



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 49–58



Géosciences de surface (Hydrologie–hydrogéologie)

## Effet du vieillissement des céramiques poreuses sur leur capacité à évaluer la concentration de pesticide en solution

Nicolas Domange<sup>a,b,\*</sup>, Caroline Grégoire<sup>a</sup>, Véronique Gouy<sup>b</sup>, Michèle Tremolières<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre d'écologie végétale et d'hydrologie (CEVH), UMR MA 101 ULP/ENGEES, 1, quai Koch, BP 1039, 67070 Strasbourg cedex, France

<sup>b</sup> Cemagref, Groupement de Lyon, 3 bis, quai Chauveau, BP 220, 69336 Lyon cedex 09, France

Reçu le 30 juin 2003 ; accepté le 28 octobre 2003

Présenté par Georges Pédro

### Résumé

Le prélèvement de la solution du sol par céramiques poreuses permet le suivi des transferts de pesticides dans le sol. Le vieillissement du matériel entraîne un biais dans les résultats. La comparaison en laboratoire de deux types de cellules de prélèvement en céramique, neuves et mises en place sur site pendant quatre ans, montre une modification des propriétés hydrodynamiques ainsi qu'une évolution possible de la capacité d'adsorption de la matrice. Le taux de passage, tant qualitatif que quantitatif, est meilleur pour le matériel usagé. Des recommandations sur la gestion de site sont finalement exposées. **Pour citer cet article :** N. Domange et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Effect of ceramic cups ageing on the capacity to assess pesticide concentration.** The soil solution sampling by ceramic cups allows pesticide transfer monitoring in the soil during long times. The ageing of material involves a bias in the sampling results. In laboratory, the comparison of two types of ceramic suction cups, new and installed in situ during four years, shows a modification of the hydrodynamic properties and a possible evolution of the adsorption capacity of the matrix. The passage rate, as well qualitative as quantitative, is better for the old material. Recommendations about site management are finally exposed. **To cite this article :** N. Domange et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* bougie poreuse ; solution du sol ; pesticide ; biais ; adsorption ; screening

*Keywords :* suction cup; soil solution; pesticide; bias; adsorption; screening

### Abridged English version

#### 1. Introduction

In case of in situ monitoring of pesticide infiltration, sampling by porous ceramic cups may be the only

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [ndomange@engees.u-strasbg.fr](mailto:ndomange@engees.u-strasbg.fr)  
(N. Domange).

mean to attempt soil solution. However, concentration of sampled pesticides can be biased by the used material itself [3] and in particular by the passage through the ceramic matrix. A deterioration of the solution after passage through ceramic porous cups was observed for samples of volume lower than 50 ml [14,15]. Thus, for a sample of 10 ml, this information loss can vary from 40 to 70% for atrazine and diuron and is positively correlated with the rate of organic carbon in solution (respectively 0 and 5 mg l<sup>-1</sup> for the previous percentages). This type of material is usually left in soil for several years. However, the temporal evolution of hydrodynamic and hydrochemical properties of ceramic cups are little known, the only existing results being contradictory: some people used ceramic cups during six years without loss clearly connected with a possible plugging [13]. On the other hand, some studies showed that the ceramic samplers (specifically with fast intake rates of 500 ml h<sup>-1</sup>) left in soil during 4 to 12 months have intake rates reduced respectively of 28 to 60% [7]. Other studies explained that some 6-year-old in situ ceramic cups produce samples with nutrients concentrations more significant than those three years in situ [4]. The processes advanced to explain these biases can be chemical like adsorption and degradation or physic like the 'screening' effect. However, it is often difficult to assess the respective part of these various processes. In this study, we are interested in the consequences of in situ ageing for ceramic cups on assessment quality to quantify pesticide concentrations. Hypotheses on major processes at stake are then put forward. The part of the major influencing processes (physical and chemical) is then evaluated. So, for several compounds, we compare the passage rate of a pesticide solution of known concentration through two types of material: new and old.

## 2. Experimental method

This laboratory experiment is carried out with ceramic cups of two different ages (new and used in situ during four years in a clay-loam vineyard soil without cleaning). The porous cups tested are referred by SDEC – the use of trade or firm names in this paper is for readers' information and does not imply endorsement by the CEVH laboratory of any product or service – like SPS 200 (France). A 0.7-bar depression is applied during the time necessary

to collect 30 ml of solution contained in a 50-l tank (Fig. 1). The pesticide concentrations are measured before and after the passage through ceramic matrix. The experiment is repeated three times for the old cups and twice for the new ones.

The used pesticides and their characteristics are presented in Table 1. The initial solution is prepared by dilution of commercial products in distilled water. The concentrations of the various chemicals are selected according to the values already measured in the solution of the in situ soil and to have a range of measurement (Table 1). All the analyses were carried out by the Pasteur Institute of Lille (France), certified by the French Ministries of Health and Environment. The compounds Diuron, cymoxanil, simazine, terbuthylazine, carbendazime, pyrimethanil and kresoxym-methyl are analysed by LC–MS–MS with on-line concentration. The method answers all the requirements of French organism about quality (COFRAC) and is validated according to standard XP T 90–210 (Table 2). For glufosinate-ammonium, the method of analysis consists of a derivatization with FMOC and detection by LC–MS–MS. The limit of quantification is 0.1 µg l<sup>-1</sup>.

