



Etude du transfert de pesticides dans les sols Exemple de divers herbicides organiques de synthèse et d'un produit minéral: le cuivre

Sylvie Dousset

► To cite this version:

Sylvie Dousset. Etude du transfert de pesticides dans les sols Exemple de divers herbicides organiques de synthèse et d'un produit minéral: le cuivre . Ingénierie de l'environnement. Université de Bourgogne - Franche Comté, 2005. tel-01463878

HAL Id: tel-01463878

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01463878>

Submitted on 9 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude du transfert de pesticides dans les sols

Exemple de divers herbicides organiques de synthèse

et d'un produit minéral : le cuivre

Habilitation à Diriger des Recherches présentée par
Sylvie DOUSSET



Griffage du sol à Vosne-Romanée

Novembre 2005

Soutenue devant le jury composé de :

Francis ANDREUX - Université de Bourgogne, Dijon
Olivier BANTON - Université d'Avignon
Enrique BARRIUSO - INRA, Grignon
Philippe BAVEYE, Université de Cornell (NY), Etats-Unis
Jean-Claude FOURNIER - INRA, Dijon
Véronique GOUY - CEMAGREF, Lyon
Christophe MOUVET - BRGM, Orléans
Philippe SCHMITT-KOPPLIN - GSF, Munich, Allemagne

Etude du transfert de pesticides dans les sols
Exemple de divers herbicides organiques de synthèse
et d'un produit minéral : le cuivre
Partie 1 : Synthèse de l'activité scientifique

Habilitation à Diriger des Recherches présentée par
Sylvie DOUSSET



Griffage du sol à Vosne-Romanée

Avant-propos

Le monde de la Recherche permet de rencontrer d'autres chercheurs au niveau local, national voire international pour échanger des idées, et monter des programmes de recherches ensemble. C'est une des facettes qui me motivent dans la recherche. Je profite donc de la moindre occasion pour me rendre à des colloques ou des écoles d'été de l'OTAN (Prague, 1997 ; Budapest, 2000 ; Moscou, 2002). Voyager me permet d'aller au devant d'autres 'cultures' de la recherche, et donc de renouveler mon 'imaginaire' d'idées qui se scléroserait si je n'avais pas croisé sur mon chemin toutes les personnes que j'ai rencontrées. Lors des colloques, ces rencontres entre chercheurs sont relativement brèves, pendant les écoles d'été elles sont un peu plus longues mais restent encore trop courtes. C'est pour cela que lorsqu'il m'a été proposé de partir quelques mois à l'étranger, je n'ai jamais hésité et je suis toujours revenue enrichie de ces séjours : même si ils n'ont pas eu de retombées immédiates sous formes de publications (obsession du chercheur), cela m'a permis d'apprendre de nouvelles techniques de travail, d'améliorer ma maîtrise de la langue anglaise, de faire naître de nouvelles collaborations et de nouer des amitiés nouvelles. Je tiens donc à remercier ici Paolo Fusi et Ottorino Pantani pour m'avoir accueillie et initiée aux joies des argiles pendant 3 mois à l'Université de Florence (Italie) en 1994. Merci également à Philippe Baveye qui m'a invitée dans son laboratoire (Université de Cornell - NY, USA) pendant les 3 mois d'été en 1999. J'ai eu également l'occasion de recevoir au laboratoire Astrid Jacobson de cette même université pour un stage post-doctoral de 18 mois (2002-2003). Mille mercis à Astrid pour sa constante bonne humeur et son amitié.

La recherche s'alimente d'échanges d'idées entre chercheurs mais cela ne doit pas en rester là, les résultats de cette recherche, ou tout au moins une partie de ces résultats, doivent être utilisables par les professionnels ; c'est pour cela que je suis toujours restée en contact avec eux (Chambres d'Agriculture, Service Régional de la Protection des Végétaux, Comité Interprofessionnel de la Vigne et du Vin, vigneron...). Les programmes de recherche que j'ai dirigés ou auxquels j'ai participé ont toujours été des programmes proposés à partir de questions que se posait la profession agricole ou para-agricole : le Programme Régional Vosne-Romanée (problème de pollution des eaux de captage par les produits phytosanitaires), le Programme du Réseau Vignes et Vins Septentrionaux (instabilité et érosion des sols viticoles), le Programme National de Recherche Sols et Erosion (transfert et dégradation de pesticides) et le Programme Pour et Sur le Développement Régional (résidus de phytobacs et environnement). A partir de ces programmes de recherche 'appliquée', trop appliquée peut être au sentiment de certains (je ne

fais pas de différences entre recherche appliquée et recherche fondamentale car l'une va avec l'autre et vice-versa), j'ai essayé de faire progresser ma thématique de recherche sur les transferts de pesticides. J'ai essayé également de ne pas trop diversifier mes axes de recherche dans la mesure où les possibilités m'en étaient données. Toutefois, certains travaux qui m'ont intéressé par ailleurs et m'intéressent toujours, ne sont pas en lien direct avec cette thématique et donc, pour des raisons de clarté et pour limiter la dispersion de l'exposé, ne seront pas présentés dans cette synthèse.

Je tiens à remercier ici Francis Andreux, responsable de l'équipe GéoSol, pour la liberté qu'il m'a toujours laissée pour mener à bien mes recherches, et qui est à mon avis fondamentale pour le travail de chercheur. Merci également à tous les étudiants de maîtrise, DEA et tout particulièrement les doctorants, David Landry et Mathieu Thévenot dont j'ai encadré ou co-encadré le travail et sans qui cette synthèse n'aurait pas pu voir le jour. Je n'oublie pas bien sûr tous mes collègues proches ou lointains, et toutes les personnes que je cotoie tous les jours et qui permettent de travailler dans la bonne humeur et dans des conditions agréables. Merci également aux membres du jury d'avoir accepté de porter un regard critique sur l'ensemble de ce travail.

Table des matières

CONTEXTE SCIENTIFIQUE GENERAL	1
PROBLEMATIQUE	2
REGLEMENTATIONS ET PRECONISATIONS CONCERNANT LES PESTICIDES.....	3
LES TRANSFERTS DE PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT	4

CHAPITRE 1 : DIVERSES ECHELLES POUR L'ETUDE DU LESSIVAGE D'HERBICIDES DANS LES SOLS : DE LA PARCELLE A LA COLONNE DE SOL	6
---	----------

1	Introduction	6
2	Transfert de pesticides à l'échelle de la parcelle.....	6
2.1	Synthèse des travaux existants	6
2.1.1	Molécules suivies et sols étudiés	7
2.1.2	Concentrations et quantités de pesticides mesurées.....	7
2.1.3	Facteurs influençant le lessivage des pesticides	9
2.2	Contribution à cette problématique	9
2.3	Apports et limites de ces études à l'échelle de la parcelle	11
3	Transfert de pesticides à l'échelle de la colonne de sol	12
3.1	En colonnes de sol tamisé	12
3.1.1	Objectifs de ces travaux	13
3.1.2	Résultats de ces études	13
3.1.3	Exemple d'utilisation de colonnes de sol tamisé.....	14
3.1.4	Apports et limites des colonnes de sol tamisé	14
3.2	Travailler en colonnes de sols tamisés ou structurés ?	15
3.2.1	Synthèse des travaux.....	15
3.2.2	Apport à cette problématique	16
3.2.2.1	Transfert de l'isoproturon en colonnes de sol tamisé et de sol structuré	16
3.2.2.2	Transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol tamisé et de sol structuré	19
3.2.2.3	Conclusions de ces travaux	23
3.3	En colonnes de sol structuré.....	23
3.3.1	Colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire	24
3.3.1.1	Synthèse des travaux existant	24
3.3.1.2	Contribution à cette problématique	24
3.3.2	Colonnes de sols structurés soumises aux conditions extérieures.....	26
3.3.2.1	Synthèse des travaux existants	26
3.3.2.2	Lessivage du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sols structurés en conditions extérieures	27
3.3.3	Apports et limites des études en colonne de sols structurés	27
4	Conclusions et perspectives	28

CHAPITRE 2 : MATIERES EXOGENES POUVANT INFLUENCER LA MOBILITE D'UN HERBICIDE DANS LE SOL : EXEMPLE DU CUIVRE ET DE LA MOD, APPORTES PAR LA BOUILLIE BORDELAISE ET LES AMENDEMENTS ORGANIQUES	30
---	-----------

1	Introduction	30
2	Influence du cuivre sur le lessivage de pesticides.....	31
2.1	Contexte scientifique.....	31
2.2	Teneurs en Cu des sols viticoles et mobilité des pesticides.....	31
2.2.1	Mobilité du diuron dans des sols viticoles contaminés avec du cuivre	32
2.2.2	Transfert du diuron et du glyphosate en sols viticoles enrichis en cuivre	33
2.2.2.1	Transfert du diuron	33

2.2.2.2	Transfert du glyphosate	34
2.2.3	Evaluation de la complexation cuivre - herbicides à l'aide de la titration potentiométrique	35
2.2.4	Conclusions et perspectives.....	37
3	MOD et lessivage des pesticides.....	37
3.1	Contexte scientifique et problématique.....	37
3.2	Apport à cette problématique.....	38
3.2.1	Transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré, avec ou sans apport de compost	38
3.2.2	Influence de divers amendements organiques sur le transfert du diuron en sols viticoles	40
3.3	Perspectives.....	42

CHAPITRE 3 : QUELLES SOLUTIONS POUR LIMITER LE LESSIVAGE DES PESTICIDES ? DU DESHERBAGE CHIMIQUE A DES PRATIQUES CULTURALES ALTERNATIVES POUR UNE AGRICULTURE DURABLE..... 44

1	Introduction	44
2	Problématique.....	45
3	Travaux commencés dans cette thématique.....	46
3.1.1	Mobilité du diuron dans des sols viticoles enherbé ou non enherbé	46
3.1.2	Influence de l'enherbement sur le lessivage du diuron, de l'oryzalin et du glyphosate en colonnes de sol structuré en conditions extérieures.....	48
4	Perspectives	49

PROJETS EN PREPARATION..... 49

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

NOTE COMPLEMENTAIRE 1 : ETUDES CONCERNANT LE LESSIVAGE DES PESTICIDES A L'ECHELLE DE LA PARCELLE : CONCENTRATIONS ET PERTES MESUREES DE PESTICIDES.....	64
NOTE COMPLEMENTAIRE 2 : THEORIE ET ESTIMATION DES PARAMETRES DE TRANSFERT PAR CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999).....	74

Table des illustrations

Liste des figures

FIGURE 1 : DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT	5
FIGURE 1.1 : LOCALISATION ET DISPOSITION DU SYSTEME DE DRAINAGE DU SITE EXPERIMENTAL DE LA BOUZULE (P11)¹	10
FIGURE 1.2 : PERTES MESUREES D'ALACHLOR ET DE BENTAZONE DANS LES DRAINS DU PELOSOL ET DU SOL BRUN LESSIVE EN FONCTION DES VOLUMES D'EAU DRAINES CUMULES PENDANT LA PERIODE DE SUIVI (1992-1994) (P11)	10
FIGURE 1.3 : COURBES BTC DU BROMURE (+) ET DE L'ISOPROTURON (o) POUR LES COLONNES DE SOL TAMISE ET STRUCTURE (P17)	17
FIGURE 1.4 : COURBES BTC DU BROMURE, VALEURS MESUREES (o), AJUSTEES PAR LE MODELE CDE (—) ET LE MODELE DE NON-EQUILIBRE A 2 REGIONS POUR LA COLONNE DE SOL TAMISE 1 (P17)	18
FIGURE 1.5 : COURBES BTC DE L'ISOPROTURON, VALEURS MESUREES (o), AJUSTEES PAR LE MODELE DE NON-EQUILIBRE AVEC DEGRADATION AVEC (V, D) FIXES (—), OU AVEC (V, D, R=2,96) FIXES (---), OU AVEC UN TAUX DE DEGRADATION SIMILAIRE DANS LES PHASES LIQUIDES ET SOLIDES AVEC (V, D, R=2,96) (...) POUR LA COLONNE DE SOL TAMISE 1 (P17)	18
FIGURE 1.6 : PHOTOGRAPHIE D'UNE TRANCHE VERTICALE DU SOL NON PERTURBE DE LA COLONNE 2 MONTRANT LES VOIES DE CIRCULATION DE L'EAU COLOREES PAR LE BLEU BRILLANT (THEVENOT, 2002)	19
FIGURE 1.7 : COURBES D'ELUTION DES IONS BROMURES, DU DIURON ET DE L'ORYZALIN EN COLONNES DE SOL TAMISE ET STRUCTURE (D'APRES LANDRY, 2004)	21
FIGURE 1.8 : PHOTOGRAPHIE D'UNE TRANCHE VERTICALE DU SOL NON PERTURBE DU RENDOSOL (GAUCHE) ET DU CALCOSOL DE MI-PENTE (DROITE) MONTRANT LES VOIES DE CIRCULATION DE L'EAU COLOREES PAR LE BLEU BRILLANT	22
FIGURE 1.9 : QUANTITE LESSIVEE CUMULEE DE DIURON (—), DE DCPMU (...) ET D'ORYZALIN (---) (EN % DE LA QUANTITE APPLIQUEE) EN FONCTION DES HAUTEURS D'EAU CUMULEE DANS LE RENDOSOL (■), LE CALCOSOL (●) ET LE CALCOSOL ENHERBE (▲) (P10)	25
FIGURE 2.1 : QUANTITES CUMULEES DE DIURON, DE DCPMU, DE DCPU ET DE RESIDUS D'HERBICIDES TOTAUX MESUREES DANS LES LESSIVATS DES SOLS CALCAIRES ET ACIDES EN FONCTION DU VOLUME D'EAU ELUE CUMULE (P16)	32
FIGURE 2.2 : COURBES D'ELUTION DU GLYPHOSATE (o), DU CUIVRE SEUL (+) ET DU CUIVRE EN PRESENCE DE GLYPHOSATE (X) DANS LES SOLS DE VOSNE-ROMANEE ET D'ODENAS (D'APRES DESSOGNE, 2004)	34
FIGURE 2.3 : STRUCTURE D'UN COMPLEXE TERNAIRE CU-GLYPHOSATE-GOETHITE (SHEALS ET AL., 2003) ...	35
FIGURE 2.4 : COURBES DE TITRATION DU CUIVRE DANS DES SOLUTIONS DE DIURON, D'ORYZALIN, DE GLYPHOSATE, D'AMITROLE ET DE DCA, EN PRESENCE OU NON D'ACIDE HUMIQUE (C22)	36
FIGURE 2.5 : MODELISATION DES COURBES D'ELUTION DU DIURON ET DE L'ORYZALIN EN COLONNES DE SOL STRUCTURES AVEC ET SANS APPOINT DE COMPOST A L'AIDE DU MODELE A L'EQUILIBRE (---) ET DU MODELE DE NON EQUILIBRE PHYSIQUE (—) (LES VALEURS DE Kd PROVIENNENT DU MODELE DE NON EQUILIBRE PHYSIQUE) (D'APRES LANDRY, 2004)	39
FIGURE 2.6 : QUANTITES CUMULEES ELUEES DE COD (▲, Δ), DE BROMURE (□, ■) ET DE DIURON (○, ●) DANS LES PERCOLATS DES COLONNES TEMOINS (FIGURES BLANCS) OU AMENDEES PAR LES DIVERS COMPOSTS (FIGURES NOIRS) (THEVENOT ET AL., EN PREP.)	41
FIGURE 3.1 : MECANISMES INTERVENANT SUR LE DEVENIR DES PESTICIDES AU NIVEAU D'UNE BANDE ENHERBEE	44
FIGURE 3.2 : QUANTITES CUMULEES DE DIURON, DE DCPMU, DE DCPU ET DE CARBONE ORGANIQUE TOTAL (TOC) RECUPEREES DANS LES PERCOLATS DES COLONNES DE SOL ENHERBE (GR) ET DE SOL NU (P16)	46
FIGURE 3.3 : PROFIL DE DISTRIBUTION DES RESIDUS HERBICIDES (DIURON + METABOLITES) DANS LES SOLS CALCAIRES ENHERBES (GR) OU NUS EN FIN DE PERCOLATION (P16)	47
FIGURE 3.4 : POURCENTAGES CUMULES DE DIURON, D'ORYZALIN ET DE GLYPHOSATE DANS LES PERCOLATS DU CALCOSOL NU (○) ET DU CALCOSOL ENHERBE (●) (D'APRES LANDRY ET AL., 2005A ET 2005B)	48
FIGURE 3.5 : ENHERBEMENT D'UNE PARCELLE DE BAS DE PENTE DE VOSNE-ROMANEE	50

¹ P11 correspond à la publication n°11 citée dans la liste des travaux présentée dans le volume 2

FIGURE 3.6 : GRIFFAGE DU SOL A L'AIDE D'UNE CHARRUE TRACTEE PAR UN CHEVAL - PARCELLE DE BAS DE PENTE DE VOSNE-ROMANEE	50
--	----

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 : CONCENTRATIONS MAXIMALES ET PERTES MESUREES MOYENNES ET MAXIMALES DES PESTICIDES DANS LES EAUX DE DRAINAGE (SYNTHESE DE LA NOTE COMPLEMENTAIRE 1)	8
TABLEAU 1.2 : PARAMETRES OBTENUS ($\pm$ ECART TYPE) A PARTIR DES COURBES D'ELUTION DU BROMURE DES COLONNES DE SOL TAMISE, AVEC LE MODELE A 2 REGIONS (CXTFIT) AVEC (v , $R=1$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) FIXES (P17)	18
TABLEAU 1.3 : PARAMETRES OBTENUS ($\pm$ ECART TYPE) A PARTIR DES COURBES D'ELUTION DE L'ISOPROTURON DES COLONNES DE SOL TAMISE, AVEC LE MODELE A 2 REGIONS (CXTFIT) AVEC (v , D , $R=2.82$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) FIXES (P17)	19
TABLEAU 1.4 : PARAMETRES OBTENUS ($\pm$ INTERVALLE DE CONFIANCE A 95%) A PARTIR DES COURBES D'ELUTION DU BROMURE DES COLONNES DE SOL TAMISE ET STRUCTURE AVEC LE MODELE A 2 REGIONS (CXTFIT) AVEC (v , $R=1$, θ) FIXES (LANDRY, 2004)	22
TABLEAU 2.1 : QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES AMENDEMENTS SELECTIONNES (THEVENOT <i>ET AL.</i> , EN PREP.)	40
TABLEAU 2.2 : QUANTITES CUMULEES ELUEES DE BROMURE, DE COD ET DE DIURON DANS LES PERCOLATS DES COLONNES TEMOINS OU AMENDEES PAR LES DIVERS COMPOSTS (THEVENOT <i>ET AL.</i> , EN PREP.)	42

Contexte scientifique général

Après avoir réalisé une thèse sur 'l'évaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre au sein du laboratoire de Phytopharmacie à l'ENSAIA² (Nancy) et au BRGM³ (Orléans), j'ai été nomade de la recherche pendant 3 ans avant d'être recrutée comme maître de conférences à l'Université de Bourgogne en septembre 1997. Pendant ces 3 années, j'ai été successivement en post-doc à l'ENSAIA pour travailler sur le transfert des pesticides à l'échelle de la parcelle, en post-doc à l'Université de Florence pour travailler sur l'adsorption de l'isoproturon sur les argiles, sur un poste d'ATER⁴ à l'ENSAIA au laboratoire 'Sols et Environnement'. J'ai été également vacataire à l'IUT de Thionville, et Ingénieur Qualité au SETRAB⁵. Lorsque je suis arrivée à Dijon, la thématique 'pesticides' n'existait pas dans l'équipe GéoSol ; j'ai donc eu en charge la mise en place d'un laboratoire afin de pouvoir travailler sur cette thématique. A l'heure actuelle, une salle d'analyses de pesticides, un dispositif de terrain (lysimètres) à l'INRA, et un laboratoire dédié aux transferts de pesticides sont fonctionnels. En 1998, la Préfecture de Région mettait en place le GRAPPE⁶ afin de coordonner au niveau régional, les travaux concernant les pesticides. J'ai donc pu m'insérer dans ce groupe de travail dès sa création.

Ce mémoire présente donc une synthèse de mes activités scientifiques depuis 1994 en matière de transferts de pesticides, et plus spécifiquement d'herbicides dans les sols. En guise d'introduction, je présenterai la problématique, la réglementation en matière de pesticides et des généralités sur leurs transferts. La première partie de ce travail, la plus volumineuse, correspond aux diverses échelles auxquelles il est possible d'étudier le lessivage des pesticides dans les sols ; les exemples sont choisis de la parcelle à la colonne de sol. Le second chapitre aborde le transfert facilité des herbicides dans les sols, plus précisément, sous l'action des matières exogènes pouvant perturber la mobilité d'un herbicide : exemple du cuivre et de la matière organique dissoute (MOD), apportés par la bouillie bordelaise et les amendements organiques. Dans ces deux chapitres, la problématique, les travaux de la littérature et notre contribution à cette problématique seront présentés pour finir sur un bilan et des perspectives. Le lecteur aura peut-être le sentiment de synthèses bibliographiques trop denses par endroit, mais j'ai tenu à faire d'abord le point sur l'état des connaissances des diverses problématiques abordées. La dernière partie correspond à des perspectives de recherche visant à proposer des solutions dans le cadre de pratiques culturales alternatives pour limiter le lessivage des pesticides en vue d'une agriculture durable.

² Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Agro-alimentaires

³ Bureau de Recherches Géologiques et Minières

⁴ Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherches

⁵ Syndicat Européen des TRansformateurs et Distributeurs de l'Agriculture Biologique

⁶ Groupe Régional d'Action contre les Produits Phytosanitaires dans l'Environnement

Problématique

La présence de pesticides dans les écosystèmes devient un problème à l'échelle de la planète. A l'heure actuelle, des traces de pesticides sont retrouvées dans tous les compartiments de l'environnement. Après des travaux débutés dans les années 1970, mettant en évidence une contamination des sols et des eaux (Muir & Baker, 1976 ; Chevreuil & Chesterikoff, 1979), d'autres plus récents révèlent la présence de ces pesticides au niveau de l'atmosphère : pluie, neige, brouillard, air (Buser, 1990 ; Trevisan *et al.*, 1993 ; Chevreuil *et al.*, 1996 ; Waite *et al.*, 2005). Dans les pays utilisateurs de produits phytosanitaires, pays développés ou en voie de développement, ces molécules sont également retrouvées dans le corps humain (Cerrillo *et al.*, 2005), par exemple dans le lait des femmes (Noreen et Meironyté, 2000 ; Erdogrul *et al.*, 2004). Ils sont également détectés dans des écosystèmes ne subissant aucun traitement ; c'est ainsi que leur présence a été montrée dans les neiges en Antarctique (Tanabe *et al.*, 1983) et dans divers organismes tels que les ours polaires en Arctique (Lie *et al.*, 2003) et les manchots en Antarctique (Sladen *et al.*, 1966 ; de Boer et Wester, 1991). Les échanges des grandes masses d'air et d'eau, la persistance de certains pesticides, le transfert par les chaînes trophiques (Kleivane *et al.*, 2000) et la migration de certaines espèces animales (Luke *et al.*, 1989) expliqueraient la présence des pesticides dans ces écosystèmes.

A l'échelle de la planète, la quantité de pesticides appliquée par an est d'environ 1 million de tonnes, soit 0,7 kg par hectare de SAU. Ce million de tonnes correspond à 50% d'herbicides, 25% d'insecticides et 22% de fongicides (en répartition du chiffre d'affaire). La consommation est répartie de la manière suivante : 29% en Amérique du Nord, 24% en Europe de l'Ouest, 22% en Asie et 16% en Amérique Latine (UIPP⁷, 2003). Au niveau européen, la France est le premier pays consommateur de pesticides devant l'Allemagne et l'Italie, avec 74 500 t de produits appliqués en 2003, soit 4,5 kg de pesticide par hectare de SAU et par an. Exprimé en % du chiffre d'affaire 2003, 41% correspondent à des herbicides, 39% à des fongicides et 9% à des insecticides.

L'agriculture française n'a cessé de s'intensifier : dix agriculteurs nourrissaient 17 personnes en 1700, 25 personnes en 1850, 260 personnes en 1975 (Fourastie, 1979), et environ 460 personnes en 1990. La mécanisation, l'utilisation des engrais et des pesticides, et particulièrement les molécules de synthèse après la seconde guerre mondiale, sont à l'origine de cette intensification de l'agriculture. Si l'objectif principal, l'autosuffisance alimentaire, a été atteint, cela ne s'est pas fait sans dommages pour l'environnement. Dans les années 1970 en France, on a commencé à détecter des pesticides dans les sols, les eaux de surface et les eaux souterraines (Muir & Baker, 1976 ; Chevreuil et Chesterikoff, 1979). Depuis, de plus en plus de molécules sont retrouvés dans les eaux de surface et les eaux souterraines ; ce fut le cas dans les années 1970 avec l'atrazine (Schiavon & Jacquin, 1973 ; Von Stryk & Bolton, 1977 ; Hall & Hartwig, 1978) et c'est l'exemple récent du glyphosate (IFEN⁸, 2004). Les herbicides sont les molécules les plus fréquemment détectées dans les eaux (IFEN, 2004). Le sol est un des compartiments les plus importants par rapport à sa réactivité vis-à-vis de ces molécules, lorsqu'on s'intéresse à la qualité des eaux de surface ou souterraines. En effet, on peut estimer que 90 à 99% de l'herbicide appliqué atteignent le sol ; ce pourcentage est variable suivant

⁷ Union des Industries de la Protection des Plantes

⁸ Institut Français de l'ENvironnement

qu'il s'agit d'herbicide de pré-levée ou de post-levée, et suivant l'abondance des mauvaises herbes (Gauvrit C., com. personnelle). C'est pourquoi j'ai focalisé mes travaux sur l'étude du transfert des pesticides dans les sols, et plus spécifiquement des herbicides.

Suite à des études de plus en plus nombreuses relatant la présence de produits phytosanitaires dans l'environnement, diverses normes ont été mise en place. Les différentes normes en vigueur, en ce qui concerne les pesticides, sont reportées dans le paragraphe ci-dessous.

Réglementations et préconisations concernant les pesticides

La mise sur le marché d'un produit phytosanitaire utilisé pour la protection des végétaux est régie par la directive européenne 91/414/CE (CEE, 1991), entrée en vigueur en France le 25 juillet 1993. Concernant les résidus de produits phytosanitaires dans les denrées alimentaires, la directive 76/895/CEE fixe les limites maximales de résidus de pesticides dans les fruits et légumes (CEE, 1976), et la directive 86/363/CEE dans les produits d'origine animale (CEE, 1986); ces deux directives sont régulièrement mises à jour. Pour les eaux destinées à la consommation humaine, le décret 2001/1220 du 20 décembre 2001 (JO, 2001), transposition de la directive 98/83/CE (CEE, 1998), définit les limites réglementaires suivantes : les eaux peuvent être distribuées sans traitement spécifique lorsque leur concentration en pesticide est $< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une substance individuelle, et $< 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme des substances présentes ; par ailleurs, il n'est pas autorisé, sauf dérogation, de fabriquer de l'eau potable à partir d'eau brute dont la concentration en pesticide est $\geq 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une substance individuelle, et $\geq 5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme des substances présentes. Il faut noter par ailleurs que pour les eaux potables, l'OMS⁹ préconise des valeurs guides à ne pas dépasser, valeurs guides déterminées selon la toxicité des substances ; A ce jour, seule une trentaine de valeurs guides sont définies (WHO¹⁰, 2004).

En ce qui concerne les milieux aquatiques, un Système d'Evaluation de la Qualité de l'eau (SEQ-Eau), comprenant plusieurs modules, a été développé depuis 2000 par les Agences de l'Eau et le Ministère chargé de l'Environnement (Agences de l'Eau, 2000). La qualité physico-chimique des eaux douces de surface est appréciée dans le SEQ-Eau sur la base de mesures, en tenant compte de différents aspects, regroupés en quinze 'altérations' dont les pesticides, et en fonction de plusieurs aptitudes et usages (une fonction 'potentialités biologiques', et cinq usages liés aux activités humaines). La teneur en pesticides intervient également dans le module SEQ-Eaux souterraines, qui considère dix-sept altérations et cinq usages. Le résultat du calcul, réalisé à l'aide d'un logiciel spécifique, est un indice sur une échelle de 0 à 100, découpée en cinq classes allant de 'très bonne qualité' (concentration en pesticide $< 0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux superficielles et $< 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux souterraines) à 'mauvaise qualité' (concentration en pesticide $> 2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ce type d'approche, applicable aux milieux aquatiques naturels et assimilés, constitue une évaluation de la qualité de la ressource et du patrimoine, et n'a valeur ni de norme ni de règlement. Les seuils, indicatifs ou

⁹ Organisation Mondiale de la Santé

¹⁰ World Health Organization

impératifs, ne peuvent être définis qu'au regard d'usages : fabrication d'eau potable, eaux embouteillées, rejet d'eau usée, etc...

Par ailleurs, la loi 2004/338 du 21 avril 2004 (JO, 2004), transposition de la directive européenne 2000/60/CE (CCE, 2000) a pour objectif un 'bon état écologique et chimique' des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux côtières pour 2015. De nombreux paramètres sont pris en compte dont des substances prioritaires dangereuses telles que certains pesticides. Ce règlement européen, intégrant les précédentes directives, s'impose désormais aux états membres, dans son contenu et ses délais.

Dans ce mémoire, les concentrations en pesticides dans les eaux seront discutées en référence à la concentration maximale à ne pas dépasser pour les eaux potables, soit $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour une molécule seule, ou $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des molécules présentes.

Les transferts de pesticides dans l'environnement

Une fois appliqués à la parcelle, les pesticides vont pouvoir emprunter diverses voies de transfert et transiter dans tel ou tel compartiment de l'environnement (Figure 1). Une partie du produit est perdue par le phénomène de dérive lors de son application et est transportée par les vents. Une autre partie atteint le sol soit directement, soit indirectement après lessivage par les pluies des surfaces des feuilles traitées. Une fois sur le sol, la molécule peut rejoindre l'atmosphère soit par volatilisation, soit par érosion éolienne de particules de sol ayant adsorbé la molécule. En moyenne, moins de 1% par heure du produit appliqué est perdu par volatilisation avec des valeurs pouvant atteindre 8% (Taylor, 1995). Puis un transfert de ces molécules de l'atmosphère vers les sols et les eaux de surface peut avoir lieu par les précipitations (neige, pluie) ou des dépôts secs. Par ailleurs, les plantes et les animaux peuvent absorber une partie du produit présent dans la solution du sol ou dans le sol, puis la dégrader ou la restituer en l'état. Deux voies de transfert dans ou sur les sols sont importantes pour le suivi de la qualité des eaux de surface et souterraines : une molécule donnée peut être lessivée, sous forme dissoute ou particulaire, à travers le profil de sol et atteindre ainsi les eaux souterraines ; les quantités perdues par lessivage sont estimées en général à moins de 1% du produit appliqué, jusqu'à 5% dans des cas exceptionnels (Flury, 1996). Elle peut également être emportée par les eaux de ruissellement ou sur les particules de sol érodées, vers les eaux de surface ; Généralement, les pertes par ruissellement sont inférieures à 2% de la quantité appliquée, mais elles peuvent atteindre 15% dans des cas extrêmes (Larson *et al.*, 1997). Au niveau de ces eaux de surface, un passage dans l'atmosphère par volatilisation peut avoir lieu ; cette molécule peut également, suite à son adsorption sur les particules en suspension dans l'eau puis leur dépôt, s'accumuler dans les sédiments.

Les quantités de produit transféré par telle ou telle voie dépendent de l'importance de deux processus essentiels que sont la rétention et la transformation du pesticide dans le sol ou dans les eaux (Figure 1). La molécule peut être adsorbée sur divers constituants du sol (matières organiques, argiles et oxydes et hydroxydes), sur des exsudats racinaires, puis désorbée dans la solution du sol, pour partie ou dans sa totalité, suivant les équilibres mis en jeu. Le pesticide peut également subir une dégradation, soit par les microorganismes du sol, soit par voie physico-chimique (photo-dégradation,

catalyse à la surface des argiles et des matières organiques). L'importance de ces deux processus dépend de nombreux facteurs : nature du sol (matières organiques, pH, texture, structure...), diversité et activité des microorganismes, propriétés physico-chimiques du pesticide, température, pluviométrie, composition des eaux...

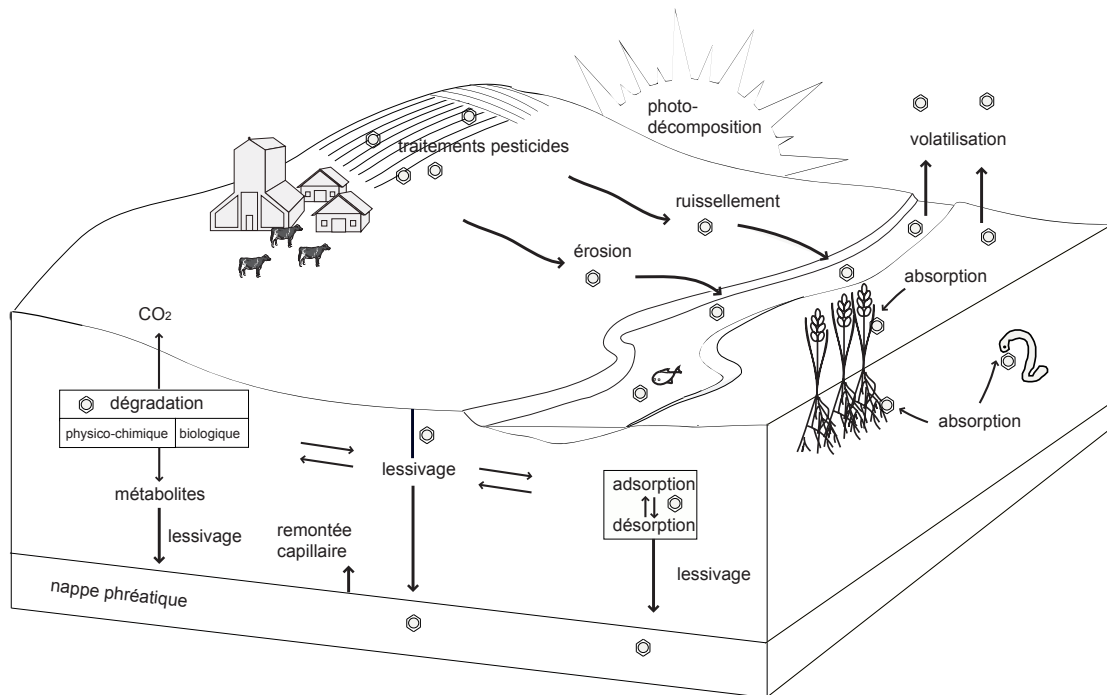


Figure 1 : Devenir des pesticides dans l'environnement

Ainsi, le sol, lieu de passage obligatoire des pesticides suite à leur application, détermine par sa nature et ses propriétés, une grande partie du comportement ultérieure de ces molécules dans l'environnement.

Chapitre 1

Diverses échelles pour l'étude du lessivage d'herbicides dans les sols : de la parcelle à la colonne de sol

1 INTRODUCTION

La mobilité des pesticides a été mesurée en utilisant de nombreux dispositifs expérimentaux tels que les études au champ, les lysimètres ou les colonnes de sol tamisé ou structuré en conditions de laboratoire. Au long de mon parcours, j'ai eu l'occasion de travailler à ces diverses échelles. L'objectif de ce chapitre, plus méthodologique que les deux chapitres suivants, est de discuter des apports et des limites des différentes échelles de travail pour l'étude du lessivage des pesticides. La première partie de ce chapitre aborde le transfert vertical de pesticides à l'échelle de la parcelle, et la seconde partie concerne les travaux en colonnes de sol tamisé ou structuré, en conditions de laboratoire ou en conditions extérieures. J'ai essayé de faire apparaître clairement les apports que nous avons pu avoir à ces différentes échelles. Les travaux réalisés à l'échelle de la parcelle drainée correspondent à des travaux post-thèse qui n'ont pas été effectués à l'Université de Bourgogne, mais à l'ENSAIA de Nancy, dans le cadre d'une étude commandée par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Les études menées à l'échelle de la colonne de sol sont des travaux que j'ai encadrés ou co-encadrés : DEA de Mathieu Thévenot, thèse de David Landry (bourse MENRT¹¹). Ils ont bénéficié de divers soutiens financiers : Conseil Régional de Bourgogne et projet du 'Programme National de Recherches Sols et Erosion' du Ministère délégué à la Recherche. En fin de chapitre, j'ai essayé également d'explicitier les orientations qui ont été prises dans la suite de mes travaux ainsi que les perspectives qu'il me semble nécessaire d'approfondir d'un point de vue méthodologique.

2 TRANSFERT DE PESTICIDES A L'ECHELLE DE LA PARCELLE

Lorsqu'on veut étudier le comportement d'un pesticide à l'échelle de la parcelle, le suivi de la molécule est nécessairement effectué dans différents types de sol et pendant plusieurs années afin de pouvoir généraliser les résultats obtenus. Cependant, il reste toujours difficile de généraliser les résultats de l'ensemble de ces études à l'échelle de la parcelle, du fait du caractère unique de chacune d'elles avec différents sols, climats, molécules...

2.1 Synthèse des travaux existants

Parmi les nombreuses études s'intéressant au lessivage des pesticides n'ont été retenues que les études avec mise en place d'un échantillonnage d'eau dans les drains ou dans la solution du sol par des bougies poreuses ou plaques lysimétriques, voire une extraction de l'eau contenue dans la porosité du sol par centrifugation ([note complémentaire 1](#)). Les études de suivi de pesticides à l'échelle de la parcelle, réalisées à partir de prélèvements puis extraction de la terre, n'ont pas été prises en compte dans cette synthèse. En effet, dans la plupart des cas, les pesticides sont extraits

¹¹ Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie

par des solvants possédant un pouvoir d'extraction supérieur à celui de l'eau (Schiavon et Jacquin, 1973; Muir et Baker, 1978; Huang et Frink, 1989 ; Bergström *et al.*, 1990 ; Hall et Hartwig, 1990 ; Starr et Glotfelty, 1990 ; Stork, 1995 ; Funari *et al.*, 1998; Garmouma et Chevreuil, 1998 ; Johnson *et al.*, 2001 ; Zhu et Li, 2002 ; Baran *et al.*, 2004) ; l'utilisation de solvants permet d'extraire les pesticides en solution ainsi que tout ou partie des pesticides adsorbés sur les constituants du sol. Ce biais peut engendrer une surestimation des quantités de pesticides susceptibles d'être lessivées. En effet, les concentrations en diuron et ses métabolites seraient environ 5 fois plus élevées dans les extraits méthanoliques de sol que dans l'eau contenu dans les pores du sol (Goody *et al.*, 2002) ; de même les concentrations en atrazine mesurées dans les sols sont supérieures à celles dosées dans les bougies poreuses (Hall et Hartwig, 1978). Ainsi, Malone *et al.* (2000) montrent que le profil de distribution des pesticides dans les sols ne permet pas de prédire les quantités lessivées de produits. Toutefois, certains auteurs montrent que les limites de détection des molécules extraites à partir d'échantillons de sol seraient généralement supérieures à celles obtenues à partir d'échantillons d'eau (Patterson *et al.*, 2000 ; Close *et al.*, 2003) ; dans ce cas, les échantillons de terre sous-estimeraient les quantités de molécules lessivées. Par conséquent, l'échantillonnage de sol semble inadéquat pour estimer de manière fiable les quantités de molécules susceptibles d'être lessivées.

