

## **Sol-Phy-Ly**

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

### **Rapport d'activités 2018 - 2019**

## **Table des matières**

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>6</b>
1.1. CONTEXTE « PHYTO-EAU » EN WALLONIE .....	6
1.2. DESCRIPTION DES LYSIMÈTRES .....	13
1.3. OBJET DE LA CONVENTION DE RECHERCHE .....	14
<b>2. ECHANTILLONNAGE .....</b>	<b>15</b>
2.1. INTRODUCTION.....	15
2.2. ECHANTILLONNAGE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL .....	15
2.3. ECHANTILLONNAGE DE L'EAU DE PERCOLATION .....	15
<b>3. DÉVELOPPEMENT DES MÉTHODES ANALYTIQUES .....</b>	<b>16</b>
3.1. CHOIX DES MOLECULES SUIVIES .....	16
3.2. PRINCIPE DE LA VALIDATION D'UNE METHODE D'ANALYSE .....	16
3.2.1. <i>Spécificité</i> .....	16
3.2.2. <i>Linéarité de la réponse du détecteur, justesse, précision, LOD et LOQ</i> .....	16
3.2.3. <i>Dans les laboratoires de l'unité 10 du CRA-W</i> .....	17
3.3. VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DU GLYPHOSATE ET DE L'AMPA DANS LE SOL ...	18
3.3.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i> .....	18
3.3.2. <i>Préparation des échantillons de sol avant analyse</i> .....	19
3.3.3. <i>Droite de calibration en matrice</i> : .....	19
3.3.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i> .....	19
3.3.5. <i>Résultats de la validation du glyphosate et de l'AMPA</i> .....	21
3.4. VALIDATION DE LA METHODE MULTI RESIDUS SUR LE SOL .....	22
3.4.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i> .....	22
3.4.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i> .....	22
3.4.3. <i>Droite de calibration en matrice</i> : .....	23
3.4.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i> .....	25
3.4.5. <i>Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus sol</i> .....	29
3.5. VALIDATION DE LA METHODE MULTI RESIDUS EAU.....	31
3.5.1. <i>Réactifs et solvants utilisés</i> .....	31
3.5.2. <i>Préparation des échantillons avant analyse</i> .....	31
3.5.3. <i>Droite de calibration</i> .....	31
3.5.4. <i>Méthode d'analyse par LC-MS/MS</i> .....	34
3.5.5. <i>Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus eau</i> .....	38
<b>4. RÉSULTATS.....</b>	<b>40</b>
4.1. GEMBLoux .....	40
4.1.1. <i>Introduction</i> .....	40
4.1.2. <i>Traitements réalisés</i> .....	41
4.1.3. <i>Résultats d'analyses des échantillons d'eau</i> .....	41
4.1.4. <i>Résultats d'analyses 'glyphosate' des échantillons de sol</i> .....	43
4.1.5. <i>Résultats d'analyses multi-résidus des échantillons de sol</i> .....	46
4.2. PARCELLES SITUÉES EN HESBAYE .....	48
4.2.1. <i>Introduction</i> .....	48
4.2.2. <i>Résultats des analyses des échantillons d'eau</i> .....	48
4.2.3. <i>Résultats des analyses des échantillons de sol</i> .....	50
4.3. CONCLUSION .....	52
<b>5. DÉSHERBAGE DES CÉRÉALES.....</b>	<b>53</b>
5.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL .....	53
5.2. OBSERVATIONS .....	54

5.3.	RESULTATS PROVISOIRES.....	54
5.3.1.	<i>Effet de la herse étrille sur les populations d'adventices.....</i>	55
5.3.2.	<i>Effet de la herse étrille et du désherbage chimique sur les populations d'adventices.....</i>	56
5.4.	DISCUSSIONS.....	57
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>58</b>
<b>7.</b>	<b>PROGRAMME D'ACTIVITÉS 2019-2020.....</b>	<b>59</b>
7.1.	WORKPACKAGE 2 : « PARCELLES EN HESBAYE ».....	59
7.2.	WORKPACKAGE 3 : « SOL-RESIDUS ».....	59
7.3.	WORKPACKAGE 4 : DEVELOPPEMENT DE METHODES D'ANALYSE ET ANALYSE DES ECHANTILLONS.....	59
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>60</b>
<b>9.</b>	<b>ANNEXES.....</b>	<b>61</b>
9.1.	ANNEXE 1 : CHROMATOGRAMMES REPRESENTATIFS DES ANALYSES GLYPHOSATE ET AMPA SUR LE SOL PAR LC-MS/MS.....	61
9.2.	ANNEXE 2 : CHROMATOGRAMMES REPRESENTATIFS DES ANALYSES MULTI RESIDUS SOL PAR LC-MS/MS (0,5 µG.L <sup>-1</sup> ).....	63
9.3.	ANNEXE 3: CHROMATOGRAMMES REPRÉSENTATIFS DES ANALYSES MULTI RÉSIDUS EAU PAR LC-MS/MS (0,5 µG.L <sup>-1</sup> ).....	75

## Liste des figures

Figure 1. Teneurs en pesticides dans les eaux souterraines (réseau DCE et additionnel) (source : SPW).	6
Figure 2. Distribution des maxima observés par prise d'eau lors de trois périodes consécutives (source : SPW).	7
Figure 3. Impact des pesticides sur la qualité des eaux souterraines (Source : SPW-EEW).	7
Figure 4. Evolution des quantités totales de substances actives vendues en Belgique pour les utilisateurs professionnels par grand groupe de substances actives, de 1995 à 2015 (source : CORDER asbl, le Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL)).	9
Figure 5. Evolution de la quantité de substances actives (en kg) appliquées sur les différentes cultures pour la période 2004-2015 (réseau de comptabilité de la DAEA).	10
Figure 6. Répartition des quantités par type de substance active appliquées dans les cultures de pomme de terre (réseau de comptabilité de la DAEA 2015).	10
Figure 7. Répartition des quantités par type de substance active appliquée dans les cultures de froment (réseau de comptabilité DAEA 2015).	11
Figure 8. Schéma d'un lysimètre.	13
Figure 9 : Représentation de la LOQ (a) et de la LOD (b)	17
Figure 10. Schéma d'extraction du glyphosate et de l'AMPA dans un sol.	19
Figure 11. Schéma d'extraction des PPP dans un sol.	23
Figure 12: Description et schéma du dispositif expérimental de l'essai SOLRESIDUS – Grand Bordia – Gembloux – GxABT	41
Figure 13. Essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019. Protocole expérimental.	53
Figure 14. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de $\frac{1}{4}$ m <sup>2</sup> . T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).	55
Figure 15. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités avec et sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de $\frac{1}{4}$ m <sup>2</sup> . T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).	56
Figure 16. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités 3 passages de herse avec un traitement anti-dicotylées. Nombre d'adventices recensées par quadrats de $\frac{1}{4}$ m <sup>2</sup> . T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).	57

## Liste des tableaux

Tableau 1. Concentration moyenne (ng/l) de métabolites et de substances actives dans les eaux souterraines (2017).....	8
Tableau 2. Extrapolation de la quantité de substances actives appliquées (kg/ha) par type de culture à l'échelle de la Wallonie (2015).....	11
Tableau 3. Vente nationale de quelques substances actives (tonnes/an).....	12
Tableau 4. Résumé des méthodes utilisées pour les molécules ciblées dans le projet.....	17
Tableau 5. Standards analytiques utilisés. ....	18
Tableau 6. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK. ....	18
Tableau 7. Gradient d'éluion utilisé pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA en LC-MS/MS. ....	20
Tableau 8. Paramètres spectrométriques pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA. ....	21
Tableau 9. Résultats de la validation pour le glyphosate et l'AMPA. ....	22
Tableau 10. Standards analytiques utilisés. ....	24
Tableau 11. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK. ....	25
Tableau 12. Gradient d'éluion utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-MS/MS. ....	25
Tableau 13. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus sol. ....	27
Tableau 14. Résultats de la validation. ....	30
Tableau 15. Standards analytiques utilisés. ....	32
Tableau 16. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK. ....	34
Tableau 17. Gradient d'éluion utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-QToF/MS. ....	35
Tableau 18. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus eau. ....	37
Tableau 19. Limite de quantification et de détection dans l'eau.....	38
Tableau 20. Teneur en PPP en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de l'eau prélevée dans les lysimètres des parcelles de l'essai sol/résidus le 27/03/2019. ....	42
Tableau 21. Teneur en glyphosate dans les sols des parcelles de l'essai Sol-Résidus. Automne.....	43
Tableau 22. Teneur en glyphosate sur les parcelles de l'essai Sol-Résidus. Printemps.....	45
Tableau 23. Résultats de la méthode multi-résidus sur les parcelles de l'essai Sol/Résidus. Prélèvements effectués le 29/10/2018. Concentration en $\text{mg.kg}^{-1}$ .....	47
Tableau 24. Successions culturales sur les parcelles équipées d'un lysimètre. ....	48
Tableau 25. Teneur en PPP en $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau prélevée dans le lysimètre de la parcelle Bovenistier. ....	49
Tableau 26. Teneur en glyphosate et AMPA des parcelles situées en Hesbaye. ....	50
Tableau 27. Résultats des analyses multi-résidus des parcelles situées en Hesbaye. Concentration en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . ....	52
Tableau 28. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019.....	54

# 1. Introduction

## 1.1. Contexte « phyto-eau » en Wallonie

Depuis 1998, l'eau destinée à la distribution publique fait l'objet d'un suivi régulier afin de vérifier sa potabilité (Directive 98/83/CE). Des concentrations maximales sont fixées par substance (100 ng/l) et pour le total des substances (500 g/l) ; seuils de non-potabilité qui sont 10 à 100 fois supérieurs aux limites fixées par l'OMS<sup>1</sup>.

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

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

- 200 points d'observation dans des captages (suivis par les producteurs d'eau) et
- 200 points d'observation dits 'patrimoniaux' (piézomètres, puits privés, sources) situés dans des régions peu aquifères ; ces derniers étant suivis par l'ISSeP<sup>2</sup>.

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

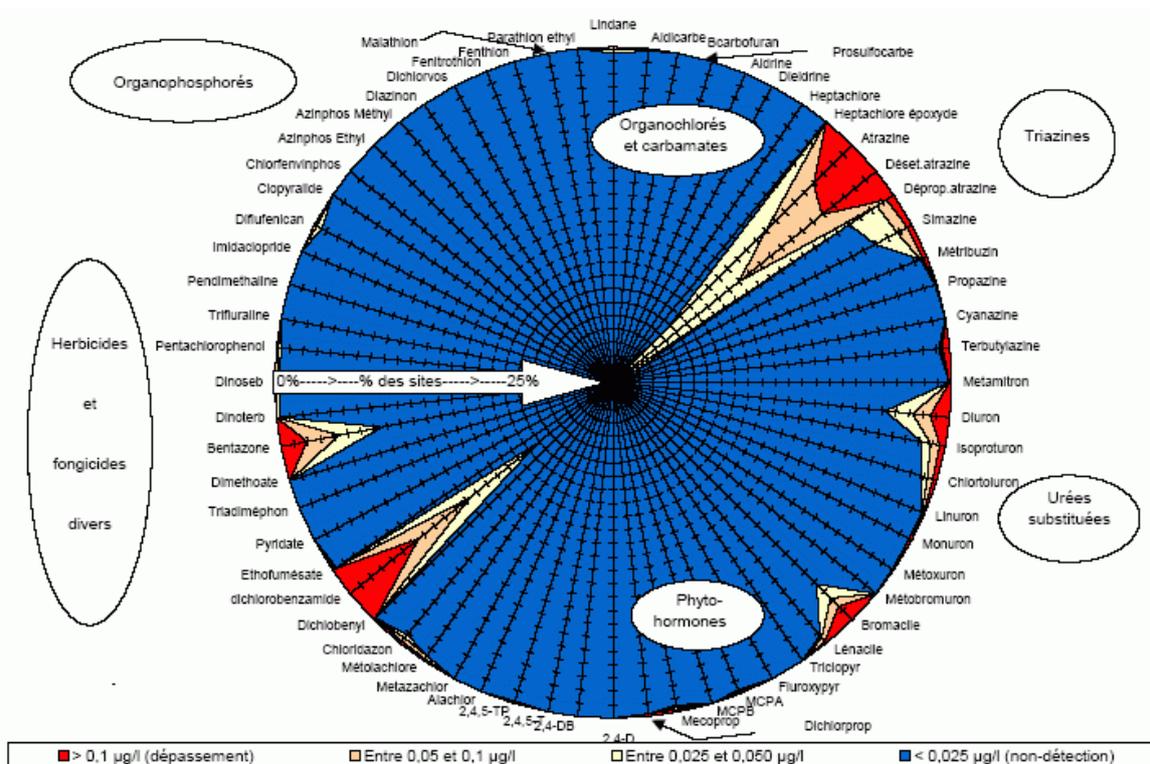


Figure 1. Teneurs en pesticides dans les eaux souterraines (réseau DCE et additionnel) (source : SPW).

<sup>1</sup> Organisation Mondiale de la Santé

<sup>2</sup> Institut Scientifique de Service Public

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

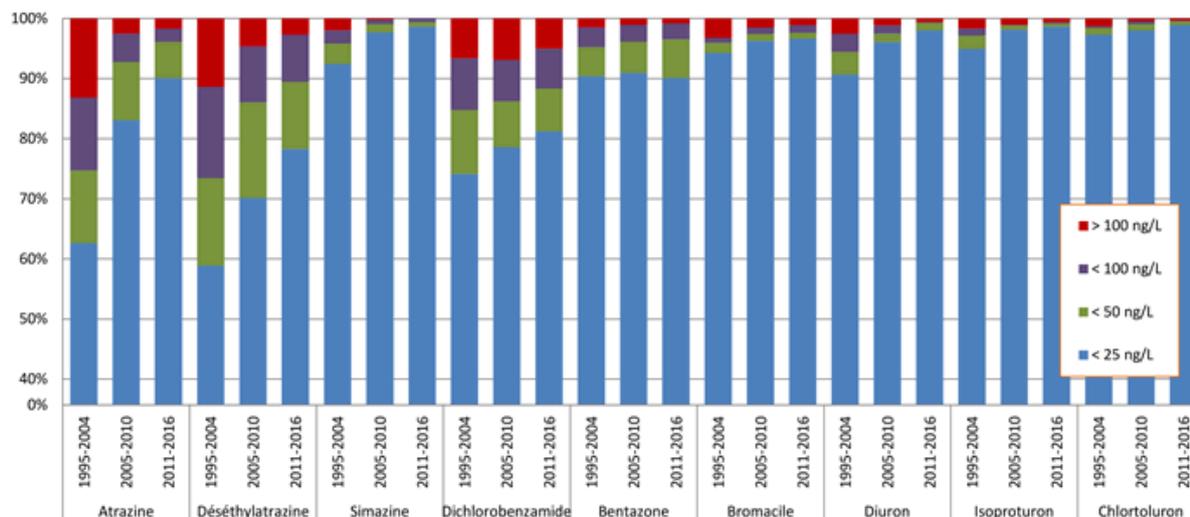


Figure 2. Distribution des maxima observés par prise d'eau lors de trois périodes consécutives (source : SPW).

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

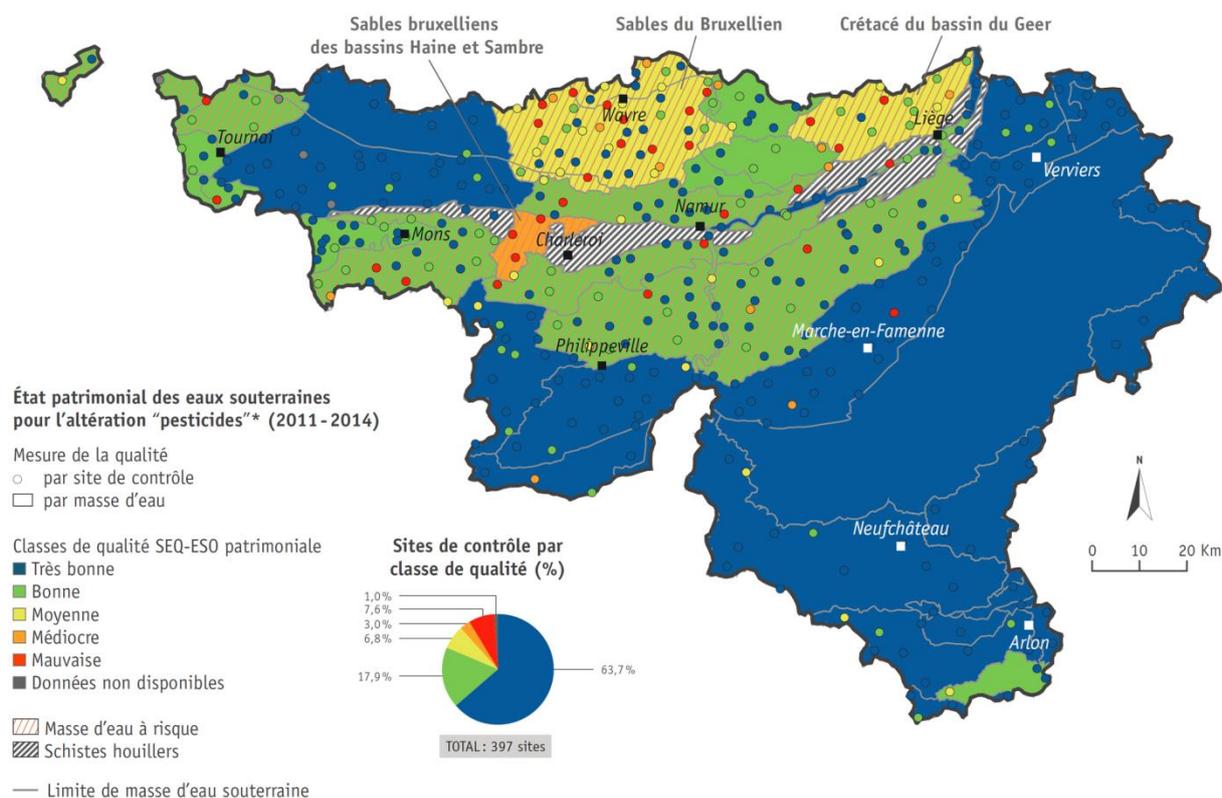


Figure 3. Impact des pesticides sur la qualité des eaux souterraines (Source : SPW-EEW).

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

**Tableau 1. Concentration moyenne (ng/l) de métabolites et de substances actives dans les eaux souterraines (2017).**

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

Source : SPW (communication F. Delloye)

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

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

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

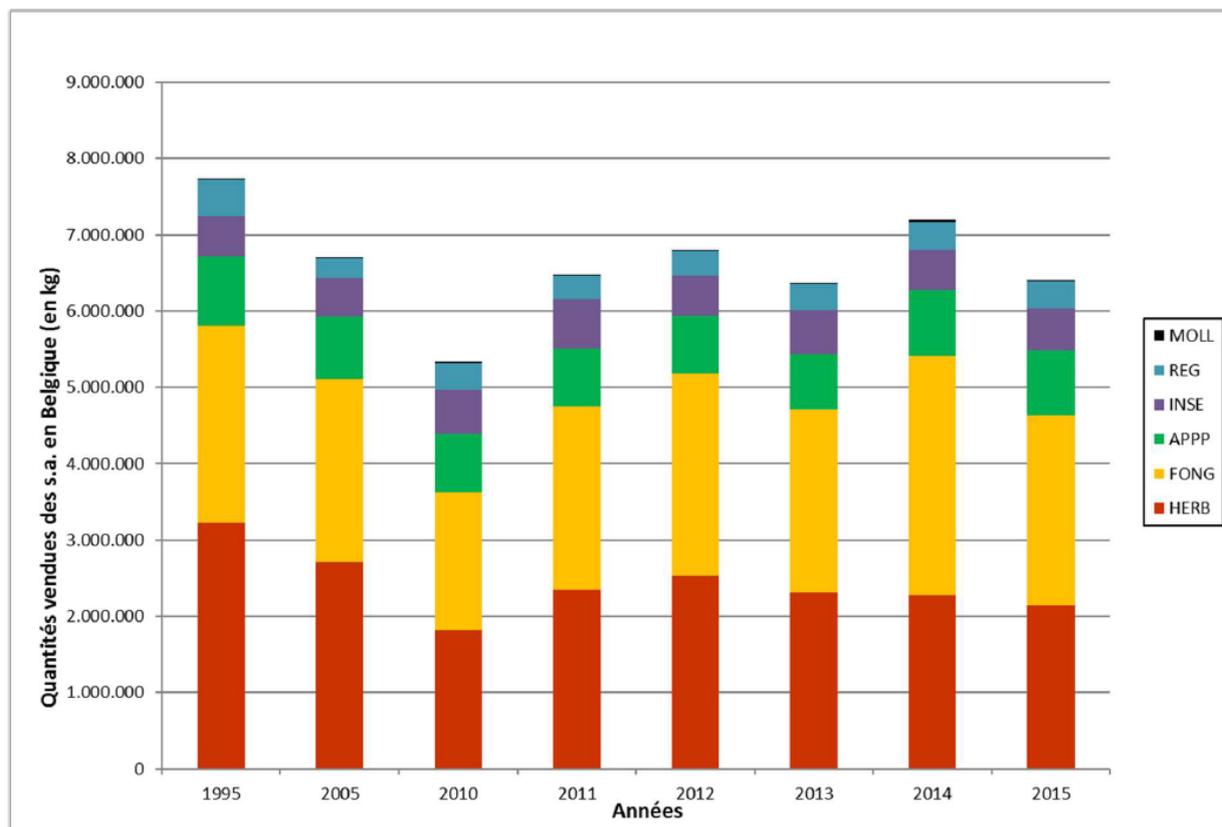
Les caractéristiques physico-chimiques sont illustrées par la durée de demi-vie (DT50) et la solubilité (Koc, Kw). A partir de ces caractéristiques, Gustafson (1989) a construit un indice empirique de lixiviation « GUS » (Groundwater Ubiquity Score) comme suit :

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

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

En ce qui concerne les usages, la discussion qui suit s'appuie sur les résultats d'une étude<sup>3</sup> menée en 2017 par CORDER asbl, le Comité Régional Phyto et Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL).

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



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

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

A l'échelle de la région wallonne, les auteurs se sont appuyés sur les données de la DAEA<sup>4</sup> collectées annuellement dans un peu plus de 400 exploitations agricoles ou horticolas. L'examen des factures d'achat révèle que les quantités les plus importantes sont destinées au froment, à la pomme de terre, à la betterave et aux vergers de basses tiges (figure 5).

<sup>3</sup> Estimation quantitative des utilisations de produits phytopharmaceutiques par les différents secteurs d'activité. Projet financé par le SPW – DGO3.

<sup>4</sup> Direction de l'Analyse Economique Agricole - SPW

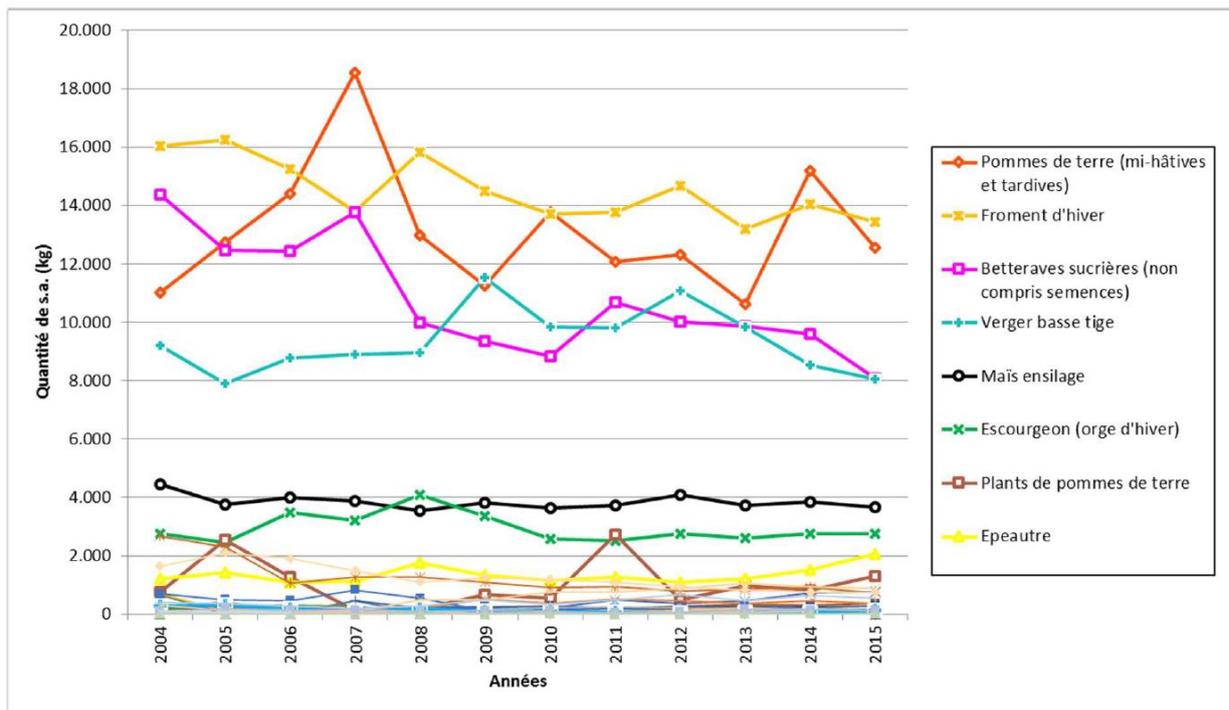


Figure 5. Evolution de la quantité de substances actives (en kg) appliquées sur les différentes cultures pour la période 2004-2015 (réseau de comptabilité de la DAEA).

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

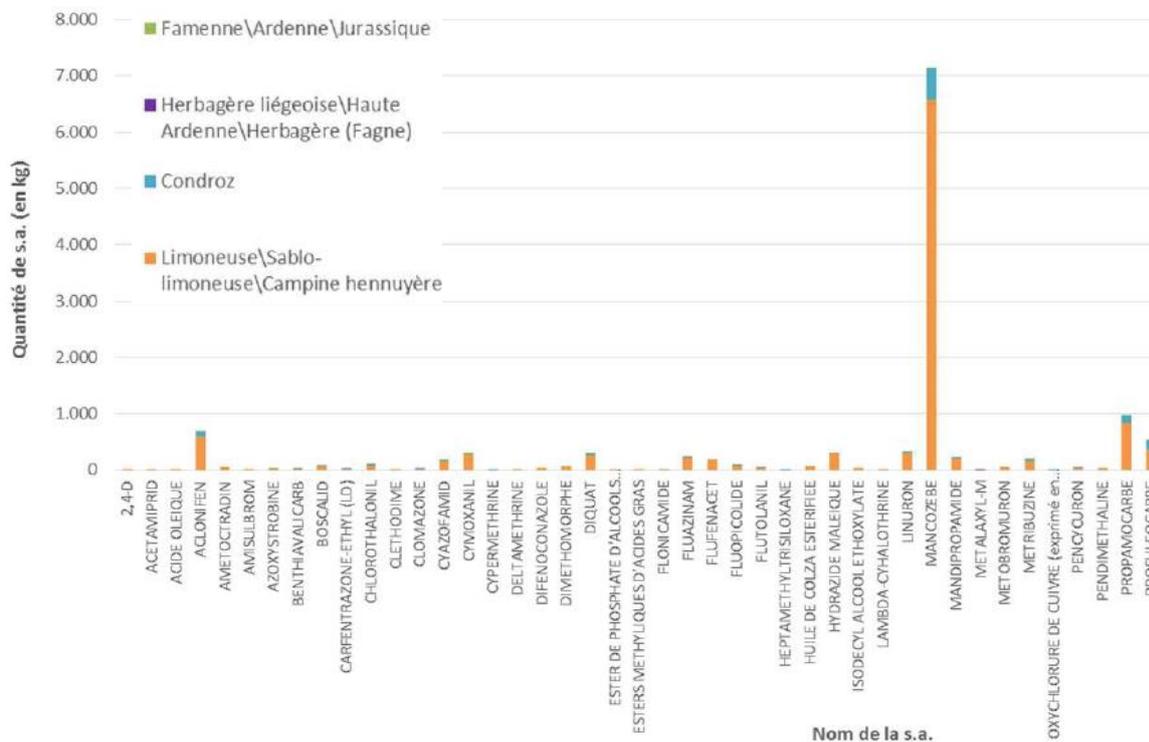
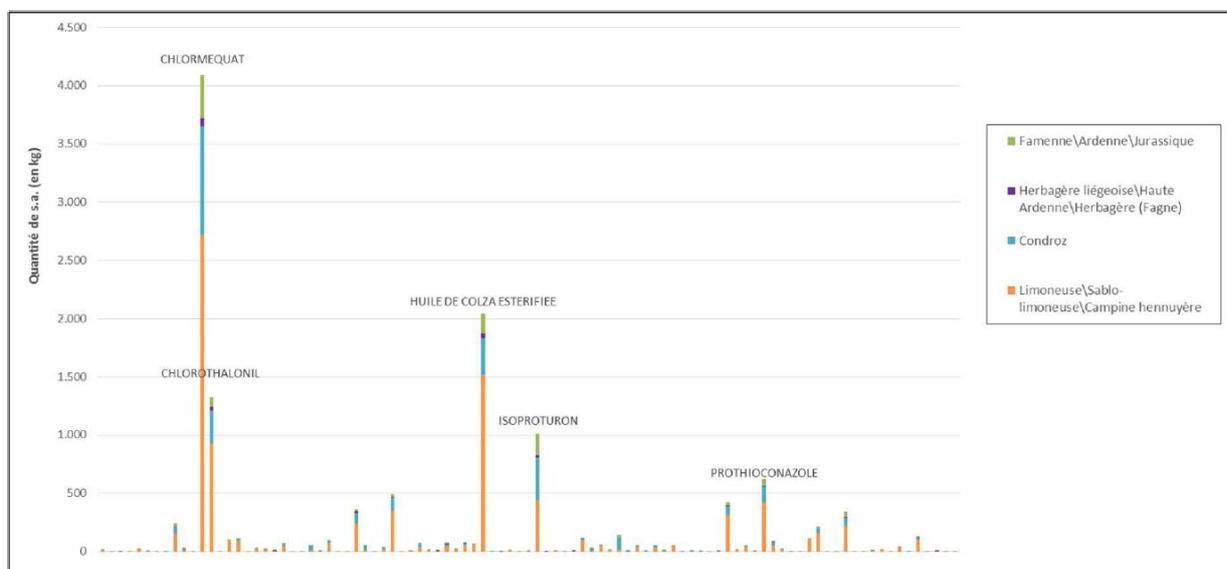


Figure 6. Répartition des quantités par type de substance active appliquées dans les cultures de pomme de terre (réseau de comptabilité de la DAEA 2015).

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



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

En exprimant ces quantités par unité de surface (hectare), à l'échelle de la région wallonne, il apparaît que la pomme de terre est la culture la plus consommatrice de pesticides (essentiellement fongicides). Par la fréquence des désherbages, la betterave occupe la deuxième place de ce classement (tableau 2). Bien que ne représentant qu'un peu plus d'un dixième de la superficie agricole, ces deux cultures reçoivent plus de la moitié des quelques 1.400 tonnes de pesticides épanchés en Wallonie en 2015.

**Tableau 2. Extrapolation de la quantité de substances actives appliquées (kg/ha) par type de culture à l'échelle de la Wallonie (2015).**

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

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

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

**Tableau 3. Vente nationale de quelques substances actives (tonnes/an).**

Substance active	Indice GUS <sup>5</sup>	1995	2005	2010	2015
<b>Atrazine</b>	3.20	184	0	0	0
<b>Bentazone</b>	2.89	86	62	19	22
<b>Bromacile</b>	3.44	4	0	0	0
Chloridazon	2.78	225	105	53	60
<b>Dichlobénil</b>	2.25	13	40	0	0
<b>Diuron</b> (non agricole)	2.43	202	25	0	0
Flufenacet	2.02	0	21	62	58
Glyphosate	-0.25	322	826	382	471
<b>Isoproturon</b>	2.07	280	113	86	66
Mancozèbe	-1.45	660	1.205	672	788

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

La lecture de ce tableau indique que :

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

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

<sup>5</sup> PPDB Database consulté le 25/05/2019 <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>

## 1.2. Description des lysimètres

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

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

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

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

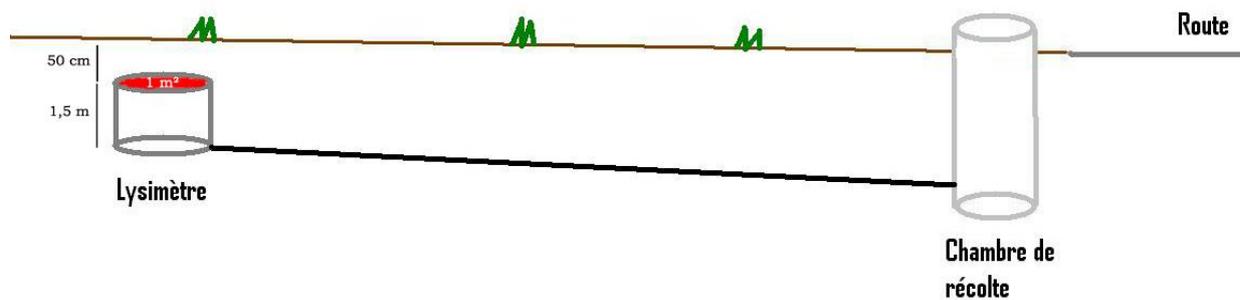


Figure 8. Schéma d'un lysimètre.

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

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

### 1.3. Objet de la convention de recherche

#### *Extraits de texte de la convention*

Ce projet de recherche ambitionne de contribuer à :

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

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

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

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

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

La diffusion des résultats de cette recherche via cette Structure se fera :

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

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

## 2. Echantillonnage

---

### 2.1. Introduction

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

Sur la plateforme expérimentale SolRésidus, des échantillons de sol ont été prélevés dans le cadre d'un essai sur le devenir du glyphosate et de l'AMPA :

- en aout, septembre et octobre 2018, suite à une première pulvérisation de glyphosate le 21 aout 2018;
- en mars et avril 2019, suite à une seconde pulvérisation de glyphosate le 28 mars 2019.

Par ailleurs, les échantillons prélevés en octobre 2018 ont fait l'objet d'une analyse multi-résidus.

Des échantillons d'eau ont été collectés aux exutoires des lysimètres en mars 2019.

Sur les parcelles situées en Hesbaye, des échantillons de sol ont été collectés en aout, octobre et avril 2019 en vue du dosage du glyphosate et de l'AMPA. Les échantillons de sol prélevés en octobre 2018 ont également fait l'objet d'une analyse multi-résidus.

Des échantillons d'eau ont été collectés en janvier, février et mars 2019 à l'exutoire d'un des quatre lysimètres de Gembloux en vue d'un dosage multi-résidus.

### 2.2. Echantillonnage et préparation des échantillons de sol

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

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

### 2.3. Echantillonnage de l'eau de percolation

L'eau de percolation s'écoule et est stockée dans un ou plusieurs bidons en PEHD (Polyéthylène Haute Densité) totalisant une capacité minimum de 40 litres.

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

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

## 3. Développement des méthodes analytiques

---

### 3.1. Choix des molécules suivies

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

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

### 3.2. Principe de la validation d'une méthode d'analyse

La validation de la méthode d'analyse par LC-MS/MS a été réalisée à partir d'un sol prélevé dans une parcelle maraichère exploitée en agriculture biologique depuis plusieurs années au CRA-W. Ce sol sera nommé sol de référence par la suite.

Avant la validation des méthodes, de nombreuses expérimentations préliminaires ont été réalisées afin d'optimiser tous les paramètres analytiques en fonction des données de la littérature scientifique et de l'expérience du laboratoire. L'optimisation a porté sur les paramètres de préparation des échantillons au laboratoire, de séparation chromatographique et de détection/quantification par spectrométrie de masse.

Les méthodes d'analyses par LC-MS/MS ont été validées selon les normes européennes en matière de validation de méthodes d'analyse de résidus de pesticides (EU SANTE/11813/2017). Pour chaque substance active, les paramètres suivants ont été mesurés et évalués : la spécificité, la linéarité de la réponse, la précision, la justesse, les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) et la stabilité des pesticides en solution.

#### ***3.2.1. Spécificité***

L'analyse de blancs (sol de référence) a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées. De plus, l'analyse par LC-MS/MS utilisant la quantification / confirmation des molécules sur base de 2 transitions MS/MS est très spécifique.

#### ***3.2.2. Linéarité de la réponse du détecteur, justesse, précision, LOD et LOQ***

La linéarité a été évaluée en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de solutions de références de concentrations connues de substances actives. La régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été calculée sur la moyenne de 4 injections. Les droites de régression en matrice ont été déterminées.

La justesse et la précision de la méthode ont été évaluées à partir du calcul des taux de récupération obtenus sur le sol de référence auxquels des quantités connues de substances actives ont été ajoutées. 3 niveaux de concentration et cinq répétitions par niveau ont été utilisés. La valeur moyenne des taux de

récupération par niveau doit être comprise entre 70 et 120 % avec un écart-type relatif (RSD) de 20% maximum.

Lors de l'analyse d'échantillons de sol, une droite de calibration en matrice est injectée systématiquement. La droite de calibration doit avoir un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,99 ( $R^2$ ).

La limite de détection est défini comme un rapport signal sur bruit (S/N) de 3 et la limite de quantification comme un rapport de 5 (Figure 9).

