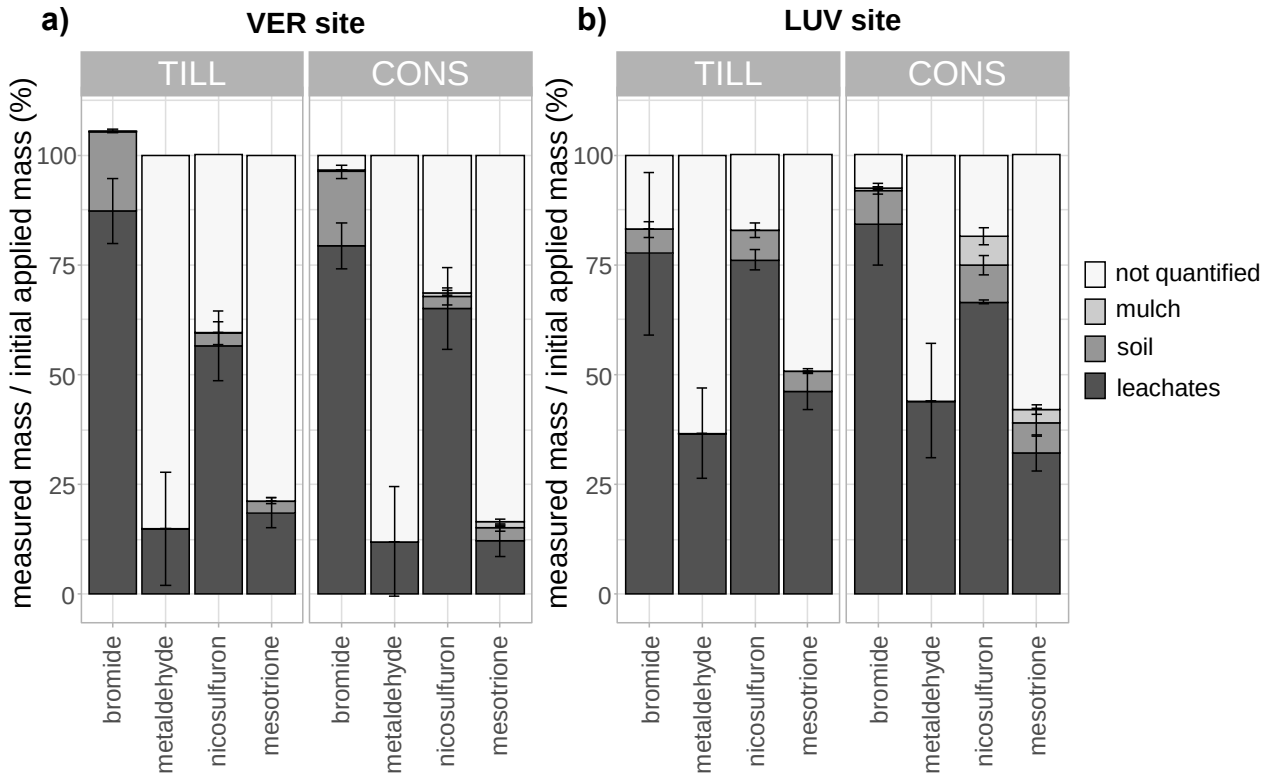


Fig. 3.2 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione mass balance on VER (a) and LUV (b) sites. The mass of leached solutes is calculated at the time of disassembly of the soil cores. Error bars represent standard deviation.

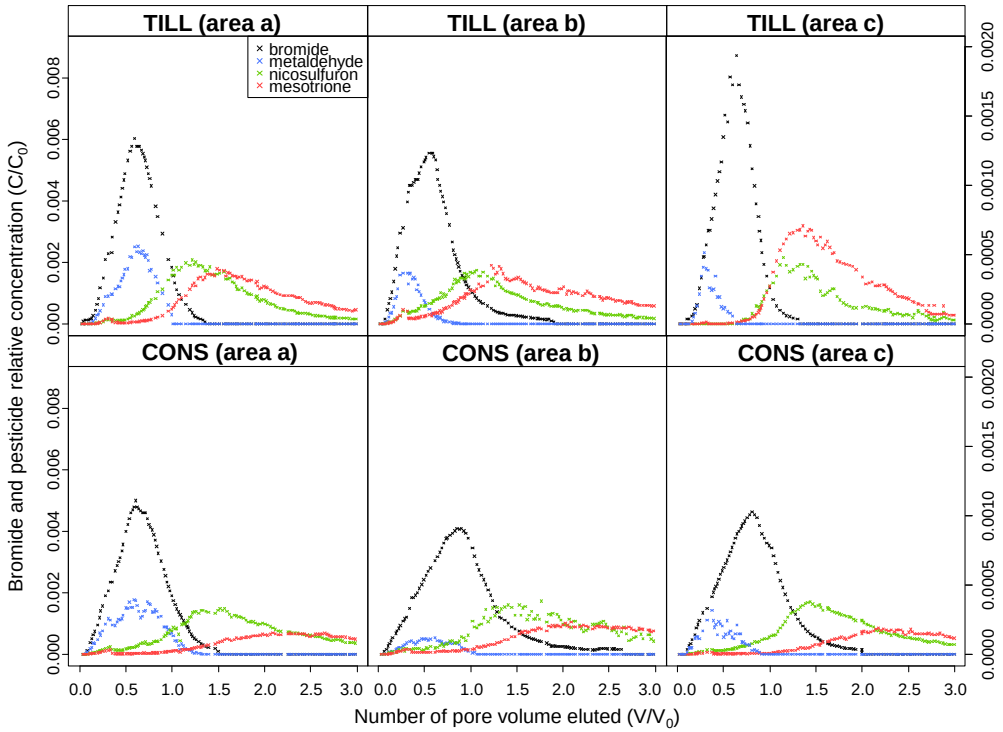


Fig. 3.3 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione BTCs on the VER site. Each subplot corresponds to a spatial replicate. Mesotrione is plotted on a different scale on the right in order to observe the peak. On the area c of both TILL and CONS plot, metaldehyde is also plotted on the right scale.

3.4.2.2 Water and pesticides transfers in LUV site

We remind that for LUV site the columns length of the TILL plot was reduced to 20 cm since the very low conductive plow pan layer (< 0.6 $mm.h^{-1}$) was removed to allow percolation of water during the rainfall simulation. Fig. 3.1b displays the BTCs of bromide for both plots of LUV site. They showed strong evidences of a high degree of preferential flow. They exhibited two distinct peaks for both plots, with a higher variability in the TILL plot. Both peaks arrived before one pore volume was eluted. The first one had the highest maximum relative bromide concentration and occurred during the first rain event. In both plots, the relative amount of bromide leached was more than 20% whereas less than 10% of the applied bromide was leached in the VER site during the first rain event (3.7 Appendix Table A.2). The second peak occurred during the second rain event and displayed a long elution tail. The 5% tracer arrival times were globally similar for both plots and lower than the ones of the VER site (Table 3.3). When outflow resumed after the first rain event, the relative concentration of bromide was always lower suggesting that during the two-day interruption flow bromide migrated in regions of immobile or low-flow water. Only one replicate (area b) in the TILL plot did not display a clear second peak but rather a decrease of concentrations after outflow resumed. Lower quantities of bromide were found in the soils of LUV site (with an average of 6.6 ± 1.7 % of the applied mass of bromide) compared to VER site. Less than 1 % of the initial amount of bromide applied was found in mulch in CONS plot. On average, slightly more bromide was recovered in the CONS plot leachates and soils than in TILL plot (Fig. 3.2b).

The three pesticides were displaced rapidly through the columns of LUV site (Fig. 3.4). Their leaching pattern was similar to that of bromide during the first rain event. First breakthrough of the pesticides appeared at the same time as bromide, and generally no difference in the 5% arrival times of pesticides was observed with the 5% arrival time of bromide (except for mesotrione on the CONS plot). For both agricultural managements, no statistical differences regarding the arrival times of the maximal concentration of the first peak, T_{p1}, between the solutes was found (Table 3.3). This is in disagreement with the calculated retardation factors which indicated that nicosulfuron and

mesotrione should be more delayed (3.7 Appendix Table A.1). These results confirmed thus the existence of a high degree of preferential flow. For both plots, 17.2 ± 1.0 %, 15.8 ± 3.7 % and 11.6 ± 3.0 % of the initially applied metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione respectively, were recovered from the leachates of the first rain whereas less than 3% of the applied pesticides was leached in the VER site during the first rain event (3.7 Appendix Table A.2). Except for metaldehyde, pesticide mass recovery was lower for CONS than for TILL plot. During the second rainfall event, the three pesticides followed bromide pattern on the TILL plot. On the CONS plot, metaldehyde generally occurred at the same time as bromide while nicosulfuron and mesotrione were delayed. However, no statistical differences were found except between T_{p2} of metaldehyde and mesotrione.

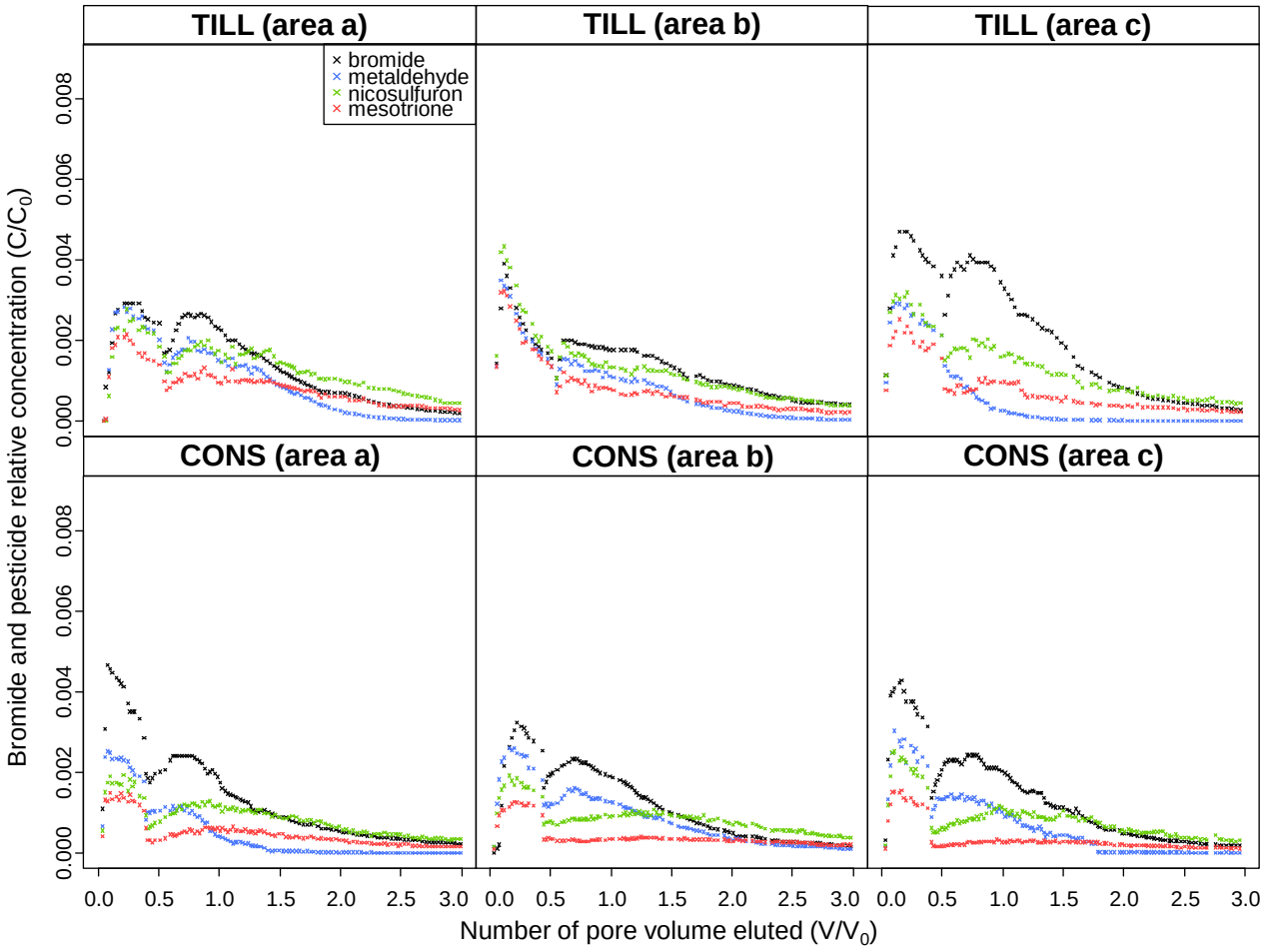


Fig. 3.4 Bromide, metaldehyde, nicosulfuron and mesotrione BTCs on the LUV site. Each subplot corresponds to a spatial replicate.

At the end of the experiment, higher amounts of nicosulfuron were recovered in the leachates of TILL plot than CONS plot (with a recovery rate of 76.2 ± 2.2% of its initially applied mass in TILL plot against 66.5 ± 0.4 % in CONS plot). We did not perform a statistical comparison of these leaching results between agricultural systems because the TILL soil columns were 10 cm shorter than the CONS soil columns to remove the plough pan identified as impermeable. However, we will discuss the consequences of soil physical properties differences due to agricultural system on pesticide environmental risk in Section 3.5.3. Nicosulfuron amounts recovered in leachates were higher than those measured for the two other pesticides (with average recovery rates of 40.4 ± 11.3 % and 39.2 ± 8.6 % for metaldehyde and mesotrione respectively in both plots, with no difference between the agricultural systems). Higher nicosulfuron and mesotrione amounts were found in soils and mulches of LUV site than those observed in VER site (3.7 Appendix Table A.2). In total, comparable amounts of nicosulfuron were recovered between TILL and CONS whereas a higher amount of mesotrione was recovered in TILL (Fig. 3.2b; 3.7 Appendix Table A.2).

3.5 Discussion

3.5.1 Influence of pesticide properties on pesticide leaching

The molluscicide metaldehyde was found to be the most rapidly transferred pesticide through the soil columns among the three studied pesticides, with a similar behaviour to the bromide anionic tracer used to mimic water movement. Such differences in leaching dynamics are not consistent with their pesticide properties found in the Pesticides Properties Data Base (PPDB, 2020). According to solubility in water and sorption coefficient mentioned in this base for these three molecules (Table 3.2), nicosulfuron should indeed be the more mobile pesticide among the three studied, and, according to its low water solubility and its affinity for organic carbon, metaldehyde should be the least mobile. However, leaching results are consistent with the sorption coefficient values measured in the soil studied. Metaldehyde was indeed found to be not retained in the batch experiments, even with the most organic soil studied (VER site). To our current knowledge, very

few data dealing with metaldehyde retention in soils are available in the literature. However, our results indicate that this molecule can be subject to very rapid transfer and therefore contamination of water resources, partly due to very weak retention in soil. Finally, even though co-transport to dissolved or colloidal organic matter was not quantified, and dissolved organic carbon was found throughout the soil column experiments (data not shown), we suspect that these processes may be relatively minor regarding the low adsorption affinity of the three molecules observed in the batch sorption experiment study.

Cumulated nicosulfuron losses by leaching were the highest among the three molecules, ranging from 47.5 to 78.8 % according to soil type and agricultural system. Retention of nicosulfuron is weak (Olivera et al., 2001; PPDB, 2020), as found in our soil samples. It seems not to be influenced by organic carbon (Gonzalez and Ukrainczyk, 1996), but rather by clay minerals content, especially smectites on which it is rapidly and strongly sorbed (Ukrainczyk and Rashid, 1995). For some authors, such a rapid sorption on clay minerals would strongly limit nicosulfuron leaching to groundwater (Gonzalez and Ukrainczyk, 1999). Our study highlights the high potential risks of leaching of this molecule on alluvial soils with low clay content (< 150 $g.kg^{-1}$) that could lead to groundwater contamination.

Mesotrione leaching was found to be the slowest in coherence with the higher sorption coefficient values (compared to the two other studied pesticides) measured in the studied soils, reaching a maximum of 6.4 $L.kg^{-1}$ (replicate area c of the CONS plot on VER site). Such values were among the highest found in the literature for this compound (Mendes et al., 2016), and its sorption behaviour was in agreement with others works: positively correlated to clay content and negatively correlated to pH (Dyson et al., 2002; Alekseeva et al., 2014; Mendes et al., 2016; Carles et al., 2017b). Despite no correlation was found with soil organic carbon content, these higher sorption values for mesotrione could be explained by its affinity to organic constituents, especially fulvic acids (Dyson et al., 2002). In a recent study Mendes et al. (2018), showed that mesotrione

leaching could reach 80 % of initial applied mass in some soils. In our study, cumulated loss of mesotrione by leaching ranged from 10.1 to 50.8 % of initial applied mass. Considering an applied agronomic dose of 150 $g.ha^{-1}$, the presence of mesotrione in groundwater with concentration above the fixed limit by the European Water Framework directive is likely to occur.

As mentioned in the results section, all pesticides studied had a default in mass balance ranging from 17 to up to 88 % that could be due to their (relatively rapid) degradation in soils. For metaldehyde, with the highest mass balance default, it is likely that part of it was degraded before the first rainfall was applied. Its degradation half-life in soils is indeed short, from less than 1 day (Zhang et al., 2011) to a few days (PPDB, 2020), and metaldehyde is also supposed to be highly volatile. Both dissipation processes may explain the low recovery rate of metaldehyde in our column experiments. Furthermore, during leaching, its rapid degradation rate could explain why metaldehyde T_p were always lower that bromide T_p. Indeed, rapid degradation rates can reduce the effluent concentrations leading to a truncated peak and so an apparent early peak (van Genuchten and Wagenet, 1989; Brusseau, 1992). For nicosulfuron and mesotrione, default in mass balance may not be explained by volatilisation, both of these herbicide families (sulfonylurea and triketone) being considered as non-volatile (Russell et al., 2002; Dumas et al., 2017). For nicosulfuron, bound residue formation could explain the difference in mass balance. In a degradation study performed with ^{14}C-nicosulfuron on the same soils (data not shown), bound residues were found to represent from 25 to 40 % of applied herbicide after only 7 days of incubation. For mesotrione however, it has been suggested that due to their triketonate function, triketones have a pronounced ability to form extremely stable complex with transition metals (Dumas et al., 2017). On another side, Cherrier et al. (2005) reported that sulcotrione (identical to mesotrione except for one group on the benzene cycle) undergoes a fast transformation that results in a small amount of non-extractable residues of around 12.5% after 65 days.

3.5.2 Influence of soil type on pesticide leaching

Two soil types, both with an alluvial origin, were used to study pesticide leaching. Significant differences in pesticide behaviour were observed and attributed to differences in soil properties. On the well-structured organic loamy soil (VER site), the rain simulations were carried out without any limitation in water infiltration. For this soil, field measurements of hydraulic conductivity (data not shown) were in agreement with these laboratory observations and no hydraulic discontinuity has been observed between the surface and the bottom of the soil columns (30 cm-depth). On this soil of VER site, preferential flow of water and solutes was identified as indicated by the low 5% bromide arrival time and the very high amounts of bromide recovered from the soils (≈ 18 % of applied dose). This indeed suggests that the tracer was probably trapped into immobile regions (Casey et al., 1997; Miller et al., 2000; Ilsemann et al., 2002; Alletto et al., 2006), adsorption on solid phase being unlikely due to the anionic nature of the tracer. However, the degree of preferential flow found in the VER site was lower than that observed in the LUV site as indicated by the absence of an early peak during the first rain event. On the low-organic soil surface horizon with unstable structure of LUV site, a high degree of preferential flow of solutes and water occurred in both agricultural systems. This is supported by the concomitant arrival of bromide and pesticides during the first rain event. Differences in the degree of preferential transport found between the two sites also resulted in differences in the pesticide mass balances and cumulated mass of pesticide in leachates. Whatever the agricultural systems, higher amounts of pesticides were indeed found in leachates of LUV site compared to VER site (leached quantities of metaldehyde and mesotrione were more than double).

3.5.3 Influence of agricultural systems on pesticide leaching

Conservation agriculture is known to modify pesticide retention in soil compared to conventionally-tilled soil due to an increase in organic carbon content at the soil surface (Locke and Bryson, 1997; Alletto et al., 2010a) and the presence of crop residues, forming a mulch, that could intercept and retain pesticides. In our study, we have chosen soils that have experienced

conservation agriculture for many years (since 2006 for VER site and 2000 for LUV site). This time duration should promote a high contrast in the physical, chemical and biological properties of the soils compared to the same soil managed under tillage. However, no clear trend in pesticide retention between the two agricultural systems has been observed, probably due to the poor affinity of the studied pesticides with organic carbon. Differences in pesticide retention in the mulches from VER and LUV sites measured at the end of the percolation experiments have nevertheless been observed, with a greater amounts of pesticides retained in the mulch of the LUV site (Fig. 3.2). This could be due to differences in the cover crop composition between the two conservation agriculture systems (Cassigneul et al., 2015, 2016). In a complementary study, biodegradation of nicosulfuron has been studied for these two agricultural managements on both sites and no significant difference has been found in the topsoil layers despite a greater microbiological activity in conservation agriculture plots (data not shown). Consequently, it is therefore unlikely that, for these types of soil, there will be a significant reduction in the amount of pesticides available for leaching by a significant improvement of the retention and/or degradation of molecules in conservation agriculture systems.

Regarding the water dynamics, on VER site, the natural structure of this soil, in relation to its high organic carbon content, did not lead to a significant differentiation of infiltration capacities of the surface horizon between the annually ploughed plot and the conservation agriculture plot. These lab results are confirmed by field hydraulic conductivity measurements between 0-25 cm-depth giving saturated conductivity values ranging from 46 to 97 $mm.h^{-1}$ without any difference between tilled and untilled plot (data not shown). On LUV site, however, ploughing resulted in the formation of an impermeable layer (with a hydraulic conductivity < 0.6 $mm.h^{-1}$), which did not allow water to percolate sufficiently rapidly to maintain the targeted water pressure (- 80 cm) at the bottom of the soil column and resulted in a progressive saturation of the soil column. Such a low conductivity of the plough pan has previously been described on a similar soil type and agricultural management (Alletto et al., 2010a), and could therefore be considered a representative physical property for this

cropping system (*ie* soil type x agricultural management). The removal of this compact zone made these percolations feasible. This result provided us with important information on the water regime of this plot. As a consequence on the field, during rainfall or irrigation on this soil type managed with regular deep soil tillage, the ploughed horizon is very rapidly saturated due to a too low infiltration rate below 20 cm, the water then runs off by lateral subsurface flow (and probably also by surface runoff) dragging the compounds present into solution such as pesticides or nitrates. When the combination of the three agronomical levers of conservation agriculture are applied, significant changes in the physical properties of LUV soil occur and lead to an improvement of water infiltration by a greater connectivity of mesopores and macropores. This soil functioning, which becomes close to that of soils with high agronomic potential such as those on VER site, has the advantage of no longer generating subsurface runoff, but can lead to high degree of preferential flow (Shipitalo et al., 2000; Cameira et al., 2003; Jarvis, 2007).

3.6 Conclusions

We evaluated pesticide leaching in agricultural systems combining the three levers of conservation agriculture (no tillage, cover crops and crop rotation) and in conventional agriculture systems (mouldboard ploughing). Pesticide percolation on undisturbed soil columns sampled in two adjacent plots cultivated under conservation and conventional agriculture were performed in two different sites. The study revealed the influence of pesticide properties, soil type and agricultural systems on pesticide leaching. The main results are the following:

i. Pesticide properties partly determined their leaching. Pesticide properties are known to play a major role in their environmental fate. Databases exist to inform them, but we have seen through the use of information from the PPDB (2020) that caution should be exercised in their use. Ideally, when possible, it is preferable to carry out measurements directly on the soils studied to get more accurate values of their properties. In this study, the measured K_d were in better agreement with the delay of pesticides in undisturbed soil columns experiments than PPDB (2020) values which were

less reliable in view of our leaching results. However, in the presence of high degree of preferential flow, potential retention of pesticides can be masked, as illustrated by the differences between 'expected' retardation factors calculated from the batch sorption coefficients K_d and the delays in pesticide leaching in the undisturbed soil columns.

ii. Soil type strongly influenced pesticide leaching by conditioning the transport mechanisms. While the two soils studied had an alluvial origin and a low clay content, their own structure generates a different degree of preferential flow that translated into 9 to 19% of the pesticide mass leached during the first intensive rain event in the LUV site of this study, whereas less than 3% of the pesticide mass were leached in the VER site of this study during the first rain event.

iii. The agricultural practices diversely influenced pesticide leaching on the two sites. In the case of the Stagnic Luvisol, the role of agricultural systems on the soil water dynamics and, consequently, on the fate of pesticides become more important. As observed in this study, in ploughed soil of alluvial valley (LUV site), transfers by drainage are strongly limited by a hydraulic discontinuity due to tillage operations. This severe limitation of water drainage could trigger lateral subsurface flows in the field. Conservation agriculture (for several years), improved the pore network connectivity and the water flow became predominantly vertical. In such a situation, the main risk is that preferential flows in the macroporosity occur and generate pesticide transfers.

3.7 Appendices A

Methods A.1 Online SPE-UHPLC-MS-MS analysis

Sample aliquots of column effluent were centrifuged for 6 min at 13,100×g (Mini-spin; Eppendorf, Hamburg, Germany) in Eppendorf centrifuge tubes of 2 mL. Deuterated-labelled standards of metaldehyde (D16), nicosulfuron (D6) and mesotrione (D4) were then added to the effluent samples. Online SPE clean-up and pre-concentration were performed on an Oasis HLB cartridge (2.1 mm × 20 mm, 25 µm particle size) from Waters equilibrated with 0.1% acetic acid in water. The injection (loading step) was performed with the autosampler kept at 10◦C. The injection volume was 1 mL. The sample was loaded onto the SPE cartridge by the aqueous mobile phase (water containing 0.1% acetic acid) at 1 mL/min during 0.8 min. Then the compounds were eluted from the SPE cartridge where they were retained, to the UHPLC column, in the back-flush mode. The chromatographic separation was carried out with an Acquity BEH C18 column from Waters (100 × 2.1 mm i.d., 1.7 µm particle size), maintained at 30 °C. The gradient profile was as follows: 100 % water with 0.1 % acetic acid to 100 % acetonitrile with 0.1% acetic acid in 10 min. Flow rate was set at 0.4 $mL.min^{-1}$. The mass spectrometer operated in positive electrospray ionisation mode (ESI) under multiple-reaction monitoring mode (MRM). The parameters influencing the MS signal were optimised individually for each compound by infusing a standard solution continuously into the mass spectrometer. The retention times and the MRM transitions of the three pesticides and their deuterated analogues are presented in the table below. Source temperature was set at 150◦C, desolvation temperature at 400◦C, extractor voltage at 3 V, cone and desolvation gas flow (nitrogen) at 20 and 800 $L.h^{-1}$, respectively. Data were acquired and treated using MassLynx and QuanLynx software v4.1 (Waters). The concentrations of the analytes were determined by internal quantification-isotope dilution (polynomial calibration curves; weighting 1/X, coefficients of determination (r2) better than 0.97, residues below 20 %).

Compound	Retention time (min)	Quantification transition	Confirmation transition
Metaldehyde	4.9	194.1 > 62.1	199.1 > 67.1
Mesotrione	6.1	399.9 > 227.9	339.9 > 103.9
Nicosulfuron	5.8	411.3 > 182.2	411.3 > 106.1
Metaldehyde-D16	4.9	210.1 > 66.1	
Mesotrione-D4	6.1	343.9 > 231.9	
Nicosulfuron-D6	5.8	417.3 > 188.3	

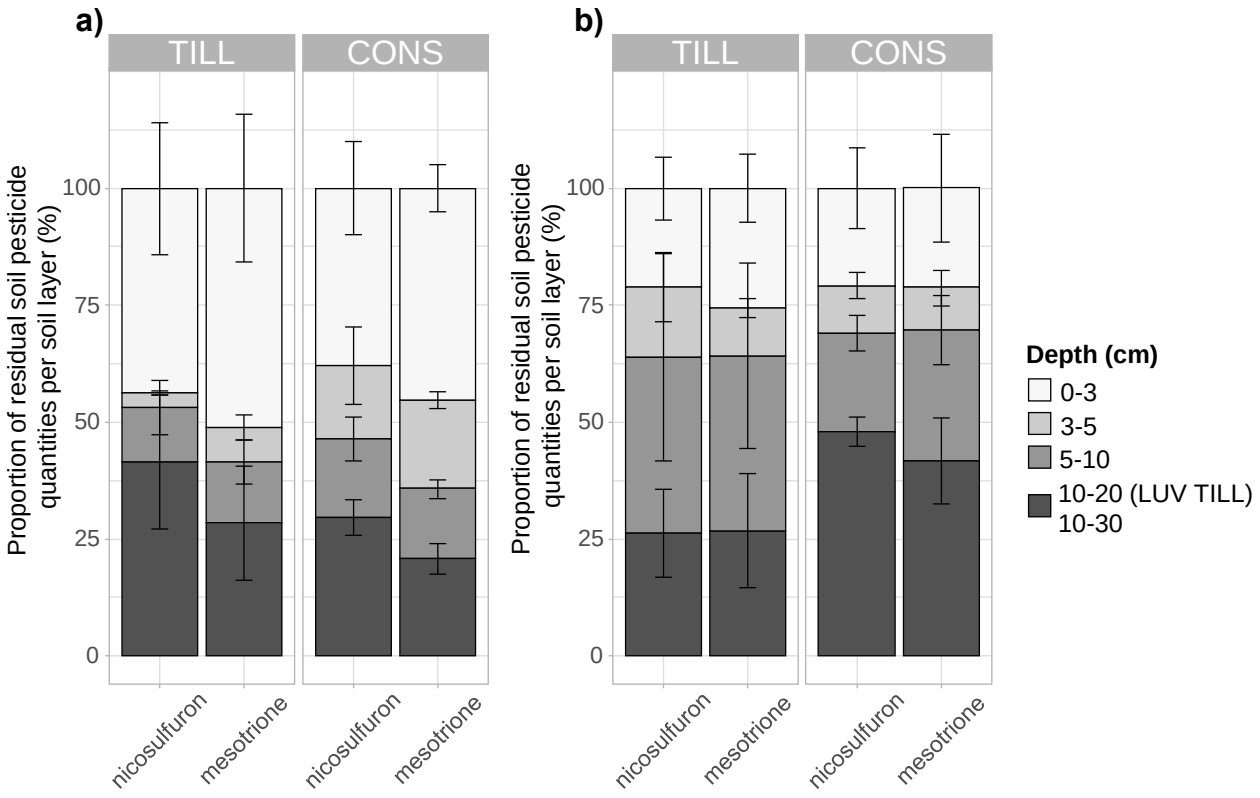


Fig. A.1 Proportion of residual nicosulfuron and mesotrione quantities in soil per soil layer (%) on VER (a) and LUV (b) sites. Metaldehyde wasn't quantified because of low extraction yield. Error bars represent standard deviation.