2.1.1 Molécules suivies et sols étudiés

Nous avons recensé 74 références bibliographiques qui reportent le suivi de 175 molécules (87% appartenant aux herbicides) dans les eaux de drainage par divers moyens de prélèvement : drains (profondeur : 0,4 à 2,2 m - 53 études), bougies poreuses (profondeur : 0,1 à 2,7 m - 16 études), plaques lysimétriques (profondeur : 0,35 à 1,3 m - 4 études), et tubes d'aluminium, d'acier ou de PVC (profondeur : 0,6 - 4,6 m - 6 études) ([note complémentaire 1](#)). Les sols les plus étudiés sont des sols à texture fine : limoneuse (23 cas) et limono-argileuse (22 cas), limono-sableuse (11 cas) puis argileuse (10 cas). Ceci n'est pas surprenant car ce sont ces types de sol qui ont été drainés pour augmenter la productivité des cultures implantées sur ces sols. Ces études correspondent au suivi de 49 molécules différentes, dont 22 seulement, sont étudiées plus d'une fois. Les molécules les plus souvent étudiées sont l'atrazine (45 fois), le métolachlor (19), l'alachlor (16), la cyanazine (10), la metribuzine (10), l'isoproturon (7). Ces 6 herbicides correspondent à 63% de l'ensemble des molécules suivies. L'atrazine est l'herbicide qui a été de loin le plus étudié, ce qui peut expliquer le fait que les pouvoirs publics se soient focalisés sur cet herbicide pour finalement en interdire l'utilisation au niveau européen. Néanmoins, le petit nombre, voire l'inexistence de travaux concernant d'autres pesticides également utilisés en agriculture intensive, ne signifie pas, loin s'en faut, que leur lessivage est moindre comparé à celui de l'atrazine.

2.1.2 Concentrations et quantités en pesticides mesurées

A l'échelle de la parcelle, les concentrations maximales mesurées dans les eaux à 1 m de profondeur varient selon les molécules : 24000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la prochloraz (Villholth *et al.*, 2000), 1700 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le fluometuron (Essington *et al.*, 1995), et 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'alachlor (Czapar *et al.*, 1994). Pour les 6 molécules les plus étudiées, les concentrations maximales varient de 94 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la metribuzine (Southwick *et al.*, 1995) à 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'alachlor (Czapar *et al.*, 1994) ([Tableau 1.1](#)).

En terme de concentrations, il apparaît que les normes européennes de 0,1 µg.L⁻¹ et 0,5 µg.L⁻¹ (CCE, 1991) sont très largement et très souvent dépassées.

Tableau 1.1 : Concentrations maximales et pertes mesurées moyennes et maximales des pesticides dans les eaux de drainage (Synthèse de la note complémentaire 1)

	Tous pesticides confondus	Atrazine	Metolachlor	Alachlor	Cyanazine	Métribuzine	Isoproturon
Conc. maximales µg.L ⁻¹	24 000 (prochloraz ; Villholth <i>et al.</i> , 2000) 1700 (fluometuron ; Essington <i>et al.</i> , 1995)	403 Southwick <i>et al.</i> , 1992	395 Novak <i>et al.</i> , 2001	900 Czapar <i>et al.</i> , 1994	600 Czapar <i>et al.</i> , 1994	94 Southwick <i>et al.</i> , 1995	500 Johnson <i>et al.</i> , 1994
Pertes mesurées moy. g.ha ⁻¹ et (%) (excepté fluometuron)	10,1 ± 23,2 (0,6 ± 1,5)	17,4 ± 29,7 (1,2 ± 2,2)	16,6 ± 36,9 (0,5 ± 0,7)	8,5 ± 17,3 (0,3 ± 0,8)	10,9 ± 25,7 (0,5 ± 0,7)	2,4 ± 3,4 (0,4 ± 0,3)	6,9 ± 9,5 (0,3 ± 0,4)
Pertes mesurées max. g.ha ⁻¹ et (%)	840 (53) (fluometuron) Essington <i>et al.</i> , 1995	118,1 (8,0) Southwick <i>et al.</i> , 1992	146,5 (2,2) Laabs <i>et al.</i> , 2000	77,0 (2,8) Paterson et Schnoor, 1992	138,3 (6,2) Hall <i>et al.</i> , 1991	10,5 (0,9) Southwick <i>et al.</i> , 1995	24,5 (1,0) Johnson <i>et al.</i> , 1994

D'un point de vue de l'environnement, il est important de connaître les quantités de produits lessivés, car ces valeurs correspondent aux quantités de produits retrouvées dans l'environnement, et pouvant entraîner des dommages dans les écosystèmes. Exprimées en g.ha⁻¹, les pertes mesurées maximum sont de 840 g.ha⁻¹, soit 53% du fluometuron appliqué. Pour les six molécules les plus étudiées, les pertes mesurées maximales correspondent à la cyanazine (138,3 g.ha⁻¹) (Hall *et al.*, 1991) et au métolachlor (146,5 g.ha⁻¹) (Laabs *et al.*, 2000). Tandis que si les pertes sont exprimées en % du produit appliqué, les deux produits les plus lessivés sont l'atrazine (8,0%) (Tindall et Vencill, 1995) et la cyanazine (6,2%) (Hall *et al.*, 1991). Cette expression des pertes est également intéressante car elle permet de comparer, à dose appliquée équivalente, les potentialités de lessivage des molécules entre elles. Finalement, en exceptant les données extrêmes de Essington *et al.* (1995) sur le fluometuron (53% du produit lessivé), les pertes moyennes mesurées par lessivage sont de 10,1 ± 23,2 g.ha⁻¹, soit 0,6 ± 1,5% du produit appliqué au champ en moyenne (Tableau 1.1).

Par ailleurs, il faut noter que la plupart des travaux (88%) sont postérieurs à 1990. Les études les plus récentes montrent des concentrations et des pertes mesurées comparables à celles des études les plus anciennes, datant d'avant les années 1980. Certains de ces travaux faisaient un état des lieux : présence de pesticides dans les eaux de drainage (Schiavon et Jacquin, 1973), voire amenaient à s'interroger quant à l'impact de faibles concentrations en herbicides (jusqu'à 10,8 µg.L⁻¹

d'atrazine dans les eaux de drainage) sur les systèmes aquatiques (Muir et Baker, 1976) ; tandis que d'autres auteurs concluaient sur les quantités mesurées considérées trop faibles pour avoir un impact sur la qualité des eaux souterraines (Von Stryk et Bolton, 1977 ; Hall & Hartwig, 1978 ; Chevreuil & Chesterikof, 1979). Les études plus récentes correspondent parfois également à un constat de la présence de pesticides dans les eaux ; d'autres travaux mettent en évidence le rôle de certains facteurs déterminant le lessivage des pesticides.

2.1.3 Facteurs influençant le lessivage des pesticides

Les concentrations et les quantités de pesticides lessivées sont très variables d'une étude à l'autre (note complémentaire 1). La solubilité du produit pourrait être un bon indicateur des quantités de molécules dosées dans les drains. En fait, les concentrations maximales mesurées en pesticides ne sont pas corrélées à la solubilité du produit; de même les pertes mesurées de pesticides, exprimées en g.ha^{-1} ou en % du produit appliqué ne sont corrélés ni à la solubilité de la molécule, ni aux concentrations maximales dosées. De plus, il est difficile d'essayer de corréler ces quantités lessivées de pesticides à des paramètres tel que le coefficient d'adsorption (K_{oc}^{12}) ou la demi-vie ($t_{1/2}^{13}$) de la molécule car dans la littérature, ces données sont soit manquantes pour la molécule, soit très variables d'une étude à l'autre. Néanmoins, des corrélations ont été réalisées à partir des données disponibles de K_{oc} et de demi-vie ; il s'avère que les concentrations et les quantités lessivées d'herbicides ne sont pas corrélées aux K_{oc} ou aux demi-vie des molécules, contrairement aux conclusions de Flury (1996). Il n'existe donc pas de relations simples entre les quantités de produits retrouvées dans l'environnement et les propriétés physico-chimiques de la molécule étant donné le grand nombre de paramètres qui interagissent à l'échelle de la parcelle (sol, climat, type de prélèvement...). De nombreux facteurs influencent à des degrés divers le lessivage des pesticides dans les sols : préparation du sol, structure du sol, teneur en eau du sol, type d'irrigation, formulation du pesticide, temps entre le traitement et les événements pluvieux (Flury, 1996).

2.2 Contribution à cette problématique

(Dousset, Babut, Andreux & Schiavon, 2004 - ¹⁴P11)

L'atrazine, utilisée sur cultures de maïs (rotation maïs - maïs - maïs !) a été retrouvée et est toujours retrouvée dans les eaux de surface et de nombreuses eaux souterraines en Europe, à des concentrations supérieures à la norme européenne de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CCE, 1991). Suite à des dépassements de normes trop fréquents, la dose d'application d'atrazine a été limitée à 1500 g.ha^{-1} en 1990, à 1000 g.ha^{-1} en 1997 pour finalement être interdite d'utilisation à partir du 30 septembre 2003 en France (JO, 2001). Une association alachlor-bentazone avec un spectre d'action comparable à celui de l'atrazine pourrait remplacer avantageusement cette dernière.

Ainsi une étude à l'échelle d'une parcelle drainée a été mise en place en 1992 sur le site de la ferme expérimentale de l'ENSAIA à Champenoux (La Bouzule, 54) (Figure 1.1). Les suivis des débits d'eau et des concentrations en alachlor et bentazone ont été réalisés à des pas de temps

¹² K_{oc} = coefficient de distribution sol/eau de la molécule rapporté à la teneur en carbone organique du sol

¹³ $t_{1/2}$ = temps pour lequel il ne reste que la moitié de la quantité de la molécule appliquée

¹⁴ PX, CX correspondent aux références des publications n°X ou des communications n°X citées dans la liste des travaux fournie dans la partie 2 : encadrement scientifique et travaux publiés.

hebdomadaires de Mai 1992 à juin 1994. La parcelle expérimentale est constituée d'un sol brun lessivé (2,83 ha) en haut de pente et d'un pélosol (1,85 ha) en bas de pente. Les deux sols sont cultivés en maïs et sont soumis aux mêmes pratiques agricoles et conditions climatiques pendant 2 cycles agricoles.

L'alachlor et la bentazone atteignent les drains du pélosol et du sol brun lessivé juste après le traitement au printemps (Figure 1.2). L'alachlor atteint des concentrations de $9,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $32,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ et la bentazone des concentrations de $7,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et de $118,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de drainage du sol brun lessivé et du pélosol, respectivement. Le drainage s'est déroulé en deux phases successives : (1) par flux préférentiel (solutés migrant à travers une portion de l'espace poral disponible) pendant la période printemps-été, avec une migration très rapide des deux herbicides (Figure 1.2) ; (2) par flux matriciel pendant la période automne-hiver lorsque les sols sont saturés en eau (Figure 1.2), avec un transfert plus lent des herbicides, en relation avec leurs interactions respectives avec la matrice du sol (essentiellement processus de sorption et de dégradation).

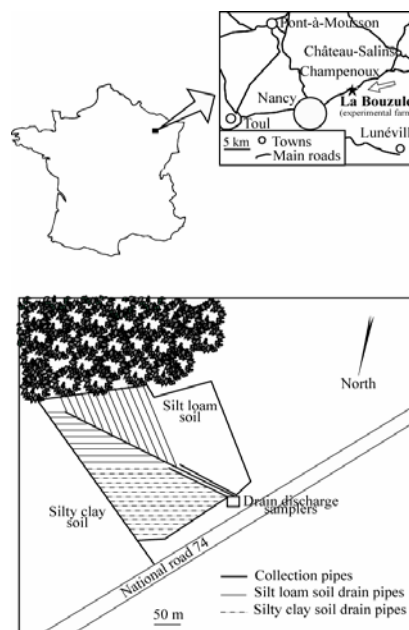


Figure 1.1 : Localisation et disposition du système de drainage du site expérimental de la Bouzule (P11)

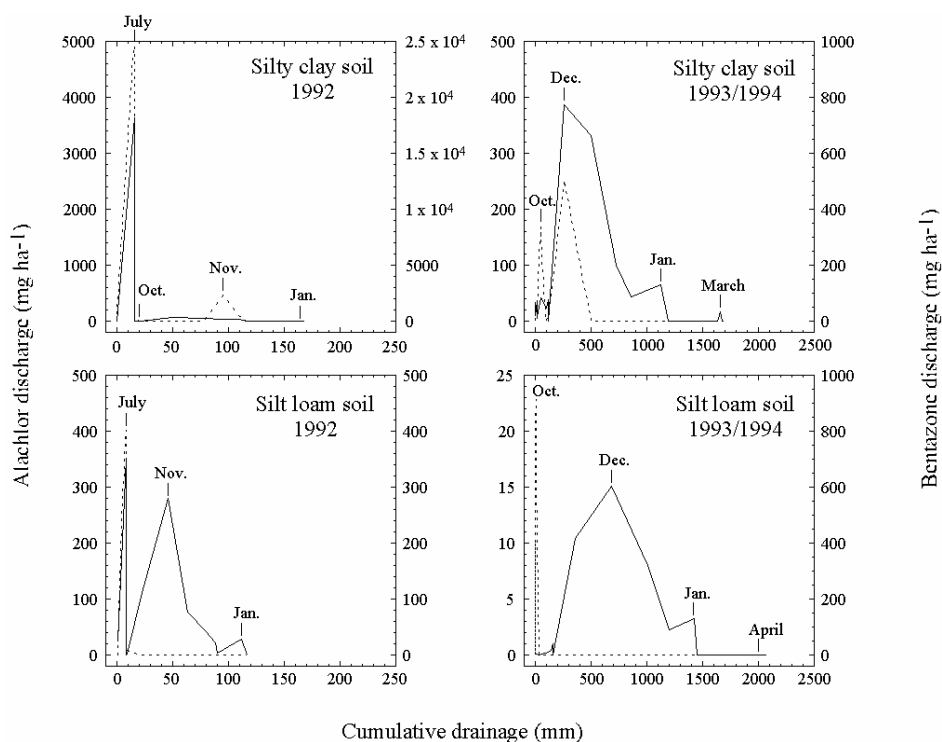


Figure 1.2 : Pertes mesurées d'alachlor (---) et de bentazone (—) dans les drains du pélosol et du sol brun lessivé en fonction des volumes d'eau drainés cumulés pendant la période de suivi (1992-1994) (P11)

Les quantités de bentazone lessivés dans les drains varient de 1 g.ha⁻¹ à 19,2 g.ha⁻¹ (soit 0,1% à 2,4% du produit appliqué), et celle d'alachlor de 0,03 g.ha⁻¹ à 5,6 g.ha⁻¹ (soit 0% à 0,3% du produit appliqué). Par conséquent, les quantités totales de bentazone atteignant les drains sont plus de 10 fois plus élevées que celles de l'alachlor, ce qui pourrait s'expliquer par le coefficient d'adsorption plus faible de la bentazone, 42 L.Kg⁻¹ contre 170 L.Kg⁻¹ pour l'alachlor, et sa persistance dans le niveau 0-5 cm du sol plus importante, de 18 à 21 jours, contre 8 à 13 jours pour la bentazone. De plus, les différences de flux d'herbicides entre les deux sols et les deux années de suivi pourraient être reliées à l'importance du flux préférentiel et au temps écoulé entre le traitement et les premières phases de drainage.

De ce suivi à l'échelle de la parcelle, il résulte que le comportement du sol au cours des saisons est fondamental pour comprendre les transferts d'eau et de pesticides à travers les sols. En effet, le pélosol, relativement imperméable en hiver lorsqu'il est saturé en eau, devient un sol propice à l'existence de flux préférentiel durant les périodes de sécheresse (mise en place de fentes de retrait), tandis le sol brun lessivé présente une structure moins variable au cours des saisons. Concernant le remplacement de l'atrazine par cette association alachlor-bentazone, on peut se demander si ces solutions de remplacement ne font pas que déplacer le problème vers d'autres molécules. En effet, ce travail a permis de montrer que la bentazone et à un degré moindre l'alachlor peuvent être également lessivés dans ces sols.

2.3 Apports et limites de ces études à l'échelle de la parcelle

Relativement peu de travaux ont été réalisés à l'échelle de la parcelle, avec peu de molécules différentes suivies. Cela s'explique par diverses raisons : le dosage analytique de certaines molécules peut s'avérer complexe ; c'est l'exemple du glyphosate et de l'aminotriazole qui ne sont pas analysés en routine actuellement. D'autre part, ces dispositifs expérimentaux sont d'un coût élevé à équiper et à entretenir (fort investissement en temps, et coûts analytiques élevés). De plus, contrairement à des études réalisées en conditions de laboratoire, ces travaux sont peu productifs en terme de publication : 1 publication en 1 an ou en 2 ans.

Néanmoins, il est nécessaire de travailler à l'échelle de la parcelle pour connaître les quantités et les concentrations réelles en produits lessivés. Suivant le type de prélèvement (drains, bougies...), les mécanismes de lessivage pris en compte ne sont pas tout à fait les mêmes. Pour les parcelles drainées, le sol est perturbé lors de l'installation des drains et les quantités de pesticides lessivés dépendent de l'espacement des drains (Kladivko *et al.*, 1991 ; Southwick *et al.*, 1992). De plus, le drainage modifie le transfert de l'eau à l'échelle de la parcelle et il devient donc plus difficile d'extrapoler les quantités d'eaux exportées en parcelles non drainées (Bengston *et al.*, 1990). Toutefois, les drains permettent de réaliser des prélèvements d'eau représentatifs de l'hétérogénéité parcellaire contrairement à d'autres techniques de prélèvement telles que les bougies poreuses, les puits ou les piézomètres. Les études de lessivage en parcelles drainées ont permis de mettre en évidence l'existence de flux préférentiel : arrivée dans un même temps de molécules dont les propriétés physico-chimiques sont très différentes (Kladivko *et al.*, 1991 ; Traub-Eberhard *et al.*, 1995 ; Dousset *et al.*, 2004 - P11). Les prélèvements réalisés dans les drains tiennent compte des pesticides ayant migré par flux préférentiel et par flux matriciel, contrairement aux bougies poreuses qui ne

permettent pas d'intercepter l'eau migrant par flux préférentiel. Ceci pourrait expliquer que les concentrations en pesticides dosées dans les bougies poreuses sont généralement inférieures à celles dosées dans les drains (Richard et Steenhuis, 1988 ; Johnson *et al.*, 1994 ; Perrin-Ganier *et al.*, 1996 ; Elliott *et al.*, 1998). D'autre part, les drains permettent de mesurer les quantités de pesticides perdus par lessivage, ce que ne permettent pas les bougies poreuses. Les parcelles de sol drainées restent donc un outil très intéressant pour étudier les mécanismes de transport des pesticides à travers le sol (Flury, 1996 ; Kladvko *et al.*, 2001).

On note un manque de travaux concernant le lessivage des pesticides dans les sols à texture grossière, car généralement ceux-ci n'ont pas besoin d'être drainés pour être productifs. D'autre part, travailler à l'échelle de la parcelle n'est peut être pas l'échelle la plus pertinente pour étudier les mécanismes de transport à travers les sols, car il est difficile de trouver des explications ou une cause précise étant donné les nombreux phénomènes interagissant. De plus, étant donné le faible nombre de sites équipés pour le suivi du transfert vertical des pesticides (parcelles drainées, mais également bougies poreuses ou plaques lysimétriques) et le coût de ces équipements, de très nombreux travaux ont été réalisés à l'aide de colonnes de sols pour étudier le lessivage des pesticides. Les paragraphes qui suivent concernent donc les apports et limites des études réalisées en colonnes de sol : sol tamisé, sol structuré, en conditions de laboratoire ou en conditions extérieures.

3 TRANSFERT DE PESTICIDES A L'ECHELLE DE LA COLONNE DE SOL

Dans un souci de clarté, il faut préciser que lorsque nous parlons de colonnes de sols, il s'agit d'études de lessivage réalisées en conditions de laboratoire. Lorsque le transfert des pesticides est soumis aux conditions du champ, dans ce cas nous parlerons indifféremment de lysimètres ou de colonnes de sol. En effet, le lysimètre¹⁵ correspond à un container rempli de terre, ou à un monolithe dont on aura préservé le profil naturel du sol, et qui est représentatif des conditions existant au champ (Winton et Weber, 1996). De plus, le terme de colonnes de 'sol structuré' est employé ici pour parler de colonnes de 'sol non perturbé', que ce soit dans le cas de sol fortement ou peu structuré.

3.1 En colonnes de sol tamisé

De très nombreux auteurs ont étudié la mobilité des pesticides à l'aide de colonnes de sols tamisés. La plupart de ces travaux ont été réalisés en conditions de laboratoire, mais parfois en conditions extérieures (Bowman, 1989, 1990 ; Behrendt *et al.*, 1990 ; Bowman, 1991, Novak *et al.*, 2000). Ces colonnes sont de dimensions variables de 10 cm de long x 2,7 cm de diamètre interne (Baskaran *et al.*, 1996), 10 x 1 cm (Beltran *et al.*, 1998) jusqu'à atteindre des dimensions de 110 x 30 cm (Behrendt *et al.*, 1990), 150 x 10 (Futch et Singh, 1999). Le diamètre de ces colonnes peut être relativement faible : 1,5 cm pour une longueur de 30 cm (Fouqué-Brouard et Fournier, 1996) pouvant rappeler des colonnes chromatographiques, jusqu'à des diamètres de 100 cm pour une longueur de 50 cm (Lin *et al.*, 2003). La taille des agrégats de sol utilisé pour remplir ces colonnes est également très variable : de nombreux auteurs utilisent de la terre 'fine', c'est-à-dire tamisée à 2 mm (Zsolnay, 1991 ; Czapar *et al.*, 1992 ; Fouqué-Brouard et Fournier, 1996 ; Cheah *et al.*, 1997 ; Mora *et al.*,

¹⁵ nom provenant du grec (perte + mesure)

1997 ; Flore-Cespedes *et al.*, 2002), mais les agrégats retenus peuvent avoir des tailles variant de 0,5 mm (Grover, 1977) à 5 ou 6 mm (Dekkers et Barbera, 1977 ; Alhajjar *et al.*, 1990 ; Crisanto-Herrero et Lorenzo-Martin, 1991 ; Shaw et Burns, 1998) jusqu'à plus de 20 mm (Novak *et al.*, 2000). Les prélèvements de sols sont généralement homogénéisés avant remplissage de chaque colonne ; toutefois, certains auteurs prélèvent séparément les différents horizons de sols, les tamisent, puis reconstituent le sol en respectant la profondeur des différents horizons (Alhajjar *et al.*, 1990 ; Krzyszoska *et al.*, 1994 ; Shaw et Burns, 1998 ; Futch et Singh, 1999).

3.1.1 Objectifs de ces travaux

L'objectif du plus grand nombre de ces travaux est d'étudier le lessivage d'un ou plusieurs pesticides, et/ou d'étudier l'influence du type de sol sur ce lessivage. Toutefois, d'autres paramètres pouvant influencer le lessivage ont également fait l'objet de travaux en colonnes de sol tamisé : la taille des agrégats, les conditions de saturation en eau du sol, le temps d'incubation avant l'élution, le débit et la formulation. Dekkers et Barbera (1977) montrent que la métribuzine migre plus facilement dans des colonnes de sols constitués d'agrégats supérieurs à 5 mm par rapport à des agrégats inférieurs à 5 mm, contrairement à Novak *et al.* (2000) qui ne mettent pas en évidence de différences de lessivage selon la taille des agrégats. Weber *et al.* (1993) montrent que les conditions de saturation en eau du sol influencent différemment le lessivage du fomesafen et de l'atrazine. Un temps d'incubation avant l'élution peut dans certains cas diminuer les quantités éluées de pesticides (Brumhard *et al.*, 1987 ; Neurath *et al.*, 2004) ou les augmenter (Nelson *et al.*, 2000b). Un débit variant de 1,4 cm.h⁻¹ à 26,8 cm.h⁻¹ ne semble pas influencer le lessivage de l'atrazine (Neurath *et al.*, 2004). Des travaux plus récents concernent l'influence de la teneur en Matière Organique Dissoute (MOD) (mesurée par le Carbone Organique Dissous) et de divers couverts herbacés sur le lessivage de pesticides. La teneur en COD (COD) peut augmenter le lessivage des pesticides (Baskaran *et al.*, 1996 ; Flores-Cespedes *et al.*, 2002 ; Gonzales-pradas *et al.* 1998 ; Nelson *et al.*, 1998 et 2000a ; Williams *et al.*, 2002) ou le diminuer (Guo *et al.*, 1993). La nature de la MOD jouerait un rôle (Haberhauer *et al.*, 2002). Lin *et al.* (2003) montrent que certains couverts herbacés diminueraient le lessivage de l'isoxaflutole, alors qu'ils ne modifieraient pas celui de l'atrazine.

3.1.2 Résultats de ces études

Dans le cas de l'utilisation de colonnes de sol tamisé en conditions de laboratoire, les auteurs mettent très souvent en relation la mobilité de la molécule avec ses capacités d'adsorption sur le sol étudié (Grover, 1977 ; Bowman, 1989 ; Jernlas, 1990 ; Fouqué-Brouard & Fournier, 1996 ; Cheah *et al.*, 1997 ; Vasilakoglou *et al.*, 2001). Les quelques cas où cette corrélation est moins nette concernent les auteurs n'ayant pas mesuré les coefficients d'adsorption des pesticides sur les sols étudiés, mais ayant eu recours aux coefficients d'adsorption donnés dans la littérature qui sont relativement variables (Futch et Singh, 1999 ; Hill *et al.*, 2000). Ainsi, nous avons montré qu'en colonnes de sols tamisés (entre 1 et 3,15 mm) (6,3 cm de diamètre et 30 cm de long) la mobilité de l'atrazine est supérieure à celle de la terbutylazine dans trois types de sols, en relation avec les coefficients d'adsorption plus faible de l'atrazine, 0,96 à 1,22, comparé à ceux de la terbutylazine, 1,88 à 2,33 (Dousset *et al.*, 1997 - P3). En fait, dans le cas de colonnes constituées d'agrégats de sol, la colonne

ressemble plus à une colonne chromatographique qu'à un sol. La migration de la molécule se ferait donc suivant les lois de la chromatographie et est bien sûr corrélée à son affinité (= adsorption) pour le sol.

3.1.3 Exemple d'utilisation de colonnes de sol tamisé

(Dousset, Lévêque, Milloux & Andreux, 2002 - P6)

Etant donné leur souplesse d'utilisation (simplicité, rapidité), l'utilisation de colonnes de sols tamisés reste intéressante pour mettre au point de nouvelles méthodologies. Ainsi l'utilisation de l'isotope ^{13}C pour évaluer le transfert de polluants organiques a été étudiée à travers des colonnes (6 x 6,8 cm) d'un sol argilo-sableux, tamisé à 2 mm en utilisant du ^{13}C -pentachlorophénol (Dousset *et al.*, 2002 - P6). Quelques études ont utilisé l'isotope ^{13}C pour étudier la dégradation de pesticides: métabolisme, minéralisation, et formation de résidus liés (Martens *et al.*, 1997 ; Richnow *et al.*, 1998, 1999, 2000 ; Combrisson et Jocteur Monrozier, 1999 ; Sherwood Lollar et Abrajano, 1999), mais aucune ne concernait le transfert de ces pesticides. En utilisant l'isotope ^{13}C pour suivre la migration du pentachlorophénol à travers un sol argilo-sableux, nous avons montré que plus de 80% de ce composé restaient confinés dans la couche de surface (0-3 cm), environ 20% avaient atteint la couche 3-6 cm, et moins de 1% avait été mesuré dans les percolats. Cette méthode de marquage avec l'isotope stable ^{13}C est donc un outil complémentaire au marquage avec l'isotope radioactif ^{14}C très abondamment utilisé pour étudier le transfert des polluants organiques.

3.1.4 Apports et limites des colonnes de sol tamisé

Dans ces cas de mise au point méthodologique ou d'étude d'un processus tel que la complexation potentielle d'un constituant du sol avec une molécule de pesticide, l'utilisation de colonnes de sols tamisés convient parfaitement. Toutefois, il ne faut pas vouloir en tirer des conclusions par rapport à la mobilité de la molécule dans un sol non perturbé. On peut donc se demander si les différents paramètres étudiés en colonnes de sols tamisés et les conclusions auxquelles les auteurs qui les emploient aboutissent reflètent bien une réalité. Il semble difficile d'apporter des conclusions pertinentes par rapport aux risques existant sur le terrain, lorsque l'on travaille en colonnes de sols tamisés. En effet, nous avons vu que ces techniques optimisent les interactions du pesticide avec le sol tels que les processus d'adsorption qui, dans la réalité, peuvent ne pas atteindre leurs conditions d'équilibre lorsqu'il existe des écoulements rapides dans certains sols à structure bien marquée (macroporosité dues aux canaux de racines mortes, aux galeries de vers de terre, fentes de dessiccation...). Par exemple, Czapar *et al.* (1992) montrent que l'existence d'un macropore continu, créé de manière artificielle au sein d'une colonne de sol tamisé, augmente les quantités de pesticide lessivé.

3.2 Travailler en colonnes de sols tamisés ou structurés ?

3.2.1 Synthèse des travaux

Les colonnes de sols structurés permettent de conserver intacte la structure naturelle du sol tandis que les colonnes de sol reconstitué à partir d'agrégats de différentes tailles ne prennent pas en compte la structure naturelle du sol et par conséquent l'existence éventuelle de macropores. Toutefois peu d'auteurs ont réalisé conjointement des études de transfert d'eau, de traceurs ou de pesticides en sol tamisé et en sol structuré.

En travaillant sur un sol limoneux et un sol limono-argileux, Cassel *et al.*, (1974) montrent que le transfert de ^{36}Cl est plus rapide en colonnes de sol structuré qu'en sol tamisé à 2 mm (80 x 30 cm). Egalement sur un sol limoneux, des résultats similaires ont été obtenus par Starret *et al.* (1996), à savoir un transfert plus rapide de Cl^- en colonnes de sol structuré qu'en sol tamisé à 2,5 mm (20 x 10 cm). De plus, ces auteurs suggèrent qu'une augmentation du débit d'eau appliquée accroît la proportion d'eau passant par les macropores, car ceux-ci fournissent moins de résistance à l'eau que la matrice du sol. Travaillant sur un sol limoneux, Camobreco *et al.* (1996) appliquent sur des colonnes de 35 x 20 cm des solutions de CdCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ainsi que ces mêmes sels en mélange avec du COD provenant de tourbe. Les métaux, appliqués seuls ou en mélange avec le COD, sont retrouvés dans les percolats des colonnes de sol structurés alors qu'ils ne sont pas détectés dans les percolats des colonnes de sol tamisé. Dans le cas d'un sol limono-sableux, et d'un sol limono-argileux, le lessivage de l'atrazine est plus rapide en colonne de sol (10 x 4 cm) dont la structure a été préservée qu'en colonne de sol tamisé à 2 mm (Zsolnay, 1991), bien que pour le sol limono-sableux, les quantités percolées d'atrazine soient similaires en sol tamisé et structuré. Plus récemment, Singh *et al.* (2002) mettent en évidence une mobilité supérieure de Br^- , de l'atrazine et du métolachlor en colonne de sol structuré (provenant d'une parcelle labourée) qu'en sol tamisé (15 x 8 cm).

Toutefois en sol limoneux et limono-argileux, Veeh *et al.* (1994) ne montrent pas de différence de mobilité de Br^- et du chlorsulfuron en colonnes de sol structuré et de sol tamisé à 2 mm (30 x 5 cm). Ils montrent qu'il existe de 15 à 40% d'eau immobile dans ces sols structurés ou tamisés. Sadeghi *et al.* (2000) récupèrent 48% de l'atrazine appliquée dans les percolats d'un sol limoneux contre 36% dans ceux d'un sol limono-sableux. Dans le sol limoneux, la vitesse de migration et les quantités percolées d'atrazine sont similaires entre les colonnes de sol structuré et de sol tamisé à 4 mm (20 x 16 cm). Par contre, dans le sol limono-sableux, la vitesse de migration est supérieure dans le sol structuré par rapport au sol tamisé. Il semble donc que la nature du sol, et plus particulièrement sa structure, pourrait jouer un rôle sur le lessivage de l'atrazine.

Enfin, travaillant sur un sol limoneux, Griessbach *et al.* (1998) montrent que le lessivage d'un silicone-polyéther, agent mouillant utilisé dans les formulations de certains herbicides, est plus faible en colonnes de sol structuré qu'en colonnes de sol tamisé à 2 mm (40 x 11,5 cm). Ceci pourrait s'expliquer par la compaction du sol structuré, ou par la formation de canaux, lors de la fabrication de la colonne de sol tamisé, engendrant des flux préférentiels.

Les résultats des travaux précédents sont contradictoires : certains auteurs montrent que le transfert des solutés est plus rapide en colonnes de sol structuré qu'en sol tamisé, d'autres l'inverse,

et d'autres encore ne montrent pas de différence. Il apparaît donc difficile de conclure sur l'influence de la structure d'un sol sur le lessivage des solutés, et en particulier des pesticides. Par ailleurs, dans les travaux précédemment cités, la majorité des colonnes de sols structurés ont été réalisées en enfonçant un tube PVC ou métallique manuellement ou à l'aide d'un vérin hydraulique. Une éventuelle compaction ne peut pas être négligée. En effet, en extrayant des colonnes de sol (70 x 10 cm) à l'aide d'un vérin hydraulique, Dousset *et al.* (1995 - P2) montrent, dans le cas d'un sol argileux, que 3 lysimètres sur 4 n'ont pas fonctionné, suite à des problèmes de compaction du sol. Les seules études où le sol n'a vraisemblablement pas été compacté sont celles de Camobreco *et al.* (1996) et Starret *et al.* (1996) : Ceux-ci réalisent un cylindre de terre de diamètre inférieur au tube, glissent ce tube autour du cylindre de terre, puis combler le vide existant entre la terre et le tube, respectivement avec de la mousse expansée ou avec du mortier.

Les résultats des divers travaux comparant le transfert de solutés en sol structuré et en sol tamisé étant contradictoires, et les risques de compactage étant présents pour la plupart de ces travaux lors de la fabrication des colonnes de sol structuré, il nous est apparu nécessaire de compléter ces travaux. De nouvelles expériences ont donc été mises en place afin d'étudier l'influence du type de sol, et en particulier de leur structure sur les transferts de traceurs de l'eau et de pesticides en colonnes de sol tamisé et de sol structuré.

3.2.2 Apport à cette problématique

Les travaux concernant le transfert de l'isoproturon font partie intégrante du DEA de Mathieu Thévenot (Thévenot, 2002) et ceux traitant du diuron et de l'oryzalin de la thèse de David Landry (Landry, 2004).

3.2.2.1 Transfert de l'isoproturon en colonnes de sol tamisé et de sol structuré

(Dousset, Thevenot, Pot & Andreux, soumise - P17)

L'isoproturon est un des herbicides les plus utilisés en France sur céréales. Il a été détecté dans les eaux de surface (House *et al.*, 1997 ; Garmouma *et al.*, 1998) et dans les eaux souterraines (Spliid et Koppen, 1998) à de nombreuses reprises, à des concentrations supérieures à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Haria *et al.* (1994) et Heppel *et al.* (1999) ont montré qu'en sol argileux, le principal mécanisme de lessivage de l'isoproturon était le flux préférentiel. L'objectif de ce travail était d'évaluer le rôle de la structure du sol sur le transport de l'isoproturon.

Ainsi le transport de l'isoproturon a été étudié en colonnes de sol structuré et de sol tamisé. Le sol a été prélevé sur 0-20 cm de profondeur, dans une zone de jachère (Citeaux, Côte d'Or, France). Il présente une texture limoneuse. Trois cylindres de sol structuré (20 x 15 cm) ont été réalisés de la même manière que Camobreco *et al.* (1996), et déjà mise en œuvre en 1999 lors d'un stage post-doctoral à l'Université de Cornell sur des colonnes de 50 x 32 cm. Trois colonnes de sol tamisé entre 1 et 5 mm, ont également été réalisées à des dimensions similaires. Ces colonnes sont rapportées au laboratoire et installées sur le dispositif décrit par Landry *et al.* (2004 - P10). Une solution de bromure (20 mg.L^{-1}) et d'isoproturon ($3,5 \text{ mg.L}^{-1}$) est appliquée pendant 48 heures à un débit de $1,3 \text{ cm.h}^{-1}$, puis remplacée par de l'eau distillée pendant 48 heures également. Les effluents sont collectés toutes les heures, puis les concentrations en bromure et isoproturon y sont mesurées. Une méthode

d'inversion non-linéaire, basé sur la méthode des moindres carrés est utilisée par le code ¹⁶CXTFIT (Toride *et al.*, 1999) qui a été utilisé pour 'ajuster' les courbes d'élution (BTC) du bromure et de l'isoproturon en utilisant le modèle à l'équilibre (CDE) et le modèle de non-équilibre à deux régions. En fin d'élution, un volume poral d'une solution d'un traceur coloré, le bleu brillant à 5 g.L⁻¹ est appliqué sur chacune des colonnes de sol structuré. Ce traceur permet de colorer en bleu et donc de visualiser les voies d'écoulements de l'eau au sein des colonnes de sol.

A la fois pour les colonnes de sol tamisé et de sol structuré, les courbes d'élution des bromures présentent une allure asymétrique, suggérant des conditions de non-équilibre physique (Figure 1.3). De plus, les courbes d'élution de l'isoproturon présentent une forte asymétrie et sont

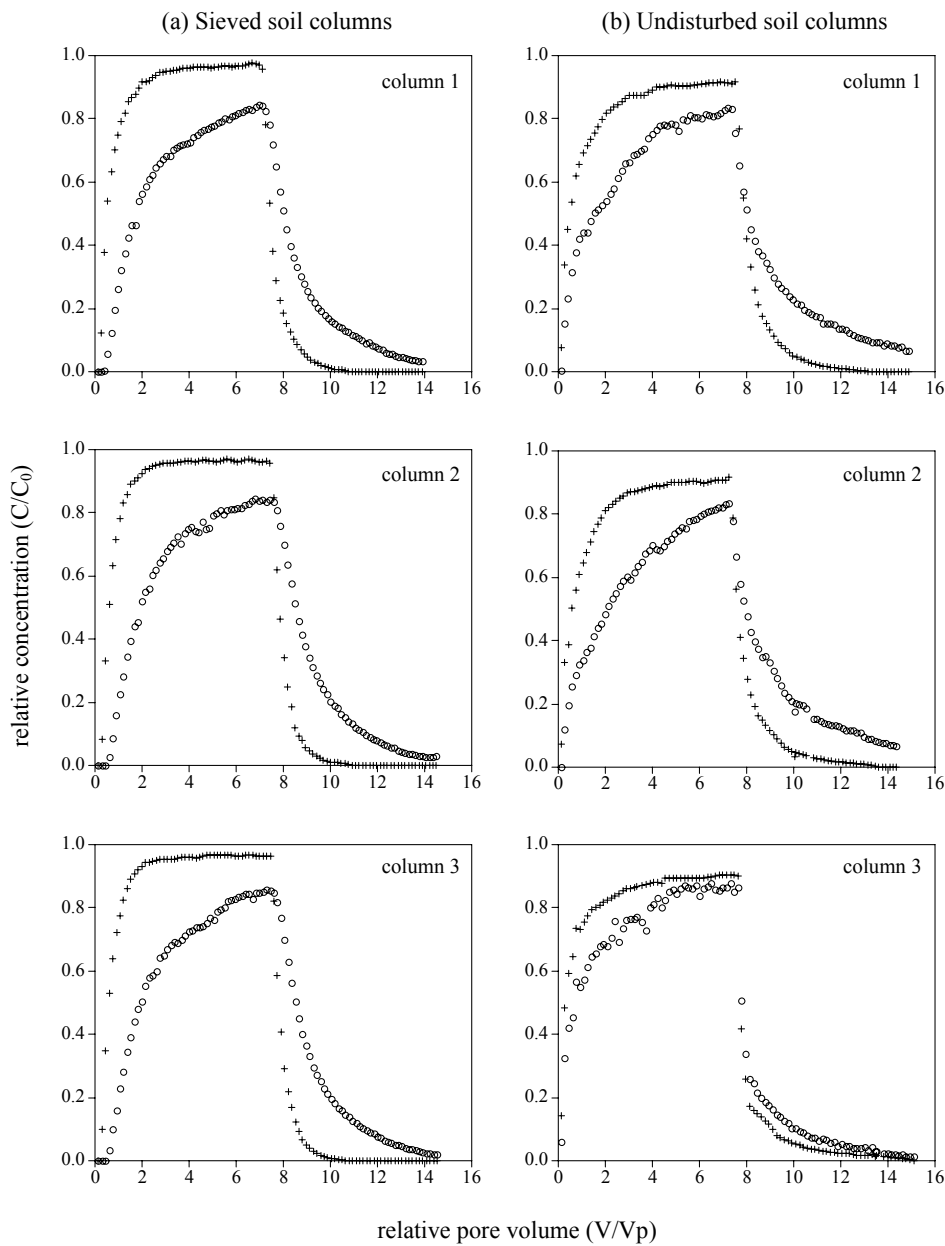


Figure 1.3 : Courbes BTC du bromure (+) et de l'isoproturon (o) pour les colonnes de sol tamisé et structuré (P17)

¹⁶ Pour plus de détails sur CXTFIT, on se référera à la note complémentaire 2

décalées par rapport aux courbes du bromure. Ceci est probablement dû aux processus d'adsorption (Figure 1.3). Les courbes d'élution de l'isoproturon montrent l'existence à la fois de conditions de non-équilibre physique et de non-équilibre chimique pendant le transport.