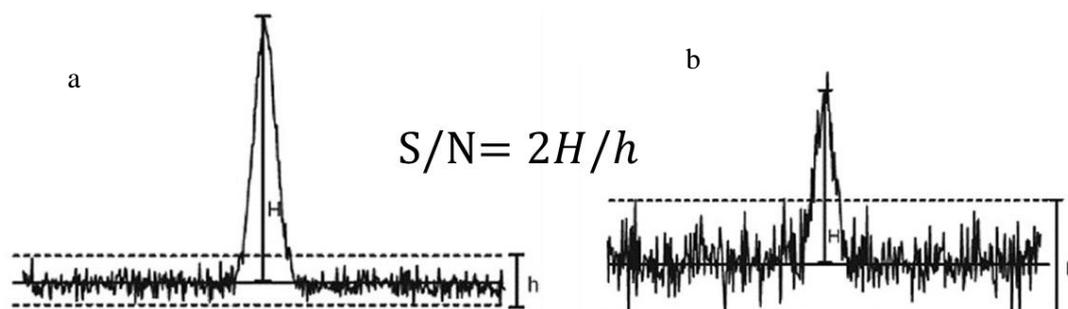


Figure 9 : Représentation de la LOQ (a) et de la LOD (b)

### 3.2.3. Dans les laboratoires de l'unité 10 du CRA-W

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

Dans le cadre de ce projet, 6 méthodes ont été développées combinant chacune une méthode d'extraction et une méthode technique, 3 dans les sols et 3 dans l'eau. Le tableau 4 présente l'association entre la méthode d'extraction et l'appareil analytique utilisé pour chaque méthode. De plus chaque méthode nécessite l'utilisation d'un appareil adapté. Ici les méthodes eau et sol pour le glyphosate ont été réalisées sur l'HPLC Shimadzu Nexera couplé au spectromètre de masse ABSciex 5500QTRAP, la méthode multi résidus sol a été mise au point sur l'HPLC Waters Acquity couplé à un TQD et les méthodes eau et bentazone sol ont été développées sur l'HPLC Shimadzu couplé à l'ABSciex QToF.

Tableau 4. Résumé des méthodes utilisées pour les molécules ciblées dans le projet.

Appareil	Glyphosate/AMPA		Multi résidus		Bentazone	
	Eau	Sol	Eau	Sol	Eau	Sol
LC MS/MS WATERS				11 min/ ech		
LC MS/MS ABSciex	25 min/ech	25 min/ech				
LC MSHR ABSciex			22 min/ech		22 min/ech	En cours

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

#### 3.3.1. Réactifs et solvants utilisés

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

Tableau 5. Standards analytiques utilisés.

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

Les standards analytiques repris ci-dessus (tableau 5) ont été mis en solution dans de l'eau ultrapure dans des ballons jaugés en plastique de 50 mL et constituent les solutions stock individuelles (concentration à  $\pm 200 \mu\text{g/mL}$ ). Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans l'eau juste avant usage.

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

Les solutions D à I sont les solutions intermédiaires et sont réalisées par dilution dans l'eau ultrapure juste avant usage (tableau 6) :

Tableau 6. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.

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

### 3.3.2. Préparation des échantillons de sol avant analyse

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

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

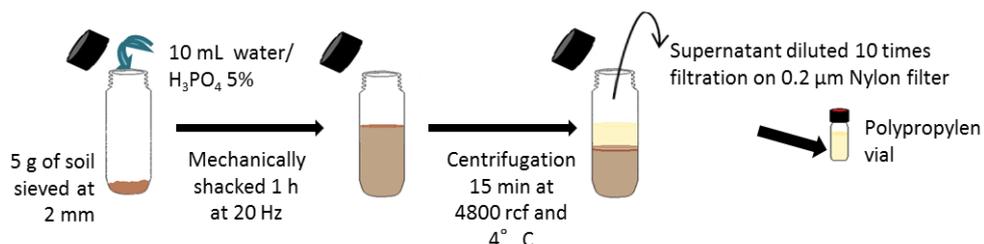


Figure 10. Schéma d'extraction du glyphosate et de l'AMPA dans un sol.

### 3.3.3. Droite de calibration en matrice

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

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

### 3.3.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

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

- Gradient :

**Tableau 7. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA en LC-MS/MS.**

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

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

**Tableau 8. Paramètres spectrométriques pour l'analyse du glyphosate et de l'AMPA.**

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

### **3.3.5. Résultats de la validation du glyphosate et de l'AMPA**

- Spécificité

L'analyse de blancs (sol de référence) a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (Annexe 1).

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

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

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

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

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 1.

**Tableau 9. Résultats de la validation pour le glyphosate et l'AMPA.**

Substance active	Transition	Niveau de fortification (mg.kg <sup>-1</sup> )	Taux de récupération (%) (n=5)	RSD (%)	Droite de calibration (µg.mL <sup>-1</sup> )			LOQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	LOD (mg.kg <sup>-1</sup> )
					R <sup>2</sup>	ref bas	ref haut		
Glyphosate	168>63	0,5	73	7,2	0,995	0,01	0,5	0,04	0,02
		0,1	80	2,9					
		0,05	93	3,3					
AMPA	110>79	0,5	55	8,6	0,996	0,005	0,5	0,05	0,03
		0,1	52	4,4					
		0,05	51	3,7					

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

### 3.4. Validation de la méthode multi résidus sur le sol

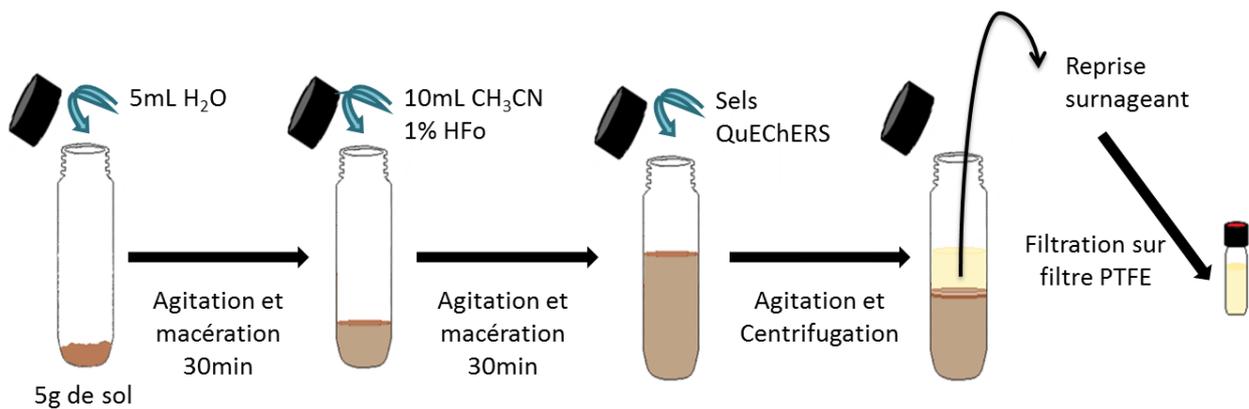
#### 3.4.1. Réactifs et solvants utilisés

L'acétonitrile et le méthanol grade ULC-MS ont été achetés chez Biosolve (Dieuze, France). L'eau l'ultrapure (résistivité 18.2 MΩ.cm) a été obtenue par un système MilliQ (EMD Millipore, USA). Les standards des substances actives étudiées ont été achetés chez Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany) et chez HPC Standards GmbH (Cunnersdorf, Hollande). Ils ont tous une pureté ≥97 %. Les sachets de sels QuEChERS (Sachet individuel contenant 4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 0,5 g sodium citrate dibasic sesquihydrate, 1 g sodium citrate tribasic dihydrate) ont été achetés chez Biosolve (France). Les solutions stocks ont été préparées dans l'acétonitrile ou le méthanol et conservées au réfrigérateur à 4°C pendant une période de 3 mois. Les solutions intermédiaires sont préparées par dilution dans de l'acétonitrile juste avant utilisation.

#### 3.4.2. Préparation des échantillons avant analyse

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

La procédure d'extraction est la suivante (figure 11) : 5g de sol sont introduits dans un tube Falcon auxquels sont ajoutés 5 mL d'eau. Ce mélange est agité manuellement et laissé à macérer 30 min, puis 10 mL d'acétonitrile acidifié avec 1 % d'acide formique sont ajoutés. L'échantillon est à nouveau agité et laissé à macérer 30 min. Un sachet de sel QuEChERS est ensuite ajouté afin de sécher et de séparer les phases aqueuse et organique puis le tube est agité manuellement pendant une minute et centrifugé à 4800 rcf pendant 5 min. Le surnageant (phase organique) est filtré à 0,2 µm sur un filtre PTFE (polytétrafluoroéthylène). Cette solution est ensuite placée en vial avant d'être analysé par LC-MS/MS.



**Figure 11. Schéma d'extraction des PPP dans un sol.**

### ***3.4.3. Droite de calibration en matrice :***

La solution STOCK de chaque molécule est préparée en solubilisant  $\pm 10$  mg de substance active dans 50 mL d'acétonitrile ou de méthanol (tableau 11). La solution STOCK A correspond à la solution contenant toutes les molécules d'intérêt.

La droite de calibration en matrice est réalisée à partir des solutions standards de C à I mais la solution de dilution correspond au surnageant récupéré après extraction de 5 g de sol de référence et application de la procédure décrite à la figure 11.

**Tableau 10. Standards analytiques utilisés.**

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

**Tableau 11. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.**

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

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

#### **3.4.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS**

- Paramètres chromatographiques
  - LC: Waters Acquity UPLC
  - Colonne: Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3, 1.7  $\mu\text{m}$ , 100 x 2.1 mm i.d.
  - Phase mobile : Eau/Méthanol (90/10, v/v) avec 0,5% d'acide formique et 10  $\mu\text{N}$   $\text{NH}_4\text{Fo}$  (phase mobile A)  
Méthanol 0,5% d'acide formique (phase mobile B).
  - Débit : 0,3  $\text{mL.min}^{-1}$ .
  - Gradient :

**Tableau 12. Gradient d'éluion utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-MS/MS.**

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

- Température de la colonne : 40 °C.
- Volume d'injection : 10 µL.
  
- Paramètres spectrométriques
  - Spectromètre de masse : Waters Acquity TQD (tandem quadripôle)
  - Mode d'ionisation : électrospray positif (ESI+).
  - Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
  - Cone gas flow (curtain) : 80 L.h-1 (azote)
  - Source température : 130°C
  - Desolvation gas flow : 800 L.h-1 (azote)
  - Desolvation temperature: 350°C
  - Collision gas (CAD): 0,28 mL.min-1 (argon)
  - Software of integration : QuantLynx

**Tableau 13. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus sol.**

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

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

### 3.4.5. Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus sol

La méthode n'a pas pu être validée pour 5 molécules sur les 39 initialement sélectionnées, le clopyralide, le diflufenican, le métazachlore OA, le prothioconazole, et le N-déméthyl triazine amine. Le clopyralide et le métazachlore ne sont pas ionisés dans la source, le prothioconazole n'a pas une réponse linéaire et la n-déméthyl triazine amine n'est pas retenu sur la colonne.

- Spécificité

L'analyse de blancs (sol de référence) a montré l'absence de composés pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées.

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

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

Les droites de régression en matrice ont un coefficient de détermination (R<sup>2</sup>) supérieur ou égal à 0,99 pour chaque molécule pour laquelle la méthode a pu être validée.

Le tableau 14 ci-après résume les résultats de la validation, à savoir le nom de la substance active, le taux de récupération obtenu pour les 5 ajouts dosés par niveau, la moyenne de ces 5 ajouts dosés, leur écart-type relatif, le coefficient de détermination R<sup>2</sup> de la régression qui a servi au dosage des échantillons enrichis ainsi que le range de cette droite et la LOD et LOQ.

Tableau 14. Résultats de la validation.

	Fortification ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )						LOD ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Droite de calibration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )		
	1		10		100				R <sup>2</sup>	Ref bas	Ref haut
	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)	Recup (%)	RSD (%)					
<b>2,6 dichlorobenzamide</b>	88.0	10,7	90.0	5,5	103.0	5,2	0.6	1.0	0,999	0.1	50.0
<b>Chloridazon</b>	/	/	94.0	5,6	110.0	3,3	3.5	5.8	0,999	1.0	50.0
<b>Clomazone</b>	68.0	8,1	99.0	2,2	108.0	1,00	0.9	1.5	0,999	0.1	20.0
<b>Cloquintocet-mexyl</b>	85.0	1,4	96.0	1,5	100.0	2,5	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
<b>Clothianidin</b>	38.0	19,9	85.0	10,5	97.0	6,8	1.2	2.0	0,999	0.2	100.0
<b>Desmediphame</b>	66.0	18,4	102.0	6,6	107.0	2,7	0.4	0.6	0,999	0.1	20.0
<b>Difenoconazole</b>	88.0	7,5	100.0	4,3	106.0	1,4	0.8	1.7	0,998	0.1	50.0
<b>Dimethenamid-P</b>	94.0	7,4	102.0	1,6	97.0	0,7	0.6	1.0	0,999	0.1	20.0
<b>Epoxiconazole</b>	28.0	76,6	96.0	2,00	106.0	3,3	1.6	2.7	0,999	5.0	100.0
<b>Ethofumesate</b>	52.0	21,1	88.0	4,3	117.0	1,00	0.7	1.2	0,999	0.1	20.0
<b>Florasulam</b>	90.0	2,3	95.0	1,8	105.0	2,2	0.3	0.5	0,999	0.1	20.0
<b>Fluazifop-P</b>	67.0	37,7	96.0	4,3	123.0	3,7	6.3	10.4	0,999	1.0	50.0
<b>Fluazifop-P-buthyl</b>	88.0	2,9	96.0	3,8	101.0	3,6	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
<b>Flufenacet</b>	67.0	6,5	78.0	5,9	84.0	11,8	0.8	1.3	0,999	2.0	20.0
<b>Imidacloprid</b>	/	/	90.0	14,5	114.0	12,00	6.4	10.7	0,999	10.0	100.0
<b>Iodosulfuron-methyl</b>	79.0	7,2	98.0	6,5	105.0	2,8	1.4	2.3	0,999	0.1	20.0
<b>Isoproturon</b>	/	/	92.0	8,4	118.0	2,2	3.2	5.3	0,999	1.0	50.0
<b>Mefenpyr-diethyl</b>	91.0	9,5	100.0	4,6	101.0	2,1	0.5	0.8	0,999	0.1	50.0
<b>Mesosulfuron-methyl</b>	89.0	4,1	97.0	1,4	104.0	3,2	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
<b>Mesotrione</b>	/	/	101.0	5,6	108.0	3,6	3.4	5.6	0,996	2.0	10.0
<b>Metamitron</b>	80.0	15,00	89.0	6,6	96.0	4,4	0.5	0.8	0,999	0.1	20.0
<b>Metazachlore</b>	83.0	5,7	100.0	4,4	102.0	1,1	0.2	0.4	0,999	0.1	20.0
<b>Metconazole</b>	91.0	8,9	97.0	5,6	104.0	2,00	0.3	0.5	0,999	0.1	50.0
<b>Metolachlore</b>	83.0	2,8	98.0	1,8	104.0	0,7	0.4	0.6	0,999	0.1	50.0
<b>Metsulfuron-methyl</b>	87.0	8,8	100.0	2,1	105.0	3,00	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
<b>Nicosulfuron</b>	92.0	4,8	99.0	1,6	98.0	1,9	0.4	0.7	0,999	0.1	20.0
<b>Phenmediphame</b>	56.0	13,00	97.0	2,8	110.0	1,2	0.5	0.8	0,998	0.1	20.0
<b>Propiconazole</b>	93.0	9,00	100.0	3,2	107.0	2,1	0.3	0.6	0,998	0.1	50.0
<b>Pyroxsulam</b>	92.0	6,00	100.0	0,9	100.0	2,5	0.3	0.4	0,999	0.1	20.0
<b>Quizalofop</b>	116.0	26,00	95.0	3,7	116.0	2,3	6.9	11.5	0,999	2.0	100.0
<b>Quizalofop-P-ethyl</b>	86.0	4,9	92.0	3,6	104.0	2,4	0.6	1.0	0,999	0.1	50.0
<b>Terbuthylazine</b>	89.0	5,6	103.0	0,9	103.0	1,4	0.3	0.5	0,998	0.1	50.0
<b>Thiamethoxame</b>	82.0	8,9	94.0	4,9	107.0	4,3	0.3	0.4	0,999	0.1	20.0
<b>Triflusulfuron-methyl</b>	92.0	9,3	95.0	3,00	99.0	2,2	0.7	1.2	0,996	0.2	50.0

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

### 3.5. Validation de la méthode multi résidus eau

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

#### ***3.5.1. Réactifs et solvants utilisés***

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

#### ***3.5.2. Préparation des échantillons avant analyse***

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

#### ***3.5.3. Droite de calibration***

Les solutions stocks de chaque molécule sont réalisées selon le tableau 15 ci-dessous. Chaque substance active est dissoute dans 20 mL d'acétone sauf l'hydroxy-bentazone, le chloridazon, le desphényl-chloridazon, le 2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine, et le metazachlore ESA. Ces solutions sont conservées au congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$  pour une durée de 1 an.

Tableau 15. Standards analytiques utilisés.

	Application	Formule	Pureté (%)	Pesée (mg)	Solvant	Volume (mL)
<b>2.6-dichlorobenzamide</b>	Metabolite	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> NO	99.9	21.8	Acétone	20
<b>hydroxy-bentazone</b>	Metabolite	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	99.9	19.9	Acétone	25
<b>Aclonifen</b>	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.0	20.5	Acétone	20
<b>Azoxystrobine</b>	Fongicide	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	99.5	20.4	Acétone	20
<b>Chloridazon</b>	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	98.7	19.8	Méthanol	20
<b>Chlortoluron</b>	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	98.6	20.2	Acétone	20
<b>Clomazone</b>	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	99.4	17.5	Acétone	20
<b>Clopyralide</b>	Herbicide	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	99.7	19.7	Acétone	20
<b>Cloquintocet-mexyl</b>	Herbicide	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	99.0	20.1	Acétone	20
<b>Clothianidine</b>	Insecticide	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	99.0	19.7	Acétone	20
<b>Cymoxanil</b>	Fongicide	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	99.9	19.6	Acétone	20
<b>Cyproconazole</b>	Fongicide	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	99.9	20.3	Acétone	20
<b>Cyprodinil</b>	Fongicide	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	99.0	19.8	Acétone	20
<b>Desmediphame+ Phenmediphame</b>	Herbicide	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.0	19.7	Acétone	20
<b>Difenoconazole</b>	Fongicide	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	99.8	20.1	Acétone	20
<b>Diflufenican</b>	Herbicide	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98.9	19.8	Acétone	20
<b>Dimethamide-P</b>	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S	99.6	25.2	Acétone	20
<b>Dimethomorphe</b>	Fongicide	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	98.2	20.2	Acétone	20
<b>Epoxiconazole</b>	Fongicide	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	99.9	19.8	Acétone	20
<b>Ethofumesate</b>	Herbicide	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	98.5	20.2	Acétone	20
<b>Fenpropidine</b>	Fongicide	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N	98.0	20.4	Acétone	20
<b>Florasulam</b>	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	99.0	20.0	Acétone	20
<b>Fluazifop-P</b>	Herbicide	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	99.0	19.9	Acétone	20
<b>Fluazifop-P-Butyl</b>	Herbicide	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	94.8	19.6	Acétone	20
<b>Fluaziname</b>	Fongicide	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	98.4	20.6	Acétone	20
<b>Flufenacet</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	99.1	20.7	Acétone	20
<b>Flurtamone</b>	Herbicide	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	99.9	20.2	Acétone	20
<b>Flutriafol</b>	Fongicide	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	98.2	20.1	Acétone	20
<b>Imidacloprid</b>	Insecticide	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	99.8	20.2	Acétone	20
<b>Iodosulfuron-méthyl</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> IN <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	91.8	19.8	Acétone	20
<b>Isoproturon</b>	Herbicide	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	99.0	20.7	Acétone	20
<b>Isoxaben</b>	Herbicide	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	98.6	20.9	Acétone	20
<b>Mefenpyr-diéthyl</b>	Safener	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.7	19.8	Acétone	20
<b>Mesosulfuron méthyl</b>	Herbicide	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	99.4	20.1	Acétone	20
<b>Mesotrione</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> S	99.0	20.6	Acétone	20
<b>Metamitron</b>	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	99.0	21.4	Acétone	20
<b>Metazachlore</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O	99.6	19.7	Acétone	20
<b>Metconazole</b>	Fongicide	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	99.9	20.1	Acétone	20
<b>Metolachlore</b>	Herbicide	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	98.9	22.2	Acétone	20
<b>Metsulfuron méthyl</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	99.4	20.1	Acétone	20

<b>Nicosulfuron</b>	Herbicide	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	97.2	20.2	Acétone	20
<b>Pendimethaline</b>	Herbicide	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	99.0	20.7	Acétone	20
<b>Picolinafen</b>	Herbicide	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99.9	20.2	Acétone	20
<b>Picoxystrobine</b>	Fungicide	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	99.0	20.6	Acétone	20
<b>Pirimicarbe</b>	Insecticide	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99.6	20.0	Acétone	20
<b>Prochloraz</b>	Fungicide	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	99.2	20.1	Acétone	20
<b>Propiconazole</b>	Fungicide	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	99.1	23.2	Acétone	20
<b>Prosulfocarbe</b>	Herbicide	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NOS	99.7	20.8	Acétone	20
<b>Pyraclostrobin</b>	Fungicide	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OS	99.9	19.6	Acétone	20
<b>Pyroxulam</b>	Herbicide	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	99.9	24.8	Acétone	20
<b>Quinoxifene</b>	Fungicide	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S	99.9	21.9	Acétone	20
<b>Quizalofop</b>	Metabolite	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FNO	98.4	19.7	Acétone	20
<b>Quizalofop-P-ethyl</b>	Herbicide	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	98.4	19.7	Acétone	20
<b>Terbutylazine</b>	Herbicide	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	98.7	20.1	Acétone	20
<b>Thiacloprid</b>	Insecticide	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub>	99.5	20.5	Acétone	20
<b>Thiametoxame</b>	Insecticide	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	99.7	20.4	Acétone	20
<b>Trifloxystrobine</b>	Fungicide	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	99.2	20.7	Acétone	20
<b>Trisulfuron-méthyl</b>	Herbicide	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.0	21.9	Acétone	20
<b>2-amino-4-methoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine</b>	Metabolite	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	99.6	11.7	Acétone	50
<b>Desphenyl-chloridazon</b>	Metabolite	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	99.7	4.0	Méthanol	20
<b>Metazachlore OA</b>	Metabolite	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>3</sub> O	98.7	4.1	Acétone	20
<b>Bentazone</b>	Herbicide	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	99.9	19.7	Acétone	20
<b>Metazachlore ESA</b>	Metabolite	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	99.8	6.4	20% acétone 80% eau	25
<b>Metolachlore ESA</b>	Metabolite	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> S	99.9	2.2	Eau	20

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

Pour la droite de calibration, les solutions de référence en eau de C à I préparées dans le tableau 16 sont utilisées. 100 µl de ces solutions sont dilués dans 900 µL d'eaux MilliQ afin d'obtenir des concentrations de 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 et 0,005 µg.mL<sup>-1</sup>.

**Tableau 16. Dilutions réalisées à partir de la solution STOCK.**

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

#### **3.5.4. Méthode d'analyse par LC-MS/MS**

- Paramètres chromatographiques
  - LC : Nexera X2TM Shimadzu
  - Autosampler : SIL-30AC Shimadzu
  - Pump : LC-30AD Shimadzu
  - Column oven : CTO-30AC Shimadzu
  - Detector : X500R Time-Of-Flight Mass Spectrometer (Q-TOF) ABSciex
  - Software of integration : Sciex OS 1.3.1
  - Column : Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3, 100 mm x 2.1 mm i.d., 1.8  $\mu\text{m}$  particle size
  - Phase mobile:
    - A: eau, U-LC reagent grade 90 %, methanol 10% with 0.1% formic acid and 5mM ammonium formate
    - B : methanol with 0.1% formic acid, U-LC reagent grade
  - Tray temperature : 4°C
  - Débit : 0,3 mL.min-1.

- Gradient :

**Tableau 17. Gradient d'élution utilisé pour l'analyse multi-résidus en LC-QToF/MS.**

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

- Température de la colonne : 40 °C.

- Volume d'injection : 10 µL.

- Paramètres spectrométriques

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

- Ionisation : positive electrospray (ESI +)

Ion spray voltage : 5500 V  
Curtain gas (cone gas) : 20 psi (air)  
Nebulisation gas flow (probe) : 60 psi (air)  
Desolvatation gas flow (ceramic) : 60 psi (air)  
Temperature : 550°C  
Declustering potential : 70 V  
Collision energy (CE) : 5 V  
Collision energy spread : 0 V  
TOF start mass (Da) : 70  
TOF stop mass (Da) : 1000  
Accumulation time (sec) : 0.3

- Ionisation : negative electrospray (ESI -)

Ion spray voltage : -4500 V  
Curtain gas (cone gas) : 20 psi (air)  
Nebulisation gas flow (probe) : 50 psi (air)  
Desolvatation gas flow (ceramic) : 50 psi (air)  
Temperature : 550°C  
Declustering potential : -80 V  
Collision energy (CE) : -5 V  
Collision energy spread : 0 V



TOF start mass (Da) : 100  
TOF stop mass (Da) : 500  
Accumulation time (sec) : 0.3

Tableau 18. Paramètres spectrométriques pour les molécules suivies dans la méthode multi résidus eau.

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

### 3.5.5. Résultats de la validation de la méthode d'analyse multi résidus eau

Le tableau 19 ci-dessous donne les limites de détection et de quantification des molécules suivies. Un exemple de chromatogramme obtenu pour chaque molécule est donné en annexe 3.

Tableau 19. Limite de quantification et de détection dans l'eau.

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

Sur les 65 molécules analysées dans l'eau 12 ont une LOQ supérieure à  $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (en gris dans le tableau 19). Six molécules ne donnent pas une droite de calibration linéaire avec cette méthode et ne pourront donc pas être suivies, il s'agit du cloquintocet-mexyl, du diflufenican, du fluazinam, du prothioconazole, de la pyraclostrobine et de la trifloxystrobine.

## 4. Résultats

---

### 4.1. Gembloux

#### *4.1.1. Introduction*

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

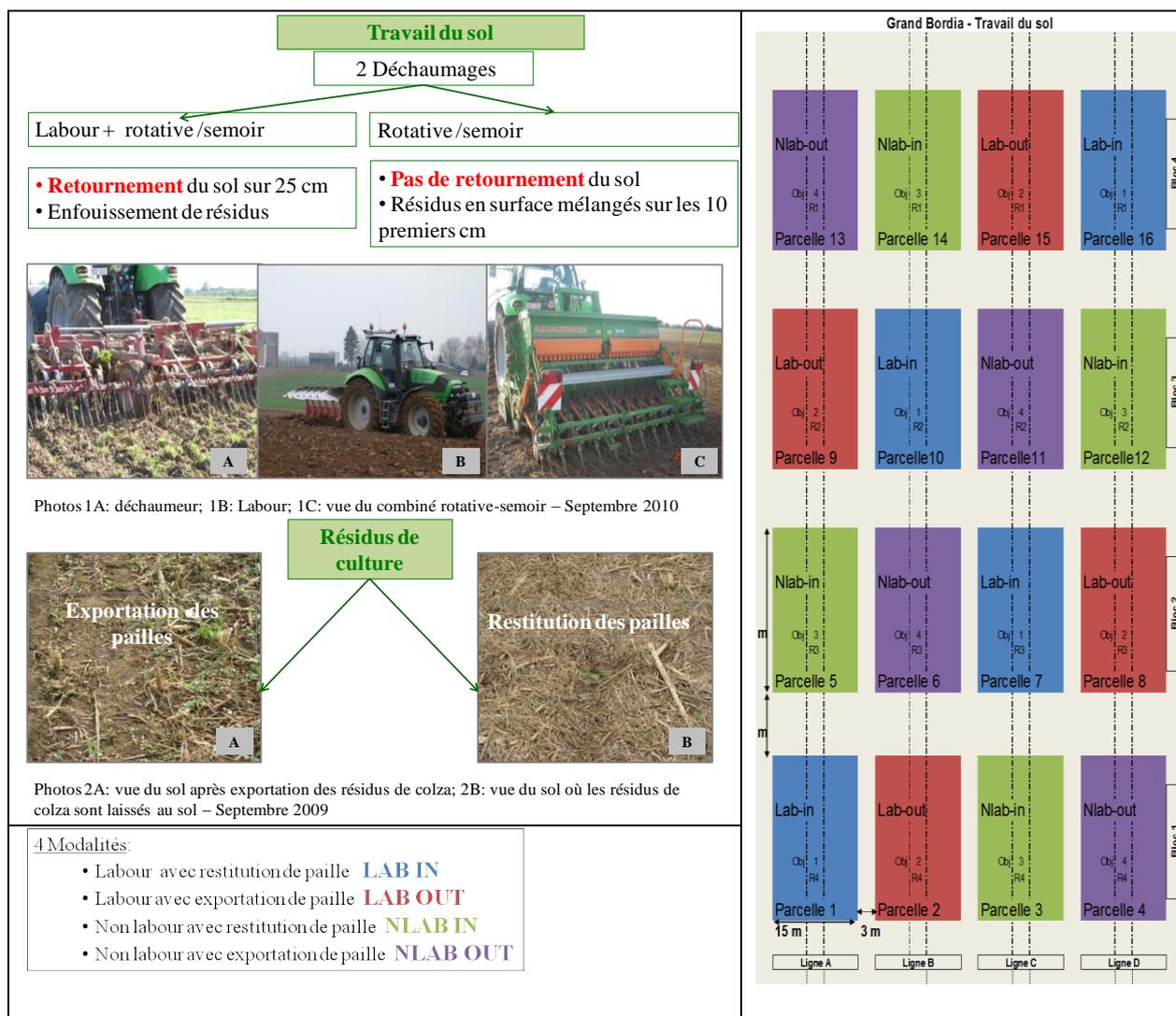
Cette expérimentation est en place depuis 2008 au sein de la ferme expérimentale de Gembloux Agro Bio-Tech, sur la parcelle nommée Grand Bordia. Le sol est de type limoneux à horizon B textural (BT – accumulation d'argile) et à drainage normal (sigle **A<sub>ba</sub>** sur la carte des sols). Les facteurs de variation concernent l'épaisseur de l'ensemble d'horizons (A+E) au-dessus du BT (> 40cm **A<sub>ba\_0</sub>** ou inférieur à 40cm **A<sub>ba\_1</sub>**) et la présence de taches d'oxydo-réduction dans l'horizon BT (**A<sub>ba(b)</sub>**) ou non (**A<sub>ba</sub>**).

Les modalités culturales mises en œuvre sur cet essai depuis 2008 concernent deux facteurs croisés : le travail du sol et la gestion des résidus de culture (figure 12) :

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

Chacune de ces modalités comporte au sein d'une des quatre répétitions, un dispositif de lysimètres, permettant la récolte des eaux de drainage à une profondeur de 2 mètres (parcelles 4 / 8 / 12 / 16).

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



**Figure 12: Description et schéma du dispositif expérimental de l'essai SOLRESIDUS – Grand Bordia – Gembloux – GxABT**

#### 4.1.2. Traitements réalisés.

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

Au cours de cette première année, les applications réalisées depuis l'intégration des lysimètres dans le projet Sol-Phy-Ly concernent une première application de glyphosate (4,86 l/ha à 360 g/l) post-récolte de froment et une seconde application en sortie d'hiver.

#### 4.1.3. Résultats d'analyses des échantillons d'eau

Vu la faible pluviométrie de l'automne-hiver 2018/2019 (légèrement inférieure à la normale) consécutive à un printemps-été particulièrement sec et chaud, les volumes d'eau récoltés à partir du 27 mars 2019 aux exutoires des quatre lysimètres sont assez faibles (tableau 20).

**Tableau 20. Teneur en PPP en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de l'eau prélevée dans les lysimètres des parcelles de l'essai sol/résidus le 27/03/2019.**

	<b>SR4</b>	<b>SR8</b>	<b>SR12</b>	<b>SR16</b>	<b>LOQ</b>
	<b>NLAB OUT</b>	<b>LAB OUT</b>	<b>NLAB IN</b>	<b>LAB IN</b>	<b><math>\mu\text{g.L}^{-1}</math></b>
<b>Desphenyl chloridazon</b>	0.662	3.492	2.530	2.822	0.021
<b>Epoxiconazole</b>	0.052				0.020
<b>Flufenacet</b>	0.020				0.010
<b>Mesosulfuron-methyl</b>	0.081				0.050
<b>Isoproturon</b>	0.015				0.009
<b>Propiconazole</b>	0.029				0.044
<b>Metazachlore ESA</b>		2.072	0.071		0.051
<b>Metolachlore ESA</b>		0.057	0.054	0.035	0.050
<b>Volume d'eau à l'exutoire du lysimètre (L)</b>	1.32	38.75	36.35	30.22	

NLAB OUT : Non labour, résidus exportés, LAB OUT : Labour, résidus exportés, NLAB IN : Non labour, résidus laissés sur la parcelle, LAB IN : Labour, résidus laissés sur la parcelle.

Le desphenyl chloridazon est présent en quantité importante pour trois des quatre lysimètres bien qu'aucune application de ce produit n'ait été recensée dans les archives disponibles à partir de 2005. Le résultat 'discordant' du quatrième objet (SR4) s'explique par le très faible volume d'eau récolté (1,32 litres).

Du metazachlore ESA (métabolite) est observé sur la parcelle SR8 bien qu'aucun traitement à base de metazachlore n'ait été réalisé sur la parcelle depuis 2005.

Du metolachlore ESA (métabolite) est observé sur les objets SR8, SR12 et SR16. La dernière application de ce produit (S-metolachlore) date de 2005.

Vu la faible quantité d'eau récoltée à l'exutoire du lysimètre de l'objet SR4, les matières actives décelées ne sont pas interprétées.

Le glyphosate pulvérisé le 21 août 2018 n'est pas observé dans les échantillons d'eau collectés en 2019.

L'interprétation ne doit pas se cantonner aux substances actives présentes dans les échantillons d'eau ; il convient également d'aborder les 'absentes' ; c'est-à-dire les substances pulvérisées sur le site expérimental depuis 2005 et qui ne sont pas observées dans les échantillons d'eau : la clomazone (appliquée en 2013 et 2017), le clopyralide (2017), le cloquintocet-mexyl (2014 et 2016), le desmedipham (2007 et 2017), le difeconazole (2017), le diflufenican (2011, 2012 et 2018), le dimethenamide-P (2007 et 2017), l'ethofumesate (2007 et 2017), le florasulam (2007, 2008, 2010 et 2016), le fluazifop-P-butyl (2017), l'iodosulfuron-méthyl-sodium (2008, 2010, 2011, 2012, 2014, 2016 et 2018), le mesotrione (2015), le metamitron (2007, 2017), le metconazole (2009 et 2014), le metsulfuron-méthyl (2006 et 2014), la pendimethaline (2013), le prothioconazole (2008, 2010, 2011, 2012, 2014, 2014 et 2018), le pyroxulam (2016), la terbuthylazine (2015), le thiaclopride (2009) et le triflurosulfuron-méthyl (2005, 2007 et 2017).

#### 4.1.4. Résultats d'analyses 'glyphosate' des échantillons de sol

Les résultats donnés dans les tableaux 21, 22 et 26 se lisent comme suit :

- Le chiffre sans parenthèses est la teneur en composé mesurée en  $\text{mg.kg}^{-1}$ .
- Le chiffre entre parenthèse est la teneur mesurée inférieure à la LOQ mais supérieure à la LOD. Cette valeur doit donc être utilisée avec précaution.
- <LOD signifie qu'un signal chromatographique correspondant au composé recherché a été identifié mais qu'il est inférieur à la limite de détection.
- Lorsque la case est vide, aucune présence du composé n'a été identifiée lors de l'analyse.

**Tableau 21. Teneur en glyphosate dans les sols des parcelles de l'essai Sol-Résidus. Automne.**

Date de prélèvement	Horizon (cm)	SR4 NLAB OUT		SR8 LAB OUT		SR12 NLAB IN		SR16 LAB IN	
		Gly ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	AMPA ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )						
16/08/2018	0-30	<LOD	(0.02)			<LOD	(0.04)		(0.04)
	0-10			<LOD	<LOD				
	10-20			<LOD	(0.03)				
	20-30			<LOD	<LOD				
Application de glyphosate le 21/08/2018 (4,86 L.ha <sup>-1</sup> à 360 g.L <sup>-1</sup> )									
23/08/2018	0-10	0.42	0.07	0.54	0.05	0.11	0.11	0.36	0.08
	10-20	0.07	<LOD	0.12	(0.03)	<LOD	(0.04)	0.22	0.06
	20-30	<LOD	<LOD	0.06	<LOD	<LOD	(0.03)	0.17	0.05
31/08/2018	0-10	0.12	0.05	0.14	0.06	0.09	0.10	0.09	0.08
	10-20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		0.07
	20-30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		(0.03)		(0.04)
	30-60	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD		<LOD
6/09/2018	0-10	0.08	0.05	0.11	0.07	0.09	0.12	0.11	0.09
	10-20	<LOD	<LOD	<LOD	(0.03)		(0.04)		0.05
	20-30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD		(0.04)
	30-60	0.06	<LOD	(0.02)	<LOD				<LOD
14/09/2018	0-30	0.04	(0.03)	0.04	0.08		0.08		0.07
	30-60	(0.03)	<LOD	(0.03)	<LOD		<LOD		<LOD
21/09/2018	0-30	0.04	(0.04)	0.05	0.09		0.08		0.08
	30-60	(0.02)	<LOD	<LOD	<LOD				<LOD
1/10/2018	0-30	0.04	0.05	0.04	0.08		0.08		0.07
	30-60	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		(0.03)		<LOD

NLAB OUT : Non labour, résidus exportés, LAB OUT : Labour, résidus exportés, NLAB IN : Non labour, résidus laissés sur la parcelle, LAB IN : Labour, résidus laissés sur la parcelle.

La dose de glyphosate appliquée sur ces parcelles est de 4,86 L.ha<sup>-1</sup> à 360 g.L<sup>-1</sup>. A cette dose, pour une épaisseur de sol de 10 cm avec une densité de 1,5, la concentration maximale possible dans le sol est de 1,2 mg.kg<sup>-1</sup>.

La parcelle SR8 est celle qui a la plus forte teneur en glyphosate deux jours après épandage avec une concentration de 0.54 mg.kg<sup>-1</sup> (tableau 21). Cependant cette concentration représente moins de la moitié de la dose qui a été appliquée au champ. Cette différence peut s'expliquer par la présence de végétation ayant intercepté le produit. En effet le glyphosate est dosé dans le sol uniquement, débarrassé des éventuels débris végétaux après tamisage.