No significant degradation or adsorption (at 5% risk) exists between the beginning and the end of experiment. So the passage rates in what follows are thus calculated compared to the initial concentration in the tank. The passage rate (PR) through a type of ceramic cup and for each studied pesticide is defined by Eq. (1). The calculated PRs are represented in Fig. 2.

## 3. Results and discussion

Before the chemical study, we evaluated the intake rates of the two types of cups (Table 3) in laboratory (sampling of distilled water at 0.9 bar during 10 min). The average intake rate for old ceramic cups is 2 times more significant than for the new ones, in spite of a significant variability for the old ones (the coefficients of variation are equal respectively to 27% and 2.4%).

Without distinction between the type of cups, the compounds can be divided into two groups according to the average PR calculated on the two types of cups: on the one hand, pyrimethanil, simazine, glufosinate-ammonium, diuron and cymoxanil with PR of more than 40%; on the other hand, carbendazime, terbuthy-

lazine and kresoxym-methyl with PR of less than 16%. For a given pesticide, the difference of PR between the two types of cups is in a range between 4% (for glufosinate-ammonium) and 80% (for kresoxym-methyl). The cups ageing increases PR for all the compounds with a coefficient ranging between 1.6 (for the diuron and the carbendazime) and 2.4 (for the simazine and the cymoxanil), except for kresoxym-methyl (rate of passage divided by 9.6) and to a lesser extent for the terbuthylazine (division by 1.2). The average of the differences of PR (PR for new cups minus PR for old ones) is +14%. However, a significant difference between PR for the two types of ceramic cups does not exist at 5%.

The quality of each type of ceramic cup is evaluated by a comparison with a cup with optimal PR of 100%. The test is negative at 5% for new cups and positive with old ones.

The influence of some parameters (solubility, molecular weight,  $K_{oc}$  and  $K_{ow}$ ) is evaluated by the statistical analysis of the linear correlation between these characteristics and the PR. The characteristics used were selected by a bibliographical analysis revealing a possible influence of those ones on the processes. The linear coefficients of correlation are calculated by using all or part of the data. A test on the conformity of the linear coefficient of correlation evaluates the influence of each characteristic on PR. The results of this test are given in Table 4 through a risk of ‘non-conformity’: the smaller the risk, the more significant the description of the curve by linear regression. For all the considered characteristics and the two types of ceramics, the general tendencies (by including all the compounds and when the risk of ‘non-conformity’ is acceptable) are coherent with the bibliography. Thus, the PR decreases with the increase of molecular weight,  $\log K_{oc}$  and  $\log K_{ow}$ ; it increases with solubility (or the logarithm of solubility).

Specifically, for old ceramic cups, molecular weight and to a lesser extent the logarithm of solubility and  $\log K_{ow}$  may play a role in the processes. For new ones, it seems that it is exclusively the solubility that might influence processes. By considering the concentrations, the rather weak risks of ‘non-conformity’ (particularly for old cups) may show a slight influence of this parameter on the PR. However, the concentrations are not enough spaced to conclude (in fact, the

two great initial concentrations for the diuron and the cymoxanil ‘stretch’ the straight regression lines).

Like some people have described, old cups have generally a better yield than new ones for pesticides PR in spite of the possibility of matrix plugging [4]. The characteristics ‘molecular weight’ and to a lesser extent ‘ $\log K_{ow}$ ’ and the logarithm of solubility may have an influence on the behaviour of old cups. Using new cups causes the largest bias in the measurement of pesticide concentrations. The characteristics ‘ $\log K_{ow}$ ’ and ‘solubility’ might have an influence on the behaviours of these types of ceramic cups.

Faced with these results, several assumptions can be advanced to explain the processes leading to the various PR.

Considering chemical factors, England [6] was the first to speak of cation exchange capacity (CEC) about the porous matrix that may adsorb part of the ions of the entering solution, depending on the surface in contact with the solution [2], the concentration [19] or the degree of dissociation of compounds [14]. The adsorption processes would be then dominating for the samples of a few millilitres because of the fast saturation of the adsorption sites and would not disturb any more the samples after equilibrium [14, 18]. A microbial population may also develop within the matrix and would increase degradation within this latter [11].

Considering physical factors, the pore size of porous ceramic cups might create a physical separation of chemicals according to their bulk, which results in a concentration decrease in the direction of the flow and a concentration increase in the residual solution (‘screening’ effect [7]). This phenomenon may then be accentuated in the case of an increase in the compounds’ dimensions due to a change of pH [14] in the case of molecules adsorbed on suspended particles [15] or in the case of the development of the porous matrix plugging by a several-year in situ use [7]. Finally, some studies [7] show that even after several sampled volumes, adsorption would always remain the principal factor as compared to the ‘screening’, without this one becoming negligible at the long term (92% of the sample bias being due to adsorption).