Dans le cas du sol tamisé, les courbes d'élution du bromure sont le mieux décrites par le modèle de non-équilibre à deux régions (Figure 1.4), indiquant un non-équilibre physique provenant de régions d'eau immobile, correspondant à 31% ($1-\phi_m$) de l'eau totale (Tableau 1.2). Le meilleur ajustement des courbes d'élution de l'isoproturon est obtenu avec le modèle de non-équilibre (Figure 1.5), en utilisant le coefficient de dispersion obtenu à partir des courbes d'élution du bromure ($19,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) et en fixant le facteur de retard (R) à la valeur obtenue à partir des adsorptions en batch (2,82) ; cela a permis d'estimer une demi-vie de l'isoproturon de 3 jours (Tableau 1.3). Les valeurs élevées du coefficient de cinétique d'échange (α) pour l'isoproturon, comparé à celles des bromures, suggèrent qu'un processus de non-équilibre supplémentaire à celui du non équilibre physique interviendrait lors du transport.

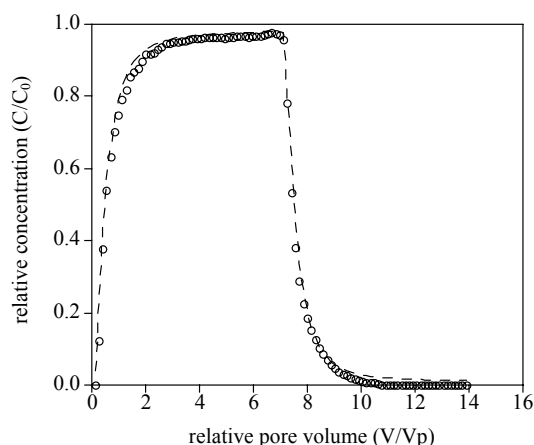


Figure 1.4 : Courbes BTC du bromure, valeurs mesurées (o), ajustées par le modèle de non-équilibre à 2 régions pour la colonne de sol tamisé 1 (P17)

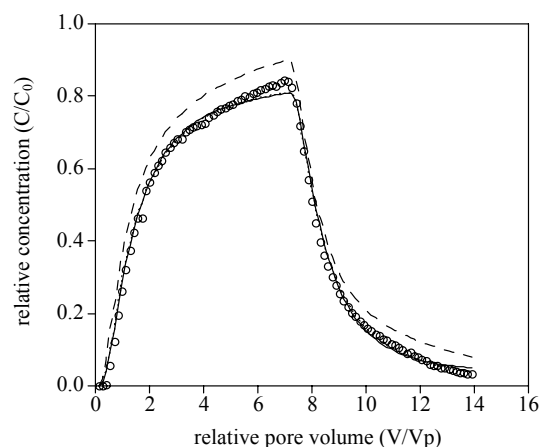


Figure 1.5 : Courbes BTC de l'isoproturon, valeurs mesurées (o), ajustées par le modèle de non-équilibre sans dégradation avec (v , D) fixés (—), ou avec (v , D , $R=2,82$) fixés (---), ou avec un taux de dégradation similaire dans les phases liquides et solides avec (v , D , $R=2,82$) (....) pour la colonne de sol tamisé 1 (P17)

Tableau 1.2 : Paramètres obtenus ($\pm$ écart type) à partir des courbes d'élution du bromure des colonnes de sol tamisé, avec le modèle à 2 régions (CXTFIT) avec (v , $R=0,97$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) fixés (P17)

	v^* (cm h^{-1})	D^{**} ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	$\beta = \phi_m^{**}$	ω^{**}	λ^{***} (cm)	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	2.886	23.99 (2.08)	0.687 (0.018)	0.043 (0.009)	8.31	0.0028	0.997
column 2	3.020	15.98 (1.17)	0.709 (0.013)	0.039 (0.007)	5.29	0.0026	0.998
column 3	3.024	17.05 (1.47)	0.682 (0.015)	0.039 (0.008)	5.64	0.0026	0.997
Mean	2.970 (0.079)	19.01 (4.02)	0.693 (0.018)	0.040 (0.007)	6.41 (1.65)	0.0027 (0.0001)	-

* Paramètres fixés

** Paramètres estimés par le modèle

*** Paramètres calculés à partir des valeurs estimées.

Tableau 1.3 : Paramètres obtenus ($\pm$ écart type) à partir des courbes d'élution de l'isoproturon des colonnes de sol tamisé, avec le modèle à 2 régions (CXTFIT) avec (v , D , $R = 2.82$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) fixés (P17)

	v^* (cm h^{-1})	D^* ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	ϕ_m^*	β^{**}	ω^{**}	ξ^{**}	f^{***}	$t_{1/2}^{***}$ (d)	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	2.886	23.99	0.687	0.714 (0.010)	0.205 (0.022)	0.127 (0.005)	0.729	3.2	0.013	0.997
column 2	3.020	15.98	0.709	0.710 (0.009)	0.204 (0.019)	0.126 (0.005)	0.711	3.0	0.014	0.997
column 3	3.024	17.05	0.682	0.719 (0.011)	0.195 (0.024)	0.131 (0.006)	0.739	3.0	0.013	0.995
mean	2.977 (0.079)	19.01 (4.35)	0.693 (0.014)	0.714 (0.009)	0.201 (0.019)	0.128 (0.005)	0.726 (0.014)	3.1 (0.1)	0.013 (0.001)	-

* Paramètres fixés,

** Paramètres estimés par le modèle

*** Paramètres calculés à partir des valeurs estimées.

Pour les colonnes de sol structuré, CXTFIT ne parvient pas à ajuster de manière correcte les courbes d'élution des bromures. Sur la Figure 1.6, un canal formé par une racine de luzerne de taille importante traverse de haut en bas la colonne de sol ; la coloration bleue du sol le long de cette racine confirme un transport préférentiel de l'eau dans ce macropore, et soutiendrait l'hypothèse du transfert très rapide dans les sols structurés. Dans ce cas, comme Rosqvist et Destouni (2000) l'ont également montré, CXTFIT ne parvient pas à modéliser ces transferts rapides.

Ce travail en colonnes de sol a montré un transport rapide du bromure et de l'isoproturon à la fois dans le sol structuré et dans le sol tamisé. De plus grandes variations entre réplicats sont apparues dans les colonnes de sol structuré comparé au sol tamisé, ce qui s'expliquerait par l'hétérogénéité de la structure du sol à l'échelle de la parcelle. Pour les trois colonnes de sol tamisé, la forte proportion d'eau immobile pourrait s'expliquer par la création d'une macroporosité artificielle lors de la fabrication des colonnes, non représentative de la structure du sol existante au terrain. En colonnes de sol structuré, CXTFIT n'a pas permis d'estimer les différents paramètres du transfert.

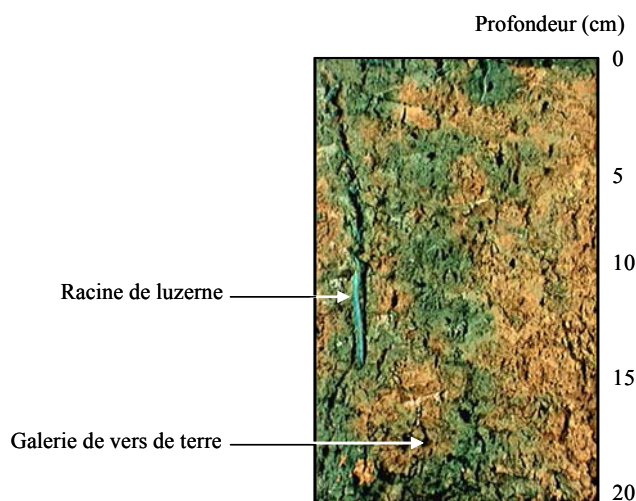


Figure 1.6 : Photographie d'une tranche verticale du sol non perturbé de la colonne 1 montrant les voies de circulation de l'eau colorées par le bleu brillant (Thévenot, 2002)

3.2.2.2 Transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol tamisé et de sol structuré

(Landry, Dousset & Andreux, en préparation)

Le transport du diuron et de l'oryzalin a été étudié en colonnes de sols structurés et tamisés. Trois sols viticoles ont été prélevés sur 0-20 cm de profondeur le long d'une topolithoséquence à

Vosne-Romanée : un rendosol limoneux en haut de pente, un calcosol de mi-pente (MP) et un calcosol de bas de pente (BP) limono-argileux (Vosne-Romanée, 21). Les colonnes de sol structuré ont été réalisées de la manière décrite dans le paragraphe précédent. Les colonnes de sol tamisé à 5 mm sont réalisées à des dimensions identiques (20 x 15 cm). Ces colonnes sont rapportées au laboratoire et installées sur le dispositif décrit par Landry *et al.* (2004 - P10). A la surface de chaque colonne sont appliqués 50 mg de bromure, de diuron et d'oryzalin. Puis de l'eau distillée est appliquée à un débit de 4 ml.min⁻¹ pendant 12 jours. Les effluents sont collectés toutes les heures, et les concentrations en bromure, diuron et oryzalin sont dosées. Le modèle CXTFIT a été utilisé pour 'ajuster' les courbes d'élution des différents solutés en utilisant le modèle à l'équilibre CDE et les modèles de non-équilibre. En fin d'élution, un volume poral d'une solution d'un traceur coloré, le bleu brillant à 5 g.L⁻¹ est appliqué sur chacune des colonnes de sol structuré afin de visualiser les voies de transfert de l'eau.

Les courbes d'élution des bromures présentent une allure asymétrique dans le cas des sols tamisés et des sols structurés, suggérant des conditions de non équilibre physique (Figure 1.7). Les courbes du diuron et de l'oryzalin présentent une forte asymétrie et sont décalés par rapport aux courbes du bromure, les plus décalées étant celles de l'oryzalin (Figure 1.7). Des processus d'adsorption seraient à l'origine de ce décalage.

Dans tous les cas, les courbes d'élution du bromure sont le mieux décrites par le modèle de non-équilibre à deux régions. Les paramètres obtenus par ajustement témoignent de la nécessité de prendre en compte une forte régionalisation de l'eau au sein du volume poral pour expliquer l'écoulement. La régionalisation de l'eau est relativement homogène dans les sols tamisés, de 37% à 42% d'eau immobile ($1-\phi_m$) (Tableau 1.4), et semble donc plutôt dépendre de la fabrication des colonnes à partir d'agrégats de sol que des propriétés physico-chimiques du sol. Par contre, dans les sols structurés, la régionalisation de l'eau est moins développée (9% à 37% d'eau immobile, en accord avec les résultats de Veeh *et al.* 1994) et diffère suivant le type de sol. Toutefois, il faut relativiser la valeur de 9% obtenue dans le calcosol structuré MP car elle suggère des conditions d'écoulement proches de l'équilibre en contradiction avec la sortie très rapide du bromure. Les valeurs de dispersivité (λ) sont homogènes et proches de 1 cm pour les sols tamisés (sauf le calcosol BP) reflétant une structure relativement homogène du milieu (Comegna *et al.*, 2001) en accord avec l'utilisation d'agrégats calibrés de sol. En sols structurés, les dispersivités sont supérieures et varient suivant le sol de 0,94 cm à 3,48 cm. Le rendosol présente une dispersivité de 0,94 cm, traduisant une structure relativement homogène probablement induite par sa teneur élevée en sables (35%). Par contre les deux calcosols montrent une dispersivité supérieure à 2 cm, en relation avec une plus forte structuration de ces sols induite par des teneurs en argiles plus élevées (23% et 25%). Les coefficients de transfert de masse α permettent de mesurer un temps de transfert moyen du bromure entre les régions mobiles et immobiles ($t\alpha = 1/\alpha$) à comparer au temps de séjour moyen du soluté ($t_s = L/q$) de 13 h. Ces temps de transfert sont inférieurs en sols tamisés (de 13 h à 43 h) par rapport aux sols structurés (de 26 h à 500 h), ce qui suggère un non-équilibre physique plus important dans les colonnes de sol structuré que dans le sol tamisé (hormis le calcosol MP qui montre un non-équilibre physique). D'autre part, les temps de transfert sont supérieurs dans les calcosols comparés à ceux du

rendosol, indiquant un non-équilibre physique plus prononcé dans les calcosols (Tableau 1.4). Ces hypothèses pourraient être confirmées par le fait que le bleu brillant, en colonne de sol structuré, a coloré la totalité du volume du rendosol, contrairement aux calcosols, qui n'ont été colorés que par endroit (figure 1.8). Ceci suggère un transport plutôt matriciel dans le premier cas, et l'existence, dans le second cas, de zones ne participant pas à l'écoulement.

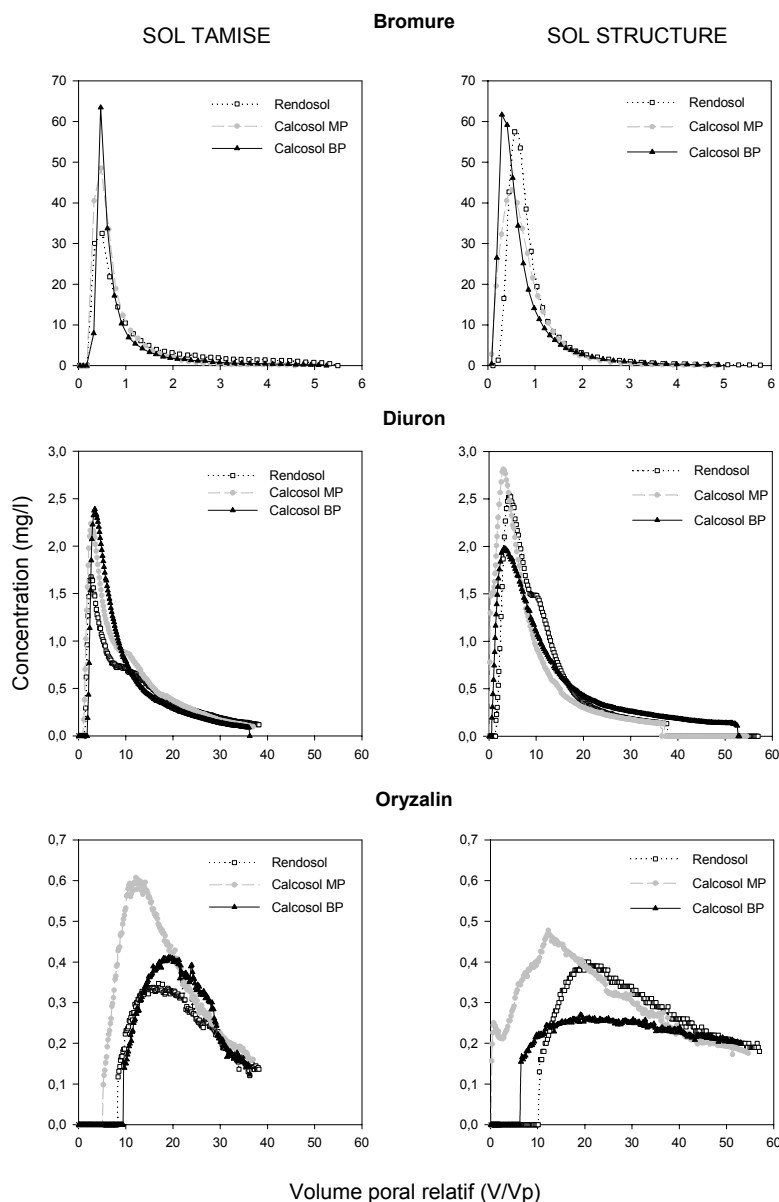


Figure 1.7 : Courbes d'élution des ions bromures, du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol tamisé et structuré (d'après Landry, 2004)

Les meilleurs ajustements des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin sont obtenus avec le modèle de non-équilibre, en utilisant le coefficient de dispersion obtenu à partir des courbes d'élution du bromure. Les coefficients d'adsorption de l'oryzalin, ajustés par le modèle, sont supérieurs à ceux du diuron pour les 3 sols, en accord avec les valeurs obtenues en batch. La fraction des sites

d'adsorption en contact avec la zone mobile (f) est plus importante pour l'oryzalin (f de 44% à 48%) que pour le diuron (f de 18% à 33%) dans les sols tamisés et relativement homogène pour les 3 sols, reflétant les K_d respectifs des deux molécules, et un accès aux sites d'adsorption identique pour les 3 sols, induit par le tamisage. Au contraire, en sol structuré, cette fraction est identique pour le diuron et l'oryzalin mais différente pour chaque sol, reflétant cette fois un accès plus difficile aux sites induit par un écoulement rapide spécifique du type de sol. Les valeurs élevées du coefficient de cinétique d'échange (ω de 1,87 à 4,16) pour les deux herbicides, comparées à celles des bromures (ω de 0,03 à 0,9), suggèrent qu'un processus de non-équilibre supplémentaire à celui du non équilibre physique interviendrait lors du transport. Les temps de demi-vie des deux molécules sont sous estimés par le modèle.

Tableau 1.4 : Paramètres obtenus ($\pm$ intervalle de confiance à 95%) à partir des courbes d'élution du bromure des colonnes de sol tamisé et structuré avec le modèle à 2 régions (CXTFIT) avec (v , $R=1$ et θ) fixés (Landry, 2004)

	θ^* ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	q^* ($\text{cm}.\text{h}^{-1}$)	v_p^* (cm h^{-1})	D^{**} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)	$\beta = \phi_m^{**}$	ω^{**}	λ^{***} (cm)	α^{***} (h^{-1})	t_a (h)	r^2
Sol tamisé										
Rendosol	0,48	1,58	3,3	6,08 (4,2-7,6)	0,59 (0,53-0,64)	0,94 (0,66-1,22)	1,09	0,074	13	0,96
Calcosol MP	0,50	1,55	3,13	6,49 (5,79-7,16)	0,63 (0,62-0,65)	0,30 (0,22-0,37)	1,31	0,023	43	0,99
Calcosol BP	0,50	1,54	3,06	1,76 (1,63-1,88)	0,58 (0,57-0,59)	0,71 (0,65-0,76)	0,33	0,055	18	0,99
Sol structuré										
Rendosol	0,34	1,56	4,63	5,76 (5,07-6,41)	0,75 (0,72-0,78)	0,49 (0,38-0,61)	0,94	0,038	26	0,96
Calcosol MP	0,36	1,59	4,4	16,8 (15,38-18,15)	0,91 (0,87-0,95)	0,03 (0,00-0,11)	3,48	0,002	500	0,99
Calcosol BP	0,34	1,52	4,48	14,2 (13,53-14,8)	0,63 (0,62-0,65)	0,34 (0,29-0,39)	2	0,026	38	0,99

* Paramètres fixés

** Paramètres estimés par le modèle

*** Paramètres calculés à partir des valeurs estimées.

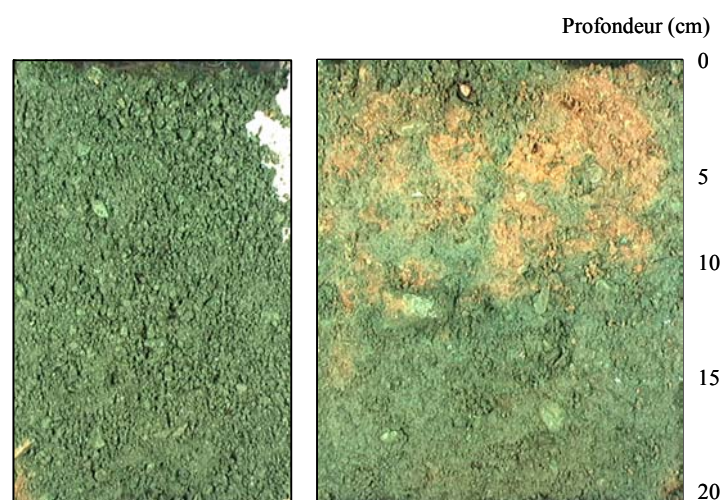


Figure 1.8 : Photographie d'une tranche verticale du sol non perturbé du rendosol (gauche) et du calcosol de mi-pente (droite) montrant les voies de circulation de l'eau colorées par le bleu brillant

Ce travail a permis de montrer l'existence d'une forte régionalisation de l'écoulement en sol tamisé et en sol structuré. De plus, il ressort que lors d'un écoulement hétérogène rapide (exemple de sols structurés), la texture, ainsi que la structure du sol, auraient un rôle prédominant dans le lessivage des pesticides par rapport aux processus d'adsorption. Au contraire, lors d'un écoulement relativement plus homogène, exemple de sols tamisés ou de sols sableux, l'adsorption jouerait également un rôle pendant le transport des pesticides.

3.2.2.3 Conclusions de ces travaux

Des écoulements rapides ont donc été mis en évidence dans le cas de colonnes de sol tamisé pour des sols possédant des textures limoneuse et limono-argileuse. Ces écoulements rapides proviendraient du volume inter-agrégats créé lors de la fabrication des colonnes et ne reflètent en aucun cas la réalité. Les résultats obtenus à partir de répliquats de colonnes de sol tamisés sont reproductibles d'une colonne à l'autre car le milieu est relativement homogène. Même si une macroporosité 'artificielle' est créée, elle correspond au volume inter-agrégats et reste similaire d'une colonne à l'autre. Des résultats identiques ont été obtenus par Camobreco *et al.* (1996). D'autre part, le transfert de l'eau est similaire dans ces colonnes constituées d'agréats calibrés, quelles que soient les propriétés physico-chimiques du sol. Le transfert dépendrait de la taille des agrégats choisis et des conditions opératoires.

Au contraire, les écoulements rapides mis en évidence dans le cas des sols structurés sont induits par la structure naturelle du sol qui a été préservée lors du prélèvement et reflète la réalité de l'écoulement. Il a été montré que, dans ce cas, de la même manière que Camobreco *et al.* (1996) l'ont fait, les résultats obtenus à partir de répliquats sont relativement hétérogènes, reflétant l'hétérogénéité existant au champ. Ces écoulements rapides sont caractéristiques de la structure et donc du type de sol étudié. L'écoulement est relativement homogène (flux matriciel) dans les sols à teneur en sables élevée, et plutôt hétérogène (flux matriciel + flux préférentiel) dans des sols riches en argiles, lesquelles leur confèrent une structure prononcée.

Il apparaît donc que tirer des conclusions à partir d'études de transfert de pesticides utilisant des colonnes de sols tamisés pour représenter des conditions non perturbées du terrain peut engendrer une sous-estimation des risques de contamination des eaux, en négligeant les effets prédominants de la structure du sol, particulièrement dans le cas de sols à structure bien développée. Bien que le modèle utilisé ne puisse pas quantifier les contributions respectives du flux préférentiel et des cinétiques d'adsorption lors du lessivage des pesticides, il est clair que l'utilisation combinée de différentes méthodes de caractérisation du transport (analyse descriptive des courbes d'élution, modélisation, utilisation de traceurs colorés...) est nécessaire pour révéler la structure du sol et les transferts préférentiels, afin d'améliorer la compréhension de ces processus.

3.3 En colonnes de sol structuré

De nombreuses études ont été réalisées en colonnes de sol structuré en conditions extérieures (Stoller *et al.* 1975 ; Bergström 1992 ; Leonova *et al.* 2003) et plus récemment en conditions de laboratoire (Fermanich et Daniel, 1991 ; Gaston et Locke, 1996 ; Kamra *et al.*, 2001). La taille de ces colonnes est extrêmement variable, soit relativement modeste : de 5,4 cm de diamètre et

10 cm de long (Lennartz. 1999), 15 cm x 61 cm (Kanwar *et al.* 1997), soit plus conséquente, de 56 cm x 110 cm (Lee *et al.*, 2002) et de 120 cm x 120 cm (Schoen *et al.* 1999).

3.3.1 Colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire

3.3.1.1 Synthèse des travaux existant

Plus récemment, les colonnes de sols structurés ont été utilisées en conditions de laboratoire ; ces conditions permettent de contrôler divers facteurs influençant le lessivage des pesticides tels que la température et l'intensité des pluies (Sigua *et al.*, 1993 ; Beulke *et al.*, 2001), et également de reproduire l'expérimentation autant de fois que souhaité dans les mêmes conditions, contrairement aux études en lysimètres. De la même manière que pour les lysimètres, la majorité des auteurs prélèvent leurs colonnes en enfonçant manuellement ou à l'aide de vérins hydrauliques un tube dans le sol; il semble donc difficile de négliger les risques de compaction. En fait, très peu d'auteurs réalisent des colonnes de sols sans risque de compaction (Camobreco *et al.*, 1996 ; Starret *et al.*, 1996 ; Kanwar *et al.*, 1997 ; Ueoka *et al.*, 1997). L'intérêt de limiter la perturbation du sol lors du prélèvement permet d'étudier le rôle de sa structure sur le transfert de l'eau et des solutés. Des techniques culturales modifiant la structure du sol, telles que le labour/non-labour et l'émiettement de la surface du sol ont été étudiées. Un émiettement fin limiterait les quantités lessivées de pesticides en comparaison d'un émiettement standard (Brown *et al.*, 1999 & 2001). En comparaison d'un labour, le non-labour diminuerait le lessivage des pesticides (Fermanich et Daniel, 1991), ou l'augmenterait à court terme (Isensee et Sadeghi, 1997) ou à plus long terme (Gaston et Locke, 1996 & 2000). De plus, certains auteurs montrent que l'existence de flux préférentiels jouerait un rôle dans le transport rapide de pesticides (Kruger *et al.*, 1993 et 1996 ; Kanwar *et al.*, 1997 ; Jorgensen *et al.*, 1998 ; Lennartz et Kamra, 1998 ; Lennartz, 1999 ; Kamra *et al.*, 2001). Toutefois, il existe très peu de travaux ayant permis de quantifier la proportion de molécules migrant par flux préférentiel.

3.3.1.2 Contribution à cette problématique

3.3.1.2.1 Lessivage du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sols structurés viticoles

(Landry, Dousset & Andreux, 2004 - P10)

En conditions de laboratoire, le lessivage du diuron et de l'oryzalin a été étudié en colonnes de sols non perturbés à partir de trois sols viticoles (Vosne-Romanée, Côte d'Or) : un rendosol, un calcosol et un calcosol enherbé. Le diuron et l'oryzalin ont été appliqués à la dose de 3,6 kg.ha⁻¹ et 7,7 kg.ha⁻¹, respectivement. Suite à une application de 845 mm de pluies simulées pendant 15 jours, le diuron a été retrouvé en plus grande quantité dans les percolats des trois sols (3,2%, 11,8% et 18,8%, respectivement) que l'oryzalin (0,2%, 4,9% et 3,7%, respectivement) (Figure 1.9). La proportion de résidus extractibles du sol est plus importante dans le cas du diuron (42,5%, 26,8% et 32,2%, respectivement) que dans le cas de l'oryzalin (14,7%, 12% et 15,5%, respectivement). La plus grande mobilité du diuron pourrait être reliée à sa solubilité plus élevée (36,4 mg L⁻¹, comparé à 2,6 mg L⁻¹ pour l'oryzalin) et à un plus faible coefficient d'adsorption (400 L kg⁻¹, comparé à 700-1100 L kg⁻¹ pour l'oryzalin). La mobilité des deux herbicides est supérieure dans les deux calcosols à celle mesurée

dans le rendosol, en relation avec leur teneur en matière organique mais également avec leur structure.

Dans nos conditions expérimentales, la migration à travers les trois sols, donc les risques de contamination des eaux souterraines, sont plus importants pour le diuron que l'oryzalin. Néanmoins, l'oryzalin est présent dans la plupart des percolats. Le risque de contamination diffère pour chaque sol et semble être relié à la teneur en matière organique et à la structure du sol. De plus, le DCPMU¹⁷, un des métabolites du diuron, a été détecté dans les percolats du calcosol, ce qui pourrait également augmenter les risques de contamination des eaux ayant traversé ce sol. La dégradation rapide de l'oryzalin pourrait engendrer la formation de quantités non négligeables de métabolites. Malheureusement, du fait de l'indisponibilité des standards analytiques, aucun de ses métabolites n'a pu être dosé. Ce problème correspond à un manque aux plans scientifique et légal, étant donné que les nouvelles directives européennes (CCE, 1998) requièrent l'analyse des molécules mères et de leurs métabolites les plus pertinents.

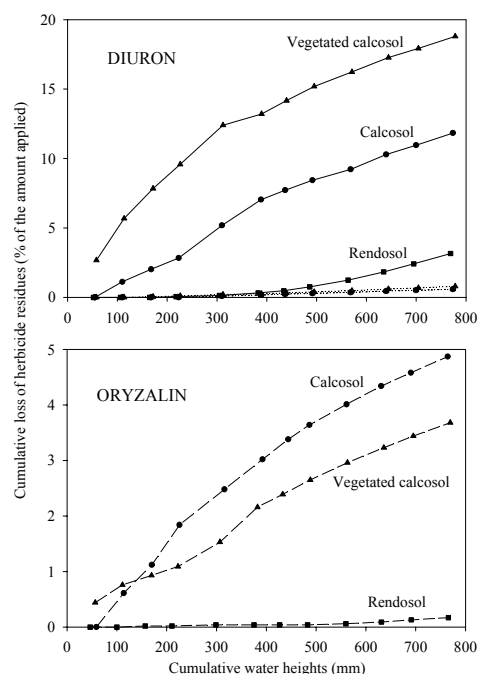


Figure 1.9 : Quantité lessivée cumulée de diuron (—), de DCPMU (....) et d'oryzalin (---) (en % de la quantité appliquée) en fonction des hauteurs d'eau cumulées dans le rendosol (■), le calcosol (●) et le calcosol enherbé (▲) (P10)

3.3.1.2.2 Transfert de l'hexazinone et du glyphosate en colonnes de sol structuré dans des cultures de sapins de Noël

(Dousset, Chauvin, Durlot & Thevenot, 2004 - P13)

Depuis les années 1960, les surface de culture de sapins de Noël (1500 ha actuellement) ont largement augmenté dans le Morvan. Cette région est la première productrice française, avec des ventes d'environ un million et demi d'arbres par an, soit un quart du marché français (Chauvin et Cazalas, 2002). L'utilisation d'herbicides sur les sols sableux de ces cultures de sapins de Noël et la forte pluviométrie de cette région sont suspectées d'être à l'origine de contamination des eaux souterraines et de surface. De plus, dans le Morvan, l'eau potable est fournie par de nombreux petits aquifères peu profonds. Des suivis au terrain ont montré la présence de certains herbicides dans les eaux souterraines du massif du Morvan (Chauvin *et al.*, 2002).

Par conséquent, l'objectif de ce travail a été d'évaluer le lessivage de deux herbicides utilisés en culture de sapins de Noël, l'hexazinone et le glyphosate, en colonne de sol structuré. Les sols sont

¹⁷ N'-3,4-dichlorophényl-N-méthylurée

trois brunisols, un sol sablo-limoneux et deux sols limono-sableux, prélevés sous culture de sapins de Noël. Après 160 mm de pluies simulées durant 12 jours, de 2 à 11% de l'hexazinone appliquée sont récupérés dans les percolats, contre moins de 0,01% pour le glyphosate et son métabolite, l'AMPA¹⁸. La mobilité plus importante de l'hexazinone pourrait être reliée à son adsorption plus faible (K_{oc} de 19 à 300 L kg⁻¹, comparé au K_{oc} du glyphosate variant de 8 à 10230 L kg⁻¹) et à sa persistance plus élevée (de 19,7 à 91 jours, comparé à celle du glyphosate, de 7,9 à 14,4 jours). La mobilité des deux herbicides est supérieure dans les sols avec des teneurs élevées en graviers, à texture plus grossière et à teneur en carbone organique plus faible. La migration du glyphosate semble corrélée négativement non seulement à la teneur en carbone organique du sol, mais également aux teneurs en fer et en aluminium du sol.

Cette expérience en conditions de laboratoire montre que l'hexazinone, et à un degré moindre le glyphosate et l'AMPA, peuvent migrer dans ces brunisols sableux. Ces sols reposant directement sur une arène granitique perméable, les risques de contamination des eaux souterraines peu profondes de ces bassins-versants, utilisées pour la production d'eau potable, sont bien réels.

3.3.2 Colonnes de sols structurés soumises aux conditions extérieures

3.3.2.1 Synthèse des travaux existants

Dans la plupart des cas, les colonnes de sol sont prélevées en enfonçant un tube PVC ou métallique manuellement ou à l'aide d'un vérin hydraulique. Cette méthode de prélèvement n'est pas sans risque quant à la compaction du sol. D'autres auteurs utilisent des lysimètres réalisés à partir de sols perturbés mais dont la structure a pu être recréée pendant une, voire des dizaines d'années en conditions extérieures (Stoller *et al.*, 1975 ; Pütz *et al.*, 1998 ; Fomsgaard *et al.*, 2003 ; Leonova *et al.*, 2003). Dans ce cas, les risques de compaction sont inexistantes. Les colonnes de sols en conditions extérieures combinent l'avantage des études au champ et en laboratoire. La mobilité des molécules est suivie en conditions réelles : climat, couvert végétal, humidité du sol, activité microbienne (Stoller *et al.*, 1975 ; Lee *et al.*, 1996 ; Keller *et al.*, 1998 ; Pütz *et al.*, 1998 ; Lee *et al.*, 2002 ; Leonova *et al.*, 2003). Des bilans de masse peuvent être réalisés en travaillant avec des molécules marquées au ¹⁴C (Führ, 1985). Il est également possible de comparer le lessivage de différentes molécules pour un même sol (Schiavon, 1988 ; Keller et Weber, 1995), ou d'étudier différents types de sols sous les mêmes conditions climatiques (Bergström, 1992). D'autres facteurs peuvent également être étudiés : la comparaison des techniques de labour et de non-labour (Shipitalo et Edwards, 1993 ; Fomsgaard *et al.*, 2003), l'intensité des pluies (Richter et Jury, 1986), le diamètre des colonnes (Weber et Keller, 1994). Bergström (1995) met en évidence l'existence de flux préférentiels en lysimètres, cas dans lequel l'influence des propriétés physico-chimiques de la molécule sur le lessivage est relativement réduite. L'existence ou non d'un flux préférentiel dépendrait du type de sol et des conditions climatiques (Bergström 1992). Les années humides et les mesures de lessivage en sols sableux ne constituent pas forcément les pires scénarios en ce qui concerne les risques de migration des pesticides vers les nappes car, dans ces deux cas, il n'existe pas ou peu de flux préférentiel. Les tests

¹⁸ Acide amino-méthyl phosphonique

de lessivage pour l'homologation des pesticides devraient donc porter sur divers types de sol (Bergstrom et Jarvis, 1993). Ces études menées en lysimètres montrent que les quantités de pesticides lessivées varient de 0,02% de la molécule appliquée (Pütz *et al.*, 1998) à 2-3% (Dousset *et al.*, 1996 - C6 ; Lee *et al.*, 2002 ; Landry *et al.*, 2005 - P15 ; Landry *et al.*, sous presse - P18 ; Jacobson *et al.*, 2005 - P16), voire 7% dans certains cas (Keller *et al.*, 1998). Par contre, ces expérimentations en conditions extérieures ne sont pas reproductibles du fait des conditions climatiques uniques d'une période à une autre.

Des suivis du lessivage du diuron, de l'oryzalin, et du glyphosate ont été réalisés en lysimètres, dans le cadre de la thèse de David Landry (Landry *et al.*, 2005 - P15 ; Landry *et al.*, sous presse - P18), lors du stage post-doctoral d'Astrid Jacobson (Jacobson *et al.*, 2005 - P16) et lors de la thèse de Mathieu Thévenot (travaux en cours). Ces travaux avaient pour objectifs d'étudier le rôle de plusieurs facteurs sur le lessivage des pesticides : amendements organiques, teneurs en cuivre du sol et techniques culturales telles que l'enherbement. Les résultats et conclusions de ces travaux sont présentés pour partie dans le paragraphe suivant et pour partie dans les chapitres 2 et 3.

3.3.2.2 Lessivage du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sols structurés en conditions extérieures

(Landry, Dousset & Andreux, sous presse - P18)

Afin de conforter les résultats obtenus en conditions de laboratoire, le lessivage du diuron et de l'oryzalin a été suivi à l'aide de 6 colonnes de sols structurés, placées en conditions extérieures de mai 2001 à avril 2002. Les trois mêmes sols provenant de Vosne-Romanée (Côte d'Or) : un rendosol, un calcosol de mi-pente et un calcosol enherbé ont été prélevés. Le diuron et l'oryzalin ont été appliqués aux doses de 1,8 kg.ha⁻¹ et 3,5 kg.ha⁻¹, respectivement. Après 680 mm de pluies, le diuron a été retrouvé en quantités plus importantes dans les percolats des trois sols (0,71%, 0,51% et 0,10%, respectivement) que l'oryzalin (0,02%, 0,43% et 0,10%, respectivement). Cela confirme la plus grande mobilité du diuron, en comparaison de l'oryzalin, déjà montrée en conditions de laboratoire. On peut rappeler que, au laboratoire, le diuron avait été retrouvé à des quantités de 3,2%, 11,8% et 18,8% dans les percolats du rendosol, du calcosol et du calcosol enherbé, et l'oryzalin à des quantités de 0,2%, 4,9% et 3,7% pour ces mêmes sols. L'ordre de mobilité de ces herbicides dans les trois sols, obtenu en conditions extérieures, n'est donc pas comparable à celui obtenu en conditions de laboratoire. Ces résultats ne sont pas surprenants ; en effet, en conditions extérieures, les facteurs climatiques ont des incidences sur les processus de sorption et de dégradation des molécules, mais également sur la structuration des sols et donc sur le lessivage de ces molécules. Ces études en conditions extérieures sont donc nécessaires pour pouvoir donner un ordre de grandeur des pertes, mais également des concentrations en herbicides susceptibles d'être retrouvées au terrain.