La pluie du 17 aout (8,7 mm<sup>6</sup>) a vraisemblablement contribué à la lixiviation du produit dans la couche 10-20 cm observée le 23 aout.

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

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

Le 28 mars 2019, un second traitement de glyphosate a été réalisé sur les deux objets sans labour, parcelles sur lesquelles subsistaient les CIPAN semées l'automne précédent. Des échantillons de sol ont été prélevés préalablement et après cet apport en vue d'analyses (tableau 22).

---

<sup>6</sup> Station météorologique d'Ernage / CRA-W

**Tableau 22. Teneur en glyphosate sur les parcelles de l'essai Sol-Résidus. Printemps.**

date	horizon (cm)	SR4 NLAB OUT		SR12 NLAB IN	
		glyphosate (mg.kg <sup>-1</sup> )	AMPA (mg.kg <sup>-1</sup> )	glyphosate (mg.kg <sup>-1</sup> )	AMPA (mg.kg <sup>-1</sup> )
27/03/2019	0-10	(0.03)	(0.04)	(0.03)	0.06
	10-20				
	20-30				
Application de glyphosate le 28/03/2019 (5L.ha <sup>-1</sup> à 360 g.L <sup>-1</sup> )					
28/03/2019	0-10	0.54	0.06	0.56	0.13
	10-20	<LOD		(0.02)	
	20-30	<LOD		<LOD	
3/04/2019	0-10	0.51	0.07	0.46	0.15
	10-20		<LOD		
	20-30				
10/04/2019	0-10	0.50	0.15	0.42	0.22
	10-20				<LOD
	20-30				
	30-40				<LOD
17/04/2019	0-10	0.31	0.11	0.28	0.107
	10-20		<LOD		<LOD
	20-30		<LOD		<LOD
	30-60	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
24/04/2019	0-10	0.21		0.18	
	10-20				
	20-30				
	30-60	0.06			
29/04/2019	0-10	0.27		0.18	
	10-20				
	20-30				
	30-60				

NLAB OUT : Non labour, résidus exportés, NLAB IN : Non labour, résidus laissés sur la parcelle.

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

Des échantillons de sol ont ensuite été prélevés à une fréquence hebdomadaire jusqu'au 29 avril 2019. Les résultats des analyses indiquent un niveau de concentration comparable à celui observé lors du traitement réalisé en aout 2018.

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

Les données météo du CRA-W/réseau Pameseb montrent que les températures moyennes pour l'automne 2018 ont été supérieures de 5,6°C à celles du printemps 2019. Cet écart pourrait expliquer la différence de vitesse de dégradation entre ces deux périodes. En effet d'après Bento *et al.*, (2016) le glyphosate est trente fois plus persistant quand il fait froid et sec que lorsqu'il fait chaud et humide. La DT 50 (durée de demi-vie) pour le glyphosate peut varier de 1,5 à 53,5 jours.

Par ailleurs, l'impact positif de l'enfouissement systématique des résidus observé lors du premier traitement (tableau 21) n'a plus été observé lors de ce second traitement (tableau 22).

#### **4.1.5. Résultats d'analyses multi-résidus des échantillons de sol**

Des échantillons de sol ont été prélevés le 29 octobre en vue du dosage d'une quinzaine de substances actives.

Les résultats donnés dans les tableaux 23 et 27 se lisent comme suit :

- Le chiffre sans parenthèses est la teneur en composé mesurée en mg.kg<sup>-1</sup> ou en µg.L<sup>-1</sup>.
- <LOQ signifie qu'un signal chromatographique correspondant au composé recherché a été identifié mais qu'il est inférieur à la limite de quantification.
- Lorsque la case est vide, aucune présence du composé n'a été identifiée lors de l'analyse.

Les enseignements suivants peuvent être tirés de ces résultats :

- la présence de metamitron, d'ethofumesate et de desmediphame s'explique par les apports réalisés lors du désherbage de la betterave au printemps 2017. Les deux premières substances ne sont quasiment observées que dans la couche de surface ;
- le chloridazon est 'logiquement' bien présent, même dans la couche sous-jacente ; ce qui concorde avec les observations réalisées dans les eaux de percolation (tableau 20) ;
- la présence de clothianidine (néonicotinoïde utilisé pour l'enrobage des graines de betterave) s'explique par la culture de betterave en 2017 ;
- l'isoproturon, appliqué en 2006, n'est pas quantifiable ;
- la présence de terbuthylazine s'explique par un apport réalisé en 2015 lors du désherbage du maïs. Par contre, le flufenacet apporté au même moment n'a été décelé que dans un des objets ;
- la présence importante d'epoxiconazole fait suite à des apports réalisés en 2006, 2008, 2012, 2014 et 2016 pour la protection (fongicide) du froment ;
- la présence du propiconazole et difenoconazole s'explique par un apport réalisé en 2017 pour la protection (fongicide) de la betterave.

Tableau 23. Résultats de la méthode multi-résidus sur les parcelles de l'essai Sol/Résidus. Prélèvements effectués le 29/10/2018. Concentration en mg.kg<sup>-1</sup>.

	SR4 NLAB OUT		SR8 LAB OUT		SR12 NLAB IN		SR16 LAB IN	
	0-30 cm	30-60 cm	0-30 cm	30-60 cm	0-30 cm	30-60 cm	0-30 cm	30-60 cm
<b>Metamitron</b>	2.0		2.0	<LOQ	1.5	<LOQ	2.3	
<b>Chloridazon</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Imidacloprid</b>	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ			<LOQ
<b>Clothianidine</b>	4.2		2.9	<LOQ	2.1	<LOQ	2.9	<LOQ
<b>Metazachlor</b>	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Isoproturon</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Desmedipham</b>	1.3	1.2	1.4	1.0	1.2	1.0	1.1	1.0
<b>Phenmedipham</b>	<LOQ		<LOQ		<LOQ		<LOQ	
<b>Clomazone</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Ethofumesate</b>	3.6	<LOQ	4.4	1.2	3.5	1.4	3.8	<LOQ
<b>Terbutylazine</b>	0.5	<LOQ	1.0	<LOQ	0.4	<LOQ	1.0	<LOQ
<b>Flufenacet</b>			<LOQ	<LOQ				
<b>Epoxiconazole</b>	18.5	3.1	23.7	5.0	16.6	4.7	20.8	4.3
<b>Propiconazole</b>	5.7	3.4	4.6	3.0	4.5	3.7	4.6	3.6
<b>Difenoconazole</b>	8.8	7.1	6.6	6.8	7.3	7.0	8.3	8.1

NLAB OUT : Non labour, résidus exportés, LAB OUT : Labour, résidus exportés, NLAB IN : Non labour, résidus laissés sur la parcelle, LAB IN : Labour, résidus laissés sur la parcelle.

## 4.2. Parcelles situées en Hesbaye

### 4.2.1. Introduction

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

L'itinéraire cultural de ces quatre parcelles permet de distinguer deux groupes : un premier qualifié de 'conventionnel' et un second plus 'intensif' (régulièrement deux récoltes par an) (tableau 24).

**Tableau 24. Successions culturales sur les parcelles équipées d'un lysimètre.**

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

Sur les 81 molécules appliquées sur l'ensemble de ces 4 parcelles entre 2014 et 2018, 39 sont recherchées par la méthode multi-résidus eau.

### 4.2.2. Résultats des analyses des échantillons d'eau

Compte tenu des conditions climatiques particulièrement chaudes et sèches du printemps-été 2018, de l'eau n'a été collectée qu'à l'exutoire de la parcelle Bovenistier, irriguée pour les besoins des cultures de pois et de haricots.

L'absence d'eau dans les trois autres lysimètres s'explique en outre par la présence de betterave, culture à cycle long et enracinement profond ainsi que par le froment, également à enracinement profond dont la récolte a été suivie d'un semis d'une culture intermédiaire piège à nitrate (CIPAN) qui n'a été détruite qu'au printemps 2019.

Cinq échantillons d'eau ont été collectés et analysés (tableau 25). Les résultats de ces analyses révèlent la présence de 2,6 dichlorobenzamide, métabolite bien présent dans les eaux souterraines (figure 1) à une concentration supérieure à la limite de potabilité. Ce métabolite est associé à la substance active dichlobenile, herbicide total largement utilisé par les communes dans les cimetières pour ses 'qualités' de rémanence et interdit d'utilisation depuis 2009. L'usage de dichlobenile (non renseigné par l'agriculteur) est hautement improbable vu la fréquence des semis et récolte sur cette parcelle.

La source de ce métabolite est toute autre. En fait, cette substance est également un métabolite du fluopicolide (Ellegaard-Jensen *et al.*, 2017) présent dans certains fongicides autorisés en culture de

chou-fleur, oignons, épinard et pomme de terre. Dans le cas présent, il a été appliqué sur cette parcelle en 2014 (nom du produit : Infinito).

La présence de desphenyl chloridazon (également en concentration supérieure à la limite de potabilité) illustre la rémanence de ce métabolite : il n'y a eu, depuis 2006, aucune application de chloridazon et nous n'avons pas d'information sur un usage antérieur à 2006.

La bentazone est observée à une concentration moyenne de  $0.011 \mu\text{g.L}^{-1}$ , soit à une concentration dix fois inférieure à la limite de potabilité :  $0.1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Elle a été utilisée à deux reprises depuis 2010 : en 2011 et en 2018.

Le metolachlore ESA, métabolite du S-metolachlore, est observé à une concentration moyenne de  $2,627 \mu\text{g.L}^{-1}$ , supérieure à la limite de potabilité. Un usage est renseigné en 2016 et 2018 pour le désherbage de fèves des marais et haricot.

**Tableau 25. Teneur en PPP en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans l'eau prélevée dans le lysimètre de la parcelle Bovenistier.**

	18/01/2019	13/02/2019	25/02/2019	14/03/2019	27/03/2019	LOQ $\mu\text{g.L}^{-1}$
<b>2,6 dichlorobenzamide</b>	0.822	0.832	0.829	0.867	0.890	0.050
<b>Desphenyl chloridazon</b>	6.533	6.181	5.907	5.839	6.727	0.021
<b>Bentazone</b>	0.019	0.015	0.018	0.019		0.008
<b>Metolachlore ESA</b>	2.514	2.640	2.737	2.720	2.602	0.050
<b>Volume d'eau à la sortie du lysimètre (L)</b>	13.75	30.6	15.22	3.11	30.87	

Comme pour le site de Gembloux, l'interprétation ne doit pas se cantonner aux substances actives présentes dans les échantillons d'eau ; il convient également d'aborder les 'absentes' ; c'est-à-dire les substances pulvérisées sur la parcelle Bovenistier depuis 2010 et qui ne sont pas observées dans les échantillons d'eau : l'aclonifen (appliquée en 2014), l'azoxystrobine (2010 et 2013), la clomazone (2011, 2013, 2016 et 2018), le clopyralide (2012 et 2016), le cloquintocet-mexyl (2015), le cymoxanil (2014, 2016 et 2018), le cyprodinil (2011 et 2018), le difenoconazole (2012, 2013), le diméthomorphe (2016), l'époxiconazole (2015), l'éthofumesate (2011, 2012, 2016 et 2018), le florasulam (2015), le fluazifop-P-butyl (2010), le fluazinam (2014), le flufenacet (2014), le mefenpyr-diéthyl (2015 et 2017), le mesosulfuron-méthyl (2015), le metamitron (2012), le metazachlore (2010), le metsulfuron-méthyl (2017), la pendiméthaline (2010, 2011, 2013 et 2018), le pirimicarbe (2011, 2016 et 2018), le propiconazole (2012), le prothioconazole (2015) et le pyroxsulam (2015).

### 4.2.3. Résultats des analyses des échantillons de sol

Des échantillons de sol ont été prélevés en été, automne et au printemps 2019 sur les quatre parcelles en vue de doser les éventuels résidus de glyphosate.

Dans la parcelle Sole 4, les résultats de l'analyse effectuée sur l'échantillon de sol prélevé le 23 août indique la présence de glyphosate (tableau 26). Un traitement (5 L.ha<sup>-1</sup>) a été réalisé le 20 août. L'échantillon prélevé deux mois plus tard (29 octobre) révèle toujours la présence de glyphosate et d'AMPA, dans la parcelle, jusqu'à 90 cm.

Dans la parcelle Haute Bova, la concentration en AMPA au 29/10/2018 est importante (0.15 mg.kg<sup>-1</sup>) alors que la concentration en glyphosate est inférieure à la LOQ. La présence fait suite à un traitement réalisé début mars 2018, préalablement au semis de la betterave.

Tableau 26. Teneur en glyphosate et AMPA des parcelles situées en Hesbaye.

			glyphosate (mg.kg <sup>-1</sup> )	AMPA (mg.kg <sup>-1</sup> )
Sole 4	23/08/2018	0-30	0.30	< LOD
	29/10/2018	0-30	0.06	0.05
		30-60	0.05	< LOD
		60-90	< LOD	< LOD
Haute Bova	23/08/2018	0-30	< LOD	(0.03)
	29/10/2018	0-30	< LOD	0.15
		30-60		< LOD
		60-90		< LOD
	17/04/2019	0-10		< LOD
		10-20		< LOD
		20-30		
		30-60		
Chemin de fer	23/08/2018	0-30		
	16/10/2018	0-30		0.05
		30-60		< LOD
		60-90		< LOD
Bovenistier	16/10/2018	0-30		(0.03)
		30-60		< LOD
		60-90		< LOD

Les échantillons prélevés les 16 et 29 octobre 2018 ont également été analysés en multi-résidus (tableau 27).

Sur les 81 molécules appliquées sur l'ensemble de ces 4 parcelles entre 2014 et 2018, 24 sont recherchées par la méthode multi-résidus sol.

Les résultats indiquent :

- la présence de metamitron sur les parcelles Chemin de fer, Sole 4 et Haute Bova est une conséquence de traitements réalisés en 2017 ou 2018. Sur la parcelle Bovenistier, cette substance n'a pas été détectée ; un traitement ayant été effectué en 2012.
- la présence 'logique' de chloridazon dans les quatre parcelles et dans toutes les couches de sol échantillonnées ;
- la présence de 2,6-dichlorobenzamide est expliquée au paragraphe 4.2.2 ;
- la présence de clothianidine s'explique par la présence régulière de betteraves dans les successions culturales ;
- la présence de metazachlor est décelée (<LOQ) dans les quatre parcelles alors que pour trois d'entre elles, il n'a pas été utilisé depuis 2010 (pas d'information sur un usage auparavant) et que pour la quatrième, le dernier usage connu date de 2010 ;
- on observe une présence plus importante de clomazone sur la parcelle Bovenistier que sur la parcelle Chemin de fer. La première a fait l'objet de traitements en 2011, 2013, 2016 et 2018 alors que la seconde n'a été traitée, depuis 2010, qu'à une seule reprise, en 2018. Sur la parcelle de Bovenistier, l'application récurrente de clomazone et sa présence significative jusque dans la couche 60-90 cm ne donne cependant pas lieu à un flux dans l'eau (tableau 25) ;
- la présence importante d'ethofumesate sur les parcelles Bovenistier et Chemin de fer s'explique par plusieurs traitements en 2018 (Chemin de fer) ou un traitement annuel (2018, 2016, 2012 et 2011) (Bovenistier). A l'inverse, les concentrations sont plus faibles sur les parcelles Haute Bova et Sole 4 ; celles-ci n'ayant été respectivement traitées qu'en 2014 et 2017 ;
- l'epoxiconazole a été utilisé sur les quatre parcelles. Il montre une rémanence assez importante puisque le dernier traitement réalisé sur la parcelle Chemin de fer date de 2012 ;
- il en est de même pour le propiconazole puisque deux des quatre parcelles n'ont pas été traitées avec cette substance active depuis 2010 (pas d'information auparavant) ;
- pour trois des quatre parcelles, le gradient observé pour le difenoconazole est conforme à l'ancienneté des traitements : les valeurs les plus faibles sont observées dans la parcelle traitée en 2013 et les plus élevées dans la parcelle traitée en 2018.

Tableau 27. Résultats des analyses multi-résidus des parcelles situées en Hesbaye. Concentration en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

	29/10/2018						16/10/2018					
	Haute Bova			Sole 4			Bovenistier			Chemin de fer		
	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm	0-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
<b>Metamitron</b>	1.7	<LOQ	<LOQ	2.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7.2	3.7	7.6
<b>Chloridazon</b>	<LOQ			<LOQ								
<b>2,6 dichlorobenzamide</b>				1.4	<LOQ		2.1	1.6	1.0	0.8		
<b>Imidacloprid</b>	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Clothianidine</b>	7.4	<LOQ	<LOQ	6.4	<LOQ		1.7			2.6	<LOQ	<LOQ
<b>Metazachlor</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
<b>Isoproturon</b>	<LOQ			<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
<b>Desmedipham</b>	1.1	1.1	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.7	2.4	1.7
<b>Phenmedipham</b>	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Clomazone</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.3	8.4	8.0	3.9	<LOQ	1.5
<b>Ethofumesate</b>	3.0	<LOQ	1.2	5.1	2.3	1.4	6.8	9.1	7.8	6.6	2.9	3.9
<b>Terbuthylazine</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	0.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>Flufenacet</b>							<LOQ	<LOQ	<LOQ			
<b>Epoxiconazole</b>	16.9	5.2	3.8	19.6	7.8	3.5	11.0	6.4	5.4	17.6	11.0	5.4
<b>Propiconazole</b>	4.7	3.6	3.1	11.0	5.2	4.0	3.1	3.1	2.9	3.2	3.3	3.2
<b>Difenoconazole</b>	18.8	14.4	8.5	10.8	11.8	7.5	8.4	7.8	6.8	11.3	14.8	10.7

### 4.3. Conclusion

Les conditions climatiques du printemps-été 2018 n'ont pas été propices à la collecte de volumes d'eau représentatifs dans plusieurs lysimètres (principalement en Hesbaye). Néanmoins, les analyses d'eau réalisées ont permis de mettre en évidence quelques métabolites présents en concentration importante tel que le 2,6 dichlorobenzamide, le desphenyl-chloridazon et le metolachlore ESA.

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

Les analyses de sol ont régulièrement révélé des résultats cohérents vis-à-vis des traitements réalisés (relation dosage – ancienneté du traitement) et des observations réalisées aux exutoires des lysimètres.

Les prochaines analyses et observations permettront d'affiner l'interprétation.

## 5. Désherbage des céréales

### 5.1. Dispositif expérimental

Dans un souci de caractériser l'efficacité des méthodes disponibles actuellement pour réduire l'utilisation du glyphosate, cet essai comporte des modalités croisant l'utilisation de la herse étrille selon différentes intensités (0, 1, 2 et 3 passages) et l'utilisation d'herbicides sélectifs suivant différentes doses d'application (0, 1/2 dose et pleine dose). Cet essai est mené en petites parcelles d'expérimentations (2 x 8 m) selon un dispositif expérimental en quatre répétitions, sur les parcelles de la ferme expérimentale de Gembloux Agro Bio-Tech. Cet essai comporte 24 modalités différentes (figure 13).

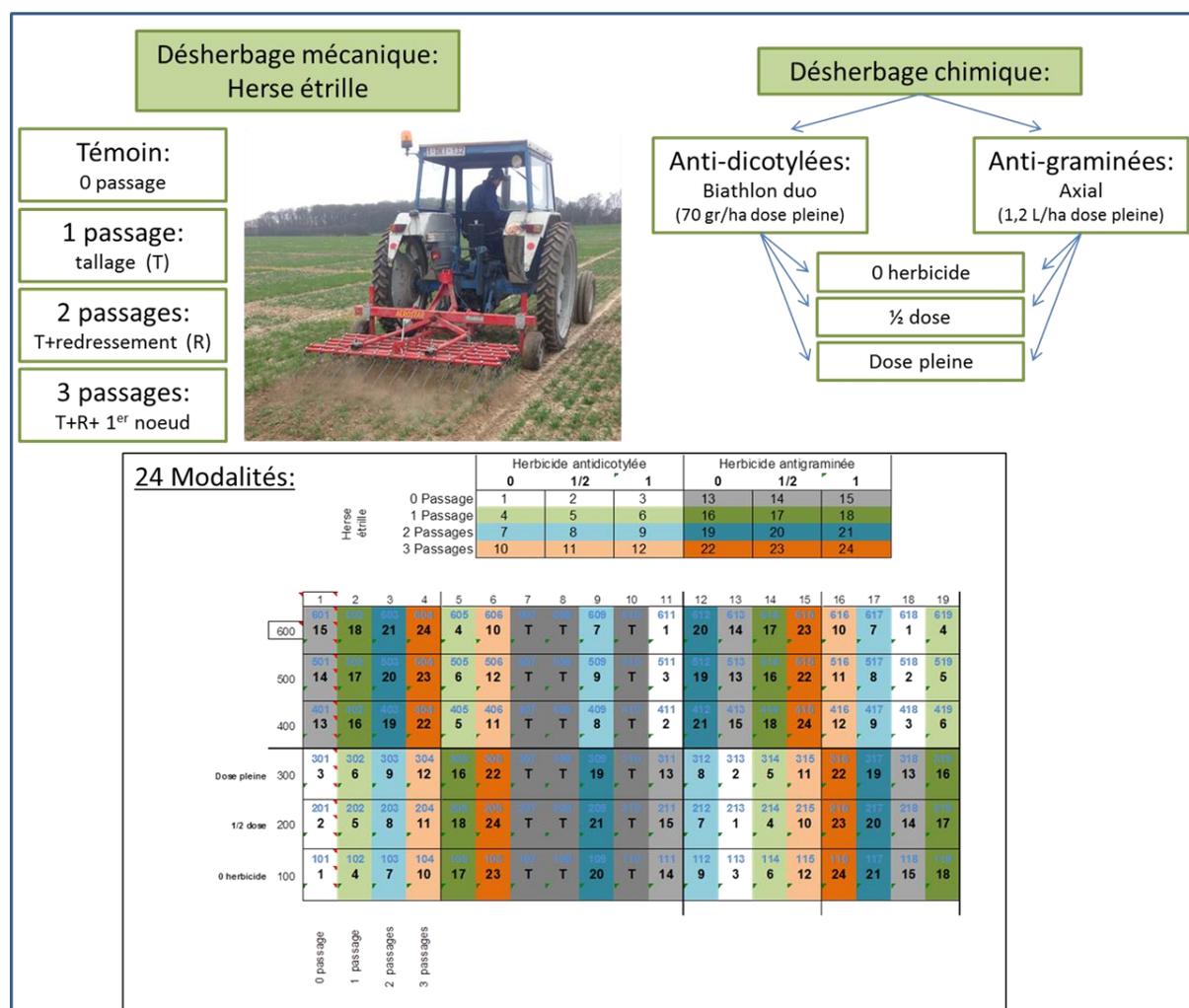


Figure 13. Essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019. Protocole expérimental.

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

## 5.2. Observations

L'ensemble des observations réalisées sur ces essais concernent la caractérisation du développement des cultures et des adventices au cours de la période végétative et la caractérisation des paramètres de rendements aux termes de la culture (tableau 28).

Les mesures réalisées se définissent par :

- Le relevé des adventices pour chaque modalité au sein de quadrats. Il concerne le relevé des différentes espèces observées, de leur dénombrement et de leur caractérisation. Celui-ci est réalisé au rythme des interventions réalisées sur les parcelles.
- Le relevé des stades du froment (échelle BBCH) et de son état sanitaire.
- La caractérisation des paramètres du rendement.

**Tableau 28. Récapitulatif des activités d'observation et de traitement pour l'essai désherbage Sol-Phy-Ly 2019.**

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

## 5.3. Résultats provisoires

La première année culturale en ce qui concerne cette partie du projet n'étant pas terminée, les résultats avancés dans cette partie sont incomplets et provisoires.

Seuls des résultats en lien avec les comptages d'adventices peuvent être présentés. Les résultats actuels sont issus des différents comptages réalisés après chaque passage de herse étrille mais les tendances observées doivent être complétées et confirmées par de nouvelles observations. En effet, l'action du désherbage chimique ne présentait pas encore son efficacité finale lors du dernier comptage. Dans ce sens, seule une présentation brève des résultats sera développée dans ce document.

Les conditions climatiques observées lors de ce printemps 2019 ont permis l'utilisation de la herse étrille aux stades prévus par le protocole (stades tallage, redressement et 1er nœud). En effet les caractéristiques de ce printemps ont permis d'obtenir des périodes de quelques jours (en rapport avec les stades visés), qui permettaient un ressuyage suffisant du sol de la parcelle et étaient accompagnés d'un temps sec dans les 48 heures après le passage d'outils. Grâce à ces caractéristiques, l'efficacité de la herse étrille a pu être satisfaisante, limitant le repiquage des adventices arrachées par le passage d'outil. Toutefois ces différentes périodes ont été séparées les unes des autres par des conditions humides avec une pluviométrie significative, permettant l'apparition de nouvelles adventices résultant du remaniement du sol en surface, créant des conditions propices à de nouvelles levées.

En ce qui concerne l'efficacité des différents systèmes étudiés dans le cadre de cet essai. Seules les tendances observées en lien avec l'efficacité de la herse étrille seront développées. Les résultats en lien

avec l'utilisation du désherbage chimique seront juste mis en avant à titre informatif en attente des prochains comptages.

De manière générale, nous observons des variabilités importantes entre répétitions pour une même modalité. Cette variabilité limite la validation des tendances par l'analyse statistique.

### 5.3.1. Effet de la herse étrille sur les populations d'adventices

Afin d'apprécier l'effet de l'utilisation de l'outil herse étrille sur le développement des adventices, cette partie s'intéressera aux répétitions sans désherbage chimique.

Les résultats obtenus par les différents comptages d'adventices au sein de quadrats d'1/4 de m<sup>2</sup>, font apparaître une efficacité de l'outil herse étrille sur les populations d'adventices. De manière générale nous observons un effet plus marqué sur les adventices de type dicotylées (figure 14).

En moyenne et au vu des conditions de l'année, la réalisation d'un seul passage de herse étrille ou de deux passages ne se différencie que très faiblement. Seul des effets au sein des populations de graminées sont observés. Les populations de dicotylées ne montrent pas de variations plus marquées lorsque deux passages de herse sont réalisés (au stade tallage et au stade redressement). Nous remarquons une baisse des populations de dicotylées d'environ 33% au sein des parcelles concernées par 1 seul passage au tallage. La réalisation d'un second passage au stade redressement n'a pas permis de baisser significativement ces populations. En ce qui concerne les populations de graminées, nous remarquons un intérêt plus marqué pour la réalisation du passage de herse étrille au stade redressement, en complément du premier passage. Dans le cas de ces adventices, nous remarquons un effet inverse sur leur population lorsque un passage de herse étrille est réalisé au stade tallage. En effet, leur population montre une tendance à être plus importante au niveau des comptages réalisés après le premier passage de herse. Cette observation se recense également au niveau des parcelles témoins et confirme les observations de terrain faisant apparaître de nouvelles levées de graminées. La réalisation d'un second passage au stade redressement permet quant à lui de diminuer ces populations de graminées de manière à retrouver des quantités d'individus plus faibles qu'au sein du premier comptage au T0.

La réalisation d'un troisième passage au stade 1er nœud complète les résultats précédents avec une diminution plus marquée des dicotylées. Pour cette modalité en 3 passages, nous observons une diminution générale des populations avec un bilan moyen de près de 50% pour les dicotylées et de 20 % pour les graminées.

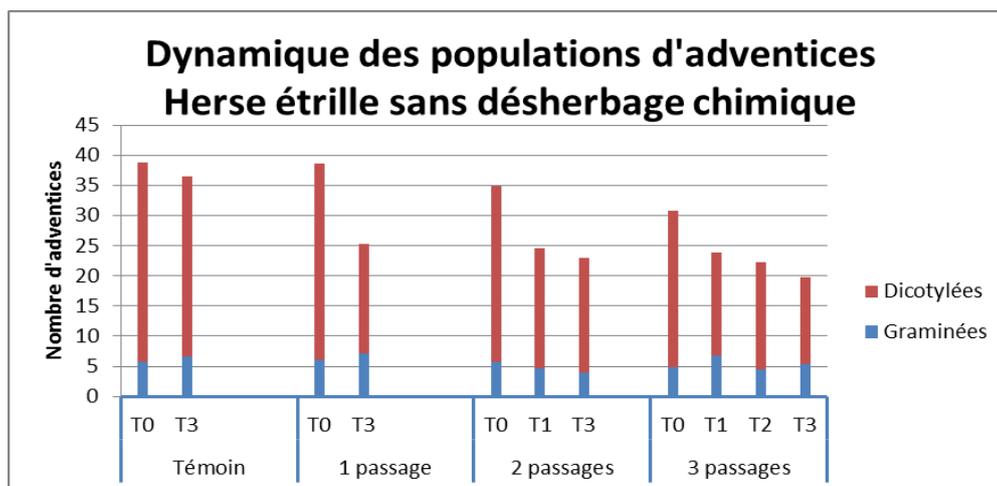


Figure 14. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de ¼ m<sup>2</sup>. T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).

### 5.3.2. Effet de la herse étrille et du désherbage chimique sur les populations d'adventices

Comme annoncé plus haut, les comptages d'adventices réalisés le 13/05/2019 ont fait apparaître des adventices jaunâtre ne permettant pas encore de caractériser correctement l'efficacité du désherbage sur leur devenir. Ces observations sont à l'image de l'efficacité des désherbages réalisés ce printemps, dans des conditions climatologiques froides et accentuées par des vents du nord et d'est, limitant l'activité de la végétation. Un comptage supplémentaire sera nécessaire afin de compléter les résultats actuels et caractériser l'efficacité réelle des désherbages réalisés.

Les résultats actuels font toutefois apparaître des tendances marquées pour l'utilisation des matières actives utilisées, en rapport avec leur spectre d'action. La figure 15 illustre les résultats observés au sein des modalités avec trois passages de herse étrilles et l'utilisation de l'anti-graminées (Axial 1.2 L/ha dose pleine). La figure 16 illustre les mêmes modalités avec l'utilisation de l'anti-dicotylées (Biathlon duo 70 gr/ha dose pleine).

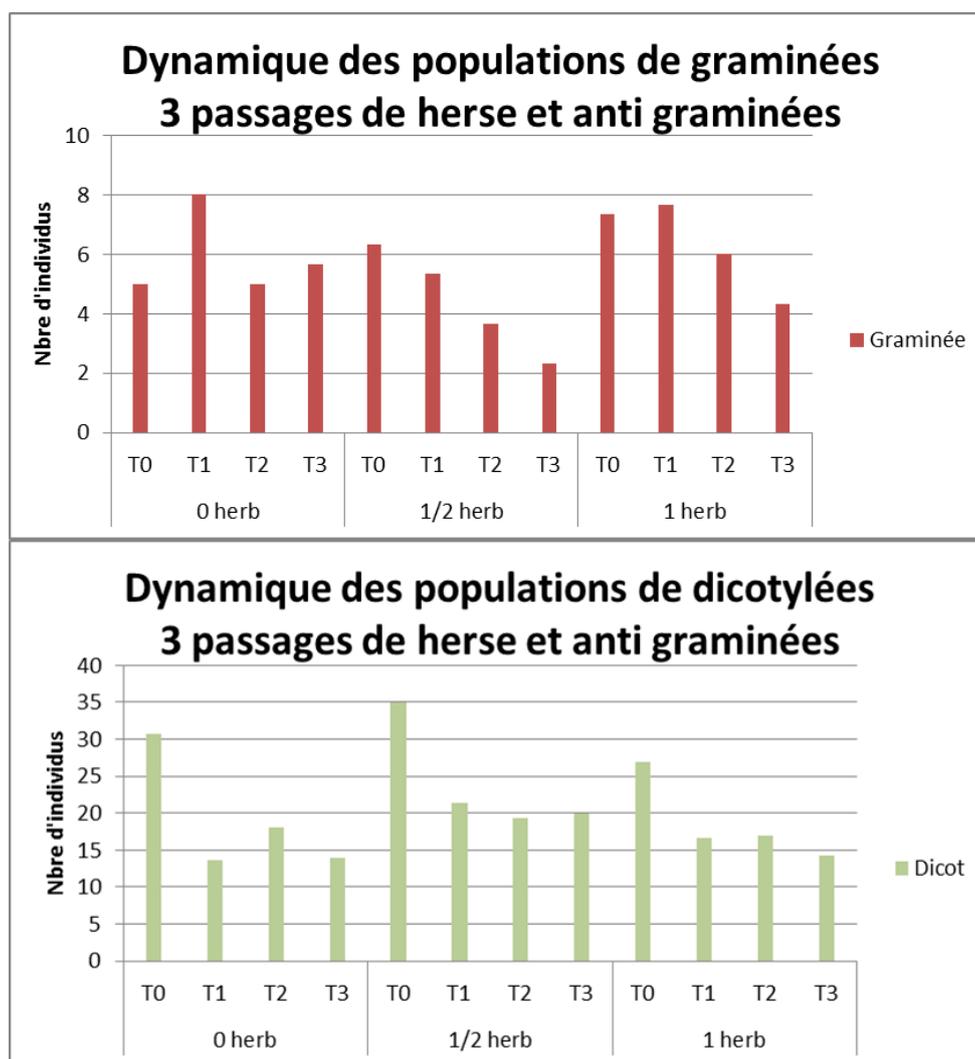


Figure 15. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités avec et sans désherbage chimique. Nombre d'adventices recensées par quadrats de  $\frac{1}{4}$  m<sup>2</sup>. T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).

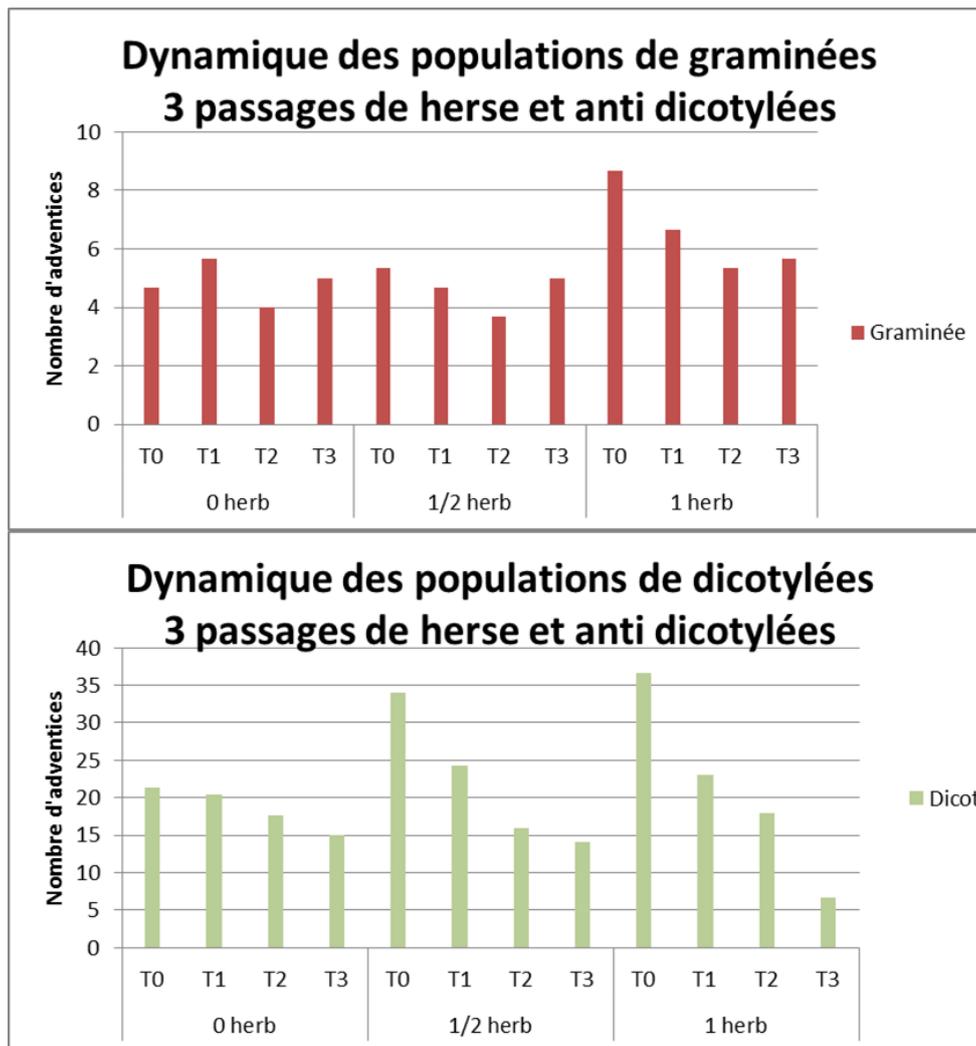


Figure 16. Dynamique des populations d'adventices au sein des modalités 3 passages de herse avec un traitement anti-dicotylées. Nombre d'adventices recensées par quadrats de  $\frac{1}{4}$  m<sup>2</sup>. T0 à T3 correspondent aux dates de comptages (T0 :28/03, T1 :10/04, T2 :23/04 et T3 :13/05).

#### 5.4. Discussions

Les résultats observés avec l'utilisation de la herse étrille montrent une efficacité partielle sur la gestion des adventices et plus particulièrement pour les graminées. Cette efficacité peut être interprétée avec les conditions climatiques de l'année ainsi que les limites de l'outil herse étrille.

Les conditions humides connues les jours suivant les différents passages de herse étrille ont conduit à l'observation de nouvelles levées d'adventices, limitant l'efficacité réelle du passage de la herse. Des conditions plus sèches à l'image de celles observées ces deux dernières années auraient certainement limité ces nouvelles levées et augmenté l'efficacité du système. Ces observations confirment le fait que l'efficacité des systèmes de désherbage mécanique est influencée par les conditions climatiques de l'année.

En ce qui concerne l'outil herse étrille, les limites de l'outil déjà mise en évidence dans d'autres travaux sont confirmées. En effet les caractéristiques de cet outil, constitué de rangées de dents vibrantes, limitent leur action dans la ligne de semis et concentrent leur passage dans un chemin préférentiel, centré entre ces lignes. Ces effets sont d'autant plus marqués dans nos essais où les passages d'outils sont obligatoirement réalisés dans le sens du semis. L'idéal serait de pouvoir réaliser des passages suivant un certain angle par rapport au semis, voire à la perpendiculaire de ce dernier.