Table A.1 Expected retardation factors from the BTCs calculated with the mean K_d (0-30 cm) and soil volumetric water content (lowest and highest) per rain event

Site	Plot	Solute	Mean K_d	Expected retardation factor (First rain)	Expected retardation factor (Second rain)
			$L.kg^{-1}$	-	-
				min - max	min - max
VER	TILL	Metaldehyde	0.2 ± 0.0	1.6 ± 0.1 – 1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1 – 1.6 ± 0.1
		Nicosulfuron	0.6 ± 0.1	2.6 ± 0.3 – 2.7 ± 0.3	2.6 ± 0.3 – 2.7 ± 0.3
		Mesotrione	1.7 ± 0.2	5.8 ± 0.8 – 5.9 ± 0.8	5.8 ± 0.8 – 6.0 ± 0.7
	CONS	Metaldehyde	0.3 ± 0.1	1.8 ± 0.3 – 1.9 ± 0.3	1.8 ± 0.3 – 1.9 ± 0.3
		Nicosulfuron	0.8 ± 0.1	3.3 ± 0.3 – 3.4 ± 0.3	3.3 ± 0.3 – 3.4 ± 0.3
		Mesotrione	3.4 ± 1.4	11.5 ± 4.2 – 11.8 ± 4.5	11.5 ± 4.3 – 12.0 ± 4.5
LUV	TILL	Metaldehyde	0.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0 – 1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0 – 1.0 ± 0.0
		Nicosulfuron	0.6 ± 0.8	3.4 ± 3.2 – 3.5 ± 3.4	3.3 ± 3.1 – 3.5 ± 3.3
		Mesotrione	0.7 ± 0.4	3.6 ± 1.2 – 3.7 ± 1.3	3.5 ± 1.2 – 3.7 ± 1.3
	CONS	Metaldehyde	0.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0 – 1.0 ± 0.0	1.0 ± 0.0 – 1.0 ± 0.0
		Nicosulfuron	0.7 ± 0.2	3.7 ± 0.7 – 3.9 ± 0.7	3.5 ± 0.6 – 3.9 ± 0.8
		Mesotrione	3.5 ± 0.3	14.7 ± 0.3 – 15.8 ± 0.4	13.6 ± 0.1 – 15.8 ± 0.7

Table A.2 Percentage of mass recovery of the leached solutes at the end of the first rain and at disassembly of the soil columns, remaining solutes in soil and in mulch, and total mass recovery at the end of the experiments. Values correspond to the mean value of the three spatial replicates (a, b, c).

Site	Plot	Solute	Leachates (First rain)	Leachates (Disassembly)	Soil	Mulch	Total
			%	%	%	%	%
VER	TILL	Bromide	8.3 ± 4.0	87.3 ± 7.4	18.2 ± 0.5	-	105.5 ± 7.7
		Metaldehyde	3.2 ± 2.4	14.9 ± 12.8	-	-	14.9 ± 12.8
		Nicosulfuron	0.5 ± 0.6	56.6 ± 7.9	3.0 ± 2.5	-	59.5 ± 10.4
		Mesotrione	0.1 ± 0.2	18.6 ± 3.4	2.7 ± 0.7	-	21.3 ± 3.6
	CONS	Bromide	6.3 ± 1.3	79.4 ± 5.3	16.9 ± 1.5	0.3 ± 0.1	96.6 ± 6.1
		Metaldehyde	2.1 ± 1.6	12.0 ± 12.3	-	-	12.0 ± 12.3
		Nicosulfuron	0.7 ± 0.1	65.0 ± 9.3	2.8 ± 1.9	0.9 ± 0.6	68.7 ± 6.9
		Mesotrione	0.1 ± 0.0	12.1 ± 3.5	3.2 ± 0.8	1.2 ± 0.7	16.5 ± 4.8
LUV	TILL	Bromide	21.8 ± 6.6	77.6 ± 18.4	5.5 ± 1.8	-	83.1 ± 19.4
		Metaldehyde	17.4 ± 0.8	36.7 ± 10.3	-	-	36.7 ± 10.3
		Nicosulfuron	18.5 ± 3.2	76.2 ± 2.2	6.8 ± 1.7	-	83.0 ± 3.2
		Mesotrione	14.1 ± 2.0	46.3 ± 4.2	4.6 ± 0.5	-	50.8 ± 4.6
	CONS	Bromide	24.3 ± 5.0	84.3 ± 9.3	7.7 ± 0.8	0.6 ± 0.3	92.5 ± 10.3
		Metaldehyde	17.0 ± 1.3	44.1 ± 13.0	-	-	44.1 ± 13.0
		Nicosulfuron	13.2 ± 1.8	66.5 ± 0.4	8.4 ± 2.2	6.7 ± 2.0	81.6 ± 0.7
		Mesotrione	9.2 ± 0.6	32.1 ± 4.1	7.0 ± 3.2	3.0 ± 1.1	42.0 ± 5.9

Chapitre 4

L'étude des transferts de pesticides sur colonnes a permis d'identifier la présence de non équilibres physiques et chimiques dans les transferts. S'il est possible de déterminer la part de pesticides restant adsorbés au sol, des processus tels que la minéralisation ou la formation de résidus non extractibles sont cependant impossibles à quantifier au regard des données de transfert seules. La connaissance des mécanismes de dissipation majoritaires d'un pesticide est cependant nécessaire pour évaluer son impact environnemental. Elle est réalisable (et facilitée) par l'utilisation d'un marquage isotopique des molécules.

Dans ce chapitre, deux expérimentations ont été réalisées afin de déterminer les coefficients d'adsorption du nicosulfuron et les mécanismes de dissipation du nicosulfuron par horizon de sol (3 à 4) en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle dans les deux sols étudiés. La répartition du nicosulfuron dans les compartiments 'minéralisé', 'facilement extractible', 'difficilement extractible' et 'non extractible' a été quantifiée à l'aide de ^{14}C-nicosulfuron.

Les questions abordées dans ce chapitre permettront de répondre en partie à l'objectif 2 de la thèse :

- Quels sont les mécanismes de dissipation majoritaires du nicosulfuron ?
- Sont-ils différents en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle ?
- Sont-ils différents en fonction de la profondeur du sol ?
- Sont-ils différents en fonction des conditions pédoclimatiques ?

Adsorption and degradation of the herbicide nicosulfuron in a Stagnic Luvisol and Vermic Umbrisol cultivated under conventional or conservation agriculture

Sixtine Cueff [a,b,*], Lionel Alletto[a*], Valérie Dumény[b], Pierre Benoit [b], Valérie Pot [b]

[a] Université de Toulouse, INRAE, UMR AGIR, F-31326, Castanet-Tolosan, France

[b] Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 78850, Thiverval- Grignon, France

Article soumis à la revue 'Environmental Science and Pollution Research'.

4.1 Abstract

The main goals of conservation agriculture are to enhance soil fertility and reduce soil degradation, especially through erosion. However, conservation agriculture practices can increase the risk of contamination by pesticides, mainly through vertical transfer via water flow. Better understanding of their sorption and degradation processes is thus needed in conservation agriculture as they control the amount of pesticide available for vertical transfer. The purpose of our study was to investigate the sorption and degradation processes of nicosulfuron in soil profiles (up to 90 cm deep) of a Vermic Umbrisol and a Stagnic Luvisol managed either in conventional or in conservation agriculture. Two laboratory sorption and incubation experiments with labelled ^{14}C-nicosulfuron were performed. Low sorption was observed regardless of the soil type, agricultural management or depth, with a maximum value of 1.3 ± 2.0 L.kg^{-1}. In the Vermic Umbrisol, nicosulfuron mineralisation was similar for the two types of agricultural management, ranging from less than 10% of applied nicosulfuron after 91 days of incubation in the deepest layer (60-90 cm) to more than 25% in upper soil layers (0-60 cm). In the Stagnic Luvisol, nicosulfuron mineralisation was slightly lower in surface layers (0-25 cm) of the conservation tillage management than in those of the conventional tillage management (≈ 26% vs. ≈ 32% of that applied, respectively), but it was higher in the deepest layer (25-60 cm) (≈ 26% vs. ≈ 18% of that applied, respectively). Regardless of the soil type or agricultural management, non-extractable residue formation was identified as the main dissipation process of nicosulfuron. At the end of the experiment, nicosulfuron amounts were generally lower under conventional agriculture (45.1% ± 8.5% of that applied) than conservation agriculture (50.2% ± 7.0% of that applied). In parallel, in the Stagnic Luvisol, the ^{14}C-nicosulfuron activity in the water-extractable fraction was lower under conservation agriculture than conventional agriculture. Our results highlighted the need to qualify effects of agricultural management on the fate of pesticides according to soil type. In our study, nicosulfuron behaved similarly in the Vermic Umbrisol regardless of the agricultural management, whereas the risk of transfer to groundwater seemed lower in the Stagnic Luvisol under conservation agriculture.

Keywords: pesticide, mineralisation, soil organic carbon, agricultural management, sorption

4.2 Introduction

To enhance the sustainability of agricultural systems and decrease the impacts of conventional agriculture, alternative cultivation practices such as conservation agriculture have been developed. Conservation agriculture is defined as a combination of three main interconnected soil-conservation techniques: (i) little or no soil disturbance, (ii) permanent soil cover by crop residues and/or cover crops and (iii) diversification of plant species in the crop rotation (FAO, 2016). The main goals of conservation agriculture are to reduce soil degradation due to erosion but also the contamination of surface water by runoff or transfer of sorbed agrochemicals on eroded soil particles (Holland, 2004; Hobbs et al., 2008).

Compared to conventional agriculture that includes soil tillage (sometimes with inversion of topsoil layers), conservation agriculture enhances faunal activity, especially earthworm activity, which results in a dense biomacropore network (Shipitalo et al., 2000). Moreover, because the topsoil is disturbed less, it usually contains a greater continuity of vertically oriented macropores, which leads to higher hydraulic conductivity than that of tilled soils (Wahl et al., 2004). Increasing vertical transfer is one way to reduce runoff and thus surface water contamination, but in return it increases the risk of deep vertical transfer to groundwater. This is a major drawback of conservation agriculture, especially as reducing tillage intensity generally increases weed pressure, which often leads to an increase in herbicide use (Alletto et al., 2010a). Better understanding of sorption and degradation processes in such agricultural systems is thus critically needed as they control the amount of pesticide available for vertical transfer.

One of the main changes of not inverting topsoil layers, as in conservation agriculture, is the accumulation of dead residues or mulch at the soil surface, which enriches the first few cm of soil in organic carbon. The carbon content then decreases with soil depth, reaching contents less than or equal to those of conventionally tilled soil (Doran, 1980; Kay and VandenBygaart, 2002). For many

pesticides, sorption can be related to soil organic matter content (Gaston et al., 2007; Đurović et al., 2009; Sadegh-Zadeh et al., 2017). Thus, at an equivalent depth in the topsoil, pesticide sorption is generally higher under conservation agriculture than conventional agriculture because of the former's higher carbon content (Gaston et al., 2003; Locke et al., 2005). Deeper in the soil, sorption decreases because the carbon content is lower, and it tends to follow the decrease in carbon content (Clay and Koskinen, 2003). In addition, the accumulation of organic matter (and fertilisers) under conservation agriculture generally acidifies the topsoil (Thompson and Whitney, 2000; Thomas et al., 2007; Obour et al., 2017). Weak acids and ionisable molecules dissociate to their anionic form as soil pH increases, which lowers adsorption (Dyson et al., 2002). More acidic conditions in the topsoil may then increase pesticide adsorption under conservation agriculture. For instance, Alletto et al. (2013) observed a negative correlation between pH and S-metolachlor sorption in soils under conservation agriculture.

Because of soil organic matter accumulation and less soil disturbance by agricultural operations, microbial biomass and microbial activity in the topsoil is generally greater under conservation agriculture than conventional agriculture (Kandeler et al., 1999). This increase in microbial activity can sometimes increase pesticide degradation (Locke et al., 2005; Zablotowicz et al., 2007), but pesticide degradation does not always reflect soil microbial activity (Mahía et al., 2007; Okada et al., 2019). Decrease in substrate availability due to higher adsorption is often mentioned as an explanation for low degradation under conservation agriculture (Zablotowicz et al., 2000). Adaptation of the microbial community can also increase pesticide degradation (Barriuso et al., 1996). Both may explain the lack of correlation between total microbial activity and pesticide mineralisation (Alletto et al., 2013). On the other hand, microbial activity and biomass are often correlated with soil pH, which strongly influences pesticide degradation in soils (Kah et al., 2007). Acidification of the topsoil under conservation agriculture may thus modify pesticide degradation. In the subsoil (> 25-30 cm deep), pesticide degradation is generally lower, generally due to less

microbial activity and/or biomass related to lower carbon content, temperature and oxygenation (Fomsgaard, 1995; Bending and Rodríguez-Cruz, 2007).

We studied the sorption and degradation of nicosulfuron in soil profiles (up to 90 cm deep) of two soils managed for more than 10 years under two types of agricultural management: conventional agriculture (tillage, bare soil and monoculture) and conservation agriculture (no tillage, cover crops and crop rotations). Nicosulfuron is a post-emergence herbicide used to control grass species in maize. It is considered environmentally safe because of low application rates (usually < 100 $g.ha^{-1}$) (Regitano and Koskinen, 2008). Nicosulfuron is however generally in anionic form in soils and is considered to be highly mobile, which could result in groundwater contamination (Gonzalez and Ukrainczyk, 1996). In addition, nicosulfuron generally has low sorption and fast degradation rates (Olivera et al., 2001; Poppell et al., 2002; Azcarate et al., 2018; PPDB, 2020).

4.3 Materials and methods

4.3.1 Sites and agricultural managements

The two sites of this study are located in south-western France, in the Pyrénées-Atlantiques and Gers departments. Both sites are subjected to an altered oceanic climate.

The soil at the Pyrénées-Atlantiques site is a thick humic acid soil developed from Quaternary silty alluvial deposits that is classified as a Vermic Umbrisol according to the World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007) and as a veracrisol according to the French Soil Classification (AFES, 2008) (locally called “Touyas”). It has a rich, deep (50-80 cm deep) and well-structured organic horizon (Table 4.1). Its texture is composed mainly of fine silt (> 450-500 $g.kg^{-1}$), with a low proportion of sand (< 100-120 $g.kg^{-1}$). It has a high agronomic potential, especially for maize (mean yield ≈ 13-15 $t.ha^{-1}$) and soya bean (mean yield ≈ 3.7-4.2 $t.ha^{-1}$) (most not irrigated). Hereafter, this site is referred to as the VER (veracrisol) site.

The soil at the Gers site is classified as a Stagnic Luvisol (IUSS Working Group WRB, 2007) and a luvisol redoxisol (AFES, 2008) (locally called "Boulbènes"), with a loamy topsoil layer (fine + coarse silt ≈ 450-500 $g.kg^{-1}$) and an illuvial clay horizon that appears at ca. 45-55 cm (Table 4.1). The substratum is an alluvial pebbly layer with low permeability that appears at ca. 60-80 cm. With low organic carbon contents (usually < 7-8 $g.kg^{-1}$) in the topsoil and high silt contents, this soil is strongly sensitive to crusting. Because of these properties (especially hydromorphic conditions at low depth), it has a moderate agronomic potential for mainly irrigated crops (mean maize yields ≈ 10-12 $t.ha^{-1}$). Hereafter, this site is referred to as the LUV (luvisol) site.

Each site consists of two adjacent plots managed under conventional (TILL) and conservation (CONS) practices. The conventional plots have been cultivated under maize monoculture for more than 40 years, and the soil is left bare in winter. Tillage depth with a mouldboard plough is ca. 22-23 cm at the VER site and 30 cm at the LUV site. In both conservation plots (VER and LUV), agricultural management consists of (i) no-tillage practices, (ii) permanent soil surface cover by mulch and cover crop mixtures (phacelia and faba bean at the VER site, two cereals and faba bean at the LUV site) sown during fallow periods and (iii) a diversified crop rotation (maize, soya bean, cereals and sometimes intercrops of cereals and legumes). These conservation agriculture practices have been performed since 2006 and 2000 at the VER and LUV sites, respectively.

4.3.2 Soil sampling and conditioning

In each plot, bulk soil was sampled from soil profiles collected at three locations (considered replicates) at ca. 20 m intervals along a transect parallel to the border between the TILL and CONS plots. To minimise the spatial variability in soil properties between the two plots as much as possible, the transects lay 20 m from the border between the plots. Four soil layers (0-10, 10-25, 25-60 and 60-90 cm) and three soil layers (0-10, 10-25 and 25-60 cm) were collected in each profile at the VER and LUV site, respectively. Soils were air-dried and sieved at 5 mm and stored in a cold chamber (4°C) before analysis.

In each soil profile, we used 250 cm^3 (8 cm diameter, 5 cm high) cylindrical cores to collect undisturbed soil samples by hand using gentle pressure. Soil cores were dried in an oven (105°C, 48 h), and bulk density (g cm^{-3}) was determined to estimate the carbon stock in each soil layer.

4.3.3 Sorption experiments

After purchasing nicosulfuron (98.4% purity) (Cluzeau Info Labo, Ste Foy, France), a solution of it [19.8 µg L^{-1}] was prepared by diluting it in a calcium chloride solution (0.01 M $CaCl_2$). Samples of air-dried soil (3 g) were weighed into Falcon centrifuge tubes (50 mL) and a 9 mL aliquot of nicosulfuron solution was added to each. Three replicates were run for each plot and depth. The tubes were left for 24 h in an end-over-end shaker to reach equilibrium at room temperature, and then centrifuged at 9000 rpm for 10 min. Nicosulfuron concentration was determined by ultra-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS Acquity-TQD, Waters Corp., Milford, MA, USA). The amount of pesticide sorbed was calculated as the amount initially added minus the amount measured in the supernatant after equilibrium. The equilibrium sorption distribution coefficients, K_d ($L.kg^{-1}$), were calculated using the equation:

$$K_d = \frac{S}{C_{eq}} \quad (4.1)$$

where S is the amount of pesticide adsorbed on the soil at equilibrium ($mg.kg^{-1}$ soil) and C_{eq} is the concentration of pesticide in the solution at equilibrium ($mg.L^{-1}$).

The sorption coefficient K_d was normalised for soil organic carbon content, K_{OC} ($L.kg^{-1}$ organic carbon), using the equation:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{C_{org}} \quad (4.2)$$

where C_{org} is the organic carbon content of the soil sample ($g.kg^{-1}$ soil).

Carbon content was measured according to the NF ISO 10694 standard (AFNOR, 1995) based on CO_2 emission of the sample following dry combustion. Results were corrected for carbonates present in the sample.

4.3.4 Incubation experiments

A soil sample (10 g dry weight) from each soil layer was placed in a Falcon tube (50 mL, Corning, NY, USA) and adjusted to 80% of soil field capacity (-33 kPa), which corresponds to pF 2.5 (with pF = $\log_{10}|h|$, h in cm). For each soil sample, water content at field capacity was determined using a pressure plate (Klute, 1986). Each Falcon tube was placed in a hermetically sealed incubation jar that was large enough to prevent formation of anoxic conditions in the soil. Then, 0.5 mL of a solution of ^{14}C-nicosulfuron with a mean activity of 609,235 DPM/mL was added to the soil. In addition, a tube of 10 mL of water (to maintain constant relative humidity in the jar) and a tube of 6 mL of 1 N sodium hydroxide (NaOH) solution were placed into the jar. The NaOH solution trapped all the CO_2 (^{12}C-CO_2 and ^{14}C-CO_2) released by the mineralisation. The NaOH trap was replaced periodically until the end of the experiment to avoid saturating it. Degradation of ^{14}C-nicosulfuron was monitored for 91 days, in the dark, at 28 ± 0.5°C. Triplicate samples for each soil layer of each site were run for five incubation times: 0, 7, 14, 35 and 91 days.

The distribution of ^{14}C-nicosulfuron activity among the mineralised, water-extractable, methanol-extractable and non-extractable-residue fractions was determined at the five incubation times. The mineralised fraction and total CO_2 released were also measured in all of the intermediate NaOH solutions. The water-extractable fraction of ^{14}C was determined by $CaCl_2$ extraction (30 mL, 10^{-2} M). Then, the methanol-extractable fraction of ^{14}C was determined by two successive methanol extractions (30 mL). For each extraction, the tubes were left for 22 h in an end-over-end shaker and then centrifuged at 9000 rpm for 10 min. The ^{14}C activity was measured by adding 10 mL of a scintillating liquid (Ultima Gold XR, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) to a 1 mL aliquot of the aqueous phase of all three successive extractions. The non-extractable-residue fraction of ^{14}C was determined after drying and grinding the soil remaining after the extractions. The remaining ^{14}C activity was measured by combusting the ground soil in an oxidizer (Biological Oxidizer, OX 700, Zinsser Analytic, Frankfurt, Germany). ^{14}C-CO_2 released from the combustion (900°C, 5 min) of the soil samples was trapped in Oxysolve 400 solution (Zinsser Analytic), in which the ^{14}C activity

was directly measured. The mineralised fraction of ^{14}C was determined by adding 10 mL of scintillating liquid to a 2 mL aliquot of the NaOH trap solution. ^{14}C activity of each fraction was measured by liquid scintillation counting for 10 min in a Tri-Carb 2100TR scintillation counter (Packard Instruments, Meriden, CT, USA).

In addition, mineralisation of soil organic carbon was determined by measuring the ^{12}C-CO_2 trapped by the NaOH using a colorimetric method (Colorimetric Skalar Analyzer, Breda, Netherlands). Microbial biomass was determined by the fumigation-extraction method (Wu et al., 1990) using a total organic carbon analyser (Shimadzu TOC 5050A).

4.3.5 Statistical analysis

Cumulative soil carbon mineralisation (^{12}C-CO_2) and cumulative nicosulfuron mineralisation (^{14}C-CO_2) for each soil sample were fitted to an exponential model that increases to a maximum:

$$y_{OC} = a_{OC}(1 - e^{-b_{OC}t}) \quad (4.3)$$

$$y_N = a_N(1 - e^{-b_N t}) \quad (4.4)$$

where, respectively, y_{OC} and y_N are the modelled mineralisation of ^{12}C-CO_2 and ^{14}C-CO_2 (expressed as % of initial organic carbon and of applied nicosulfuron), a_{OC} and a_N are the final cumulative mineralisation (%), b_{OC} and b_N are the first-order rate constant (days^{-1}) and t is time (days).

The decrease in the water-extractable fraction of ^{14}C over time was fitted to a first-order kinetics model:

$$y_{WE} = a_{WE}e^{-b_{WE}t} \quad (4.5)$$

where y_{WE} is the water-extractable fraction modelled at time t (%), a_{WE} is the initial water-extractable fraction measured at t_0 (%) and b_{WE} is the first-order rate constant (days^{-1}).

The increase in the non-extractable-residue (NER) fraction of ^{14}C over time was fitted to an exponential model that increases to a maximum:

$$y_{NER} = y_0 + a_{NER}(1 - e^{-b_{NER}t}) \quad (4.6)$$

where y_{NER} is the NER fraction modelled at time t (%), y_0 is the initial NER fraction measured at t_0 (%), a_{NER} is the final cumulative percentage of the NER fraction (%) and b_{NER} is the first-order rate constant ($days^{-1}$). As the methanol-extractable fraction did not follow any particular dynamics, it was not fitted to a model.

Spearman correlation analysis was performed in order to explore the relationships between soil properties, sorption coefficients, ^{14}C fractions and model parameters for the two sites and the two agricultural managements. Correlation analysis and correlation matrix were done using the "psych" and "corrplot" R packages.

Analysis of variance (ANOVA) was performed for carbon stock, microbial biomass, K_d and all parameters fitted to models to identify effects of agricultural management and soil depth. When possible, an effect of an interaction between agricultural management and soil depth was evaluated. The Shapiro-Wilk normality test and Levene homoscedasticity test were applied to the residues of the ANOVA to verify application conditions. When the conditions were not met, logarithmic or square-root transformations were applied. When transformed data could not meet the conditions, a Kruskal-Wallis test was performed.

4.4 Results

4.4.1 Soil organic carbon content and mineralisation

At both sites, mean organic carbon content did not differ significantly between the two surface layers (0-10 and 10-25 cm) and decreased with depth (Table 4.1). Nevertheless, in the CONS plot at the LUV site, mean organic carbon content was 31% higher in the 0-10 cm layer than in the 10-25 cm layer. Moreover, mean organic carbon content was generally slightly higher throughout the soil profile in the CONS plot than in the TILL plot at the LUV site and was highest in the two surface layers in both the CONS and TILL plots at the VER site. Differences in organic carbon content according to agricultural management were significant only at the LUV site ($P< 0.01$).

Table 4. 1 Organic carbon content, carbon stock, clay content, soil pH, batch adsorption coefficient on soil, K_d, organic-carbon adsorption coefficient, Koc and microbial biomass. Values correspond to the mean of the three spatial replicates ± standard deviation.

Site	Plot	Depth	Organic carbon	Carbon stock	Clay content	Soil pH	K_d	K_{oc}	Microbial biomass
		cm	$g.kg^{-1}$	$t.ha^{-1}$	$g.kg^{-1}$		$L.kg^{-1}$	$L.kg^{-1}$ OC	$mgC.kg^{-1}$dry soil
VER	TILL	0-10	17.4 ± 2.2	22.9 ± 3.5	164 ± 12	6.5 ± 0.3	0.6 ± 0.1	34 ± 11	215 ± 18
		10-25	17.4 ± 2.0	35.7 ± 3.9	158 ± 12	6.8 ± 0.3	0.6 ± 0.1	33 ± 8	188 ± 23
		25-60	9.7 ± 0.7	49.7 ± 3.1	161 ± 7	6.9 ± 0.7	0.8 ± 0.2	85 ± 27	77 ± 13
		60-90	4.0 ± 0.8	-	179 ± 22	6.5 ± 1.5	1.1 ± 0.1	279 ± 62	13 ± 9
	CONS	0-10	19.0 ± 0.6	24.6 ± 1.4	156 ± 8	6.3 ± 0.0	1.0 ± 0.3	54 ± 16	570 ± 29
		10-25	18.4 ± 0.5	37.5 ± 2.2	155 ± 10	6.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	31 ± 8	190 ± 34
		25-60	9.7 ± 0.8	49.0 ± 5.8	156 ± 10	6.3 ± 0.1	0.5 ± 0.6	46 ± 58	93 ± 25
		60-90	3.8 ± 0.6	-	190 ± 10	5.2 ± 0.1	0.9 ± 0.3	235 ± 150	34 ± 5
LUV	TILL	0-10	7.5 ± 1.7	11.4 ± 2.7	123 ± 14	6.8 ± 0.2	1.3 ± 2.0	186 ± 297	143 ± 21
		10-25	7.6 ± 1.6	17.6 ± 4.2	121 ± 9	6.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1	28 ± 13	132 ± 17
		25-60	3.2 ± 1.5	18.3 ± 8.5	167 ± 10	7.1 ± 0.1	0.7 ± 0.3	231 ± 145	19 ± 11
	CONS	0-10	11.4 ± 1.8	16.6 ± 2.1	164 ± 22	5.8 ± 0.4	0.5 ± 0.3	41 ± 27	710 ± 98
		10-25	8.7 ± 1.1	20.8 ± 2.4	180 ± 11	6.0 ± 0.4	0.8 ± 0.2	100 ± 30	217 ± 81
		25-60	5.3 ± 0.5	30.1 ± 3.1	200 ± 45	6.5 ± 0.3	0.1 ± 0.2	31 ± 36	41 ± 24

Carbon stock increased with depth in both plots but varied more at the VER site. Carbon stock was similar for the two types of agricultural management at the VER site, whereas it was higher in the CONS plot than in the TILL plot (especially for the 0-10 cm and 25-60 cm layers) at the LUV site ($P < 0.01$).

Microbial biomass decreased strongly with depth in both plots (Table 4.1), in relation to the decrease in organic carbon content ($r = 0.71$; Fig. 4.1). It was also negatively correlated with soil pH ($r = -0.50$). Microbial biomass was higher in the CONS plot than in the TILL plot at both sites ($P < 0.01$) due to the high microbial biomass in the 0-10 cm layer of the CONS plots (570 ± 29 and 710 ± 98 mg C kg^{-1} dry soil at the VER and LUV site, respectively).

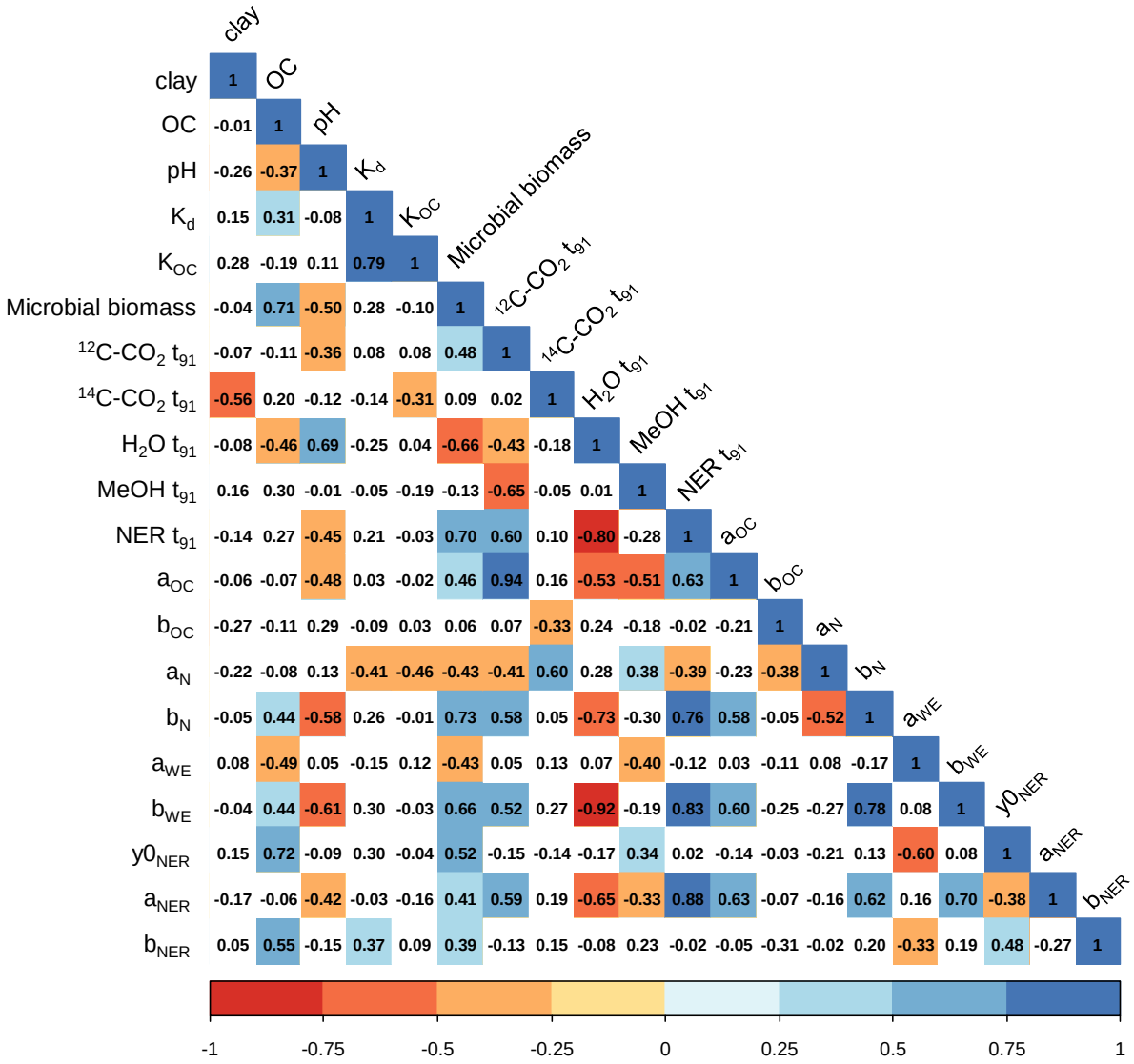


Fig. 4.1 Correlation between soil properties, sorption coefficients, ^{14}C fractions and model parameters for the two sites and the two agricultural managements

Cumulative organic carbon mineralisation ($^{12}C\text{-}CO_2$ t_{91}, Fig. 4.1) was positively correlated with microbial biomass (r = 0.48). At each site, it was higher in the 0-10 cm layer of the CONS plot than in any other layer of either plot (Fig. 4.2). The difference was larger at the LUV site, with a_{OC} reaching up to 20.1 ± 8.5%, while it reached only 8.1 ± 1.4% at the VER site (Table 4.2). Mineralisation data fit the exponential model well (Eq. 4.3) for all soil layers in both plots (R^2 = 0.96 ± 0.16), and a_{OC} generally decreased with depth, except for the 25-60 cm layer of the CONS plot at the VER site. Both agricultural management ($P < 0.01$) and depth ($P < 0.05$) had a significant effect on a_{OC} at the LUV site, whereas only agricultural management had a significant effect ($P < 0.05$) at the VER site. The first-order rate constant was highest in the deepest layer in both plots at

the VER site (Table 4.2). In the upper three layers, b_{OC} had similar values in the TILL plot, but b_{OC} was highest in the 0-10 cm layer in the CONS plot. At the LUV site, b_{OC} was highest in the 25-60 cm layer in the TILL plot and in the 0-10 cm layer in the CONS plot. Only depth had a significant effect on b_{OC} at the VER site ($P < 0.01$) and the LUV site ($P < 0.05$).