3.3.3 Apports et limites des études en colonne de sols structurés

Les colonnes de sols structurés permettent de prendre en compte un facteur primordial lors du transfert de l'eau et des solutés : la structure du sol. Si les lysimètres permettent un suivi des molécules en conditions réelles (climat, couvert végétal, humidité du sol...), ils ne permettent pas de

reproduire ces expériences d'une période à une autre, du fait de l'unicité des conditions climatiques. Il apparaît donc également intéressant de travailler en conditions de laboratoire, qui permettent de contrôler divers facteurs influençant le lessivage des pesticides (température, intensité des pluies...) et également de reproduire l'expérimentation autant de fois que souhaité. Toutefois, la réalisation de ces colonnes de sol structuré peut engendrer un certain nombre de biais par rapport à un écoulement en conditions réelles. Dans de nombreux cas, le mode de prélèvement des colonnes de sol entraîne des risques de compaction. Rares sont les études où le sol n'a pas subi de compaction (Camobreco *et al.*, 1996 ; Starret *et al.*, 1996 ; Kanwar *et al.*, 1997 ; Ueoka *et al.*, 1997). Par ailleurs, les flux préférentiels le long de la paroi du tube PVC ou métallique doivent être évités : injection de mousse expansée entre la colonne de terre et le tube PVC (Camobreco *et al.*, 1996), mise en place d'anneaux le long de la paroi (Corwin *et al.*, 2000). Les systèmes de suivi en colonnes de sols structurés peuvent être plus ou moins sophistiqués ; il est possible d'implanter des sondes à neutrons, des sondes de mesure de température et de pression, des bougies poreuses à différentes profondeurs dans la colonne de sol (Beck *et al.*, 1995 ; Putz *et al.*, 1998 ; Schoen *et al.*, 1999). La mise en place de ces différents instruments perturbe le sol et peut modifier la circulation de l'eau dans le sol. La majorité des études en colonnes de sol est réalisée en drainage 'libre' c'est à dire que le bas de la colonne de sol est à la pression atmosphérique, ce qui est relativement éloigné de la réalité du terrain. Dans des travaux relativement récents, une succion est exercée en bas de colonne à l'aide d'une pompe à vide (Sigua *et al.*, 1993 ; Isensee et Sadeghi, 1997 ; Lennartz et Kamra, 1998 ; Putz *et al.*, 1998 ; Wang *et al.*, 1998 ; Langenbach *et al.*, 2000), de mèches de fibres de verre (Ueoka *et al.*, 1997), d'une chambre à dépression (Stange *et al.*, 1998) ou d'une couche d'un mélange de sables et graviers (Schoen *et al.*, 1999). D'autre part, afin de tenir compte de l'hétérogénéité spatiale de la parcelle, des réplicats peuvent être réalisés ; généralement le nombre de réplicats est d'autant plus élevé que la taille de la colonne est modeste (Lennartz, 1999) et que l'expérimentation est de courte durée. C'est le cas généralement des expérimentations en laboratoire. Au contraire, le nombre de réplicats est d'autant plus réduit que les colonnes sont de grande taille et les systèmes de suivi plus sophistiqués (Putz *et al.*, 1998 ; Schoen *et al.*, 1999), et que l'expérimentation est de longue durée, en conditions extérieures par exemple.

4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Malgré les limites discutées dans ce chapitre, la parcelle drainée et les colonnes de sols structurés sont des outils parmi les plus adéquats pour étudier le lessivage des pesticides dans les sols, contrairement à la colonne de sol tamisé. Etant donné le faible nombre de sites équipés en France (Grimbert, 1999; Barriuso, 2001) pour le suivi du transfert vertical des pesticides (parcelles drainées, mais également bougies poreuses ou plaques lysimétriques) et le coût de ces équipements, je n'ai pas pu travailler à l'échelle de la parcelle drainée depuis mon arrivée à l'Université de Bourgogne, malgré des réponses à divers appels d'offres ministériels ou régionaux pour mettre en place un suivi de pesticides sur le site de Virey-Le-Grand (71). Toutefois, des perspectives restent envisagées soit sur ce dernier site, soit plus probablement sur le site expérimental de l'INRA à Epioisses, qui couvre une superficie de 150 ha drainés allant de sols limoneux à des sols très argileux.

Toutefois, les parcelles n'étant drainées que pour des sols à texture fine à très fine, il ne sera pas possible de travailler à cette échelle pour les sols à texture grossière.

Nous avons donc travaillé en utilisant comme outil de référence la colonne de sol structuré, qui permet d'appréhender certains processus difficilement explicables à grande échelle. Des travaux ont été menés en conditions extérieures et en conditions de laboratoire suivant les facteurs étudiés. Cet outil, tel que nous l'utilisons, n'entraîne pas de compaction du sol et les flux préférentiels sont réduits du fait de l'injection de mousse entre le tube PVC et le monolithe de terre. Par contre, le drainage s'effectue à pression atmosphérique, ce qui est relativement éloigné des conditions de terrain. Une amélioration envisagée serait donc de travailler en exerçant une succion en bas de colonnes au moyen de mèches de fibre de verre, ou plus probablement en insérant une couche de sables en bas de colonne. Chaque colonne de sol structuré étant unique du fait de l'hétérogénéité parcellaire, d'autres perspectives d'ordre méthodologiques sont également envisagées pour répondre à la question de la représentativité de la parcelle. Il serait également intéressant de quantifier le nombre de réplicats nécessaires et les dimensions minimales de la colonne de sol afin que les résultats soient représentatifs de la parcelle.

Certains sols viticoles que nous avons prélevés, comme le rendosol, étant très superficiels (20 cm d'épaisseur), les colonnes de sols ont été prélevées sur ces 20 cm. Il apparaît donc indispensable pour des sols plus profonds de prélever des colonnes de sols plus longues, ou de prélever plusieurs colonnes de 20 cm sur la profondeur du sol. Pour les sols superficiels, une perspective intéressante serait de prélever des colonnes à partir du sous-sol. A l'heure actuelle, il existe très peu de travaux dans la littérature traitant du transfert des pesticides dans le sous-sol (Petersen *et al.*, 1997 ; Besien *et al.*, 2000).

En 30 ans de suivi de pesticides dans les eaux, on montre en fait, avec l'exemple récent du glyphosate (IFEN, 2004 ; Dousset *et al.*, 2004 - P13 ; Landry *et al.*, 2005 - P15), que toutes les molécules appliquées sur les parcelles sont susceptibles d'être retrouvées dans les eaux. On peut donc se demander d'un point de vue environnemental, si le remplacement de certaines molécules par d'autres ou leur interdiction d'emploi (exemple de l'atrazine) se justifie, mis à part du point de vue toxicité ou écotoxicité. L'atrazine ayant été très largement employée et étant interdite d'application depuis septembre 2003, une perspective intéressante serait d'utiliser cette molécule comme traceur pour connaître le temps pendant lequel elle va disparaître de notre environnement (sol, eau, air).

Il semble donc qu'indifféremment de leurs propriétés physico-chimiques, les pesticides puissent être retrouvés dans les eaux souterraines. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence de flux préférentiels mis en évidence dans de nombreuses études, et également par le transport facilité de ces pesticides, beaucoup moins documenté. Le chapitre suivant présente donc les travaux que nous avons réalisés dans ce domaine, plus particulièrement sur le transport facilité de pesticides par le cuivre et la matière organique dissoute.

Chapitre 2

Matières exogènes pouvant influencer la mobilité d'un herbicide dans le sol : exemple du cuivre et de la MOD, apportés par la bouillie bordelaise et les amendements organiques

1 INTRODUCTION

Le lessivage des pesticides dans les sols peut se faire sous forme 'libre', c'est-à-dire sous forme dissoute dans la phase aqueuse mobile, ou sous forme 'liée'; dans ce dernier cas, une molécule de pesticide donnée peut être adsorbée ou complexée sur un des constituants du sol tels que les argiles ou les matières organiques, puis transportée sous cette forme à travers le sol. L'étude du lessivage des pesticides sous forme 'libre' a fait l'objet de très nombreux travaux, tandis que leur transport sous forme 'liée' est beaucoup moins documenté. Les pesticides peuvent interagir avec divers constituants endogènes du sol (matières organiques, argiles) ou exogènes : c'est le cas de certains amendements organiques apportant, outre de la matière organique, des métaux et des polluants organiques, dans le cas des boues de station d'épuration par exemple. C'est le cas également des traitements phytosanitaires contenant des métaux (arséniate de plomb, 'bouillie bordelaise') et des molécules organiques de synthèse. Certains facteurs peuvent présenter une action retardatrice et d'autres une action accélératrice sur le transport des pesticides. De nombreuses études ont été menées sur l'action retardatrice des matières organiques sur le lessivage des pesticides, du fait des liaisons de ceux-ci avec ces matières organiques (Barriuso *et al.*, 1996 ; Barriuso *et al.*, 1997). Au contraire peu de travaux ont été réalisés sur les actions accélératrices possibles de certains constituants du sol. L'objectif de ce chapitre est d'essayer de montrer que, outre l'existence de facteurs retardateurs, bien étudiés sur le lessivage des pesticides, des facteurs accélérateurs peuvent également co-exister. La première partie de ce chapitre concerne l'influence de la concentration en cuivre sur le transfert vertical de pesticides, et la seconde partie aborde le rôle de l'apport d'amendements organiques sur ce même transfert. Pour ce second point, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur le carbone organique dissous (COD). Ces études ont été réalisées dans le cadre de travaux que j'ai encadrés ou co-encadrés : le stage post-doctoral d'Astrid Jacobson (bourse Chateaubriand) et le stage de DSER¹⁹ de Jean-Baptiste Dessogne pour ce qui concerne les aspects 'cuivre' et les thèses de David Landry et de Mathieu Thévenot (allocations MENRT) pour les aspects 'matière organique' et 'COD'. Ces différents travaux ont également pu être réalisés grâce au soutien financier de l'EGIDE²⁰, d'un contrat avec la Région Bourgogne et d'un projet DADP²¹.

¹⁹ Diplôme Supérieur d'Etudes et de Recherche

²⁰ Centre français pour l'accueil et les échanges internationaux

²¹ Délégation à l'Agriculture, au Développement et à la Prospective

2 INFLUENCE DU CUIVRE SUR LE LESSIVAGE DE PESTICIDES

2.1 Contexte scientifique

De nombreux travaux ont porté sur les interactions entre les métaux lourds et les matières organiques, suite à des contaminations métalliques des sols par des activités anthropiques, telles que l'épandage des boues de station d'épuration sur des parcelles à vocation agricole. Ces études montrent généralement qu'un enrichissement des sols en métaux provoque une diminution de l'activité des microorganismes du sol (Federer et Sticher, 1991). Ainsi, Aoyama et Kuroyanagi (1996) montrent dans des sols contaminés en cuivre, une diminution de la minéralisation de la cellulose lorsque les quantités de cuivre extractible augmentent. De nombreux auteurs montrent également que l'accumulation de cuivre dans les sols affecte l'activité microbienne (Hattori, 1992 ; Airoidi et Critter, 1996 ; Bogomolov *et al.*, 1996 ; Dumestre *et al.*, 1999). De fortes concentrations en cuivre dans les sols peuvent modifier le devenir des pesticides dans les sols par (1) une toxicité directe du cuivre sur les populations microbiennes dégradant les pesticides (McGrath *et al.*, 1995) ; (2) un effet indirect en modifiant les populations de microorganismes ; (3) une complexation du cuivre avec les pesticides (Grabec *et al.*, 1994 ; Huang et Stone, 2000 ; Morillo *et al.*, 2000 ; Weissmahr et Sedlak, 2000).

La complexation du cuivre avec les pesticides est importante d'un point de vue environnemental car ces complexes peuvent être moins solubles et plus stables vis-à-vis de la dégradation que les pesticides seuls. C'est le cas de la complexation du cuivre avec des molécules fongicides telles que les dithiocarbamates (Weissmahr et Sedlak, 2000). Ces complexes pourraient donc augmenter la persistance des pesticides dans les sols. D'autres études ont montré que le cuivre pouvait augmenter la rétention sur le sol d'herbicides tels que l'aminotriazole (Dakhel, 2001). On peut se demander également si, au contraire, la formation de complexes Cu-pesticides ne pourrait pas 'faciliter' le lessivage des pesticides.

2.2 Teneurs en Cu des sols viticoles et mobilité des pesticides

De nombreux herbicides et fongicides sont appliqués sur les cultures de vignes. Les sols viticoles reçoivent des quantités importantes de bouillie bordelaise (CuSO_4 , Ca(OH)_2) suite au lessivage par les pluies des surfaces de feuilles de vigne traitées. Du fait de cette utilisation intensive, les teneurs en cuivre des sols viticoles peuvent atteindre des valeurs de 200 mg.kg^{-1} à 500 mg.kg^{-1} en Bourgogne, alors que la concentration acceptable en cuivre dans le sol doit être inférieure à 100 mg.kg^{-1} (JO, 1998). En plus de sa phytotoxicité à forte dose, le cuivre pourrait influencer le transport des pesticides organiques dans le sol, soit directement par complexation (Grabec *et al.*, 1994 ; Weissmahr et Sedlak, 2000), soit indirectement en altérant les populations microbiennes ou leur activité dégradante (Delas, 1981 ; Dumestre *et al.*, 1999). Très peu de travaux existant sur les interactions Cu-pesticides, plusieurs expériences ont été mises en place afin d'étudier leur incidence potentielle sur le lessivage des pesticides. La première partie de ces travaux concerne le lessivage du diuron en colonnes de sol structuré, soumises à des conditions extérieures, et dont les sols présentent des teneurs variées en cuivre. Puis, afin d'étudier l'influence de la teneur en cuivre pour un même sol, des éluions de diuron et de glyphosate en colonnes de sol tamisé ont été réalisées en conditions de

laboratoire. Pour finir, la complexation de divers herbicides avec le cuivre a été mesurée en solution au laboratoire, en présence ou non d'acides humiques standards.

2.2.1 Mobilité du diuron dans des sols viticoles contaminés avec du cuivre

(Jacobson, Dousset, Guichard, Baveye & Andreux, 2005 - P16)

Afin d'évaluer l'effet de teneurs élevées en cuivre, le transport du diuron a été suivi à l'aide de 7 colonnes de sol structuré, placées en conditions extérieures, de mai à octobre 2002. Cinq sols calcaires argilo-limoneux provenant de Vosne-Romanée (Côte d'Or) et de Meuilley (Côte d'Or) et deux sols acides sablo-limoneux d'Odenas (Rhône) ont été choisis pour leur concentration en cuivre total variant de 17 à 430 mg.kg⁻¹.

Après 376 mm de pluies, moins de 1,2% du diuron appliqué ont été retrouvés dans les percolats sous forme de diuron ou de ses métabolites. Les quantités les plus élevées de résidus herbicide sont mesurées dans les percolats des sols acides, de 0,98% à 1,14% (comparé à 0,02% - 0,14% pour les sols calcaires) probablement en relation avec les teneurs en carbone organique relativement faibles de ces sols, et leur texture sableuse (Figure 2.1).

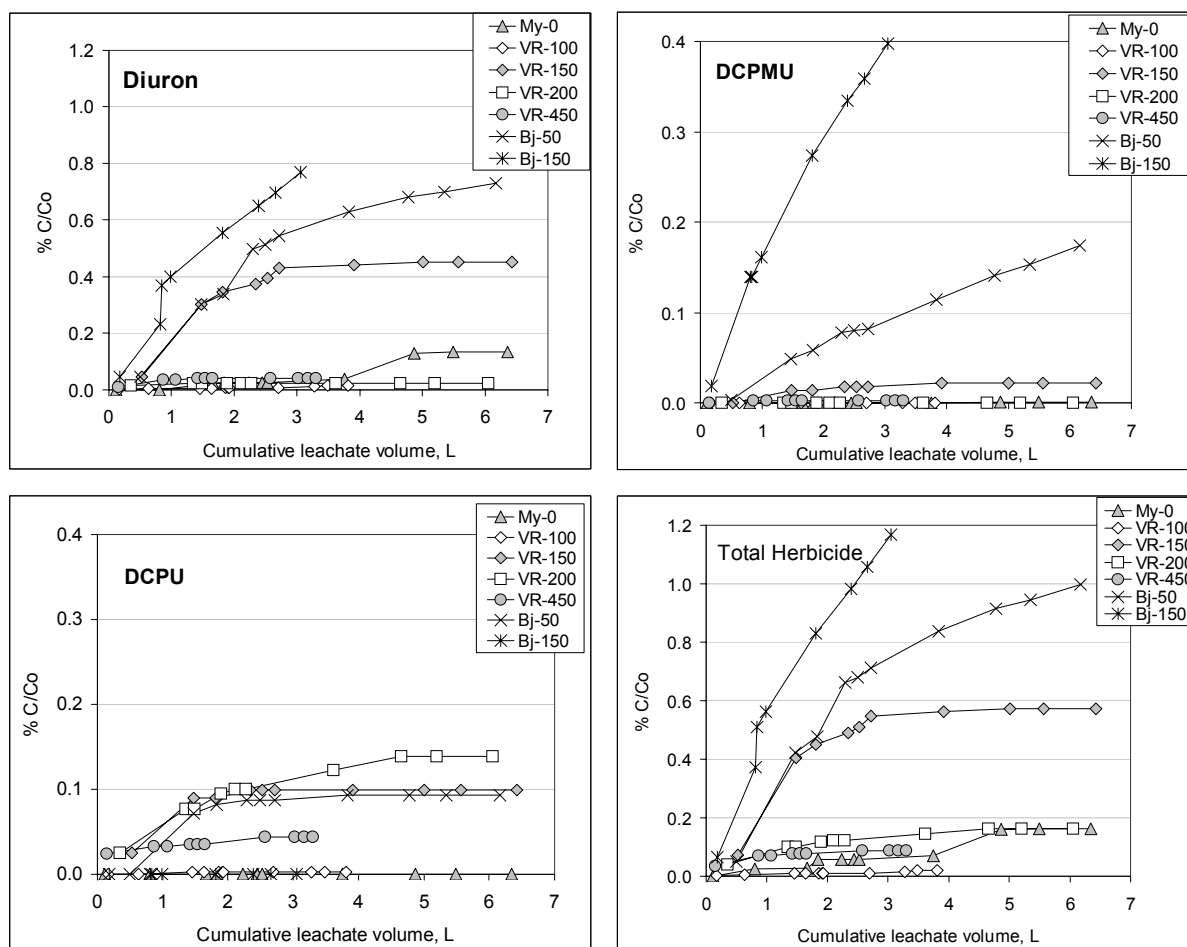


Figure 2.1 : Quantités cumulées de diuron, de DCPMU, de DCPU et de résidus d'herbicides totaux mesurées dans les lessivats des sols calcaires et acides en fonction du volume d'eau élué cumulé (P16)

Aucune relation n'a été mise en évidence entre les quantités de résidus herbicides et les autres paramètres mesurés dans les percolats (conductivité électrique, COD, teneur en Cu et activité de Cu). Bien que Chaussod *et al.* (1996) montrent une accumulation de cuivre limitée dans les 3 premiers cm de sol, les teneurs en cuivre de nos sols sont relativement élevées et homogènes sur les 20 cm de profondeur de sol. Ceci peut s'expliquer par le labour, ou par le transport vertical du cuivre. Nous avons montré également que le cuivre est lessivé en plus grande quantité dans les sols acides (32,8 µg - 1042 µg) que dans les sols calcaires (9,5 µg - 63,4 µg). Les concentrations maximales de cuivre mesurées sont de 0,02 mg.L⁻¹ dans les percolats des sols calcaires et de 0,5 mg.L⁻¹ dans ceux des sols acides. Ces teneurs restent cependant inférieures à la valeur de 2 mg.L⁻¹ qui est la concentration maximale à ne pas dépasser pour les eaux potables (JO, 2001). Contrairement aux percolats, les quantités de diuron restant dans les sols en fin d'expérimentation semblent reliées aux teneurs en cuivre du sol.

Il semble donc qu'il n'y ait pas d'interactions directes entre le cuivre et le diuron ou ses métabolites. Par contre, bien que les quantités de diuron mesurées dans le sol soient en accord avec sa demi-vie (90-180 jours), la corrélation positive entre les teneurs en cuivre et en diuron dans le sol, et le manque de corrélation entre les teneurs en cuivre et en carbone organique ou en argiles pourraient suggérer que le cuivre ralentit l'activité microbienne, entraînant une légère augmentation de la persistance du diuron.

2.2.2 Transfert du diuron et du glyphosate en sols viticoles enrichis en cuivre

(Dessogne, Jacobson, Dousset, Guichard, Baveye & Andreux, en préparation)

Les travaux précédents ont été réalisés pour différentes quantités de cuivre apportées par le viticulteur. Sur le terrain, il n'existait pas un même sol avec une gamme de concentration en cuivre relativement large. Par conséquent, chacun des sols prélevés était différent, ce qui a induit un biais méthodologique. C'est pourquoi, afin d'étudier l'existence possible d'un transport facilité par le cuivre pour un sol donné, l'élution du diuron, puis celle du glyphosate, ont été suivies à l'aide de colonnes (6 x 6,8 cm) de sol tamisé en conditions de laboratoire. Un sol argilo-limoneux (pH = 8,1) provenant de Vosne-Romanée et un sol sablo-limoneux (pH = 6,0) provenant d'Odenas ont été prélevés sur 0-10 cm de profondeur, séchés et tamisés à 2 mm. La teneur en Cu de ces sols est de 17 et 34 mg.kg⁻¹ pour Vosne-Romanée et Odenas, respectivement. Puis des échantillons de sol ont été enrichis en cuivre à l'aide d'une solution aqueuse de CuSO₄ afin d'obtenir les concentrations en cuivre suivantes : 125, 250, 500 et 1000 mg.kg⁻¹.

2.2.2.1 Transfert du diuron

Dans les sols témoins non enrichis en cuivre, le diuron est plus facilement lessivé dans le sol d'Odenas que dans le sol de Vosne-Romanée. Ceci pourrait s'expliquer par la texture plus grossière du sol d'Odenas, favorisant le transfert de l'eau et des solutés, et par sa teneur plus faible en carbone organique, entraînant une adsorption plus faible du diuron. Pour aucun des deux sols, l'élution du diuron n'est affecté par le cuivre, même en teneur élevée (1000 mg.kg⁻¹).

2.2.2.2 Transfert du glyphosate

Contrairement au diuron, le glyphosate est lessivé de manière similaire dans les deux sols témoins. La texture sableuse du sol d'Odenas faciliterait le transfert de l'eau; par contre, ce sol adsorbe le glyphosate en plus grande quantité ($K_d = 52 \text{ L.kg}^{-1}$) que celui de Vosne-Romanée ($K_d = 34 \text{ L.kg}^{-1}$).

Dans le sol de Vosne-Romanée enrichi en cuivre, lorsque les concentrations en cuivre augmentent de 17 mg.kg^{-1} à 500 mg.kg^{-1} , le lessivage du glyphosate diminue et son adsorption sur le sol augmente (Figure 2.2). La formation de complexes ternaires sol-cuivre-glyphosate (Sheals *et al.*, 2003 ; Jacobson *et al.*, en prép.) pourrait expliquer la plus grande rétention du glyphosate et son lessivage moindre avec des teneurs croissantes en cuivre (Figure 2.3). D'autre part, l'allure similaire des courbes d'élution du cuivre et du glyphosate, et le lessivage du cuivre inférieur en absence de glyphosate, sont des éléments en faveur de l'existence de complexes mobiles Cu-glyphosate (Figure 2.2).

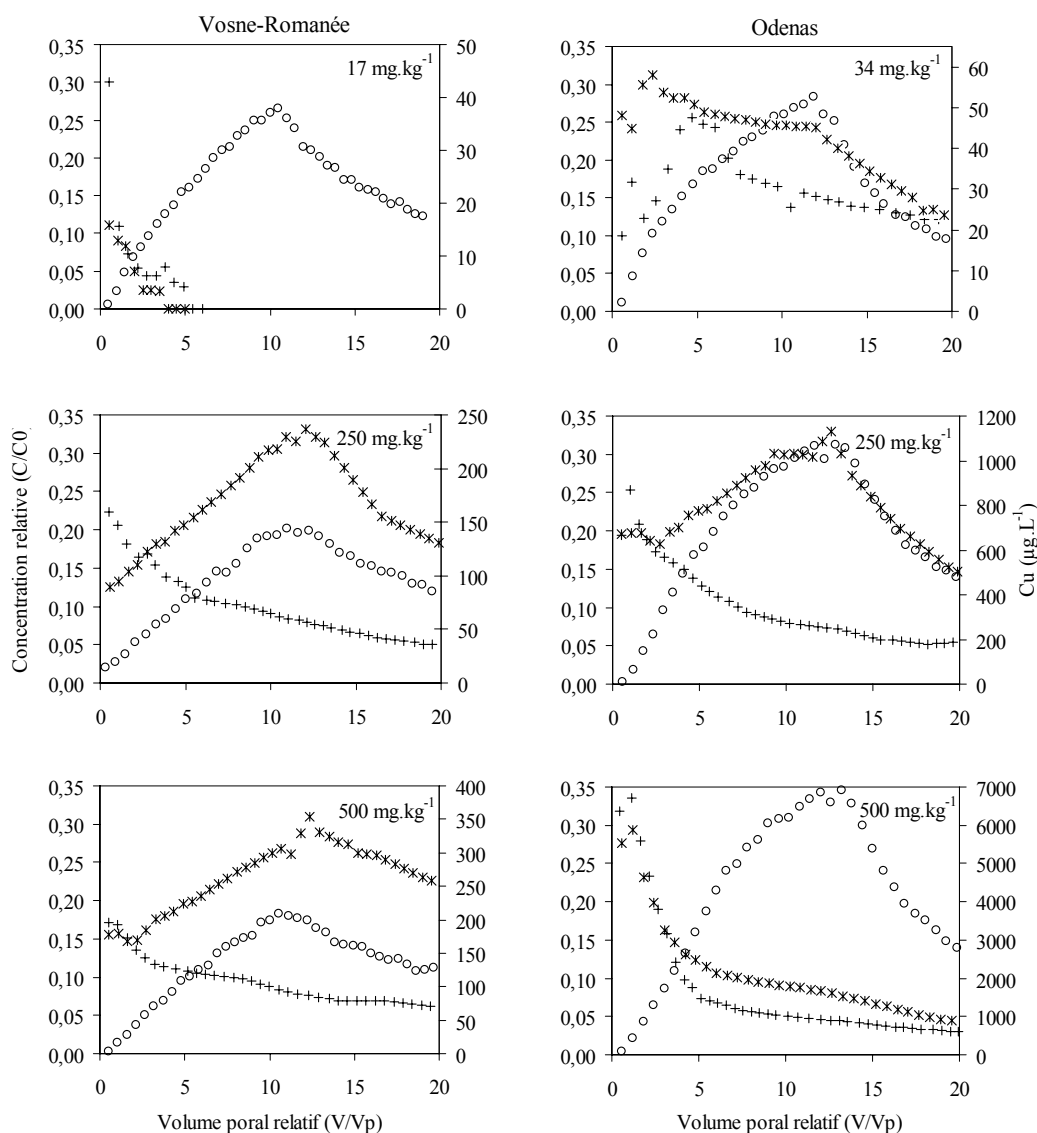


Figure 2.2 : Courbes d'élution du glyphosate (○), du cuivre seul (+) et du cuivre en présence de glyphosate (✕) dans les sols de Vosne-Romanée et d'Odenas (d'après Dessogne, 2004)

Au contraire, dans le sol d'Odenas, le lessivage du glyphosate augmente lorsque les concentrations en cuivre augmentent de 34 mg.kg⁻¹ à 500 mg.kg⁻¹. De plus, l'allure des courbes d'élution est similaire pour le cuivre et le glyphosate (sauf pour une teneur en Cu de 500 mg.kg⁻¹) ; par contre, en absence de glyphosate, le cuivre est moins lessivé. Ceci serait également en faveur du lessivage de complexes Cu-glyphosate. Pour une teneur en cuivre de 500 mg.kg⁻¹, le pH du sol diminue à 5,5 et le glyphosate est donc sous une forme chimique différente, ce qui pourrait expliquer que peu de complexes soient formés à cette concentration (Figure 2.2).

Dans aucun des deux sols, le diuron ne semble être affecté par le cuivre, contrairement au glyphosate. Le glyphosate et le cuivre seraient lessivés sous forme libre et sous forme d'un complexe Cu-glyphosate dans les deux sols. Par ailleurs, des complexes sol-Cu-glyphosate pourraient également se former dans le sol calcaire de Vosne-Romanée. Dans ce sol basique, à l'inverse de ce qui se produit en sol acide, le cuivre diminuerait le lessivage du glyphosate ; toutefois la présence de glyphosate favoriserait le lessivage du cuivre dans les deux sols.

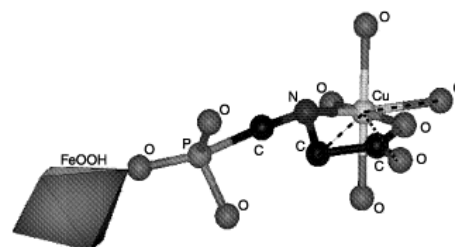


Figure 2.3 : Structure d'un complexe ternaire Cu-glyphosate-goethite (Sheals *et al.*, 2003)

2.2.3 Evaluation de la complexation cuivre - herbicides à l'aide de la titration potentiométrique

(Jacobson, Dousset, Baveye & Andreux, en prép.)

Bien que ces complexes puissent altérer le transport ou la persistance des pesticides dans le sol, les interactions entre des teneurs élevées en cuivre et les pesticides organiques ont été peu étudiées. Afin de déterminer si de tels complexes peuvent effectivement se former, des titrations potentiométriques de solutions de pesticides (diuron et trois de ses métabolites ; oryzalin et aminotriazole) ont été réalisées aux pH de 5,6 et 8 en utilisant une électrode Cu spécifique. La force ionique est ajustée à 0,05 M avec KClO₄. L'activité du cuivre libre (Cu²⁺) étant très sensible au pH, le pH est maintenu constant par ajout de KOH ou de HCl. Les résultats sont comparés à ceux du glyphosate qui complexe le cuivre (Undabytia *et al.*, 1996 ; Morillo *et al.*, 2000). Par ailleurs, pour les pesticides avec lesquels une complexation avec Cu a été mise en évidence, un acide humique standard a été ajouté aux solutions de pesticides afin d'évaluer une éventuelle compétition pour la complexation avec Cu.

Des courbes de titration de pesticide en solution ont été sélectionnées afin de montrer des exemples allant de la non-complexation à une forte complexation avec le cuivre (Figure 2.4). Les courbes de diuron se surimposent au bruit de fond de l'électrolyte aux deux valeurs de pH, montrant qu'il n'existe pas de complexation Cu-diuron (Figure 2.4). De la même manière, aucune complexation n'a été observée entre Cu et l'oryzalin ou les métabolites du diuron, DCPMU et DCPU²². Le troisième métabolite du diuron, la DCA²³ est faiblement complexé à pH 8. Des complexes Cu-glyphosate et Cu-aminotriazole sont formés aux pH de 5,6 et 8. Lorsque le glyphosate et AH sont en solution, la courbe

²² 3,4-dichlorophénylurée

²³ Dichloro-aniline

de titration est très similaire à celle du glyphosate seul (figure 2.4). Ceci suggérerait la formation de complexes ternaires Cu-glyphosate-AH. Au contraire, les complexes Cu-aminotriazole sont fragilisés par la présence d'acides humiques à pH 8.

Des calculs sont en cours pour quantifier les constantes de stabilité des complexes formés. Il semble donc que la complexation cuivre-pesticide ne joue pas un rôle significatif dans le devenir des pesticides étudiés, mis à part dans le cas du glyphosate et de l'aminotriazole.

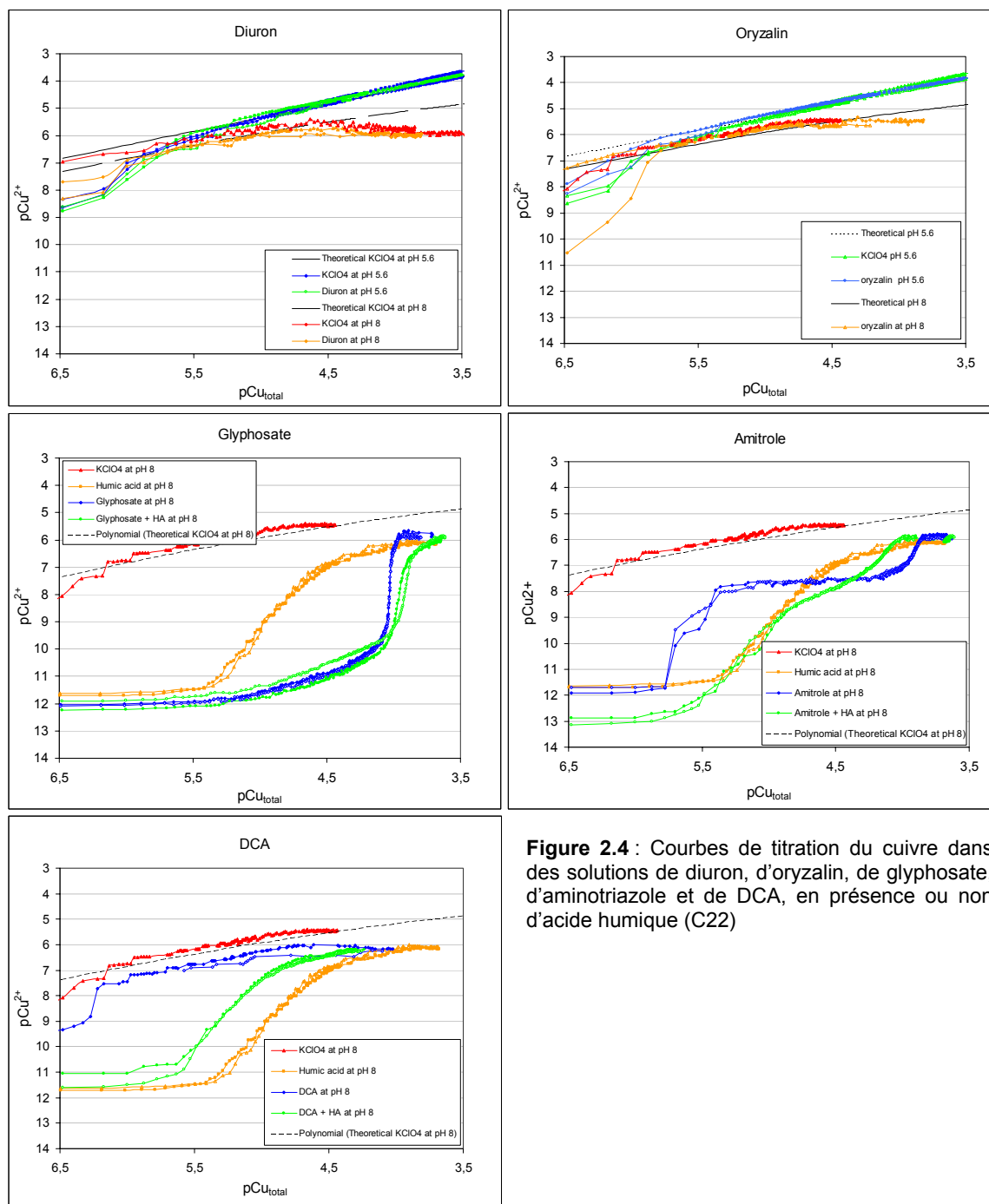


Figure 2.4 : Courbes de titration du cuivre dans des solutions de diuron, d'oryzalin, de glyphosate, d'aminotriazole et de DCA, en présence ou non d'acide humique (C22)

2.2.4 Conclusions et perspectives

Les travaux sur la complexation Cu-pesticide ont permis de confirmer l'hypothèse envisagée à partir des résultats du lessivage du diuron en lysimètres, à savoir la non-formation de ces complexes avec le diuron, ou de ses métabolites pour les deux sols étudiés. Il n'y a donc pas d'interaction directe du cuivre avec le diuron qui modifierait le comportement de ce dernier dans le sol. Au contraire, des pesticides tels que le glyphosate et l'aminotriazole montrent des possibilités de complexation avec le cuivre. Le glyphosate est lessivé sous forme libre et sous forme de complexes Cu-glyphosate dans les deux types de sols.

En sol acide, le cuivre augmente le lessivage du glyphosate, tandis qu'en sol basique, le cuivre le diminue. Ces deux herbicides étant largement appliqués en sols viticoles, il serait donc intéressant de poursuivre ce travail par des études de transfert du glyphosate et de l'aminotriazole en colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire et/ou en conditions extérieures. La quantification des pourcentages de molécules lessivées sous forme liée et sous forme libre permettrait d'évaluer la part de la complexation dans le lessivage de certains pesticides. Avant de pouvoir mettre en place ces expérimentations, des mises au point analytiques concernant le dosage de ces deux molécules, commencées au laboratoire, doivent être finalisées.

3 MOD ET LESSIVAGE DES PESTICIDES

3.1 Contexte scientifique et problématique

L'épandage de déchets d'origine agricole, industrielle ou urbaine, bruts ou conditionnés (compostage, mélange de divers produits par exemple) constitue un des moyens d'accéder à une agriculture durable, par le recyclage et la valorisation agricole des déchets. Ces déchets apportent une fraction organique qui constitue un apport d'azote et de carbone au sol au même titre que n'importe quel amendement organique. Cet apport organique permet de maintenir un pool d'éléments nutritifs à disposition des cultures, au fur et à mesure de sa minéralisation. Appliquée à la surface du sol, cette matière organique augmente sa capacité de rétention en eau, améliore sa stabilité structurale (Paré *et al.*, 1999 ; Goulet *et al.*, 2002) et limite donc le processus d'érosion (Pagliai *et al.*, 1981 ; Albiach *et al.*, 2001). Ces déchets organiques comportent également une fraction minérale comprenant entre autres éléments, des nitrates, des phosphates et du calcium, qui serviront également à la nutrition de la plante. Ils apportent aussi des éléments traces métalliques qui peuvent présenter, à forte concentration, une toxicité pour certains compartiments des écosystèmes.

Dans l'objectif d'une agriculture durable qui met en avant une production suffisante et de qualité, tout en préservant la qualité de l'environnement, la fertilité du sol et la protection de la culture sont deux facteurs importants à maîtriser. Il ne faudrait pas que l'amélioration de la structure et de la fertilité du sol nuise à la qualité de l'environnement. En effet si les apports de matière organique sont favorables au maintien de la fertilité et de la structure du sol, des interactions de cette matière organique avec les pesticides appliqués sur la culture pourraient faciliter le transport de ces pesticides à travers le sol, et donc augmenter les risques potentiels de contamination des eaux.

De nombreuses études montrent que l'apport d'amendements organiques (fumier, compost, écorces, boues) augmente l'adsorption et la dégradation des produits phytosanitaires dans les sols (Cox *et al.*, 1997 ; Iglesias-Jiménez *et al.*, 1997 ; Celis *et al.*, 1998 ; Cox *et al.*, 1999). Ces deux processus entraîneraient donc, suite à l'application d'un amendement organique, une réduction des quantités de pesticide lessivées (Cox *et al.*, 1997 ; Cox *et al.*, 1999 ; Matallo *et al.*, 1999). Les amendements organiques modifient également certaines propriétés physiques du sol : diminution de sa porosité (Cox *et al.*, 1997) et augmentation de sa capacité de rétention en eau (Malone *et al.*, 1996), avec un effet minimisant le transport des pesticides (Malone *et al.*, 1996 ; Cox *et al.*, 1997). Cette diminution des quantités de produits transférés dépendrait de la dose d'amendement organique appliquée et de la nature des matières organiques (fraction organique soluble par exemple) (Guo *et al.*, 1993 ; Arienzo *et al.*, 1994).

A l'inverse, des études récentes montrent que la matière organique dissoute ne diminue pas toujours le transport des pesticides, mais pourraient également l'augmenter, que cette matière organique dissoute provienne du sol (Williams *et al.*, 2000) ou de sources exogènes (Rudra *et al.*, 2001). L'application d'amendements organiques augmenterait la porosité du sol (Navas *et al.*, 1998 ; Sort et Alcaniz, 1999 ; Aggelides et Londra, 2000), ce qui pourrait favoriser le lessivage des produits phytosanitaires appliqués au sol. Ces matières organiques augmenteraient également l'adsorption des pesticides sur la MOD, et en augmenteraient donc le lessivage (Baskaran *et al.*, 1996 ; Nelson *et al.*, 1998 ; Graber *et al.*, 2001 ; Flores-Cespedes *et al.*, 2002). Ce transport facilité serait influencé par la nature de la MOD : acides fulviques, acides humiques (Haberhauer *et al.*, 2002), et par les propriétés physico-chimiques du pesticide (Cox *et al.*, 2001). Le transport serait aussi facilité ou non en fonction de la nature et de la dose d'amendement organique appliquée (Sanchez-Camazano *et al.*, 1997 ; Sanchez-Camazano *et al.*, 2000).