## 6. Conclusions

---

L'année 2018-2019 constitue la première des trois années du projet Sol-Phy-Ly qui ambitionne de contribuer à :

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

Au cours de cette première année, un important travail de mise au point de méthodes a été réalisé par le partenaire CRA-W ; travail qui a permis l'analyse d'échantillons d'eau et de sol.

Sur le terrain, le partenaire Gembloux Agro-Bio Tech « Phytotechnie » a effectué les travaux agricoles sur le parcellaire expérimental SolRésidus afin de mener à bien les premières investigations sur le devenir du glyphosate après pulvérisation.

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

Enfin, le partenaire Gembloux Agro-Bio Tech « Phytotechnie » a mis en œuvre une expérimentation dédiée à la recherche d'alternatives au désherbage chimique des céréales.

Bien que provisoires et dans un contexte de sécheresse en 2018, les résultats enregistrés cette année ont d'ores et déjà mis en évidence une certaine concordance entre les traitements réalisés et les résidus observés dans le sol et dans l'eau, confirmant ainsi la pertinence de l'outil lysimétrique en matière d'observation des flux de substances actives et, le cas échéant, de prévention de la contamination des eaux souterraines.

## 7. Programme d'activités 2019-2020

---

### 7.1. Workpackage 2 : « parcelles en Hesbaye »

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

### 7.2. Workpackage 3 : « Sol-Résidus »

La culture de maïs, en place pour l'année culturale 2019, fera l'objet d'un traitement de bentazone. Cette molécule n'est pas agréée en Belgique pour cette culture mais a été choisie pour sa problématique reconnue dans les eaux souterraines. Cette application sera réalisée conformément à l'autorisation obtenue auprès du Service Public Fédéral.

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

Une méthode d'analyse de la bentazone dans le sol est en cours de développement et de validation afin de pouvoir faire un suivi de ce composé dans le profil de sol après son application sur l'essai sol/résidu. Des prélèvements seront effectués comme pour le glyphosate, c'est-à-dire 0-10, 10-20, 20-30 et 30-60 cm au minimum ; voire plus profondément si possible, afin de voir en combien de temps et comment la bentazone atteint les eaux souterraines.

Lors de l'hiver prochain un suivi des teneurs en PPP dans les eaux de collectes des lysimètres sera effectué. Ce suivi est bien entendu dépendant des conditions climatiques et principalement de l'intensité et de la fréquence des pluies.

## 8. Bibliographie

---

Actualisation des données et des indicateurs pesticides en vue de la présentation dans les rapports sur l'état de l'environnement wallon Applied microbiology – Phytopathology (ELIM-ELI-UCL) Earth and Life Institute Université catholique de Louvain. 2015. 139 pages [https://www.crphyto.be/sites/default/files/kcfinder/files/CRP\\_5\\_CORDER\\_ELIM\\_ELI\\_UCL\\_2015-1\(2\).pdf](https://www.crphyto.be/sites/default/files/kcfinder/files/CRP_5_CORDER_ELIM_ELI_UCL_2015-1(2).pdf)

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

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

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

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

EU SANTE/11813/2017 Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf) (Access on September 20, 2018)

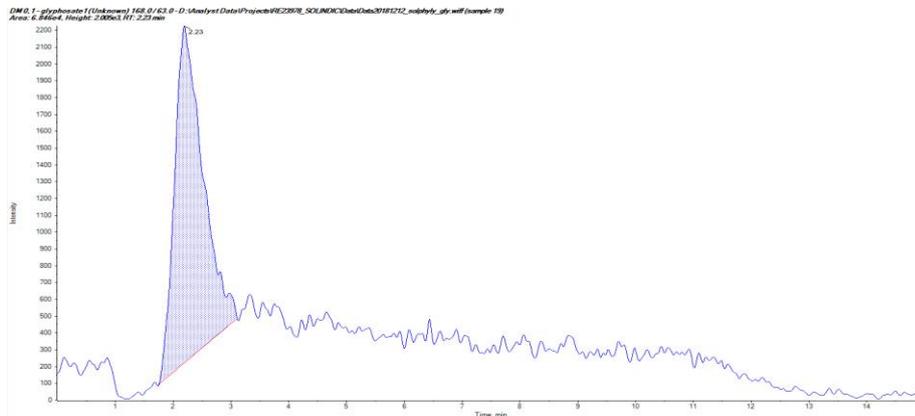
Gustafson D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339-357

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

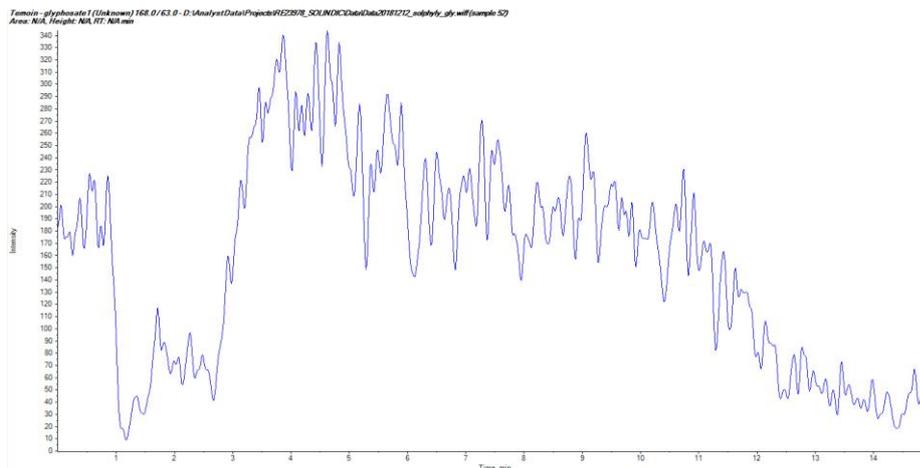
## 9. Annexes

### 9.1. Annexe 1 : Chromatogrammes représentatifs des analyses glyphosate et AMPA sur le sol par LC-MS/MS

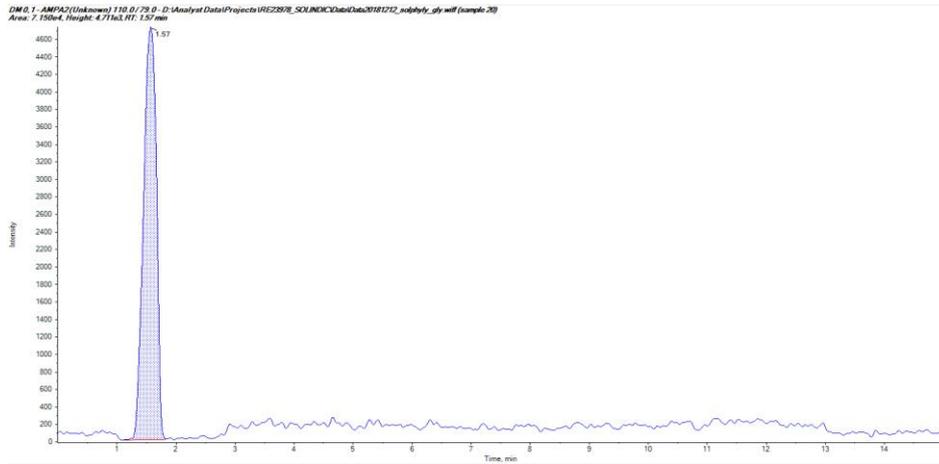
Glyphosate droite matrice concentration : 0.1 mg.kg<sup>-1</sup>



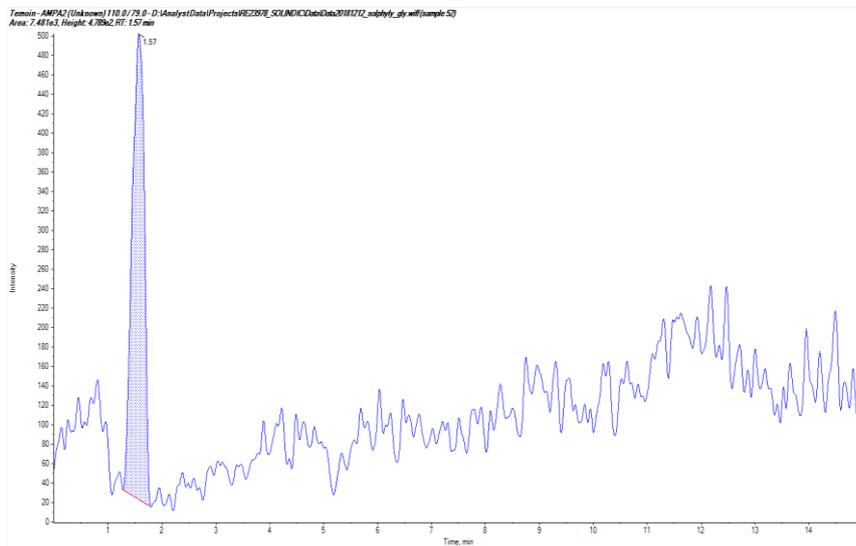
Glyphosate Blanc sol



AMPA droite matrice concentration : 0.1 mg.kg<sup>-1</sup>

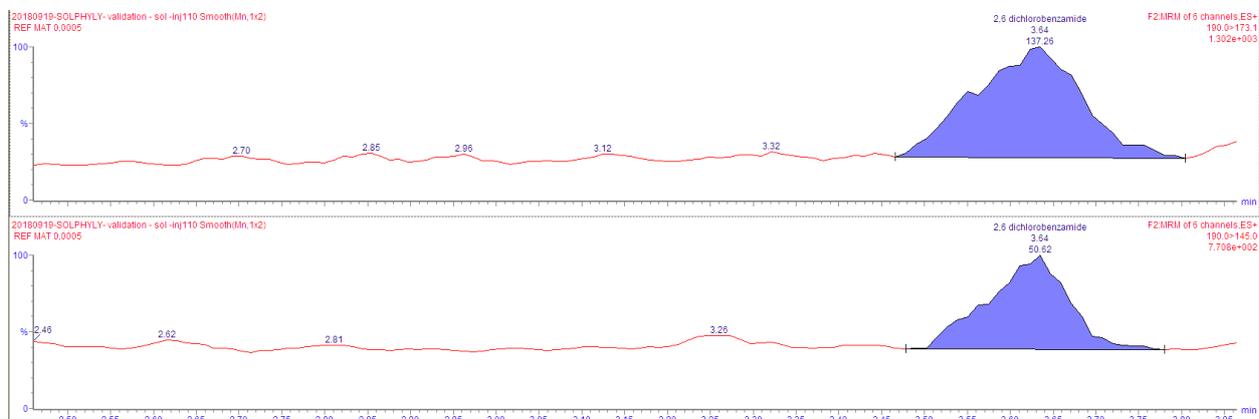


AMPA Blanc sol

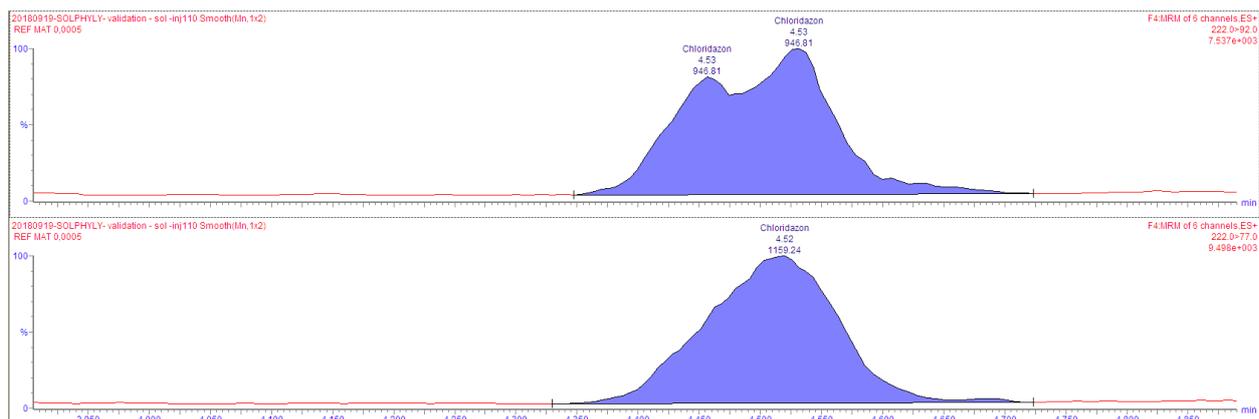


## 9.2. Annexe 2 : Chromatogrammes représentatifs des analyses multi résidus sol par LC-MS/MS ( $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ )

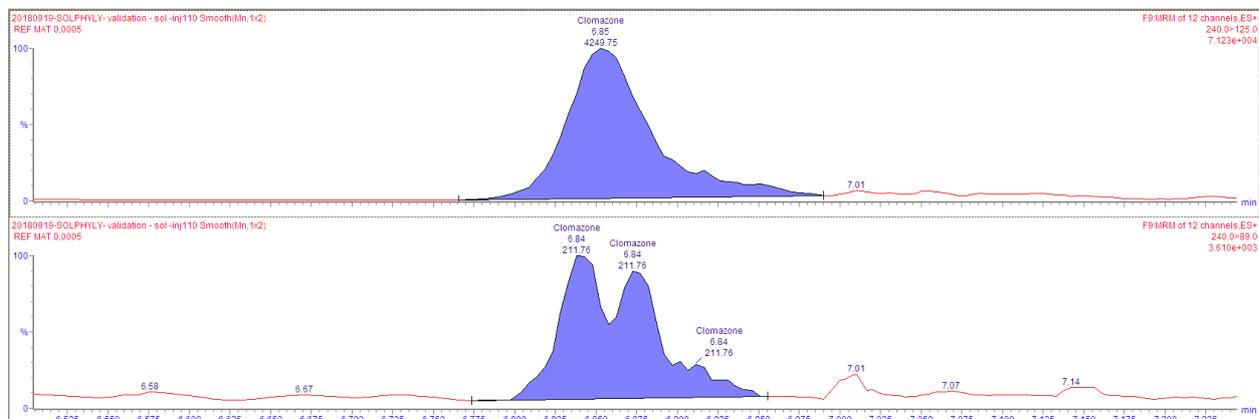
### 2,6-dichlorobenzamide



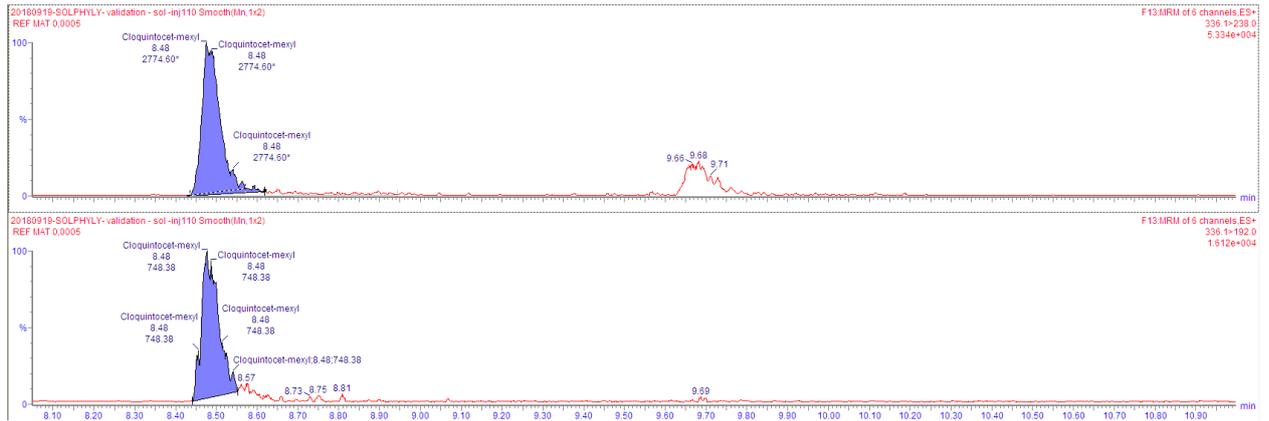
### Chloridazon



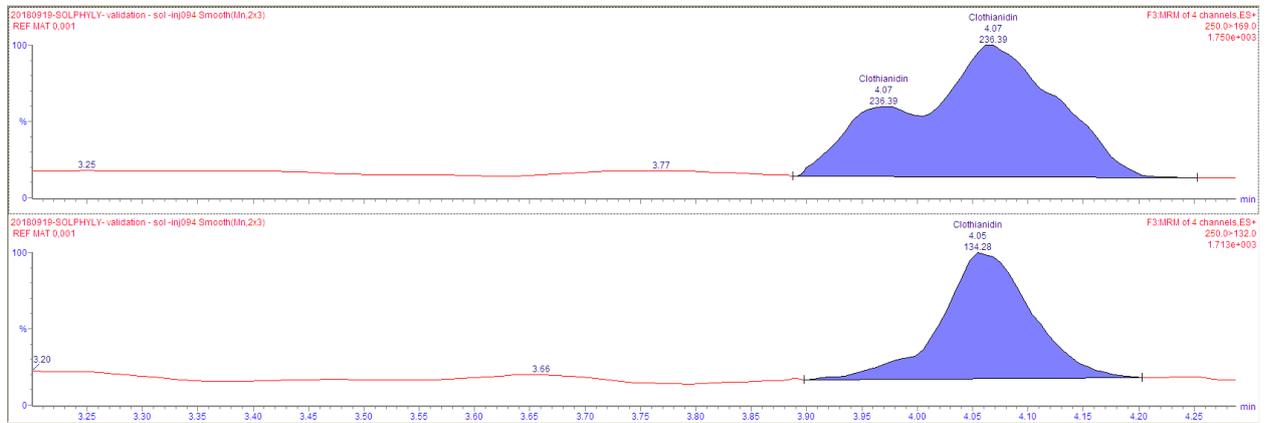
### Clomazone



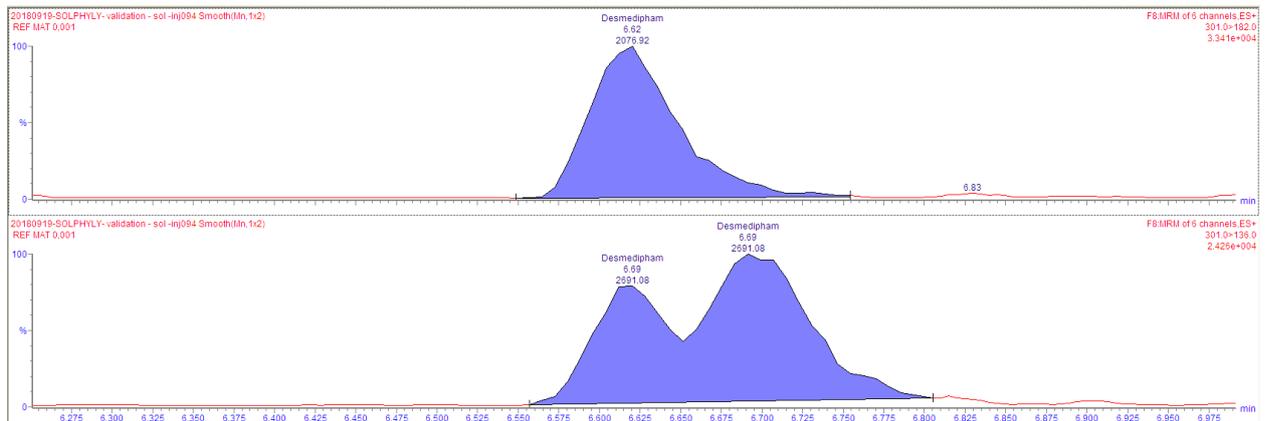
## Cloquintocet mexyl



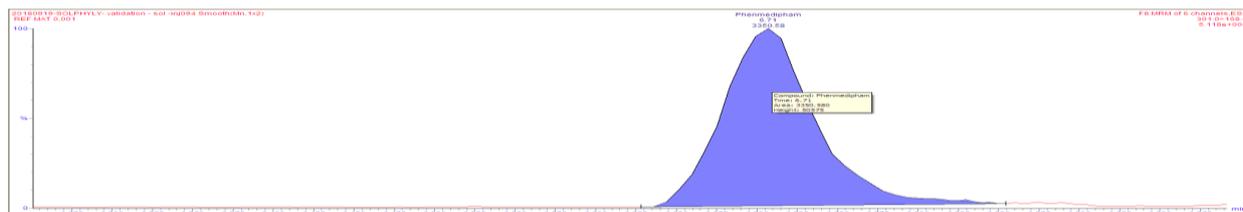
## Clothianidine (1 µg.L<sup>-1</sup>)



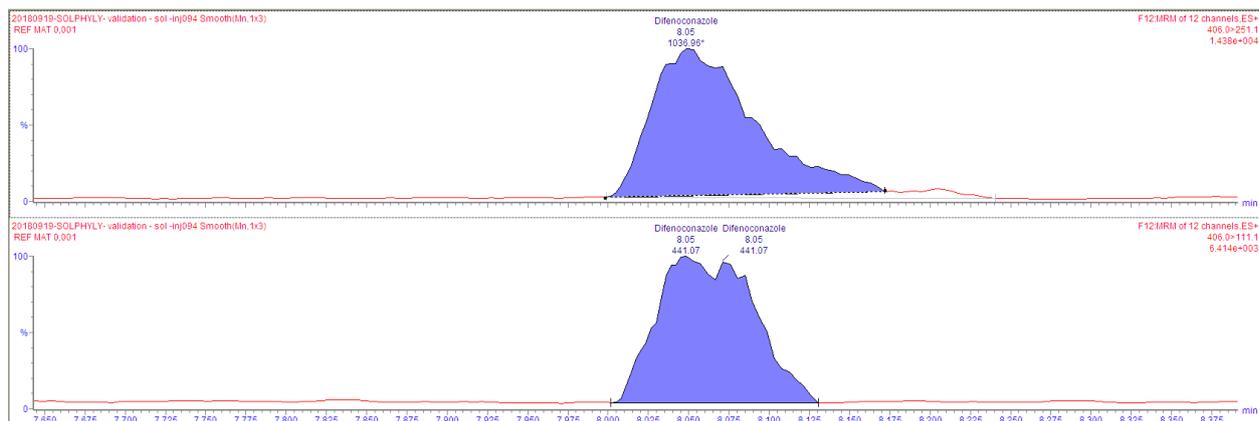
## Desmedipham (1 µg.L<sup>-1</sup>)



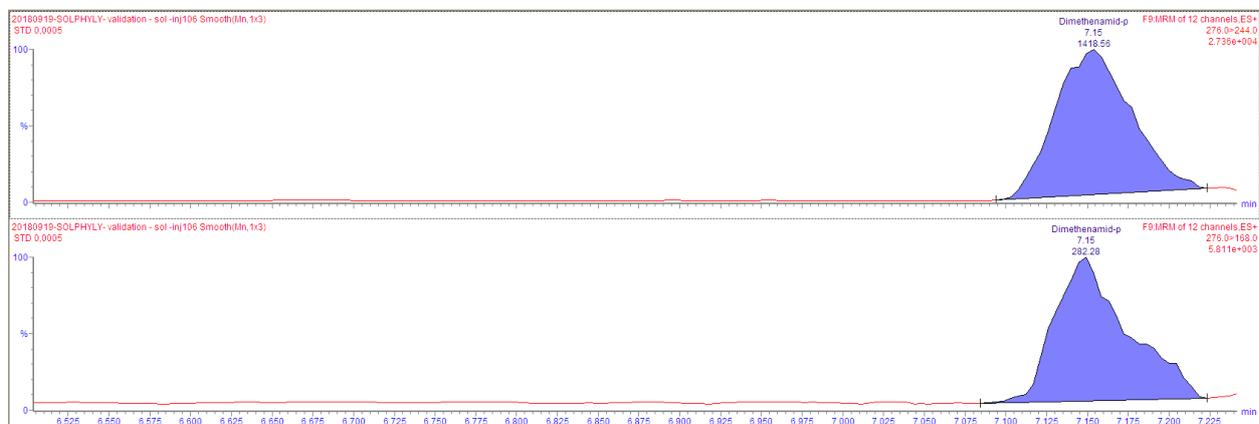
## Phenmedipham (1 µg.L<sup>-1</sup>)



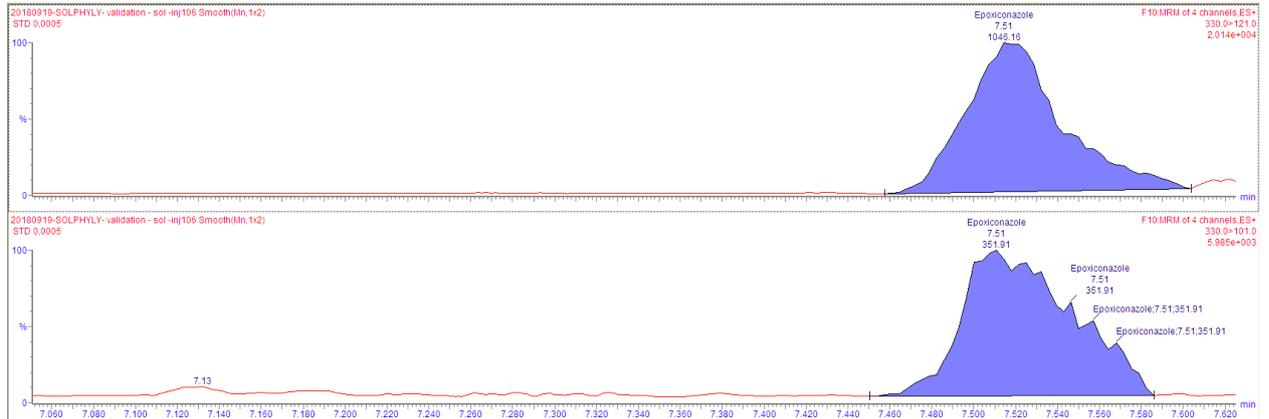
## Difenoconazole (1 µg.L<sup>-1</sup>)



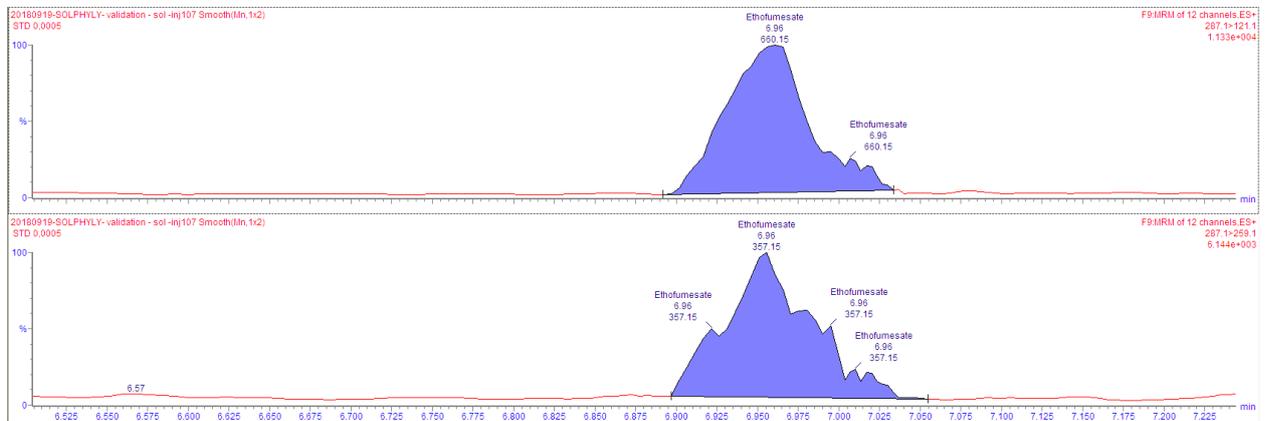
## Dimethenamid-P



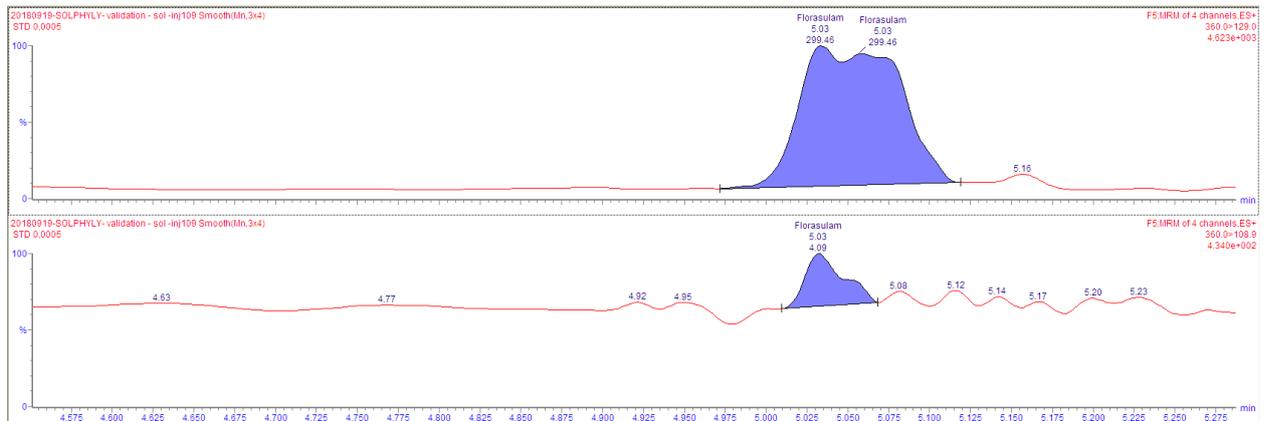
## Epoxiconazole



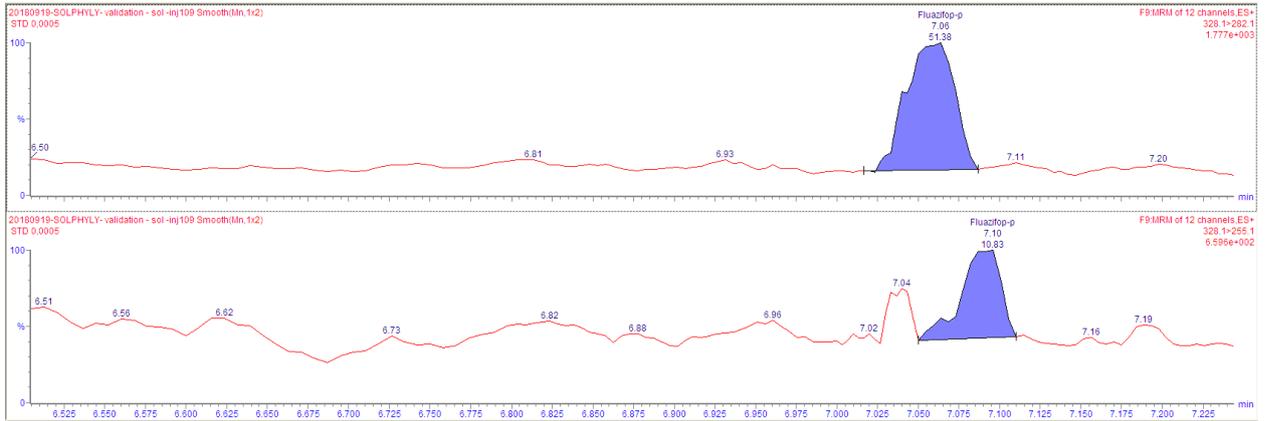
## Ethofumesate



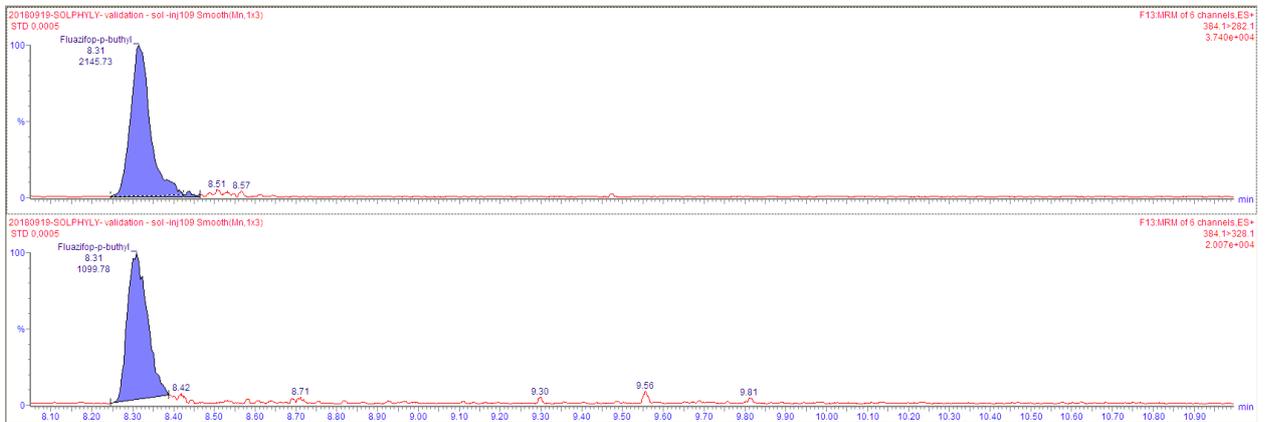
## Florasulam



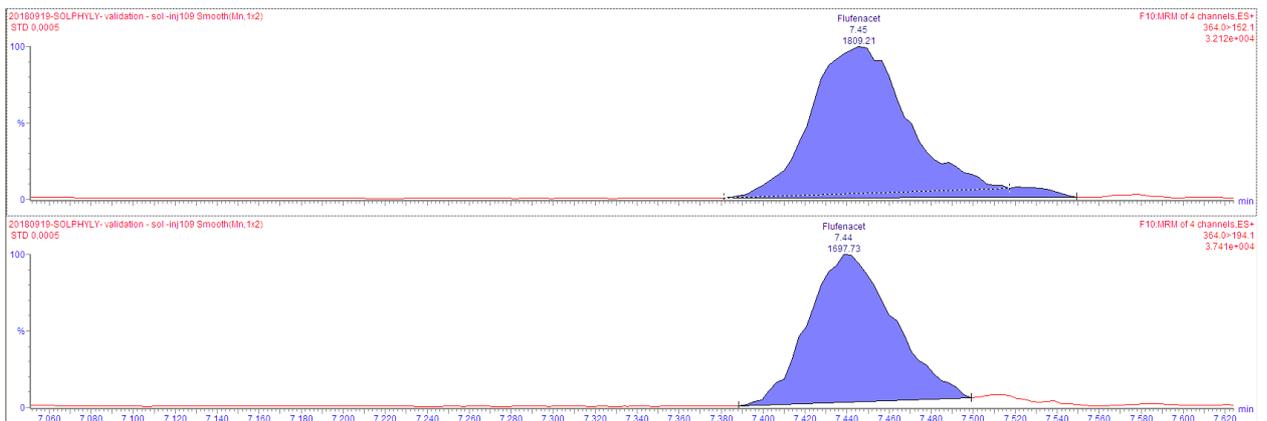
## Fluazifop-P



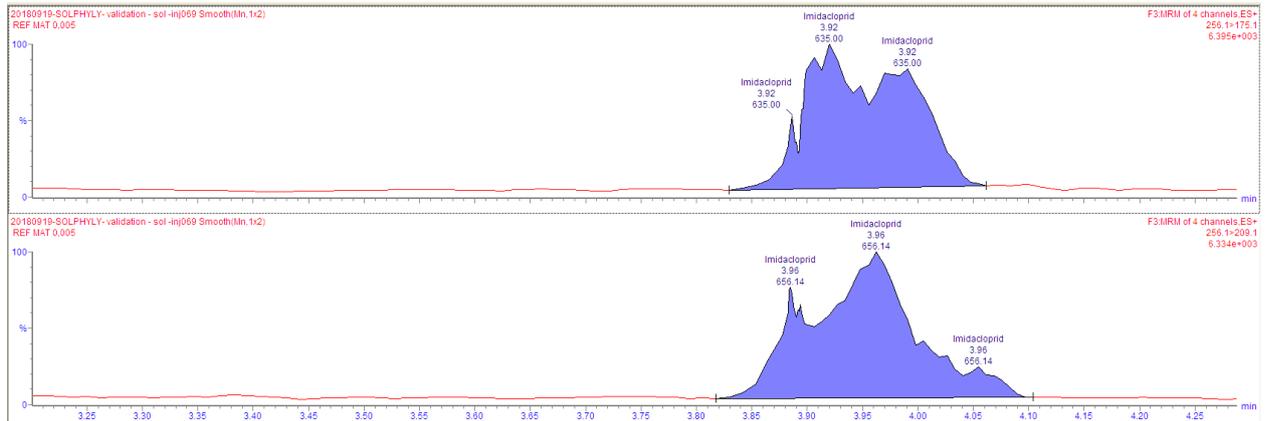
## Fluazifop-P buthyl



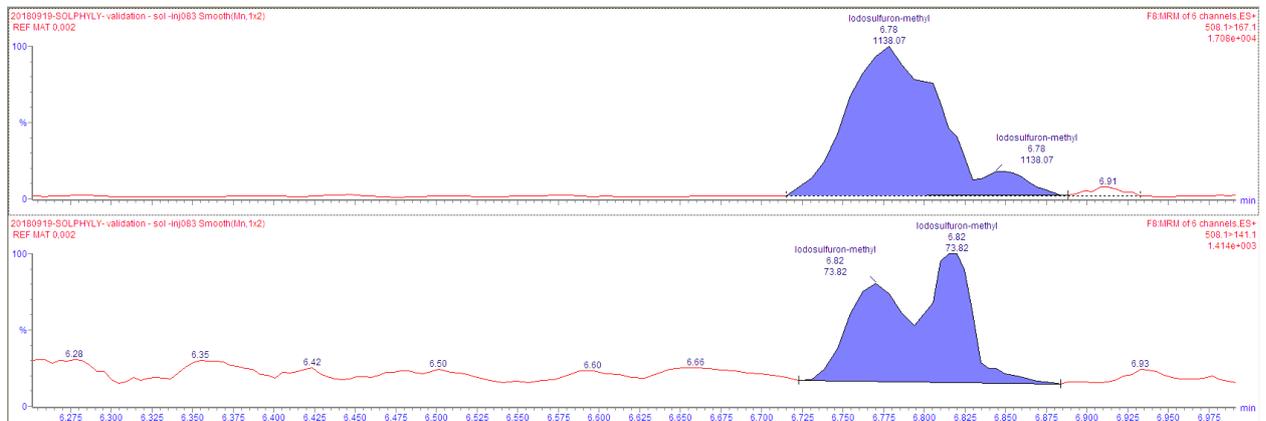
## Flufenacet



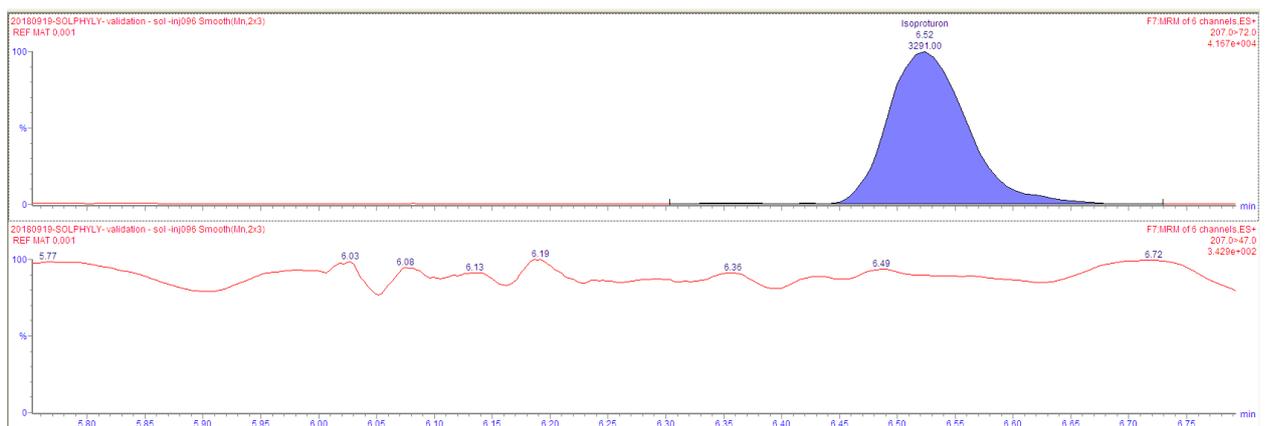
## Imidaclopride (5 µg.L<sup>-1</sup>)