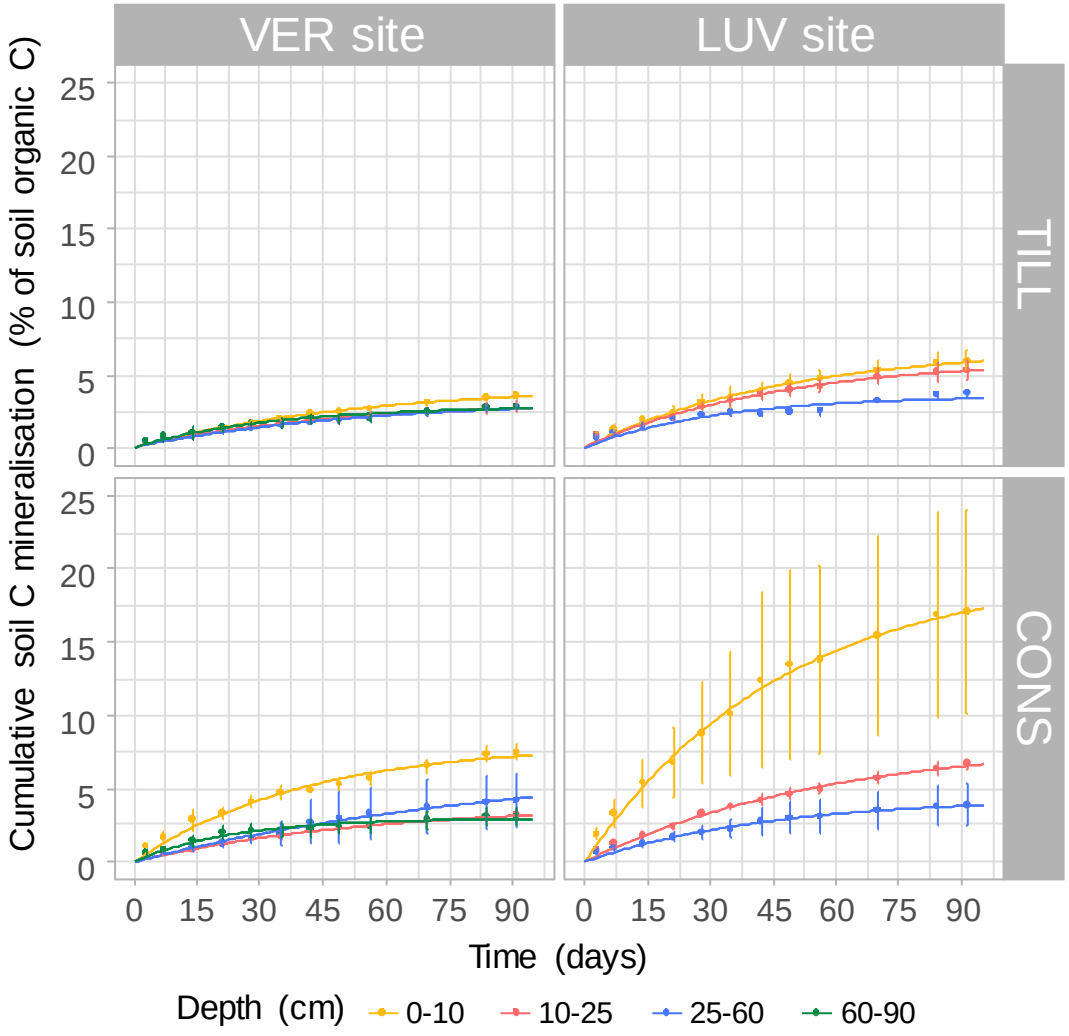


Fig. 4.2 Soil organic carbon mineralisation in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation.

4.4.2 Sorption experiments

Sorption of nicosulfuron was low at both sites (mean of 0.7 ± 0.6 $L.kg^{-1}$). K_d was highest (1.3 ± 2.0 $L.kg^{-1}$) in the surface layer (0-10 cm) of the TILL plot at the LUV site (Table 4.1). With similar values of nicosulfuron sorption of between surface and deep layers, no clear trend with depth was

observed, even though organic carbon content differed significantly among soil layers (Table 4.1). These results suggest that nicosulfuron has moderate affinity for organic carbon, which is confirmed by the K_{OC} values, which were generally highest in the deepest layer, except in the CONS plot at the LUV site (Table 4.1). K_{OC} values of many pesticides are commonly higher in deep layers, even for pesticides with stronger affinity for organic carbon. K_d values did not differ significantly by site, agricultural management or depth, but K_{OC} values differed significantly by depth ($P < 0.001$), indicating the difference between the 60-90 cm layer and all other layers at the VER site.

4.4.3 Incubation experiments

4.4.3.1 VER site

At the VER site, a mean of 96.5% ± 3.2% of the initially applied ^{14}C-nicosufluron was recovered after quantifying the mineralised, water-extractable, methanol-extractable and non-extractable-residue fractions of ^{14}C for the five incubation durations. At t_0, most of the radioactivity was found in the water-extractable fraction (mean of 76.1 ± 5.9% of applied ^{14}C). The rest of the radioactivity was distributed between the methanol-extractable (9.1% ± 4.7%) and non-extractable-residue fractions (15.5% ± 2.6%) as mineralisation had not yet started. In most layers, the non-extractable-residue fraction of ^{14}C was 2-3 times as large as the methanol-extractable fraction at t_0, except in the 0-10 cm layer of the CONS plot, in which these fractions were similar (17.0% ± 1.9% and 19.9% ± 6.3%, respectively). The methanol-extractable fraction in this layer was the largest found at t_0 at the VER site.

^{14}C-nicosulfuron started to mineralise within three days after it was applied. Cumulative mineralisation increased throughout the experiment and fit the exponential model well (Eq. 4.4) (R^2 = 0.99 ± 0.00 for the upper three soil layers (0-60 cm). In the deepest layer (60-90 cm), nicosulfuron mineralisation was low, and the observed $^{14}CO_2$ dynamics did not fit the exponential model well (a linear model was used instead). After 91 days, mean cumulative nicosulfuron mineralisation differed significantly ($P < 0.001$) between the upper three layers (ca. 29.0 ± 2.3%) and the deepest layer (60-90 cm) (7.5 ± 1.4%) in both the CONS and TILL plots (Fig. 4.3). While nicosulfuron

mineralisation decreased progressively (but non-significantly) with depth (from 0-60 cm) in the TILL plot (Fig. 4.3), it ultimately followed the reverse order of depth in the CONS plot, with the highest cumulative mineralisation observed after 50 days in the 25-60 cm layer. In the TILL plot, model parameters indicated a trend similar to that for measured data, with equivalent values of the first-order rate constant b_N (Table 4.2). In the CONS plot, however, the modelled final cumulative mineralisation a_N in the 25-60 cm layer was higher than the measured data (Table 4.2, Fig. 4.3), indicating that nicosulfuron in this soil horizon may continue to mineralise beyond the 91-day incubation period of the experiment. The first-order rate constant followed a similar trend and was much lower in the 25-60 cm layer of the CONS plot than in the other layers.

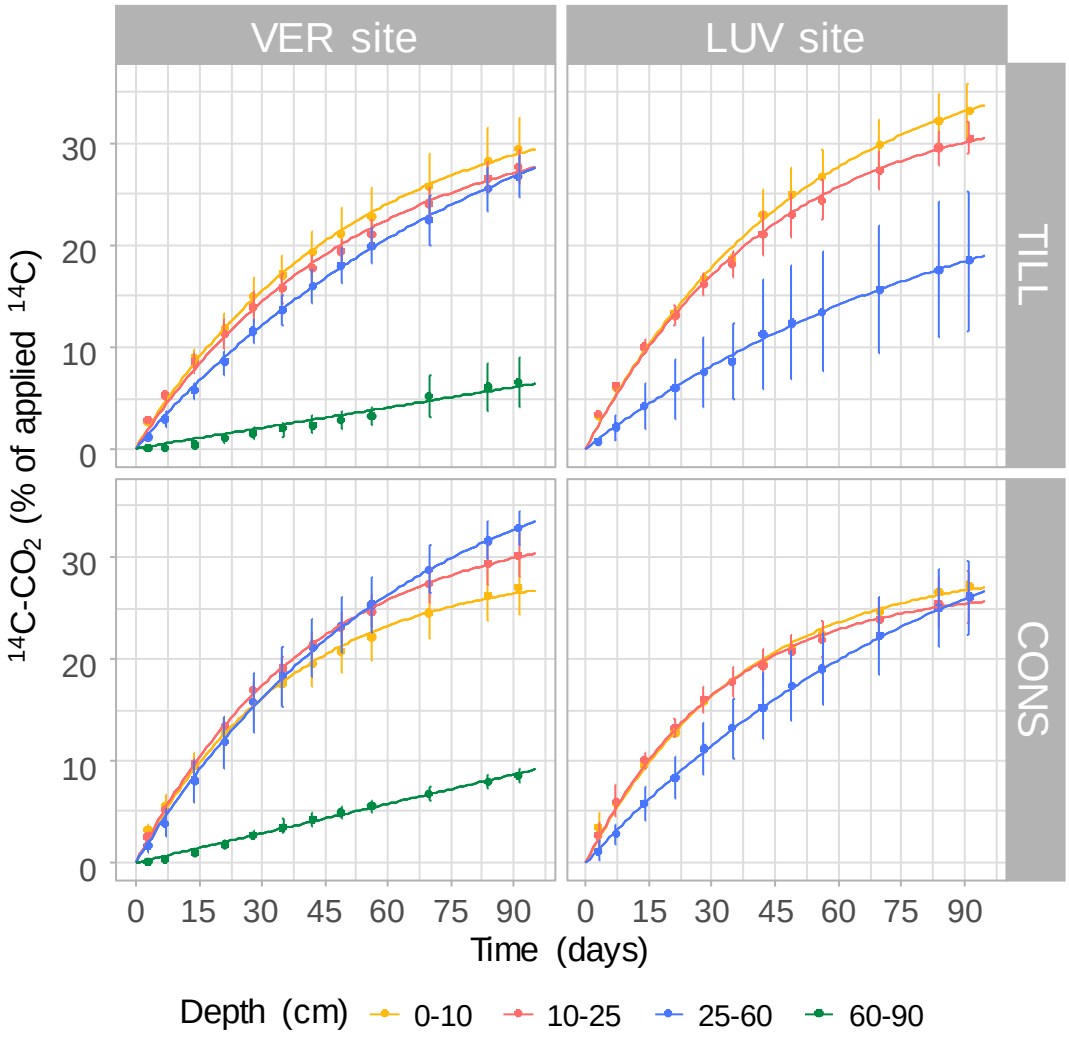


Fig. 4.3 Nicosulfuron mineralisation in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation.

Table 4.2 Values of model parameters used to describe cumulative soil carbon and nicosulfuron mineralisation and the water-extractable and non-extractable-residue (NER) fractions during the incubation experiment. Values correspond to the mean of the three spatial replicates ± standard deviation.

Site	Plot	Depth	Carbon mineralisation		Nicosulfuron mineralisation		Water extractable		NER		
			$y_{OC} = a_{OC}(1 - e^{-b_{OC}x})$		$y_N = a_N(1 - e^{-b_N x})$		$y_{WE} = a_{WE}e^{-b_{WE}t}$		$y_{NER} = y_0 + a_{NER}(1 - e^{-b_{NER}x})$		
			a_{OC}	b_{OC}	a_N	b_N	a_{WE}	b_{WE}	y_0	a_{NER}	b_{NER}
		cm	%	days^{-1}	%	days^{-1}	%	days^{-1}	%	%	days^{-1}
VER	TILL	0-10	4.3 ± 0.2	0.019 ± 0.002	35.0 ± 3.5	0.019 ± 0.001	66.8 ± 35	0.030 ± 0.012	17.4 ± 0.3	28.2 ± 2.5	0.104 ± 0.011
		10-25	3.2 ± 0.4	0.021 ± 0.002	33.1 ± 0.5	0.019 ± 0.002	69.5 ± 5.3	0.025 ± 0.009	18.0 ± 0.1	26.6 ± 2.4	0.099 ± 0.031
		25-60	3.4 ± 0.3	0.018 ± 0.003	33.3 ± 0.7	0.019 ± 0.002	72.7 ± 5.6	0.022 ± 0.004	16.5 ± 1.6	22.5 ± 1.9	0.098 ± 0.006
		60-90	2.8 ± 0.2	0.030 ± 0.000	-	-	67.2 ± 2.5	0.078 ± 0.008	19.1 ± 2.4	31.3 ± 2.0	0.150 ± 0.091
	CONS	0-10	8.1 ± 1.4	0.025 ± 0.006	29.0 ± 2.1	0.027 ± 0.003	61.9 ± 5.3	0.056 ± 0.012	17.0 ± 2.2	37.5 ± 4.9	0.086 ± 0.023
		10-25	4.0 ± 0.6	0.018 ± 0.002	33.7 ± 2.8	0.024 ± 0.001	74.7 ± 7.9	0.042 ± 0.008	14.6 ± 0.9	35.0 ± 5.3	0.072 ± 0.007
		25-60	7.2 ± 5.2	0.012 ± 0.004	47.4 ± 10.7	0.015 ± 0.006	74.3 ± 4.9	0.027 ± 0.007	13.0 ± 1.2	28.3 ± 4.4	0.091 ± 0.031
		60-90	3.0 ± 0.9	0.046 ± 0.018	-	-	78.2 ± 7.1	0.078 ± 0.037	11.5 ± 1.2	34.1 ± 11.3	0.104 ± 0.017
LUV	TILL	0-10	7.1 ± 0.5	0.021 ± 0.005	36.3 ± 2.5	0.020 ± 0.003	82.3 ± 2.4	0.037 ± 0.008	10.6 ± 0.4	38.7 ± 1.1	0.070 ± 0.005
		10-25	6.2 ± 1.0	0.022 ± 0.003	33.9 ± 0.9	0.023 ± 0.002	75.2 ± .91	0.030 ± 0.013	11.4 ± 0.6	38.2 ± 3.4	0.057 ± 0.007
		25-60	3.7 ± 0.2	0.040 ± 0.014	20.6 ± 7.4	0.009 ± 0.006	83.5 ± 4.5	0.008 ± 0.001	12.1 ± 1.2	17.2 ± 4.3	0.051 ± 0.028
	CONS	0-10	20.1 ± 8.5	0.030 ± 0.000	29.6 ± 0.6	0.027 ± 0.001	74.1 ± 9.4	0.061 ± 0.032	15.9 ± 2.2	37.4 ± 4.8	0.086 ± 0.014
		10-25	8.2 ± 0.4	0.021 ± 0.003	27.1 ± 2.5	0.031 ± 0.001	76.5 ± 10.0	0.082 ± 0.039	12.2 ± 3.0	48.1 ± 4.2	0.074 ± 0.033
		25-60	4.6 ± 2.4	0.018 ± 0.001	45.8 ± 9.5	0.011 ± 0.004	78.9 ± 5.0	0.016 ± 0.006	10.9 ± .31	31.7 ± 5.2	0.038 ± 0.014

The measured water-extractable fraction fit the first-order kinetics model well (Eq. 4.5) (R^2 = 0.91 ± 0.04) (Fig. 4.4a). The initial water-extractable fraction a_{WE} was slightly (but not significantly) higher in the CONS plot. It then decreased strongly during the experiment, especially during the first 7 days (decrease of 22-45 percentage points). The decrease was much stronger in the 60-90 cm layer, which had a much higher first-order rate constant k_{WE} than the upper three layers in both plots ($P < 0.001$). This resulted in a small amount of ^{14}C-nicosulfuron remaining in the water-extractable fraction at the end of the experiment, which the model always underestimated (e.g. estimating 0% when the measured value was 7-16%).

The methanol-extractable fraction varied little in the upper three layers (0-60 cm) in the TILL plot but decreased strongly in the 0-10 cm layer in the CONS plot (Fig. 4.4b). In both plots, due to its strong increase during the first 7 days, the methanol-extractable fraction in the 60-90 cm layer remained higher than those in the upper three layers ($P < 0.001$) at t_{91}. In addition, the methanol-extractable fraction in this layer became the second largest after the NER fraction after 14 days, whereas the water-extractable fraction exceeded the methanol-extractable fraction in the upper three layers.

The measured NER fraction data fit the exponential model well (Eq. 4.6) (R^2 = 0.98 ± 0.01) (Fig 4.4c). The NER fraction at t_0 (y_0) was high in each layer and plot but higher in the TILL plot than in the CONS plot ($P < 0.001$). It increased throughout the experiment, with a large increase (22.0 ± 3.6 percentage points) during the first 14 days. The exponential model always underestimated the final NER fraction a_{NER}, which was higher in the CONS plot than in the TILL plot ($P < 0.01$). NER formed faster in the 60-90 cm layer and slightly faster in the TILL plot than in the CONS plot, as indicated by the first-order rate constant b_{NER} (Table 4.2). However, neither agricultural management nor depth had a significant effect on b_{NER}.

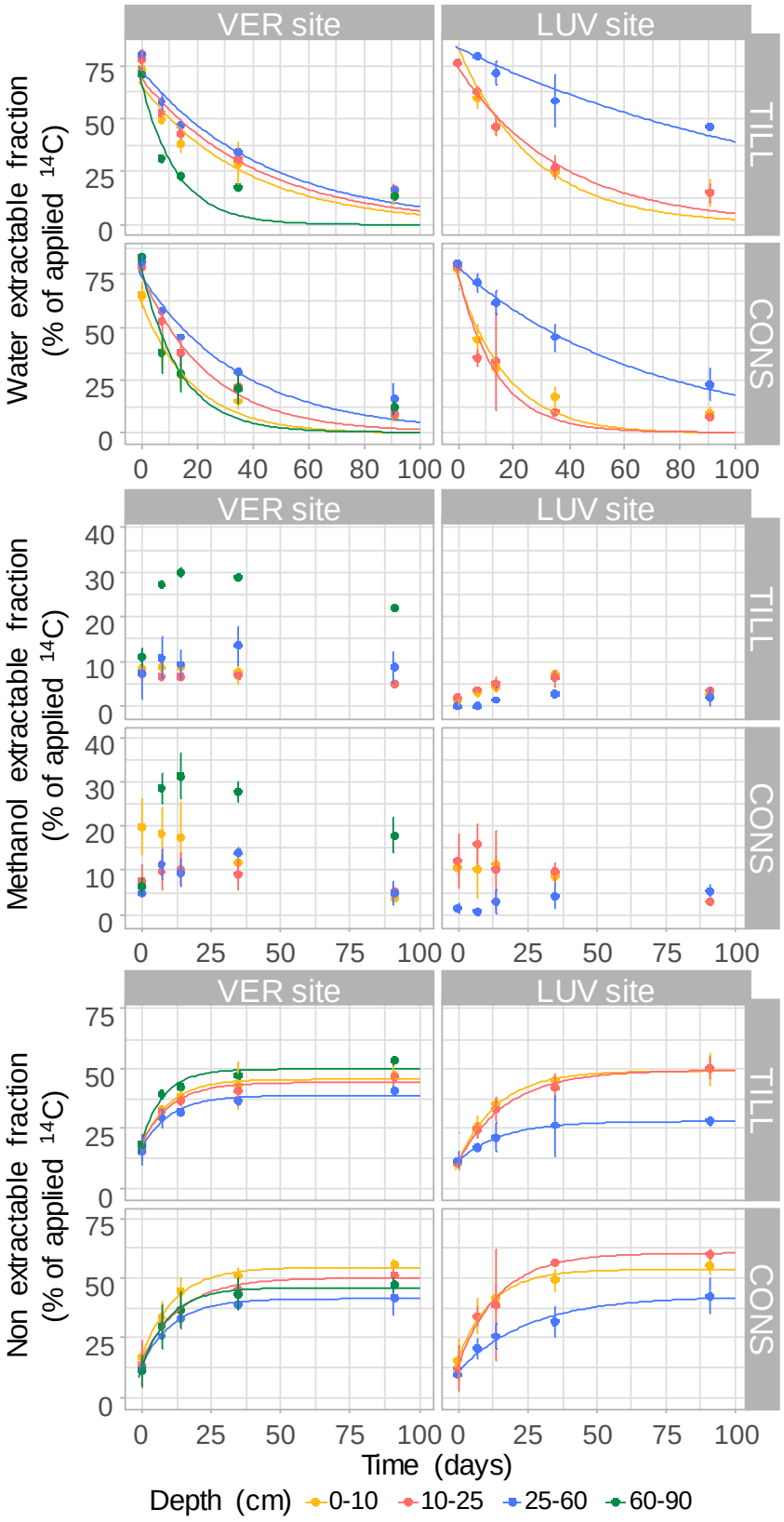


Fig. 4.4 Evolution of the (a) water-extractable, (b) methanol-extractable and (c) non-extractable fraction in conventional agriculture (TILL) and conservation agriculture (CONS) plots at at the Vermic Umbrisol (VER) and Stagnic Luvisol (LUV) sites. Error bars indicate standard deviation.

4.4.3.2 LUV site

Like at the VER site, satisfying ^{14}C-nicosulfuron mass balances were reached, with ca 95.6 ± 3.4% of the initially applied radioactivity that was recovered after quantifying all of the fractions. At t_0, most of the radioactivity was found in the water-extractable fraction (mean of 81.3% ± 5.4%), regardless of the agricultural management and depth. Because of a particularly large water-extractable fraction, the methanol-extractable fraction at t_0 was especially low in the TILL plot (mean of 1.0% ± 1.0%) (Fig. 4.4b). However, in the surface layers (0-10 and 10-25 cm), the methanol-extractable fraction was much greater in the CONS plot than in the TILL plot. Except for the 10-25 cm layer of the TILL plot, the NER fraction at t_0 was larger than the methanol-extractable fraction.

As at the VER site, ^{14}C-nicosulfuron began to mineralise within three days after it was applied (Fig. 4.3). Cumulative mineralisation data fit the exponential model well (Eq. 4.4) (R^2 = 0.99 ± 0.00). After 35 days, mineralisation of ^{14}C-nicosulfron in the 0-10 and 10-25 cm layers was higher in the TILL plot than in the CONS plot. During the incubation period, nicosulfuron mineralisation in the TILL plot remained lower in the deepest layer (25-60 cm) than in the two surface layers, with final cumulative mineralisation reaching 18.4% ± 6.9% of applied ^{14}C in the 25-60 cm layer vs. 33.2% ± 2.7% and 30.5% ± 1.6% in the 0-10 cm and 10-25 cm layers, respectively. In the CONS plot, however, final cumulative nicosulfuron mineralisation at was similar throughout the entire soil profile (reaching a mean of 26.5% ± 0.7% of applied ^{14}C) (Fig. 4.3). As at the VER site, the modelled final cumulative ^{14}C-CO_2 a_N in the 25-60 cm layer of the CONS plot was higher than the measured data. For the rest of the profile, a_N matched the final cumulative ^{14}C-CO_2 measured, indicating that most of the nicosulfuron mineralised during the 91-day incubation period. In the TILL plot, a_N was slightly (but not significantly) higher in the surface layers than in the 25-60 cm layer, whereas in the CONS plot, it was significantly higher in the 25-60 cm layer than the same layer in the TILL plot. The first-order rate constant b_N indicated faster mineralisation in the surface layers ($P < 0.001$), especially in the CONS plot ($P < 0.01$).

The measured water-extractable fraction data fit the first-order kinetics model well (Eq. 4.5) (mean $R^2 = 0.93 \pm 0.07$), but, like at the VER site, the model underestimated the final fractions of radioactivity in the water extracts, particularly in the 0-10 and 10-25 cm layers (Fig. 4.4a). The initial water-extractable fraction a_{WE} was slightly (but not significantly) higher in the TILL plot than in the CONS plot (Table 4.2). As observed at the VER site, this fraction decreased strongly early in the incubation before slowing down. The exponential decay was faster in the CONS plot ($P < 0.05$), especially in its surface layers ($P < 0.01$), as indicated by the first-order rate constant k_{WE} (Table 4.2). Small amounts were ultimately recovered in these surface layers at t_{91} in both plots, while in the deeper soil layers (25-60 cm), the water-extractable fraction of ^{14}C in the still represented 22.6% ± 7.5% in the CONS plot and nearly 46.0% ± 1.7% in the TILL plot ($P < 0.05$).

The methanol-extractable fraction of ^{14}C increased slightly until day 35 and then generally decreased to its initial value in all layers in the TILL plot (Fig. 4.4b). In the CONS plot, it decreased in the surface layers, especially at t_{91}, whereas it increased in the 25-60 cm layer (reaching 5.3% ± 1.5% of applied ^{14}C). The final methanol-extractable fraction of ^{14}C was similar in all plots and layers.

The NER fraction increased until the end of the experiment, with a strong increase during the first 14 days of incubation (21.0% ± 6.6%) (Fig. 4.4c). The data fit the exponential model well (Eq. 4.6) ($R^2 = 0.96 \pm 0.06$). Despite similarly high initial NER fractions among layers, the final fraction at t_{91} was lowest in the 25-60 cm layer ($P < 0.001$), especially in the TILL plot. This was due to faster formation of NER in the surface layer ($P < 0.05$), as indicated by the first-order rate constant b_{NER} (Table 4.2). Mean b_{NER} was slightly (but not significant) higher in the surface layer than in the other layers in the CONS plot. At the end of the experiment, the NER fraction contained most of the radioactivity in the surface layers (≈ 50% of applied ^{14}C). It was higher in the CONS plot than in the TILL plot ($P < 0.01$) and lowest in the 25-60 cm layer of both plots ($P < 0.001$).

4.5 Discussion

4.5.1 Nicosulfuron behaviour in soil

Adsorption of nicosulfuron was low regardless of the agricultural management or depth, never exceeding 1.3 ± 2.0 $L.kg^{-1}$ (Table 4.1). The few studies on nicosulfuron available also generally reported low sorption, with sorption coefficients (K_d or K_f, with n usually close to 1) ranging from 0.02-1.8 $L.kg^{-1}$ in soils from the United States, Brazil, Argentina and Europe (EFSA, 2007; Regitano and Koskinen, 2008; Azcarate et al., 2015). To our knowledge, only one study reported relatively high values of nicosulfuron, up to 8.8 $L.kg^{-1}$, in a soil in Iowa, United States (Gonzalez and Ukrainczyk, 1996). Nicosulfuron is a weak acid (pKa of 4.78 and 7.58; EFSA, 2007), which results in a mostly ionic form in most agricultural soils and thus little interaction with soil components, which can explain the low sorption. Nicosulfuron sorption was correlated with soil organic carbon content (r = -0.03) in either soil type, as suggested by the K_{OC} values; this result agrees with a previous study (Olivera et al., 2001). Ukrainczyk and Rashid (1995) however, reported that nicosulfuron sorption may depend instead on clay content, especially smectites, on which it could be rapidly and irreversibly sorbed. Such high sorption of nicosulfuron could strongly decrease leaching to groundwater (Gonzalez and Ukrainczyk, 1999). In our study, however, nicosulfuron sorption was not correlated with clay content (r = 0.25).

Large amounts of nicosulfuron residues were still available in the water-soluble fraction at the end of incubation, especially in the deep soil layers, which probably resulted from the combination of low sorption and low mineralisation. Based on previous studies, nicosulfuron often mineralised more than other pesticides, such as acifluorfen, bentazon and chlorimuron, at an equivalent depth and incubation time (Reddy et al., 1995; Gaston et al., 1996; Gaston and Locke, 2000). Boivin et al. (2004) reported that only 11% of applied bentazon (with low adsorption and a half-life similar to that of nicosulfuron) mineralised after 160 days in a Stagnic Luvisol (north-eastern France). Thus, in a similar soil type and with a longer incubation period, the mineralised fraction of bentazon was one-third that of nicosulfuron. We also identified strong and rapid formation of NER in both soils,

which represented the main dissipation pathway for nicosulfuron. NER likely originated from biodegradation of nicosulfuron rather than from physical or chemical bonding given the low interaction of nicosulfuron with the soil matrix. It has been suggested for several pesticides that most NER have a biogenic origin (Nowak et al., 2011, 2013), as suggested by the relatively strong correlation (r = 0.62) between the first-order rate constant of nicosulfuron mineralisation (b_N) and the modelled final cumulative NER fraction (a_{NER}). Despite uncertainties about the reversibility of this dissipation process, NER formation is generally assumed to decrease the bioavailability of pesticides for a long time (Barriuso et al., 2008; Schäffer et al., 2018). Several studies indicated that most sulfonylurea herbicides had high potential to contaminate groundwater (Martins and Mermoud, 1999; Sondhia, 2009; Azcarate et al., 2015). Nicosulfuron's relatively low application rate (< 100 $g.ha^{-1}$) and relatively rapid dissipation by NER formation and mineralisation in surface layers could indicate little risk of transfer to groundwater. However, the low sorption in surface layers and slower dissipation in deeper layers suggest that groundwater contamination cannot be excluded, especially in situations of preferential transport.

4.5.2 Influence of soil type on nicosulfuron behaviour

We studied the fate of nicosulfuron at several depths in two soil types. Despite a strong decrease in microbial activity and biomass with depth, nicosulfuron mineralisation varied little in the 0-60 cm layer but was lower below 60 cm. Observing mineralisation in the 25-60 cm layer similar to that in surface layers in both soil types was surprising, as mineralisation of several pesticides has been observed to decrease with depth in agricultural soils, in particular under the plough layer (0-30 cm) (Larsen et al., 2000; Rodríguez Cruz et al., 2008). Pesticide mineralisation is generally assumed to be a function of soil organic carbon content, which influences microbial activity and biomass (Holden and Fierer, 2005). However, in our study nicosulfuron mineralisation was not correlated with microbial biomass (r = 0.09) or microbial activity (r = 0.02).