Les connaissances actuelles quant au rôle des amendements organiques sur le transfert des pesticides ne permettent de conclure ni dans le sens bénéfique de la réduction du lessivage, ni dans le sens alarmiste de son augmentation. Il faut également souligner que la majorité des études de lessivage ont été réalisées en colonnes de sol tamisé, ce qui est très loin de la réalité du terrain, et minimise les éventuels transferts des molécules herbicides. En effet, les colonnes de sol non perturbé (structuré) permettent de conserver la macroporosité d'un sol (canaux de racines mortes, galeries de vers de terre par exemple) qui joue un rôle fondamental lors du transfert de l'eau et des pesticides.

3.2 Apport à cette problématique

3.2.1 Transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré, avec ou sans apport de compost

(Landry, Dousset & Andreux, en prép.)

L'influence de l'apport de compost a été étudiée sur le transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré. Trois sols viticoles ont été prélevés sur 0-20 cm de profondeur le long d'une topolithoséquence à Vosne-Romanée : un rendosol limoneux en haut de pente, un calcosol de mi-pente (MP) et un calcosol de bas de pente (BP) limono-argileux (Vosne-Romanée). Les colonnes de sol structurées (15 x 20 cm) ont été réalisées de la même manière que Camobreco *et al.* (1996). Ces

colonnes sont rapportées au laboratoire et installées sur le dispositif décrit par Landry *et al.* (2004 - P10). Pour chaque sol, une colonne de sol témoin et une colonne de sol amendé sont mises en place. Pour les colonnes de sol amendé, 30 g de compost sont incorporés dans les trois premiers cm du sol à l'aide d'une griffe. Le compost utilisé, de fabrication artisanale, est constitué d'un mélange de gène distillée (15%), d'écorces de feuillus (15%) et d'un mélange (50/50) de fumier de cheval et de bovin (70%). A la surface de chaque colonne sont appliqués 50 mg de bromure, de diuron et d'oryzalin. Puis de l'eau distillée est appliquée à un débit de 4 ml.min⁻¹ pendant 12 jours. Les effluents sont collectés toutes les heures, et leurs concentrations en bromure, diuron et oryzalin sont dosées. Le modèle CXTFIT a été utilisé pour 'ajuster' les courbes d'élution des différents solutés, en utilisant le modèle à l'équilibre CDE et les modèles de non-équilibre.

Les meilleurs ajustements des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin sont obtenus avec le modèle de non-équilibre, en utilisant le coefficient de dispersion obtenu à partir des courbes d'élution du bromure. L'écoulement de l'eau se fait de manière similaire pour un même sol dans la colonne de sol témoin et celle du sol amendé, mais diffère d'un sol à l'autre. L'apport de compost semble retarder le lessivage du diuron dans le rendosol et le calcosol BP, et ne montre pas de différence dans le cas du calcosol MP (Figure 2.5). Pour l'oryzalin, le compost retarderait la mobilité de cet herbicide dans le rendosol, et accélérerait sa mobilité dans les deux calcosols (figure 2.5). Dans ce dernier cas, l'oryzalin pourrait former des 'complexes' plus mobiles avec certains constituants du compost que l'oryzalin libre.

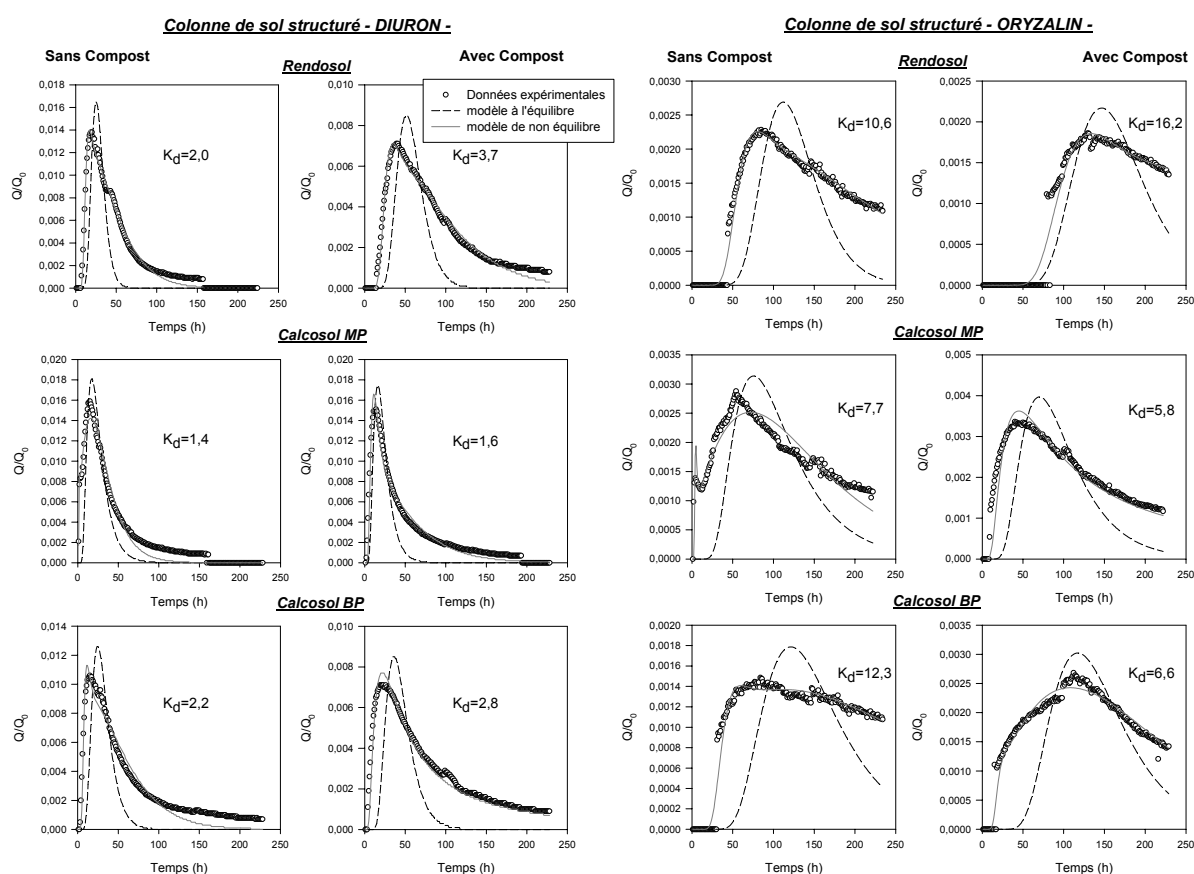


Figure 2.5 : Modélisation des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structurés avec et sans apport de compost à l'aide du modèle à l'équilibre (---) et du modèle de non équilibre physique (—). Les valeurs de K_d proviennent du modèle de non équilibre physique (d'après Landry, 2004)

En parallèle à ces essais sur colonnes de sol structuré, les mêmes expérimentations ont été réalisées en colonnes de sol tamisé ; Les résultats de ces dernières ne vont pas dans le même sens que ceux obtenus en sol structuré. Cela confirme que les conclusions obtenues à partir d'études de transfert en sol tamisé sont peu représentatives de la réalité.

3.2.2 Influence de divers amendements organiques sur le transfert du diuron en sols viticoles

(Thèse de Mathieu Thévenot, en cours)

Des travaux concernant les actions retardatrices ou accélératrices de l'apport d'amendements organiques sur le transfert vertical du diuron en colonnes de sol structuré sont en cours de réalisation. Deux sols viticoles ont été prélevés sur 0-20 cm de profondeur, un rendosol limoneux en haut de pente à Vosne-Romanée, et un sol acide à Odenas. Divers amendements organiques (Tableau 2.1) ont été choisis parmi 11 amendements récoltés en fonction de leur nature, de leur mode de fabrication (artisanal ou industriel) et de leur degré de maturité, ainsi que des résidus de phytobacs²⁴ et un acide humique. Les premiers résultats semblent montrer que l'élution du diuron sur des colonnes remplies

Tableau 2.1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques des amendements sélectionnés (Thévenot *et al.*, en prép.)

	A	B	C _F	C _M	D _F	D _M
composition	tourteaux végétaux	fumier, écorce, lisier, gène distillée	fumier, sarment, lisier, gène distillée		fumier, bourre de laine, tourteaux végétaux	
pH	6,2	8,8	6,9	7,7	6,4	5,7
¹ C _{org} (% MS)	45,4	30,1	46,6	31,5	38,3	43,8
² MO (% MS)	84,8	52,8	89,3	55,9	67,2	77,0
C/N	17	15	44	28	12	18
COD (g.kg ⁻¹) (extrait 1:40)	69,7	7,2	17,1	4,9	34,9	32,8
Conductivité (mS.cm ⁻¹) (extrait 1:5)	607	260	105	75	826	650

¹C_{org} : teneur de carbone organique (en % de la matière sèche)

²MO : concentration en matière organique

de billes de verre peut être accélérée dans le cas de certains composts (A et D_F), et non modifiée dans d'autres cas (B, C_F, C_M, D_M, résidus de phytobacs) (Figure 2.6 ; Tableau 2.2). La teneur en COD plus élevée du compost A semble être le facteur expliquant l'élution plus importante dans ce cas ; Toutefois, la maturité du compost semble également jouer un rôle dans certains cas ; c'est le cas du compost D pour lequel l'élution du diuron est accélérée à l'état frais en comparaison du stade mature, contrairement au compost C pour lequel il n'y a pas de différence significative entre l'état frais et

²⁴Bac rempli d'un mélange de terre et de matières organiques recevant les fonds de cuve et les eaux de rinçage des pulvérisateurs

mature (Tableau 2.2). Nous essayons actuellement de trouver des explications à ces résultats : teneur et nature de la MOD, complexation diuron-MOD à l'aide de la dialyse.

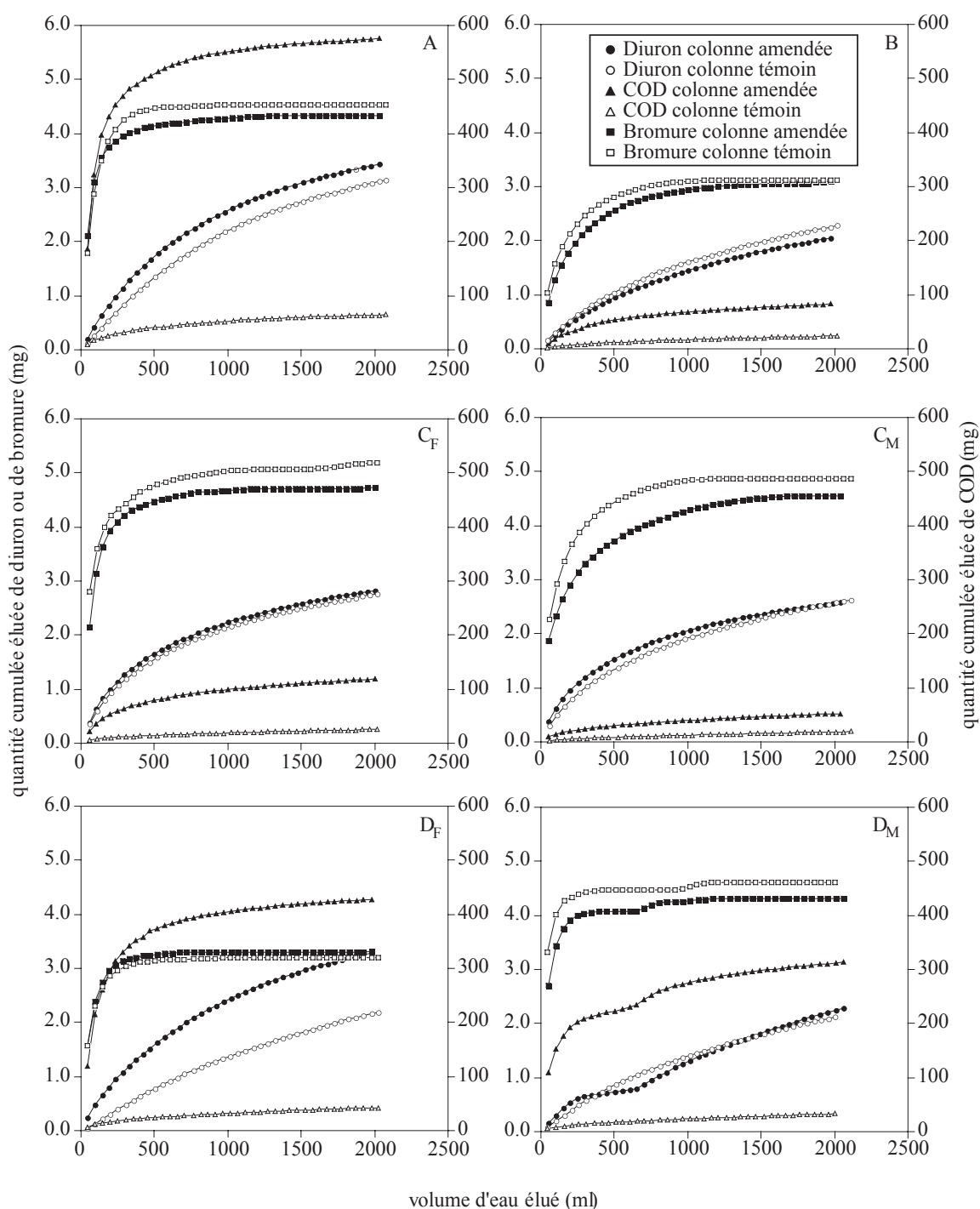


Figure 2.6 : Quantités cumulées éluées de bromure ($\square$, $\blacksquare$), de diuron ($\circ$, $\bullet$) et de COD (Δ , $\blacktriangle$), dans les percolats des colonnes témoins (figurés blancs) ou amendées par les divers composts (figurés noirs) (Thévenot *et al.*, en prép.)

Tableau 2.2 : Quantités cumulées éluées de bromure, de COD et de diuron dans les percolats des colonnes témoins ou amendées par les divers composts (Thévenot *et al.*, en prép.)

Amendement	bromure (%)		COD (g/kg)		diuron (%)	
	Amendée	Témoin	Amendée	Témoin	Amendée	Témoin
A	92,9 ± 5,7	93,8 ± 5,1	56,0 ± 3,4	5,1 ± 1,3 *	72,6 ± 3,6	56,6 ± 11,1 *
B	88,8 ± 3,5	92,2 ± 1,6	8,0 ± 0,5	2,3 ± 0,1 *	45,6 ± 4,3	50,0 ± 4,4
C_F	91,6 ± 3,0	95,3 ± 7,5	11,5 ± 0,9	2,2 ± 0,5 *	54,3 ± 1,7	49,9 ± 2,3
C_M	91,0 ± 0,9	90,1 ± 6,8	5,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1 **	55,7 ± 6,9	52,7 ± 5,1
D_F	97,9 ± 4,3	92,6 ± 3,0	41,1 ± 1,7	4,2 ± 0,5 *	64,9 ± 2,8	50,7 ± 7,9 *
D_M	90,9 ± 4,3	93,1 ± 1,1	32,7 ± 1,5	3,5 ± 1,2 *	46,0 ± 4,9	45,9 ± 6,0

Les valeurs sont les moyennes de triplicats (± écart type)

* Différence entre amendé et témoin significative à $P < 0,05$ (ANOVA, test de Fisher)

Dans un second temps, le transfert du diuron est en cours d'étude en colonnes de sol structuré, pour savoir si le diuron ou les complexes diuron-MOD peuvent migrer à travers le sol et atteindre les eaux. Une expérimentation a été mise en place début mai 2004 en colonnes de sol structuré en conditions extérieures. Pour chaque sol, 5 colonnes ont été réalisées ; une colonne témoin ne recevant par d'amendements organiques, 3 colonnes recevant 20 g d'un amendement (soit l'équivalent de 10 t.ha⁻¹) : A, D_F ou D_M, et une colonne dupliquée D_F pour le sol de Odenas et A pour le sol de Vosne-Romanée. Actuellement, des études de transfert sont réalisées en conditions de laboratoire sur ces mêmes amendements afin de comprendre les processus mis en jeu.

3.3 Perspectives

Cette étude du transfert d'herbicides en colonnes de sol structuré, amendé ou non par des matières organiques exogènes, devrait nous permettre d'apporter une réponse à la question concernant l'influence de ces matières organiques sur les quantités lessivées de pesticides. Nous essaierons d'expliquer les résultats obtenus : réduction éventuelle ou au contraire transport facilité des pesticides, par les différents paramètres étudiés : adsorption et dégradation des molécules herbicides, dynamique de l'eau, structure et porosité du sol (éventuellement transport préférentiel), nature des matières organiques épandues et lessivées.

Pour poursuivre des recherches dans cette voie, deux projets en partenariat avec des collègues marocains de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II de Rabat (A. Dahchour) et la Faculté des Sciences de Rabat (A. Bouhaouss) ont été déposés dans le cadre d'un Programme de Recherche Agronomique pour le Développement, et d'un Programme d'Action Intégrée. Ces projets cherchent à combiner différentes approches afin d'évaluer l'effet des amendements organiques sur le transfert du diuron et d'un insecticide, le cyhalofop-butyl dans les sols de la région du Gharb à proximité de la nappe phréatique. Deux sols typiques de la région et deux amendements organiques (débris végétaux compostés, boues de station d'épuration) seront étudiés. Deux approches

complémentaires seront abordées ; des études d'adsorption-désorption de ces deux molécules sur des mélanges sol-amendement seront suivies par les partenaires marocains, tandis que nous sommes en charge des expériences de transfert en colonnes de sol structuré. Les résultats de ces études visent à répondre aux questions des agriculteurs quant aux choix d'amendements organiques compatibles avec une agriculture durable tout en préservant l'environnement.

Par ailleurs, des collaborations sont en cours sur la thématique 'Interactions pesticides - DOC' avec l'Institut de Chimie Ecologique de Neuherberg (P. Schmitt) dans le cadre de la thèse de Mathieu Thévenot. A plus long terme, j'envisage de mettre en place des collaborations plus étroites avec ces partenaires sur cette thématique 'pesticides et matières organiques'.

Chapitre 3

Quelles solutions pour limiter le lessivage des pesticides ? Du désherbage chimique à des pratiques culturales alternatives pour une agriculture durable

1 INTRODUCTION

Du fait de nombreuses sources de pollution, les ressources en eau potable vont se raréfier et devenir un problème crucial de nos sociétés développées. Il est donc urgent de proposer des solutions pour préserver la qualité de l'eau, notamment celle des eaux de surface qui sont généralement les plus sensibles à ce type de pollution et les plus contaminées (IFEN, 2004). Diverses pratiques culturales ont été proposées pour réduire la pollution des eaux par les pesticides : la technique de non-labour, les contours non cultivés, la rotation des cultures... ainsi que la mise en place de zones 'tampon' limitant le transport des sédiments et des polluants associés. Ces zones tampons correspondent à des surfaces ou plus spécifiquement, à des bandes de terre, cultivées ou enherbées de manière naturelle ou semées, sur lesquelles aucun pesticide n'est appliqué. Elles doivent être localisées entre les sources de polluants et les eaux réceptrices, et peuvent retenir les polluants présents dans les eaux de ruissellement par des processus d'interception-adsorption, d'infiltration, et/ou par dépôt des sédiments (Figure 3.1). Des travaux relativement nombreux ont été réalisés sur l'influence des techniques de travail du sol (comparaison labour/non labour) sur le lessivage des pesticides (Isensee *et al.*, 1990 ; Hall & Mumma, 1994 ; Masse *et al.*, 1998), tandis que les études de l'influence des zones tampons telles que les bandes enherbées, les haies et les zones humides sont plus récentes et moins bien documentées. Des travaux ont été publiés sur le rôle anti-érosif de ces dispositifs, mais de nombreuses interrogations demeurent, notamment en ce qui concerne le rôle de ces pratiques agricoles sur le lessivage des pesticides.

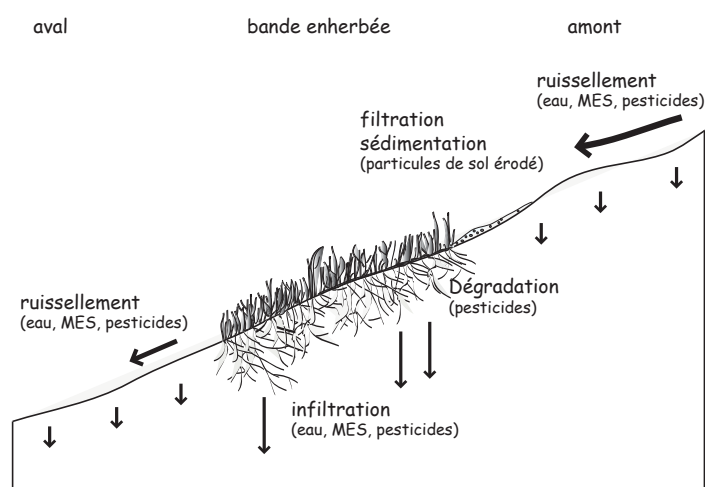


Figure 3.1 : Mécanismes intervenant sur le devenir des pesticides au niveau d'une bande enherbée

Ce chapitre correspond donc à la présentation de travaux commencés récemment au laboratoire, et à des propositions d'axes de recherches vers lesquelles je souhaite m'orienter. Une première partie aborde une synthèse des connaissances actuelles sur l'influence de ces pratiques culturales, plus particulièrement des zones tampons, sur le devenir des pesticides dans l'environnement. La seconde partie de ce chapitre concerne les travaux que nous

avons débuté en ce qui concerne le rôle de l'enherbement sur le transfert vertical des pesticides en sols viticoles, sols généralement sensibles à l'érosion. Ces recherches ont été réalisées dans le cadre du stage post-doctoral d'Astrid Jacobson (bourse Chateaubriand) et de la thèse de David Landry (bourses MENRT). Ces différents travaux ont pu être réalisés grâce au soutien financier de l'EGIDE, et d'un contrat avec la Région Bourgogne. Enfin, la dernière partie présente la poursuite de ces travaux dans le cadre de projets en cours de proposition.

2 PROBLEMATIQUE

De nombreux travaux ont montré que les bandes enherbées permettaient une réduction de l'érosion par dépôts des sédiments et augmentation de l'infiltration d'eau à leur niveau (Dillaha *et al.*, 1989 ; VanDijk *et al.*, 1996). La longueur de la bande semble être le principal facteur affectant la performance de cette surface (Le Bissonnais *et al.*, 2003 ; Abu-Zreig *et al.*, 2004). Néanmoins, d'autres facteurs pourraient influencer l'efficacité de la bande enherbée : la nature du sol, la pente (Ghadiri *et al.*, 2001), l'intensité de la pluie (Boyd *et al.*, 2003 ; Mersie *et al.*, 2003), la densité et le type de végétation (Gan *et al.*, 2003 ; Belden et Coats, 2004, Schmitt *et al.*, 1999). Des phénomènes restent encore à étudier dans le fonctionnement de ces bandes enherbées : ainsi, les sédiments se déposeraient plutôt avant et après la bande enherbée qu'à l'intérieur (Ghadiri *et al.*, 2001).

Des travaux plus récents ont porté sur l'intérêt de ces zones tampons pour limiter la pollution des eaux de surface par les produits phytosanitaires. De nombreux auteurs ont montré que les quantités de pesticides ruisselées en sortie de bande enherbée sont inférieures à celles entrant sur la bande enherbée (Patty *et al.*, 1997 ; Schmitt *et al.*, 1999 ; Watanabe *et al.*, 2001). L'efficacité de ces bandes enherbées à réduire les quantités de pesticides ruisselées pourrait s'expliquer par des processus de rétention et/ou d'infiltration au niveau de cette bande (Kloppel *et al.*, 1997 ; Mersie *et al.*, 1999 ; Seybold *et al.*, 2001 ; Delphin et Chapot, 2001 ; Souiller *et al.*, 2002 ; Benoit *et al.*, 2003 ; Mersie *et al.*, 2003). La proportion respective de ces deux processus dans la diminution du ruissellement des pesticides dépendrait de l'affinité de ces molécules pour le sol (Arora *et al.*, 2003 ; Boyd *et al.*, 2003). En effet, la réduction des quantités de pesticides ruisselées s'expliquerait par une augmentation de l'infiltration dans le cas de l'atrazine et du métolachlor, relativement solubles dans l'eau, et par une rétention du chlopyrifos sur les sédiments déposés au niveau de la bande enherbée (Arora *et al.*, 2003). Des conclusions similaires sont apportées par Boyd *et al.* (2003) qui montrent que le chlopyrifos est retenu sur les sédiments déposés au niveau de la bande enherbée, tandis que l'atrazine et l'acétochlor s'infiltrent dans le sol et sont détectés dans les drains.

La diminution des quantités de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement ne doit pas, en augmentant l'infiltration, reporter le problème de contamination vers les eaux souterraines. Il est donc important de connaître les processus qui se déroulent au niveau de la bande enherbée : les différents travaux vont tous dans le sens d'un dépôt des sédiments et d'une augmentation de l'infiltration. Mais qu'advient-il des pesticides une fois arrivés dans la bande enherbée ? Différentes études montrent que l'adsorption et la dégradation des pesticides seraient plus élevées en sol enherbé qu'en sol cultivé (Benoit *et al.*, 1999 ; Madrigal *et al.*, 2002 ; Krutz *et al.*, 2003 ; Krutz *et al.*, 2004) ou qu'en sol nu (Staddon *et al.*, 2001). Benoit *et al.* (2000) montrent également que la minéralisation de l'isoproturon et la formation de résidus liés augmentent en sol enherbé, par rapport à

un sol cultivé. Toutefois, ces études ont toutes été réalisées en conditions de laboratoire en batch, donc reflètent d'assez loin la réalité du terrain. Si la vitesse d'infiltration de l'eau augmente dans un sol enherbé, les conditions d'équilibre sont donc rarement atteintes et par conséquent les possibilités d'adsorption et de dégradation des molécules sont réduites, contrairement aux expériences menées en batch où les conditions d'équilibre peuvent être réalisées. Très peu d'études ont été réalisées sur les quantités de pesticides lessivés dans les sols enherbés et les résultats sont contradictoires. L'enherbement du sol diminuerait dans certains cas les quantités de pesticides lessivés, en comparaison avec un sol cultivé ou nu (Liaghat et Prasher, 1996 ; Benoit *et al.*, 2000), et ne les modifierait pas dans d'autres cas (Belden et Coats, 2004).

3 TRAVAUX COMMENCES DANS CETTE THEMATIQUE

3.1.1 Mobilité du diuron dans des sols viticoles enherbés ou non enherbés

(Jacobson, Dousset, Guichard, Baveye & Andreux, 2005 - P16)

Afin d'évaluer l'effet de l'enherbement sur le transfert du diuron, trois colonnes de sol structuré ont été mises en place en supplément des 7 colonnes de sol concernant l'étude de l'influence de Cu sur le lessivage (Chap. 2, 2.2.1). Ces colonnes ont été placées en conditions extérieures de mai à octobre 2002. Trois sols calcaires argilo-limoneux provenant de Meuilley (My-0) et de Vosne-Romanée (VR-200 et VR 450) ont été choisis pour leur concentration en cuivre total de 18, 202 et 428 mg.kg⁻¹. Pour ces trois sols, une colonne témoin et une colonne enherbée sont placées sur le dispositif en conditions extérieures. Un mélange de ray-grass et de fétuque élevée (50/50) est semé et cultivé pendant 4 semaines au sommet des trois colonnes de sol enherbé.

Après 376 mm de pluies, moins de 0,5% du diuron appliqué a été retrouvé dans les percolats, sous forme de diuron et/ou de ses métabolites. Les quantités de résidus herbicide sont plus élevées

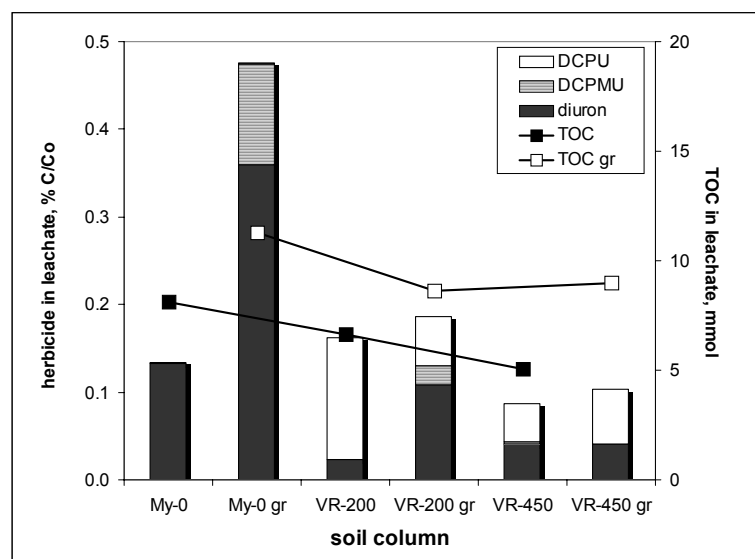


Figure 3.2 : Quantités cumulées de diuron, de DCPMU, de DCPU et de carbone organique total (TOC) récupérées dans les percolats des colonnes de sol enherbé (gr) et de sol nu (P16)

dans les percolats des colonnes de sol enherbé My-0 gr (0,48%) et VR-200 gr (0,19%), que dans les percolats des colonnes témoins (0,16% pour My-0 et VR-200) (Figure 3.2). Concernant le sol VR-450, il n'y a que peu de différences entre la colonne de sol témoin (0,09%) et la colonne de sol enherbée (0,10%). La proportion de résidus herbicide plus élevée dans les percolats des colonnes de sol enherbé semble être liée aux quantités de carbone organique dissous dosées dans les percolats, ce qui pourrait suggérer un transport facilité du

diuron par la MOD. Une autre hypothèse serait une augmentation de l'infiltration de l'eau dans les colonnes de sol enherbé par rapport aux colonnes de sol témoin, mais ce n'est pas le cas, sauf pour le sol VR 450 où le lessivage du diuron est identique en sol nu et en sol enherbé.

En fin d'expérimentation, les quantités de diuron et de métabolites mesurées dans les niveaux de surface du sol (0-2,5 cm et 2,5-5 cm) sont plus faibles dans les sols enherbés que dans les sols nus correspondant (Figure 3.3). De plus, les résidus recouverts dans le profil de sol varient de 4,3% à

10,6% pour les sols enherbés, contre 10,8% à 34,9% pour les sols nus. Il semble donc que la persistance du diuron soit plus longue dans les sols nus, ce qui pourrait s'expliquer par sa dégradation plus rapide dans la rhizosphère des sols enherbés, comme l'ont montré d'autres auteurs (Benoit *et al.*, 1999 ; Staddon *et al.*, 2001).

En terme de bilans de masse, 10,9% à 35% du diuron appliqué sont récupérés dans les sols nus contre 4,5% à 11,8% dans les sols enherbés, confirmant la dissipation du diuron plus importante en sol enherbé qu'en sol nu. Outre la minéralisation de la molécule, celle-ci peut donner lieu à une formation de résidus liés plus importantes en sol enherbé qu'en sol nu, en accord avec les travaux de Benoit *et al.* (2000) sur l'isoproturon.

Ces résultats suggèrent un impact positif de l'enherbement pour l'environnement, même si, en ce qui concerne les eaux souterraines, le bilan est plutôt défavorable à l'enherbement car le lessivage du diuron et de ses métabolites est supérieur dans les colonnes de sols enherbés. Notons toutefois que les graminées ont été mise en place 4 semaines seulement avant le

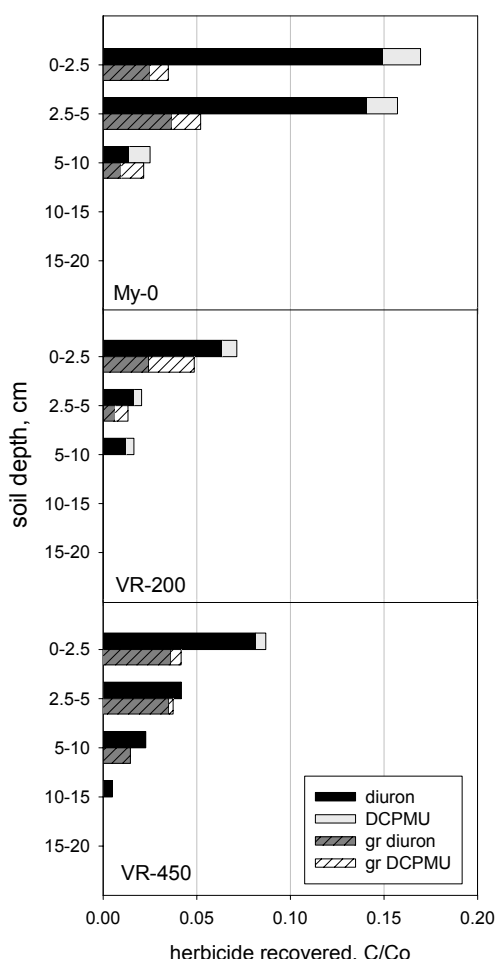


Figure 3.3 : Profil de distribution des résidus herbicides (diuron + métabolites) dans les sols calcaires enherbés (gr) ou nus en fin de percolation (P16)

traitement herbicide ; cette durée n'était peut être pas suffisante pour que le tapis herbacé soit bien implanté. Les teneurs en carbone organique des niveaux de surface, similaires dans le cas des sols enherbés et des sols nus confirmeraient cette hypothèse. Les travaux suivants présentent donc des résultats obtenus à partir de colonnes de sols prélevées sur des parcelles enherbées depuis 1997 et en parcelles désherbées chimiquement.

3.1.2 Influence de l'enherbement sur le lessivage du diuron, de l'oryzalin et du glyphosate en colonnes de sol structuré en conditions extérieures

(Landry, Dousset, Fournier & Andreux, 2005 - P15 ; Landry, Dousset & Andreux, sous presse - P18)

L'influence de l'enherbement sur le lessivage du diuron, de l'oryzalin et du glyphosate a été étudiée en colonnes de sol structuré, placées en conditions extérieures de mai 2001 à mai 2002. Un calcosol provenant de Vosne-Romanée (21) conduit de deux manières différentes a été prélevé : un calcosol nu, désherbé chimiquement, et un calcosol enherbé entre les rangs.

Après 680 mm de pluies, on récupère davantage de résidus de diuron, d'oryzalin et de glyphosate dans les percolats du calcosol nu (0,96%, 0,10% et 0,21%, respectivement) que dans les percolats du calcosol enherbé (0,16%, 0,10% et 0,05%, respectivement) (Figure 3.4). L'enherbement réduit le lessivage du diuron et du glyphosate, contrairement aux résultats de l'étude précédente sur le diuron, mais n'a pas d'effet sur le lessivage de l'oryzalin. On notera toutefois que, dans le cas de l'oryzalin, le volume d'eau élué de la colonne de sol nu était plus de trois fois inférieur à celui de la colonne de sol enherbé (2590 mL contre 9140 mL).

En fin d'expérimentation, des quantités plus faibles de diuron, d'oryzalin et de glyphosate et/ou de leurs métabolites sont récupérées dans le calcosol nu (7,6%, 2,4% et 0,007%, respectivement) que dans le calcosol enherbé (12,5%, 4,4% et 0,01%, respectivement). Les quantités d'eau infiltrées sont inférieures dans les sols enherbés par rapport au sol nu, sauf dans le cas des calcosols traités à l'oryzalin. Ces résultats sont en accord avec les quantités d'herbicides lessivés supérieures dans le sol nu. Le diuron et l'oryzalin sont plus retenus en surface (0-2,5 cm) dans le

calcosol enherbé (4,2% et 2,2%, respectivement) que dans le sol nu (2,6% et 0,9%, respectivement), en relation avec les teneurs en carbone organique plus élevées dans le calcosol enherbé. Le glyphosate, quant à lui, n'est pas détecté dans les sols. Concernant les métabolites dosés dans le niveau 0-2,5 cm, ils sont retrouvés en plus grandes quantités dans le sol enherbé (2,3% de DCPMU et 0,005% d'AMPA) que dans le sol désherbé chimiquement (0,6% de DCPMU et 0,001% d'AMPA). Ceci

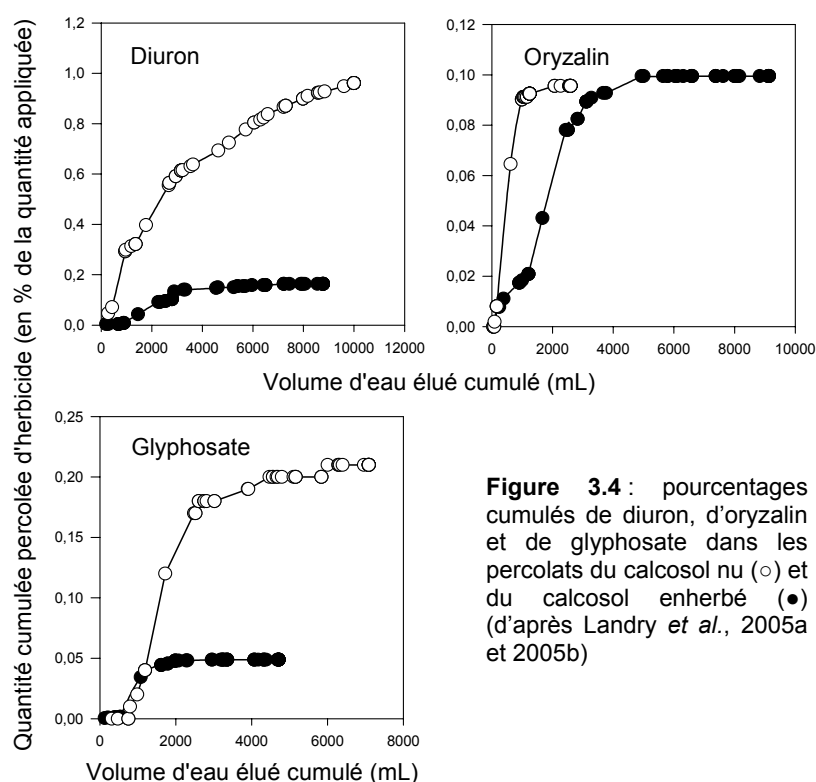


Figure 3.4 : pourcentages cumulés de diuron, d'oryzalin et de glyphosate dans les percolats du calcosol nu (○) et du calcosol enherbé (●) (d'après Landry *et al.*, 2005a et 2005b)

serait dû à une dégradation plus efficace de la molécule mère en sol enherbé, et à la rétention des métabolites dans cette couche, en accord avec d'autres études (Benoit *et al.*, 1999 ; Staddon *et al.*, 2001 ; Krutz *et al.*, 2003, 2004).

Les quantités totales de diuron et d'oryzalin et/ou de métabolites recouverts sont inférieures dans le calcosol nu (8,6% et 2,5%, respectivement) par rapport à celles du calcosol enherbé (12,7% et 4,5%, respectivement), contrairement aux résultats de l'étude précédente. Par contre, les bilans de masse des résidus glyphosate + AMPA sont plus élevés dans le sol nu (0,22%) que dans le sol enherbé (0,06%).

La dissipation du diuron et de l'oryzalin semble donc supérieure dans le sol dés herbé chimiquement par rapport au calcosol enherbé, ce qui présenterait pour ces deux molécules un facteur plutôt négatif de l'enherbement sur l'environnement, alors qu'à l'inverse, le glyphosate disparaît plus rapidement dans le calcosol enherbé. Par ailleurs, les quantités de diuron et de glyphosate lessivées sont inférieures en sol enherbé, comparé au sol dés herbé chimiquement, tandis que celles d'oryzalin sont identiques dans les deux cas. L'enherbement diminuerait donc les risques de contamination des eaux souterraines par le diuron et le glyphosate, et semble ne pas avoir d'incidence sur le lessivage de l'oryzalin.