In the case of new cup use, the processes of adsorption by the matrix would influence mainly the passage of pesticide;  $\log K_{ow}$  and solubility are then the major characteristics to take into account

in the forecast of the ‘performance’ of the cup. The adsorption sites within the matrix are probably free because of the new use of ceramics [2,4,18]. Physicochemical equilibrium is not reached and this type of process is then maximal for this material.

In the case of old cups’ use, molecular weight is an additional discriminating characteristic to take into account. The process of ‘screening’ increased by plugging might then play a significant role in the differences of PR through the ceramic matrix. The log  $K_{ow}$  and solubility characteristics remaining influent, the adsorption processes by the matrix can also influence the PR. However, the part of this process may be limited because of the lack of free adsorption sites.

The more significant intake rate for old cups might be explained by the lack of starting time for the new cups: water did not have enough time to saturate all the pores (the matrix would behave then like an unsaturated soil). For old cups, plugging development may lead to the creation of preferential flows through the transformed matrix, facilitating water movement and limiting the possible contact with the adsorption sites.

#### 4. Conclusion

Thanks to this study, it is possible to better characterise the behaviour of porous ceramic cups with respect to the pesticide sampling and its evolution in time. The PRs of new cups are generally lower than those observed in the case of old ones. The PRs are in all the cases lower than 1. Adsorption processes on ceramic matrix would be in this case. Influence of physical processes (screening, plugging and creation of preferential ways?) would develop during ageing. Some molecular characteristics easily accessible (solubility,  $K_{ow}$ , molecular weight) intervening in intensity and in the part of these processes may be the base of a behavioural model or the correction of in situ data. For certain compounds such as terbuthylazine or carbendazim revealing low PR (lower than 20%), the ceramic cups, whatever their age, should not be the material to adopt. In the case of in situ monitoring of pesticides vertical transfers during a long time, we recommend to leave the ceramic cups in place without carrying out a cleaning. If it is necessary to install new

ceramic cups, it is also advised to reject the first samples.

For compounds with similar characteristics, it appeared difficult to underline tendencies. Concentration influence on PR is not clearly noted.

In all cases, other complementary experiments (in particular with radioactive molecules) are necessary to confirm or overturn the advanced hypotheses and to bring out laws and phenomena at stake. The use of radioactive compounds with specifically selected physicochemical characteristics and the study of an active ingredient in a scale of concentrations are notably envisaged.

## 1. Introduction

Dans le cadre de suivi in situ d’infiltrations de pesticides, l’extraction de la solution du sol à l’aide de bougies poreuses en céramique peut constituer l’un des seuls modes de prélèvement possibles. Mais la concentration en pesticides de la solution recueillie peut être biaisée par le matériel lui-même [3], et notamment par le passage à travers la matrice en céramique.

Une altération de la solution après passage à travers la céramique poreuse a été observée pour des échantillons de volume inférieur à 50 ml [14,15]. Ainsi, pour un échantillon de 10 ml, cette perte d’information peut varier de 40 à 70% pour l’atrazine et le diuron et est corrélée positivement au taux de carbone organique présent dans la solution (respectivement 0 et 5 mg l<sup>-1</sup> pour les pourcentages annoncés).

Ce type de matériel est couramment mis en place dans le sol pour plusieurs années. Or, l’évolution temporelle des propriétés hydrodynamiques et hydrochimiques de la céramique poreuse est peu connue; les seuls résultats existant sont contradictoires. Certains auteurs [13] ont utilisé des céramiques poreuses durant six ans sans perte apparente d’efficacité issue d’un colmatage possible. En revanche, d’autres études [7] ont montré que les échantillonneurs en céramique (spécifiquement avec des taux de prélèvement rapides de 500 ml h<sup>-1</sup>), maintenus dans le sol durant 4 et 12 mois, présentent des taux de prélèvement réduits respectivement de 28 et 60%. Il a été également constaté que des céramiques de 6 ans in situ produisent des échan-

tillons avec des concentrations en nutriments plus importantes que celles de 3 ans in situ [4].

Les processus avancés pour expliquer ces biais peuvent être chimiques, comme l'adsorption et la dégradation, ou physiques, comme l'effet de *screening*. Cependant, il est souvent difficile d'évaluer la part respective de ces différents processus.

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'effet du vieillissement in situ des bougies poreuses sur la qualité de la mesure effectuée pour quantifier la concentration en produits phytosanitaires. Des hypothèses sur les processus majeurs en jeu sont alors avancées. Pour cela, nous comparons, pour plusieurs molécules de pesticides, le taux de passage d'une solution de concentration connue à travers deux types de matériel : neuf et usagé.

## 2. Matériel et méthode

### 2.1. Dispositif expérimental

L'expérience menée est conduite sur des cellules de prélèvement en céramique, d'âges différents (neuves et utilisées sur site durant quatre ans dans un sol viticole limono-argileux). Ces dernières sont retirées du site sans subir de nettoyage avant l'expérience réalisée au laboratoire.