Differences between microbial activity and pesticide mineralisation can be due to development of a microbial community that specialises in degrading a regularly applied pesticide. Several

microbial strains that can degrade nicosulfuron directly have been identified in the literature (Lu et al., 2012; Zhang et al., 2012; Song et al., 2013; Zhao et al., 2015; Carles et al., 2017a) . Higher mineralisation potential in soil previously exposed to a given pesticide has already been observed for several pesticides (Sørensen and Aamand, 2003; Zablotowicz et al., 2006). Although this phenomenon has yet to be observed for nicosulfuron, specific degradation is a likely hypothesis to explain the nicosulfuron mineralisation in our study, since it was applied regularly to the studied fields.

4.5.3 Influence of agricultural systems

In both soil types, higher microbial activity was measured in the topsoil layer (0-10 cm) in the CONS plot than in the TILL plot and in the deeper soil layers. As mentioned by several authors, this difference in microbial activity probably resulted from accumulation of organic carbon at the soil surface in untilled soils (Kandeler et al., 1999). Despite much higher carbon content at the VER site and similar microbial biomass at both sites, microbial activity (illustrated here by soil carbon mineralisation) appeared to be much higher at the LUV site. At the LUV site, total mineralisation was strongly correlated with organic carbon ($r = 0.90$) and microbial biomass ($r = 0.93$). At the VER site, however, the correlations were much weaker (non-significant for organic carbon and $r = 0.66$ for microbial biomass), which may indicate high organo-mineral interactions at the VER site that limited microbial access to carbon for mineralisation (Dungait et al., 2012). Conservation agriculture generally favours these interactions (Veloso et al., 2019).

Although surface layers had higher microbial activity and biomass, nicosulfuron mineralisation in them was no higher than that in the 25-60 cm layer in the CONS plot at both sites. Lower pesticide mineralisation in the topsoil under conservation agriculture than in deeper layers, or than in topsoil layers under conventional agriculture, is generally attributed to a decrease in bioavailability. This decrease is related to higher sorption of pesticides due to an increase in organic carbon content at the soil surface and the presence of crop residues that can intercept pesticides and reduce their availability to degrading microorganisms (Reddy and Locke, 1998; Zablotowicz et al.,

2000; Rodríguez Cruz et al., 2006; Alletto et al., 2010a). Although we observed low sorption of nicosulfuron in the soil layers studied, the higher methanol-extractable fraction in the surface layers in CONS plots than in TILL plots from the beginning of incubation could indicate a lower nicosulfuron availability in the soil solution, thus limiting its mineralisation by microorganisms.

The NER fraction was always the largest dissipation pathway for nicosulfuron, especially under conservation agriculture, while the water-extractable fraction was always lower than that under conventional agriculture. In particular, a large water-extractable fraction was observed in the 25-60 cm layer in the TILL plot at the LUV site. This suggested low dissipation (through mineralisation and NER formation) of nicosulfuron, even three months after application. If nicosulfuron reaches this depth under field conditions, the TILL plot is likely to leach more of it than the CONS plot. At the LUV site, the CONS plot's formation of more NER, greater potential for nicosulfuron mineralisation in the soil profile (0-60 cm) and lower water-available fractions suggest that conservation agriculture may have lower risk of nicosulfuron leaching than conventional agriculture. As mentioned, however, this risk may still exist under preferential flow. Nevertheless, the VER site, due to similarities in nicosulfuron behaviour of the two types of management, conventional agriculture did not exhibit higher risks than conservation agriculture.

4.6 Conclusion

We studied sorption and degradation processes of nicosulfuron in two soil types from south-western France managed under either conservation or conventional agriculture. Sorption and incubation experiments were performed under controlled laboratory conditions using ^{14}C-nicosulfuron and used soil samples collected at several depths in the two soil types under both types of agricultural management. Little was known about the environmental behaviour of nicosulfuron, especially under contrasting types of agricultural management. Our results confirmed the low sorption affinity of nicosulfuron for soil components, which resulted in no significant difference in its sorption behaviour between the two types of agricultural management studied. Nicosulfuron mineralisation

was influenced by mainly soil depth. For both soil types and types of agricultural management, the 25-60 cm layer had the same mineralisation as that in the topsoil layers but much lower microbial activity, suggesting development of a specific nicosulfuron-degrading microbial community. Formation of non-extractable residues is one of the main nicosulfuron dissipation pathways, especially for conservation agriculture systems. For these reasons, little nicosulfuron may be transferred to groundwater under conservation agriculture, especially in a Stagnic Luvisol. However, due to a generally higher proportion of macropores in these systems, the risk of preferential flow cannot be ignored.

Chapitre 5

Modélisation du devenir du nicosulfuron avec la plateforme de modélisation VSoil

Les mécanismes de dissipation majeurs du nicosulfuron ont pu être identifiés dans le Chapitre 4. Cependant, l'importante diversité de pesticides et de situations culturales existantes ne permet pas une étude expérimentale systématique et le recours à des modèles de dissipation est nécessaire.

L'objectif de cette partie était (i) d'étudier la capacité d'un modèle de devenir des polluants organiques à prédire le devenir du nicosulfuron dans des sols agricoles et (ii) de comparer les paramètres de dissipation (constante de cinétique) selon différentes conditions (système agricole et profondeur). Dans le chapitre précédent, des ajustements aux fractions quantifiées ont également été proposés avec des modèles exponentiels pour les fractions minéralisée, extractible à l'eau et non extractible. Il s'agissait cependant d'un ajustement indépendant des fractions sans prendre en compte les flux d'échanges entre les différents compartiments intervenant dans le devenir du nicosulfuron. Le modèle présenté dans la suite de ce chapitre prend en compte ces cinétiques d'échange entre les compartiments.

5.1 VSoil

La plateforme VSoil a été développée par INRAE. Il s'agit d'un espace de travail qui permet i) de définir des processus, ii) de développer des modules/modèles réalisant ces processus, ii) d'utiliser des modules/modèles existant au sein de la plateforme et iii) de coupler des modules.

Un processus représente un mécanisme physique, chimique ou biologique se déroulant dans le sol tel que le transport de l'eau ou d'un soluté, l'adsorption/désorption d'un soluté, la dégradation d'un soluté, etc. Un module représente la traduction mathématique et informatique d'un processus. Plusieurs modules d'un même processus peuvent être développés. Dans VSoil, un modèle se construit à partir de la sélection des processus puis d'un module pour chacun des processus que l'on souhaite représenter.

VSoil se compose de 4 outils :

- VSoil-processes où les processus sont définis ainsi que les variables d'entrée et de sortie
- VSoil-modules où les modules sont codés

- VSoil-models où la sélection des processus et modules associés est réalisée
- VSoil-player où le modèle est exécuté et les résultats des simulations sont traités (données représentées sous forme de graphiques)

5.2 Description du modèle de devenir du nicosulfuron dans les sols

5.2.1 Description générale

Le modèle utilisé a été initialement développé par Brimo et al. (2016) pour étudier le devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des sols amendés par des composts. Les HAP sont des polluants organiques tout comme les pesticides, les deux sont donc soumis à des processus de dissipation similaires. Le modèle utilisé a donc été adapté à partir du modèle de devenir des HAP mais l'appellation PO sera privilégiée dans la suite du manuscrit pouvant correspondre aux HAP et aux pesticides.

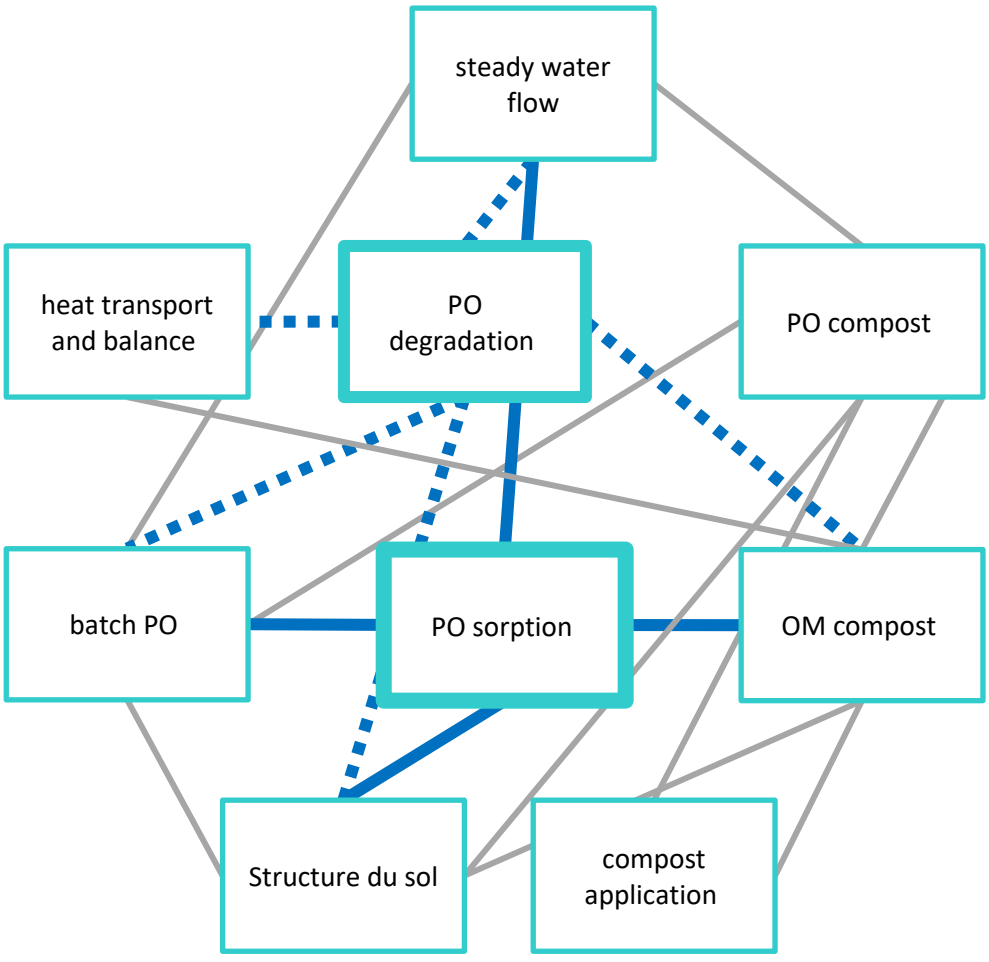


Fig. 5.1 Diagramme de connexion par les variables d'entrées et de sorties des processus. Les connexions du module de dégradation sont représentées en bleu foncé pointillé et celle du module de sorption sont en bleu foncé avec trait plein. Les autres connexions en cascade avec les autres modules sont en gris

Le modèle fait intervenir deux processus de dissipation majeur des PO, la dégradation « PO degradation » et l'adsorption « PO sorption » dont les modules sont représentés dans la Fig. 5.1 ci-dessus. Le devenir des PO en lien avec l'application de compost est étudié à l'aide d'un couplage avec 3 modules représentant les flux de PO en provenance du compost vers le sol « PO compost », la dynamique de décomposition du compost « OM compost » et les caractéristiques et modalités d'application du compost « compost application ». Le devenir du PO est étudié en condition batch avec le module « batch PO ». Des modules permettant d'étudier le transport de l'eau « steady water flow » et de chaleur « heat transport and balance » sont également présents dans la structure du modèle bien que ces processus ne se produisent pas dans le cadre d'une expérimentation batch. Ils sont cependant conservés car ils permettent de fixer les valeurs de teneur en eau et de température de l'expérimentation tout en gardant la flexibilité du modèle pour le complexer facilement si nécessaire à des processus de transfert. Pour inactiver les transferts, les flux d'eau sont fixés à 0 dans le module « steady water flow », tandis que l'application d'une valeur de température à la valeur constante de l'expérimentation suffit à supprimer les transferts de chaleur dans le sol.

D'autres processus ont été inactivés sans retirer les modules concernés de la structure du modèle. Les paramètres de décomposition du compost du module « OM compost » et les paramètres de transfert de PO du compost vers le sol du module « PO compost » sont fixés à 0 puisque notre étude ne se déroule pas dans le cadre d'une application de compost. En complément, le fichier d'entrée du module « compost application » correspond à une absence d'application de compost.

5.2.2 Modules d'adsorption et de dégradation

Le module d'adsorption est basé sur un modèle bi-phasique de cinétique de premier ordre avec une première cinétique rapide caractérisée par une sorption faible (PO_{WS}, WS= weakly sorbed) à partir de la fraction soluble et une cinétique plus lente qui aboutit à la formation de résidus non extractibles (PO_{SS}, SS = strongly sorbed) à partir de la fraction adsorbée (Fig 5.2). Les équations suivantes représentent l'évolution des fractions WS et SS :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_{AW}\frac{\theta}{\rho_b}C - k_{WA}S \quad (5.1)$$

Avec k_{AW} et k_{WA} les taux d'adsorption et de désorption [T^{-1}] respectivement, C [$M.L^{-3}$] et S [$M.M^{-1}$] les concentrations en PO dans la phase liquide et la phase faiblement adsorbée sur le sol respectivement, θla teneur en eau du sol [$L^3.L^{-3}$] et ρ_b la densité apparente du sol [$M.L^{-3}$]

$$\frac{\partial RNE}{\partial t} = k_{WS}S - k_{SW}RNE \quad (5.2)$$

Avec k_{WS} et k_{SW} les taux de formation et de remobilisation des résidus liés [T^{-1}] respectivement, RNE la concentration de résidus liés au sol [$M.M^{-1}$]

Le module de biodégradation considère que seule la fraction soluble (PO_{AV}, AV= available) peut être dégradée. Le module prévoit une voie de dégradation par co-métabolisme qui suit une cinétique de premier ordre (voie - ⋆ -⋆- Fig 5.2) et une voie de dégradation par une biomasse microbienne spécifique dont la croissance et le maintien sont décrits par une équation de Monod (voie - - -, Fig 5.2).

$$\mu = \mu s_{max}\frac{C_C}{K_m + C_C} \quad (5.3)$$

Avec μ le taux de croissance durant la phase exponentielle ($mol.mg^{-1}protein.h^{-1}$), μs_{max} le taux de dégradation spécifique maximum ($mol.m^{-3}$), C_C est la concentration du PO ($mol.m^{-3}$) et K_m est la concentration du PO à laquelle $\mu = \frac{\mu s_{max}}{2}$ ($mol.m^{-3}$).

Dans les deux cas, la dégradation du PO produit du CO_2, des métabolites (PO_{MET}) et des résidus non extractibles d'origine biogénique (PO_{BS}). La somme de PO_{SS} et PO_{BS} correspond au total des résidus non extractibles. Des facteurs de correction pour la température (f_T) et la teneur en eau (f_W) permettent de prendre en compte leur influence sur le processus de dégradation. Les facteurs f_T et f_W sont décrits par les équations suivantes basées sur les relations proposées par Recous (1995) pour la température:

$$f_T = e^{0.085(T - T_{ref})} \quad (5.4)$$

Avec T la température du sol en °C et T_{ref} la température de référence (15°C)

et par Andren et al. (1992) pour la teneur en eau :

$$f_W = \frac{log(-\phi) - log(-\phi_{min})}{log(-\phi_{opt}) - log(-\phi_{min})} \quad (5.5)$$

Avec ϕ le potentiel matriciel en cm H_2O, ϕ_{min} le potentiel matriciel minimum (-75800 cm H_2O) au-delà duquel l'activité microbienne s'arrête et ϕ_{max} le potentiel matriciel optimal (-100 cm H_2O).

L'évolution de la concentration en phase liquide lors de la dégradation suit l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_{deg} f_T f_W B_{micro} C \quad (5.6)$$

Avec k_{deg} le taux de dégradation du PO dans la phase liquide [T^{-1}], B_{micro} la biomasse microbienne initiale [$M.M^{-1}$].

5.3 Modification des modules adsorption/dégradation

Afin de s'adapter aux données expérimentales, certaines modifications ont été apportées aux modules présentés pour les simplifier (Fig. 5.2 – Modèle simplifié).

Des analyses HPLC réalisées à deux temps d'incubation (7 et 35 jours) sur les fractions solubles (PO_{AV}) et adsorbées (PO_{WS}) ont montré la présence de 6 molécules différentes (6 temps de rétention) pouvant correspondre à 6 métabolites du nicosulfuron. D'après PPBD (2020), le nicosulfuron compte 8 métabolites connus dont 6 se forment dans le sol et 2 dans l'eau. Trois des métabolites sont considérés comme ayant une occurrence significative.

Dans la fraction extractible à l'eau, des métabolites ont été quantifiés après seulement 7 jours d'incubation (Table 5.1). Cependant dans la plupart des cas (excepté VER CONS 0-10, LUV CONS 0-10 et 25-60), le nicosulfuron est en quantité plus importante à ce temps d'incubation. Entre t_7 et t_{35}, la quantité de nicosulfuron diminue systématiquement tandis que la quantité de métabolites augmente généralement. La quantité de nicosulfuron est nulle à t_{35} dans 5 cas. Les métabolites pouvant cependant eux-mêmes être dégradés, dans certains cas (VER CONS 0-10, LUV CONS 0-10 et 25-60), leur quantité a diminué entre t_7 et t_{35}.

Table 5.1 Quantités de nicosulfuron et de métabolites ($kg^{14}C.m^{-3}$) mesurées dans la fraction extractible à l'eau pour les temps d'incubation t_7 et t_{35}. Les valeurs sont des moyennes des réplicas spatiaux A, B, C. Certains réplicas ont dû être supprimés, la moyenne est donc parfois réalisée sur 2 valeurs

ID	Profondeur	t_7		t_{35}	
		Nicosulfuron	Métabolites	Nicosulfuron	Métabolites
VER TILL	0-10	$2{,}00\ 10^{-4} \pm 2{,}51\ 10^{-5}$	$1{,}11\ 10^{-5} \pm 1{,}92\ 10^{-5}$	$4{,}89\ 10^{-5} \pm 4{,}30\ 10^{-5}$	$7{,}47\ 10^{-5} \pm 8{,}42\ 10^{-5}$
	25-60	$2{,}59\ 10^{-4} \pm 1{,}58\ 10^{-5}$	$1{,}24\ 10^{-5} \pm 2{,}15\ 10^{-5}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$1{,}62\ 10^{-4} \pm 1{,}03\ 10^{-5}$
	60-90	$8{,}44\ 10^{-5} \pm 5{,}80\ 10^{-5}$	$6{,}70\ 10^{-5} \pm 5{,}80\ 10^{-5}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$8{,}61\ 10^{-5} \pm 4{,}09\ 10^{-6}$
VER CONS	0-10	$4{,}57\ 10^{-5} \pm 7{,}30\ 10^{-6}$	$8{,}49\ 10^{-5} \pm 2{,}60\ 10^{-5}$	$2{,}53\ 10^{-5} \pm 2{,}19\ 10^{-5}$	$2{,}73\ 10^{-5} \pm 3{,}07\ 10^{-5}$
	25-60	$2{,}83\ 10^{-4} \pm 3{,}88\ 10^{-5}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$4{,}91\ 10^{-5} \pm 6{,}94\ 10^{-5}$	$8{,}62\ 10^{-5} \pm 6{,}23\ 10^{-5}$
	60-90	$1{,}68\ 10^{-4} \pm 8{,}77\ 10^{-5}$	$3{,}41\ 10^{-5} \pm 3{,}03\ 10^{-5}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$1{,}32\ 10^{-4} \pm 3{,}44\ 10^{-5}$
LUV TILL	0-10	$3{,}50\ 10^{-4} \pm 6{,}49\ 10^{-5}$	$1{,}77\ 10^{-5} \pm 3{,}07\ 10^{-5}$	$8{,}46\ 10^{-5} \pm 8{,}64\ 10^{-6}$	$6{,}56\ 10^{-5} \pm 4{,}37\ 10^{-6}$
	25-60	$5{,}92\ 10^{-4} \pm 1{,}11\ 10^{-5}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$4{,}3710^{-4} \pm 9{,}35\ 10^{-5}$
LUV CONS	0-10	$5{,}22\ 10^{-5} \pm 9{,}04\ 10^{-5}$	$1{,}35\ 10^{-4} \pm 1{,}17\ 10^{-4}$	$3{,}44\ 10^{-5} \pm 3{,}07\ 10^{-5}$	$3{,}80\ 10^{-5} \pm 1{,}50\ 10^{-5}$
	25-60	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$4{,}46\ 10^{-4} \pm 9{,}22\ 10^{-6}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$2{,}88\ 10^{-4} \pm 3{,}52\ 10^{-5}$

Dans la fraction extractible au méthanol, la quantité de métabolites est presque systématiquement supérieure à la quantité de nicosulfuron après 7 jours d'incubation (Table 5.2). Pour la moitié des cas, la quantité de nicosulfuron est nulle à t_7. Entre t_7 et t_{35}, la quantité de nicosulfuron a augmenté légèrement pour VER TILL 0-10, VER CONS 0-10 et LUV CONS 25-60. Pour le reste des extraits, la quantité de nicosulfuron est restée nulle ou a diminué jusqu'à devenir nulle. La quantité de métabolites a généralement augmenté ou n'a pas évoluée entre t_7 et t_{35}.

Table 5.2 Quantités de nicosulfuron et de métabolites ($kg^{14}C.kg_{sol}^{-1}$) mesurées dans la fraction extractible au méthanol pour les temps d'incubation t_7 et t_{35}. Les valeurs sont des moyennes des réplicas spatiaux A, B, C. Certains réplicas ont dû être supprimés, la moyenne est donc parfois réalisée sur 2 valeurs voire une seule (pas d'écart type associé)

ID	Profondeur	t_7		t_{35}	
		Nicosulfuron	Métabolites	Nicosulfuron	Métabolites
VER TILL	0-10	$1{,}59\ 10^{-8} \pm 2{,}76\ 10^{-8}$	$8{,}38\ 10^{-7} \pm 1{,}22\ 10^{-7}$	$3{,}25\ 10^{-8} \pm 2{,}97\ 10^{-8}$	$6{,}84\ 10^{-7} \pm 2{,}11\ 10^{-7}$
	25-60	$5{,}91\ 10^{-8} \pm 2{,}01\ 10^{-8}$	$1{,}01\ 10^{-6} \pm 4{,}41\ 10^{-7}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$1{,}30\ 10^{-6} \pm 4{,}76\ 10^{-7}$
	60-90	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$2{,}64\ 10^{-6} \pm 1{,}30\ 10^{-7}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$2{,}64\ 10^{-6} \pm 3{,}20\ 10^{-8}$
VER CONS	0-10	$1{,}43\ 10^{-8} \pm 2{,}47\ 10^{-8}$	$1{,}78\ 10^{-6} \pm 6{,}04\ 10^{-7}$	$3{,}71\ 10^{-8} \pm 6{,}42\ 10^{-8}$	$1{,}02\ 10^{-6} \pm 1{,}18\ 10^{-7}$
	25-60	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$8{,}84\ 10^{-7} \pm 1{,}60\ 10^{-7}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$1{,}16\ 10^{-6} \pm 4{,}20\ 10^{-7}$
	60-90	$2{,}50\ 10^{-8} \pm 4{,}33\ 10^{-8}$	$2{,}67\ 10^{-6} \pm 3{,}39\ 10^{-7}$	0,00	$2{,}42\ 10^{-6}$
LUV TILL	0-10	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$3{,}02\ 10^{-7} \pm 1{,}02\ 10^{-7}$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$6{,}20\ 10^{-7} \pm 5{,}28\ 10^{-8}$
	25-60	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$2{,}65\ 10^{-7} \pm 4{,}59\ 10^{-7}$
LUV CONS	0-10	$1{,}94\ 10^{-8} \pm 1{,}68\ 10^{-8}$	$9{,}77\ 10^{-7} \pm 6{,}43\ 10^{-7}$	0,00	$6{,}92\ 10^{-7}$
	25-60	$0{,}00 \pm 0{,}00$	$6{,}31\ 10^{-8} \pm 5{,}70\ 10^{-8}$	$4{,}47\ 10^{-9} \pm 7{,}75\ 10^{-9}$	$3{,}57\ 10^{-7} \pm 2{,}86\ 10^{-7}$

Ces résultats sont cependant à nuancer du fait d'incertitudes observées durant les mesures notamment des décalages des temps de rétention au cours du temps et des totaux de radioactivité (somme de la radioactivité du nicosulfuron et des métabolites) de la fraction mesurée parfois inférieurs à 100 % (données retirées des Tables 5.1 et 5.2). De plus, l'analyse de la pureté de la source de nicosulfuron radioactif a révélé une impureté de 15 % présente avant le début de

l'expérimentation. Celle-ci correspond sans doute à un des métabolites du nicosulfuron, présent dans les fractions quantifiées dès t_0. Dans le modèle de Brimo et al. (2016), le compartiment PO_{MET} n'est pas associé explicitement à une fraction (extractible à l'eau, extractible au méthanol ou non-extractible) et ne peut donc pas être facilement calibré. Pour ces différentes raisons, nous avons donc décidé de considérer que les compartiments PO_{AV}, PO_{WS} et PO_{SS} correspondent à un pool de radioactivité regroupant la molécule mère et un ou plusieurs métabolites. Nous avons donc inactivé le chemin vers le compartiment PO_{MET} pour l'optimisation en fixant le paramètre β à 0 pour rendre compte de ce pool global de radioactivité dans chaque phase (extractible à l'eau, extractible au méthanol ou non-extractible).

L'inactivation de la formation de métabolites a donc également inactivé la formation de résidus liés d'origine biogénique à partir des métabolites compte tenu de la structure du modèle. Le processus de formation des résidus liés à partir de la fraction PO_{WS} dans le modèle simplifié correspond donc seulement la formation de résidus liés d'origine physique PO_{SS}. Les mesures expérimentales de résidus non-extractibles correspondent cependant probablement à la résultante de PO_{SS} et PO_{Bs}. En l'absence de données expérimentales nous ne pouvons cependant pas le vérifier (pas de mesure de biomasse spécifique). Il faut donc noter que la fraction expérimentale comparée à PO_{SS} lors des optimisations compte probablement la fraction ayant une origine physique et la fraction ayant une origine biogénique.

De plus, contrairement à l'étude de Brimo et al. (2016), nous n'avions aucune donnée de biomasse spécifique qui nécessite une quantification PCR pour valider l'hypothèse d'une dégradation par métabolisme spécifique. Le paramètre μs_{max} a été fixé à 0 pour inactiver la voie de dégradation par métabolisme spécifique (voie orange, Figure 5.2).

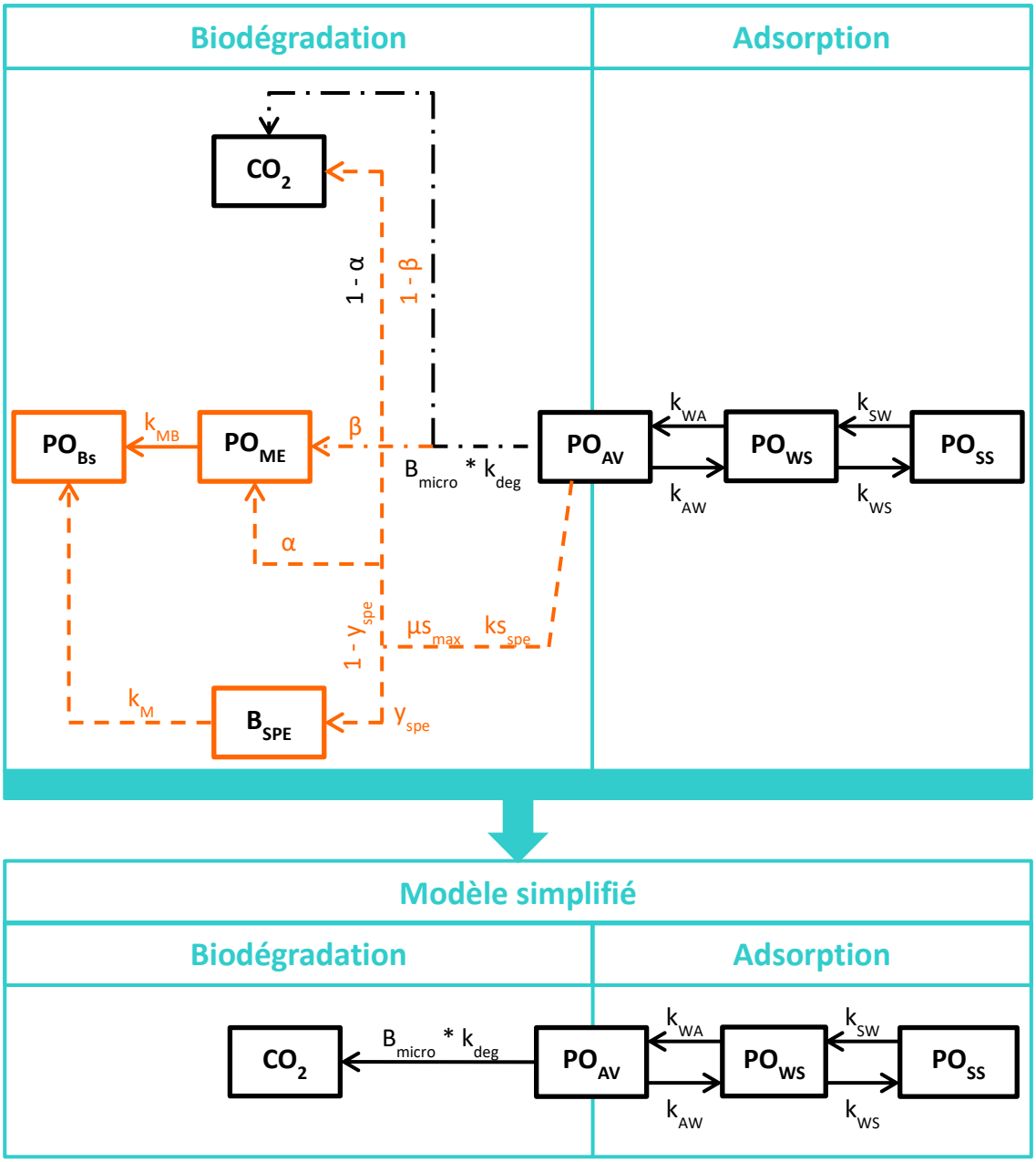


Fig. 5.2 Structure du modèle de devenir des HAP développé par Brimo et al. (2016) et du modèle simplifié utilisé pour étudier le devenir du nicosulfuron dans les sols. Le métabolisme spécifique est représenté en tirets tandis que le co-métabolisme est représenté par une alternance de tirets et de points. Pour le module de sorption, k_{ij} représente la constante de cinétique de premier ordre [T^{-1}] avec en premier indice le terme source et en deuxième indice le terme puits du processus correspondant. Les lettres A, B, M, S, W correspondent à un flux provenant ou arrivant aux compartiments PO_{AV}, PO_{Bs}, PO_{MET}, PO_{SS} et PO_{WS} respectivement. Par exemple, quand i est égal à A et j est égal à W, la constante de cinétique traduit un flux en provenance du compartiment PO_{AV} vers le compartiment PO_{WS}; μs_{max}: le taux de croissance maximum de la biomasse spécifique [T^{-1}] ; ks_{spe} le taux de demi saturation du substrat de croissance pour la biomasse spécifique [$M.M^{-1}$] ; y_{spe}: le rendement de dégradation du PO par la biomasse spécifique [-] ; kM: constante de mortalité de la biomasse spécifique [T^{-1}] ; α degré de production de métabolites par la biodégradation de la biomasse spécifique (entre 0 et 1) ; k_{deg}: la constante de biodégradation par co-métabolisme de pseudo premier ordre [T^{-1}] ; β le degré de formation de métabolites par co-métabolisme (entre 0 et 1).