4 PERSPECTIVES

Les résultats de ces deux études ne vont pas dans le même sens ; ceci pourrait s'expliquer par l'implantation de courte durée de l'enherbement dans la première étude, contrairement à un enherbement en place depuis plusieurs années dans la seconde étude. Il serait nécessaire également de faire des réplicats pour confirmer les résultats de la seconde étude, d'autant que le fonctionnement hydrique de la colonne de calcosol nu traité à l'oryzalin n'a pas montré un fonctionnement hydrique similaire aux autres colonnes de calcosol. En effet, la colonne s'est arrêtée assez rapidement de percoler bien que le sol n'ait pas été compacté. Dans ces deux études, les expérimentations ont eu lieu en colonnes de sol en conditions extérieures, où de nombreux phénomènes interagissent et il est donc difficile de trouver une cause précise à ces résultats. Beaucoup de questions restent posées en ce qui concerne le fonctionnement des bandes enherbées, et notamment le lessivage des pesticides à leur niveau ; il est donc nécessaire de poursuivre ce travail pour pouvoir évaluer l'impact de ces dispositifs sur l'environnement.

& Projets en préparation...

Au cours de ce mémoire, on a vu que toutes les molécules phytosanitaires sont susceptibles d'être retrouvées dans les eaux de surface ou souterraines ; ce sont en effet les résultats que présente le rapport de l'IFEN (2004) récapitulant les diverses études ayant été réalisées à ce sujet. C'est aussi récemment l'exemple du glyphosate que l'on retrouve dans les eaux souterraines, alors que la molécule avait été présentée comme un modèle de molécule biodégradable et non polluante. Quelles propositions ou solutions peut-on apporter par rapport à cet état de fait ? L'agriculture raisonnée peut apporter des solutions pour limiter les dégâts occasionnés par les insectes et champignons. Contre les mauvaises herbes, le retour à d'anciennes techniques telles que le travail du

sol ou le désherbage manuel pourrait être envisagé, mais ces pratiques sont-elles en accord avec les contraintes économiques que les politiques menées ont mises en place ?

Alors qu'il semble plus facilement envisageable de se passer des herbicides en culture pérennes telles que les vignes et les vergers, cela semble impensable en grandes cultures. Il doit être néanmoins possible de proposer des solutions en grandes cultures pour réduire l'impact néfaste de ces molécules sur les écosystèmes et la ressource en eau potable. C'est dans cette optique que des études ont débuté au laboratoire sur des sols de vignes. Des pratiques culturales telles que l'enherbement (Figure 3.5), le travail du sol (Figure 3.6), le désherbage thermique, sont mises en



Figure 3.5 : Enherbement d'une parcelle de bas de pente de Vosne-Romanée



Figure 3.6 : Griffage du sol à l'aide d'une charrue tractée par un cheval - Parcelle de bas de pente de Vosne-Romanée

place dans le cas de cultures de vignes afin de réduire les applications d'herbicides. Ces techniques sont plus faciles à mettre en œuvre dans ce type de cultures mais peuvent également être appliquées dans un cadre plus large en grandes cultures : mise en place de contours enherbés, et de manière plus générale de zones tampon en bordure de parcelles, de cours d'eau... (Souiller *et al.*, 2002 ; Benoit *et al.*, 2003). Les travaux présentés ci-dessus en zones viticoles n'étaient pas spécifiquement axés sur le rôle de l'enherbement ; ils correspondaient à une approche avec d'autres objectifs principaux. Ainsi, les sols enherbés avaient été traités avec les herbicides afin de pouvoir comparer les colonnes de sol entre elles, par rapport à l'objectif principal poursuivi. Le diuron et l'oryzalin, herbicides de pré-levée, ont été appliqués sur les sols enherbés, ce qui ne correspond pas à une réalité du terrain, mais à une

nécessité expérimentale. Néanmoins, pour ce qui concerne le glyphosate, le traitement des bandes enherbées est une réalité concrète pour limiter la concurrence des graminées. Pour de futures études, des solutions aqueuses de pesticides pourraient être apportées en surface du sol, afin d'être plus proche de la réalité du ruissellement.

L'objectif de mes travaux à venir est donc d'étudier l'impact de pratiques culturales sur le devenir des pesticides dans l'environnement et plus particulièrement de leur lessivage. Plus spécifiquement, la question est de savoir si certaines pratiques culturales telles que l'enherbement ou

le travail du sol, en réduisant le transfert par ruissellement des pesticides, ne reportent pas la pollution des eaux superficielles vers les eaux souterraines. D'autre part, dans un contexte plus général, il est important de quantifier tous ces phénomènes : part du lessivage et de l'érosion dans le transfert des pesticides, surtout en sols sensibles à l'érosion tels que les sols viticoles, proportion de pesticide lessivé par voie facilitée sur la MOD ou les colloïdes, et part du transfert préférentiel dans le transfert de pesticides. L'intérêt de quantifier ces différents processus permettrait de connaître le type de pollution auquel il faut s'attaquer en priorité pour proposer des solutions adéquates.

Un projet concernant les 'Relations entre structures paysagères, transferts hydriques, flux géochimiques et état écologique des milieux aquatiques' a fait l'objet d'une demande de financement dans le cadre du Programme National / ACI (ECCO) et a été accepté. Ce projet pluridisciplinaire ECOGER est piloté par Bernard Montuelle (CEMAGREF, Lyon) et Catherine Grimaldi (INRA, Rennes). Diverses équipes participent à ce projet : l'INRA, le CNRS et l'Université de Rennes, le CEMAGREF de Lyon, l'Université de Savoie ainsi que de l'INRA et l'Université de Dijon. L'objectif de ce projet est de préciser les relations entre les structures paysagères, les transferts hydriques, les flux biogéochimiques et l'état écologique des milieux aquatiques récepteurs, au sein de différents bassins versants ruraux, ceci afin d'améliorer la qualité des écosystèmes aquatiques. Les travaux seront développés à deux niveaux : (1) un niveau local (parcelle, zone d'interface) permettant d'étudier les processus physiques, chimiques et biologiques contrôlant les flux et la nature d'éléments polluants du milieu aquatique ; (2) un niveau global (versant ou bassin-versant) visant à établir un lien entre l'état et le fonctionnement écologique du milieu aquatique récepteur et l'organisation des paysages structurant le bassin-versant.

Notre participation à ce projet concernera l'impact de diverses pratiques culturales telles que l'enherbement, le travail du sol et le roulage sur le devenir des pesticides dans l'environnement. Cette contribution au projet global 'ECCO' sera menée par Sandrine Rousseaux (Université de Bourgogne), Pierre Curmi (ENESAD-Dijon) et moi-même. Dans un premier temps, des études d'infiltration (Pierre Curmi), de dégradation (Sandrine Rousseaux) et de lessivage des pesticides seront mises en place en conditions dynamiques à l'échelle de la colonne de sol structuré. Ces colonnes de sol seront prélevées sur un transect le long du bassin-versant de la Morcille (69) en fonction des pratiques culturales afin d'établir le rôle de ces pratiques sur les flux verticaux de pesticides.

Nos travaux ont permis d'établir que l'échelle de la colonne de sol n'est pas suffisante pour étudier le rôle des dispositifs enherbés dans des conditions proches de la réalité. Dans des perspectives à plus long terme, des études à des échelles plus étendues doivent être mises en place : maquette de laboratoire, parcelle équipée.

La végétation est censée augmenter l'infiltration et diminuer la turbulence de l'eau, ce qui génère une augmentation du dépôt de sédiments. Différents processus prennent place dans le dispositif enherbé et peuvent affecter sa performance. Il est donc important de mieux comprendre ces processus. Si les sédiments se déposent avant la bande enherbée comme le montrent Ghadiri *et al.* (2001), l'activité biologique dans ces sédiments n'est a priori pas supérieure à celle du sol, donc la dégradation ne serait pas plus rapide. Un facteur très important à prendre en compte est la nature et

l'abondance de la population microbienne dégradante non seulement dans ces sols enherbés, mais surtout dans les zones d'accumulation des sédiments. D'autre part, si la vitesse d'infiltration augmente au niveau des sols enherbés, comme de nombreux auteurs le montrent, le pesticide n'a pas le temps de s'adsorber ou de se dégrader, et pourrait être transféré en profondeur, augmentant donc les risques de contamination des eaux souterraines. Il reste donc de nombreuses questions à élucider sur le fonctionnement de ces dispositifs enherbés. Une maquette de laboratoire type 'tunnel' mimant le ruissellement sur des sols enherbés et permettant le prélèvement d'échantillons de sol et d'eau de ruissellement et de lessivage pourrait être envisagée.

Les cultures pérennes telles que les vignes et les vergers correspondent à des modèles d'études intéressants, car c'est sur ce type de cultures qu'il est le plus aisé de mettre en place des techniques alternatives à l'emploi d'herbicides. A partir des résultats provenant d'études réalisées en cultures pérennes, on pourra essayer, par la suite, d'étendre l'utilisation de ces méthodes culturales en grandes cultures (haies, contours enherbés).

En conclusion, diverses perspectives s'ouvrent à nous en terme de méthodologie à l'échelle des colonnes de sol : succion en bas de colonne, dimensions et nombre de colonnes pour être représentatif de l'échelle de la parcelle (Chap. 1 (4)), en ce qui concerne l'étude du transfert des pesticides dans le sous-sol (Chap. 1 (4)), en terme de dosages analytiques à mettre au point au laboratoire : glyphosate, aminotriazole (Chap.2 (2.2.4)), en terme de quantification du transport facilité du diuron par la MOD (Chap. 2 (3.1.2.)), en terme d'études de transfert à l'échelle de la parcelle (Chap. 1 (4), et Chap. 3 (4)), et en ce qui concerne le rôle de divers éléments du paysage (bandes enherbées, haies) sur les flux de pesticides (Chap. 3 (4)).

Références bibliographiques²⁵

- Abu-Zreig M., Rudra RP., Lalonde MN., Whiteley HR. & Kaushik NR. 2004. Experimental investigation of runoff reduction and sediment removal by vegetated filter strips. *Hydrol. Process.* 18, 2029-2037.
- Adams CD. & Thurman EM. 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20, 540-547.
- Agences de l'Eau, 2000. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. 21p.
- Aggelides SM. & Londra PA. 2000. Effects of compost produced from town wastes and sewage sludge on the physical properties of a loamy and a clay soil. *Biores. Technol.* 71, 253-259.
- Airoidi C. & Critter SAM. 1996. The inhibitor effect of copper sulphate on microbial glucose degradation in red latosol soil. *Thermochim. Acta*
- Albiach R., Canet R., Pomares F. & Ingelmo F. 2001. Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil. *Biores. Technol.* 76, 125-129.
- Alhajjar BJ., Simsiman GV. & Chesters G. 1990. Fate of alachlor, métolachlor and atrazine in large columns. *Wat. Sci. Tech.* 22, 87-94.
- Aoyama M. & Kuroyanagi S. 1996. Effects of heavy metal accumulation associated with pesticide application on the decomposition of cellulose and orchard grass in soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 42, 121-131.
- Arienzo M., Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin MJ. & Crisanto T. 1994. Influence of exogenous organic matter in the mobility of diazinon in soils. *Chemosphere* 29, 1245-1252.
- Arora K., Mickelson SK. & Baker JL. 2003. Effectiveness of vegetated buffer strips in reducing pesticide transport in simulated runoff. *Trans. ASAE* 46, 635-644.
- Baran N., Mouvet C., Dagnac T. & Jeannot R. 2004. Infiltration of acetochlor and two of its metabolites in two contrasting soils. *J. Environ. Qual.* 33, 241-249.
- Barriuso E. 2001. Dispositifs pour l'étude du comportement des pesticides dans l'environnement. INRA, réseau 'Pesticides', Montpellier, oct. 2001, 99p.
- Barriuso E., Eklo OM., Iglesias E. & Houot S. 1996. Modification de la mobilité de pesticides dans les sols après addition de matières organiques exogènes. Actes des 5ème Journées Nationales de l'Etude des Sols, Rennes, 22-25 avril, 99-101.
- Barriuso E., Houot S. & Serra-Wittling C. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.* 49, 65-75.
- Baskaran S., Bolan NS., Rahman A. & Tillman RW. 1996. Effect of exogenous carbon on the sorption and movement of atrazine and 2,4-D by soils. *Aust. J. Soil Res.* 34, 609-622.
- Beck AJ., Harris GL., Howse KR., Johnston AEJ. & Jones KC. 1995. Effect of crop residue management and drainage on the persistence and movement of isoproturon in a structured clay soil over the growing season of a winter barley crop. *J. Agric. Food Chem.* 43, 1368-1376.
- Beck AJ., Lam V., Henderson DE., Beven KJ., Harris GL., Howse KR., Johnston AE. & Jones KC. 1995. Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core. *J. Contam. Hydrol.* 19, 237-260.
- Behrendt H., Matthies M., Gildemeister H. & Görlitz G. 1990. Leaching and transformation of glufosinate-ammonium and its main metabolite in a layered soil column. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 541-549.
- Belden JB. & Coats JR. 2004. Effect of grasses on herbicide fate in the soil column : infiltration of runoff, movement, and degradation. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2251-2258.
- Beltran J., Gerritse RG. & Hernnandez F. 1998. Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 149-156.
- Bengston RL., Southwick LM., Willis GH. & Carter CE. 1990. The influence of subsurface drainage practices on herbicide losses. *Trans. ASAE* 33(2), 415-418.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P. & Réal B. 1999. Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. *J. Environ. Qual.* 28, 121-129.

²⁵ Les publications ayant servi de base à ce mémoire ne sont pas répertoriées ici. Elles sont rappelées en tête de paragraphe dans le texte (Px, Cx..) et renvoient à la liste des travaux jointe à cette synthèse scientifique (partie 2).

- Benoit P., Barriuso E., Vidon P. & Réal B. 2000. Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie* 20, 297-307.
- Benoit P., Souiller C., Madrigal I., Pot V., Réal B., Coquet Y., Margoum C., Laillet B., Dutertre A., Gril JJ. & Barriuso E. 2003. Fonctions environnementales des dispositifs enherbés en vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine agricole. *Etude et Gestion des Sols*, 10, 299-312.
- Bergström L. 1992. Leaching of bentazon in swedish soils using field lysimeters. *Swedish J. Agric. Res.* 22, 103-109.
- Bergström L. 1995. Leaching of dichlorprop and nitrate in structured soil. *Environ. Pollut.* 87, 189-195.
- Bergstrom LF. & Jarvis NJ. 1993. Leaching of dichlorprop, bentazon, and ^{36}Cl in undisturbed field lysimeters of different agricultural soils. *Weed Sci.* 41, 251-261.
- Bergström LF., McGibbon AS., Day SR. & Snel M. 1990. Leaching potential and decomposition of fluroxypyr in Swedish soils under field conditions. *Pestic. Sci.* 29, 405-417.
- Besien TJ., Williams RJ. & Johnson AC. 2000. The transport and behaviour of isoproturon in unsaturated chalk cores. *J. Contam. Hydrol.* 43, 91-110.
- Beulke S., Brown CD., Fryer CJ. & Walker A. 2001. Lysimeter study to investigate the effect of rainfall patterns on leaching of isoproturon. *Pest. Manag. Sci.* 58, 45-53.
- Bogomolov DM., Chen SK., Parmelee RW., Subler S. & Edwards CA. 1996. An ecosystem approach to soil toxicity testing : a study of copper contamination in laboratory soil microcosms. *Appl. Soil Ecol.* 4(2) : 95-105.
- Bowman BT. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.
- Bowman BT. 1990. Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in plainfield sand, and atrazine and isazofos in honeywood silt loam, using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 453-461.
- Bowman BT. 1991. Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plainfield sand using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 573-579.
- Boyd PM., Baker JL., Mickelson SK. & Ahmed SI. 2003. Pesticide transport with surface runoff and subsurface drainage through a vegetative filter strip. *Trans. ASAE* 46(3), 675-684.
- Brown CD., Fryer CJ., Walker A. 2001. Influence of topsoil tilth and soil moisture status on losses of pesticides to drains from a heavy clay soil. *Pest. Manag. Sci.* 57, 1127-1134.
- Brown CD., Hodgkinson RA., Rose DA., Syers JK. & Wilcockson SJ. 1995. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pestic. Sci.* 43, 131-140.
- Brown CD., Marshall VL., Carter AD., Walker A., Arnold D. & Jones RL. 1999. Investigation into the effect of tillage on solute movement to drains through a heavy clay soil. I. Lysimeter experiment. *Soil Use Manag.* 15, 84-93.
- Brumhard B., Führ F. & Mittelstaedt W. 1987. Leaching behaviour of aged pesticides: standardized soil column experiments with ^{14}C -metamitron and ^{14}C -methabenzthiazuron. *Brit. Crop Protec. Conf. Weed*, 585-592.
- Buhler DD., Randall GW., Koskinen WC. & Wyse DL. 1993. Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil. *J. Environ. Qual.* 22, 583-588.
- Buser HR. 1990. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1049-1058.
- Buttle JM. & Harris BJ. 1991. Hydrological pathways of metolachlor export from an agricultural watershed. *Water Air Soil Pollut.* 60, 315-335.
- Camobreco VJ., Richards BK., Steenhuis TS., Peverly JH. & McBride MB. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci.* 161, 740-750.
- Cassel DK., Krueger TH., Schroer FW. & Norum EB. 1974. Solute movement through disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38, 36-40.
- Caux PY., Bastien C. & Crowe A. 1996. Fate and impact of pesticides applied to potato cultures : the Nicolet river basin. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 33, 175-185.
- Celis R., Barriuso E., Houot S. 1998. Effet of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. *Chemosphere* 37, 1091-1107.
- Cerrillo I., Granad A., López-Espinosa MJ., Olmos B., Jiménez M., Caño A., Olea N. & Olea-Serrano MF. 2005. Endosulfan and its metabolites in fertile women, placenta, cord blood, and human milk. *Environ. Res.* 98, 233-239.

- Chaussod R., Cluzeau D., Descotes A., Grinbaum M., Moncomble D. & Valentin G. 1996. Effets à moyen terme d'herbicides et de fongicides sur les activités biologiques des sols viticoles en Champagne. ANPP-16^{ème} Conf. Columa, Reims, 6-8 déc. 1996, 3, 1195-1202.
- Chauvin C. & Cazalas L. 2002. Etat des lieux de la contamination des eaux de captages par les pesticides utilisés en culture de sapins de Noël dans le Morvan. Cellule d'Application en Ecologie, Université de Bourgogne, 54p.
- Chauvin C., Cazalas L., Durlot P. & Paris L. 2002. Assessment of natural water by pesticide used in Christmas tree crop production (Morvan, France). In : 4th Intern. Conf. Forest Veg. Manage. INRA, Champenoux, France, 346-349.
- Cheah UB., Kirkwood RC. & Lum KY. 1997. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pestic. Sci.* 50, 53-63.
- Chevreuil M. & Chesterikoff A. 1979. Etude du transfert des pesticides sur un bassin-versant de la Brie. Modalités et essai de bilan. *C.R. Acad. Agric. Fr.* 10, 835-845.
- Chevreuil M., Garmouma M., Teil MJ. & Chesterikoff A. 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci. Total Env.* 182, 25-37.
- Close ME., Magesan GN., Lee R., Stewart MK. & Hadfield JC. 2003. Field study of pesticide leaching in an allophanic soil in New Zealand. 1. Experimental results. *Aust. J. Soil Res.* 41, 809-824.
- Combrisson J. & Jocteur Monrozier L. 1999. Inefficiency of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1 to enhance mineralization of pentachlorophenol in soil microcosms. *Chemosphere* 38, 1305-1311.
- Comegna V., Coppola A. & Sommela A. 2001. Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 50, 121-138.
- Conseil de la Communauté Européenne. 1976. Directive 76/895/CEE concernant la fixation de teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans les fruits et légumes. *JO L340*, 09/12/1976, 26-31.
- Conseil de la Communauté Européenne. 1986. Directive 86/363/CEE concernant la fixation de teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur ou dans les denrées alimentaires d'origine animale. *JO L221*, 07/08/1986, 43-47.
- Conseil de la Communauté Européenne. 1991. Directive 91/44/CE du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. *JO L230*, 19/8/1991, 1-32.
- Conseil de la Communauté Européenne. 1998. Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *JO L327*, 22/12/2000, 1-73.
- Conseil de la Communauté Européenne. 2000. Directive 2000/60/CE du conseil du 23 octobre 2000 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *JO L330*, 5/12/1998, 32-60.
- Corwin DL. 2000. Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *J. Contam. Hydrol.* 42, 35-49.
- Cox L., Cecchi A., Celis R., Hermosin MC., Koskinen WC. & Comejo J. 2001. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1688-1695.
- Cox L., Celis R., Hermosin MC., Becker A. & Comejo J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosyst. Environ.* 65, 151-161.
- Cox L., Hermosin MC. & Comejo J. 1999. Leaching of simazine in organic-amended soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1697-1706.
- Crisanto-Herrero T. & Lorenzo-Martin LF. 1991. Mobility of fluometuron in soil columns sections. *Toxicol. Environ. Chem.* 31-32, 63-68.
- Czapar GF., Horton R. & Fawcett RS. 1992. Herbicide and tracer movement in soil columns containing an artificial macropore. *J. Environ. Qual.* 21, 110-115.
- Czapar GF., Kanwar RS. & Fawcett RS. 1994. Herbicide and tracer movement to field drainage tiles under simulated rainfall conditions. *Soil Tillage Res.* 30, 19-32.
- Dakhlel N. 2001. Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amtrole dans les sols : adsorption, dégradation et stabilisation des résidus. Doctorat INA-Paris-Grignon, 168p.
- de Boer J. & Wester P. 1991. Chlorobiphenyls and organochlorine pesticides in various sub-antarctic organisms. *Marine Pollut. Bull.* 22, 441-447.
- Dekkers WA. & Barbera F. 1977. Effect of aggregate size on leaching of herbicide in soil columns. *Weed Res.* 17, 315-319.
- Delas J. 1981. Copper toxicity in viticultural soils. In P. L'Hermite and J. Dehandtshutter (ed.) *Copper in animal wastes and sewage sludge*. D. Reidel, Dordrecht, the Netherlands. pp. 136-142

- Delphin JE. & Chapot JY. 2001. Leaching of atrazine and deethylatrazine under a vegetative filter strip. *Agronomie* 21, 461-470.
- Dessogne JB. 2004. Transfert du diuron et du glyphosate en sols viticoles présentant différentes concentrations en cuivre. DSER Univ. Bourgogne, 37p
- Dillaha TA., Reneau RB., Mostaghimi S. & Lee D. 1989. Vegetative filter strips for agricultural nonpoint source pollution control. *Trans. ASAE* 32, 513-519.
- Dumestre A., Sauvé S., McBride M., Baveye P. & Berthelin J. 1999. Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36(2), 124-131
- Elliott JA., Cessna AJ., Best KB., Nicholaichuk W. & Tollefson LC. 1998. Leaching and preferential flow of clopyralid under irrigation : field observations and simulation modeling. *J. Environ. Qual.* 27, 124-131.
- Elliott JA., Cessna AJ., Best KB., Nicholaichuk W. & Tollefson LC. 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. *J. Environ. Qual.* 29, 1650-1656.
- Erdoğan Ö., Covaci A., Kurtul N. & Schepens P. 2004. Levels of organohalogenated persistent pollutant in human milk from Kahramanmaraş region, Turkey. *Environ. Intern.* 30, 659-666.
- Essington ME., Tyler DD., Wilson GV. 1995. Fluometuron behavior in long-term tillage plots. *Soil Sci.* 160 (6), 405-414.
- Federer P. & Sticher H. 1991. Behavior of copper, zinc and cadmium in heavily polluted lime soil. *Chimia*, 45, 228-232.
- Felding G. 1992. Leaching of atrazine and hexazinone from *Abies nordmanniana* (Steven) Spach plantations. *Pestic. Sci.* 35, 271-275.
- Felding G. 1995. Leaching of phenoxyalkanoic acid herbicides from farmland. *Sci. Total Environ.* 168, 11-18.
- Fermanich KJ. & Daniel TC. 1991. Pesticide mobility and persistence in microlysimeter soil columns from a tilled and no-tilled plot. *J. Environ. Qual.* 20, 195-202.
- Flore-Cespedes F., Gonzales-Pradas E., Fernandez-Perez M., Villafranca-Sanchez M., Socias-Viciano M. & Urena-Amate MD. 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *J. Environ. Qual.* 31, 880-888.
- Flury M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils. A review. *J. Environ. Qual.* 25, 25-45.
- Fomsgaard IS., Spliid NH. & Felding G. 2003. Leaching of pesticides through normal-tillage and low-tillage soil-a lysimeter study. I. Isoproturon. *J. Environ. Sci. Health B* 1, 1-18.
- Fortin J., Gagnon-Bertrand E., Vézina L. & Rompré M. 2002. Preferential bromide and pesticide movement to tile drains under different cropping practices. *J. Environ. Qual.* 31, 1940-1952.
- Fouqué-Brouard C. & Fournier JM. 1996. Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43, 1793-1802.
- Fourastie J. 1979. Les trentes glorieuses ou la révolution invisible de 1946 à 1975. Ed. Hachette. 288p.
- Frank R., Clegg BS. & Patni NK. 1991. Dissipation of atrazine on a clay loam soil, Ontario, Canada, 1986-90. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21, 41-50.
- Führ F. 1985. Application of ¹⁴C-labeled herbicides in lysimeters studies. *Weed Sci.* 33, 11-17.
- Funari E., Barbieri L., Bottoni P., Del Carlo G., Forti S., Giuliano G., Marinelli A., Santini C. & Zavatti A. 1998. Comparison of the leaching properties of alachlor, metolachlor, triazines and some of their metabolites in an experimental field. *Chemosphere* 36 (8), 1759-1773.
- Futch SH. & Singh M. 1999. Herbicide mobility using soil leaching columns. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 520-529.
- Gan JI, Zhu Y., Wilen C., Pittenger D. & Crowley D. 2003. Effect of planting covers on herbicide persistence in landscape soils. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2775-2779.
- Garmouma M. & Chevreuil M. 1998. Triazine dispersion and distribution in the unsaturated zone of drained soils in the Brie (France). *Water Air Soil Pollut.* 108, 129-148.
- Garmouma M., Teil MJ., Blanchard M. & Chevreuil, M. 1998. Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France). *Sci. Total Environ.* 224, 93-107.
- Gaston LA. & Locke MA. 1996. Bentazon mobility through intact, unsaturated columns of conventional-and no-till dundee soil. *J. Environ. Qual.* 25, 1350-1356.
- Gaston LA. & Locke MA. 2000. Acifluorfen sorption, degradation, and mobility in a Mississippi delta soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 112-121.
- Gaynor JD., MacTavish DC. & Findlay WI. 1992. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a brookston clay loam under continuous corn production. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23, 240-245.

- Gaynor JD., MacTavish DC. & Findlay WL. 1995. Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. *J. Environ. Qual.* 24, 246-256.
- Gaynor JD., Tan CS., Drury CF., Ng HYF., Welacky TW. & van Wesenbeeck IJ. 2001. Tillage, intercrop, and controlled drainage-subirrigation influence atrazine, metribuzin, and metolachlor loss. *J. Environ. Qual.* 30, 561-572.
- Gaynor JD., Tan CS., Drury CF., Welacky TW., Ng HYF. & Reynolds WD. 2002. Runoff and drainage losses of atrazine, metribuzin, and metolachlor in three water management systems. *J. Environ. Qual.* 31, 300-308.
- Gentry LE., David MB., Smith-Starks KM. & Kovacic DA. 1997. Nitrogen fertilizer and herbicide transport from tile drained fields. *J. Environ. Qual.* 29, 232-240.
- Ghadiri H., Rose CW. & Hogarth WL. 2001. The influence of grass and porous barrier strips on runoff hydrology and sediment transport. *Trans. ASAE* 44, 259-268.
- González-Pradas E., Villafraña-Sánchez M., Fernández-Pérez M., Socías-Vicinia M. & Ureña-Amate MD. 1998. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Wat. Res.* 32, 2814-2820.
- Goody DC., Chilton PJ. & Harrison I. 2002. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Sci. Total Environ.* 297, 67-83.
- Grabec I., Ogorevc B. & Hudnik V. 1994. A polarographic investigation on interactions between Cu(II) ions and the natural degradation products of a herbicide atrazine. *Electroanalysis* 6, 908-913.
- Graber ER., Dror I., Bercovich FC. & Rosner M. 2001. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere* 44, 805-811.
- Griessbach EFC., Copin A., Deleu R. & Dreze P. 1998. Mobility of a siliconepolyether studied by leaching experiments through disturbed and undisturbed soil columns. *Sci. Total Environ.* 221, 159-169.
- Grimbert, H. 1999. Sites expérimentaux français travaillant sur le transfert des produits phytosanitaires et des nitrates. Essai de répertoire. Rapport d'option DESS ERE, Univ. Bourgogne, 26p.
- Grover R. 1977. Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns. *Weed Sci.* 25, 159-162.
- Guo L., Bicki TJ., Felsot AS. & Hinesly TD. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22, 186-194.
- Haberhauer G., Temmel B. & Gerzabek MH. 2002. Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere* 46, 495-499.
- Hall JK. & Hartwig NL. 1978. Atrazine mobility in two soils under conventional tillage. *J. Environ. Qual.* 7, 63-68.
- Hall JK. & Hartwig NL. 1990. Triazine herbicide fate in a no-tillage corn-crownvetch 'living mulch' system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 30, 281-293.
- Hall JK. & Mumma RO. 1994. Dicamba mobility in conventionally tilled and non-tilled soil. *Soil Tillage Res.* 30, 3-17.
- Hall JK., Mumma RO. & Watts DW. 1991. Leaching and runoff losses of herbicides in a tilled and untilled field. *Agric. Ecosyst. Environ.* 37, 303-314.
- Haria AH., Johnson AC., Bell JP. & Batchelor CH. 1994. Water movement and isoproturon behavior in a drained heavy clay soil : 1. Preferential flow processes. *J. Hydrol.* 163, 203-216.
- Harris GL., Nicholls PH., Bailey SW., Howse KR., Mason DJ. 1994. Factors influencing the loss of pesticides in drainage from a cracking clay soil. *J. Hydrol.* 159, 235-253.
- Hattori H. 1992. Influence of heavy metals on soil microbial activities. *Soil Sci. Plant Nutr.* 38, 93-100.
- Heppel CM., Burt TP., Williams RJ. & Haria AH. 1999. The influence of hydrological pathways on the transport of the herbicide, isoproturon, through an underdrained clay soil. *Wat. Sci. Tech.* 39, 77-84.
- Hill BD., Miller JJ., Harker KN., Byers SD., Inaba DJ. & Zhang C. 2000. Estimating the relative leaching potential of herbicides in Alberta soils. *Water Qual. Res. J. Canada* 35, 693-710.
- House WA., Leach D., Long JLA., Cranwell P., Smith C., Bharwaj L., Meharg A., Ryland G., Orr DO. & Wright J. 1997. Micro-organic compounds in the Humber rivers. *Sci. Total. Environ.* 194/195, 357-371.
- Huang C. & Stone AT. 2000. Synergistic catalysis of dimetilan hydrolysis by metal ions and organic ligands. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4117-4122.
- Huang LQ. & Frink CR. 1989. Distribution of atrazine, simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in Connecticut. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 159-164.
- IFEN. 2004. Les pesticides dans les eaux. Sixième bilan annuel. Données 2002. Etudes et travaux n°42, 33p.
- Iglesias-Jiménez E., Poveda E., Sánchez-Martín M J. & Sánchez-Camazano M. 1997. Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide sorption by the soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 33, 117-124.

- Isensee AR. & Sadeghi AM. 1997. Interactions of tillage and rainfall on atrazine leaching under field and laboratory conditions. *Chemosphere* 34, 2715-2723.
- Isensee AR., Helling CS., Gish TJ., Kearney PC., Coffman CB. & Zhuang W. 1988. Groundwater residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. *Chemosphere* 17, 165-174.
- Isensee AR., Nash RG., Helling CS. 1990. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. Environ. Qual.* 19, 434-440.
- Jayachandran K., Steinheimer TR., Somasundaram L., Moorman TB., Kanwar RS. & Coats JR. 1994. Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *J. Environ. Qual.* 23, 311-319.
- Jaynes DB., Hatfield JL. & Meek DW. 1999. Water quality in Walnut creek watershed : herbicides and nitrate in surface waters. *J. Environ. Qual.* 28, 45-59.
- Jernlas R. 1990. Mobility in sandy soils of four pesticides with different water solubility. *Acta Agric. Scand.* 40, 325-340.
- Johnson AC., Besien TJ., Bhardwaj CL., Dixon A., Goody DC., Haria AH., & White C. 2001. Penetration of herbicides to groundwater in an unconfined chalk aquifer following normal soil applications. *J. Contam. Hydrol.* 53, 101-117.
- Johnson AC., Haria AH., Bhardwaj CL., Völkner C., Batchelor CH. & Walker A. 1994. Water movement and isoproturon behaviour in a drained heavy clay soil : 2. Persistence and transport. *J. Hydrol.* 163, 217-231.
- Jorgensen PR., McKay LD. & Spliid NH. 1998. Evaluation of chloride and pesticide transport in a fractured clayey till using large undisturbed columns and numerical modeling. *Wat. Resour. Res.* 34, 539-553.
- Journal Officiel de la République Française. 1998. Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles, pris en application du décret 97-1133 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. 26, 31/01/98, 1563-1571.
- Journal Officiel de la République Française. 2001. Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. 297, 22/12/2001, 20381-20399.
- Journal Officiel. 2001. Avis aux détenteurs d'autorisation de mise sur le marché, aux distributeurs et aux utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant de l'atrazine, de la simazine, de la cyanazine, de l'amétryne ou de la terbutylazine. 275, 27/11/2001, 18892.
- Journal Officiel de la République Française. 2004. Loi n° 2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. 95, 22/04/2004, 7327-7329.
- Kamra SK., Lennartz B., Van Genuchten MTh. & Widmoser P. 2001. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 48, 189-212.
- Kanwar RS., Baker JL. & Singh P. 1997. Use of chloride and fluorescent dye as tracers in measuring nitrate and atrazine transport through soil profile under laboratory conditions. *J. Environ. Sci. Health A* 32, 1907-1919.
- Kanwar RS., Colvin TS. & Karlen DL. 1997. Ridge, moldboard, chisel, and no-till effects on tile water quality beneath two cropping systems. *J. Prod. Agric.* 10, 227-234.
- Keller KE., Weber JB. 1998. Mobility and dissipation of ¹⁴C-labeled atrazine, metolachlor, and primisulfuron in undisturbed field lysimeters of a coastal plain soil. *J. Agric. Food Chem.* 43, 1076-1086.
- Keller KE., Weber JB., Cassel DK., Wollum AG. & Miller CT. 1995. Temporal distribution of ¹⁴C in soil water from field lysimeters treated with ¹⁴C-metolachlor. *Soil Sci.* 163, 872-882.
- Kim JH. & Feagley SE. 2002. Leaching of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in a clay loam soil of Louisiana. *J. Environ. Sci. Health B* 5, 393-403.
- Kladivko EJ., Brown LC. & Baker JL. 2001. Pesticide transport to subsurface tile drains in humid regions of North America. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 31, 1-61.
- Kladivko EJ., Groshulka J., Turco RF., Van Scoyoc GE. & Eigel JD. 1999. Pesticide and nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings. *J. Environ. Qual.* 28, 997-1004.
- Kladivko EJ., Van Scoyoc GE., Monke EJ., Oates KM. & Pask W. 1991. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. *J. Environ. Qual.* 20: 264-270.
- Kleivane L., Severinsen T. & Skaare JU. 2000. Biological transport and mammal to mammal transfer of organochlorines in Arctic fauna. *Marine Environ. Res.* 49, 343-357.
- Kloppel H., Kördel W. & Stein B. 1997. Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip - rainfall and runoff simulation studies. *Chemosphere* 35, 129-141.
- Kreuger JK. & Brink N. 1988. Losses of pesticides from agriculture. *Proc. Int. Symp. IAEA-SM-297-21*, 101-112.

- Kruger EL., Rice PJ., Anhalt JC., Anderson TA. & Coats JR. 1996. Use of undisturbed soil columns under controlled conditions to study the fate of ^{14}C -deethylatrazine. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1144-1149.
- Kruger EL., Somasundaram L., Kanwar RS. & Coats JR. 1993. Movement and degradation of ^{14}C atrazine in undisturbed soil columns. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1969-1975.
- Krutz LJ., Senseman SA., McInnes KJ., Hoffmann DW. & Tierney DP. 2004. Adsorption and desorption of metolachlor and metolachlor metabolites in vegetated filter strip and cultivated soil. *J. Environ. Qual.* 33, 939-945.
- Krutz LJ., Senseman SA., McInnes KJ., Zuberer DA. & Tierney DP. 2003. Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. *J. Agric. Food Chem.* 51, 7379-7384.
- Krzyszowska AJ., Allen RD. & Vance GF. 1994. Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soil : column studies. *J. Environ. Qual.* 23, 1051-1058.
- Krzyszowska-Waitus AJ., Allen RD., Vance GF., Zhang R. & Legg DE. 1999. A field lysimètre study to evaluate herbicide transport in a Wyoming irrigated pasture. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30 (1&2), 245-263.
- Kumar A., Kanwar RS. & Ahuja LR. 1998. Evaluation of preferential flow component of RZWQM in simulating water and atrazine transport to subsurface drains. *Trans. ASAE* 41, 627-637.
- Laabs V., Amelung W., Pinto A., Altstaedt A. & Zech W. 2000. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere* 41, 1441-1449.
- Landry D. 2004. Dynamique du transfert vertical d'herbicides en sols viticoles calcaires. Approche à l'aide de colonnes de sol. Doctorat Univ. Bourgogne, 229p.
- Langenbach T., Shroll R. & Paim S. 2000. Fate and distribution of ^{14}C -atrazine in a tropical oxisol. *Chemosphere* 40, 449-455.
- Larson SJ., Capel PD. & Majewski MS. 1997. Pesticides in surface waters. Distribution, trends, and governing factors. Ann Arbor Press, Chelsea (MI), 373p.
- Le bissonnais Y., Lecomte V. & Cerdan O. 2003. Grass strip effects on runoff and soil loss. *Agronomie* 24, 129-136.
- Lee JK., Führ F. & Kyung KS. 1996. Fate of the herbicide bentazon in rice plant-grown lysimeters over four consecutive cultivation years. *J. Environ. Sci. Health B* 31, 179-201.
- Lee JK., Führ F., Kwon JW., Ahn KC. 2002. Long-term fate of the herbicide cinosulfuron in lysimeters planted with rice over four consecutive years. *Chemosphere* 49, 173-181.
- Lennartz B. & Kamra SK. 1998. Temporal variability of solute transport under vadose zone conditions. *Hydrol. Process.* 12, 1939-1949.
- Lennartz B. 1999. Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma* 91, 327-345.
- Leonova AA., Shein EV. & Gorbатов VS. 2003. Migration of herbicide metribuzin in the soil : lysimetric study and simulation. *Eurasian Soil Sci.* 36, 669-676.
- Liaghat A. & Prasher SO. 1996. A lysimeter study of grass cover and water table depth effects on pesticides residues in drainage water. *Trans. ASAE* 39, 1731-1738.
- Lie YF. & Macdonald RW. 2003. Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic. *Sci. Total Environ.* 306, 159-170.
- Lin CH., Lerch RN., Garrett HE., Johnson WG., Jordan D. & George MF. 2003. The effect of five forage species on transport and transformation of atrazine and isoxaflutole (balance) in lysimeter leachate. *J. Environ. Qual.* 32, 1992-2000.
- Logan TJ., Eckert DJ. & Beak DG. 1994. Tillage, crop and climatic effects on runoff and tile drainage losses of nitrate and four herbicides. *Soil Tillage Res.* 30, 75-103.
- Luke BG., Johnstone GW. & Woehler EJ. 1989. Organochlorine pesticides, PCBs and mercury in antarctic and subantarctic seabirds. *Chemosphere* 19, 2007-2021.
- Madrigal I., Benoit P., Barriuso E., Etiévant V., Souiller C., Réal B. & Dutertre A. 2002. Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Deuxième partie propriétés de rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufenicanil dans différents sols de bandes enherbées. *Etude et Gestion des Sols*, 9, 287-302.
- Malone RW., Shipitalo MJ., Douglass LW., Owens LB., Nelsen TC., Warner RC., Byers ME. 2000. Assessing herbicide movement using soil samples versus percolate samples. *Trans. ASAE* 43(2), 343-348.
- Malone RW., Warner RC. & Byers ME. 1996. Subsurface losses of surface-applied metribuzin as influenced by yard waste compost amendments, no-tillage, and conventional-tillage. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 751-758.