Les bougies poreuses testées sont référencées par SDEC comme SPS 200 (France) – l'utilisation de noms d'entreprises dans cet article a pour but l'information des lecteurs et n'implique l'approbation par le laboratoire CEVH d'aucun produit ou service. Le diamètre de la partie en céramique poreuse est de 63 mm pour une longueur de 88,20 mm. Le diamètre des pores est de 6  $\mu\text{m}$ . La dépression appliquée est de 0,7 bar pendant le temps nécessaire pour collecter 30 ml de solution.

Les bougies sont plongées verticalement dans une solution titrée connue (Fig. 1), contenue dans un réservoir en verre de 50 l. La cellule de prélèvement est maintenue à 10 cm du fond. La solution prélevée dans la cellule (30 ml) est ensuite aspirée à l'aide d'une pompe électrique via un tube RILSAN. Elle est ensuite envoyée dans une verrerie de 100 ml afin d'éviter tout contact avec le bouchon PVC, qui pourrait biaiser la mesure [10]. L'échantillon est ensuite réparti en deux volumes : 15 ml dans un flacon en verre et 15 ml dans

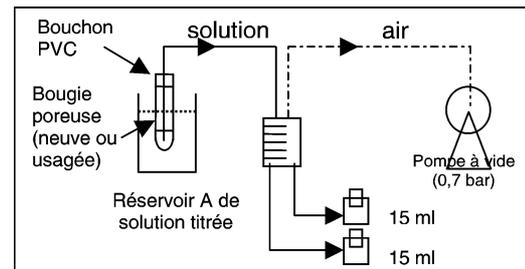


Fig. 1. Principe d'échantillonnage.

Fig. 1. Sampling principle.

un flacon plastique réservé à l'analyse du glufosinate-ammonium. L'expérience est répétée trois fois pour les bougies usagées et deux fois pour les bougies neuves.

Les pesticides utilisés et leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau 1. La solution initiale (SI) est préparée par dilution de produits commerciaux dans de l'eau distillée. Les concentrations des différentes spécialités sont choisies en fonction des valeurs déjà mesurées au sein de la solution du sol in situ et en vue d'étendre la gamme de mesure (Tableau 1).

Toutes les analyses ont été réalisées par l'institut Pasteur de Lille (France), certifié par les ministères français de la Santé et de l'Environnement. Les composés Diuron, cymoxanil, simazine, terbuthylazine, carbendazime, pyrimethanil et krésoxym-méthyl sont analysés par LC-MS-MS avec concentration en ligne. Cette méthode répond à toutes les exigences de l'organisme français de la qualité (Cofrac) et est validée selon la norme XP T 90-210 (les limites de quantification pour ces molécules sont présentées dans le Tableau 2). Pour le glufosinate-ammonium, la méthode d'analyse consiste en une dérivation au FMOC et détection par LC-MS-MS. La limite de quantification est de 0,1  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

### 2.2. Méthode de traitement

Pour évaluer la dégradation des produits durant l'expérience, une comparaison par paire entre les concentrations initiales et finales dans le réservoir A (Fig. 1), à la fin de l'expérience (données non exposées), a été effectuée par un test d'égalité entre deux moyennes utilisant la variable  $t$  de Student (test d'égalité entre deux moyennes, basé sur la loi de Student dans le cas d'échantillons associés par paire) [5]. Les concentrations initiales et finales ne sont pas signifi-

Tableau 1

Caractéristiques des pesticides utilisés pour l'expérience (ces données correspondent aux valeurs moyennes relevées dans la bibliographie [1,8,9,12,16,17])

Table 1

Characteristics of pesticides used in experiment (data corresponding at mean values from [1,8,9,12,16,17])

Nom courant	Rôle	Masse moléculaire (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilité [mg l <sup>-1</sup> ] (T [°C]/pH) (moyenne)	pK <sub>a</sub>	log K <sub>oc</sub> (valeur moyenne)	log K <sub>ow</sub> (valeur moyenne)	Concentration initiale [µg l <sup>-1</sup> ]
Carbendazime	Fongicide	191,19	8 (20/7)	4,48	2,25	1,64	33,6
Cymoxanil	Fongicide	198,18	780 (20/7)	9,7	2,62	0,67	18950
Diuron	Herbicide	233,1	36,4 (25/?)	/	2,63	2,74	15985
Glufosinate -ammonium	Herbicide	198,1	1370000 (22/5)	pK <sub>1</sub> < 2 pK <sub>2</sub> = 2,9 pK <sub>3</sub> = 9,8	2,13	<0,1	45,9
Krésoxym -méthyl	Fongicide	313,3	2 (20/?)	?	2,45	3,4	1030
Pyriméthanil	Fongicide	199,26	121 (25/6, 1)	3,52	2,6	2,8	42,5
Simazine	Herbicide	201,66	6,2 (20/?)	1,62	2,3	2,1	28,9
Terbuthylazine	Herbicide	229,72	8,5 (20/?)	pK <sub>b</sub> = 12,3 2 pK <sub>b</sub> = 12	2,71	3,2	20,1

Tableau 2

Concentrations limites de quantification

Table 2

Limit concentrations to quantify

	Diuron	Cymoxanil	Simazine	Terbuthylazine	Carbendazime	Pyriméthanil	Kresoxym-méthyl
µg/L	0,02	0,05	0,02	0,02	0,05	0,05	0,1

cativement différentes (avec un intervalle de confiance de 95%). Les taux de passage présentés dans ce qui suit sont donc calculés par rapport à la concentration initiale (désignée par « CSI ») dans le réservoir.