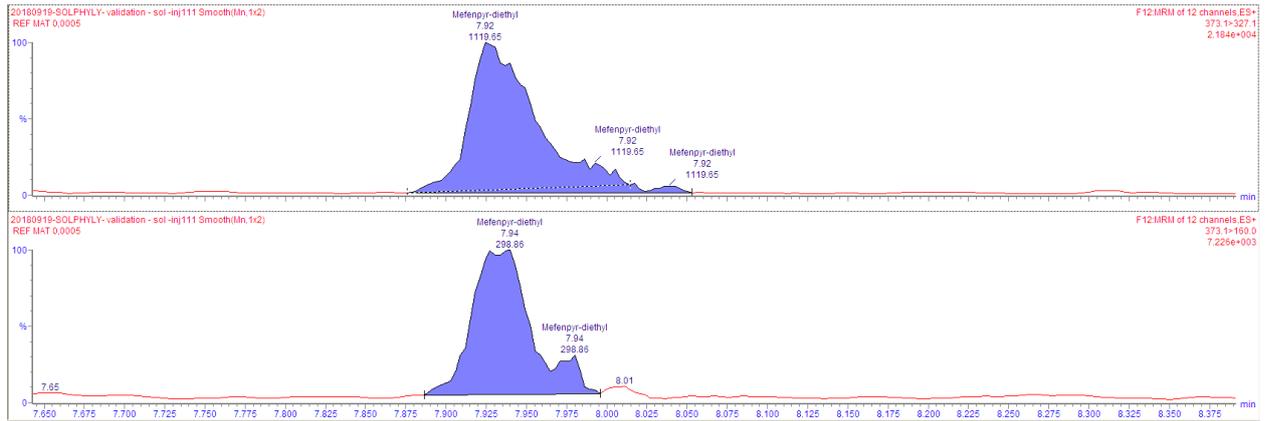
## Iodosulfuron-méthyl (2 µg.L<sup>-1</sup>)



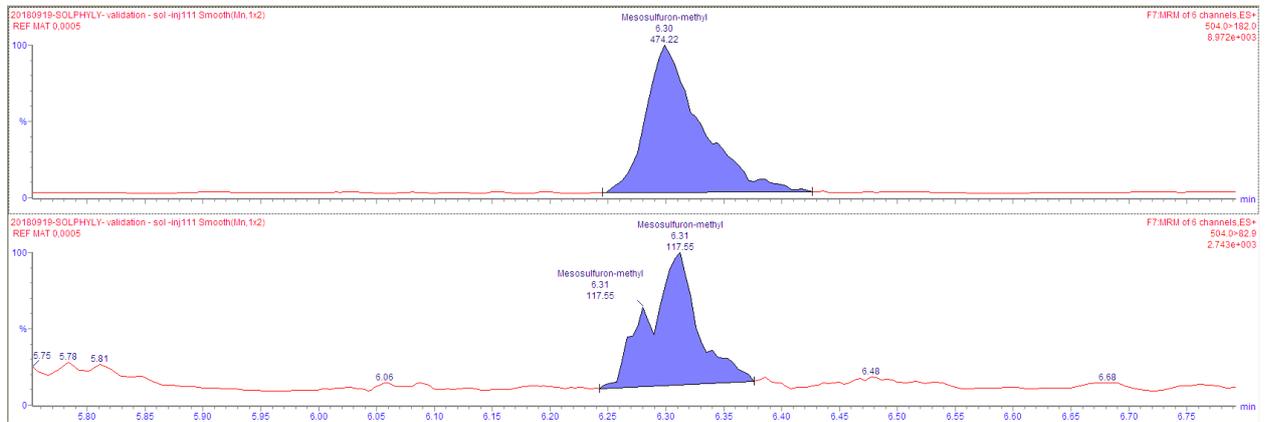
## Isoproturon (1 µg.L<sup>-1</sup>)



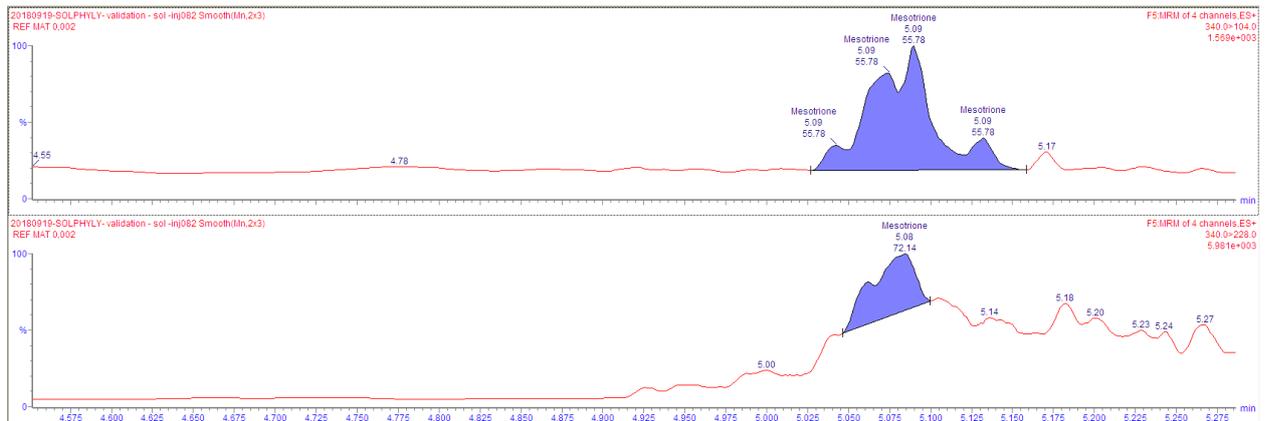
## Mefenpyr diethyl



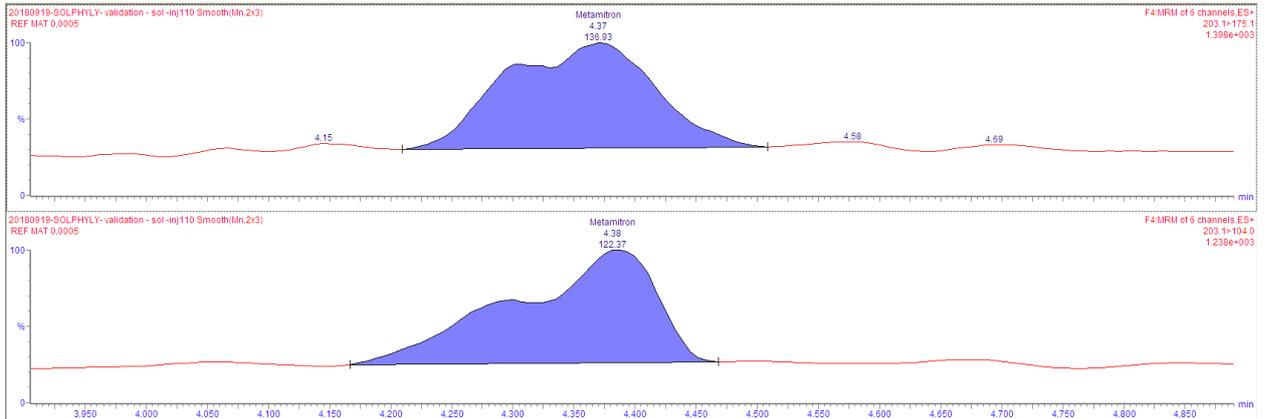
## Mesosulfuron -méthyl



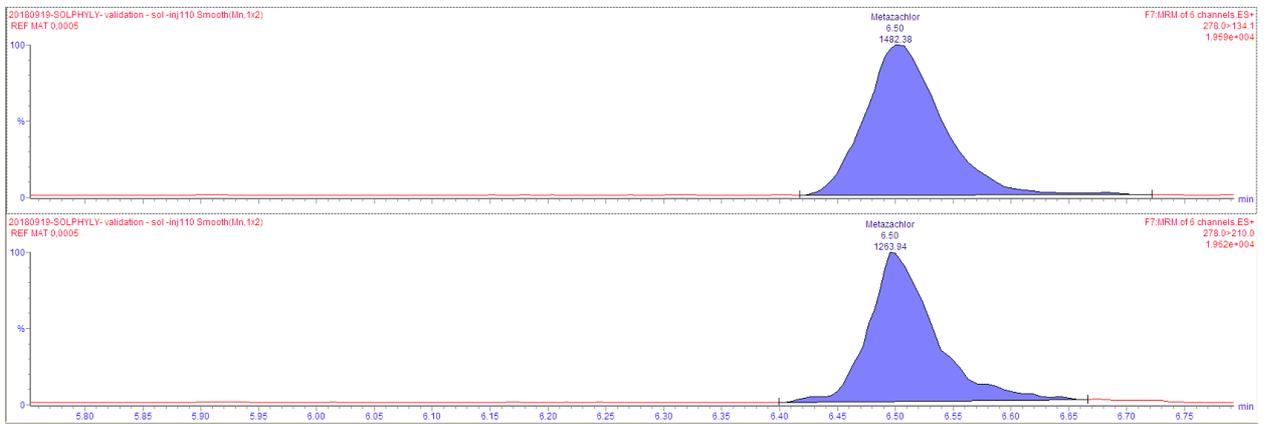
## Mesotrione (2 µg.L<sup>-1</sup>)



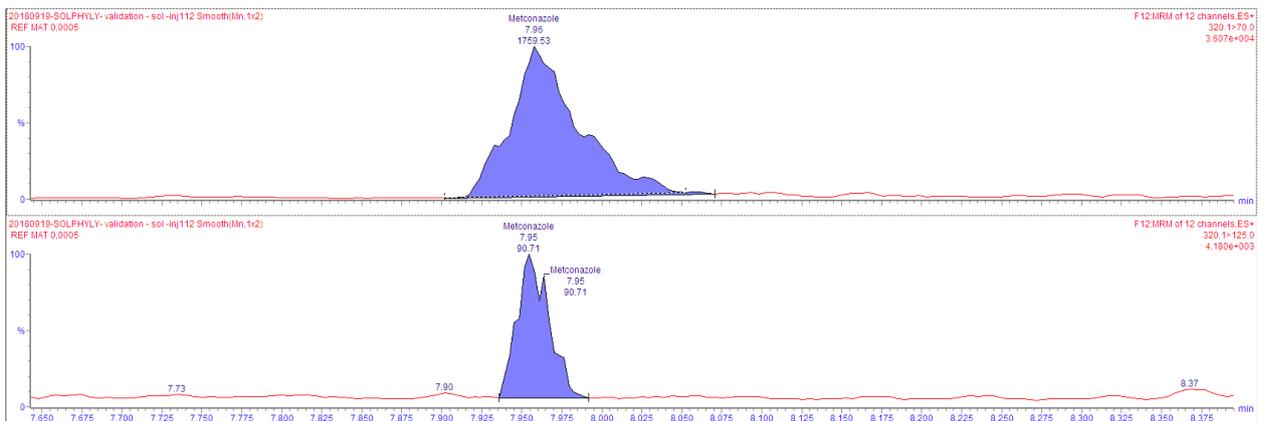
## Metamitron



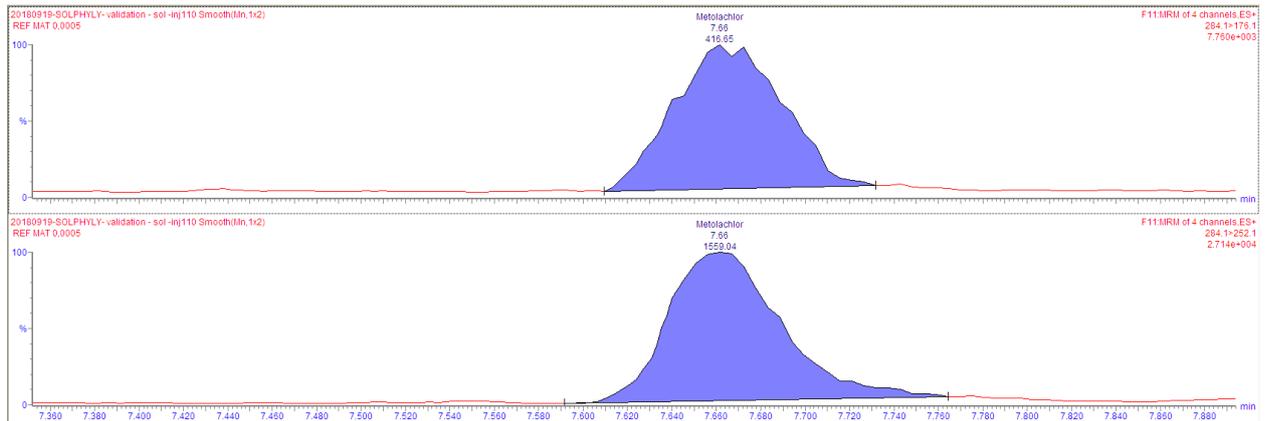
## Metazachlor



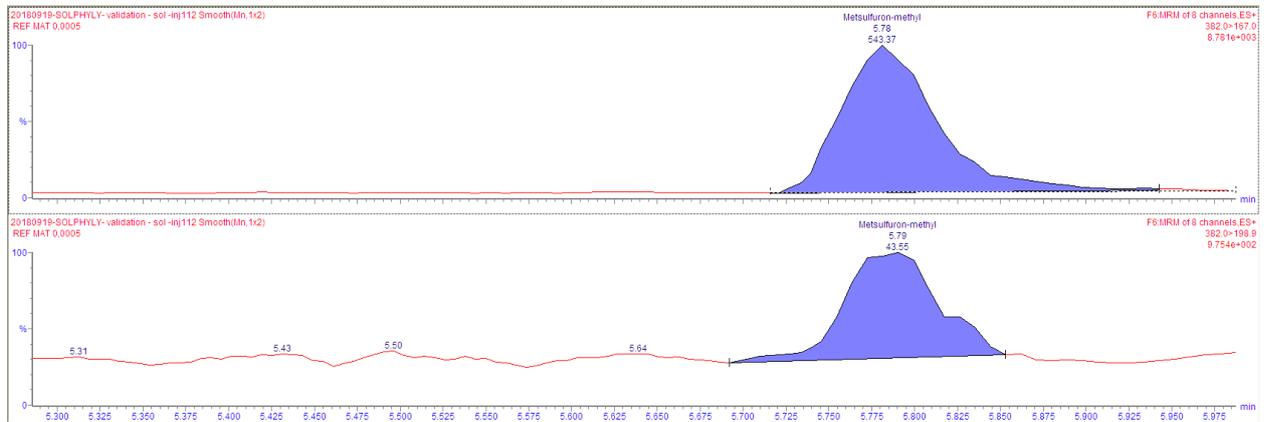
## Metconazole



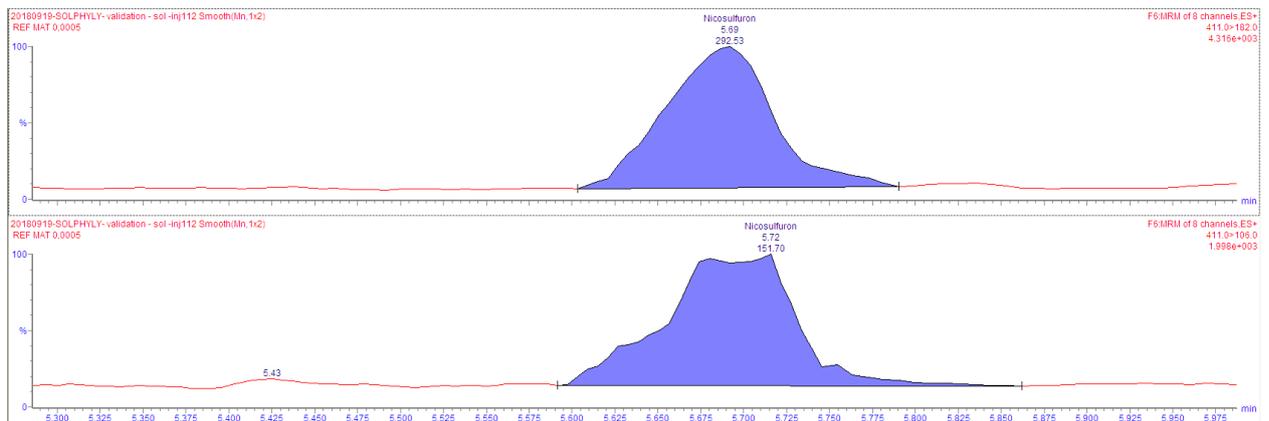
## Metolachlore



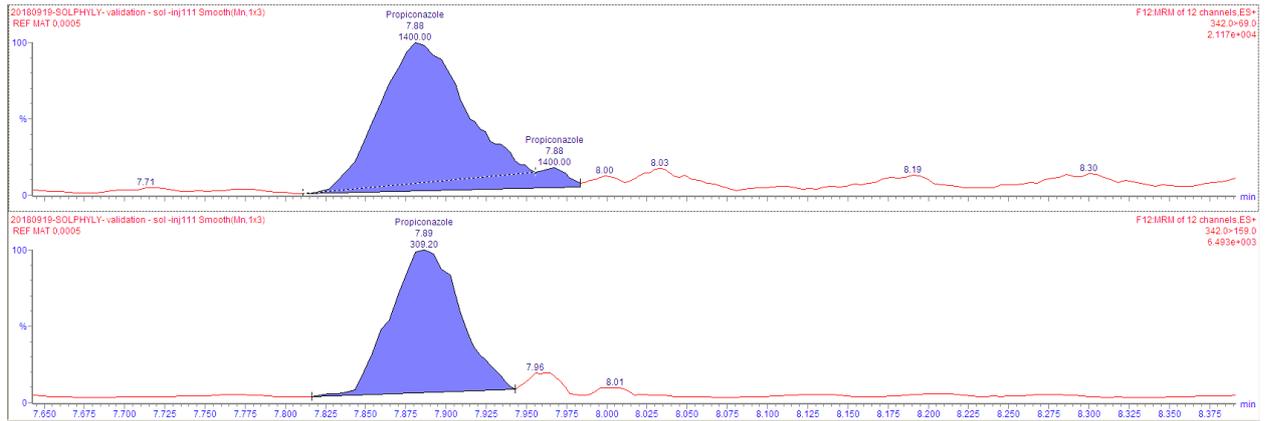
## Metsulfuron-méthyl



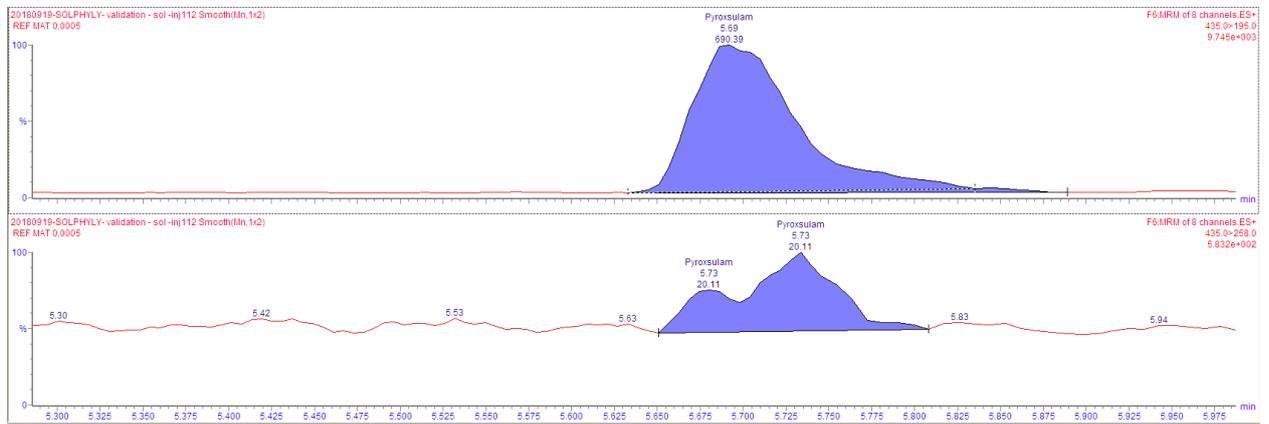
## Nicosulfuron



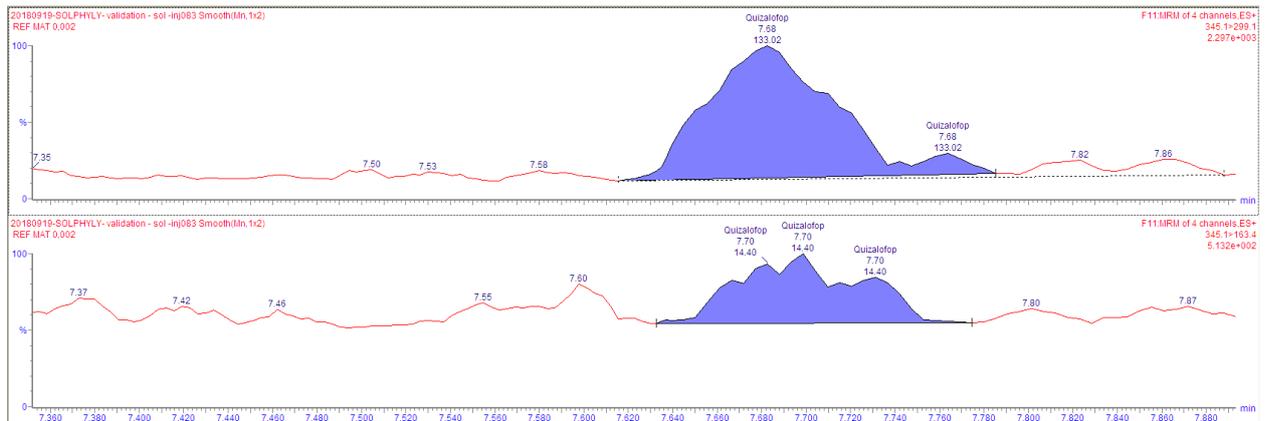
## Propiconazole



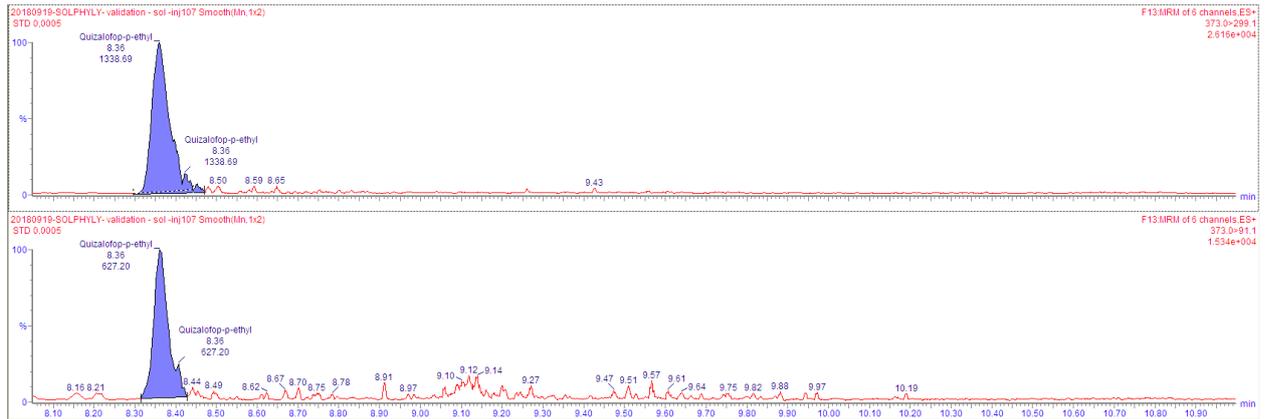
## Pyroxsulam



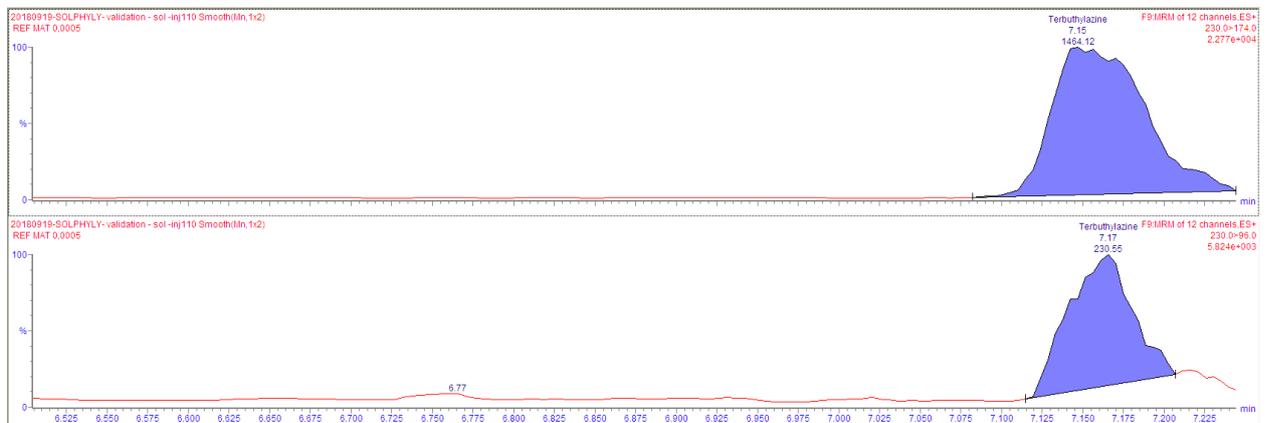
## Quizalofop (2 µg.L<sup>-1</sup>)



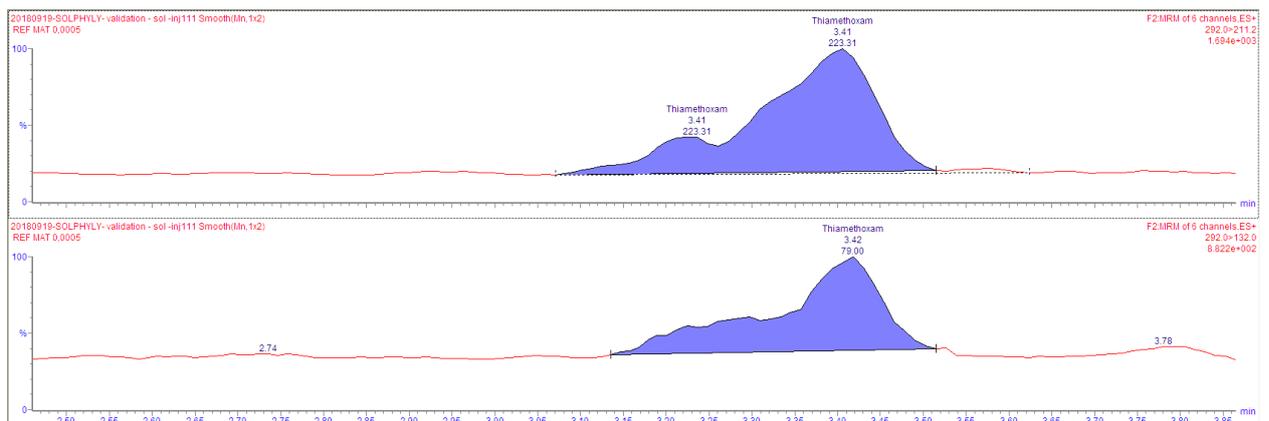
## Quizalofop-P éthyl



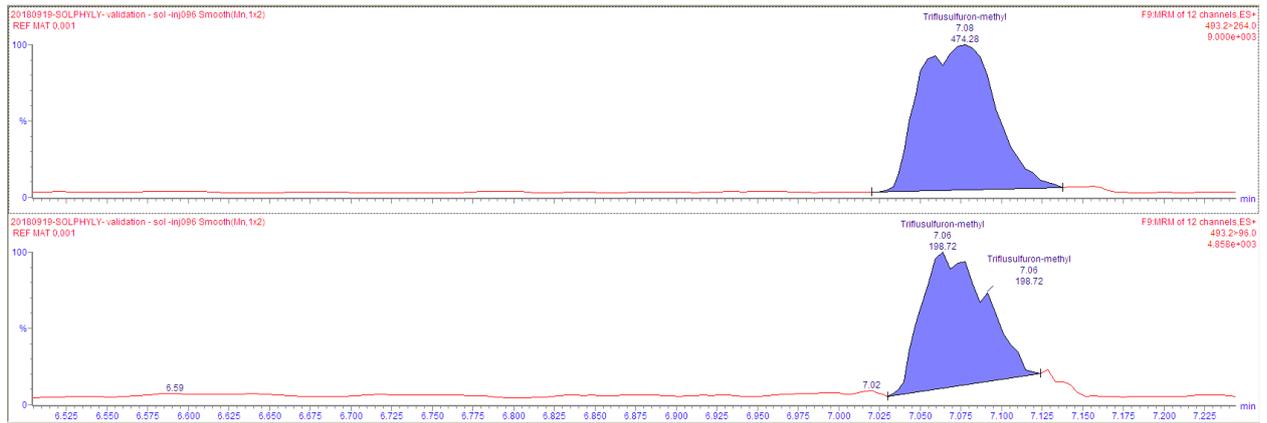
## Terbutylazine



## Thiamethoxame

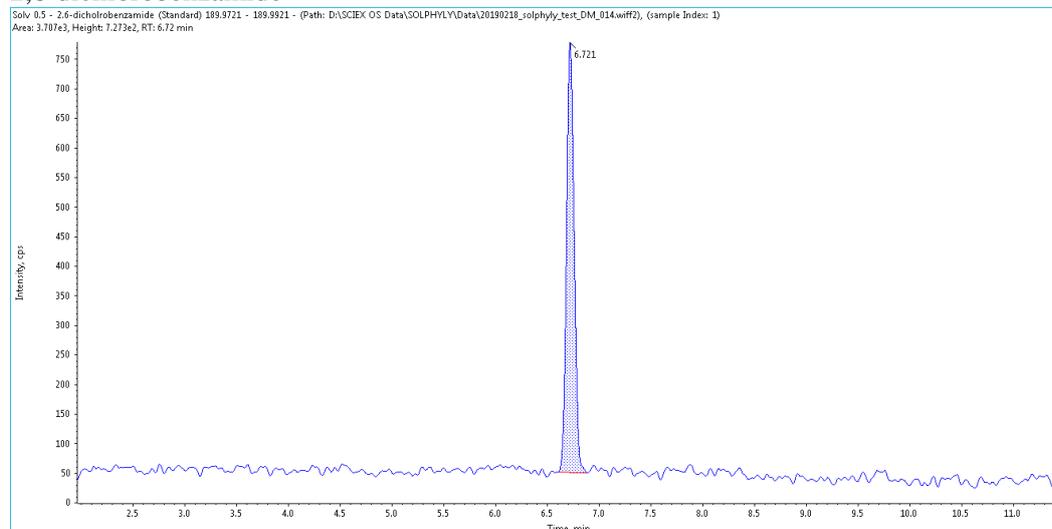


# Triflusulfuron-méthyl (1 µg.L<sup>-1</sup>)

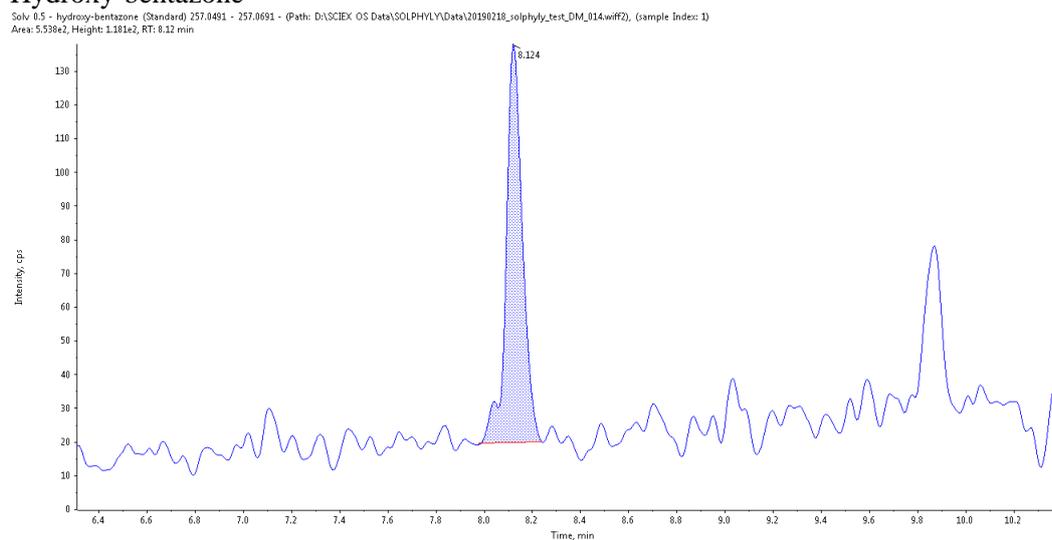


## 9.3. ANNEXE 3: Chromatogrammes représentatifs des analyses multi résidus eau par LC-MS/MS (0,5 µg.L<sup>-1</sup>)

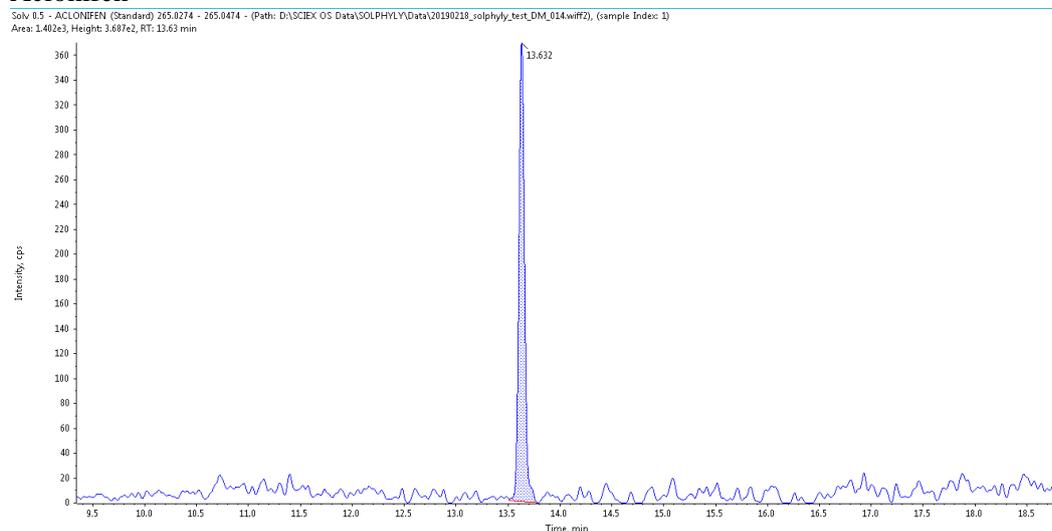
### 2,6-dichlorobenzamide



### Hydroxy-bentazone

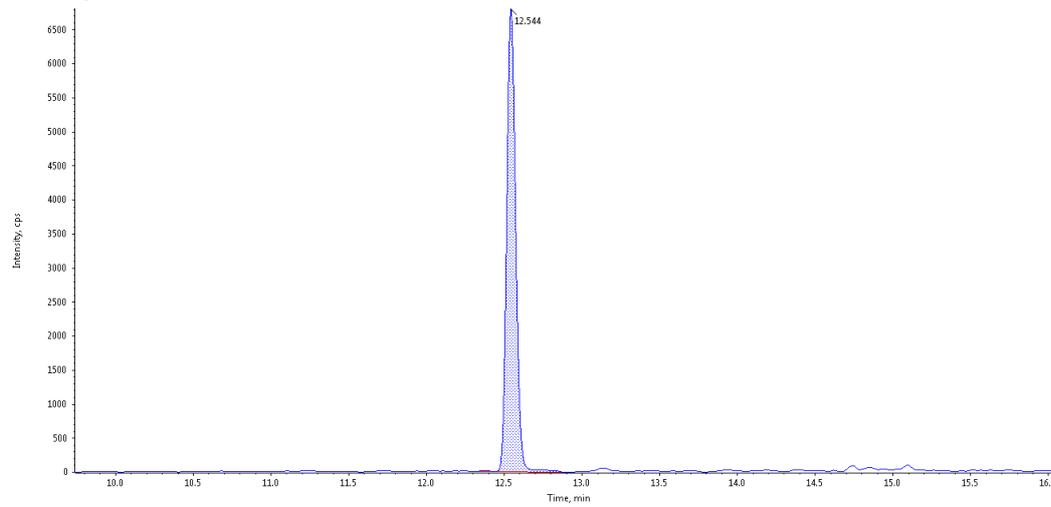


### Aclonifen



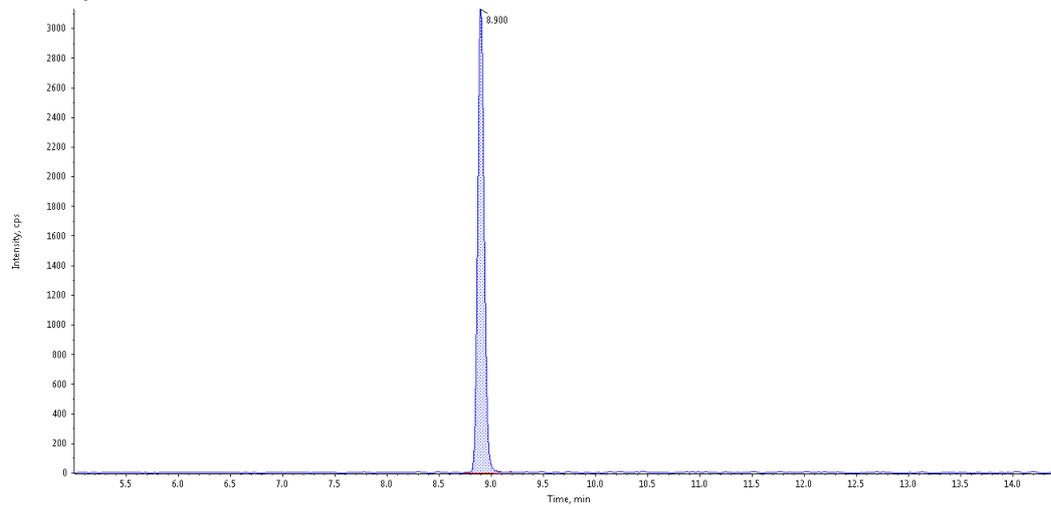
## Azoxystrobine

Solv 0.5 - Azoxystrobine (Standard) 404.1141 - 404.1341 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 3)  
Area: 2.728e4, Height: 6.803e3, RT: 12.54 min