- Martens D., Prachar V., Amberg S., Oxyinos K., Schramm KW. & Kettrup A. 1997. Determination of pentachlorophenol (PCP) in samples of the environmental specimen bank using isotope dilution. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 415-427.
- Masse L., Patni NK., Jui PY. & Clegg BS. 1998. Groundwater quality under conventional and no-tillage : II. Atrazine, deethylatrazine, and metolachlor. *J. Environ. Qual.* 47, 877-883.
- Masse L., Praher SO., Khan SU., Arjoon DS. & Barrington S. 1994. Leaching of metolachlor, atrazine, and atrazine metabolites into groundwater. *Trans. ASAE* 37, 801-806.
- Matallo M., Romero E., Pena A., Rasero FS. & Dios G. 1999. Leaching of mecoprop and dichlorprop in calcareous soil. Effect of the exogen organic matter addition in this process. *J. Environ. Sci. Health B* 34, 617-632.
- McGrath SP., Chaudri AM. & Giller KE. 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *J. Ind. Microbiol.* 14, 94-104.
- Mersie W., Seybold CA., McNamee C. & Huang J. 1999. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *J. Environ. Qual.* 28, 816-821.
- Mersie W., Seybold CA., McNamee C. & Lawson MA. 2003. Abating endosulfan from runoff using vegetative filter strips : the importance of plant species and flow rate. *Agric. Ecosyst. Environ.* 97, 215-223.
- Moorman TB., Jaynes DB., Cambardella CA., Hatfield JL., Pfeiffer RL. & Morrow AJ. 1999. Water quality in Walnut Creek watershed : herbicides in soils, subsurface drainage, and groundwater. *J. Environ. Qual.* 28, 35-45.
- Mora A., Hermosin MC. & Cornejo J. 1997. Mobility of terbacil as influenced by soil characteristics. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 66, 149-161.
- Morillo E., Undabeytia T., Maqueda C. & Ramos A. 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics : influence of copper addition. *Chemosphere* 40, 103-107.
- Muir DC. & Baker BE. 1976. Detection of triazines herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn production. *J. Agric. Food Chem.* 24(1), 122-125.
- Muir DC. & Baker BE. 1978. The disappearance and movement of three triazines herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions. *Weed Res.* 18, 111-120.
- Munster CL., Skaggs RW., Parsons JE., Evans RO., Gillian JW. & Harmsen EW. 1995. Aldicarb transport in drained coastal plain soil. *J. irrig. Drain. Eng.* Nov-Dec. 378-384.
- Navas A., Bermudez F. & Machin J. 1998. Influence of sewage sludge application on physical and chemical properties of gypsisols. *Geoderma* 87, 123-135.
- Nelson SD., Farmer WJ., Letey J. & Williams CF. 2000a. Stability and mobility of napropamide complexed with dissolved organic matter in soil columns. *J. Environ. Qual.* 29, 1856-1862.
- Nelson SD., Letey J., Farmer WJ., Williams CF. & Ben-Hur M. 2000b. Herbicide application method effects on napropamide complexation with dissolved organic matter. *J. Environ. Qual.* 29, 987-994.
- Nelson SD., Letey J., Farmer WJ., Williams CF. & Ben-Hur M. 1998. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter in sewage sludge-amended soil. *J. Environ. Qual.* 27, 1194-1200.
- Neurath SK., Sadeghi AM., Shirmohammadi A., Isensee AR. & Torrents A. 2004. Atrazine distribution measured in soil and leachate following infiltration conditions. *Chemosphere* 54, 489-496.
- Norén K. & Meironyté D. 2000. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. *Chemosphere* 40, 1111-1123.
- Novak SM., Portal JM. & Schiavon M. 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42, 235-244.
- Novak SM., Portal JM. & Schiavon M. 2000. Effet de la taille des agrégats sur le transport de deux herbicides et d'un traceur de l'eau. *C. R. Acad. Sci. Paris* 331, 111-117.
- Pagliai M., Guidi G., La Marca M., Giachetti M. & Lucamante G. 1981. Effects of sewage sludges and composts on soil porosity and aggregation. *J. Environ. Qual.* 10, 556-561.
- Paré T., Dinel H., Moulin AP. & Townley-Smith L. 1999. Organic matter quality and structural stability of a black chernozemic soil under different manure and tillage practices. *Geoderma* 91, 311-326.
- Paterson KG. & Schnoor JL. 1992. Fate of alachlor and atrazine in a riparian zone field site. *Water Environ. Res.* 64 (3), 274-283.
- Patterson BM., Franzmann PD., Rayner JL. & Davis GB. 2000. Combining coring and suction cup data to improve the monitoring of pesticides in sandy vadose zones : a field-release experiment. *J. Contam. Hydrol.* 46, 187-204.

- Patty L., Réal B. & Gril JJ. 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pestic. Sci.* 49, 243-251.
- Perrin-Ganier C., Portal JM., Benoît M. & Schiavon M. 1996. Monitoring isoproturon leaching in the field by drainage and porous cup sampling. *Chemosphere* 32, 2043-2048.
- Persicani D., Gasparetti G., Siro P., Bonvini M. 1995. Measurement and simulation of atrazine and alachlor leaching into two field soils. *J. Contam. Hydrol.* 19, 127-144.
- Petersen CT., Handen S. & Jensen HE. 1997. Tillage-induced horizontal periodicity of preferential flow in the root zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 586-594.
- Petersen CT., Holm J., Koch CB., Jensen HE. & Hansen S. 2002. Movement of pendimethaline, ioxynil and soil particles to field drainage tiles. *Pest Manag. Sci.* 59, 85-96.
- Pivetz B. & Steenhuis TS. 1989. Pesticide, nitrate, and tracer loss in agricultural tile lines and to ground water under conventional and conservation tillage. ASAE 89-2579, Am. Soc. Agric. Eng. St Joseph, MI, 23p.
- Pütz TH., Mittelstaedt W. & Führ F. 1998. Seasonal changes of (phenyl-U-¹⁴C) methabenzthiazuron loads in soil solution under practical farming conditions. *Chemosphere* 37, 1531-1545.
- Richard TL. & Steenhuis TS. 1988. Tile drain sampling of preferential flow on a field scale. *J. Contam. Hydrol.* 3, 307-325.
- Richnow HH., Annweiler E., Koning M., Lüth JC., Stegmann R., Garms C., Francke W. & Michaelis W. 2000. Tracing the transformation of labelled [1-¹³C]phenanthrene in a soil bioreactor. *Environ Pollut* 108, 91-101.
- Richnow HH., Eschenbach A., Mahro B., Kastner M., Annweiler E., Seifert R. & Michaelis W. 1999. Formation of nonextractable soil residues: a stable isotope approach. *Environ Sci Technol* 33, 3761-3767.
- Richnow HH., Eschenbach A., Mahro B., Seifert R., Wehrung P., Albrecht P. & Michaelis W. 1998. The use of ¹³C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. *Chemosphere* 36, 2211-2224.
- Richter G. & Jury WA. 1986. A microlysimeter field study of solute transport through a structured sandy loam soil. *Soil Sci. Am. J.* 50, 863-868.
- Riess F. & Lepschy J. 1995. Study of atrazine and terbuthylazine movement in soil water by the means of the suction cup method. BCPC Monograph 62, 251-256.
- Rosqvist H. & Destouni G. 2000. Solute transport through preferential pathways in municipal solid waste. *J. Contam. Hydrol.* 46, 39-60.
- Rothstein E., Steenhuis TS., Peverly JH. & Geohring LD. 1996. Atrazine fate on a tile drained field in northern New-York : a case study. *Agric. Water Manage.* 31, 195-203.
- Rudra RP., Abu-Zreig M. & Asare SN. 2001. Macroporosity and manure influence on atrazine transport through soil. *J. Environ. Sci. Health B* 36, 597-608.
- Sadeghi AM., Isensee AR. & Shirmohammadi A. 2000. Influence of soil texture and tillage on herbicide transport. *Chemosphere* 41, 1327-1332.
- Sanchez-Camazano M., Iglesias-Jimenez E. & SanchezMartin MJ. 1997. City refuse compost and sodium dodecyl sulphate as modifiers of diazinon leaching in soil. *Chemosphere* 35, 3003-3012.
- Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin MJ. & Delgado-Pascual R. 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3018-3026.
- Schiavon M. & Jacquin F. 1973. Contribution à l'étude de la migration de deux triazines sous l'influence des précipitations. *Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-soils*, 80-89.
- Schiavon M. 1988. Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine from soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15, 46-54.
- Schmitt TJ., Dosskey MG. & Hoagland KD. 1999. Filter strip performance and processe for different vegetation, widths, and contaminants. *J. Environ. Qual.* 28, 1479-1489.
- Schoen R., Gaudet JP. & Bariac T. 1999. Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *J. Hydrol.* 215, 70-81.
- Seybold C., Mersie W. & Delorem D. 2001. Removal and degradation of atrazine and metolachlor by vegetative filter strips on clay loam soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32, 723-737.
- Shaw LJ. & Burns RG. 1998. Biodegradation-transport interactions of pulse applied 2,4-D in repacked soil column microcosms. *J. Environ. Qual.* 27, 1472-1478.
- Sheals J., Granström M., Sjöberg S. & Persson P. 2003. Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite interface : molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 262, 38-47.

- Sherwood Lollar B. & Abrajano TA. 1999. Compound-specific isotope analysis: tracing organic contaminant sources and processes in geochemical systems. *Org. Geochem.* 30, 721-871.
- Shipitalo MJ. & Edwards WM. 1993. Seasonal patterns of water and chemical movement in tilled and no-till column lysimeters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 218-223.
- Sigua GC., Isensee AR. & Sadeghi AM. 1993. Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. *Soil Sci.* 156, 225-232.
- Singh N., Kloeppel H. & Klein W. 2002. Movement of metolachlor and terbutylazine in core and packed soil columns. *Chemosphere* 47, 409-415.
- Sladen WJL., Menzie CM. & Reichel WL. 1966. DDT residues in Adele penquins and a crabeater seal from Antarctica. *Nature* 210, 670-672.
- Smith CN. & Parrish RS. 1993. A field study to evaluate leaching of aldicarb, metolachlor, and bromide in a sandy loam soil. *J. Environ. Qual.* 22, 562-577.
- Sorokina MN. & Thomas GW. 1997. Imazaquin leaching in Karnak soil in Kentucky. *Weed Sci.* 45, 722-726.
- Sort X. & Alcaniz JM. 1999. Modification of soil porosity after application of sewage sludge. *Soil Tillage Res.* 49, 337-345.
- Souiller C., Coquet Y., Pot V., Benoit P., Réal B., Margoum C., Laillet B., Labat C., Vachier P. & Dutertre A. 2002. Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Première partie : dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé; mise en évidence des processus mis en jeu par simulation de ruissellement et infiltrométrie. *Etude et Gestion des Sols*, 9, 269-285.
- Southwick LM., Willis GH. & Bengston RL. 1993. Leaching losses of nonflurazon through Mississippi river alluvial soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 441-448.
- Southwick LM., Willis GH., Bengston RL. & Lormand TJ. 1990. Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in Louisiana. *J. Irrig. Drain. Eng.* 116 (1), 16-23.
- Southwick LM., Willis GH., Johnson DC. & Selim HM. 1995. Leaching of nitrate, atrazine, and metribuzin from sugarcane in Southern Louisiana. *J. Environ. Qual.* 24, 684-690.
- Southwick LM., Willis GH., Selim HM. 1992. Leaching of atrazine from sugarcane in Southern Louisiana. *J. Agric. Food Chem.* 40, 1264-1268.
- Spliid NH. & Koppen, B. 1998. Occurrence of Pesticides in Danish Shallow Ground Water. *Chemosphere* 37, 1307-1316.
- Staddon WJ., Locke MA., Zablotowicz RM. 2001. Microbiological characteristics of a vegetative buffer strip soil and degradation and sorption of metolachlor. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1136-1142.
- Stange CF., Dieckrüger B. & Nordmeyer H. 1998. Measurement and simulation of herbicide transport in macroporous soils. *Pestic. Sci.* 52, 241-250.
- Starr JL. & Glotfelty DE. 1990. Atrazine and bromide movement through a silt loam soil. *J. Environ. Qual.* 19, 552-558.
- Starret SK., Christians NE. & Austin T.A. 1996. Comparing dispersivities and soil chloride concentrations of turfgrass-covered undisturbed and disturbed soil columns. *J. Hydrol.* 180, 21-29.
- Steenhuis TS., Staubitz W., Andreini MS., Surface J., Richard TL., Paulsen R., Pickering NB., Hagerman JR. & Geohring LD. 1990. Preferential movement of pesticides and tracers in agricultural soils. *J. Irrig. Drain. Eng.* 116 (1), 50-66.
- Stoller EW., Wax LM., Haderlie LC. & Slife FW. 1975. Bentazon leaching in four Illinois soils. *Agric. Food Chem.* 23, 682-684.
- Stork PR. 1995. Field leaching and degradation of soil applied herbicides in a gradationally textured alkaline soil : chlorsulfuron and triasulfuron. *Aust. J. Agric. Res.* 46, 1445-1458.
- Suzuki S. 2000. Leaching of several pesticides in andosol upland field under natural rain conditions. *J. Pesticide Sci.* 25, 1-9.
- Tanabe S., Hidaka H. & Tatsukawa R. 1983. PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere* 12, 277-288.
- Tasli S., Patty L., Boetti H., Ravanel P., Vachaud G., Scharff C., Favre-Bonvin J., Kaouadji M. & Tissut M. 1996. Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of la Côte Saint André (Isère, France). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 203-212.
- Taylor AW. 1995. The volatilization of pesticide residues. In *Environmental behaviour of agrochemicals*. Vol 9. Roberts TR. & Kearney PC. (Eds), Wiley J. & Sons Ltd, Chichester, UK, 418 p.
- Thévenot M. 2002. Transfert de l'isoproturon et de deux traceurs en colonnes de sol non perturbé. DEA Univ. Bourgogne, 44p.
- Tindall JA. & Vencill WK. 1995. Transport of atrazine, 2,4-D, and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near Centralia, Missouri. *J. Hydrol.* 166, 37-59.

- Toride N., Leij FJ. & van Genuchten MTh. 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field. Version 2.0 U.S. Dep. Agric. Res. Rep. N° 138, 121 p.
- Traub-Eberhard U., Henschel KP., Kördel W. & Klein W. 1995. Influence of different field sites on pesticide movement into subsurface drains. *Pestic. Sci.* 43, 121-129.
- Traub-Eberhard U., Kördel W. & Klein W. 1994. Pesticide movement into subsurface drains on a loamy silt soil. *Chemosphere* 28, 273-284.
- Trevisan M., Montepiani C., Ragozza L., Bartoletti C., Ioannilli E. & Del Re AAM. 1993. Pesticides in rainfall and air in Italy. *Environ. Pollut.* 80, 31-39.
- Ueoka M., Allinson G., Kelsall Y., Graymore M. & Stagnitti F. 1997. Environmental fate of pesticides used in Australian viticulture : behaviour of dithianon and vinclozolin in the soils of the South Australian riverland. *Chemosphere* 35, 2915-2924.
- UIPP. 2003. Rapport d'activité 2003. 20 p.
- Undabeytia T., Cheschire MV., McPhail D. 1996. Interaction of the herbicide glyphosate with copper in humic complexes. *Chemosphere* 32, 1245-1250.
- VanDijk PM., Kwadd FJPM. & Klapwijk M. 1996. Retention of water and sediment by grass strips. *Hydrol. Process.* 10, 1069-1080.
- Vasilakoglou IB., Eleftherohorinos IG. & Dhima KB. 2001. Activity, adsorption and mobility of three acetanilide and two new amide herbicides. *Weed Res.* 41, 535-546.
- Veeh RH., Inskeep WP., Roe FL. & Ferguson AH. 1994. Transport of chlorsulfuron through soil columns. *J. Environ. Qual.* 23, 542-549.
- Villholth KG., Jarvis NJ., Jacobsen OH., de Jonge H. 2000. Field investigations and modeling of particle-facilitated pesticide transport in macroporous soil. *J. Environ. Qual.* 29, 1298-1309.
- Von Stryk FG. & Bolton EF. 1977. Atrazine residues in tile-drain-water from corn plots as affected by cropping practices and fertility levels. *Can. J. Soil Sci.* 57 : 249-253.
- Waite DT., Bailey P., Sproull JF., Quiring DV., Chau DF., Bailey J. & Cessna AJ. 2005. Atmospheric concentrations and dry and wet deposits of some herbicides currently used on the Canadian prairies. *Chemosphere* 58, 693-703.
- Wang W., Kreuzig R. & Bahadir M. 1998. Laboratory lysimeter experiments on leaching of triallate and its metabolite 2,3,3-trichloro-prop-2-en-sulfonic acid in soil. *Fresenius Environ. Bull.* 7, 627-634.
- Watanabe H. & Grismer ME. 2001. Diazinon transport through inter-row vegetative filter strips : micro-ecosystem modeling. *J. Hydrol.* 247, 183-199.
- Weber JB. & Keller KE. 1994. Mobility of pesticides in field lysimeters. In *Mechanisms of pesticide movement into ground water*. Honeycutt RC. & Schabacker DJ. (eds.), Lewis Pub. 43-62.
- Weber JB., Strek HJ. & Sartori JL. 1993. Mobility of fomesafen and atrazine in soil columns under saturated- and unsaturated-flow conditions. *Pestic. Sci.* 39, 39-46.
- Wehtje G., Mielke LN., Leavitt RC. & Schepers JS. 1984. Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. *J. Environ. Qual.* 13, 507-513.
- Weissmahr KW. & Sedlak DL. 2000. Effect of metal complexation on the degradation of dithiocarbamate fungicides. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 820-826.
- Williams CF., Agassi M., Letey J., Farmer WJ., Nelson SD. & Ben-Hur M. 2000. Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 590-594.
- Williams CF., Letey J. & Farmer WJ. 2002. Molecular weight of dissolved organic matter-napropamide complex transported through soil columns. *J. Environ. Qual.* 31, 619-627.
- Winton K. & Weber JB. 1996. A review of field lysimeter studies to describe the environmental fate of pesticides. *Weed Technol.* 10, 202-209.
- World Health Organization. 2004. Guidelines for drinking water quality. Vol 1 Recommendations. 494p.
- Yuan Y., Mitchell JK., Walker SE., Hirshi MC. & Cooke RAC. 2000. Atrazine losses from corn fields in the little vermilion river watershed in east central Illinois. *Appl. Eng. Agric.* 16(1), 51-56.
- Zhu Y. & Li QX. 2002. Movement of bromacil and hexazinone in soils of Hawaiian pineapple fields. *Chemosphere* 49, 669-674.
- Zsolnay A. 1991. The use of small columns to estimate the effect of soil structure on transport. *Chemosphere* 23, 107-115.

Note complémentaire 1 : Etudes concernant le lessivage des pesticides à l'échelle de la parcelle : concentrations et pertes mesurées de pesticides

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Adams & Thurman, 1991	Kansas USA	Atrazine DEA	Limono-argileux Limoneux	Parcelle (105 m ²) 6 mois (1989)	Bougies poreuses (0,3 – 4,6 m)	600 + 300	0 - 3,8 2,0 - 8,0 (0,9 m)	nd	nd
Beck <i>et al.</i> , 1995	UK	Isoproturon	Argileux	20 parcelles (2,42 x 10 ³ m ²) 8 mois (1991-1992)	Drains (1 m)	307	105 - 120	nd	0,90 (0,023)
Bengtson <i>et al.</i> 1990	Mississippi USA	Atrazine Metolachlor	Limono-argileux	5 parcelles (40 x 10 ³ m ²) 4 mois (1987)	Drains (1 m)	2037	nd	nd	0,68 (0,04) 2,76 (0,12)
Bergström <i>et al.</i> , 1990	Suède	Fluroxypyr	Argileux	7 parcelles (4 x 10 ³ m ²) 11 mois (1988/1989)	Drains (nd)	411	0 - 2	nd	0,004 (0,001)
Brown <i>et al.</i> , 1995	UK	Fonofos Isoproturon Mecoprop Trifluraline	Limono-argileux	9 parcelles (2,5 x 10 ³ m ²) 6 mois (pendant 2 ans 1990, 1991)	Drains (1,3 m)	275 et 457	0,2 - 3 0 - 120.7 0 - 60 0,04 - 0,06	nd	0,01 - 0,92 (5,7 x 10 ⁻⁴ - 0,07) 0 - 0,78 (0 - 0,035) 0 - 0,36 (0 - 0,015) 0,0004 - 0,01 (4,2 x 10 ⁻⁵ - 1,3 x 10 ⁻³)
Buhler <i>et al.</i> , 1993	Minnesota USA	Atrazine Alachlor	Limono-argileux	8 parcelles (202,5 m ²) 7 mois (pendant 6 ans : 1986 - 1991)	Drains (1,2 m)	620 mm par an	< 1,7	0,84 - 1,24	0,5 - 4,1 (0,015 - 0,12) négligeable
Buttle & Harris, 1991	Ontario Canada	Metolachlor	Limoneux à argileux	Parcelle (55 x 10 ³ m ²) 5 mois (1986)	Drains (1m)	507 mm	< 70	nd	(0,1 = estimée)
Caux <i>et al.</i> , 1996	Montreal Canada	Aldicarb Fenvalerate Metribuzine Phorate	Sablo-limoneux Sableux	2 parcelles (49 x 10 ³ et 55 x 10 ³ m ²) 6 mois (pendant 2 ans :	Drains (1 m)	nd	< ld < ld 3,5 < ld	nd	nd

				1989 - 1990)					
Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Chevreuil & Chesterikof, 1979	France	Lindane Atrazine	Limoneux	Bassin versant (106 x 10 ⁶ m ²) 1 an (1976-1977)	Drains (0,6 - 1,3 m)	nd	0,05 0,3	nd	0,05 (0,01) 0,06 (0,02)
Close <i>et al.</i> , 2003	Nouvelle Zélande	Atrazine Hexazinone Procymidone Terbuthylazine	Limoneux	Parcelle (225 m ²) 20 mois (1997-1999)	Bougies poreuses (0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,9 - 1,5 - 2,5 m)	2230 + 90	nd 200 nd nd (prof. 0,9 m)	nd	nd
Czapar <i>et al.</i> , 1994	Iowa USA	Alachlor Cyanazine Pendimethaline	Limono-argileux	8 parcelles (4,5 m ²) 10 h (1988 -1989)	Drains (1,2 m)	0 + 53 (1988) 0 + 81 (1989) (pluies simulées)	900 600 < ld	nd	0,25 - 5 (0,01 - 0,2) 0,25 - 5 (0,01 - 0,2) négligeable
Dousset <i>et al.</i> , 2004	France	Alachlor Bentazone	Limoneux Argilo-limoneux	2 parcelles (28,3 x 10 ³ et 18,5 x 10 ³ m ²) 8 et 12 mois (pendant 2 ans : 1992 et 1993/1994)	Drains (0,9 m)	515 et 816 mm (suivant années)	nd	nd	0,42 - 5,60 (0,02 - 0,28) 1,65 - 19,17 (0,19 - 2,40)
Elliott <i>et al.</i> , 1998	Canada	Clopyralid	Limoneux	2 parcelles (46 x 10 ³ et 10 x 10 ³ m ²) 37 jours (1991)	Drains (1,8 - 2,2 m) Bougies poreuses (0,3 - 1,8 m)	0 + 300	6,4 < 0,05 - 13,5 (prof. 0,9 m)	nd	3,07 (1,5) nd
Elliott <i>et al.</i> , 2000	Canada	Diclofop Bromoxynil 2,4-D MCPA Dicamba Mecoprop	Limoneux	Parcelle (80 x 103 m ²) 32 - 45 jours (suivant années : 1991 - 1992)	Drains (1,8 - 2,2 m)	0 + 135 0 + 300 (suivant années)	0,13 - 0,86 0,08 - 0,39 0,05 - 0,96 0,13 - 1,81 0,07 - 1,36 0,21 - 8,64	nd	1,8 x 10 ⁻³ - 68 x 10 ⁻³ (< 0,009) 0,5 x 10 ⁻³ - 42 x 10 ⁻³ (< 0,015) 0,11 x 10 ⁻³ - 0,188 (< 0,04) 0,5 x 10 ⁻³ - 0,550 (< 0,12) 0,33 x 10 ⁻³ - 0,507 (< 0,46) 2,09 x 10 ⁻³ - 3,063 (< 0,29)
Essington <i>et al.</i> ,	Tennessee	Fluometuron	Limoneux	Parcelle (98,8 m ²)	Plaques	907,5 - 1599,2	63 - 1700	nd	75 - 840 (5-53)

1995	USA			4 ans (1991 - 1995)	lysimétriques (0,9m)	(suivant années)			
Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Felding, 1992	Danemark	Atrazine Hexazinone	Limono-sableux	2 parcelles (80 x 10 ³ et 6 x 10 ³ m ²) 6 mois et 14 mois (en 1988 et 1989/1990)	Tubes en acier perforé (1 - 1,25 m)	nd	0,06 - 7,79 0,07 - 42,66	nd	nd
Felding, 1995	Danemark	2,4-D Dichlorprop MCPA Mecoprop	Limono-sableux	nd 3 à 5 mois suivant les années (1988-1991)	Tubes en acier perforé (1 - 1,25 m)	nd	0,24 0,30 0,29 0,34	nd	nd
Fortin <i>et al.</i> , 2002	Québec Canada	Atrazine Metolachlor	Limono-sableux	2 parcelles (600 et 1500 m ²) 6 mois (pendant 2 ans : 1998 – 1999)	Drains (1,2 m)	707 mm / an	1,91 - 24,75 2,43 - 23,60	nd	0,39 - 2,86 (0,03-0,22) 0,25 - 3 (0,01 - 0,12)
Frank <i>et al.</i> , 1991	Canada	Atrazine	Limono-argileux	Parcelle (140 x 10 ³ m ²) 7 à 8 mois (pendant 3 ans : 1987-1989)	Drains (0,95 - 1,2 m)	463 - 793 mm (suivant années)	0,79 - 22,1	nd	1,9 - 15,4 (0,2 - 1,9)
Funari <i>et al.</i> , 1998	Italie	Alachlor Metolachlor Atrazine Cyanazine Simazine Terbuthylazine	Limoneux	Parcelle (500 m ²) 7 mois (1993)	Drains (0,9 m)	225 + 900	107 24 65 99 23 31	nd	0,81 (0,09) 0,14 (0,02) 0,5 (0,06) 1,04 (0,1) 1,0 (0,1) 0,2 (0,06)
Gaynor <i>et al.</i> , 1992	Ontario Canada	Atrazine Alachlor	Limono-argileux	6 parcelles (1006 m ²) 3 ans (1984-1986)	Drains (0,95 m)	589	nd	6-16 1-7	7,8 - 40,1 (0,43 - 2,23) 1,7 - 3,7 (0,07 - 0,15)
Gaynor <i>et al.</i> , 1995	Ontario Canada	Atrazine Metolachlor	Limono-argileux	6 parcelles (1006 m ²) 4 ans (1987-1990)	Drains (0,95 m)	571 - 1115 (suivant années)	nd	nd	9 - 61,0 (0,53 - 3,59) 1,9 - 58,0 (0,07 - 2,23)
Gaynor <i>et al.</i> , 2001	Ontario Canada	Atrazine Metribuzine Metolachlor	Limono-argileux	16 parcelles (1005 m ²) 4 ans (1992-1995)	Drains (0,60 m)	763 mm / an	60 30 50	nd	0,53 - 8,74 (0,05 - 0,79) 0,62 - 0,88 (0,12 - 0,88) 0,68 - 7,90 (0,04 - 0,47)

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Gaynor <i>et al.</i> , 2002	Ontario Canada	Atrazine Metribuzine Metolachlor	Limono-argileux	15 parcelles (1005 m ²) 2 ans (1995-1996)	Drains (0,60 m)	763 mm / an	nd	nd	0,013 - 4,0 (1,2 x 10 ⁻³ - 0,36) 0,45 - 4,4 (0,09 - 0,88) 0,03 - 0,59 (0,03 - 0,59)
Gentry <i>et al.</i> , 1997	Illinois USA	Atrazine Metolachlor	Limono-argileux	Parcelles (360 x 10 ³ et 550 x 10 ³ m ²) 3 ans (1995-1997)	Drains (1 - 1,5 m)	790 - 931 (suivant années)	28 32	nd	2,6 - 9,3 (0,52) 7,0 - 8,4 (0,27)
Goody <i>et al.</i> , 2002	UK	Diuron	Limono-argileux	Parcelle (9 m ²) 50 jours (2001)	Eau porosité (0,54 m) (par centrifugation)	109	7	nd	nd
Hall & Hartwig, 1978	Pennsylvanie USA	Atrazine	Limono-argileux	Parcelles (28,88 m ²) 5 mois (1970)	Bougies poreuses (0,15 - 1,22 m)	346,4 - 424,7 (suivant le site)	60 - 190 (1,2 m) (suivant le site)	nd	nd
Hall <i>et al.</i> , 1991	Pennsylvanie USA	Simazine Atrazine Cyanazine Metolachlor	Limono-argileux	Parcelle (2,6 x 10 ³ m ²) 5 ans (1984-1988)	Plaques lysimétriques (1,22 m)	nd	nd	0,2 - 48 1,1 - 45,6 0,2 - 60,9 0,4 - 19,8	0,02 - 72,3 (<0,01 - 4,30) 0,09 - 78,9 (<0,01 - 4,69) 0,06 - 138,3 (<0,01 - 6,16) 0,13 - 47,2 (<0,01 - 2,11)
Hall et Mumma, 1994	Pennsylvanie USA	Dicamba	Limono-argileux	Parcelle (0,3 ha) 5 ans (1984-1988)	Plaques lysimétriques (1,22 m)	550 - 740	6,1 - 203	nd	3,3 - 31,2 (0,6 - 5,7)
Harris <i>et al.</i> , 1994	UK	Isoproturon Mecoprop	argileux	13 parcelles (2 x 10 ³ m ²) 5 mois (en 1989/1990 et 1990/1991)	Drains (0,9 m)	191 - 412 (suivant années)	54 < ld	nd	0,8 - 21,9 (0,03 - 0,88) non détecté
Isensee <i>et al.</i> , 1988	Maryland USA	Atrazine Alachlor Cyanazine	nd	Parcelle (23,25 m ²) 3 ans (1984-1986)	Tube aluminium (1,1 - 1,4 m) (pompage)	876 - 1373 (suivant années)	5,9 1,0 3,6		nd

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Isensee <i>et al.</i> , 1990	Maryland USA	Atrazine Alachlor Cyanazine Carbofuran	Limoneux	4 parcelles (2,5 x 10 ³ - 12,8 x 10 ³ - 16,9 x 10 ³ - 31,1 x 10 ³ m ²) 12 mois (pendant 2 ans : 1987-1988)	Tube aluminium (0,6 - 1,5 m)	750 - 800 (suivant années)	260 8,0 200 40	nd	nd
Jayachandran <i>et al.</i> , 1994	Iowa USA	Atrazine DEA DIA Atrazine DEA DIA Atrazine DEA DIA	Limoneux	10 parcelles (4 x 10 ³ m ²) 2,5 à 7 mois (1990 - 1991)	Drains (1,22 m) Bougies poreuses (0,90 - 1,50 m) Piézomètres (1,2 - 3,6 m)	570 - 760 (suivant années)	1,3 - 5,1 0,0 - 20,5 0,0 - 6,0 0,0 - 1,7 (prof. 0,9 m) 6,4 0,7 0,5 (prof. 1,2 m)		0,69 - 9,83 (0,03 - 0,58) 1,38 - 5,24 0,44 - 2,54
Jaynes <i>et al.</i> , 1999	Iowa USA	Atrazine Métribuzine Alachlor Metolachlor	nd	Bassin-versant (89 x 10 ³ - 8,63 x 10 ⁶ m ²) 4 ans (1992-1995)	Drains (nd)	nd	1,4 - 217,6 0,6 - 1,9 0,0 - 1,4 0,6 - 171,2	0,10 - 1,41 0,00 - 0,04 0,00 - 0,01 0,01 - 1,98	0 - 8,9 (7,3) - - 0 - 14,5 (2)
Johnson <i>et al.</i> , 1994	UK	Isoproturon	Argileux	Parcelle (1,8 x 10 ³ m ²) 5 mois (1993)	Drains (0,5 - 0,75 m) Bougies poreuses (0,25-0,75 m)	nd	500 290 (0,75 m)	nd	24,5 (1)
Kanwar <i>et al.</i> , 1997	Iowa USA	Atrazine Cyanazine Alachlor Metribuzine	Limoneux	Parcelle (146 x 10 ³ m ²) 3 ans (1990-1992)	Drains (0,8 m)	742 – 1041 (suivant années)	nd	nd	1,41 - 10,52 (0,05 - 0,38) 2,81 (0,10) 2,10 (0,09) 3,51 (0,08)
Kim & Feagley, 2002	Louisiane USA	Trifluraline Trifluraline Metolachlor Metribuzine	Limono-argileux	4 parcelles (35 x 10 ³ m ²) 2 mois (1991)	Drains (1 m) Puits (1 et 2 m)	nd	0,007 - 0,039 0,026 - 0,058 3,62 - 82,32 0,7 - 27,75 (prof. 1 m)	nd	nd

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Kladivko <i>et al.</i> , 1991	Indiana USA	Atrazine Cyanazine Alachlor Carbofuran Terbufos Chlopyrifos	Limoneux	Parcelle (65 x 10 ³ m ²) 3 ans (1985-1988)	Drains (0,75 m)	142-223 (avril-juin : suivant années)	1 - 10 1 - 10 1 - 2 5 - 150 détecté 2 fois < ld	nd	0,10 - 0,69 (0,01 - 0,06) 0,05 - 0,83 (0 - 0,04) 0,04 - 0,19 (< 0,01) 0,79 - 14,05 (0,05 - 0,94) nd (< 0,01) nd
Kladivko <i>et al.</i> , 1999	Indiana USA	Carbofuran Atrazine Cyanazine Alachlor	Limoneux	Parcelle (65 x 10 ³ m ²) 3 ans (1989-1991)	Drains (0,75 m)	113 - 184 (printemps : 1989-1991)	235 70 20 < ld	nd	0,6 - 28,1 (0,04 - 1,9) < 0,1 < 0,1 < 0,1
Kreuger & Brink, 1988	Suède	Dichlorprop MCPA	Argileux Sableux	Parcelle (250 x 10 ³ m ²) 123 jours (1985)	Drains (nd)	nd	2,5 - 23 < 0,1 - 15	nd	10,8 (< 0,9) 2,4 (< 0,4)
Krzyszowska-Waitkus <i>et al.</i> , 1999	Wyoming USA	Dicamba Picloram	Sablo-argileux	5 parcelles (17,5 m ²) 467 jours (1993-1994)	Bougies poreuses (0,15 - 0,90)	260 mm par an + 900 mm irrig.	10 (0,9 m) 50 (0,9 m)	nd	nd
Kumar <i>et al.</i> , 1998	Iowa USA	Atrazine	Limono-sableux	36 parcelles (4 x 10 ³ m ²) 3 ans (1990-1992)	Drains (1,2 m)	nd	3-12	nd	0,24 - 17,46 (9,6 x 10 ⁻³ - 0,70)
Laabs <i>et al.</i> , 2000	Brésil	Chlopyrifos λ-cyhalothrin Endosulfan Trifluraline Atrazine Simazine Metolachlor Monocrotofos	Sablo-argileux	Parcelle (nd) 28 jours (1997)	Plaques lysimétriques (0,35 - 1 m)	304 mm + 2 x 30 mm	0,0 - 0,6 0,0 0,0 - 0,5 0,0 - 0,6 0,0 - 157,0 0,0 - 195,0 0,6 - 427,9 0,0 - 2,4 (prof : 0,35)	nd	0,12 (0,004) 0,00 (0,000) 0,08 (0,008) 0,08 (0,003) 28,61 (0,763) 39,26 (1,047) 146,45 (2,034) 0,27 (0,030)
Logan <i>et al.</i> , 1994	Ohio USA	Atrazine Alachlor Metolachlor Metribuzine	Argilo-limoneux	8 parcelles (394 m ²) 4 ans (1987 - 1990)	Drains (1 m)	462 - 1126 mm suivant années	0,1 - 59,2 0,1 - 3,6 0,1 - 84 0,1 - 40	nd	< 31,3 (1,4) < 0,14 (0,005) < 4,25 (0,14) < 3,98 (0,66)

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Masse <i>et al.</i> , 1994	Ontario Canada	Atrazine Metolachlor DEA	Limoneux	Parcelle (141,7 x 10 ³ m ²) 10 mois (pendant 4 ans : 1990 - 1993)	Drains (1 m)	864 mm par an en moyenne	20,6 11,6 6,8	nd	0,29 - 2,77 (0,02 - 0,15) 0 - 0,91 (< 0,04) 0,38 - 3,33 (0,03 - 0,19)
Masse <i>et al.</i> , 1998	Ottawa Canada	Atrazine DEA Metolachlor	Limoneux	Parcelle (140 x 10 ³ m ²) 5 mois (pendant 4 ans : 1990 - 1994)	Tubes PVC (1,2 - 1,8 - 3,0 - 4,6 m)	864 mm par an en moyenne	0,19	0,43 0,74 0,19 (prof : 1,2 m)	nd
Moorman <i>et al.</i> , 1999	Iowa USA	Atrazine Metribuzine	limoneux	Parcelle (89 x 10 ³ m ²) 4 ans (1992 - 1995)	Drains (nd)	610 – 1290 mm suivant années	0 - 1,4 0 - 2,0	nd	0,02 - 2,16 (0,004 - 0,47) 0,00 - 1,27 (<0,30)
Muir et Baker, 1976	Québec Canada	Cyanazine Cyprazine Atrazine Metribuzine DEA DIA	Limono-sableux Sablo-limoneux	Parcelle (50 x 10 ³ m ²) 9 mois (pendant 2 ans : 1973 - 1974)	Drains (1,2 - 1,6 m)	nd	0 - 1,06 0 - 4,13 0,06 - 10,82 0,00 - 1,65 0,36 - 7,71 0,01 - 0,78	0,50 0,64 1,20 0,55 1,34 0,17	0,02 (0,0006) 1,21 (0,11) 2,06 (0,07) 0,07 (0,012) 2,29 (0,08) 0,18 (0,006)
Munster <i>et al.</i> , 1995	Caroline du Nord USA	Aldicarbe	Limono-sableux	6 parcelles (17 x 10 ³ m ²) 120 jours (1990)	Drains (1,5 - 2,0 m)	nd	0 - 35	nd	0,18 (0,02)
Novak <i>et al.</i> , 2001	France	Metolachlor	Limoneux Argileux	2 parcelles (28,3 x 10 ³ - 18,5 x 10 ³ m ²) 4 mois (pendant 2 ans : 1996 - 1998)	Drains (0,9 m)	161 - 258 (suivant années)	19 - 172 131 - 395 (suivant années)	2,9 - 56,3 28,1 - 212,8	2,44 - 7,07 (0,08 - 0,18) 16,08 - 18,01 (0,41 - 0,59)
Paterson & Schnoor, 1992	Iowa USA	Alachlor Atrazine	Limoneux	Parcelle (195 m ²) 3 mois (1989)	Bougies poreuses (0,3 - 1,35)	460 mm environ	0 - 210 0 - 140 (prof : 0,9 m)	nd	16,5 - 77,0 (0,3 - 0,7) < 5,5 - < 11,0 (< 0,1)
Perrin-Ganier <i>et al.</i> , 1996	France	Isoproturon	Limono-argileux	nd 6 mois & 3 mois (1994-1995)	Drains (0,9m) Bougies poreuses (0,9 m)	225-350 mm (suivant années)	113 - 95 14 - 5	nd	nd