Nous définissons le taux de passage *TP* à travers un type de céramique et pour chacune des molécules étudiées par :

$$TP = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{CF_i}{CSI}}{n} \quad (1)$$

avec *n* le nombre de bougies testées (2 ou 3 selon le type de bougie), *CF<sub>i</sub>* la concentration finale après passage à travers la céramique pour la bougie *i*, *CSI* la concentration de la solution initiale, soit :

$$CSI = \frac{\sum_{i=1}^2 CSI_i}{2} \quad (2)$$

Les différents taux de passage *TP* calculés sont représentés sur la Fig. 2.

### 3. Résultats et discussion

Préalablement à l'étude chimique, nous avons déterminé en laboratoire les taux de prélèvement hydraulique des deux types de bougies (Tableau 3) à partir d'un échantillonnage de solution d'eau distillée à 0,9 bar pendant 10 min. Le taux de prélèvement moyen relevé pour les céramiques usagées est près de deux fois plus important que pour les cellules neuves, malgré une variabilité importante pour les bougies usagées (les coefficients de variation sont égaux respectivement à 27% pour les usagées et 2,4% pour les neuves).

Globalement, sans distinction entre le type de céramique, les composés peuvent être divisés en deux groupes selon la moyenne des *TP* calculée sur les deux types de bougie : d'une part, le pyriméthanil, la simazine, le glufosinate-ammonium, le diuron et le cymoxanil, avec des taux de passage moyen de plus de 40%, et d'autre part, la carbendazime, la

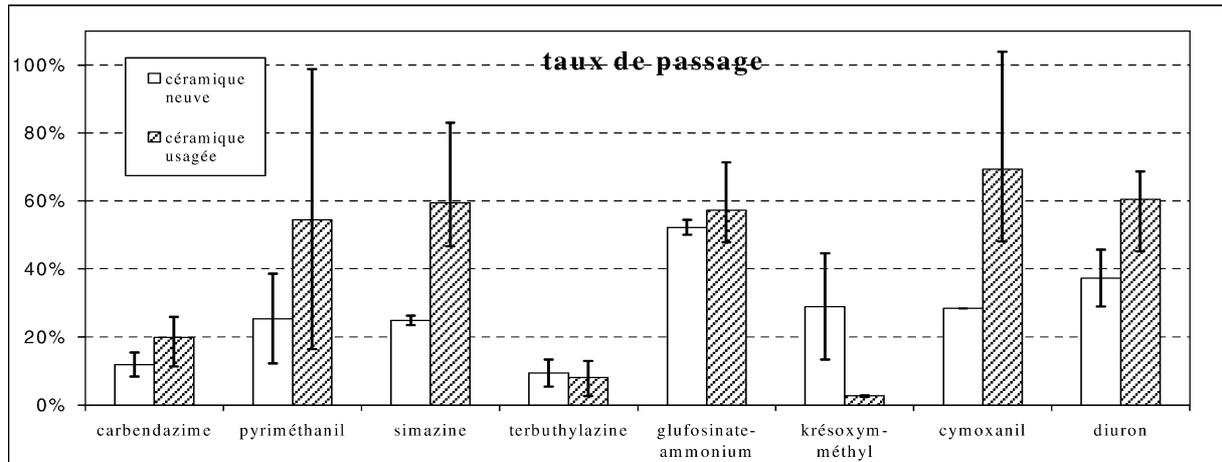


Fig. 2. Taux de passage (en %) à travers les deux types de céramiques poreuses testés (les barres verticales représentent l'amplitude de variation). Nombre d'échantillons analysés = 2 pour les céramiques neuves, 3 pour les céramiques usagées.

Fig. 2. Passage rate (%) through two types of ceramic cups (the vertical bars are the variation amplitude). Number of analysed samples = 2 for new ceramic cups and 3 for the old ceramic cups.

Tableau 3  
Taux de prélèvement

Table 3  
Intake rate

Type	Nombre d'échantillons analysés	Volume moyen (ml)	Précision (ml)	Écart/Écart type (ml)
Céramique neuve	2	205	±7,5	5
Céramique usagée	3	390	±7,5	106

terbuthylazine et le krésoxym-méthyl, avec des taux de passage moyen de moins de 16%.

Pour un pesticide donné, la différence de *TP* entre les deux types de céramique s'échelonne de 4% pour le glufosinate-ammonium à plus de 80% pour le krésoxym-méthyl. Pour les molécules présentant les plus forts écarts de *TP*, le vieillissement des bougies pourrait effectivement avoir une influence.