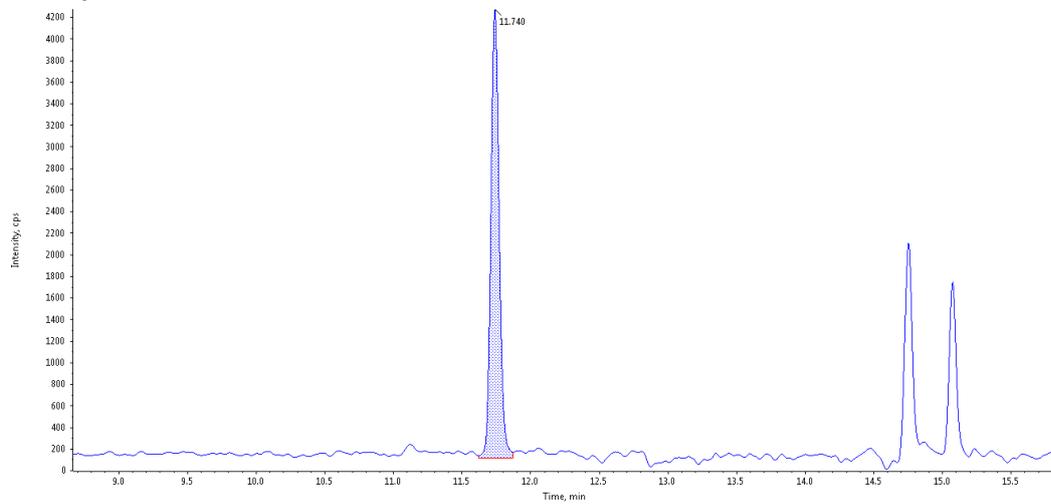
## Chloridazon

Solv 0.5 - Chloridazon (Standard) 222.0329 - 222.0529 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.371e4, Height: 3.129e3, RT: 8.90 min



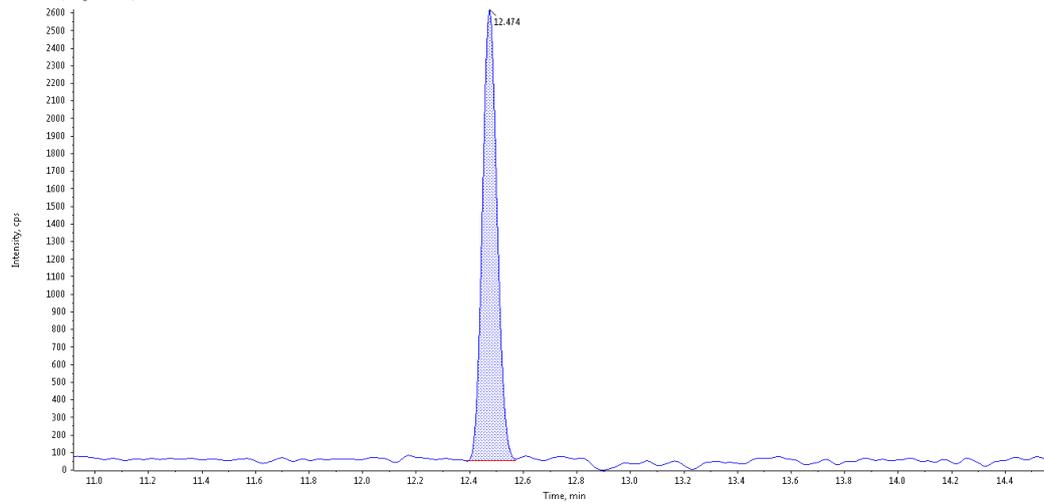
## Chlortoluron

Solv 0.5 - Chlortoluron (Standard) 213.0689 - 213.0889 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.745e4, Height: 4.158e3, RT: 11.74 min



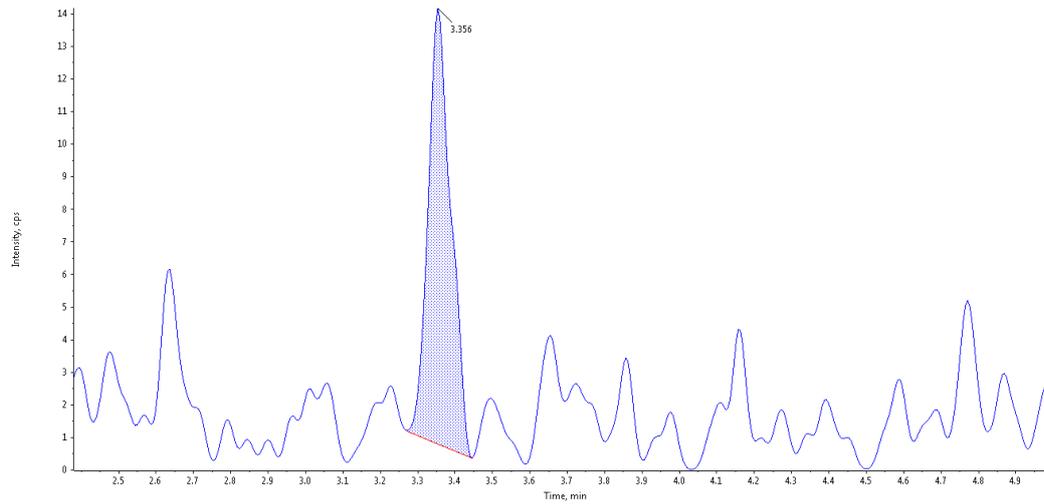
## Clomazone

Solv 0.5 - Clomazone (Standard) 240.0686 - 240.0886 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 9.748e3, Height: 2.564e3, RT: 12.47 min



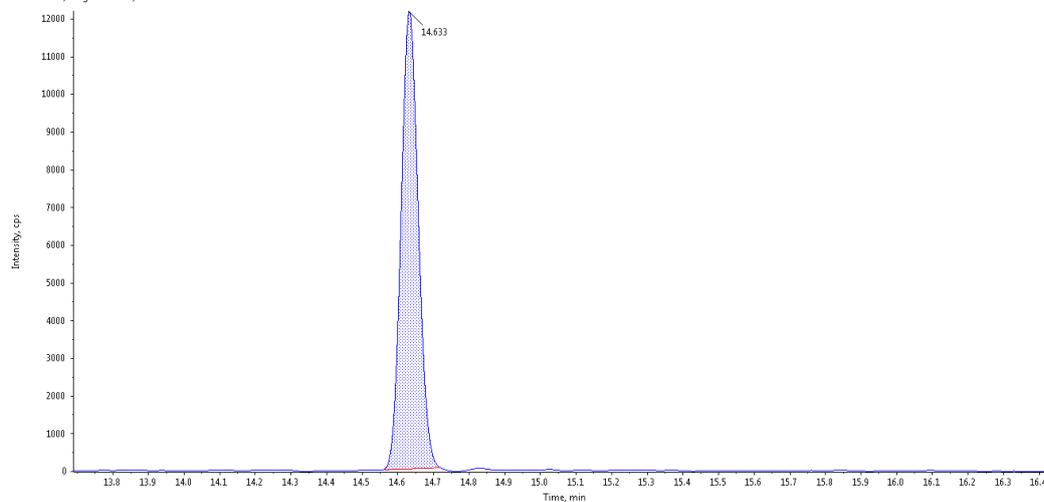
## Clopyralide

Solv 0.5 - Clopyralide (Standard) 191.9514 - 191.9714 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 3)  
Area: 5.669e1, Height: 1.336e1, RT: 3.36 min



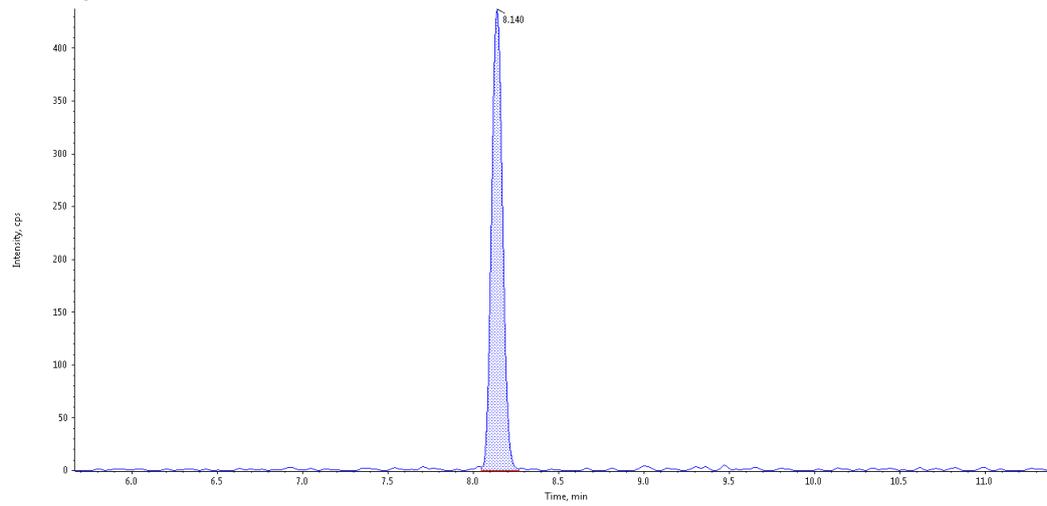
## Cloquintocet-mexyl

Solv 0.5 - Cloquintocet-mexyl (Standard) 336.1261 - 336.1461 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.084e4, Height: 1.214e4, RT: 14.63 min



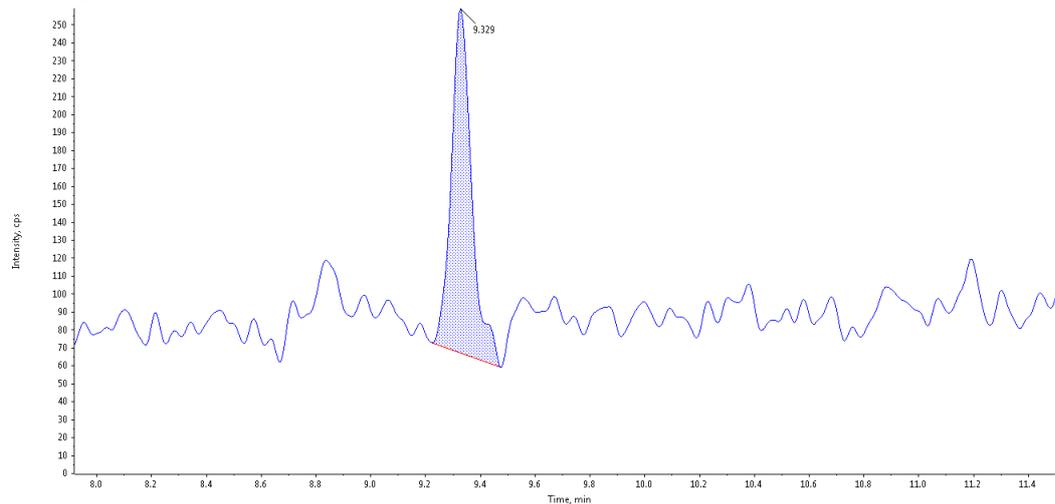
## Clothianidine

Solv 0.5 - Clothianidine (Standard) 250.0060 - 250.0260 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.957e3, Height: 4.371e2, RT: 8.14 min



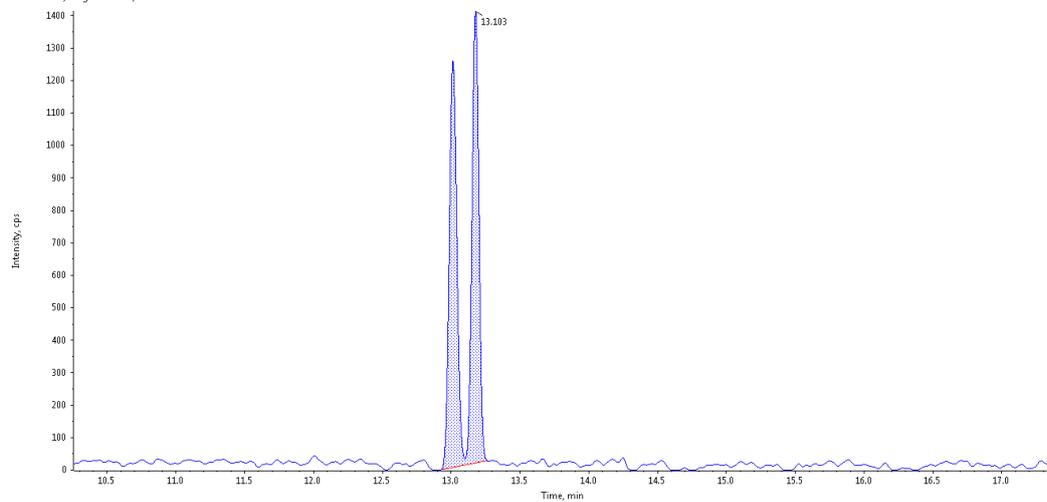
## Cymoxanil

Solv 0.5 - CYMOXANIL (Standard) 199.0726 - 199.0926 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 9.896e2, Height: 1.920e2, RT: 9.33 min



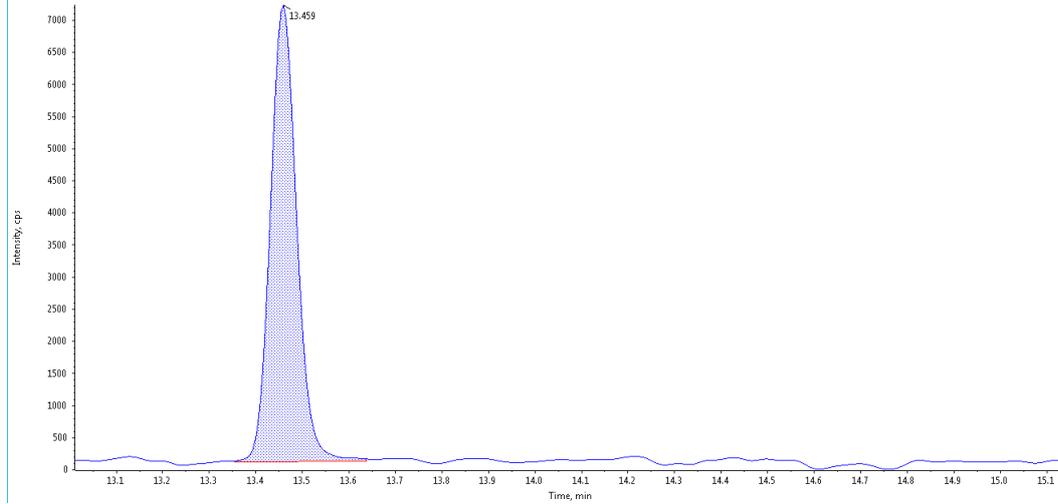
## Cyproconazole

Solv 0.5 - Cyproconazole (Standard) 292.1111 - 292.1311 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 9.702e3, Height: 1.391e3, RT: 13.10 min



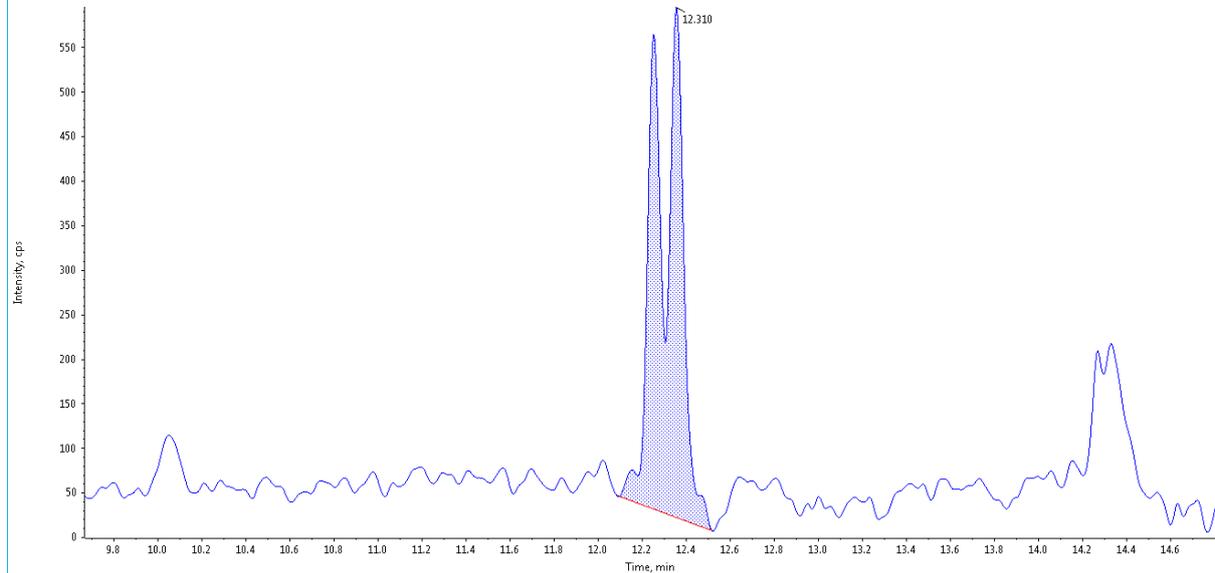
## Cyprodinil

Solv 0.5 - Cyprodinil (Standard) 226.1239 - 226.1439 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.791e4, Height: 7.106e3, RT: 13.46 min



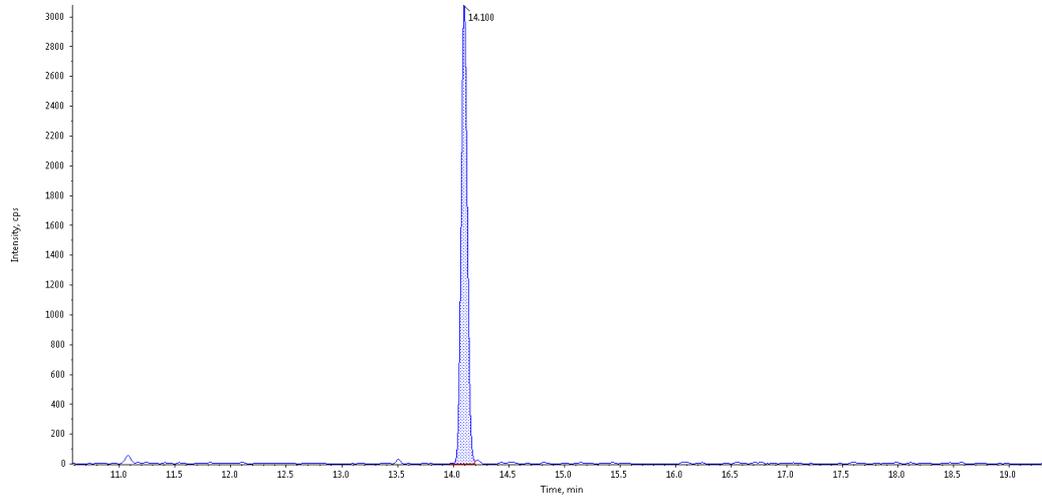
## Desmedipham

Solv 0.5 - Desmedipham (Standard) 301.1083 - 301.1283 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.866e3, Height: 5.729e2, RT: 12.31 min



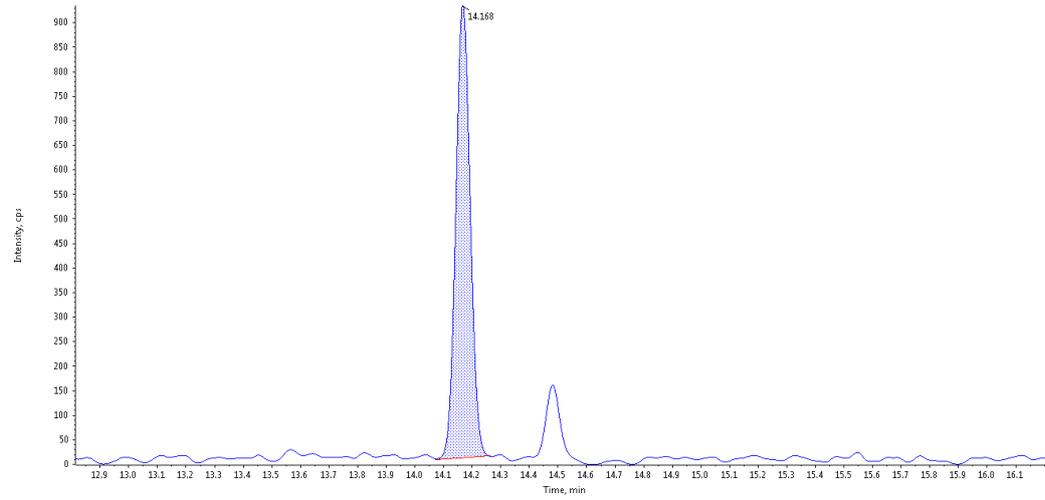
## Difenoconazole

Solv 0.5 - Difenoconazole (Standard) 406.0620 - 406.0820 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.190e4, Height: 3.077e3, RT: 14.10 min



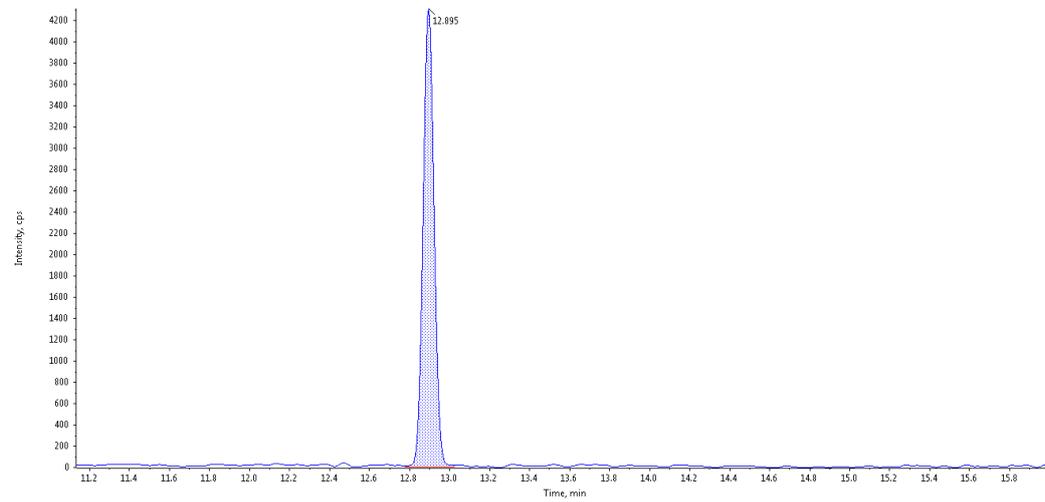
## Diflufenican

Solv 0.5 - Diflufenican (Standard) 395.0713 - 395.0913 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.229e3, Height: 9.205e2, RT: 14.17 min



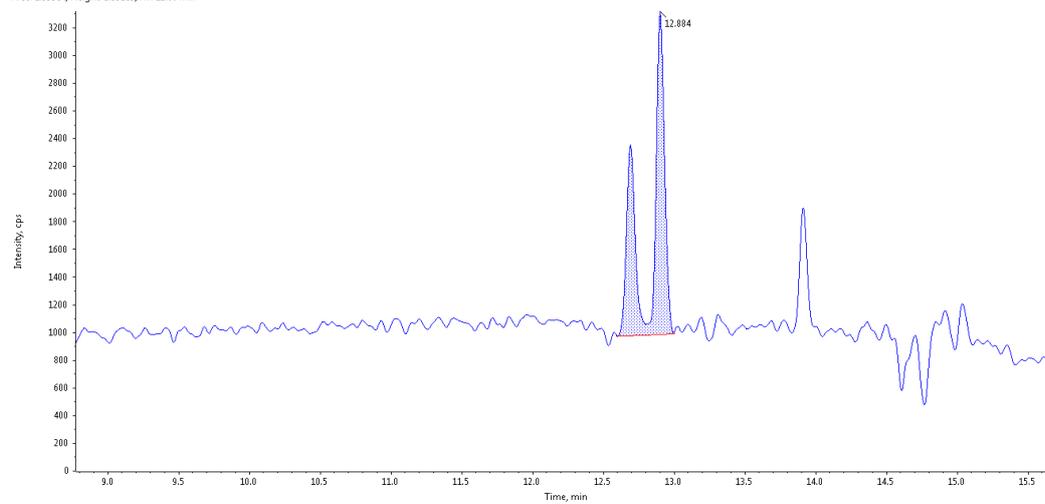
## Dimethamide-P

Solv 0.5 - Dimethamide-P (Standard) 276.0720 - 276.0920 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.641e4, Height: 4.305e3, RT: 12.89 min



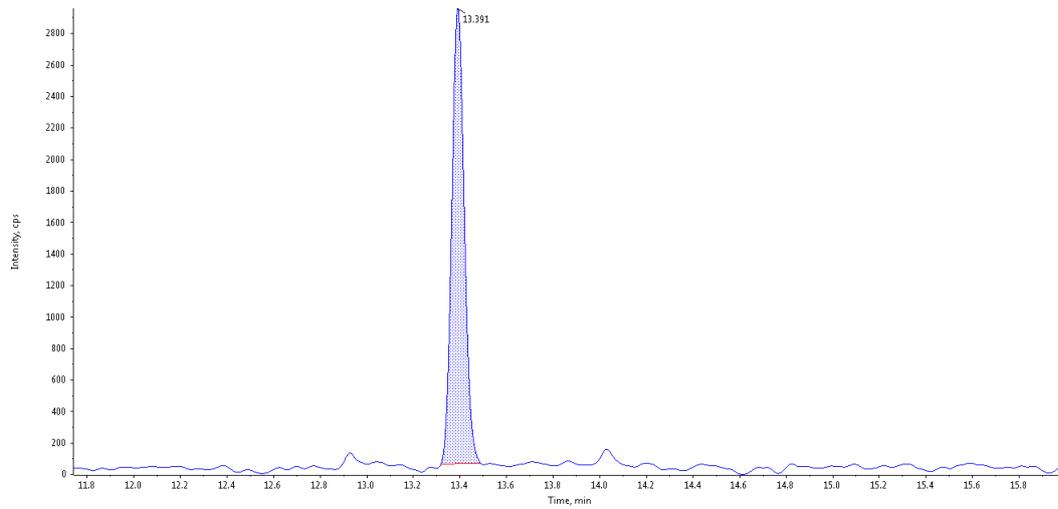
## Dimetomorphe

Solv 0.5 - Dimetomorphe (Standard) 388.1210 - 388.1410 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.539e4, Height: 2.332e3, RT: 12.88 min



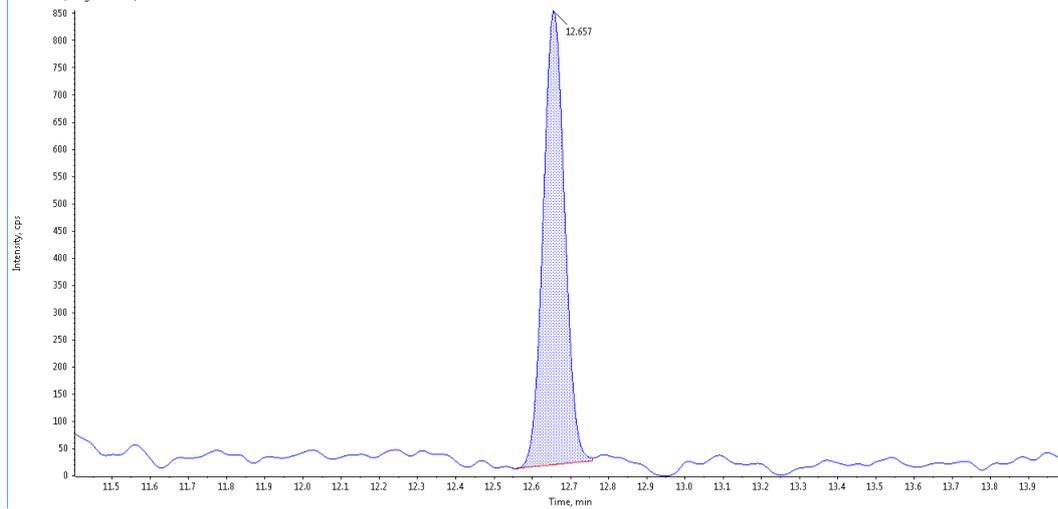
## Epoxiconazole

Solv 0.5 - Epoxiconazole (Standard) 330.0704 - 330.0904 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.075e4, Height: 2.889e3, RT: 13.39 min



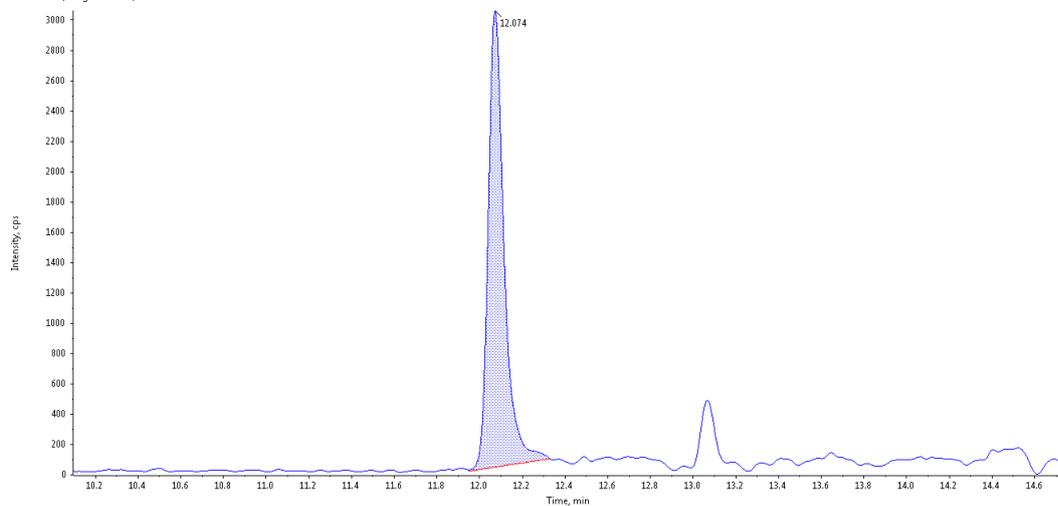
## Ethofumesate

Solv 0.5 - Ethofumesate (Standard) 287.0040 - 287.1040 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.251e3, Height: 8.342e2, RT: 12.66 min



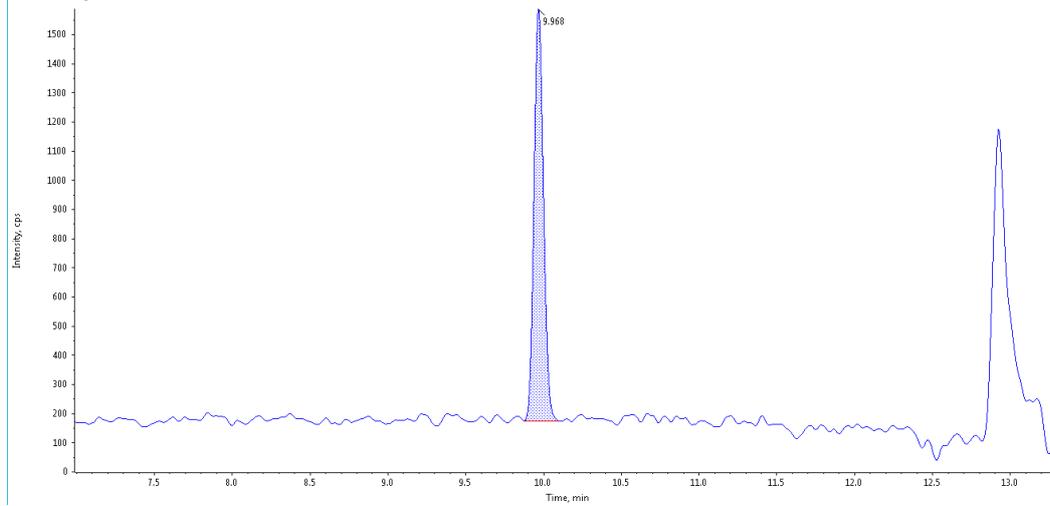
## Fenpropidine

Solv 0.5 - Fenpropidine (Standard) 274.2429 - 274.2629 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.551e4, Height: 3.008e3, RT: 12.07 min



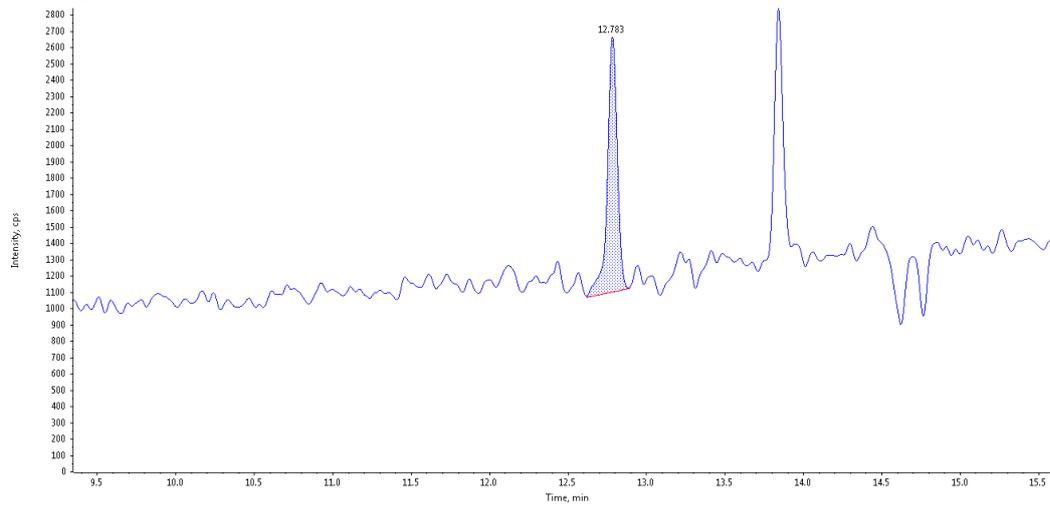
## Florasulam

Solv 0.5 - Florasulam (Standard) 360.0273 - 360.0473 - (Path: D:\SCIE\OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_tet\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 5.942e3, Height: 1.413e3, RT: 9.97 min



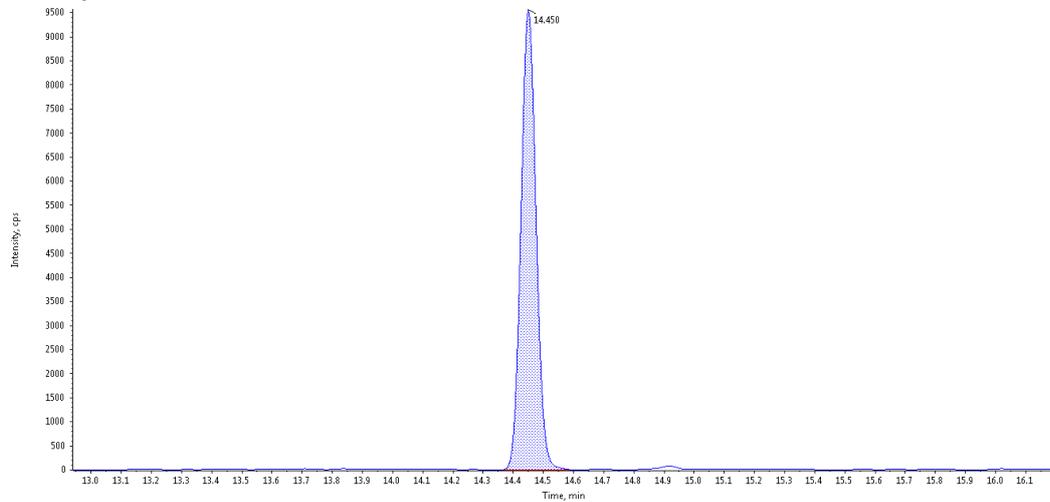
## Fluazifop-P

Solv 0.5 - Fluazifop-P (Standard) 328.0691 - 328.0891 - (Path: D:\SCIE\OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_tet\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 6.905e3, Height: 1.566e3, RT: 12.78 min