5.4 Estimation des paramètres

5.4.1 Procédure d'optimisation : DREAM - DiffeRential Evolution Adaptative Metropolis

L'algorithme DREAM (Vrugt et al., 2008, 2009) est basé sur la méthode des chaînes de Markov-Monte Carlo (MCMC, Markov Chain Monte Carlo) appliquée dans un cadre bayésien. Cette méthode nécessite de définir la distribution de probabilité a priori des paramètres étudiés (distribution gaussienne). La distribution de probabilité a posteriori est ensuite calculée à partir de la distribution a priori et des données observées en utilisant le théorème de Bayes (le théorème calcule les probabilités a postériori en fonction des probabilités a priori, les termes a priori et a posteriori se réfèrent à la connaissance de l'information) et une fonction de vraisemblance permettant de comparer les données observées aux données simulées. La fonction de vraisemblance utilisée est le Root Mean Squared Error (RMSE).

Brièvement, la méthode commence avec une population initiale de points pour échantillonner l'espace des solutions potentielles. Elle est générée à partir de la distribution a priori spécifiée et chaque chaîne est initiée avec une valeur différente pour permettre une meilleure exploration de l'espace des paramètres. L'algorithme génère ensuite un point « candidat » dans chacune des chaînes. Le point est accepté ou rejeté en calculant le RMSE du point actuel et du point candidat. Si le RMSE du point « candidat » est plus petit que le RMSE du point actuel, le point « candidat » est accepté et la chaîne avance à la nouvelle position pour continuer l'exploration de l'espace à partir de ce point. Si le point est rejeté, la chaîne reste à la position actuelle et continue l'exploration à partir de ce même point.

Pour déterminer l'arrêt de la chaîne, le critère de convergence R.stats est calculé à partir des derniers 50% des échantillons de toutes les chaînes. Si le critère est inférieur ou égal à 1.2, la chaîne est stoppée (Vrugt et al., 2008). Le critère de convergence mesure le rapport entre la variance inter et intra chaînes. En l'absence de convergence, un nombre maximum d'itérations pouvant être réalisées est fixé.

5.4.2 Aide à l'interprétation des résultats de DREAM

Les résultats de DREAM donnent une estimation des paramètres du modèle mais apportent également quelques informations complémentaires concernant le déroulé du processus itératif. Ces informations indiquent si la convergence s'est déroulée correctement.

Le critère R.stats présenté en section 5.4.1 indique si la convergence a été atteinte. Dans VSoil, le critère R.stats est plus contraint avec une valeur fixée à 1,01 contrairement à une valeur fixée à 1,2 dans l'article de Vrugt et al. (2008). Un nombre maximum de 100 000 itérations est réalisé en l'absence de convergence. L'algorithme a convergé si pour chacun des paramètres estimés, la valeur de R.stats est inférieure à 1,01.

Le graphique du taux d'acceptation de points des points 'candidats' des chaînes de Markov illustre la quantité de rejet lors du processus itératif de DREAM. Un taux d'acceptation bas correspond à beaucoup de points 'candidats' rejetés reflétant une difficulté dans la convergence (Fig. 5.3a).

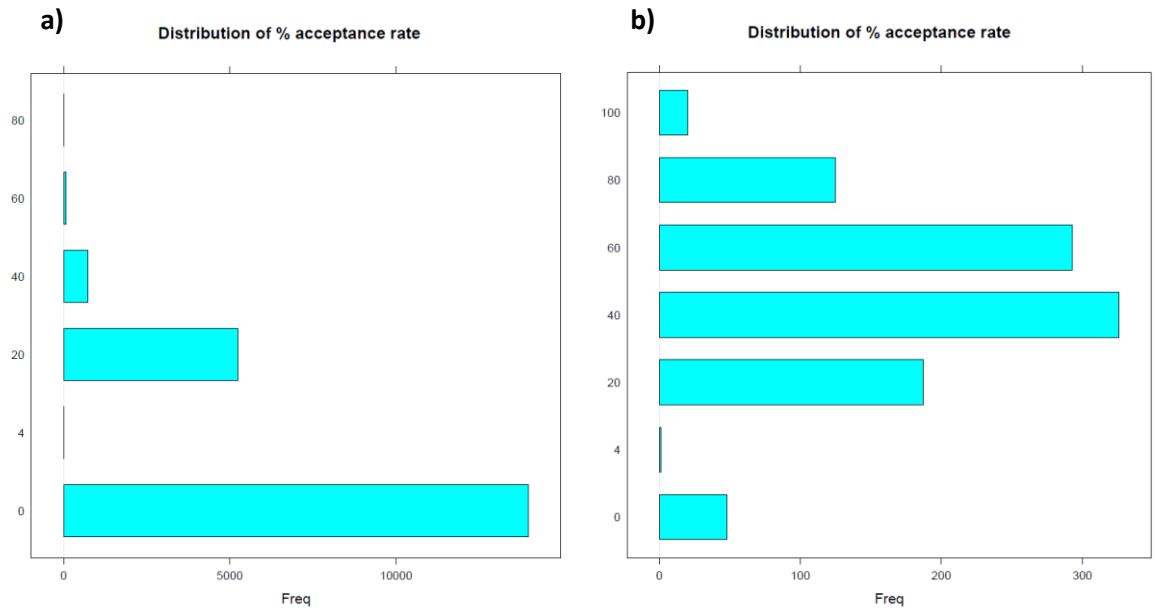


Fig. 5.3 Exemples de graphiques de taux d'acceptation a) bas et b) satisfaisant

Les graphiques de densité de probabilité reflètent l'incertitude sur l'estimation des paramètres. Ainsi, une densité 'resserrée' autour d'une valeur indique une forte probabilité pour cette valeur

avec peu d'incertitude sur son estimation (Fig. 5.4a). Au contraire, une densité 'étalée' reflète des problèmes de convergence et une incertitude sur l'estimation du paramètre (Fig. 5.4b).

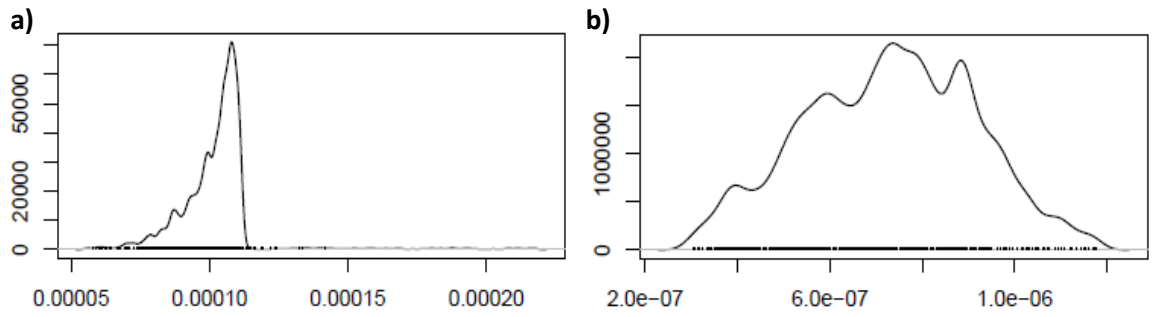


Fig. 5.4 Exemples de graphiques de densité de probabilité a) resserrée = peu d'incertitude et b) étalée = beaucoup d'incertitude

5.4.3 Démarche

Bien que les données expérimentales comptent 42 situations, nous avons décidé de modéliser un pot d'incubation moyen réduisant le nombre de situations à 14. Les pots d'incubation moyen correspondent à la moyenne des trois réplicas spatiaux de l'expérimentation en laboratoire (zone A, B et C). Nos résultats expérimentaux indiquaient peu de variabilité spatiale ce qui justifie ce choix. Des tests préliminaires ont par ailleurs révélé que l'optimisation sur un pot d'incubation moyen permettait de correctement simuler les pots des zones séparées.

Les paramètres k_{deg}, k_{AW}, k_{WA}, k_{WS} et k_{WS} (Fig. 5.2) ont été optimisés avec la procédure DREAM sur l'horizon 0-10 cm de chaque parcelle et site. Par manque de temps, les autres horizons n'ont pu être simulés. DREAM nécessite les données observées des compartiments CO_2, PO_{AV}, PO_{WS} et PO_{SS} pour optimiser ces 5 paramètres.

Les premiers essais d'optimisation (résultats non montrés) ont mis en avant une incapacité de DREAM à simuler correctement les données expérimentales. En particulier, DREAM donnait une importance particulière à l'ajustement des premiers points de la fraction soluble (PO_{AV}) qui amenait à une sous-estimation forte des derniers points de la cinétique et montrait des ajustements médiocres

aux 3 autres compartiments. La convergence n'était pas non plus atteinte, ce qui indiquait un nombre de rejets important des points 'candidats' des chaînes de Markov. Nous avons donc dû (i) fixer un poids nul aux données du compartiment PO_{AV} et (ii) rechercher 'à la main' un jeu de paramètres acceptables à partir des premiers résultats données par DREAM et définir des bornes de recherche plus resserrées que les bornes initiales. Nous avons ainsi testé des bornes de recherche à plus ou moins 20 % et plus ou moins 200 % de la valeur 'à la main'.

5.4.4 Qualité des estimations

Les paramètres obtenus par DREAM ont été utilisés pour tracer les courbes simulées des fractions CO_2, PO_{AV}, PO_{WS}, PO_{SS}. Trois critères statistiques ont été calculés afin d'estimer la qualité de l'ajustement effectué par DREAM en comparant les données observées aux données simulées. A partir de la courbe simulée, les données simulées à t_7, t_{14}, t_{35} et t_{91} ont été extraites pour les comparer aux mêmes données observées. Les trois critères suivants ont été utilisés pour évaluer les qualités prédictives :

1/ Root Mean Squared Error (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k]^2} \quad (5.7)$$

2/ Mean Error ou biais (ME)

$$ME = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k] \quad (5.8)$$

3/ Nash-Sutcliffe efficiency (EF)

$$EF = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{N}[f(x_k) - y_k]^2}{\sum_{k=1}^{N}[y_k - \bar{y}]^2} \quad (5.9)$$

Où $f(x_k)$ sont les valeurs obtenues à partir de l'estimation de DREAM, y_k sont les valeurs expérimentales observées, $\acute{y}$ est la moyenne des valeurs observes et N est le nombre de données observées.

Un RMSE = 0 indique un ajustement parfait aux données. Un ME indique si la courbe simulée a surestimé (positif) ou sous-estimé (négatif) les données. Plus le ME est proche de 0 et plus le biais est considéré comme étant faible qu'il soit positif ou négatif. Un EF = 1 indique un ajustement parfait tandis qu'un EF < 0 indique une moins bonne performance que l'utilisation de la donnée moyenne pour prédire les données (dans ce cas, EF = 0).

5.5 Résultats

5.5.1 Performance des optimisations

Pour chaque fraction, trois courbes sont représentées sur les graphiques (Figures 5.5 – 5.8) et correspondent à (i) des courbes simulées avec des paramètres déterminés 'à la main' (en jaune), (ii) des courbes simulées avec les paramètres déterminés par DREAM dans un espace de plus ou moins 20% autour de la valeur trouvée 'à la main' (en bleu pointillé) et (iii) des courbes simulées avec les paramètres déterminés par DREAM dans un espace de plus ou moins 200% autour de la valeur trouvée 'à la main' (en rouge pointillé). Pour simplifier, dans la suite du chapitre ces 3 ajustements seront identifiés Si_M, Si_20 et Si_200 (avec i le numéro de la simulation).

Le tableau suivant résume les informations concernant le processus itératif de DREAM. Les graphiques des taux d'acceptation et de densité de probabilité ne sont pas montrés. Les + et – indiquent respectivement une incertitude importante et faible sur l'estimation du paramètre en lien avec une densité de probabilité plus ou moins étalée.

Table 5.3 Critère de convergence, taux d'acceptation des points « candidats » et incertitude sur les paramètres estimés. Les + indiquent une forte incertitude (densité de probabilité 'étalée') et les moins indique une faible incertitude (densité de probabilité 'resserrée')

ID		**S1**		**S2**		**S3**		**S4**	
		VER CONS 0-10		VER TILL 0-10		LUV CONS 0-10		LUV TILL 0-10	
Bornes		S1_20	S1_200	S2_20	S2_200	S3_20	S3_200	S4_20	S4_200
Nombre itérations		9000	100000	5000	31000	7000	21000	8000	95000
Convergence - R.stats		1.0	1.1 k_{deg}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Acceptation		ok	faible	ok	ok	ok	ok	ok	faible
Incertitude	k_{deg}	+	-	+	+	+	+	+	-
	k_{AW}	+	+	+	+	+	+	+	+
	k_{WA}	+	+	+	+	+	+	+	+
	k_{WS}	+	-	+	+	+	+	+	+
	k_{SW}	+	+	+	+	+	+	+	+

Pour chacun des paramètres, le critère de convergence R.stats était d'environ 1.0 indiquant donc une convergence de l'algorithme vers une solution. Seule la simulation S1_200 n'a pas convergé avec une valeur de 1.1 pour le paramètre k_{deg}. Le taux d'acceptation était satisfaisant dans la plupart des cas sauf pour deux simulations pour lesquelles un rejet très important des points « candidats » a pu être constaté indiquant une difficulté à atteindre la convergence (Table 5.3). Ceci a par ailleurs été confirmé par un nombre bien plus important d'itérations pour ces simulations, avec 100 000 et 95 000 itérations (Table 5.3). Augmenter les bornes de l'espace de recherche des paramètres (plus ou moins 200 %) a augmenté le nombre d'itérations réalisées pour chaque simulation par rapport au nombre d'itérations des simulations aux bornes à plus ou moins 20 %.

DREAM indique dans la plupart des cas une forte incertitude dans l'estimation des paramètres avec des densités de probabilité étalées pour la plupart des paramètres et simulations (graphiques non montrées). Selon les densités de probabilité, il y a peu d'incertitude sur l'estimation du paramètre k_{deg} pour les 2 simulations ayant montré des difficultés de convergence. C'est également le cas pour le paramètre k_{WS} de la simulation S1_200.

Table 5.4 Résultats des calculs d'efficience (les RMSE et ME ne sont pas montrés)

Fraction	VER CONS 0-10			VER TILL 0-10			LUV CONS 0-10			LUV TILL 0-10		
	S1_M	S1_20	S1_200	S2_M	S2_20	S2_200	S3_M	S3_20	S3_200	S4_M	S4_20	S4_200
CO_2	0,97	0,97	0,97	0,91	0,86	0,89	0,98	0,98	0,86	0,96	0,96	0,96
PO_{AV}	0,47	0,47	0,45	0,62	0,54	0,47	0,34	0,23	0,44	0,89	0,84	0,85
PO_{WS}	-9,64	-11,85	-13,51	-1,57	-1,83	-2,07	0,34	0,79	0,74	-0,79	-0,93	-1,03
PO_{SS}	-1,26	-1,44	-1,30	0,28	0,64	0,70	0,14	0,24	0,48	0,92	0,96	0,97

Des ajustements très satisfaisants ont été trouvés pour la fraction minéralisée quels que soient la simulation et le jeu de paramètres utilisé (Table 5.4), malgré une surestimation ou une sous-estimation des points observés dans certains cas (Fig. 5.5). Les simulations de la situation S2 ont montré la plus forte sous-estimation des données à t91. Des EF d'au moins 0.86 ont été calculées et des valeurs très proches de 1 indiquant un ajustement parfait ont été trouvées pour de nombreuses simulations (simulations S1, S3_M, S3_20, S4). Les RMSE et ME ont également indiqué de bonnes performances des jeux de paramètres avec des valeurs respectivement au moins un ordre de grandeur et deux ordres de grandeurs plus faibles que les valeurs observées. Il s'agit de la fraction la mieux ajustée parmi les 4 fractions. En général, des bornes de plus ou moins 20% la valeur déterminée 'à la main' donnent des ajustements aussi satisfaisants que le jeu de paramètres déterminé 'à la main'. Pour les simulations S1, S2 et S4 la qualité des ajustements est également similaire pour des bornes de plus ou moins 200%. Pour les simulations S3, augmenter les bornes de recherche des paramètres entraine une légère diminution de la performance.

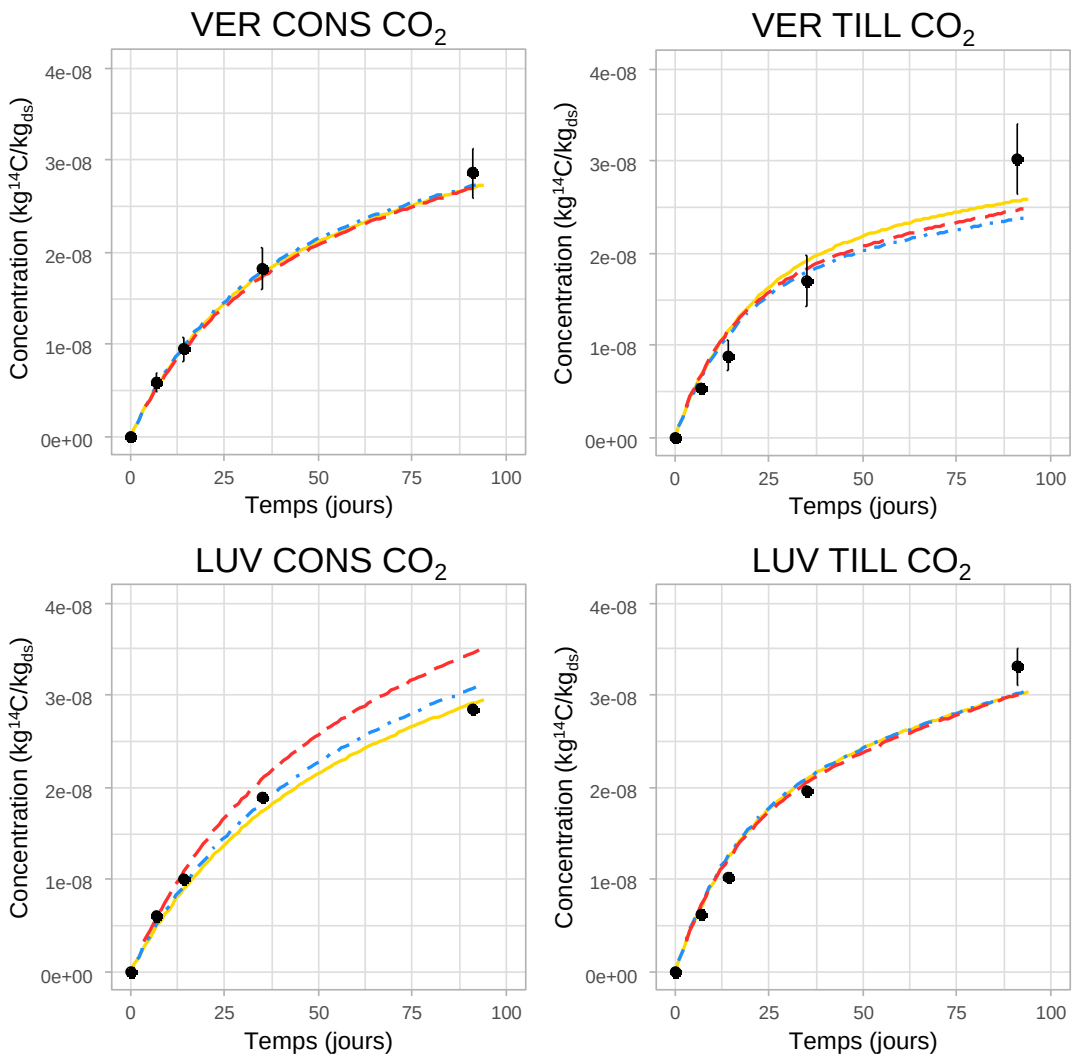


Fig. 5.5 Evolution des fractions CO_2 simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées

Les simulations de la fraction PO_{AV} ont montré deux comportements différents avec une surestimation des données observées pour les simulations en agriculture de conservation (S1 et S3) et une sous-estimation pour les simulations en agriculture conventionnelle (S2 et S4). Seules les simulations S1 ont atteint le point observé à t_{91} (Fig. 5.6). Très peu de variabilité a été observée entre les simulations ayant différentes bornes de l'espace de recherche des paramètres. Des RMSE, ME et EF similaires ont généralement été observés pour les simulations S1 et S4. Les meilleures simulations ont été obtenues avec les trois simulations S4 sans différences selon la borne de recherche en lien avec un bon ajustement des premiers points de la courbe.

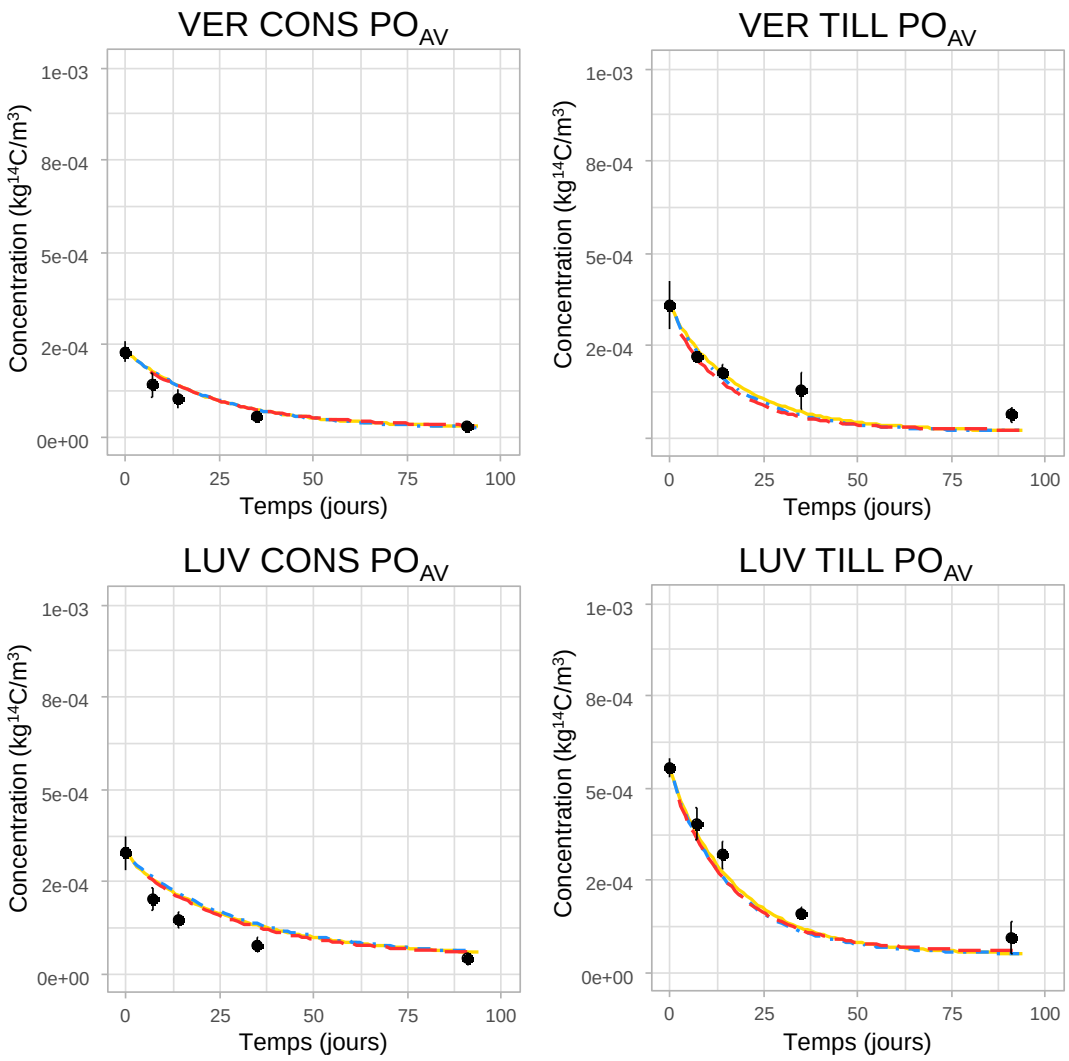


Fig. 5.6 Evolution des fractions PO_{AV} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées

Les données simulées de la fraction PO_{WS} ont généralement montré une faible capacité du modèle à trouver des jeux de paramètres pouvant représenter correctement les dynamiques d'évolution (Fig. 5.7). Bien que des RMSE et ME satisfaisants (10^{-9} à 10^{-10}) aient été calculés pour toutes les simulations, des EF négatives ont généralement indiqué une performance moins bonne du modèle par rapport à la moyenne des données observées. Seules les simulations S3 ont montré des EF positives avec des valeurs satisfaisantes pour la S3_20 (0.79) et la S3_200 (0.74).

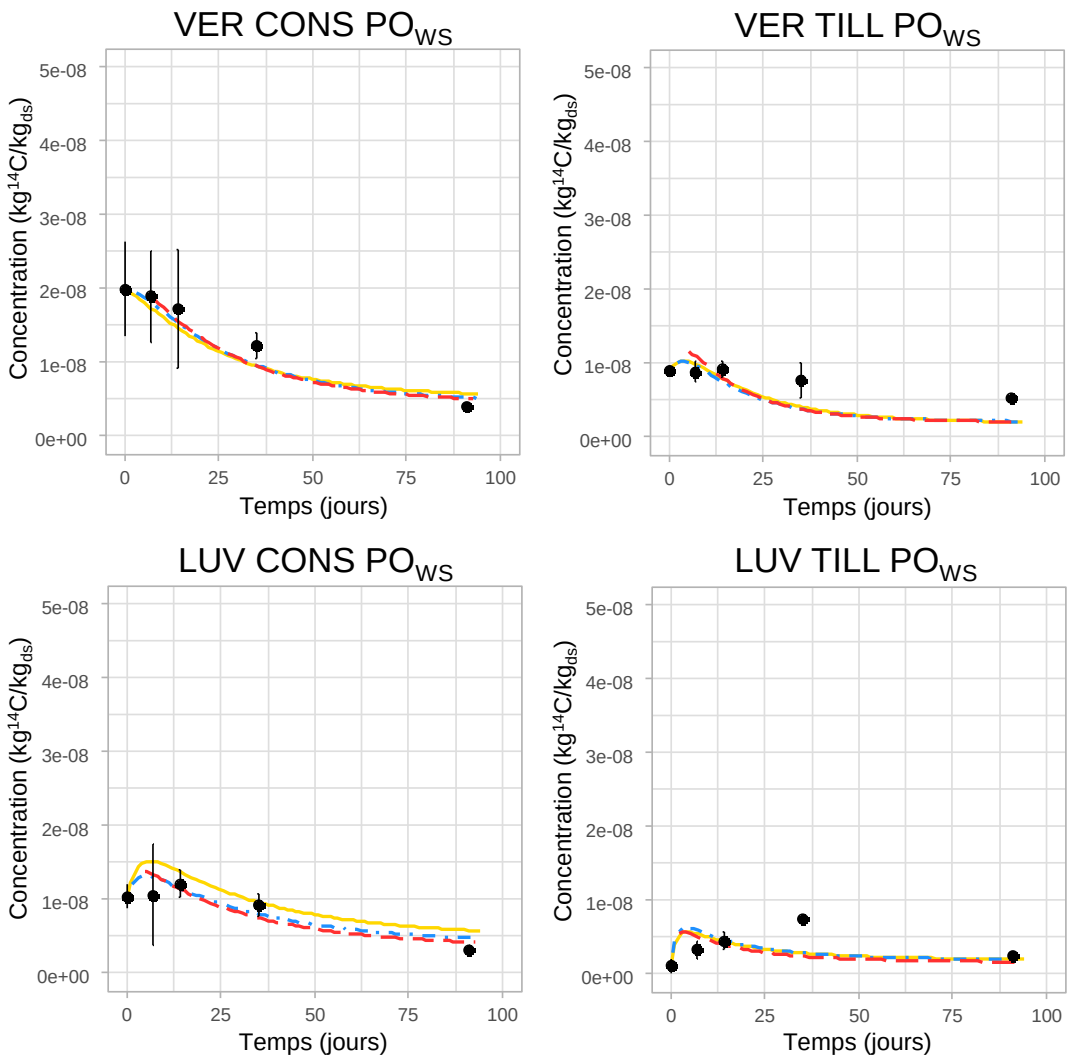


Fig. 5.7 Evolution des fractions PO_{WS} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées

Pour les simulations S1 et S3 (agriculture de conservation), une surestimation de la fraction PO_{SS} a été observée à t91 (Fig. 5.8). La performance des jeux de paramètres était moins bonne que pour les simulations S2 et S4 comme indiqué par leur EF plus faible (négatif pour S1 et < 0.5 pour S3). Pour les simulations S2, les jeux de paramètres déterminés avec DREAM avaient une bien meilleure performance que le jeu de paramètres déterminé à la main avec une différence négligeable entre les bornes 20% et 200%. Un ajustement parfait a été observé pour les simulations S4.