Le vieillissement de la bougie augmenterait le taux de passage pour toutes les molécules d'un coefficient compris entre 1,6 (pour le diuron et la carbendazime) et 2,4 (pour la simazine et le cymoxanil), à l'exception du krésoxym-méthyl (taux de passage divisé par 9,6) et, dans une moindre mesure, de la terbuthylazine (division par 1,2) et du glufosinate-ammonium (multiplication par 1,1). La moyenne des différences des *TP* (*TP* bougies neuves moins *TP* bougies usagées) est de +14%. Cependant, une comparaison entre les *TP* pour les deux types de céramique a été effectuée par un test

d'égalité entre deux moyennes utilisant la variable *t* de Student sur les huit valeurs associées aux pesticides suivis (test d'égalité entre deux moyennes dans le cas des échantillons indépendants, avec écart type inconnu et avec deux échantillons de taille inférieure à 30, également appelé test de Welch et Aspin [5]). Il n'existe alors pas de différence significative entre les taux de passage pour les deux types de céramiques poreuses au niveau classique du risque à 5%.

La qualité de chaque type de céramiques étudié par rapport à une céramique de *TP* optimal de 100% est évaluée par un test de conformité utilisant la variable *t* de Student entre le coefficient de régression linéaire des paires CF/CSI et 1 [5]. Le test est négatif au niveau classique du risque à 5% pour les céramiques neuves, au contraire des céramiques usagées (respectivement les risques de conformité sont de 0,2 et 26%). Ces dernières seraient alors d'une meilleure « efficacité » que les céramiques neuves.

L'influence de certains paramètres (solubilité, poids moléculaire, coefficient normalisé de partage eau/sol et octanol/eau) a été évaluée par l'analyse statistique de la corrélation linéaire entre ces caractéristiques et les *TP*.

Les caractéristiques utilisées ont été sélectionnées sans avoir eu recours à l'analyse en composante principale, en se basant seulement sur une analyse bibliographique révélant une influence possible de celles-ci sur les processus. Certaines ne sont pas parfaitement adaptées (comme le poids moléculaire censé donner une indication sur l'influence de l'encombrement sur le taux de passage), mais doivent permettre d'approcher globalement la nature des processus. Les caractéristiques utilisées sont les valeurs moyennes calculées à partir de différentes bases de données existantes [1,8,9,12,16,17]. L'analyse des risques de « non-conformité » est effectuée, dans un premier temps, avec toutes les molécules, pour obtenir une tendance générale, et, dans un second temps, sans certaines molécules qui présentent des caractéristiques contrastées introduisant ainsi un biais dans l'analyse (krésoxym-méthyl pour le poids moléculaire et le glufosinate-ammonium pour la solubilité,  $\log K_{oc}$  et  $\log K_{ow}$ ). Les coefficients de corrélation linéaire sont donc calculés en utilisant tout ou partie des données.

Un test sur la conformité du coefficient de corrélation linéaire (appelé test de signification du coefficient de corrélation) employant le test *t* de Student évalue l'influence de chaque caractéristique sélectionnée sur les taux de passage. Les résultats de cet essai sont exposés dans le Tableau 4 à travers un risque de « non-conformité », où plus le risque est petit, plus la description de la courbe par la régression linéaire est significative.

Pour toutes les caractéristiques considérées et pour les deux types de céramiques, les tendances générales (en incluant tous les composés et quand le risque de « non-conformité » est acceptable) sont cohérentes avec la bibliographie. Ainsi, le *TP* diminue avec l'augmentation du poids moléculaire, de  $\log K_{oc}$  et  $\log K_{ow}$ . Il augmente avec la solubilité (ou le logarithme de la solubilité).

Spécifiquement, il ressort que le poids moléculaire (dans une moindre mesure le logarithme de la solubilité et  $\log K_{ow}$ ) joue un rôle dans les processus au niveau des céramiques usagées. Pour les céramiques neuves, il semble que ce soit exclusivement la solu-

bilité qui influence les processus. En considérant les concentrations, les risques de « non-conformité » assez faibles (particulièrement pour les céramiques usagées) peuvent traduire une légère influence de ce paramètre sur le *TP*. Cependant, les valeurs de concentrations testées ne sont pas assez étalées ni nombreuses pour conclure (en fait, les deux grandes concentrations initiales pour le diuron et le cymoxanil « tirent » les droites de régression). Notons que si l'on ne considère que les composés en faibles concentrations ( $< 50 \mu\text{g l}^{-1}$ ), les tendances restent les mêmes (même si les risques de « non-conformité » sont plus forts, en raison du plus faible nombre de molécules).

Comme certains l'ont décrit, les céramiques usagées ont généralement un meilleur rendement que les céramiques neuves vis-à-vis du passage des pesticides, en dépit de la possibilité d'obturation de la matrice [4]. Les caractéristiques « poids moléculaire » et, à moindre degré, «  $\log K_{ow}$  »,  $\ln(\text{solubilité})$  pourraient avoir une influence sur le *TP* des céramiques usagées.

L'utilisation de céramiques neuves provoque le plus grand biais dans la mesure des concentrations de pesticide. Les caractéristiques  $\log K_{ow}$  et solubilité pourraient avoir une influence pour le *TP* de ces types de céramique.