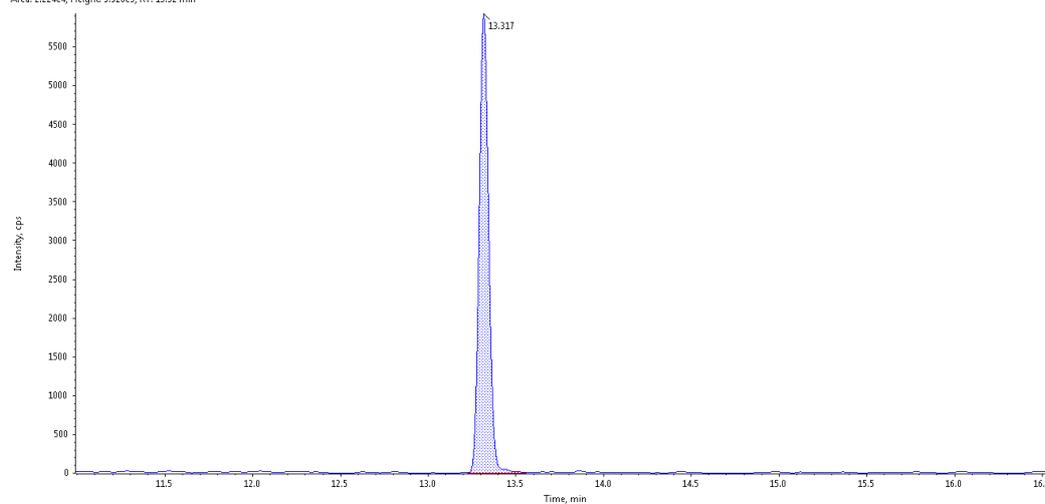
## Fluazifop-P butyl

Solv 0.5 - Fluazifop-P-Butyl (Standard) 384.1317 - 384.1517 - (Path: D:\SCIE\OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_tet\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.215e4, Height: 9.569e3, RT: 14.45 min



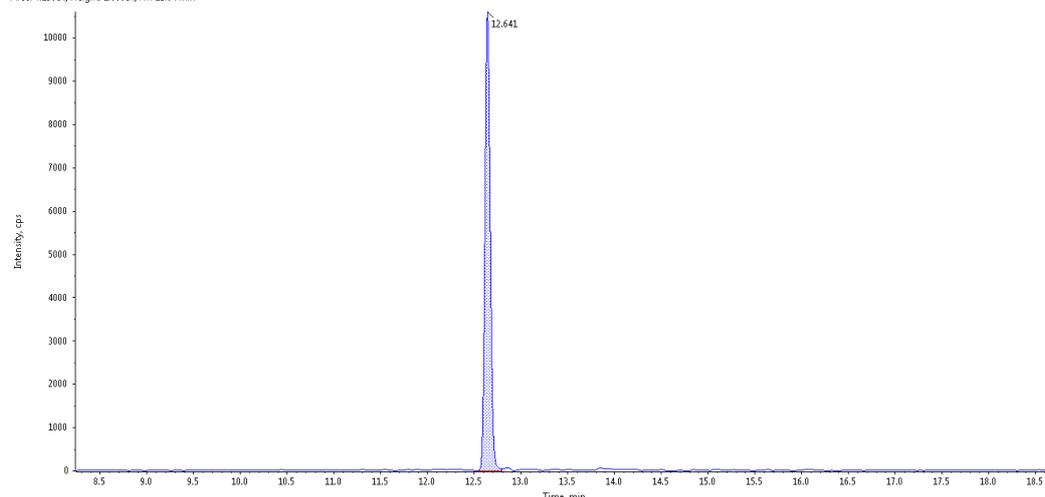
## Flufenacet

Solv 0.5 - Flufenacet (Standard) 364.0637 - 364.8837 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_rolphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.224e4, Height: 5.926e3, RT: 13.32 min



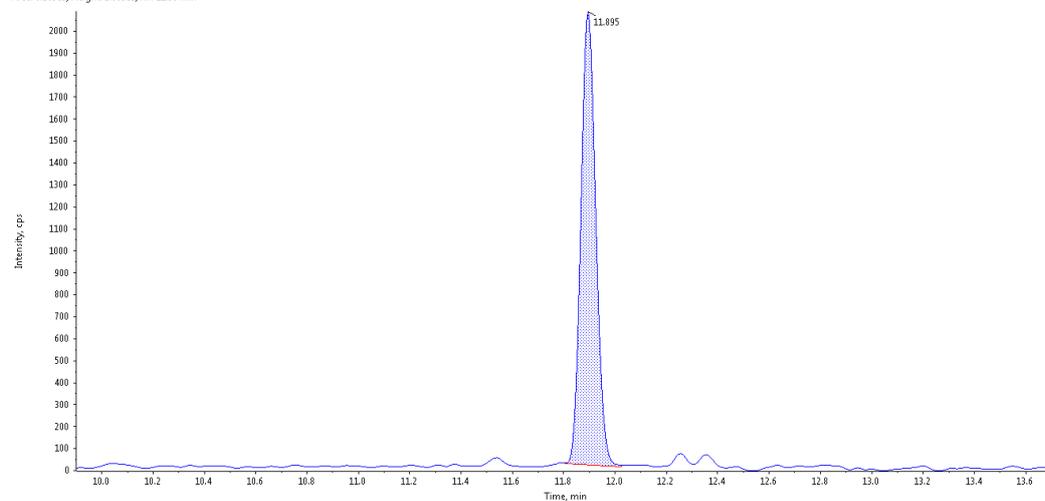
## Flurtamone

Solv 0.5 - Flurtamone (Standard) 334.0949 - 334.1149 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_rolphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.130e4, Height: 1.060e4, RT: 12.64 min



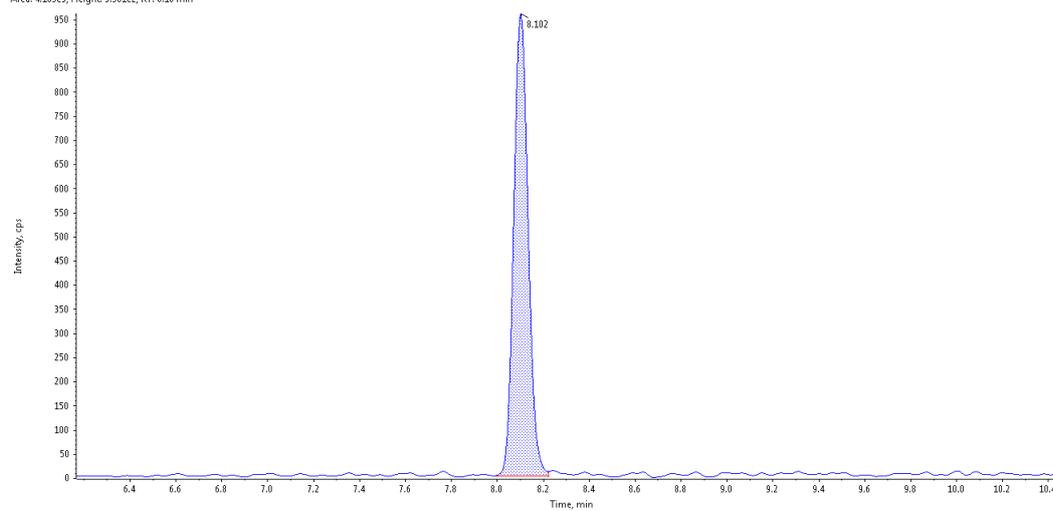
## Flutriafol

Solv 0.5 - Flutriafol (Standard) 302.0999 - 302.1199 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_rolphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 8.285e3, Height: 2.063e3, RT: 11.90 min



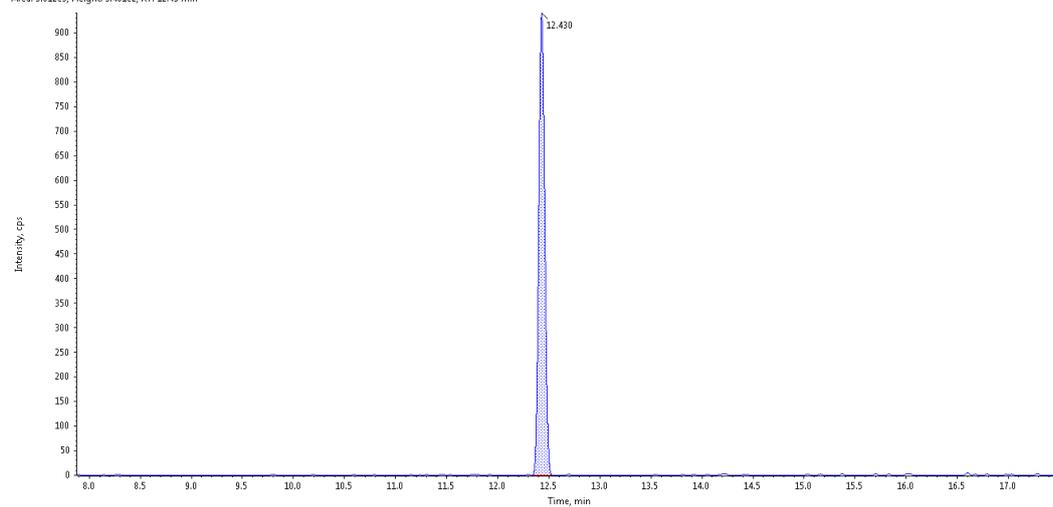
## Imidacloprid

Solv 0.5 - Imidacloprid (Standard) 256.0496 - 256.0696 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHVLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.155e3, Height: 9.581e2, RT: 8.101 min



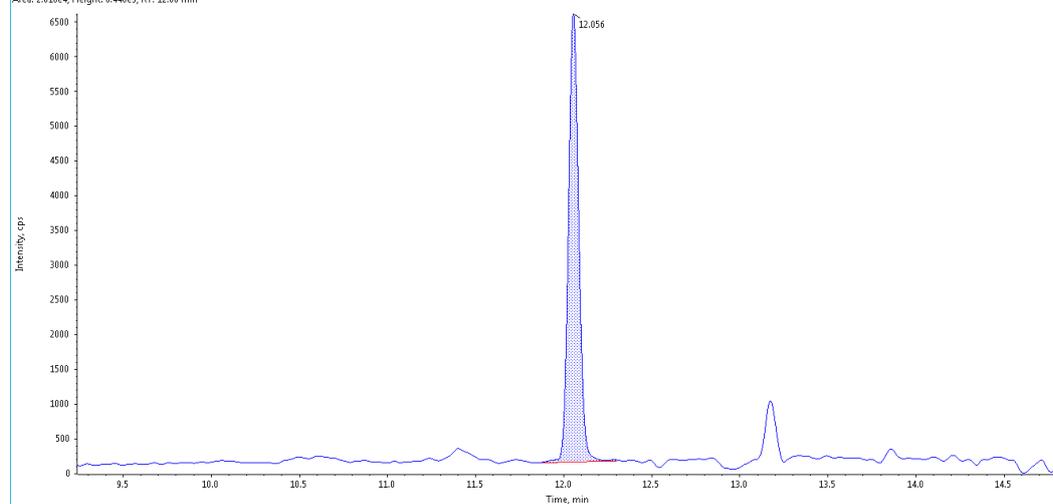
## Iodosulfuron-méthyl-sodium

Solv 0.5 - Iodosulfuron-methyl-sodium (Standard) 507.9682 - 507.9882 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHVLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.812e3, Height: 9.401e2, RT: 12.430 min

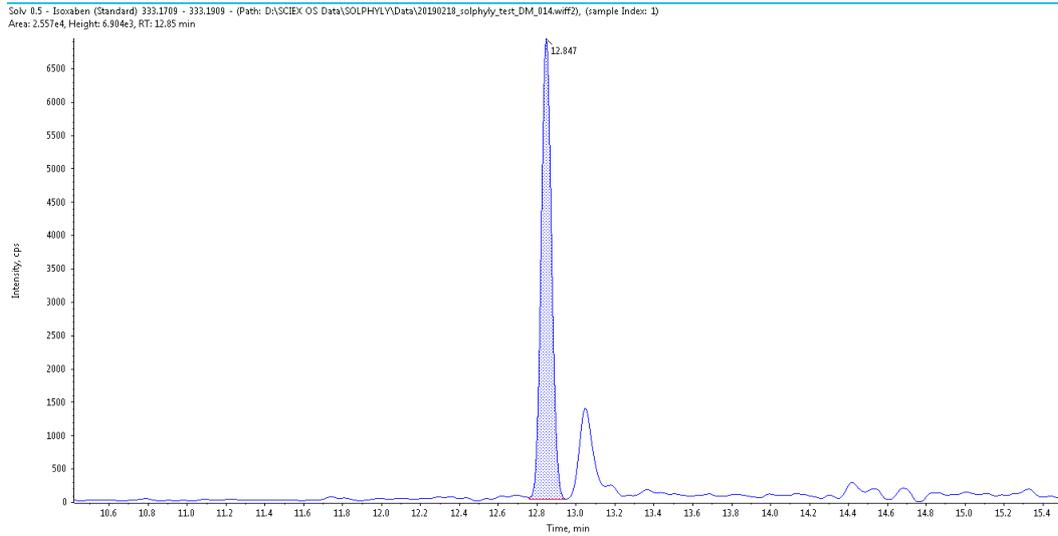


## Isoproturon

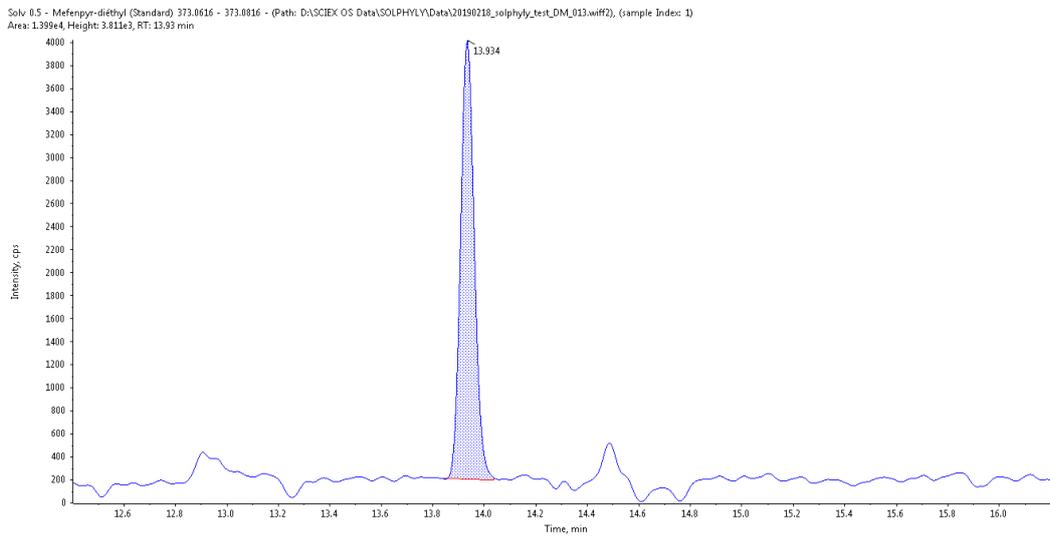
Solv 0.5 - Isoproturon (Standard) 207.1392 - 207.1592 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHVLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.618e4, Height: 6.446e3, RT: 12.056 min



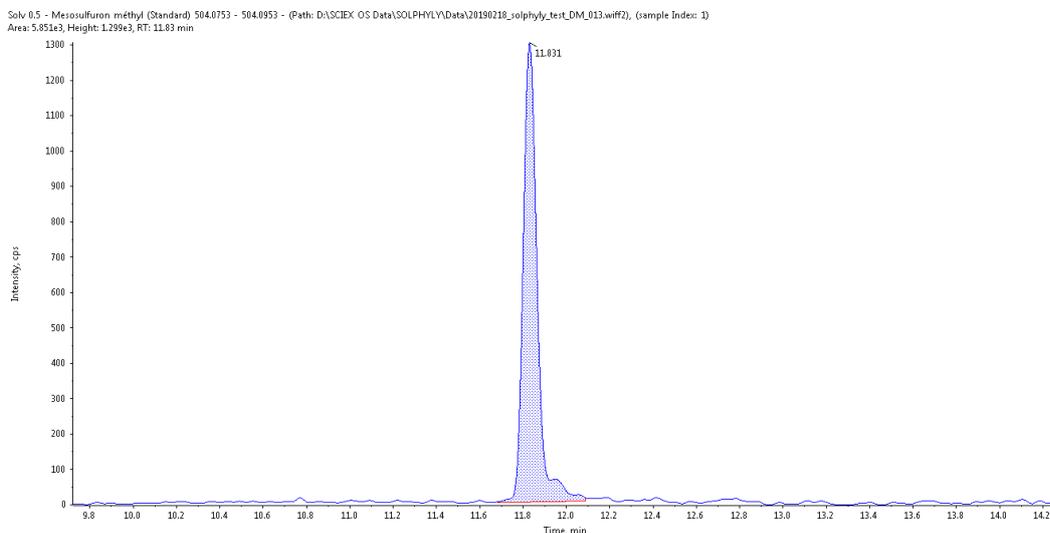
## Isoxaben



## Mefenpyr-diéthyl

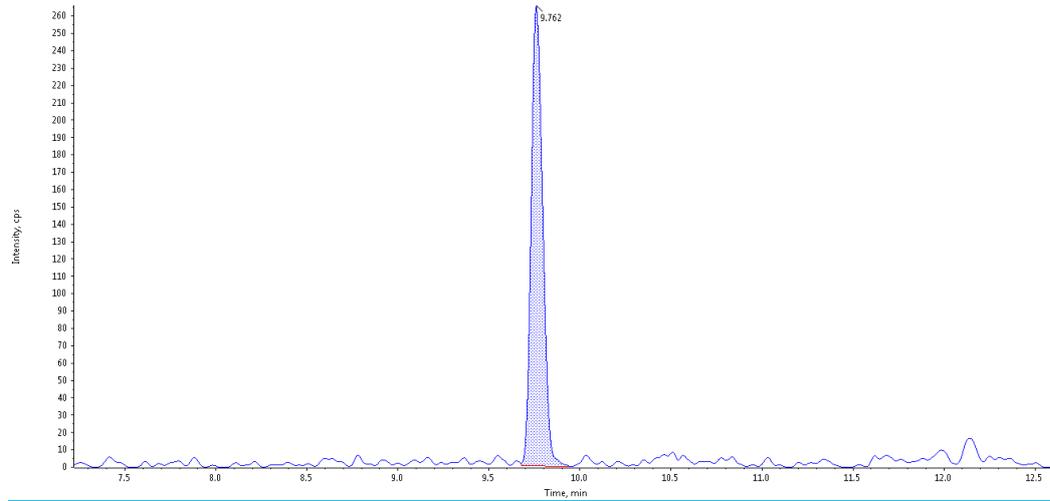


## Mesosulfuron méthyl



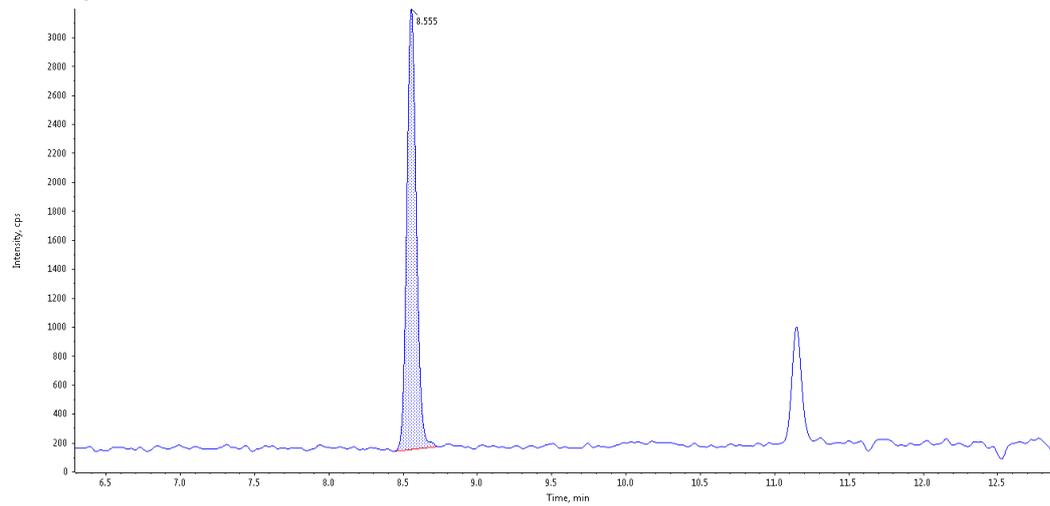
## Mesotrione

Solv 0.5 - Mesotrione (Standard) 340.0385 - 340.0585 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.160e3, Height: 2.652e2, RT: 9.76 min



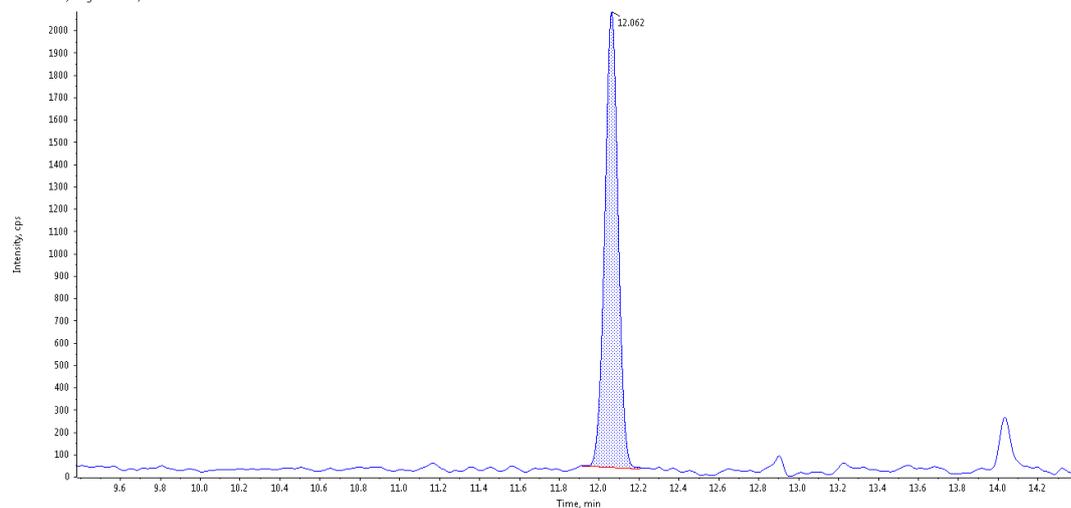
## Metamitron

Solv 0.5 - Metamitron (Standard) 203.0827 - 203.1027 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.362e4, Height: 3.041e3, RT: 8.55 min



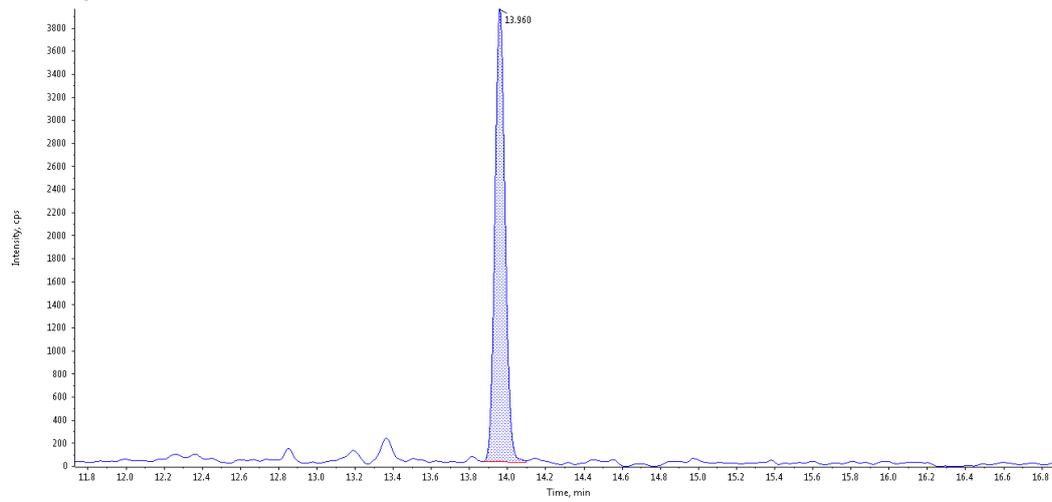
## Metazachlor

Solv 0.5 - Metazachlor (Standard) 278.0955 - 278.1155 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 9.541e3, Height: 2.042e3, RT: 12.06 min



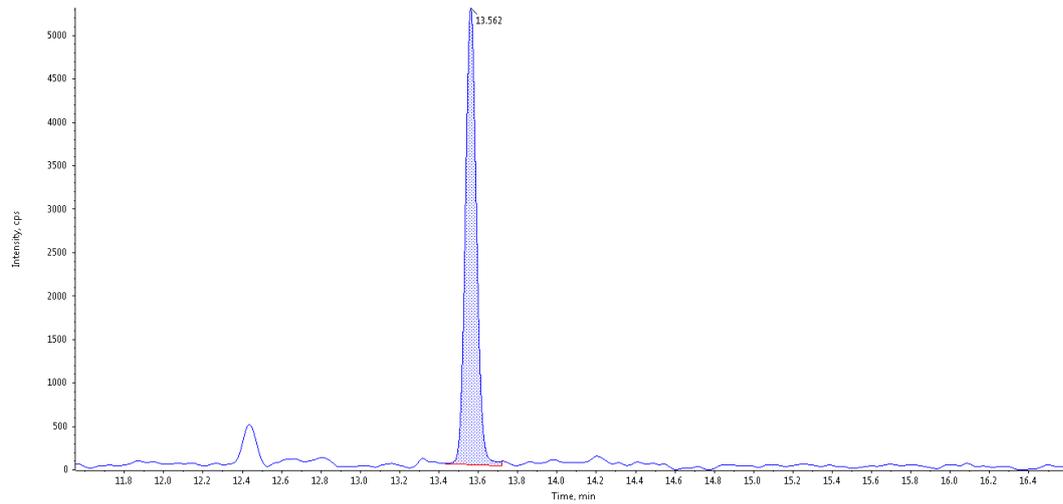
## Metconazole

Solv: 0.5 - Metconazole (Standard) 320.1424 - 320.1624 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.452e4, Height: 3.924e3, RT: 13.96 min



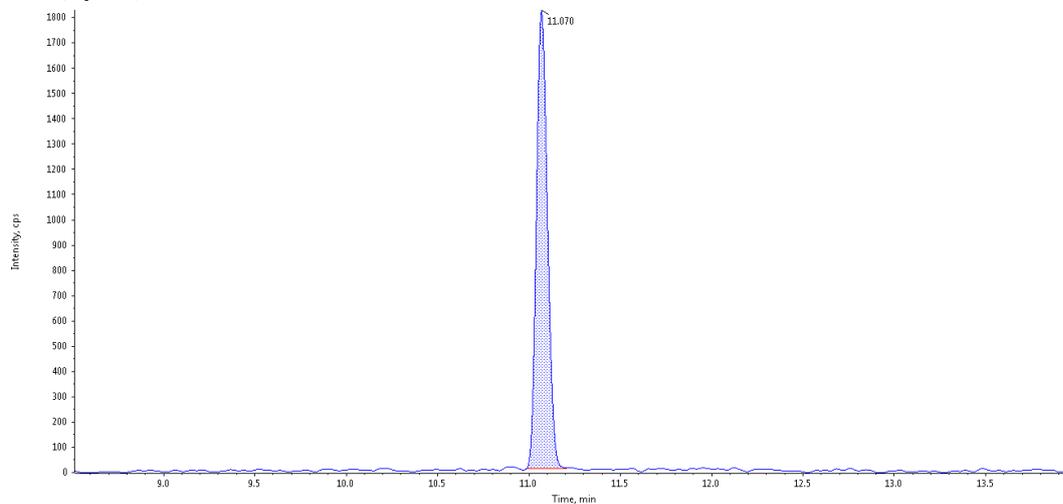
## Metolachlore

Solv: 0.5 - Metolachlore (Standard) 284.1312 - 284.1512 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.067e4, Height: 5.256e3, RT: 13.56 min



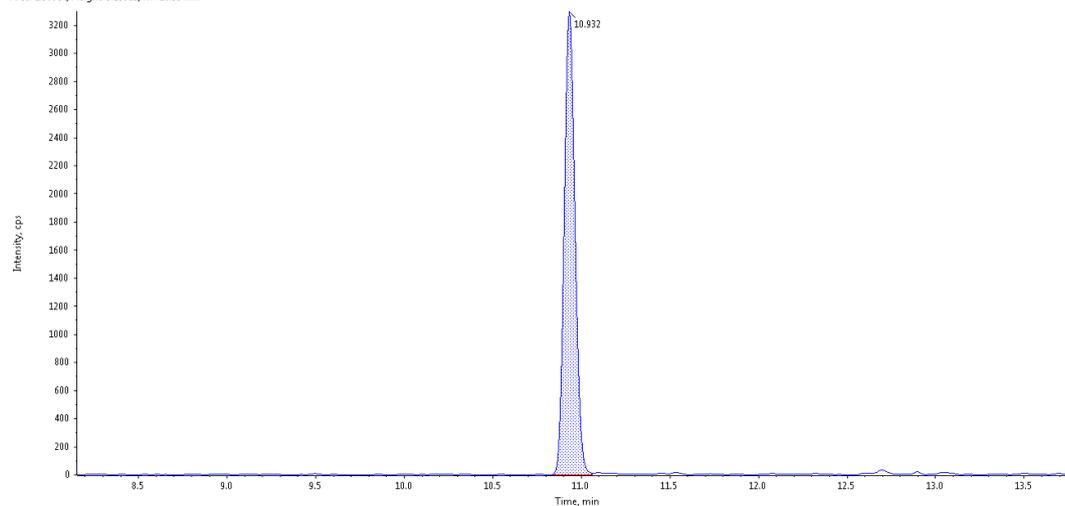
## Metsulfuron méthyl

Solv: 0.5 - Metsulfuron méthyl (Standard) 382.0716 - 382.0916 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 7.569e3, Height: 1.814e3, RT: 11.07 min



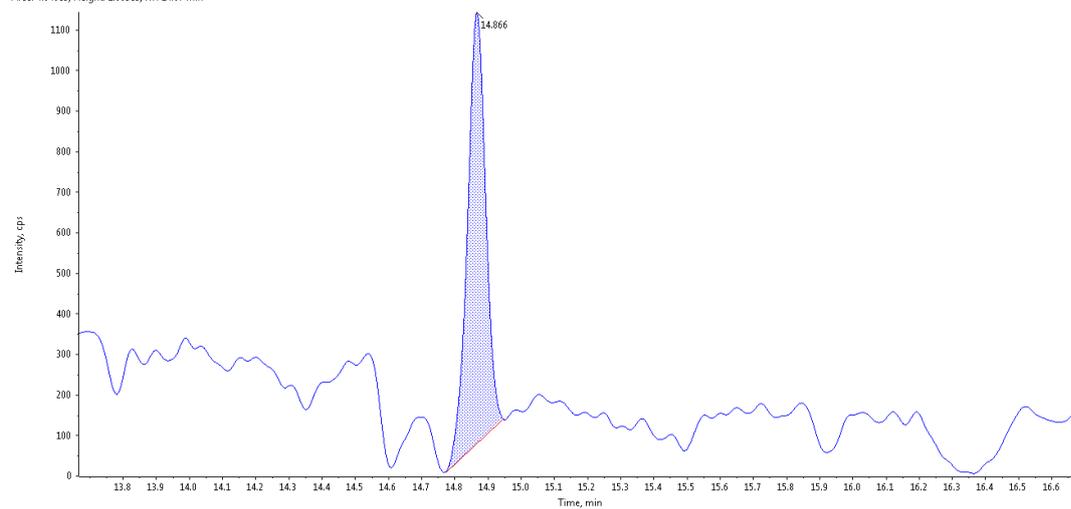
## Nicosulfuron

Solv 0.5 - Nicosulfuron (Standard) 411.0981 - 411.1181 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.388e4, Height: 3.296e3, RT: 10.93 min



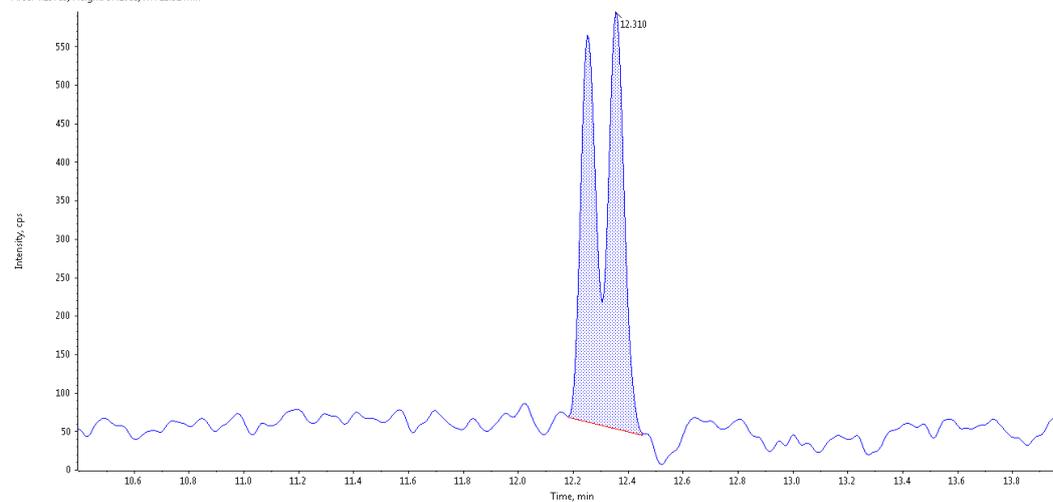
## Pendimethaline

Solv 0.5 - PENDIMETHALINE (Standard) 282.1348 - 282.1548 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.040e3, Height: 1.065e3, RT: 14.87 min



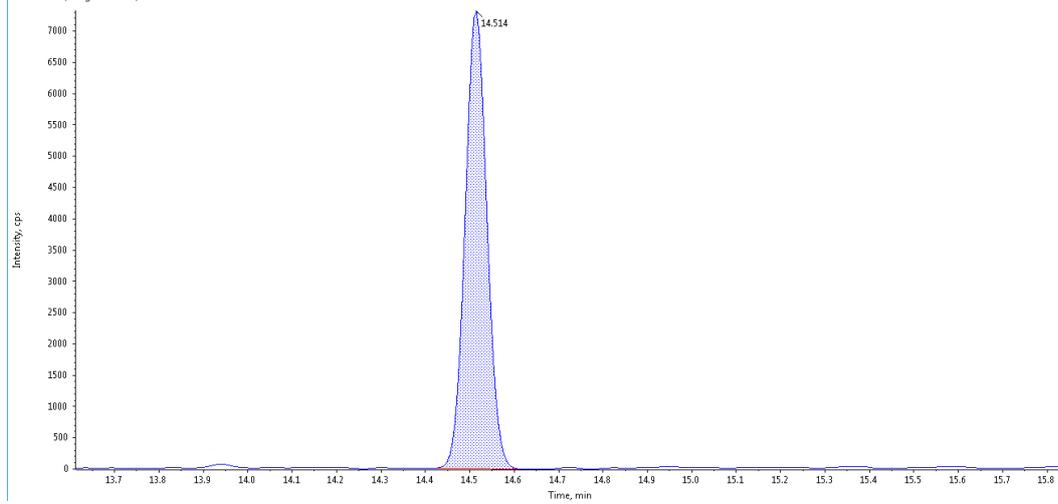
## Phenmedipham

Solv 0.5 - Phenmedipham (Standard) 301.1083 - 301.1283 - (Path: D:\SCIEX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.157e3, Height: 5.418e2, RT: 12.31 min



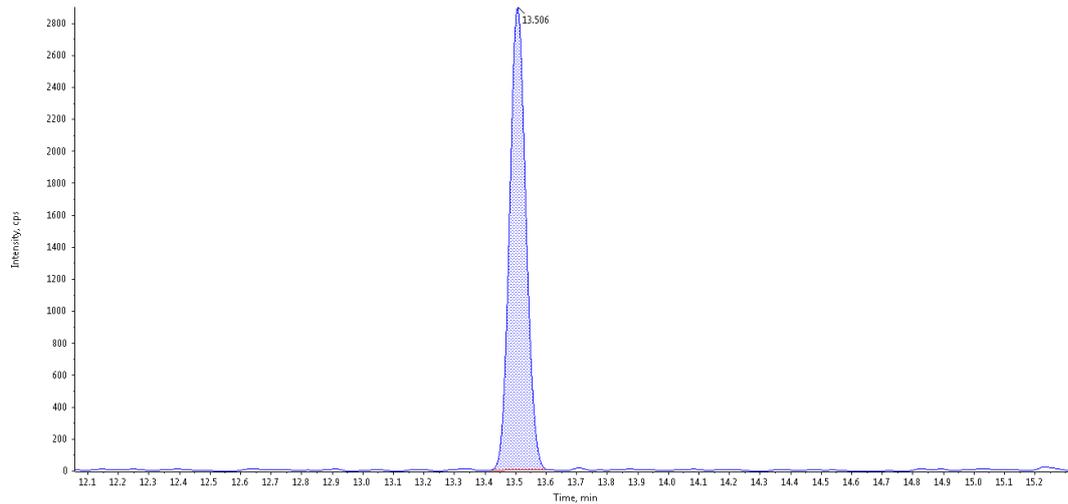
## Picolinafen

Solv 0.5 - Picolinafen (Standard) 377.0808 - 377.1008 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.488e4, Height: 7.314e3, RT: 14.51 min