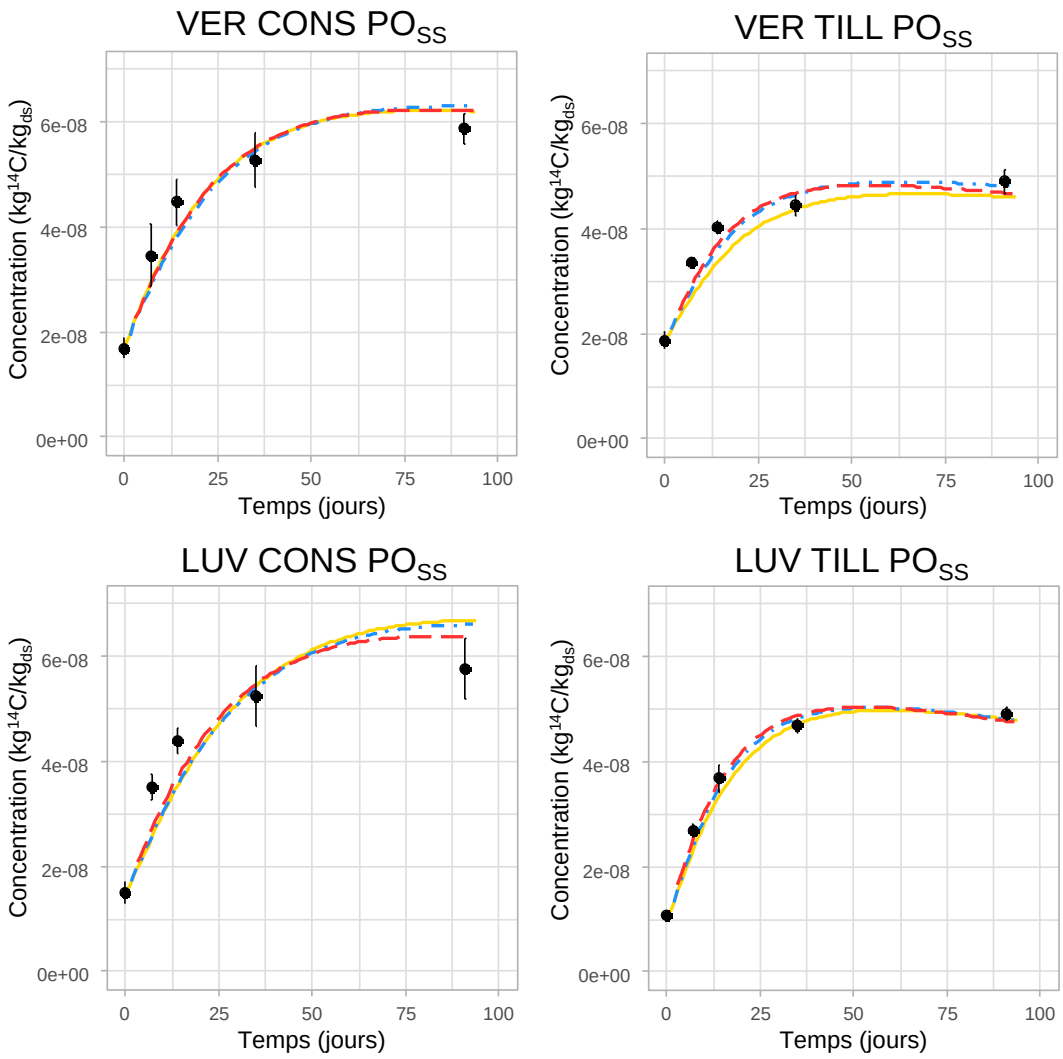


Fig. 5.8 Evolution des fractions PO_{SS} simulées (main, plus ou moins 20 et 200%) et observées

5.5.2 Paramètres de dissipation

Bien que plusieurs résultats d'optimisation aient été présentés dans la partie précédente, seul un des meilleurs jeux de paramètres obtenus (selon les 4 EF) est présenté dans la table 5.5 pour chaque situation.

Table 5.5 Jeux de paramètres ayant obtenu la meilleure performance pour les 4 ensembles de simulations

ID		VER CONS 0-10	VER TILL 0-10	LUV CONS 0-10	LUV TILL 0-10
		S1_M	S2_20	S3_200	S4_M
CO_2 t_{91}	$kg.kg^{-1}$	$2{,}86\ 10^{-8} \pm 2{,}7\ 10^{-9}$	$3{,}0210^{-8} \pm 3{,}8\ 10^{-9}$	$2{,}85\ 10^{-8} \pm 4{,}8\ 10^{-10}$	$3{,}31\ 10^{-8} \pm 2{,}1\ 10^{-9}$
k_{deg}	$kg.kg^{-1}.j^{-1}$	9,5	21,4	7,4	22,5
B_{micro}	$kg.kg^{-1}$	$5{,}7\ 10^{-4}$	$2{,}2\ 10^{-4}$	$7{,}1\ 10^{-4}$	$1{,}4\ 10^{-4}$
$k_{deg} * B_{micro}$	j^{-1}	$5{,}4\ 10^{-3}$	$4{,}6\ 10^{-3}$	$5{,}3\ 10^{-3}$	$3{,}2\ 10^{-3}$
k_{AW}	j^{-1}	$5{,}1\ 10^{-2}$	$3{,}1\ 10^{-2}$	$8{,}0\ 10^{-2}$	$2{,}9\ 10^{-2}$
k_{WA}	j^{-1}	$8{,}3\ 10^{-2}$	$1{,}1\ 10^{-1}$	$3{,}3\ 10^{-1}$	$2{,}6\ 10^{-1}$
k_{WS}	j^{-1}	$1{,}1\ 10^{-1}$	$1{,}6\ 10^{-1}$	$1{,}5\ 10^{-1}$	$4{,}1\ 10^{-1}$
k_{SW}	j^{-1}	$1{,}1\ 10^{-2}$	$8{,}1\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	$1{,}9\ 10^{-2}$

Des taux de minéralisation environ 2 à 3 fois plus élevés (k_{deg}) sont observés en agriculture conventionnelle dans le site VER et le site LUV respectivement. Cependant, du fait d'une biomasse microbienne plus faible dans ces systèmes, les taux effectifs de minéralisation (proportionnels à $k_{deg} * B_{micro}$) sont plus élevés dans les parcelles en agriculture de conservation et en général légèrement plus élevés sur le site VER. Ce résultat apparemment contradictoire puisque les quantités cumulées de CO_2 émises sont comparables, traduit une répartition de la radioactivité différente entre les compartiments solubles et adsorbés. Ainsi, le modèle estime un taux de formation de PO du compartiment extractible à l'eau vers le compartiment extractible au méthanol (k_{AW}) plus élevé en agriculture de conservation. Plus de radioactivité disponible en soluble implique des taux de minéralisation plus faibles pour émettre des quantités similaires de CO_2.

Les taux de formation des résidus non-extractibles à partir du compartiment extractible au méthanol (k_{WS}) sont plus élevés que les taux de formation du compartiment extractible au méthanol à partir du compartiment extractible à l'eau (k_{AW}). Ceci est en accord avec les conclusions que la voie de

dissipation majeure du nicosulfuron est la formation de résidus non-extractibles. Enfin, le modèle estime taux de remobilisation des résidus liés (k_{SW}) non négligeable mais qui reste un à deux ordres de grandeur inférieur à k_{WS}. Ceci permet de limiter la valeur du plateau généralement atteint au bout de 91 jours.

5.6 Discussion

En raison du faible nombre de données pour mener une estimation de 5 paramètres, DREAM a montré des difficultés d'ajustement lorsque l'ordre de grandeur des valeurs des paramètres n'était pas connu. Une procédure d'essai-erreur avec ajustement 'à la main' a donc dû être menée. Bien que les critères de convergence soient atteints quasi systématiquement en utilisant cette procédure, les données sur le processus itératif de DREAM indiquent dans la plupart des cas une forte incertitude sur la valeur du paramètre estimé (Table 5.4). Diminuer l'espace de recherche du paramètre a généralement conduit à une amélioration des simulations lors de la procédure d'essai-erreur.

Néanmoins, des résultats satisfaisants ont été obtenus selon les critères statistiques calculés et les jeux de paramètres obtenus présentent une cohérence permettant d'expliquer les dynamiques d'évolution observées. Cependant la comparaison entre données observées et simulées suggère parfois une difficulté du modèle à représenter les dynamiques d'évolution de certains compartiments. En particulier, le modèle a montré des difficultés à représenter l'évolution de la fraction extractible au méthanol avec, en général, une surestimation dès le début de la dynamique et une disparition simulée bien plus rapide que dans le cas des données observées. En revanche, le modèle permet une représentation presque parfaite (selon les EF) de la fraction minéralisée dans certains cas. La différence de performance du modèle en fonction des fractions peut en partie être due aux incertitudes de mesure associées à chaque fraction. En effet, nous avons estimé que la fraction minéralisée était la donnée « la plus fiable » en termes d'incertitude, le ^{14}C étant directement compté après piégeage dans la soude sans étape de traitement intermédiaire de

l'échantillon. Au fur et à mesure de la procédure d'essai-erreur, nous avons donc généralement accordé une importance particulière à ajuster correctement la fraction minéralisée bien que parfois les autres fractions n'aient pas une représentation optimale. En effet, nous avons considéré que la mesure des fractions extractible à l'eau, au méthanol et non-extractible portaient plus d'incertitude étant respectivement mesurées après une extraction au $CaCl_2$, après deux extractions au méthanol consécutives à l'extraction $CaCl_2$ et après une combustion consécutives aux trois extractions.

Les difficultés rencontrées pourraient également être en lien avec l'absence de prise en compte de métabolites dans le modèle. En effet nous avons décidé de considérer un pool de radioactivité correspondant à la fois au nicosulfuron et à un ou plusieurs de ses métabolites pour chaque fractions (PO_{AV}, PO_{WS} et PO_{SS}). Le modèle Pastis-pesticides (Saffih-Hdadi et al., 2003) qui décrit le devenir de la molécule mère et de ses métabolites dans les différents compartiments semble plus pertinent pour décrire nos données expérimentales. Il pourrait être envisagé de modifier le modèle de Brimo et al. (2016) pour intégrer la présence de métabolites dans les différentes phases. Cependant, le nombre restreint de données (deux temps d'incubation courts 7 et 35 jours) reste une difficulté pour calibrer correctement le compartiment métabolites avec nos données expérimentales.

D'autre part, le modèle ne prend pas en compte l'évolution des cinétiques (les paramètres restant constants) dans le temps ce qui peut également être une source d'erreur sur des expérimentations à plus long terme (91 jours). Il pourrait être envisagé de vérifier cette hypothèse en n'optimisant qu'une partie de la courbe par exemple jusqu'à t_{14} afin de vérifier si des difficultés similaires peuvent être rencontrées sur des cinétiques courtes.

Dans l'étude de Brimo et al. (2016), la version non modifiée du modèle (Fig. 5.2) a été utilisée pour simuler le devenir du phénanthrène dans des sols amendés par des composts sur une durée de 12 jours. En activant la dégradation du phénanthrène par co-métabolisme, des EF supérieurs à 0.5 ont été obtenus pour toutes les fractions (minéralisée, difficilement extractible et non extractible). Contrairement à nos données, la fraction difficilement extractible (fraction équivalente à la fraction

extractible au méthanol dans notre étude) était bien décrite tandis que la représentation de la dynamique de la fraction non-extractible était loin d'être satisfaisante (notamment le plateau observé n'était pas reproduit). En considérant une dégradation du phénanthrène par métabolisme spécifique, les mêmes difficultés ont été rencontrées quant à la simulation de la fraction non-extractible. Plus récemment, Goulas et al. (2019) ont utilisé ce modèle pour étudier le devenir d'un antibiotique (SMX) dans des sols amendés par un fumier de vache et un compost de boue d'épuration et de déchets verts sur une durée de 28 jours. Contrairement à notre étude, Goulas et al. (2019) ont rencontré des difficultés à représenter la fraction minéralisée tandis que la fraction facilement extractible était très bien représentée. Une première surestimation forte de la fraction difficilement extractible a également été constatée pour le SMX. En résumé, des difficultés comparables à trouver des jeux de paramètres satisfaisants ont aussi été observées pour d'autres composés et conditions expérimentales malgré des durées expérimentales plus courtes que celle de notre étude.

Dans notre étude, bien que les données observées n'aient pas servi à calibrer la fraction extractible à l'eau, la courbe simulée était satisfaisante dans certains cas et particulièrement pour le site LUV TILL. Les difficultés initiales rencontrées à trouver un jeu de paramètres convenables étaient dues à l'importance accordée par DREAM à l'ajustement de cette fraction. En général, un très bon ajustement des premiers points (t_7 et t_{14}) était observés tandis que la fin de la courbe sous estimait très fortement les données observées jusqu'à 'vider' complètement le compartiment PO_{AV}. L'ajustement aux trois autres fractions était donc généralement médiocre. Il pourrait être envisagé de réintroduire les données observées de cette fraction pour effectuer une nouvelle calibration et si possible améliorer les simulations étant donné que des jeux de paramètres convenables sont maintenant connus.

Nous avons fait l'hypothèse d'une dégradation du nicosulfuron par co-métabolisme en désactivant la voie de dégradation par métabolisme spécifique. Cependant, en interprétant les résultats

expérimentaux du Chapitre 4, nous avons finalement considéré que le métabolisme spécifique représentait une hypothèse plausible pour expliquer nos résultats expérimentaux. Cette piste n'a cependant pas pu être explorée par manque de temps. De plus, contrairement à l'étude de Brimo et al. (2016), nous ne disposons d'aucunes données pour calibrer la biomasse spécifique.

5.7 Conclusion

De nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de la modélisation des données sur la dissipation du nicosulfuron. Des jeux de paramètres convenables ont cependant été obtenus dans certains cas. Malgré tout, une difficulté systématique à simuler certaines fractions questionne sur la capacité de ce modèle simplifié à correctement simuler le devenir des pesticides dans les sols. Notamment, les incertitudes des mesures, l'absence de données de calibration (métabolites ou biomasse spécifique par exemple), freinent les possibilités d'exploration et ont conduit à des simplifications.

Quelques différences au niveau des paramètres notamment concernant la fraction minéralisée ont pu être observées selon les pratiques agricoles. Ainsi, un taux de minéralisation plus élevé dans les parcelles en agriculture de conservation a été mis en évidence. Un taux d'adsorption k_{AW} plus important a également été mis en évidence en agriculture de conservation reflétant une adsorption plus rapide. Les données expérimentales avaient suggéré que la formation de résidus non extractibles était la voie de dissipation majeure du nicosulfuron ce qui est corroboré par un taux de formation élevé quelles que soient les pratiques agricoles.

Chapitre 6

Discussion générale et perspectives

En Europe, dans un contexte d'une pression assez généralisée sur les masses d'eaux superficielles et souterraines, la Directive cadre sur l'eau fixe l'atteinte d'un bon état général d'ici 2027 au plus tard. Bien que ces pressions soient de diverses origines, l'agriculture représente une des sources majeures tant en termes de quantités d'eau qu'en termes de qualité. En lien avec des pratiques de travail du sol intensif comme le labour, d'importants problèmes d'érosion à l'origine d'une perte de fertilité des sols et de contamination des eaux par des matières en suspension ont été constatés. Afin de répondre à ces problématiques, le développement de l'agriculture de conservation s'est accentué dans le monde, et plus timidement en France. Ces modes de production reposent sur une articulation de 3 leviers d'action que sont (i) un travail du sol réduit voire absent, (ii) l'allongement de la durée de rotation et (iii) l'implantation de couverts végétaux en interculture. Bien qu'ayant émergées depuis maintenant 90 ans, de nombreuses incertitudes persistent quant à l'impact environnemental de ces pratiques sur le devenir de l'eau et des produits phytosanitaires ce qui peut représenter un frein à leur adoption.

En France, les politiques publiques se multiplient et visent une transformation des systèmes de culture avec un engagement de la plupart des systèmes agricoles dans une dynamique agroécologique d'ici 2025. Aussi, de par leurs effets positifs sur les sols, les pratiques d'agriculture de conservation peuvent apparaitre comme une des voies de cette transition agroécologique des systèmes agricoles.

Dans ce contexte, l'objectif général du travail de thèse était de caractériser l'impact de systèmes de culture conduits soit en agriculture de conservation soit en agriculture avec labour (dite « conventionnelle ») sur les processus de rétention et d'infiltration de l'eau et de pesticides à l'échelle de parcelles du Bassin Adour-Garonne. Afin de caractériser les effets de ces pratiques sur le devenir de l'eau et des pesticides, des approches variées combinant expérimentations de terrain, de laboratoire et de modélisation ont été mobilisées. Ces effets ont été évalués de manière

systémique, c'est-à-dire en considérant le système de culture dans son ensemble sans chercher à isoler les effets des différentes pratiques articulées entre elles à l'échelle des itinéraires culturaux.

Nous discutons dans un premier temps du bilan des travaux réalisés ainsi que des perspectives directes de ces travaux. Dans un deuxième temps, nous présentons une réflexion sur la durabilité des systèmes en agriculture de conservation au regard de nos travaux et du questionnement particulier pour ces systèmes posé par l'interdiction prochaine du glyphosate.

6.1 Bilan et perspectives des travaux

6.1.1 Prédiction du réservoir utilisable avec des fonctions de pédotransfert

La connaissance du réservoir utilisable d'un sol est cruciale pour comprendre son fonctionnement hydrique et son étude a fait l'objet du premier volet de ce travail (Chapitre 2). La détermination du réservoir utilisable d'un sol peut s'avérer coûteuse en temps demandant généralement plusieurs semaines de détermination en laboratoire. Il s'agit cependant d'une information clé à la fois pour les agriculteurs et les acteurs du conseil agricole afin de mettre en place des stratégies d'irrigation adaptées au contexte pédoclimatique, et pour la communauté scientifique afin de mieux comprendre le fonctionnement hydrique d'un sol et d'alimenter des modèles mécanistes de transfert d'eau et de solutés.

Nous avons mis en évidence **une faible capacité des fonctions de pédotransfert** de la littérature **à prédire la teneur en eau de divers sols en agriculture de conservation**. La mise en place de l'agriculture de conservation génère en effet des modifications majeures des propriétés du sol comparé à des systèmes agricoles avec labour pour lesquels ont été développées la majorité des fonctions de pédotransfert existantes. Nous avons pu mettre en évidence des corrélations très faibles entre les teneurs en eau du sol et les propriétés du sol communément utilisées pour le développement des fonctions de pédotransfert illustrant la déconnexion entre les différents types de systèmes. Le développement de nouvelles fonctions bien que spécifiquement calibrées pour l'agriculture de conservation en utilisant des outils particulièrement performants de machine

learning n'a cependant pas permis d'obtenir une performance satisfaisante. L'ensemble de nos résultats suggère donc qu'à ce jour, l'identification de prédicteurs adéquats reste une importante piste de recherche dans l'amélioration des performances des fonctions de pédotransfert. Nous pensons notamment que des indicateurs illustrant davantage la connectivité du réseau poral (par exemple la conductivité hydraulique) que la porosité totale d'un milieu (comme par exemple la densité apparente, classiquement utilisée) sont à développer et à référencer.

La taille limitée de notre jeu de données (comportant néanmoins près de 140 échantillons sur 47 parcelles en agriculture de conservation) a été un frein à la réalisation de notre étude entraînant l'impossibilité d'évaluer la qualité de prédiction sur un jeu de données indépendant comme il est nécessaire de le faire pour construire et tester des fonctions de pédotransfert. Cela est en lien avec la difficulté d'acquérir de nombreuses données sur la rétention en eau dans les systèmes en agriculture de conservation car peu étudiés jusqu'à présent. Développer des bases de données comme cela a été fait pour des systèmes agricoles avec labour paraît indispensable afin de créer des outils plus adaptés à l'estimation du réservoir utilisable en agriculture de conservation. Bien que la durée de rotation soit apparue comme un prédicteur pertinent de la teneur en eau, aucune des autres pratiques d'agriculture de conservation n'a été sélectionnée par les méthodes de 'regession tree' ou de 'random forest'. Il se peut qu'au sein d'un même ensemble de pratiques - nous avons cherché un effet de différents degrés de travail du sol ou de différents degrés de rotation culturale qui sont tous considérés comme des pratiques d'agriculture de conservation - les différences de teneur en eau ne soient pas assez marquées pour nécessiter l'inclusion de prédicteurs agronomiques aussi précis. En revanche, des différences entre systèmes de culture aux pratiques contrastées comme les systèmes en agriculture de conservation et en agriculture conventionnelle résulteraient probablement en une différence importante de la teneur en eau. De ce fait, des informations sur des pratiques culturales plus contrastées telles que 'pratique du labour / travail réduit', 'rotation / monoculture', etc pourrait être plus intéressante à intégrer au sein d'une fonction. Une réflexion concernant ce travail a été initiée avec l'UR Sols d'INRAE, Arvalis et Terres Inovia pour envisager une mise en commun de

leur base de données (agriculture avec labour) et de notre base de données (agriculture de conservation) pour développer une fonction prenant en compte des descripteurs à la fois agronomiques et pédologiques.

Les limites quant à l'application des fonctions de pédotransfert sont aujourd'hui largement connues et elles sont généralement considérées comme n'étant pas assez fiables si elles sont utilisées dans un contexte pédoclimatique différent de celui dans lequel elles ont été développées (Minasny and McBratney, 2002; Nemes et al., 2003; Román Dobarco et al., 2019). Cependant, obtenir un jeu de données pour calibrer une nouvelle fonction adaptée à chaque contexte particulier est impossible à mettre en œuvre à l'échelle globale. De plus, l'utilisation de fonctions existantes en considérant le niveau d'incertitude obtenu sur la valeur prédite pourrait rester satisfaisante.

Dans le cadre d'une utilisation pour alimenter un modèle mécaniste, le risque en cas d'incertitude déjà élevée sur la prédiction de la teneur en eau serait de propager cette erreur à la prédiction de la variable de sortie du modèle. Une fonction de pédotransfert pourrait en effet être utilisée pour modéliser un stock d'eau dans le sol, un rendement cultural ou encore des transferts de solutés par exemple. Une prédiction erronée de la teneur en eau d'un sol agricole pourrait en théorie conduire à la mise en place d'une stratégie d'irrigation peu adaptée. Cependant, les fonctions de pédotransfert restent à ce jour l'unique outil permettant aux agriculteurs et aux acteurs du conseil agricole de mettre en place ces stratégies. Si le choix de la fonction fait l'objet d'une réflexion suffisamment critique en amont, il est peu probable que les erreurs de prédiction de la teneur en eau impactent suffisamment la valeur du réservoir utilisable pour affecter de manière significative la stratégie d'irrigation (par exemple différence de 6 mm sur le réservoir utilisable calculé à partir des teneurs en eau avec le modèle M22_Co comparé au réservoir utilisable mesuré).

Bien que présentant des limites, les fonctions de pédotransfert restent des outils pratiques, leur utilisation étant accessible à un grand nombre d'utilisateurs contrairement à la détermination du réservoir utilisable par un modèle mécaniste généralement limitée à des communautés scientifiques.

Il est cependant crucial de considérer leur incertitude et de prêter une attention particulière au choix de la fonction de pédotransfert pour limiter les erreurs.

6.1.2 Dissipation des pesticides au laboratoire

Les résultats d'études expérimentales concernant la description des transferts d'eau et de pesticides sous des systèmes agricoles contrastés sont encore peu disponibles dans la littérature. Il s'agit en effet d'expérimentations au protocole assez lourd qui nécessitent le plus souvent plusieurs semaines de suivi quotidien. Aussi la plupart des études concernant les pesticides se limitent à une évaluation de l'adsorption (bien plus simple à mettre en place que des expérimentations sur colonne) complétée par une discussion sur le risque environnemental du pesticide. Cependant, selon nos résultats, ce type de démarche se révèle peu adaptée pour évaluer le risque environnemental d'un pesticide. En effet, **l'utilisation des coefficients d'adsorption pour estimer les facteurs de retard résulte généralement en une surestimation du temps d'arrivée des pics**. Ces différences sont en lien avec la présence de non-équilibre physique comme indiqué par le transfert du traceur. Dans le cas d'un transfert préférentiel de haute intensité, la réactivité du pesticide avec la matrice sol n'entre plus en compte comme ont pu le montrer nos résultats sur le site LUV et ce quelles que soient les propriétés des pesticides étudiés. Quand les transferts préférentiels sont de faible intensité, l'ordre d'arrivée des pics est cohérent avec la capacité d'adsorption du pesticide sur le sol mais le temps d'arrivée attendu du pic est généralement surestimé comme observé pour le site VER. Ces différences de transport entre les sites s'observent également au niveau des bilans de masse des pesticides. Un transfert préférentiel de haute intensité transporte bien plus de pesticides en sortie de colonne comparé à un transfert préférentiel de faible intensité. Sur le site LUV, au bout de 4h de pluie à 10 $mm.h^{-1}$, la quantité retrouvée en sortie de colonne a atteint jusqu'à 21% de la masse appliquée. Pour le site VER, seulement 4% ont été récupérés après cette même pluie. Quand les transferts sont très rapides, le temps de résidence des pesticides dans le sol n'est pas assez important pour que les autres processus de dissipation (notamment formation de NER consécutive à la rétention et dégradation) se produisent et limitent leur disponibilité.

Dans nos conditions expérimentales, **les pratiques agricoles n'ont pas eu un impact majeur sur le transfert des trois pesticides étudiés (le nicosulfuron, la mésotrione et le métaldéhyde)**. En effet, les différences observées étaient majoritairement dues aux propriétés des différents pesticides ainsi qu'au type de sol étudié. Il reste cependant important de rappeler que si nous n'avons rencontré que peu de problèmes expérimentaux sur le site VER, sur le site LUV la présence de la semelle de labour sur la parcelle en agriculture conventionnelle a entraîné l'impossibilité d'étudier le transfert des pesticides dans les conditions expérimentales prévues puisqu'elle a empêché l'écoulement vertical de l'eau et provoqué un engorgement du sol. Le protocole a pu être ajusté notamment à l'aide des images tomographiques des colonnes de sol acquises au préalable et dans lesquelles l'épaisseur de la zone de perte de connectivité a été évaluée visuellement (couche plus compacte d'environ 10 cm) et enlevée des colonnes. A l'issue de cette modification de l'épaisseur des colonnes LUV en agriculture conventionnelle, des effets peu marqués de l'agriculture de conservation sur les transferts au laboratoire ont été observés. Cependant, il est probable qu'un effet beaucoup plus marqué aurait été observé au champ. En effet nous supposons que **l'excédent d'eau et de pesticides au-dessus de la semelle de labour se serait évacué par écoulement latéral de subsurface**. Ce phénomène a été observé au champ lorsque les fosses pour réaliser les mesures des propriétés hydrodynamiques ont été creusées. Il semble tout de même intéressant de noter que sur le site VER, l'agriculture de conservation a retardé l'apparition des pics de deux pesticides (nicosulfuron et mésotrione) bien que ce retard n'ait pas été suffisant pour engendrer des différences au niveau des bilans de masse après 10-15 jours de pluie continue. L'analyse de la macroporosité sur les images tomographiques devait être réalisée afin d'aider à l'interprétation des résultats de transferts mais elle n'a pu être réalisée dans le cadre de la thèse.

Les extractions réalisées sur les sols et mulch en fin d'expérimentation ont montré que l'adsorption n'avait pas joué un rôle majeur dans les défauts de bilan de masse. Nous avons supposé que les défauts de bilans de masse étaient plutôt dus à la minéralisation du pesticide et à la formation de NER. Ces hypothèses ne peuvent cependant être vérifiées sans marquage de molécules.

L'hypothèse de la dégradation aurait cependant a minima pu être vérifiée en recherchant dans les eaux de colonnes, sols et mulchs, des métabolites connus de nos molécules. L'absence de suivi des métabolites a représenté un frein à l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Les métabolites possèdent en effet leur réactivité propre et peuvent également être une importante source de contamination (par exemple : glyphosate/AMPA). Ne pas prendre en compte le risque associé aux métabolites ne constitue donc pas une évaluation complète du risque environnemental d'un pesticide. Bien que les métabolites n'aient pas été suivis durant les expérimentations sur colonnes, l'étude sur le devenir du nicosulfuron marqué en ^{14}C dans les sols a permis de mettre en évidence, la présence de quantités parfois importantes de métabolites et ce dès 7 jours après le début de l'expérimentation. La production de métabolites à l'échelle d'une expérimentation sur colonnes semble donc probable et aurait dû faire l'objet d'un suivi.

L'étude de la dégradation du nicosulfuron a par ailleurs permis d'identifier que **la formation de résidus non extractibles était la voie de dissipation majeure de cet herbicide**. Ils sont produits en quantité importante dès les premiers stades de l'expérimentation. Nous supposons donc qu'il doit s'agir également d'une importante voie de dissipation de cette molécule durant les expérimentations sur colonnes. Cependant, seul un marquage des molécules, avec un isotope ^{13}C ou ^{14}C, permettrait de réellement vérifier cette hypothèse.

6.1.3 Identification et quantification des processus de transfert et de dissipation des pesticides en agriculture de conservation par modélisation

Même si les courbes d'élution permettent de mettre en évidence des particularités au niveau des transports de solutés tels que les non-équilibres physiques et chimiques, il reste cependant complexe, sur la base de la seule interprétation des courbes, de déterminer les mécanismes de transport sous-jacents. Il faut pour cela ajuster des courbes expérimentales à un modèle de transport mécaniste afin d'identifier les principaux mécanismes d'écoulement.

Bien que ce travail de modélisation initialement prévu dans la thèse n'ait pas pu être réalisé par manque de temps, quelques pistes de réflexion sont évoquées. Ainsi, il était envisagé d'utiliser une version du modèle PASTIS (Garnier et al., 2003) capable de décrire les transferts d'eau et de pesticides dans un sol couvert par un mulch en surface pour simuler les données issues des expérimentations sur colonnes et les données issues des expérimentations terrain (lysimètres). Le modèle PASTIS comprend des modules permettant de simuler les processus (i) de décomposition du mulch avec le module CANTIS, (ii) de transfert d'eau dans le mulch, (iii) de transfert, d'adsorption, de minéralisation des pesticides et de production de métabolites dans les sols et dans le mulch en décomposition.

Bien que le modèle prévoit la décomposition du mulch, nous avons supposé que compte tenu de la période de prélèvement des colonnes de sol (au moins 2 mois après la récolte), ce processus ne nécessitait pas d'être pris en compte, les résidus ayant déjà subi une altération prononcée au champ avant le prélèvement pour les expérimentations. Etudier la décomposition de la matière organique dans le sol ne nous paraissait également pas nécessaire compte tenu de la durée de l'expérience. Le modèle utilisé aurait donc été une version simplifiée de PASTIS, ne conservant que le module de transfert et le module pesticide pour les compartiments sol et mulch. Les données acquises lors des expérimentations de terrain et de laboratoire devaient ainsi être utilisées pour la calibration des différents modules (conductivité hydraulique, courbe de rétention, densité apparente, données ^{14}C, données colonnes).

Globalement peu d'informations sont disponibles dans la littérature à propos des trois pesticides étudiés et particulièrement du métaldéhyde. Si quelques données sont disponibles sur le nicosulfuron et la mésotrione, ils n'ont en revanche jamais été étudiés sous des systèmes agricoles contrastés. Des expérimentations devaient être menées en ^{14}C pour nos trois molécules afin d'apporter des éléments de compréhension quant à leur devenir permettant notamment d'identifier les processus de dissipation. Cependant, la difficulté de réalisation des expérimentations ^{14}C

(nombre de répétitions important, panne du compteur ^{14}C), n'a permis d'étudier que le devenir du nicosulfuron.

Bien que la modélisation des données colonnes n'ait pu être réalisée, la première étape de modélisation sur les données ^{14}C du nicosulfuron a été engagée afin d'obtenir les paramètres de dissipation (ie les constantes de cinétiques d'ordre 1) pour calibrer le module pesticide de PASTIS. Bien que des données métabolites aient été mesurées, le fait que ce compartiment ne soit pas associé à une fraction du devenir du nicosulfuron (extractible à l'eau, extractible au méthanol ou non-extractible) contrairement à nos données expérimentales a entrainé la simplification du modèle de Brimo et al. (2016). Nous avons finalement dû considérer un pool global de radioactivité comprenant à la fois la molécule mère et les métabolites, le compartiment métabolites ne pouvant être facilement calibré sans complexifier le modèle. Il pourrait cependant être envisagé de modifier le modèle de Brimo et al. (2016) en se rapprochant de la structure du modèle PASTIS-pesticides (Saffih-Hdadi et al., 2003).