À l'observation de ces résultats, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les processus aboutissant aux différents taux de passage exposés.

Du point de vue des facteurs chimiques, England [6] fut le premier à parler de capacité d'échange cationique (CEC) de la matrice poreuse qui pourrait « capter » une certaine quantité d'ions de la solution entrante en fonction de la surface de contact avec la solution [2], de la concentration [19] et du degré de dissociation des molécules [14]. Les processus d'adsorption seraient alors dominants pour les échantillons de quelques millilitres, à cause de la saturation rapide des sites d'adsorption et ne perturberaient donc plus les échantillons après équilibre [14,18]. Une population microbienne pourrait également se développer au sein de la matrice et augmenterait la dégradation à l'intérieur de celle-ci [11].

Du point de vue des facteurs physiques, la taille des pores de la céramique poreuse pourrait créer une séparation physique des composés, selon leur encombrement, amenant une concentration réduite dans la direction du flux et une concentration augmentée dans

Tableau 4

Risques de « non-conformité » pour les coefficients de corrélation des courbes : taux de passage versus caractéristiques de la molécule

Table 4

'Non-conformity' risks for the correlation coefficients of plots: passage rate vs. molecule characteristics

Caractéristique	Céramique neuve (%)	Céramique usagée (%)
Poids moléculaire	96,5	<b>10,7</b>
Poids moléculaire sans krésoxym-méthyl	88,0	63,6
log $K_{oc}$	36,6	90,7
log $K_{oc}$ sans glufosinate-ammonium	9,4	77,5
Solubilité	<b>3,5</b>	56,8
ln solubilité	<b>2,9</b>	17,6
ln solubilité sans glufosinate-ammonium	48,4	<b>5,4</b>
log $K_{ow}$	21,2	14,4
log $K_{ow}$ sans glufosinate-ammonium	99,4	18,9
Concentration	18	57

la solution résiduelle (effet de *screening* tel qu'il a été défini par [7]). Ce phénomène pourrait alors être accentué dans le cas d'une augmentation des dimensions de la molécule. Or celle-ci peut évoluer avec un changement de pH [14], l'adsorption aux particules en suspension (notamment la matière organique) présentes dans la solution du sol [15], ou dans le cas du développement de l'obturation de la matrice poreuse par son utilisation pendant plusieurs années in situ [7].

Finalement, d'autres études montrent que, même après plusieurs volumes échantillonnés, l'adsorption resterait toujours le principal facteur par rapport au *screening*, sans que celui-ci ne devienne négligeable, notamment à long terme (92% du biais de l'échantillon serait dû à l'adsorption) [7].

Dans le cas de l'utilisation de céramiques neuves, les processus d'adsorption par la matrice influenceraient majoritairement le passage de pesticide. Le log  $K_{ow}$  et la solubilité sont alors les caractéristiques majeures à prendre en compte dans la prévision de la « performance » de la bougie. Les sites d'adsorption au sein de la matrice sont probablement libres en raison de la nouvelle utilisation de la céramique [2,4, 18]. L'équilibre physico-chimique n'est pas atteint et ce type de processus est alors maximum pour ce matériel.

Dans le cas de l'utilisation de céramiques usagées, le poids moléculaire est une caractéristique discriminante supplémentaire à prendre en compte. Le processus de *screening* accru par l'obturation peut alors jouer un rôle important dans les différences créées lors du passage à travers la matrice en céramique (donc notamment pour les molécules de plus fort poids moléculaire

ou caractérisées par un encombrement suffisant). Les caractéristiques « log  $K_{ow}$  » et « solubilité » restant influentes, les processus d'adsorption par la matrice peuvent également influencer le passage de pesticides. Cependant, la part de ce processus pourrait être limitée, en raison du manque d'emplacement libre d'adsorption (des sites d'adsorption seraient déjà employés).

Le taux de prélèvement moins important pour les céramiques neuves pourrait être expliqué par le temps d'amorçage nécessaire pour ces dernières par rapport aux bougies usagées déjà « stabilisées » : l'eau n'a pas eu assez de temps pour saturer tous les pores de la matrice neuve, qui se comporterait alors comme un sol non saturé.

Pour les céramiques usagées, le développement de l'obturation pourrait, en plus de son effet discriminant sur les grosses molécules, favoriser la création de flux préférentiel à travers la matrice transformée, pouvant faciliter le mouvement de l'eau et des molécules plus petites vers l'intérieur de la bougie, tout en limitant aussi le contact possible avec les sites d'adsorption moins accessibles.

#### 4. Conclusion

Cette étude a permis de mieux caractériser le comportement des céramiques poreuses vis-à-vis des pesticides et son évolution dans le temps. Les taux de passage des bougies neuves sont généralement moins élevés que ceux observés dans le cas des bougies usagées. Ils restent dans tous les cas inférieurs à 1.