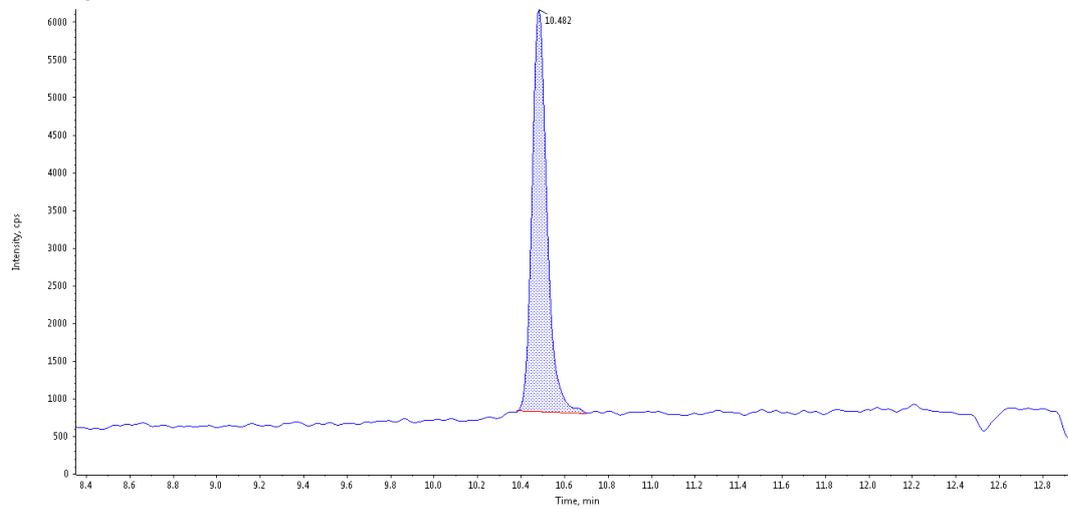
## Picoxystrobine

Solv 0.5 - Picoxystrobine (Standard) 368.1004 - 368.1204 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.073e4, Height: 2.892e3, RT: 13.51 min



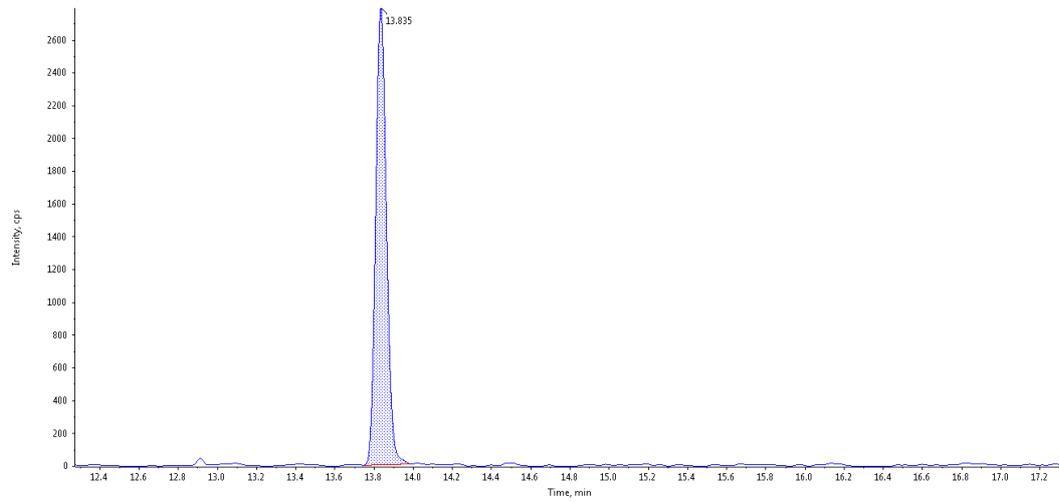
## Pirimicarb

Solv 0.5 - Pirimicarb (Standard) 239.1403 - 239.1603 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.540e4, Height: 5.335e3, RT: 10.48 min



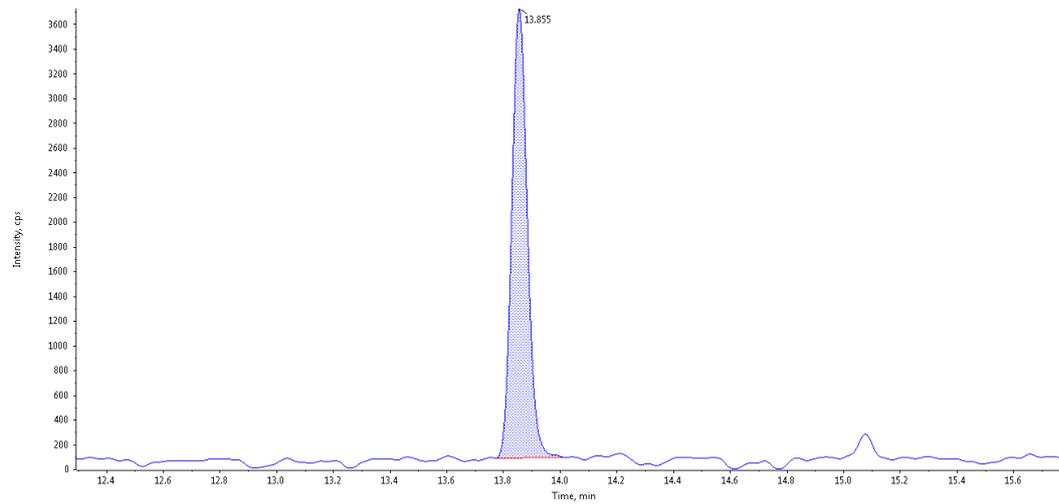
## Prochloraz

Solv: 0.5 - Prochloraz (Standard) 376.0281 - 376.0481 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.068e4, Height: 2.786e3, RT: 13.83 min



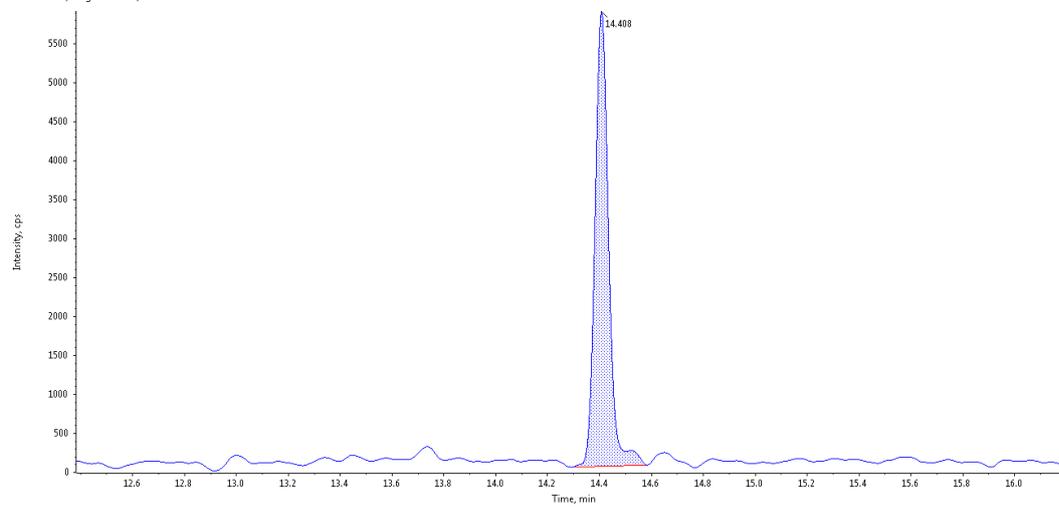
## Propiconazole

Solv: 0.5 - Propiconazole (Standard) 342.0671 - 342.0871 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.374e4, Height: 3.632e3, RT: 13.86 min



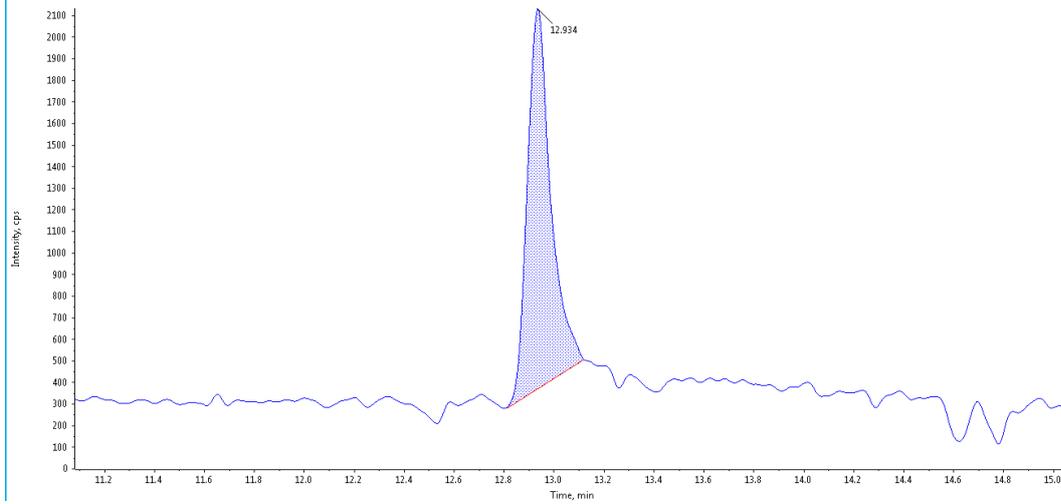
## Prosulfocarb

Solv: 0.5 - PROSULFOCARBE (Standard) 252.1317 - 252.1517 - (Path: D:\SCIE\X OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_013.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.136e4, Height: 5.036e3, RT: 14.41 min



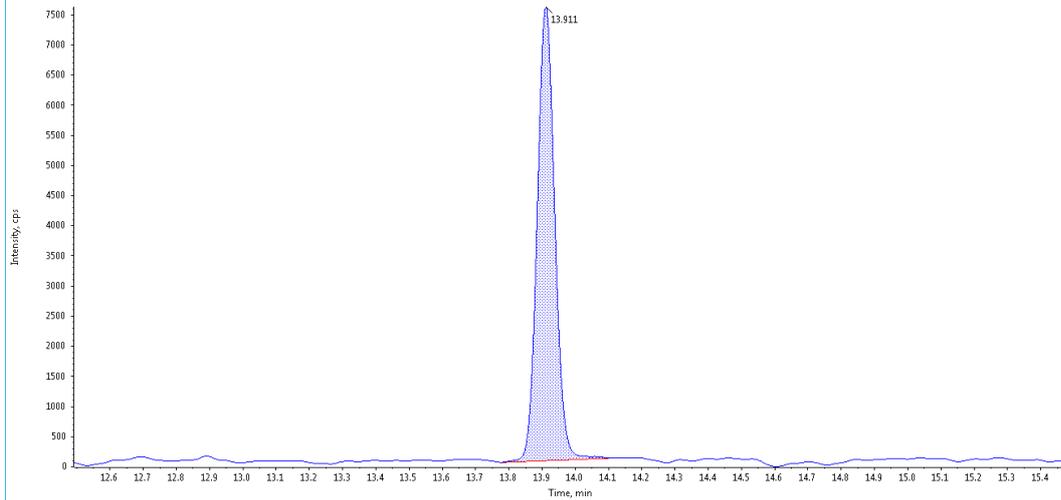
## Prothioconazole

Solv 0.5 - Prothioconazole (Standard) 344.0336 - 344.0436 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (Sample Index: 1)  
Area: 1.148e4, Height: 1.762e3, RT: 12.93 min



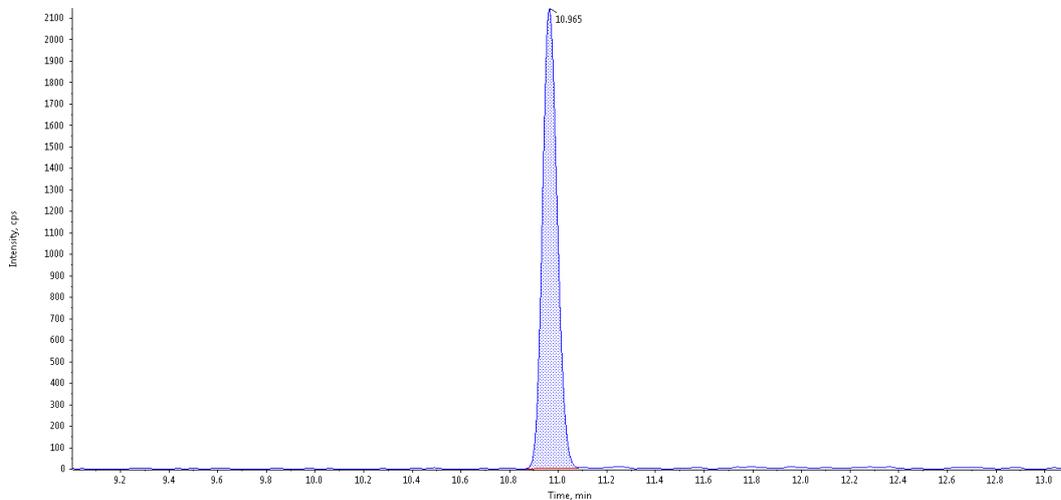
## Pyraclostrobin

Solv 0.5 - Pyraclostrobin (Standard) 308.0959 - 308.1159 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (Sample Index: 1)  
Area: 2.759e4, Height: 7.530e3, RT: 13.91 min



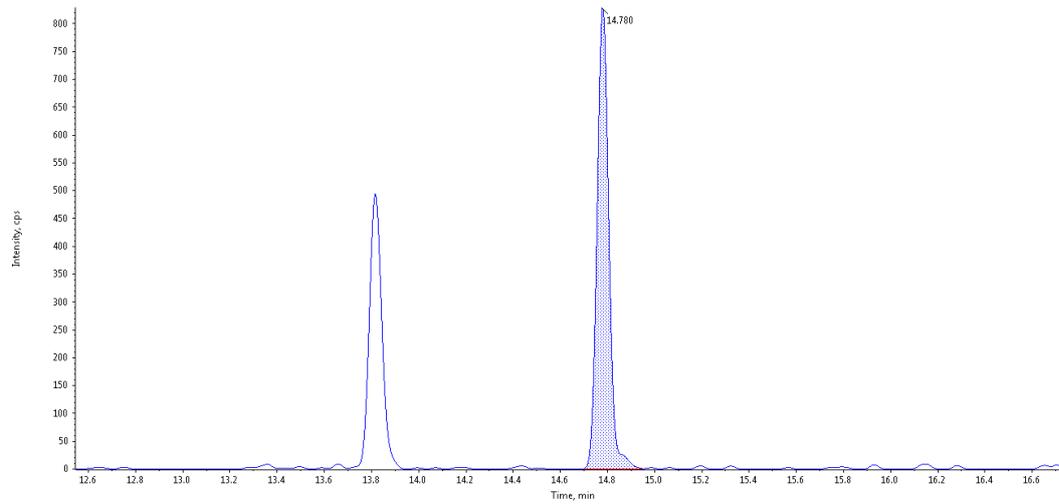
## Pyroxsulam

Solv 0.5 - Pyroxsulam (Standard) 435.0593 - 435.0793 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_013.wiff2), (Sample Index: 1)  
Area: 9.065e3, Height: 2.141e3, RT: 10.96 min



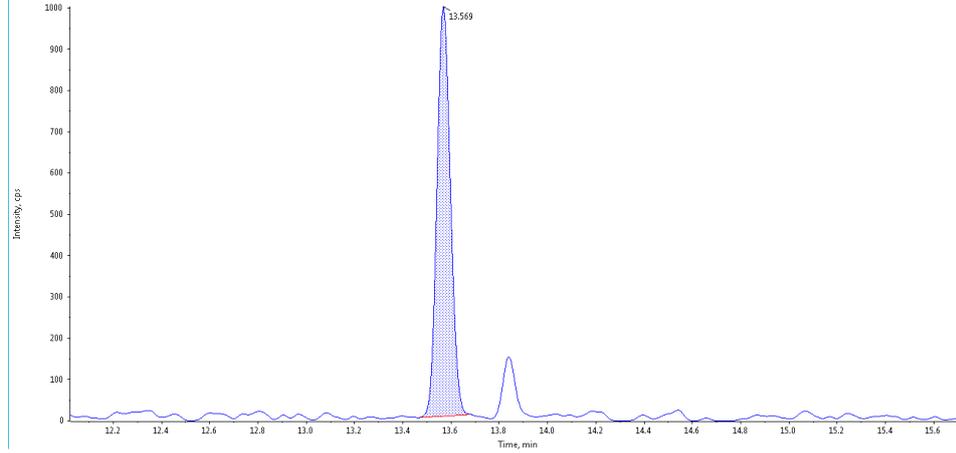
## Quinoxifen

Solv 0.5 - Quinoxifen (Standard) 307.9940 - 308.0140 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.081e3, Height: 0.202e2, RT: 14.78 min



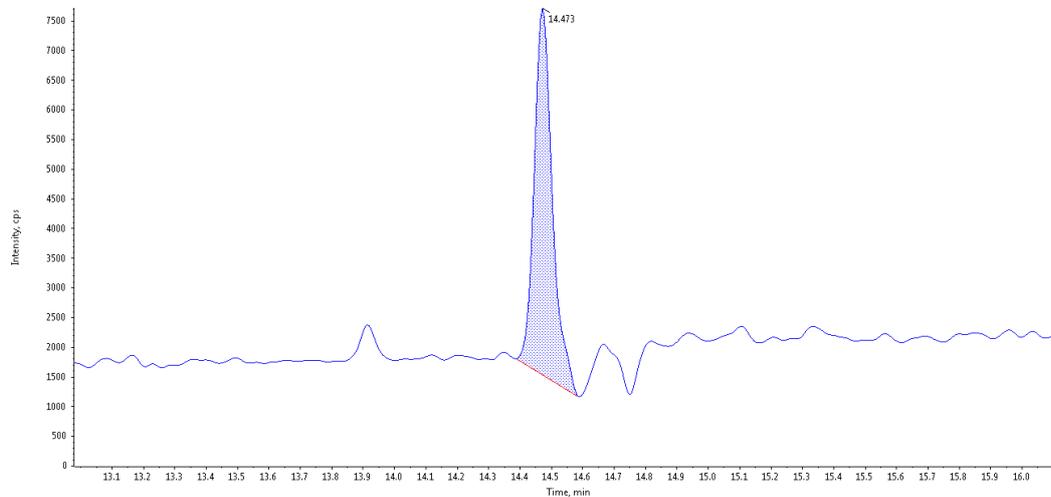
## Quizalofop

Solv 0.5 - Quizalofop (Standard) 345.0537 - 345.0737 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.049e3, Height: 9.913e2, RT: 13.57 min



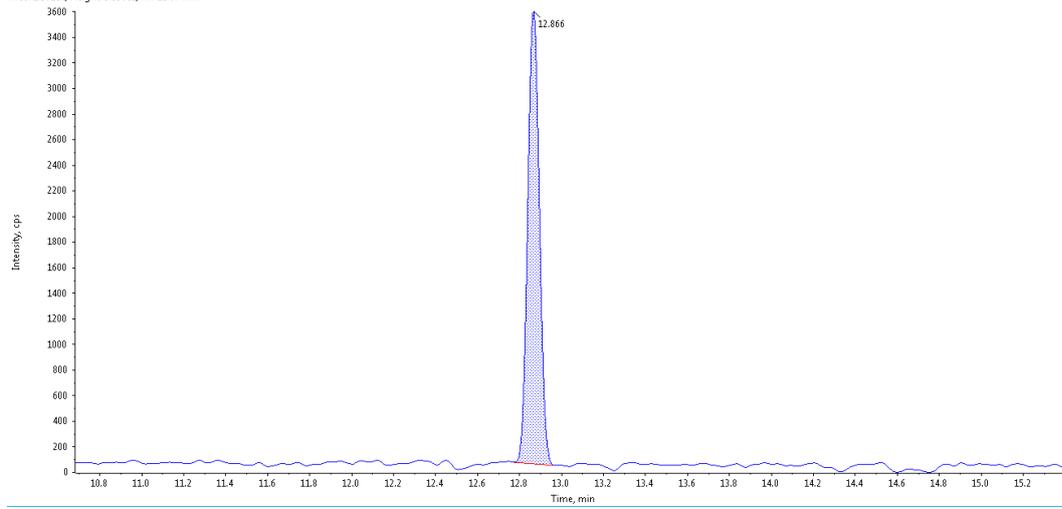
## Quizalofop-P-ethyl

Solv 0.5 - Quizalofop-P-ethyl (Standard) 373.0050 - 373.1050 - (Path: D:\SCEIX OS Data\SOLPHYL\Y\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.474e4, Height: 6.177e3, RT: 14.47 min



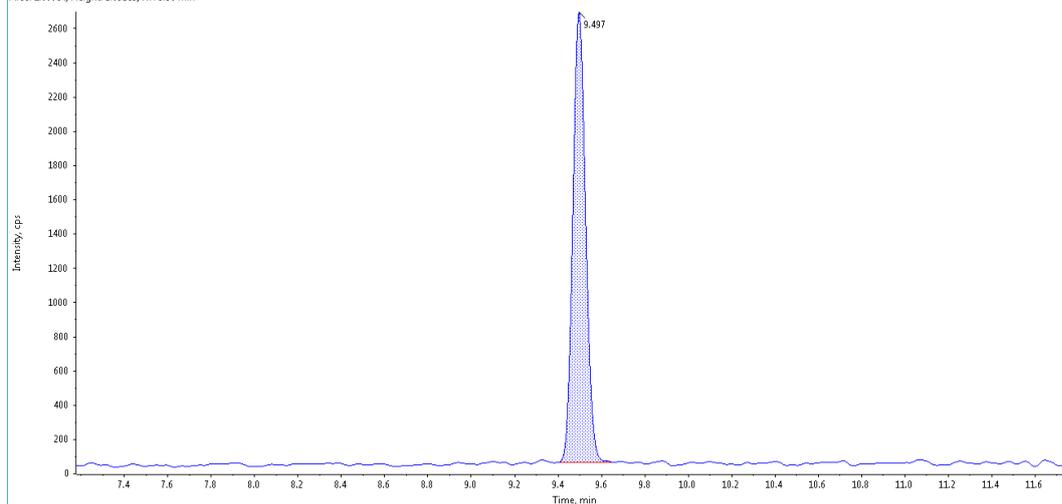
## Terbutylazine

Solv 0.5 - Terbutylazine (Standard) 230.1067 - 230.1267 - (Path: D:\SCIECX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.361e4, Height: 3.536e3, RT: 12.87 min



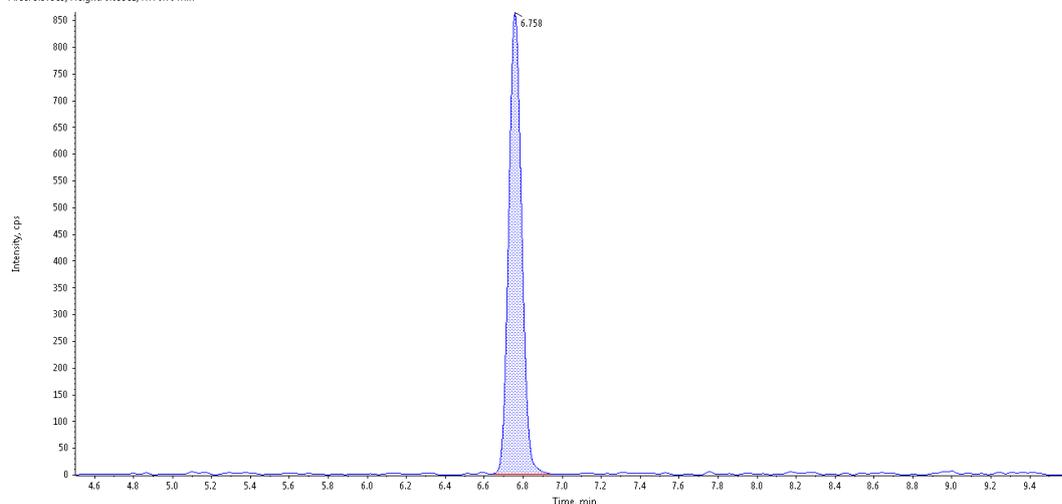
## Thiaclopride

Solv 0.5 - Thiaclopride (Standard) 253.0209 - 253.0409 - (Path: D:\SCIECX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.000e4, Height: 2.632e3, RT: 9.50 min



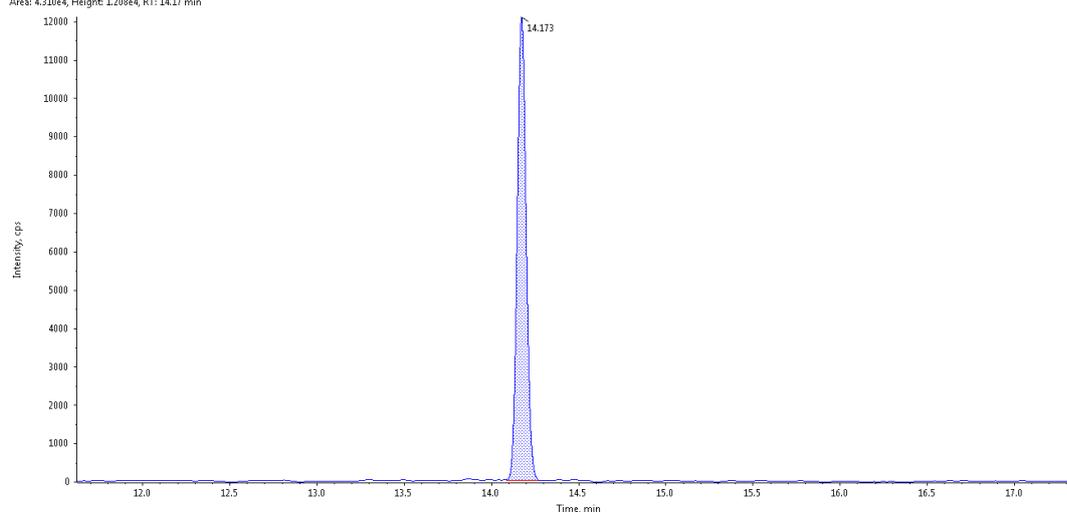
## Thiametoxame

Solv 0.5 - Thiametoxame (Standard) 292.0166 - 292.0366 - (Path: D:\SCIECX OS Data\SOLPHYL\YData\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 3.975e3, Height: 8.639e2, RT: 6.76 min



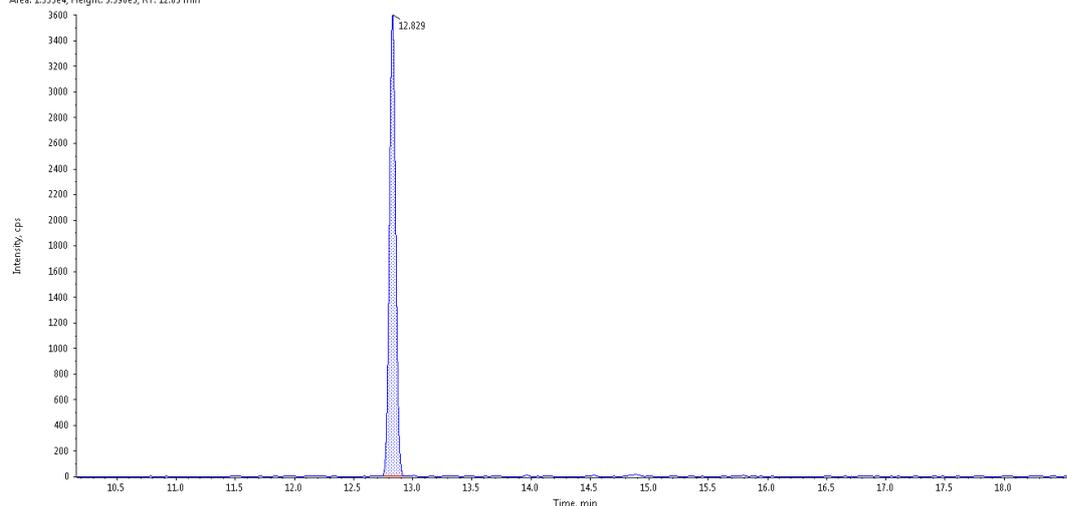
## Trifloxystrobine

Solv: 0.5 - Trifloxystrobine (Standard) 409.1270 - 409.1470 - (Path: D:\SCIEK\_OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.319e4, Height: 1.208e4, RT: 14.17 min



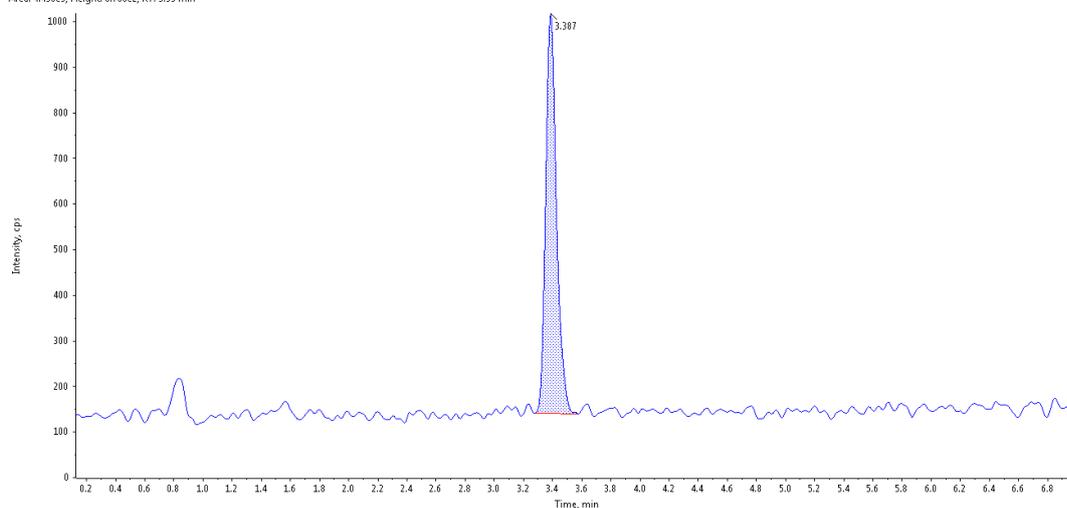
## Trisulfuron-méthyl

Solv: 0.5 - Trisulfuron-méthyl (Standard) 493.1012 - 493.1212 - (Path: D:\SCIEK\_OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.333e4, Height: 3.598e3, RT: 12.83 min



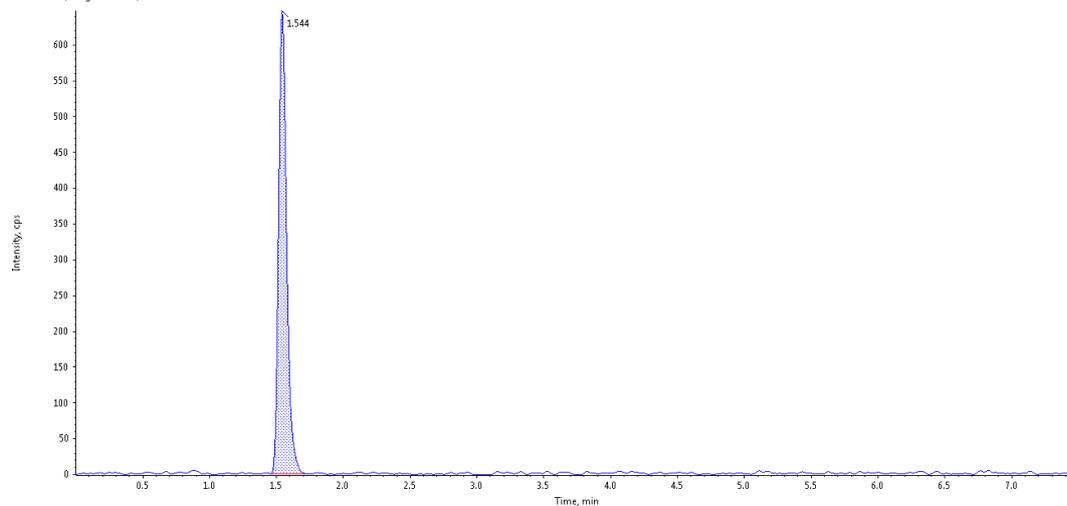
## 2-amino-4-methoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine

Solv: 0.5 - 2-Amino-4-methoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine (Standard) 141.0671 - 141.0871 - (Path: D:\SCIEK\_OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_test\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 4.498e3, Height: 8.766e2, RT: 3.39 min



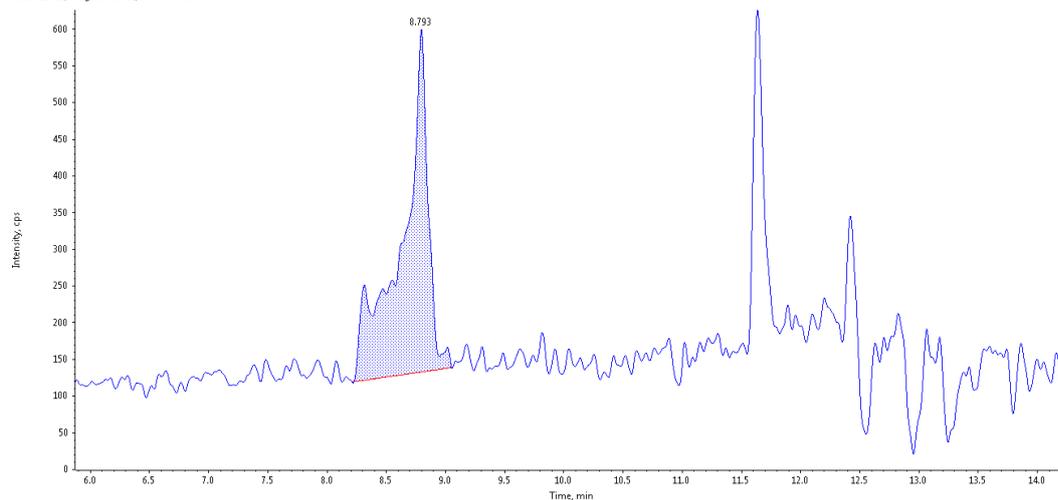
## Desphényl-chloridazon

Solv 0.5 - Desphényl-chloridazon (Standard) 146.0016 - 146.0216 - (Path: D:\SCIE\ OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_014.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 2.696e3, Height: 6.463e2, RT: 1.54 min



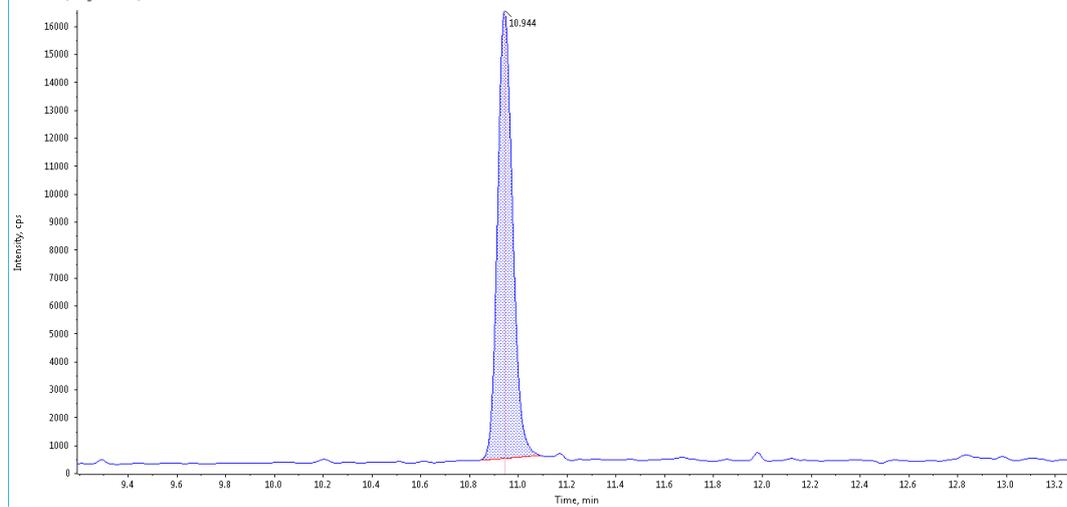
## Metazachlor OA

Solv 5 - metazachlor OA (Standard) 274.1086 - 274.1286 - (Path: D:\SCIE\ OS Data\SOLPHYLY\Data\20190218\_solphyly\_text\_DM\_002.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 7.137e3, Height: 4.670e2, RT: 8.79 min



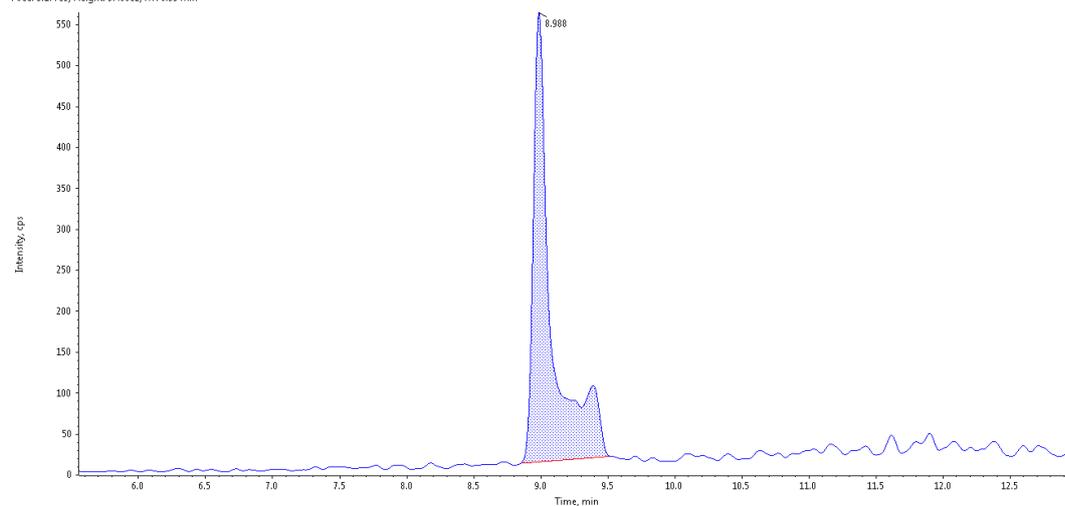
## Bentazone

Solv 0.5 - Bentazone (Unknown) 239.0296 - 239.0596 - (Path: D:\SCIE\ OS Data\SOLPHYLY\Data\20190325\_solphyly\_ech\_neg\_011.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 8.860e4, Height: 1.603e4, RT: 10.94 min



## Metazachlor ESA

Solv 0.5 - Metazachlor esa (Unknown) 322.0767 - 322.0967 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLYData\20190325\_solphyly\_ech\_neg\_011.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 5.177e3, Height: 5.486e2, RT: 8.99 min



## Metolachlore ESA

Solv 0.5 - Metolachlore esa (Unknown) 328.0849 - 328.1599 - (Path: D:\SCIEK OS Data\SOLPHYLYData\20190325\_solphyly\_ech\_neg\_011.wiff2), (sample Index: 1)  
Area: 1.009e4, Height: 2.306e3, RT: 11.37 min