Au vu des résultats obtenus dans les expérimentations sur colonnes, il est envisagé d'utiliser un module de transfert préférentiel. Les résultats expérimentaux suggèrent une intensité de transfert préférentiel relativement faible sur le site VER qui peut être décrit par le module eau mobile – eau immobile de la plateforme VSoil. Les résultats du site LUV sont très différents avec un double pic marqué suggérant un écoulement d'une nature différente nécessitant sans doute une équation de transport différente. Pot et al. (2005) ont déjà montré la difficulté des modèles eau mobile-immobile ne considérant pas une double perméabilité pour décrire des temps d'arrivée très précoces et des doubles fronts d'infiltration de bromure dans des colonnes de sol non remanié. En revanche un modèle à trois porosités et double perméabilité était capable de simuler les deux fronts d'infiltration. Cette dernière description peut donc être envisagée pour simuler les résultats du site LUV.

Dans un second temps, les paramètres de transport optimisés sur les colonnes de sol devaient être utilisés pour modéliser les données de terrain collectées dans les lysimètres installés sur les parcelles. Ce travail n'a cependant pas pu être réalisé du fait de dysfonctionnements des lysimètres qui ont finalement dû être retirés des parcelles, sans avoir pu être mis en fonctionnement. Un avantage de l'exploitation des données lysimètres aurait été d'étudier les pesticides dans un environnement 'plus réaliste' d'un point de vue des conditions climatiques. Les chroniques de pluie appliquées en laboratoire restent en effet une représentation simplifiée des séquences climatiques se produisant au champ alors que certains paramètres climatiques (intensité, temps d'arrivée, durée, fréquence) ont été identifiés comme des facteurs majeurs influençant le devenir des pesticides (Sigua et al., 1993; Isensee and Sadeghi, 1997; Aslam et al., 2014). D'autre part, le suivi des lysimètres aurait permis de prendre en compte le rôle de la plante sur les flux d'eau et de pesticides. Cependant, ces lysimètres ne remplacent pas non plus l'observation à l'échelle de la parcelle puisque le ruissellement de subsurface observé sur le site LUV n'aurait pas pu y être représenté. Un suivi à l'échelle de la parcelle et une modélisation mécaniste 2D des transferts sont donc nécessaires pour mieux évaluer l'impact environnemental des pratiques de conservation sur ce site. Enfin, nous avons étudié dans nos expérimentations des substances actives de pesticides qui lors d'une application au champ sont généralement formulées avec des adjuvants pouvant modifier leur comportement dans le sol en augmentant la mobilité (Pennell et al. 2004) ou en modifiant leur dégradation par exemple (Swarcewicz and Gregorczyk, 2012).

6.2 Quelle durabilité des systèmes en agriculture de conservation ?

Si de nombreux avantages tels que la préservation de la structure du sol et de son fonctionnement biologique, la diminution des risques d'érosion ou encore la réduction de l'utilisation d'énergies fossiles et le stockage de carbone sont attribués à l'agriculture de conservation, un inconvénient majeur de son adoption est la dépendance à l'utilisation d'herbicides tels que le glyphosate. En effet, en l'absence de labour pour contrôler les communautés d'adventices, un recours à la gestion chimique est généralement nécessaire. L'introduction de couverts végétaux peut apporter une

solution à la gestion des adventices mais la destruction de ces couverts reste largement réalisée à l'aide d'herbicides et notamment de glyphosate. De ce fait, il a été constaté que l'abandon du labour est généralement associé à une augmentation de l'utilisation du glyphosate (Fig. 6.1) en lien avec une pression des adventices plus élevée (Carpentier et al., 2020).

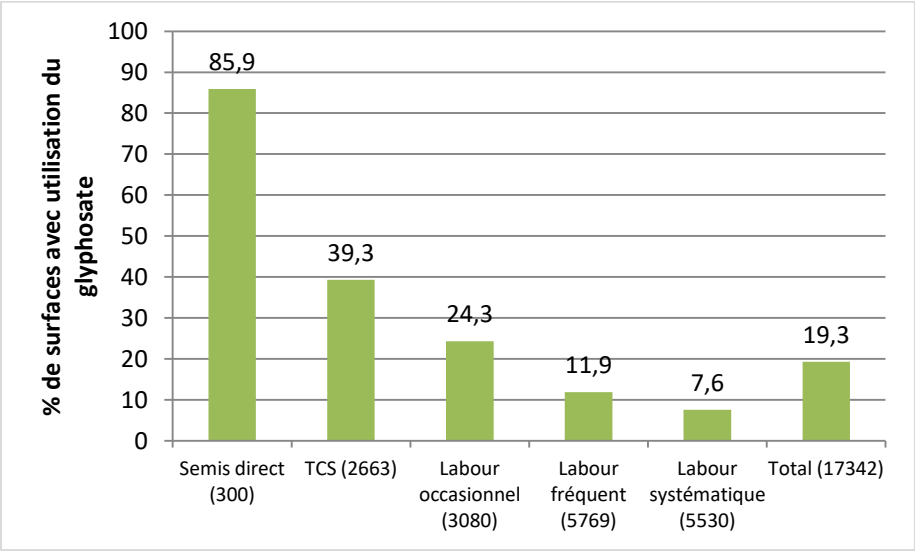


Fig. 6.1 Utilisation du glyphosate, en part de surface traitée, selon la stratégie de travail du sol. Le nombre de parcelle est précisé entre parenthèses. D'après Carpentier et al. (2020)

La France s'est aujourd'hui engagée dans une politique de réduction de l'utilisation des pesticides afin d'en réduire les impacts sur l'environnement et la santé par la mise en place du plan Ecophyto. Lancé en 2008 suite au Grenelle de l'environnement, ce plan vise à mettre en application les recommandations de la directive européenne 2009/128/CE pour une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable. Ainsi, ce plan prévoyait de réduire de 50% l'utilisation des pesticides en l'espace de 10 ans. A ce jour, les objectifs sont encore loin d'être atteints, une hausse de 12% entre 2009 et 2016 ayant pu être constatée (Cour des Comptes, 2019). Ces résultats reflètent la forte dépendance du modèle agricole français à l'utilisation de pesticides. Malgré cela, les politiques publiques se renforcent avec un objectif de réduction de 25% à l'horizon 2020 et de 50% à l'horizon 2025. Dans le contexte d'un engagement des exploitations agricoles dans l'agroécologie, de nombreuses interrogations peuvent se poser sur la durabilité des systèmes en agriculture de conservation et ce particulièrement depuis que les discussions concernant « la sortie du glyphosate » ont été engagées.

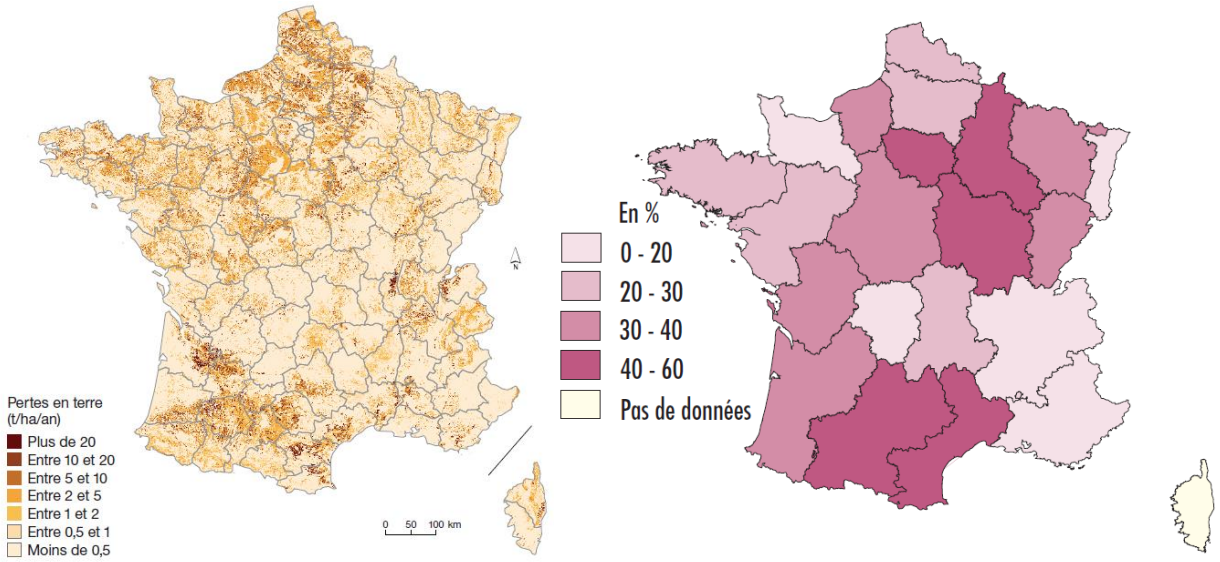


Fig. 6.2 a) Pertes en terre par érosion hydrique des sols (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) ; b) part des surfaces non labourées (Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2014)

Les alternatives chimiques au glyphosate sont aujourd'hui inexistantes, ou les 'solutions' proposées, à efficacité non comparable, demeurent économiquement non viables (exemple des « bioherbicides » à base d'acide pélargonique). Le retrait du glyphosate pourrait donc aboutir vraisemblablement à une reprise du travail du sol, comme suggéré par l'étude de Carpentier et al. (2020) qui présente différents scénarios d'évolution des pratiques. Ces scénarios prévoient au minimum un retour au labour occasionnel pour les exploitations en agriculture de conservation du fait de leur dépendance forte au glyphosate. Cette solution est cependant peu satisfaisante pour les agriculteurs ayant totalement abandonné le travail du sol qui montrent d'ores et déjà de fortes réticences à retourner à nouveau leur sol. En effet, il est probable que le retour au labour même moins fréquent génère de nouveau des problèmes d'érosion avec une perte de fertilité et à terme des pertes de rendement. Ce sont pourtant les raisons principales qui ont conduit à l'émergence de l'agriculture de conservation. Dans le cas particulier du bassin Adour-Garonne, une importante part de surface est déjà sensible à l'érosion malgré une adoption forte des techniques culturales sans labour (Fig. 6.2). Un retour au labour serait susceptible d'accentuer ce problème.

Un inconvénient majeur de l'agriculture de conservation est le risque accru de transfert de pesticides vers les nappes souterraines qui pourrait être réduit si les objectifs de réduction des

utilisations programmés dans le cadre du plan Ecophyto sont à terme atteints. A l'heure actuelle, les politiques publiques engagées semblent cependant peu compatibles avec une durabilité des systèmes en agriculture de conservation encore très dépendants à l'utilisation de pesticides, notamment d'herbicides. Sur le bassin Adour-Garonne, nos résultats ont montré que les effets de l'agriculture de conservation sur le transfert des pesticides sont finalement assez complexes à appréhender car ils sont principalement modulés par le type de sol et les propriétés des pesticides. Dans le site VER, l'agriculture de conservation n'a que peu d'effets sur les transferts verticaux de pesticides sous pluies simulées comparé à un système en agriculture conventionnelle. Les deux parcelles sont donc susceptibles d'engendrer des contaminations des eaux souterraines similaires à doses d'application égales. Cependant, le risque de contamination des eaux de surface sera sans doute plus faible comparé à la parcelle en agriculture conventionnelle plus sensible aux phénomènes d'érosion. Sur le site LUV, les transferts de pesticides étaient bien plus importants que sur le site VER pour la parcelle en agriculture de conservation en lien avec un haut degré de transferts préférentiels. La parcelle en agriculture de conservation présente donc des risques de transfert très importants vers les nappes souterraines. En revanche, dans le système en labour, compte tenu de la très faible perméabilité de la semelle de labour, l'engorgement du sol provoquera sans doute une importante fuite de pesticides vers les eaux de surface et une plus faible contamination des eaux souterraines. La durabilité de l'agriculture de conservation ne peut donc se concevoir sans une étude systémique de l'ensemble des processus, ce que ces travaux de thèse ont mis en évidence. Un compromis entre l'impact de la reprise du labour sur la dégradation des sols et les risques de transferts verticaux de pesticides vers les nappes souterraines en agriculture de conservation doit donc être trouvé pour chaque situation.

Références

Abdollahi, L., Munkholm, L.J., 2014. Tillage system and cover crop effects on soil quality: I. Chemical, mechanical, and biological properties. Soil Sci. Soc. Am. J. 78, 262–270. https://doi.org/10.2136/sssaj

AFNOR, 1995. NF ISO 10694: Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).

Afyuni, M.M., Wagger, M.G., Leidy, R.B., 1997. Runoff of two sulfonylurea herbicides in relation to tillage system and rainfall intensity. J. Environ. Qual. 26, 1318–1326.

Ahuja, L.R., Fiedler, F., Dunn, G.H., Benjamin, J.G., Garrison, A., 1998. Changes in Soil Water Retention Curves Due to Tillage and Natural Reconsolidation. Soil Sci. Soc. Am. J. 62, 1228–1233.

Akaike, H., Parzen, E., Tanabe, K., Kitagawa, G., 1998. Perspectives in Statistics. Selected Papers of Hirotugu Akaike. Springer Science & Business Media.

Al Majou, H., Bruand, A., Duval, O., 2008a. The use of in situ volumetric water content at field capacity to improve the prediction of soil water retention properties. Can. J. Soil Sci. 88, 533–541. https://doi.org/10.4141/CJSS07065

Al Majou, H., Bruand, A., Duval, O., Cousin, I., 2007. Comparaison de fonctions de pédotransfert nationales et européennes pour prédire les propriétés de rétention en eau des sols. Etude Gest. des Sols 14, 103–116.

Al Majou, H., Bruand, A., Duval, O., Le Bas, C., Vautier, A., 2008b. Prediction of soil water retention properties after stratification by combining texture, bulk density and the type of horizon. Soil Use Manag. 24, 383–391. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2008.00180.x

Alekseeva, T., Kolyagin, Y., Sancelme, M., Besse-Hoggan, P., 2014. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dôme, France). Chemosphere 111, 177–183. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.061

Alferness, P., Wiebe, L., 2002. Determination of mesotrione residues and metabolites in crops, soil, and water by liquid chromatography with fluorescence detection. J. Agric. Food Chem. 50, 3926–3934. https://doi.org/10.1021/jf011696y

Alletto, L., Benoit, P., Bolognési, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriuso, E., 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. Soil Tillage Res. 128, 97–103. https://doi.org/10.1016/j.still.2012.11.005

Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Heddadj, D., Barriuso, E., 2010a. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. Agron. Sustain. Dev. 30, 367–400.

Alletto, L., Coquet, Y., Roger-Estrade, J., 2010b. Two-dimensional spatial variation of soil physical properties in two tillage systems. Soil Use Manag. 26, 432–444. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2010.00295.x

Alletto, L., Coquet, Y., Vachier, P., Labat, C., 2006. Hydraulic conductivity, immobile water content, and exchange coefficient in three soil profiles. Soil Sci. Soc. Am. J. 70, 1272–1280. https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0291

Altieri, M.A., 1999. The ecological role of biodiversity in agroecosystems. Agric. Ecosyst. Environ.

74, 19–31.

Araujo, Y., Luizão, F.J., Barros, E., 2004. Effect of earthworm addition on soil nitrogen availability, microbial biomass and litter decomposition in mesocosms. Biol. Fertil. Soils 39, 146–152. https://doi.org/10.1007/s00374-003-0696-0

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L., 2007. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agric. Ecosyst. Environ. 123, 247–260. https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011

Aslam, S., Iqbal, A., Deschamps, M., Recous, S., Garnier, P., Benoit, P., 2014. Effect of rainfall regimes and mulch decomposition on the dissipation and leaching of S-metolachlor and glyphosate: a soil column experiment. Pest Manag. Sci. 71, 278–291. https://doi.org/10.1002/ps.3803

Aslam, S., Iqbal, A., Lafolie, F., Recous, S., Benoit, P., Garnier, P., 2018. Mulch of plant residues at the soil surface impact the leaching and persistence of pesticides: A modelling study from soil columns. J. Contam. Hydrol. 214, 54–64. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.05.008

Azcarate, M.P., Montoya, J.C., Koskinen, W.C., 2015. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. J. Environ. Sci. Heal. Part B 50, 229–237. https://doi.org/10.1080/03601234.2015.999583

Azcarate, M.P., Papiernik, S.K., Montoya, J.C., Koskinen, W.C., 2018. Sorption-Desorption of Rimsulfuron, Nicosulfuron, and Metabolites in Soils from Argentina and the USA. Agric. Environ. Lett. 3, 1–5. https://doi.org/10.2134/ael2018.09.0048

Balwinder, S., Eberbach, P.L., Humphreys, E., Kukal, S.S., 2011. The effect of rice straw mulch on evapotranspiration, transpiration and soil evaporation of irrigated wheat in Punjab, India. Agric. Water Manag. 98, 1847–1855. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.07.002

Barriuso, E., Benoit, P., Dubus, I.G., 2008. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: magnitude, controlling factors and reversibility. Environ. Sci. Technol. 42, 1845–1854.

Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. Etude Gest. des sols 3, 279–296.

Bathke, G.R., Cassel, D.K., 1991. Anisotropic variation of profile characteristics and saturated hydraulic conductivity in an Ultisol landscape. Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 333–339.

Baumhardt, R.L., Lascano, R.J., 1999. Water budget and yield of dryland cotton intercropped with terminated winter wheat. Agron. J. 91, 922–927.

Beare, M.H., Hendrix, P.F., Coleman, D.C., 1994. Water-stable aggregates and organic matter fractions in conventional-and no-tillage soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 777–786.

Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. Agronomie 22, 21–33. https://doi.org/10.1051/agro

Bending, G.D., Rodríguez-Cruz, M.S., 2007. Microbial aspects of the interaction between soil depth and biodegradation of the herbicide isoproturon. Chemosphere 66, 664–671. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.099

Bescansa, P., Imaz, M.J., Virto, I., Enrique, A., Hoogmoed, W.B., 2006. Soil water retention as affected by tillage and residue management in semiarid Spain. Soil Tillage Res. 87, 19–27. https://doi.org/10.1016/j.still.2005.02.028

Bieri, M., 2003. The environmental profile of metaldehyde, in: BCPC Symposium. p. 6.

Blanco-Canqui, H., Gantzer, C.J., Anderson, S.H., Alberts, E.E., 2004. Tillage and Crop Influences on Physical Properties for an Epiaqualf. Soil Sci. Soc. Am. J. 68, 567–576. https://doi.org/10.2136/sssaj2004.5670

Boivin, A., Cherrier, R., Perrin-Ganier, C., Schiavon, M., 2004. Time effect on bentazone sorption and degradation in soil. Pest Manag. Sci. 60, 809–814. https://doi.org/10.1002/ps.889

Borgesen, C.D., Schaap, M.G., 2005. Point and parameter pedotransfer functions for water retention predictions for Danish soils. Geoderma 127, 154–167. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.11.025

Brimo, K., Garnier, P., Sun, S., Bertrand-Krajewski, J.-L., Cébron, A., Ouvrard, S., 2016. Using a Bayesian approach to improve and calibrate a dynamic model of polycyclic aromatic hydrocarbons degradation in an industrial contaminated soil. Environ. Pollut. J. 215, 27–37. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.094

Bruand, A., Coquet, Y., 2005. Les sols et le cycle de l'eau, in: Science Du Sol et Environnement. pp. 345–363.

Bruand, A., Duval, O., Cousin, I., 2004. Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à partir de la base de données SOLHYDRO: Une première proposition combinant le type d'horizon, sa texture et sa densité apparente. Étude Gest. des Sols 11, 323–334.

Bruand, A., Pérez Fernández, P., Duval, O., 2003. Use of class pedotransfer functions based on texture and bulk density of clods to generate water retention curves. Soil Use Manag. 19, 232–242. https://doi.org/10.1079/SUM2003196

Brusseau, M.L., 1992. Modeling solute transport influenced by multiprocess nonequilibrium and transformation reactions. Water Resour. Res. 28, 175–182.

Caceres-Jensen, L., Rodriguez-Becerra, J., Escudey, M., Joo-Nagata, J., Villagra, C.A., Dominguez-Vera, V., Neira-Albornoz, A., Cornejo-Huentemilla, M., 2020. Nicosulfuron sorption kinetics and sorption/desorption on volcanic ash-derived soils: Proposal of sorption and transport mechanisms. J. Hazard. Mater. 385. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121576

Calvet, R., 2019. Les polluants dans le sol: Limiter leurs impacts environnementaux.

Calvet, R., 2003. Le sol: propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales, France Agr. ed.

Calvet, R., Barriuso, E., Benoit, P., Charnay, M.-P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales.

Cameira, M.R., Fernando, R.M., Pereira, L.S., 2003. Soil macropore dynamics affected by tillage and irrigation for a silty loam alluvial soil in southern Portugal. Soil Tillage Res. 70, 131–140. https://doi.org/10.1016/S0167-1987(02)00154-X

Carles, L., Joly, M., Bonnemoy, F., Leremboure, M., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., 2017a.

Identification of sulfonylurea biodegradation pathways enabled by a novel nicosulfuron-transforming strain Pseudomonas fluorescens SG-1: Toxicity assessment and effect of formulation. J. Hazard. Mater. 324, 184–193. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.048

Carles, L., Joly, M., Joly, P., 2017b. Mesotrione herbicide: efficiency, effects and fate in the environment after 15 years of agricultural use. Clean – Soil, Air, Water 45. https://doi.org/doi:10.1002/clen.201700011

Carpentier, A., Fadhuile, A., Roignant, M., Blanck, M., Reboud, X., Jacquet, F., Huyghe, C., 2020. Alternatives au glyphosate en grandes cultures. Evaluation économique.

Carsel, R., Imhoff, J., Hummel, P., Cheplick, J., Donigian Jr, A., 1998. PRZM-3: a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: user's manual for release 3.12, US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens, GA.

Casey, F.X.M., Logsdon, S.D., Horton, R., Jaynes, D.B., 1997. Immobile water content and mass exchange coefficient of a field soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 61, 1030–1036. https://doi.org/10.2136/sssaj1997.03615995006100040006x

Cassigneul, A., Alletto, L., Benoit, P., Bergheaud, V., Etiévant, V., Dumény, V., Le Gac, A.L., Chuette, D., Rumpel, C., Justes, E., 2015. Nature and decomposition degree of cover crops influence pesticide sorption: Quantification and modelling. Chemosphere 119, 1007–1014. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.082

Cassigneul, A., Benoit, P., Bergheaud, V., Dumeny, V., Etiévant, V., Goubard, Y., Maylin, A., Justes, E., Alletto, L., 2016. Fate of glyphosate and degradates in cover crop residues and underlying soil: A laboratory study. Sci. Total Environ. 545–546, 582–590. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.052

Castle, G.D., Mills, G.A., Gravell, A., Jones, L., Townsend, I., Cameron, D.G., Fones, G.R., 2017. Review of the molluscicide metaldehyde in the environment. Environ. Sci. Water Res. Technol. 3, 415–428. https://doi.org/10.1039/c7ew00039a

Chaabane, H., Vulliet, E., Calvayrac, C., Coste, C.-M., Cooper, J.-F., 2008. Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils. Pest Manag. Sci. 64, 86–93. https://doi.org/10.1002/ps

Charbonnier, E., Ronceux, A., Carpentier, A.-S., Soubelet, H., Barriuso, E., 2015. Pesticides: Des impacts aux changements de pratiques.

Chauhan, B.S., Gill, G., Preston, C., 2006. Influence of tillage systems on vertical distribution, seedling recruitment and persistence of rigid ryegrass (Lolium rigidum) seed bank. Weed Sci. 54, 669–676.

Chauhan, B.S., Gopal, R., Mahajan, G., 2012. Ecology and management of weeds under conservation agriculture: A review. Crop Prot. 38, 57–65. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2012.03.010

Chen, Y., Tessier, S., Gallichand, J., 1998. Estimates of tillage effects on saturated hydraulic conductivity. Can. Agric. Eng. 40, 169–177.

Cherrier, R., Boivin, A., Perrin-ganier, C., Schiavon, M., 2005. Sulcotrione versus atrazine transport and degradation in soil columns. Pest Manag. Sci. 61, 899–904. https://doi.org/10.1002/ps.1105

Clay, S.A., Koskinen, W.C., 2003. Effect of variability of soil properties as a function of depth on pesticide sorption-desorption. pp. 102–116.

Clements, D.R., Benoit, D.L., Murphy, S.D., Swanton, C.J., 1996. Tillage effects on weed seed return and seedbank composition. Weed Sci. 44, 314–322.

Commission Européenne, 2019. Fitness Check of the Water Framework Directive and the Floods Directive.

Cornelis, W.M., Ronsyn, J., Meirvenne, M. Van, Hartmann, R., 2001. Evaluation of Pedotransfer Functions for Predicting the Soil Moisture Retention Curve. Soil Sci. Soc. Am. J. 65, 638–648.

Cour des Comptes, 2019. Référé " Le bilan des plans Écophyto."

Crouzet, O., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., Bardot, C., Poly, F., Bohatier, J., Mallet, C., 2010. Response of soil microbial communities to the herbicide mesotrione: A dose-effect microcosm approach. Soil Biol. Biochem. 42, 193–202. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.10.016

Derpsch, R., Friedrich, T., Kassam, A., Hongwen, L., 2010. Current status of adoption of no-till farming in the world and some of its main benefits. Int. J. Agric. Biol. Eng. 3, 1–25. https://doi.org/10.3965/j.issn.1934-6344.2010.01.001-025

Devine, S., Markewitz, D., Hendrix, P., Coleman, D., 2014. Soil aggregates and associated organic matter under conventional tillage, no-tillage, and forest succession after three decades. PLoS One 9, 1–12. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0084988

Ding, G., Novak, J.M., Amarasiriwardena, D., Hunt, P.G., Xing, B., 2002a. Soil organic matter characteristics as affected by tillage management. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 421–429.

Ding, G., Novak, J.M., Herbert, S., Xing, B., 2002b. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. Chemosphere 48, 897–904.

Doran, J.W., 1980. Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 765–771.

Dumas, E., Giraudo, M., Goujon, E., Halma, M., Knhili, E., Stauffert, M., Batissonc, I., Besse-Hoggan, P., Bohatier, J., Bouchard, P., Celle-Jeanton, H., Costa Gomes, M., Delbac, F., Forano, C., Goupil, P., Guix, N., Husson, P., Ledoigt, G., Mallet, C., Mousty, C., Prévot, V., Richard, C., Sarraute, S., 2017. Fate and ecotoxicological impact of new generation herbicides from the triketone family: An overview to assess the environmental risks. J. Hazard. Mater. 325, 136–156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.059

Dungait, J.A.J., Hopkins, D.W., Gregory, A.S., 2012. Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. Glob. Chang. Biol. 18, 1781–1796. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02665.x

Đurović, R., Gajić-Umiljendić, J., Đorđević, T., 2009. Effects of organic matter and clay content in soil on pesticide adsorption processes. Pestic. i fitomedicina 24, 51–57.

Duru, M., Therond, O., Martin, G., Martin-Clouaire, R., Magne, M.-A., Justes, E., Journet, E.-P., Aubertot, J.-N., Savary, S., Bergez, J.-E., Sarthou, J.P., 2015. How to implement biodiversity-based agriculture to enhance ecosystem services: a review. Agron. Sustain. Dev. 35, 1259–1281. https://doi.org/10.1007/s13593-015-0306-1

Dyson, J.S., Beulke, S., Brown, C.D., Lane, M.C.G., 2002. Adsorption and Degradation of the Weak Acid Mesotrione in Soil and Environmental Fate Implications. J. Environ. Qual. 31, 613–618.

Edwards, C.A., Arancon, N.Q., Vasko-Bennett, M., Little, B., Askar, A., 2009. The relative toxicity of metaldehyde and iron phosphate-based molluscicides to earthworms. Crop Prot. 28, 289–294. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2008.11.009

Elliott, J.A., Cessna, A.J., Nicholaichuk, W., Tollefson, L.C., 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. J. Environ. Qual. 29, 1650–1656.

European Environment Agency, 2018. European waters - Assessment of status and pressures 2018.

European Food Safety Authority, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance nicosulfuron.

FAO, 2016. Conservation Agriculture, in: Save and Grow in Practice: Maize, Rice and Wheat.

Fermanich, K.J., Daniel, T.C., 1991. Pesticide mobility and persistence in microlysimeter soil columns from a tilled and no-tilled plot. J. Environ. Qual. 20, 195–202.

Flury, M., Flfihler, H., Jury, W.A., Leuenberger, J., 1994. Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. Water Resour. Res. 30, 1945–1954.

FOCUS, 2000. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup, EC Document Reference Sanco/321/2000 rev.2.

Foley, J.A., DeFries, R., Asner, G.P., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S.R., Chapin, F.S., Coe, M.T., Dailly, G.C., Gibbs, H.K., Helkowski, J.H., Holloway, T., Howard, E.A., Kucharik, C.J., Monfreda, C., Patz, J.A., Prentice, I.C., Ramankutty, N., Snyder, P.K., 2005. Global consequences of land use. Science (80-.). 309, 570–574. https://doi.org/10.1126/science.1111772

Fomsgaard, I.S., 1995. Degradation of pesticides in subsurface soils, unsaturated zone-a review of methods and results. Int. J. Environ. Anal. Chem. 58, 231–245. https://doi.org/10.1080/03067319508033127

Fortin, J., Gagnon-Bertrand, E., Vézina, L., Rompré, M., 2002. Preferential bromide and pesticide movement to tile drains under different cropping practices. J. Environ. Qual. 31, 1940–1952.

Friedrich, T., Derpsch, R., Kassam, A., 2012. Overview of the global spread of conservation agriculture. F. Actions Sci. Reports 1–7.

Fuentes, J.P., Flury, M., Bezdicek, D.F., 2004. Hydraulic properties in a silt loam soil under natural prairie, conventional till, and no-till. Soil Sci. Soc. Am. J. 68, 1679–1688.

Garnett, T., Godfray, H.C.J., 2012. Sustainable intensification in agriculture - Navigating a course through competing food system priorities.

Garnier, P., Néel, C., Aita, C., Recous, S., Lafolie, F., Mary, B., 2003. Modelling carbon and nitrogen dynamics in a bare soil with and without straw incorporation. Eur. J. Soil Sci. 54, 555–568.

Gaston, L., Locke, M., Mcdonald, J., Dodla, S., Liao, L., Putnam, L., Udeigwe, T., 2007. Effects of

tillage on norflurazon sorption, degradation and mobility in a mississippi delta soil. Soil Sci. 172, 534–545. https://doi.org/10.1097/SS.0b013e318053dbb8

Gaston, L.A., Boquet, D.J., Bosch, M.A., Fluometuron, N., N, N., 2003. Fluometuron sorption and degradation in cores of silt loam soil from different tillage and cover crop systems. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 747–755.

Gaston, L.A., Locke, M.A., 2000. Acifluorfen sorption, degradation, and mobility in a Mississippi delta soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 64, 112–121.

Gaston, L.A., Locke, M.A., Zablotowicz, R.M., 1996. Sorption and degradation of bentazon in conventional-and no-till Dundee soil. J. Environ. Qual. 25, 120–126.

Gerke, H.H., van Genuchten, M.T., 1993. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. Water Resour. Res. 29, 305–319.

Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. Environ. Pollut. 108, 3–14.

Gey, S., Poggi, J., 2006. Boosting and instability for regression trees. Comput. Stat. Data Anal. 50, 533–550. https://doi.org/10.1016/j.csda.2004.09.001

Ghorbani Dashtaki, S., Homaee, M., Khodaverdiloo, H., 2010. Derivation and validation of pedotransfer functions for estimating soil water retention curve using a variety of soil data. Soil Use Manag. 26, 68–74. https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00254.x

Gish, T.J., Shirmohammadi, A., Vyravipillai, R., Wienhold, B.J., 1995. Herbicide leaching under tilled and no-tillage fields. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 895–901.