Des processus d'adsorption, notamment sur la matrice en céramique neuve, seraient en cause. De plus, des processus physiques (*screening*, obturation, création de chemins préférentiels...) se développeraient lors du vieillissement, pouvant freiner ou améliorer le passage des molécules selon leurs tailles notamment. Certaines caractéristiques moléculaires facilement accessibles intervenant dans l'intensité et la part de ces processus (solubilité,  $K_{ow}$ , poids moléculaire) pourraient être à la base d'un modèle prévisionnel de comportement ou de correction des données recueillies in situ. Pour certaines molécules telles que la terbuthylazine ou la carbendazime révélant des taux de passage faibles (inférieurs à 20%), les cellules de prélèvement en céramique, quel que soit leur âge, ne sont pas le matériel à adopter.

Dans le cas d'un suivi à long terme de transferts verticaux de pesticides in situ, nous recommandons de laisser les cellules de prélèvement en place sans procéder à un nettoyage. S'il y a lieu d'installer de nouvelles bougies céramiques, il est également conseillé de rejeter les premiers échantillons.

Pour les composés aux caractéristiques semblables, il est apparu difficile de souligner des tendances. L'influence de la concentration sur le taux de passage n'a pas été clairement constatée.

Des expériences complémentaires restent dans tous les cas nécessaires pour confirmer ou infirmer les hypothèses qui ont été avancées et mettre en valeur les lois et phénomènes en jeu. L'utilisation de molécules radioactives avec des caractéristiques physico-chimiques spécifiquement sélectionnées et d'une seule matière active, mais dans une gamme de concentration, sont notamment envisagées.

## Remerciements

Les auteurs remercient Éric Pernin pour la préparation de l'expérience, l'Ifare pour sa contribution financière et Jean-Bernard Bardiaux pour sa relecture du manuscrit.

## Références

- [1] ACTA, Index phytosanitaire 2002 : répertoire annuel des substances phytosanitaires utilisables en France, ACTA Éditions, 2002.
- [2] A.B. Bottcher, L.W. Miller, K.L. Campbell, Phosphorus adsorption in various soil–water extraction cup materials: effect of acid wash, *Soil Sci.* 137 (4) (1984) 239–244.
- [3] A.D. Carter, P.A. Fogg, Critical evaluation of field monitoring techniques used to describe the leaching and runoff behaviour of pesticides, in: Brighton Crop Protection Conference, Pesticide movement to water, Brighton, 1995, pp. 71–80.
- [4] N.V. Debyle, R.W. Hennes, G.E. Hart, Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry, *Soil Sci.* 146 (1988) 30–36.
- [5] S. Dowdy, S. Wearden, *Statistics for Research*, Wiley, 1985.
- [6] C.B. England, Comments on *A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone* by Warren W. Wood, *Water Resour. Res.* 10 (5) (1974) 1049.
- [7] E.A. Hansen, A.R. Harris, Validity of soil–water samples collected with porous ceramic cups, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 (1975) 528–536.
- [8] A. Huber, M. Bach, H.G. Frede, Modelling pesticide losses with surface runoff in Germany, *Sci. Total Environ.* 223 (1998) 177–191.
- [9] INRA, AGRITOX database, Département de phytopharmacie et d'écotoxicologie, Versailles, France, 2003; available from: <http://www.inra.fr/agritox/>.
- [10] W.C. Koskinen, A.M. Cecchi, R.H. Dowdy, K.A. Norberg, Adsorption of selected pesticides on a rigid PVC lysimeter, *J. Environ. Qual.* 28 (1999) 732–734.
- [11] D.L. Lewis, A.P. Simons, W.B. Moore, D.K. Gattie, Treating soil solution samplers to prevent microbial removal of analytes, *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (1) (1992) 1–5.
- [12] J.-F. Munoz, *Méthodologie des produits phytosanitaires. Étude d'un bassin versant viticole : L'Ardières (Beaujolais). Mise au point de méthodes analytiques de pesticides*, thèse, université Claude-Bernard-1, Lyon, 1992.
- [13] R.R. Parizek, B.E. Lane, Soil water sampling using pan and deep pressure–vacuum lysimeters, *J. Hydrol.* 11 (1970) 1–21.
- [14] C. Perrin-Ganier, M. Schiavon, J.-M. Portal, M. Babut, C. Breuzin, Porous cups for pesticides monitoring in soil solution – Laboratory tests, *Chemosphere* 26 (12) (1993) 2231–2239.
- [15] C. Perrin-Ganier, M. Schiavon, J.-M. Portal, M. Babut, C. Breuzin, Alteration of pesticide in the soil solution collected by a porous cup, *Chemosphere* 29 (1) (1994) 63–70.
- [16] USDA, ARS, Alternate Crops & Systems Lab. The ARS Pesticide Properties Database, 2003; available from: <http://wizard.arsusda.gov/acsl/ppdb.html>.
- [17] US National Library of Medicine. TOXNET: cluster of databases on toxicology, hazardous chemicals, and related areas, 2003; available from: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [18] W.W. Wood, Reply to "Comments on *A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone* by Warren W. Wood", *Water Resour. Res.* 10 (5) (1974) 1050.
- [19] B. Xing, Z. Jin, Sorption of organic chemicals by microfilters, *J. Environ. Qual.* 28 (1999) 350–353.