Gonzalez, J., Ukrainczyk, L., 1999. Transport of nicosulfuron in soil columns. J. Environ. Qual. 28, 101–107. https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800010011x

Gonzalez, J.M., Ukrainczyk, L., 1996. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. J. Environ. Qual. 25, 1186–1192. https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500060003x

Goulas, A., Sertillanges, N., Brimo, K., Garnier, P., Bergheaud, V., Dumény, V., Benoit, P., Haudin, C.-S., 2019. Environmental availability of sulfamethoxazole and its acetylated metabolite added to soils via sludge compost or bovine manure. Sci. Total Environ. 651, 506–515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.100

Gozubuyuk, Z., Sahin, U., Ozturk, I., Celik, A., Adiguzel, M.C., 2014. Tillage effects on certain physical and hydraulic properties of a loamy soil under a crop rotation in a semi-arid region with a cool climate. Catena 118, 195–205. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.01.006

Green, T.R., Ahuja, L.R., Benjamin, J.G., 2003. Advances and challenges in predicting agricultural management effects on soil hydraulic properties. Geoderma 116, 3–27. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00091-0

Hastie, T., Tibshirani, R., Firedman, J., 2009. The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction, Second. ed. Springer Series in Statistics.

Hendrickx, J.M.H., Flury, M., 2001. Uniform and preferential flow mechanisms in the vadose zone, in: Conceptual Models of Flow and Transport in the Fractured Vadose Zone. pp. 149–187.

Hill, R.L., Horton, R., Cruse, R.M., 1985. Tillage Effects on Soil Water Retention and Pore Size Distribution of Two Mollisols. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 1264–1270.

Hillel, D., 1971. Soil and Water: Physical Principles and Processes, Academic Press.

Hobbs, P.R., Sayre, K., Gupta, R., 2008. The role of conservation agriculture in sustainable agriculture. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 363, 543–555. https://doi.org/10.1098/rstb.2007.2169

Holden, P.A., Fierer, N., 2005. Microbial processes in the vadose zone. Vadose Zo. J. 4, 1–21.

Holland, J.M., 2004. The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe : reviewing the evidence. Agric. Ecosyst. Environ. 103, 1–25. https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.12.018

Ilsemann, J., van der Ploeg, R.R., Horton, R., Bachmann, J., 2002. Laboratory method for determining immobile soil water content and mass exchange coefficient. J. Plant Nutr. Soil Sci. 165, 332–338.

Isensee, A.R., Sadeghi, A.M., 1997. Interactions of tillage and rainfall on atrazine leaching under field and laboratory conditions. Chemosphere 34, 2715–2723.

IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil. ed.

IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base For Soil Resources 2006, first update. A framework for international classification, correlation and communication. Rome: FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations.

James, T.K., Rahman, A., Hicking, J., 2006. Mesotrione-a new herbicide for weed control in maize. Arab. Pastor. Weeds 6, 242–249.

Jarvis, N.J., 2007. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores : principles , controlling factors and consequences for water quality. Eur. J. Soil Sci. 58, 523–546. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x

Kah, M., Beulke, S., Brown, C.D., 2007. Factors influencing degradation of pesticides in soil. J. Agric. Food Chem. 55, 4487–4492. https://doi.org/10.1021/jf0635356

Kandeler, E., Tscherko, D., Spiegel, H., 1999. Long-term monitoring of microbial biomass, N mineralisation and enzyme activities of a Chernozem under different tillage management. Biol. Fertil. Soils 28, 343–351.

Karpouzas, D.G., Papadopoulou, E., Ipsilantis, I., Friedel, I., Petric, I., Udikovic-Kolic, N., Menkissoglu-Spiroudi, U., Djuric, S., Kandeler, E., Martin-Laurent, F., 2014. Effects of nicosulfuron on the abundance and diversity of arbuscular mycorrhizal fungi used as indicators of pesticide soil microbial toxicity. Ecol. Indic. 39, 44–53. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.12.004

Kassam, A., Friedrich, T., Derpsch, R., 2018. Global spread of conservation agriculture. Int. J. Environ. Stud. 76, 29–51. https://doi.org/10.1080/00207233.2018.1494927

Katagi, T., 2004. Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 182, 1–195.

Kay, B.D., VandenBygaart, A.J., 2002. Conservation tillage and depth stratification of porosity and soil organic matter. Soil Tillage Res. 66, 107–118.

Kay, P., Grayson, R., 2014. Using water industry data to assess the metaldehyde pollution problem. Water Environ. J. 28, 410–417. https://doi.org/10.1111/wej.12056

Kladivko, E.J., 2001. Tillage systems and soil ecology. Soil Tillage Res. 61, 61–76.

Klute, 1986. Methods of soil analysis Part 1 , Second Edition.

Knudby, C., Carrera, J., 2005. On the relationship between indicators of geostatistical , flow and transport connectivity. Adv. Water Resour. 28, 405–421. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2004.09.001

Kremen, C., Iles, A., Bacon, C.M., 2012. Diversified farming systems: an agroecological, systems-based alternative to modern industrial agriculture. Ecol. Soc. 17.

Labreuche, J., Laurent, F., Roger-Estrade, J., et co, 2014. Faut il travailler le sol? Acquis et innovations pour une agriculture durable, Editions Q. ed.

Lammoglia, S.-K., Moeys, J., Barriuso, E., Larsbo, M., Marin-Benito, J.-M., Justes, E., Alletto, L., Ubertosi, M., Nicolardot, B., Munier-Jolain, N., Mamy, L., 2017. Sequential use of the STICS crop model and of the MACRO pesticide fate model to simulate pesticides leaching in cropping systems. Environ. Sci. Pollut. Res. 24, 6895–6909. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6842-7

Larsbo, Jarvis, 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description.

Larsen, L., Sørensen, S.R., Aamand, J., 2000. Mecoprop, isoproturon, and atrazine in and above a sandy aquifer: vertical distribution of mineralization potential. Environ. Sci. Technol. 34, 2426–2430. https://doi.org/10.1021/es9911723

Laurent, F., 2015. L'Agriculture de Conservation et sa diffusion en France et dans le monde. Cybergeo Eur. J. Geogr. 1–22.

Lazartigues, A., Banas, D., Feidt, C., Brun-bellut, J., Thomas, M., 2012. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France Part I: site characterization and water quality. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 2802–2812. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0784-5

Le Foll, S., 2012. Agricultures. Produisons autrement.

Le Roux, X., Barbault, R., Baudry, J., Burel, F., Doussan, I., Garnier, E., Herzog, F., Lavorel, S., Lifran, R., Roger-Estrade, J., Sarthou, J.-P., Trommetter, M., 2008. Agriculture et biodiversité. Valoriser les synergies.

Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T.., Tiktak, A., van der Berg, F., 2001. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems; Descriptions of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1.

Levanon, D., Codling, E.E., Meisinger, J.J., Starr, J.L., 1993. Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. J. Environ. Qual. 22, 155–161.

Liaw, A., Wiener, M., 2002. Classification and Regression by randomForest. R package. R News 2,

18–22. https://doi.org/10.1023/A

Ließ, M., Glaser, B., Huwe, B., 2012. Uncertainty in the spatial prediction of soil texture Comparison of regression tree and Random Forest models. Geoderma 170, 70–79. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.10.010

Lilly, A., Nemes, A., Rawls, W.J., Pachepsky, Y.A., 2008. Probabilistic Approach to the Identifi cation of Input Variables to Estimate Hydraulic Conductivity. Soil Sci. Soc. Am. J. 72, 16–24. https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0391

Locke, M.A., Bryson, C.T., 1997. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. Weed Sci. 45, 307–320. https://doi.org/https://doi.org/10.1017/S0043174500092882

Locke, M.A., Reddy, K.N., Zablotowicz, R.M., 2002. Weed management in conservation crop production systems. Weed Biol. Manag. 2, 123–132.

Locke, M.A., Zablotowicz, R.M., Bauer, P.J., Steinriede, R.W., Gaston, L.A., 2005. Conservation cotton production in the southern United States: herbicide dissipation in soil and cover crops. Weed Sci. 53, 717–727.

Lu, X.H., Kang, Z.H., Tao, B., Wang, Y.N., Dong, J.G., Zhang, J.L., 2012. Degradation of nicosulfuron by Bacillus subtilis YB1 and Aspergillus niger YF1. Appl. Biochem. Microbiol. 48, 460–466. https://doi.org/10.1134/S0003683812050079

Luxmoore, R.J., 1981. Micro-, Meso-, Marcoporosity of Soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 45, 671–672.

Mahía, J., Martín, A., Carballas, T., Díaz-Raviña, M., 2007. Atrazine degradation and enzyme activities in an agricultural soil under two tillage systems. Sci. Total Environ. 378, 187–194. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.036

Malézieux, E., 2012. Designing cropping systems from nature. Agron. Sustain. Dev. 32, 15–29. https://doi.org/10.1007/s13593-011-0027-z

Malone, R.W., Ahuja, L.R., Ma, L., Wauchope, R.D., Ma, Q., Rojas, K.W., 2004a. Application of the Root Zone Water Quality Model (RZWQM) to pesticide fate and transport: an overview. Pest Manag. Sci. 60, 205–221. https://doi.org/10.1002/ps.789

Malone, R.W., Weatherington-Rice, J., Shipitalo, M.J., Fausey, N., Ma, L., Ahuja, L.R., Wauchope, R.D., Ma, Q., 2004b. Herbicide leaching as affected by macropore flow and within-storm rainfall intensity variation : a RZWQM simulation. Pest Manag. Sci. 60, 277–285. https://doi.org/10.1002/ps.791

Mapa, R.B., Green, R.E., Santo, L., 1986. Temporal variability of soil hydraulic properties with wetting and drying subsequent to tillage. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 1133–1138.

Marín-Benito, J.M., Alletto, L., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Pot, V., Mamy, L., 2018. Pesticide fate modelling in conservation tillage: Simulating the effect of mulch and cover crop on S-metolachlor leaching. Sci. Total Environ. 628–629, 1508–1517. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.144

Marín-Benito, J.M., Pot, V., Alletto, L., Mamy, L., Bedos, C., Barriuso, E., Benoit, P., 2014. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under fi eld conditions in an irrigated maize cropping system. Sci. Total Environ. 499, 533–545.

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.143

Martins, J.M.F., Mermoud, A., 1999. Pii: so0456535(98)00197-o transport of rimsulfuron and its metabolites in soil columns 38, 601–616.

MEA, 2005. Millenium Ecosystem Assessment Synthesis Report.

Mendes, K.F., Hall, K.E., Takeshita, V., Lanzoni Rossi, M., Tornisielo, V.L., 2018. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotrione in a tropical soil. Geoderma 316, 11–18. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.017

Mendes, K.F., Rodrigues dos Reis, M., Inoue, M.H., Pimpinato, R.F., Tornisielo, V.L., 2016. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S -metolachlor + terbuthylazine in Brazilian soils. Geoderma 280, 22–28. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.06.014

Miller, J.J., Lamond, B.J., Sweetland, N.J., Larney, F.J., 2000. Preferential leaching of water and chloride in a clay loam soil as affected by tillage and rainfall intensity. Water Qual. Res. J. 35, 711–734.

Minasny, B., McBratney, A.B., 2002. Uncertainty analysis for pedotransfer functions. Eur. J. Soil Sci. 53, 417–429.

Ministère de l'agriculture de l'agroalimentaire et de la forêt, 2014. Enquête Pratiques culturales 2011. Principaux résultats.

Ministère de l'agriculture et de l'alimentation, 2018. Memento Statistique Agricole N° 2018.

Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018. Environnement & agriculture Les chiffres clés.

Mitchell, G., Bartlett, D.W., Fraser, T.E.M., Hawkes, T.R., Holt, D.C., Townson, J.K., Wichert, R.A., 2001. Mesotrione: a new selective herbicide for use. Pest Manag. Sci. 57, 120–128.

Mottes, C., Lesueur-Jannoyer, M., Le Bail, M., Malézieux, E., 2014. Pesticide transfer models in crop and watershed systems: a review. Agron. Sustain. Dev. 34, 229–250. https://doi.org/10.1007/s13593-013-0176-3

Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resour. Res. 12, 513–522.

Nakano, K., Miyazaki, T., 2005. Predicting the saturated hydraulic conductivity of compacted subsoils using the non-similar media concept. Soil Tillage Res. 84, 145–153. https://doi.org/10.1016/j.still.2004.11.010

Nash, J.E., Sutcliffe, J. V, 1970. River flow forecasting through conceptual models part I—A discussion of principles. J. Hydrol. 10, 282–290. https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6

Nemes, A., Schaap, M.G., Wösten, J.H.M., 2003. Functional evaluation of pedotransfer functions derived from different scales of data collection. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 1093–1102. https://doi.org/10.2136/sssaj2003.1093

Norgaard, T., Moldrup, P., Olsen, P., Vendelboe, A.L., Iversen, B. V., Greve, M.H., Kjaer, J., de

Jonge, L.W., 2013. Comparative mapping of soil physical–chemical and structural parameters at field scale to identify zones of enhanced leaching risk. J. Environ. Qual. 42, 271–283. https://doi.org/10.2134/jeq2012.0105

Nowak, K.M., Girardi, C., Miltner, A., Gehre, M., Schäffer, A., Kästner, M., 2013. Contribution of microorganisms to non-extractable residue formation during biodegradation of ibuprofen in soil. Sci. Total Environ. 445–446, 377–384. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.011

Nowak, K.M., Miltner, A., Gehre, M., Schäffer, A., Kästner, M., 2011. Formation and fate of bound residues from microbial biomass during 2, 4-D degradation in soil. Environ. Sci. Technol. 45, 999–1006.

Nunes, A.L., Vidal, R.A., 2016. Leaching of the S-metolachlor herbicide associated with paraquat or glyphosate in a no - tillage system. Pesqui. Agropecuária Trop. 46, 254–258.

Obi, J.C., Ogban, P.I., Ituen, U.J., Udoh, B.T., 2014. Development of pedotransfer functions for coastal plain soils using terrain attributes. Catena 123, 252–262. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.08.015

Obour, A.K., Mikha, M.M., Holman, J.D., Stahlman, P.W., 2017. Changes in soil surface chemistry after fi fty years of tillage and nitrogen fertilization. Geoderma 308, 46–53. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.020

Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2019. Glyphosate dissipation in different soils under no-till and conventional tillage. Pedosphere 29, 773–783. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60430-2

Okada, E., Luis, J., Bedmar, F., 2016. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. Geoderma 263, 78–85. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009

Olivera, R.S., Koskinen, W.C., Ferreira, F.A., 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. Weed Res. 41, 97–110.

Palm, C., Blanco-Canqui, H., Declerck, F., Gatere, L., Grace, P., 2014. Conservation agriculture and ecosystem services: An overview. Agric. Ecosyst. Environ. 187, 87–105. https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.010

Pittelkow, C.M., Linquist, B.A., Lundy, M.E., Liang, X., van Groenigen, K.J., Lee, J., van Gestel, N., Six, J., Venterea, R.T., van Kessel, C., 2015. When does no-till yield more? A global meta-analysis. F. Crop. Res. 183, 156–168. https://doi.org/10.1016/j.fcr.2015.07.020

Poppell, C.A., Hayes, R.M., Mueller, T.C., 2002. Dissipation of nicosulfuron and rimsulfuron in surface soil. J. Agric. Food Chem. 50, 4581–4585. https://doi.org/10.1021/jf020172a

Porfiri, C., Montoya, J.C., Koskinen, W.C., Azcarate, M.P., 2015. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. Geoderma 252, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.03.016

Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M.J., Herrero-Hernández, E., Rodríguez-Cruz, M.S., 2015. Application of mesotrione at different doses in an amended soil: Dissipation and effect on the soil microbial biomass and activity. Sci. Total Environ. 536, 31–38. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.039

Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A., Martinez-Cordon, M.-J., 2005. Impact of

rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. J. Contam. Hydrol. 81, 63–88. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.06.013

PPDB, 2020. PPDB - An international database for pesticide risk assessments and management. Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J. https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242

Prasad, A.M., Iverson, L.R., Liaw, A., 2006. Newer classification and regression tree techniques: bagging and random forests for ecological prediction. Ecosystems 9, 181–199. https://doi.org/10.1007/s10021-005-0054-1

Queyrel, W., Habets, F., Blanchoud, H., Ripoche, D., Launay, M., 2016. Pesticide fate modeling in soils with the crop model STICS : Feasibility for assessment of agricultural practices. Sci. Total Environ. 542, 787–802. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.066

Rabary, B., Sall, S., Letourmy, P., Husson, O., Ralambofetra, E., Moussa, N., Chotte, J., 2008. Effects of living mulches or residue amendments on soil microbial properties in direct seeded cropping systems of Madagascar. Appl. Soil Ecol. 39, 236–243. https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2007.12.012

Rawls, W.J., Brakensiek, D.L., Miller, N., 1983. Green-ampt Infiltration Parameters from Soils Data. J. Hydraul. Eng. 109, 62–70. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1983)109:1(62)

Rawls, W.J., Brakensiek, D.L., Saxton, K.E., 1982. Estimation of soil water properties. Trans. ASAE. https://doi.org/10.13031/2013.33720

Rawls, W.J., Pachepsky, Y.A., 2002. Soil consistence and structure as predictors of water retention. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 1115–1126.

Reboud, X., Blanck, M., Aubertot, J., Jeuffroy, M.-H., Munier-Jolain, N., Thiollet-Scholtus, M., Huyghe, C., 2017. Usages et alternatives au glyphosate dans l'agriculture française.

Reddy, K.N., Locke, M.A., 1998. Sulfentrazone sorption, desorption, and mineralization in soils from two tillage systems. Weed Sci. 46, 494–500.

Reddy, K.N., Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., 1995. Chlorimuron adsorption, desorption, and degradation in soils from conventional tillage and no-tillage systems. J. Environ. Qual. 24, 760–767.

Reddy, K.N., Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Koger, C.H., 2003. Cover crop, tillage, and herbicide effects on weeds, soil properties, microbial populations, and soybean yield. Weed Sci. 51, 987–994.

Regitano, J.B., Koskinen, W.C., 2008. Characterization of nicosulfuron availability in aged soils. J. Agric. Food Chem. 56, 5801–5805.

Renella, G., Egamberdiyeva, D., Landi, L., Mench, M., Nannipieri, P., 2006. Microbial activity and hydrolase activities during decomposition of root exudates released by an artificial root surface in Cd-contaminated soils. Soil Biol. Biochem. 38, 702–708. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.06.021

Rodríguez Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending, G.D., 2008. Study of the spatial variation of the biodegradation rate of the herbicide bentazone with soil depth using contrasting incubation methods. Chemosphere 73, 1211–1215. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.044

Rodríguez Cruz, M.S., Jones, J.E., Bending, G.D., 2006. Field-scale study of the variability in pesticide biodegradation with soil depth and its relationship with soil characteristics. Soil Biol. Biochem. 38, 2910–2918. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.051

Román Dobarco, M., Cousin, I., Le Bas, C., Martin, M.P., 2019. Pedotransfer functions for predicting available water capacity in French soils, their applicability domain and associated uncertainty. Geoderma 336, 81–95. https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2018.08.022

Rouchaud, J., Neus, O., Eelen, H., Bulcke, R., 2001. Mobility and adsorption of the triketone herbicide mesotrione in the soil of corn crops. Toxicol. Environ. Chem. 79, 211–222. https://doi.org/10.1080/02772240109358989

Rubio, C.M., Llorens, P., Gallart, F., 2008. Uncertainty and efficiency of pedotransfer functions for estimating water retention characteristics of soils. Eur. J. Soil Sci. 59, 339–347. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.01002.x

Russell, M.H., Saladini, J.L., Lichtner, F., 2002. Sulfonylurea Herbicides. Pestic. Outlook 13, 166–173. https://doi.org/10.1039/b206509f

Sadegh-Zadeh, F., Wahid, S.A., Jalili, B., 2017. Sorption, degradation and leaching of pesticides in soils amended with organic matter: A review. Adv. Environ. Technol. 3, 119–132. https://doi.org/10.22104/AET.2017.1740.1100

Saffih-Hdadi, K., Bruckler, L., Barriuso, E., 2003. Modeling of sorption and biodegradation of parathion and its metabolite paraoxon in soil. J. Environ. Qual. 32, 2207–2215.

Schäffer, A., Kästner, M., Trapp, S., 2018. A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. Environ. Sci. Eur. 30, 1–14. https://doi.org/10.1186/s12302-018-0181-x

Schaller, N., 2013. L'agriculture de conservation.

Scopel, E., Triomphe, B., Affholder, F., Maceda Da Silva, F.A., Corbeels, M., Humberto, J., Xavier, V., Lahmar, R., Recous, S., Bernoux, Ma., Blanchart, E., de Carvalho Mendes, I., De Tourdonnet, S., 2012. Conservation agriculture cropping systems in temperate and tropical conditions, performances and impacts. A review. Agron. Sustain. Dev. 33, 113–130. https://doi.org/10.1007/s13593-012-0106-9

SDAGE, 2019. Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion du bassin Adour-Garonne. Etat des lieux.

Selim, H.M., Davidson, J.M., Rao, P.S.C., 1976. Transport of reactive solutes through multilayered soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 3–10.

Shahzad, M., Farooq, M., Jabran, K., Hussain, M., 2016. Impact of different crop rotations and tillage systems on weed infestation and productivity of bread wheat. Crop Prot. 89, 161–169. https://doi.org/10.1016/j.cropro.2016.07.019

Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Boyd, S.A., 2001. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. J. Agric. Food Chem. 49, 2899–2907. https://doi.org/10.1021/jf001485d

Shi, S., Richardson, A.E., Callaghan, M.O., Deangelis, K.M., Jones, E.E., Stewart, A., Firestone, M.K., Condron, L.M., 2011. Effects of selected root exudate componentson soil bacterial

communities. FEMS Microbiol. Ecol. 77, 600–610. https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2011.01150.x

Shipitalo, M.J., Dick, W.A., Edwards, W.M., 2000. Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. Soil Tillage Res. 53, 167–183.

Shrestha, A., Knezevic, S.Z., Roy, R.C., Swanton, C.J., 2002. Effect of tillage, cover crop and crop rotation on the composition of weed flora in a sandy soil. Weed Res. 42, 76–87.

Sigua, G.C., Isensee, A.R., Sadeghi, A.M., 1993. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. Soil Sci. 156, 225–232.

Sigua, G.C., Isensee, A.R., Sadeghi, A.M., Im, G.J., 1995. Distribution and transport of atrazine as influenced by surface cultivation, earthworm population and rainfall pattern. Chemosphere 31, 4237–4242.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., 2008. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. Vadose Zo. J. 7, 782–797. https://doi.org/10.2136/vzj2007.0074

Six, J., Elliott, E.T., Paustian, K., 1999. Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no-tillage systems. Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 1350–1358.

Sondhia, S., 2009. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils 111–115. https://doi.org/10.1007/s10661-008-0381-8

Song, J., Gu, J., Zhai, Y., Wu, W., Wang, H., Ruan, Z., Shi, Y., Yan, Y., 2013. Biodegradation of nicosulfuron by a Talaromyces flavus LZM1. Bioresour. Technol. 140, 243–248. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.086

Sørensen, S.R., Aamand, J., 2003. Rapid mineralisation of the herbicide isoproturon in soil from a previously treated Danish agricultural field. Pest Manag. Sci. 59, 1118–1124. https://doi.org/10.1002/ps.739

Soto-Gómez, D., Pérez-rodríguez, P., Vázquez Juiz, L., López- Periago, J.E., Paradelo, M., 2019. A new method to trace colloid transport pathways in macroporous soils using X-ray computed tomography and fluorescence macrophotography. Eur. J. Soil Sci. 70, 431–442.

Strudley, M.W., Green, T.R., Ascough II, J.C., 2008. Tillage effects on soil hydraulic properties in space and time : State of the science. Soil Tillage Res. 99, 4–48. https://doi.org/10.1016/j.still.2008.01.007

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. Sci. Total Environ. 416, 1–21. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072

Swinton, S.M., Lupi, F., Robertson, G.P., Hamilton, S.K., 2007. Ecosystem services and agriculture: Cultivating agricultural ecosystems for diverse benefits. Ecol. Econ. 64, 245–252. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2007.09.020

Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J., 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems Case study : the agricultural watershed of Save river (Southwest of France). Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst. 400, 1–11. https://doi.org/10.1051/kmae/2011002

Therneau, T., Atkinson, B., 2019. Recursive Partitioning and Regression Trees. R package.

Thomas, G.A., Dalal, R.C., Standley, J., 2007. No-till effects on organic matter, pH, cation exchange capacity and nutrient distribution in a Luvisol in the semi-arid subtropics. Soil Tillage Res. 94, 295–304. https://doi.org/10.1016/j.still.2006.08.005

Thompson, C.A., Whitney, D.A., 2000. Effects of 30 years of cropping and tillage systems on surface soil test changes. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 31, 241–257. https://doi.org/10.1080/00103620009370433

Tomasella, J., Crestana, S., Rawls, W.J., 2003. Comparison of two techniques to develop pedotransfer functions for water retention. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 1085–1092.

Tóth, B., Weynants, M., Nemes, A., Makó, A., Bilas, G., Tóth, G., 2015. New generation of hydraulic pedotransfer functions for Europe. Eur. J. Soil Sci. 66, 226–238. https://doi.org/10.1111/ejss.12192

Tranter, G., Mcbratney, A.B., Minasny, B., 2009. Using distance metrics to determine the appropriate domain of pedotransfer function predictions. Geoderma 149, 421–425. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.006

Ukrainczyk, L., Rashid, N., 1995. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals. Joumalof Agric. Food Chem. 43, 855–857. https://doi.org/10.1021/jf00052a001

van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 892–898.

van Genuchten, M.T., Leij, F.J., Yates, S.R., 1991. The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils.

van Genuchten, M.T., Wagenet, R.J., 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 1303–1310.

van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solution. Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 473–480.

Veloso, M.G., Cecagno, D., Bayer, C., 2019. Legume cover crops under no-tillage favor organomineral association in microaggregates and soil C accumulation. Soil Tillage Res. 190, 139–146. https://doi.org/10.1016/j.still.2019.03.003

Vereecken, H., Weynants, M., Javaux, M., Pachepsky, Y., Schaap, M.G., van Genuchten, M.T., 2010. Using pedotransfer functions to estimate the van Genuchten–Mualem soil hydraulic properties: A review. Vadose Zo. J. 9, 795–820. https://doi.org/10.2136/vzj2010.0045

Verhulst, N., François, I., Govaerts, B., 2010. Conservation agriculture, improving soil quality for sustainable production systems? Adv. soil Sci. food Secur. soil Qual. 1799267585, 137–208.

Vos, C., Don, A., Hobley, E.U., Prietz, R., Heidkamp, A., Freibauer, A., 2019. Factors controlling the variation in organic carbon stocks in agricultural soils of Germany. Eur. J. Soil Sci. 70, 550–564. https://doi.org/10.1111/ejss.12787

Vrugt, J.A., Braak, C.J.F., Clark, M.P., Hyman, J.M., Robinson, B.A., 2008. Treatment of Input Uncertainty in Hydrologic Modeling : Doing Hydrology Backwards with MarkovChain Monte

Carlo Simulation. Water Resour. Res. 44, 1–15. https://doi.org/10.1029/2007WR006720

Vrugt, J.A., ter Braak, C.J.F., Gupta, H. V, Robinson, B.A., 2009. Equifinality of formal (DREAM) and informal (GLUE) Bayesian approaches in hydrologic modeling ? Stoch. Environ. Res. risk Assess. 23, 1011–1026. https://doi.org/10.1007/s00477-008-0274-y

Wahl, N.A., Bens, O., Buczko, U., Hangen, E., Hüttl, R.F., 2004. Effects of conventional and conservation tillage on soil hydraulic properties of a silty-loamy soil. Phys. Chem. Earth 29, 821–829. https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.05.009

Wauchope, R.D., Rojas, K.W., Ahuja, L.R., Ma, Q., Malone, R.W., Ma, L., 2004. Documenting the pesticide processes module of the ARS RZWQM agroecosystem model. Pest Manag. Sci. 60, 222–239. https://doi.org/10.1002/ps.814

Weyman, D.R., 1973. Measurements of the downslope flow of water in a soil. J. Hydrol. 20, 267–288.

Williams, S.M., Weil, R.R., 2004. Crop cover root channels may alleviate soil compaction effects on soybean crop. Soil Sci. Soc. Am. J. 68, 1403–1409.

Winkelmann, D.A., Klaine, S.J., 1991. Degradation and bound residue formation of atrazine in a western tenessee soil. Environ. Toxicol. Chem. 10, 335–345.

Wösten, J.H.M., Lilly, A., Nemes, A., Le Bas, C., 1999. Development and use of a database of hydraulic properties of European soils. Geoderma 90, 169–185. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00132-3

Wösten, J.H.M., Pachepsky, Y.A., Rawls, W.J., 2001. Pedotransfer functions: Bridging the gap between available basic soil data and missing soil hydraulic characteristics. J. Hydrol. 251, 123–150. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00464-4

Wu, Q., Chen, X., 2010. Dissipation and residues of nicosulfuron in corn and soil under field conditions. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 85, 79–82. https://doi.org/10.1007/s00128-010-0041-x

Yang, R., Zhang, G., Liu, F., Lu, Y., Yang, Fan, Yang, Fei, Yang, M., Zhao, Y.-G., Li, D.-C., 2016. Comparison of boosted regression tree and random forest models for mapping topsoil organic carbon concentration in an alpine ecosystem. Ecol. Indic. 60, 870–878.

Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Gaston, L.A., 2007. Tillage and cover effects on soil microbial properties and fluometuron degradation. Biol. Fertil. Soils 44, 27–35. https://doi.org/10.1007/s00374-007-0175-0

Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Gaston, L.A., Bryson, C.T., 2000. Interactions of tillage and soil depth on fluometuron degradation in a Dundee silt loam soil. Soil Tillage Res. 57, 61–68.

Zablotowicz, R.M., Weaver, M.A., Locke, M.A., 2006. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. Weed Sci. 54, 538–547.

Zhang, H., Mu, W., Hou, Z., Wu, X., Zhao, W., Zhang, X., Pan, H., Zhang, S., 2012. Biodegradation of nicosulfuron by the bacterium Serratia marcescens N80. J. Environ. Sci. Heal. 47, 153–160. https://doi.org/10.1080/03601234.2012.632249

Zhang, H., Wang, C., Lu, H., Guan, W., Ma, Y., 2011. Residues and dissipation dynamics of

molluscicide metaldehyde in cabbage and soil. Ecotoxicol. Environ. Saf. 74, 1653–1658. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.05.004

Zhang, W., Ricketts, T.H., Kremen, C., Carney, K., Swinton, S.M., 2007. Ecosystem services and dis-services to agriculture. Ecol. Econ. 4, 253–260. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2007.02.024

Zhao, W., Wang, C., Xu, L., Zhao, C., Liang, H., Qiu, L., 2015. Biodegradation of nicosulfuron by a novel Alcaligenes faecalis strain ZWS11. J. Environ. Sci. 35, 151–162. https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.022