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Persicani <i>et al.</i> , 1995	Italie	Atrazine Alachlor	Sableux	Parcelle (8 m ²) 102 jours (1989)	Drains (0,4 m)	200 mm	0,04 - 0,51 0,00 - 0,40	nd	110,6 (7,9) 44 (2,75)
Petersen <i>et al.</i> , 2002	Danemark	Pendimethaline Ioxynil	Limono-sableux	2 parcelles (1,6 x 10 ³ m ²) 6 mois (pendant 2 ans : 1999-2001)	Drains (1,1 m)	246 – 347 mm (suivant années)	0,00 - 3,0 0,00 - 0,51	nd	0,016 - 0,036 (0,0008 - 0,0018) 0,003 (0,0015)
Pivet & Steenhuis, 1989	New York USA	Atrazine Carbofuran Alachlor	Limono-argileux Limono-argilo-sableux	2 parcelles (1,8 x 10 ³ - 2,5 x 10 ³ m ²) 6 mois (pendant 3 ans : 1987-1989)	Drains (0,8 m)	336 - 385 mm (suivant années)	0 - 46 0 - 15 0 - 3	nd	nd
Riess <i>et al.</i> , 1995	Allemagne	Atrazine Terbuthylazine	Limono-argileux	Parcelle (5 x 10 ³ m ²) 42 mois (1991-1994)	Bougies poreuses (0,6 - 1,3 m)	922 mm par an	0,8 0,35 (= moyenne sur prof. 0,6 à 1,3 m)	nd	nd
Schiavon et Jacquin, 1973	France	Atrazine	Limoneux Argilo-limoneux	2 parcelles (28,3 x 10 ³ et 18,5 x 10 ³ m ²) 7 mois (1972)	Drains (0,9 m)	463,2 mm	nd	nd	18,25 (0,73) 40 (1,6)
Rothstein <i>et al.</i> , 1996	New York USA	Atrazine	Limono-sableux	8 parcelles (1,98 x 10 ³ m ²) 3 mois (1994)	Drains (0,8 m)	nd	0,25 - 1,66	0,65	nd
Smith & Parrish, 1993	Géorgie du Sud USA	Aldicarb Metolachlor	Limono-sableux Sablo-limoneux	Parcelle (39 x 10 ³ m ²) 111 jours (pendant 3-4 ans : 1985-1988 suivant herbicide)	Bougies poreuses (1,5 - 2,7 m)	nd	< ld (prof. 1,5 m)	-	-
Sorokina & Thomas, 1997	Kentucky USA	Imazaquin	Argilo-limoneux	2 parcelles (26 x 10 ³ m ²) 3 mois (pendant 2 ans : 1993 - 1994)	Drains (0,9 m)	339 - 415,1 mm (suivant années)	0-80	nd	0,0 - 0,78 (0,0 - 0,8)

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Southwick <i>et al.</i> , 1990	Louisiane USA	Atrazine Metolachlor	Limono-argileux	3 parcelles (40 x 10 ³ m ²) et 2 parcelles (20 x 10 ³ m ²) 243 jours (mai à juillet 1987)	Drains (1 m)	1091 mm	0,09 - 3,53 1,92 - 29,3	nd	0,62 (0,04) 2,76 (0,13)
Southwick <i>et al.</i> , 1992	Louisiane USA	Atrazine	Argileux	2 parcelles (3,2 x 10 ³ - 6,5 x 10 ³ m ²) 3 mois (pendant 2 ans : 1990 - 1991)	Drains (1 m)	459 - 489 mm (suivant années)	165 - 403 (suivant années et espacement des drains)	nd	39,5 - 118,1 (1,8 - 2,6)
Southwick <i>et al.</i> , 1993	Louisiane USA	Norflurazon	Limono-argileux	3 parcelles (40 x 10 ³ m ²) 293 et 352 jours (en 1988 et 1989)	Drains (1 m)	1000 - 2084 mm (suivant années)	1,42 - 10,81 (suivant années)	nd	0,68 - 3,66 (0,03 - 0,16)
Southwick <i>et al.</i> , 1995	Louisiane USA	Atrazine Metribuzine	Argileux	2 parcelles (3,2 x 10 ³ - 6,5 x 10 ³ m ²) 100 jours (pendant 2 ans : 1991 et 1992)	Drains (1 m)	551 - 653 mm (suivant années)	81,1 - 144 94	nd	18,35 - 24,49 (0,8 - 1,1) 10,51 (0,9)
Steenhuis <i>et al.</i> , 1990	New York, USA	Carbofuran Alachlor Atrazine	Limono-argileux Limono-argilo-sableux	4 parcelles (2,5 x 10 ³ m ²) 7 mois (en 1987)	Bougies poreuses (0,9 - 1,8 - 2,7 m) Drains (0,8 m)	400 mm environ	< ld	-	-
Suzuki, 2000	Japon	Pendimethaline Dimethoate Iprodione Linuron Acephate Prometryne	Sablo-limoneux	2 parcelles (64 m ²) 50 jours (pendant 2 ans : 1993 - 1994)	Bougies poreuses (0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,5 - 0,7 m)	281 - 955 mm (suivant années)	0,3 6,4 - 6,1 1 - 28 < 2 < 1 - 11 > 2 (prof. 0,7 m)	nd	nd

Auteurs	Pays	Pesticide	Nature du sol	Surface expérimentale (m ²) Durée de suivi (mois)	Type de prélèvement (profondeur en m)	Précipitations + irrigation (mm)	Concentrations (min-max) (µg.L ⁻¹)	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Pertes mesurées (g.ha ⁻¹ et (%))
Tasli <i>et al.</i> 1996	France	Atrazine DEA DIA	Limono-sableux	Parcelle (20 x 10 ³ m ²) 163 jours (pendant 2 années : 1991, 1992)	Bougies poreuses (0,3 - 0,8 m)	980 - 1095 (=pluie + irrig.) (suivant années)	0,2 - 8,6 0,8 - 14,3 0,3 - 6,9 (prof. 0,8 m)	3,48 7,06 5,07	6,53 (0,65) (= estimation)
Tindall et Vencill, 1995	Missouri USA	Atrazine 2,4-D Dicamba	Limoneux	6 parcelles (1 m ²) 6 mois (1992)	Plaques lysimétriques 1 m ² (1 - 1,3 m) Bougies poreuses (tous les 0,15 m)	670 mm env.	0,22 - 0,42 0,08 0,1 - 0,15 (prof. 1 m)	nd	112 (8) 43,8 (3) 84 (10)
Traub-Eberhard <i>et al.</i> , 1994	Allemagne	Isoproturon Pendimethaline Chloridazone Metamitron	Limoneux	3 parcelles (50 x 10 ³ - 11 x 10 ³ - 7 x 10 ³ m ²) 12 mois (en 1992/1993)	Drains (0,8 - 1,1 m)	840 mm	0 - 62 0 - 0,7 0,03 - 0,15 0,01 - 0,02	1,5 - 4,4 0,002 - 0,003 nd nd	0,8 - 3,5 (0,09 - 0,40) 0,08 (<0,001) nd nd
Traub-Eberhard <i>et al.</i> , 1995	Allemagne	Isoproturon Pendimethaline Metolachlor Chloridazone Metamitron Terbuthylazine	Limoneux Sableux	3 parcelles (nd) 6 ou 12 mois suivant sites (1992 et 1993)	Drains (0,8 - 1,1 m)	491 - 843 (suivant les sites)	0 - 62 0 - 0,7 0 - 0,1 0 - 0,15 0 - 0,02 0 - 1,4	0,02 - 4,4 <0,02 0,05 0,05 0,05 0,05	0,0015 - 4 (<0,0001 - 0,4) 0,008 (<0,001) nd nd nd nd
Villholth <i>et al.</i> , 2000	Danemark	Prochloraz	Limono-sableux	Parcelle (25 m ²) 9 jours (1993)	Drains (1,1 m)	300 mm (irrigation)	0 - 24 000	nd	0,84 (0,2)
Von Stryk et Bolton, 1977	Ontario Canada	Atrazine	Argileux	12 parcelles (929,6 m ²) 12 mois (pendant 5 ans : 1971-1975)	Drains (0,7 m)	nd	0,61 - 3,75	nd	0,11 - 17,31 (0,009 - 1,44)
Wehtje <i>et al.</i> , 1984	Nebraska USA	Atrazine	Sablo-limoneux	Parcelle (640 x 10 ³ m ²) 4 mois (pendant 2 ans : 1979, 1980)	Bougies poreuses (1,5 m)	442 - 550 (= pluie + irrig.) (suivant années)	0,1 - 2,2	nd	0,15 - 0,34 (0,0068 - 0,0077)
Yuan <i>et al.</i> , 2000	Illinois USA	Atrazine	Limono-argileux Limoneux	6 parcelles (33 x 10 ³ à 270 x 10 ³ m ²) 12 mois (de 1993 à 1996)	Drains (nd)	677 - 1296 (suivant années et stations)	0 - 24,1	0 - 8,8	0,03 - 5,4 (0 - 1,2)

Note complémentaire 2 : théorie et estimation des paramètres de transfert par CXTFIT (Toride *et al.*, 1999)

1. Modèle de transport à l'équilibre

Le transport à l'équilibre d'un soluté réactif est classiquement décrit par l'équation de convection-dispersion (CDE) avec une adsorption instantanée et des réactions de dégradation de 1^{er} ordre. Dans le cas particulier du flux à 1-D à travers un milieu homogène à saturation ou non, et pour des processus d'adsorption linéaire, l'équation de transport à l'équilibre est la suivante (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$R \theta (\partial c / \partial t) = \theta D (\partial^2 c / \partial x^2) - v \theta (\partial c / \partial x) - (\mu_l \theta + \rho \mu_s K_d) c \quad (1)$$

avec c la concentration dans la phase liquide ($M L^{-3}$), D le coefficient de dispersion ($L^2 T^{-1}$), v la vitesse porale moyenne ($L T^{-1}$) définie par q/θ , avec q la vitesse de Darcy ($L T^{-1}$), μ_l et μ_s sont les coefficients de dégradation dans les phases liquide et solide, respectivement (T^{-1}), t le temps (T) et x la coordonnée verticale (L).

2. Modèle de transport en non-équilibre

Dans le code CXTFIT, le non-équilibre physique est modélisé par un concept à double porosité. L'eau présente dans la phase porale, θ est divisée en une région d'eau mobile, θ_m , et une région d'eau immobile, θ_{im} (avec $\theta = \theta_m + \theta_{im}$). Le flux d'eau est alors restreint à la phase d'eau mobile, et les échanges de solutés entre les régions mobiles et immobiles sont supposés être contrôlés par diffusion. Les processus d'adsorption sont supposés être instantanés. Pour un flux à 1-D, les équations de transport pour la phase mobile (2) et la phase immobile (3) sont les suivantes (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$\theta_m R_m (\partial c_m / \partial t) = \theta_m D_m (\partial^2 c_m / \partial x^2) - \theta_m v_m (\partial c_m / \partial x) - \alpha (c_m - c_{im}) - (\theta_m \mu_{l,m} + f \rho K_d \mu_{s,m}) c_m \quad (2)$$

$$\theta_{im} R_{im} (\partial c_{im} / \partial t) = \alpha (c_m - c_{im}) - [\theta_{im} \mu_{l,im} + (1-f) \rho K_d \mu_{s,im}] c_{im} \quad (3)$$

avec les indices m et im pour les régions mobiles et immobiles, respectivement ; R_m et R_{im} les facteurs de retard des régions correspondantes : $R_m = 1 + (\rho K_d / \theta_m)$ et $R_{im} = 1 + (\rho K_d / \theta_{im})$.

La vitesse porale moyenne de la région mobile v_m ($L T^{-1}$) est définie par q/θ_m ; le coefficient de dispersion dans la région mobile D_m ($L^2 T^{-1}$) par $\theta_m D / \theta$; f la fraction des sites d'adsorption en contact avec la région mobile, et α le coefficient de transfert de masse entre les deux régions (T^{-1}).

3. Estimation des paramètres

Le code CXTFIT est utilisé pour estimer les paramètres de transport à partir des propriétés de flux mesuré et les BTCs expérimentales du traceur et du pesticide. Le problème inverse est résolu par une méthode d'inversion non linéaire des moindres carrés (Marquardt, 1963).

Les paramètres de transport sont estimés à partir du modèle à l'équilibre et du modèle de non-équilibre, résolvant sous forme adimensionnelle les équations (1) et (2-3). Pour le modèle à l'équilibre, on obtient :

$$R (\partial C / \partial T) = 1/P (\partial^2 C / \partial Z^2) - (\partial C / \partial Z) - \xi C \quad (4)$$

Pour le modèle de non-équilibre, les équations sont les suivantes :

$$\beta R (\partial C_m / \partial T) = 1/P (\partial^2 C_m / \partial Z^2) - (\partial C_m / \partial Z) - \omega (C_m - C_{im}) - \xi_m C_m \quad (5)$$

$$(1 - \beta) R (\partial C_{im} / \partial T) = \omega (C_m - C_{im}) - \xi_{im} C_{im} \quad (6)$$

Les paramètres adimensionnels sont définis de la manière suivante (Van Genuchten and Wagenet, 1989) :

$$T = vt/L \quad (7)$$

$$Z = x/L \quad (8)$$

$$P = vL/D \quad (9)$$

$$C = c/c_0 \quad (10)$$

$$C_m = c_m/c_0 \quad (10)$$

$$C_{im} = c_{im}/c_0 \quad (10)$$

$$\beta = (\theta_m + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d) \quad (11)$$

$$\phi_m = (\theta_m / \theta) \quad (12)$$

$$\omega = \alpha L/q \quad (13)$$

$$\xi = L(\mu_l + \rho\mu_s K_d / \theta) / v \quad (14)$$

$$\xi_m = L(\theta_m \mu_{l,m} + f\rho K_d \mu_{s,m}) / q \quad (15)$$

$$\xi_{im} = L(\theta_m \mu_{l,im} + (1-f) \rho K_d \mu_{s,im}) / q \quad (16)$$

Avec L la longueur de la colonne (L) et c_0 la concentration en soluté dans la solution injectée ($M L^{-3}$). Pour le modèle de non équilibre, avec un traceur non interactif, β correspond au ratio de la teneur en eau mobile, ϕ_m , sur la teneur en eau totale (eq. 12). A noter que le nombre de Péclet, P, est définie de manière identique pour les 2 modèles de transport.

Une faible valeur de ϕ_m indique un processus significatif de non-équilibre physique (région immobile non négligeable) et provient d'une vitesse importante des solutés dans la région mobile (v_m) et une élution précoce du soluté dans les effluents. Une petite valeur du coefficient d'échange, α , entraîne une diminution du pic de concentration et un retard pour la queue d'élution. Des valeurs extrêmes de α indiquent soit un mélange instantané des solutés entre les deux régions (valeur très élevée), soit pas de mélange (valeur proche de 0). Le paramètre f a le même effet que ϕ_m sur l'allure des BTCs, à savoir si f augmente, l'adsorption est plus importante dans la région mobile et le soluté apparaît plus tard dans les effluents (van Genuchten and Wierenga, 1976).

Etude du transfert de pesticides dans les sols

Exemple de divers herbicides organiques de synthèse

et d'un produit minéral : le cuivre

Partie 2 : Encadrement scientifique et travaux publiés

Habilitation à Diriger des Recherches présentée par
Sylvie DOUSSET



Griffage du sol à Vosne-Romanée

Table des matières

1	CURRICULUM VITAE	1
2	ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT	2
2.1	Activités d'enseignement à l'Université de Bourgogne depuis 1997	2
2.2	Diffusion des connaissances, pédagogie.....	4
2.3	Responsabilités collectives pour l'enseignement et la pédagogie.....	5
3	ANIMATION DE LA RECHERCHE, ENCADREMENTS D'ETUDIANTS & RESPONSABILITES COLLECTIVES	5
3.1	Résumé des activités scientifiques	5
3.2	Implication dans des programmes de recherche	7
3.3	Encadrement d'étudiants	9
3.4	Responsabilités collectives pour la recherche	11
4	LISTE DES TRAVAUX	12
5	PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES ET RESUMES DES AUTRES PUBLICATIONS.....	16

1 CURRICULUM VITAE

DOUSSET Sylvie

39 ans, née le 3 juillet 1966 à Orléans

GéoSol - Centre des Sciences de la Terre
Université de Bourgogne
6 Bd Gabriel - 21 000 DIJON
Tel : 03 80 39 68 88 – Fax : 03 80 39 63 87
email : Sylvie.Dousset@u-bourgogne.fr

Fonctions

- Depuis Janv. 2003 : **MCF** dans l'Equipe 'Dynamique des matières organiques et cycles biogéochimiques' - UMR 1229 MGS INRA-Université de Bourgogne.
- Depuis Oct. 97 : **Maître de Conférences** (poste 35 MCF 1223) en Science du Sol et Transfert de Polluants à l'Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre. Recherche effectuée au laboratoire Géosol. 'Transferts de pesticides dans les sols'
- Mars 97 - Août 97 : **Vacataire de l'Enseignement Supérieur** en Ecologie Générale à l'IUT de Metz-Thionville (138 H eq. TD).
Ingénieur Qualité au SETRAB (05/05/97 au 31/07/97) Etude basée sur une enquête concernant 'les concentrations en pesticides dans des produits issus de l'Agriculture biologique'.
- Oct. 95 - Sept. 96 : **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche** (poste 68 MCF 0218) en Sciences du Sol à l'ENSAIA. Recherche effectuée au laboratoire "Sols et Environnement". 'Transferts sol - plante : mobilisation des éléments traces métalliques'.
- Janv. - Avril 95 : **Chercheur postdoctoral** au Dipartimento di Scienza del Suolo e nutrizione della pianta. Facoltà di Scienze Agrarie e Forestali. Florence (Italie). 'Interactions de l'isoproturon avec des kaolinites et des montmorillonites homoioniques'.
- Mars 94- déc. 94 : **Chercheur postdoctoral** au sein de l'équipe "matière organique et xénobiotiques", Laboratoire de Phytopharmacie de l'ENSAIA et au CPB - CNRS. 'Suivi de divers produits phytosanitaires dans les eaux de drainage et de ruissellement de sols lorrains'.

Formation initiale

- Juin 1984 : **Baccalauréat série "C"**, lycée P. Bayen à Châlons en Champagne (AB).
- Sept. 1990 : **Diplôme d'Ingénieur Agronome**, ENSAIA - Nancy.
Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences Agronomiques, INPL - Nancy (B).
- Fév. 1994 : **Diplôme de Doctorat en Sciences Agronomiques**, INPL - Nancy. (très honorable avec félicitations). Directeurs de Thèse : C. MOUVET et M. SCHIAVON, Service des Micropolluants de l'Hydrosphère du BRGM d'Orléans et Laboratoire de Phytopharmacie de l'ENSAIA, respectivement. 'Evaluation des potentialités de lessivage de la terbutylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre'

Langues : Anglais, espagnol et notions d'italien

Autres activités : Voyages, randonnée, cyclisme, mycologie, cinéma, bricolage

2 ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

2.1 Activités d'enseignement à l'Université de Bourgogne depuis 1997

Filière (UFR)	Enseignement (nature)	Enseignement (type)	Année	Volume horaire (équivalent TD par année et par groupe d'étudiant)
DEUG B 1^{ère} année UFR Sciences Terre	Cartographie	TP & TD	1997- 2000	10
	Minéralogie- pétrographie	TP & TD	1997-2000	20
Licence des Sciences de la Terre et de l'Univers UFR Sciences Terre	Transfert de l'eau et des solutés dans les sols	CM, TP, TD & Terrain	1998-2003	20
Licence des Sciences de la Terre et de l'Environnement UFR Sciences Terre	Initiation aux Sciences du Sol	CM, TD & Terrain	depuis 2004	11
	Transfert de l'eau et des solutés dans les sols	CM, TP, TD & Terrain	depuis 2004	20
Licence des Sciences de la Vigne Institut Universitaire de la Vigne et du Vin	Science du Sol	Sorties, TP & TD	depuis 1997	9
Maîtrise de Biologie des Populations et des écosystèmes UFR Sciences Vie	Bioclimatologie	CM, TP & TD	1997-2002	8
	Science du Sol	CM, TP & TD	1997-2003	5
Maîtrise Science de la Terre et de l'Univers UFR Sciences Terre	Science du Sol	Sorties, TP & TD	1997-2003	18
	Sols et Paysages	Sorties, TP & TD	1997-1999	20
Maîtrise Science de l'Environnement UFR Sciences Terre	Science du Sol	Terrain, TP & TD	1999-2003	18
	Transferts de polluants et dépollution	Terrain, CM & TD	1999-2003	10
	Ecotoxicologie	CM & TD	1999-2003	10
	Sols et Paysages	Terrain, CM, TP & TD	1999-2003	20

Maîtrise des Sciences de la Vigne Institut Universitaire de la Vigne et du Vin	Herbicides, Vigne et Environnement	Terrain, CM, TP & TD	2001-2003	20
Master 1 STS 'Sciences Terre' & 'Sciences Environnement' UFR Sciences Terre	Science du Sol	Terrain	depuis 2003	10
Master 1 STS 'Sciences Environnement' & 'Sciences Physiques et Chimiques' UFR Sciences Terre UFR Sciences & Techniques	Ecotoxicologie	CM & TD	depuis 2003	10
Master 1 STS 'Sciences Environnement' UFR Sciences Terre	Sols et Paysages	Terrain, CM, TP & TD	depuis 2003	20
Master 1 STS 'Sciences Environnement' UFR Sciences Terre	Micropolluants dans les systèmes sol-eau	Terrain, CM, TP & TD	depuis 2003	25
Master 1 STS 'Sciences Vigne' UFR Sciences Terre	Science du Sol	Terrain, TP & TD	depuis 2003	8
	Agro-pédologie	CM & TD	Depuis 2003	6
Maîtrise des Sciences Biologiques et Médicales - Certificat Santé et Environnement UFR Pharmacie	Transfert des pesticides dans les sols et les eaux	CM	depuis 2001	3
Diplôme National d'œnologie Institut Universitaire de la Vigne et du Vin	Science du Sol	Terrain, TP & TD	depuis 2000	
Master 2 – STS Professionnel 'Vigne et terroirs' Institut Universitaire de la Vigne et du Vin	Herbicides, Vigne et Environnement	Terrain, CM, TP & TD	Depuis 2004	30
DESS 'Espace Rural & Environnement' UFR Sciences Terre	Transferts de polluants organiques Un exemple de relations sol-plante : la rhizosphère Cycle du carbone et matières organiques des sols	Terrain & CM	1997-2003	22

	Cycle du phosphore Valorisation des déchets en agriculture			
Master 2 STS - ERE Professionnel UFR Sciences Terre	Transferts de polluants organiques Stockage des déchets industriels et des déchets radioactifs	Terrain & CM	Depuis 2004	20
DEA 'Géosystèmes, Evolution & Environnement' UFR Sciences Terre	Plans d'échantillonnage et d'expérimentation Gestion durable des sols Cycle de la matière et pollution	CM	1999-2003	10
Master 2 STS - CEPS Recherche UFR Sciences Terre	Gestion durable des sols Transferts de polluants organiques Utilisation de molécules marquées au ¹⁴ C	CM	Depuis 2004	8
DESS 'Qualité, Environnement & Sécurité Industrielle' UFR Chimie	Transfert des polluants dans l'environnement & dépollution	Terrain & CM	1997-2003	6
Master 2 QESI Professionnel UFR Sciences & Techniques	Transfert des polluants dans l'environnement & dépollution	Terrain & CM	Depuis 2004	6
Dernière année de formation IUFM IUFM Dijon	Transfert des polluants organiques dans les sols et les eaux	CM	2000-2002	3
Formation continue ENESAD	Transfert des pesticides dans l'environnement	CM	2000)	4
DU 'Sciences de la Vigne' Institut Universitaire de la Vigne et du Vin	Herbicide, Vigne et Environnement	CM	depuis 2002	3

Ces enseignements représentent l'équivalent environ de 192 h équivalents TD par année, répartis de la manière suivante : 25% CM - 25% TD - 50% Terrain et TP en salle.

2.2 Diffusion des connaissances, pédagogie

Création de nouveaux enseignements (écotoxicologie, gestion des déchets...) à l'UFR Sciences de la Terre

Participation à la 'Science en fête'

Participation aux 'Journées Portes Ouvertes' de l'université

Collaboration avec le SIO à la mise en place des 'Jeudis de l'entreprise' consacrés aux métiers de l'Environnement' en novembre 2003.

2.3 Responsabilités collectives pour l'enseignement et la pédagogie

Responsabilités pédagogiques :

Responsable de la MSE depuis sa création en 1999 et actuellement de la première année du Master VTES 'Sciences de l'Environnement' depuis 2003 (présidence du jury et responsable des stages).

Responsable du module 'Gestion durable des sols' depuis 1999 du DEA GEE, actuellement deuxième année du Master Recherche CEPS.

Participation à la mise en place des filières dans le cadre de la réforme LMD au sein du Centre des Sciences de la Terre.

Responsabilités collectives :

Membre du Conseil d'Administration de l'UFR (1999-2003)

Vice-présidence de la Commission de Spécialistes 35-36 de 2000 à 2004 et de la Commission de Spécialistes 35-36-67 depuis 2004

Elue au Conseil National des Universités, section 36 depuis 2002.

3 ANIMATION DE LA RECHERCHE, ENCADREMENTS D'ETUDIANTS & RESPONSABILITES COLLECTIVES

3.1 Résumé des activités scientifiques

L'utilisation croissante d'engrais et de pesticides depuis la seconde guerre mondiale a permis à la France d'atteindre une autosuffisance alimentaire. Mais ces nouvelles pratiques agricoles ont également favorisé la présence de nitrates et de pesticides dans les eaux de surface et souterraines à des concentrations pouvant être dommageables pour l'environnement (écosystèmes, santé humaine). Le sol est un compartiment clé pour l'étude du devenir des pesticides dans l'environnement, plus particulièrement lorsqu'on s'intéresse à la qualité des eaux. En effet, le sol est un milieu poreux au travers duquel les pesticides transitent par divers processus mais peut être également considéré comme un 'bioréacteur' dans lequel les pesticides peuvent subir des transformations. Mes travaux concernent le lessivage des pesticides dans les sols à vocation de grandes cultures, et également dans les sols viticoles depuis mon recrutement comme Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne.

Diverses échelles pour aborder le lessivage des herbicides dans les sols

La mobilité des pesticides a été mesurée en utilisant de nombreux dispositifs expérimentaux tels que les parcelles drainées, les lysimètres ainsi que les colonnes de sol tamisé ou structuré en conditions de laboratoire ou en conditions extérieures. L'objectif de ce chapitre plus méthodologique que les deux chapitres suivants, est de discuter des apports et des limites des différentes échelles de travail pour l'étude du lessivage des pesticides. Au long de mon parcours, j'ai eu l'occasion de travailler à ces diverses échelles, et les résultats s'y rapportant sont présentés dans ce mémoire. Les travaux réalisés à l'échelle de la parcelle drainée correspondent à des travaux post-thèse que j'ai

réalisés à l'ENSAIA de Nancy. Les études réalisées à l'échelle de la colonne sont des travaux que j'ai encadrés ou co-encadrés après mon recrutement à l'Université de Bourgogne. Une place particulière a été faite aux travaux portant sur la comparaison du transport de traceurs et de pesticides dans des colonnes de sol tamisé et des colonnes de sol structuré d'un même sol. Il apparaît que la parcelle drainée et les colonnes de sol structuré sont des outils adéquats pour étudier le lessivage des pesticides dans les sols, contrairement à la colonne de sol tamisé. Néanmoins les parcelles n'étant drainées que pour des sols à texture fine à très fine, il n'est pas possible de travailler à cette échelle pour les sols à texture grossière. D'autre part, l'échelle de la parcelle n'est peut être pas la plus pertinente pour étudier certains mécanismes de transport à travers les sols car il est difficile de trouver des explications ou une cause précise étant donné les nombreux phénomènes interagissant à cette échelle. En 30 ans de suivi de pesticides dans les eaux, on montre en fait, avec l'exemple récent du glyphosate que toutes les molécules appliquées sur les parcelles sont susceptibles d'être retrouvées dans les eaux. Il semble donc qu'indifféremment de leur propriétés physico-chimiques, les pesticides peuvent migrer dans le sol et atteindre les eaux souterraines. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence de flux préférentiel mis en évidence dans de nombreuses études, et également par le transport facilité de ces pesticides, beaucoup moins documenté. Ainsi nous nous sommes intéressés à l'influence de deux éléments présents dans les sols viticoles et susceptibles d'interagir avec les pesticides : le cuivre présent dans les sols provenant de l'application de la bouillie bordelaise et la matière organique dissoute (MOD) apporté lors de l'épandage d'amendements organiques.

Matières exogènes pouvant perturber la mobilité d'un herbicide dans le sol : exemple du cuivre et de la MOD

Très peu de travaux ont été réalisés sur l'influence des teneurs en Cu du sol sur le lessivage des pesticides, tandis que les travaux traitant du rôle de la MOD sur le lessivage des pesticides sont contradictoires.

Des travaux de complexation de Cu avec plusieurs pesticides nous ont permis de confirmer l'hypothèse envisagée à partir des résultats du lessivage du diuron en lysimètres, à savoir la non-formation de complexes de Cu avec le diuron, ni avec ses métabolites pour des sols acides et des sols calcaires. Il n'y a donc pas d'interaction directe Cu-diuron qui modifierait son comportement dans le sol. Au contraire, des pesticides tels que le glyphosate et l'aminotriazole montrent des possibilités de complexation avec Cu. Le glyphosate est lessivé sous forme libre et sous forme de complexes Cu-glyphosate dans les deux types de sols en sol tamisé. Ces 2 herbicides étant largement appliqués en sols viticoles, il serait donc intéressant de poursuivre ce travail par des études de transfert du glyphosate et de l'aminotriazole en colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire et/ou en conditions extérieures. La quantification des pourcentages de molécules lessivées sous forme liée et sous forme libre permettrait d'évaluer l'importance de la complexation dans le lessivage de certains pesticides. Avant de pouvoir mettre en place ces expérimentations, des travaux de mise au point analytique concernant le dosage de ces deux molécules, commencés au laboratoire, mais non encore aboutis, doivent être finalisés.

Des travaux concernant les actions retardatrices ou accélératrices de l'apport d'amendements organiques sur le transfert vertical du diuron sont en cours de réalisation. Nous nous intéressons plus particulièrement au rôle de la MOD provenant de ces amendements. Divers amendements organiques

ont été choisis pour leur nature et leur degré de maturité différents. Les premiers résultats semblent montrer que l'élution du diuron sur des colonnes remplies de billes de verre peut être accélérée dans le cas de certains composts, et ralentie dans d'autres cas. Nous essayons actuellement de trouver des explications à ces résultats : concentration, composition de la MOD, complexation. Dans un second temps, si des complexes sont mis en évidence, le transfert de ces complexes sera étudié en colonnes de sol structuré.

Du désherbage chimique à des pratiques culturales alternatives pour une agriculture durable

Du fait de nombreuses sources de pollution, les ressources en eau potable vont se raréfier et devenir un problème crucial de nos sociétés développées. Il est donc urgent de proposer des solutions pour préserver la qualité de l'eau. Des pratiques culturales telles que l'enherbement, le travail du sol, le désherbage thermique sont envisagées dans le cas de cultures pérennes : vignes, vergers... Quelques travaux ont été publiés à ce sujet, mais de nombreuses interrogations demeurent, notamment en ce qui concerne le rôle de ces pratiques agricoles sur le lessivage des pesticides. J'aimerais orienter mes travaux dans cette voie. Toujours dans le cadre de ces pratiques agricoles alternatives, il apparaît également important de quantifier la part de pesticides perdus par érosion et ruissellement, et celle perdue par lessivage à l'échelle de la parcelle.

3.2 Implication dans des programmes de recherche

Coordination de trois programmes

- Transfert et dégradation de produits phytosanitaires dans le bassin versant viticole de Vosne Romanée - 2000-2002; Coordinatrice : Sylvie DOUSSET; en collaboration avec l'INRA (Dijon) et divers organismes socio-professionnels (SRPV, Agence de l'Eau); cofinancement par le Conseil Régional de Bourgogne; 600 kF sur 2 ans.
- Mise au point d'une méthode d'évaluation des risques de transfert des produits phytosanitaires à l'aide de lysimètres - 2002-2003; Coordinatrice : Sylvie DOUSSET; en collaboration avec l'INRA (Dijon) ; cofinancement par le Conseil Régional de Bourgogne; 120 kF.
- Impact des amendements organiques sur la rétention et la mobilité de pesticides dans les sols. 2006-2009 ; Coordinateurs : Abdelmalek DAHCHOUR & Sylvie DOUSSET ; Projet de Recherche Agronomique pour le Développement. ; en partenariat avec l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II.

Participation à des programmes de recherche

- Influence des pratiques agro-viticoles sur la qualité des sols et de l'environnement : indicateurs et modélisation - 2000-2002; Coordinateur : Rémi CHAUSSOD (INRA, Dijon); en collaboration avec l'INRA (Reims), l'Université de Rennes (Paimpont), et différents organismes (Chambres d'Agriculture, Lycées Viticoles, BIVB, ITV, CIVC); financement par le Conseil Régional de Bourgogne et le Conseil Régional de Champagne; 1200 kF sur 3 ans.
- Modélisation du transfert et des transformations biotiques et abiotiques de deux polluants organiques (isoproturon et isopropyl-aniline) dans les sols - 2001-2003; Coordinateur : Guy SOULAS (INRA, Dijon); en collaboration avec l'INRA (Grignon, Avignon) et l'Université de Savoie (Chambéry);

financement INSU-CNRS programme PNRSE (Programme National de Recherche Sols et Erosion); 800 kF sur 3 ans.

- Effet du cuivre sur la dissipation des pesticides organiques dans les systèmes sol-eau - Décembre 2001-Août 2003 ; bourse d'études post-doctorales (Chateaubriand), Astrid JACOBSON (Université de Cornell, NY, USA).

- Biobacs : évaluation et prévention des risques environnementaux - 2002-2004 ; Coordinateur : Jean-Claude FOURNIER (INRA, Dijon) ; en collaboration avec l'ENESAD (Dijon) ; cofinancement INRA-Région programme DADP ; 66 000 euros sur 2 ans.

- Relations entre structures paysagères, transferts hydriques et flux géochimiques, état écologique des milieux aquatiques -2005-2008, en partenariat avec l'INRA et le CNRS de Rennes, le Cemagref de Bordeaux et de Lyon, l'INRA et l'Université de Savoie, et l'INRA et l'Université de Pau. Programme National coordonné ANR : Ecosphère Continentale - Risques Environnementaux. Coordination Catherine GRIMALDI (INRA Rennes) et Bernard MONTUELLE (Cemagref Lyon).

- Etude des effets des pesticides sur les paramètres environnementaux dans les agro-systèmes cotonniers du Burkina-Faso - 2005-2007 ; en partenariat avec le Centre National de Recherche Scientifique et Technologique (CNRST) et l'Université Polytechnique de Bobo-Dioulasso. Coordination Michel SEDOGO (CNRST).

Autres projets déposés (non retenus, ou évaluation en cours)

- Juin 1998 : Nouvelles pratiques agro-viticoles et transfert de produits phytosanitaires vers les nappes en Bourgogne; en collaboration avec le BRGM (Orléans); demande de financement au MENRT (opération "coup de pouce"). 176 kF sur 2 ans. Projet non retenu.

- Mars 2000 : Exportation de produits phytosanitaires par les eaux de drainage - suivi du dispositif expérimental de Virey-Le-Grand, 71; en collaboration avec l'ENESAD (Dijon) et l'INRS-Eau (Québec, Canada); demande de financement au MATE (évaluation et réduction des risques liés à l'utilisation des pesticides). 551 kF sur 3 ans. Projet non retenu.

- Mars 2001 : Spatialisation des processus de contamination des eaux de parcelles agricoles par interfaçage d'un système d'information géographique et d'un modèle agronomique : cas des produits phytosanitaires et des nitrates pour le site de Virey-Le-Grand (71); en collaboration avec l'ENESAD, l'INRS-Eau et le CNERT; financement MENRT (Action Concertée Incitative "jeunes chercheurs"). Projet non retenu.

- Mai 2005 : Impact des pratiques culturales sur le comportement des pesticides en zone semi-aride ; en partenariat avec la faculté des Sciences de Rabat et l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II. Programme d'Action Intégrée Volubilis (Maroc). Projet en cours d'évaluation.

Participation et présentation de travaux à des Séminaires de Recherches Avancées de l'OTAN

1997: 'Bioavailability of organic xenobiotics in the environment'. August 18-29,1997. Jeseník, Czech Republic.

2000: 'Environmentally-acceptable pollution and reclamation endpoints : scientific issues and policy development'. September 3-14, 2000. Visegrad, Hungaria.

2002: 'Use of humates to remediate polluted environments : from theory to practice'. September 23-29, 2002. Zvenigorod, Russia.

3.3 Encadrement d'étudiants

Encadrement de stage post-doctoral

Déc. 2001-Août 2003 : Astrid JACOBSON (Cornell University) - Effet du cuivre sur le transfert du diuron dans les sols viticoles (exemple de la Bourgogne et du Beaujolais).

Travaux en collaboration : P16 ; C22 ; C26.

Situation actuelle : post-doc à l'Université de Cornell (USA)

Participation à l'encadrement de thèse

Juillet 99-Sept. 99 : **Shabnam Qureshi** - Transport préférentiel de métaux par le carbone organique dissous dans des colonnes de sol structuré. Université de Cornell, NY, USA. En collaboration avec Philippe Baveye.

Travaux en collaboration : P14.

Soutenance en janvier 2003

Cursus post-thèse : post doc à l'Université du Montana.

Co-encadrements de thèse

1998-2002 : **Corinne Parat** - Interactions entre matière organique, éléments traces métalliques et activités biologiques dans les sols de culture. Bourse cofinancée INRA et ADEME.

Co-encadrement : Francis Andreux, Rémi Chaussod. En collaboration avec Jean Lévêque & Sylvie Dousset.

Travaux en collaboration : P7 ; P9 ; C9 ; C13.

Soutenance le 22 avril 2002.

Cursus post-thèse : post-doc à l'Université de Pau.

2000-2004 : **David Landry** - Nouvelles pratiques agro-viticoles et transferts des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines. Bourse MENRT.

Co-encadrement : Francis Andreux (30%) & Sylvie Dousset (70%)

Travaux en collaboration : P15 ; C19 ; C24 ; C27 ; C28 ; R8 ; R10 ; R11.

Soutenance le 9 juillet 2004

Cursus post-thèse : ATER à l'Université de Bourgogne

2002-2005 : **Mathieu Thévenot** - Influence des amendements organiques sur le transfert facilité de pesticides en zones viticoles - Bourse MENRT.

Co-encadrement : Francis Andreux (30%) & Sylvie Dousset (70%)

Travaux en collaboration : C29 ; R12 ; R13.

Soutenance prévue en 2006.

Encadrement et co-encadrement d'étudiants de DEA

2000 : **Etienne Goulet** - Influence des techniques d'entretien sur la stabilité structurale des sols viticoles. DEA 'Géosystème-Evolution-Environnement', Dijon.

Co-encadrement : Rémi Chaussod (INRA, Dijon) (50%) & Sylvie Dousset (50%).

Travaux en collaboration : P12 ; C14.

Cursus post-DEA : chargé d'études à la Cellule 'Terroirs viticoles', INRA-Angers.

2000 : **David Landry** - Transfert du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré. DEA GEE, Dijon.

Encadrement : Sylvie Dousset (100%)

Travaux en collaboration : P10 ; C16.

Cursus post-DEA : doctorat (UMR 1229 - GéoSol - Dijon)

2001 : **Daniel Hardy** - Comparaison du transfert de l'isoproturon et de l'isopropyl-aniline en colonnes de sol structuré et en colonnes de sol perturbé. DEA GEE, Dijon.

Encadrement : Sylvie Dousset (100%)

Travaux en collaboration : -

Cursus post-DEA : non connu

2002 : **Séverine Hennequin** - Techniques d'entretien des sols et qualité bio-physico-chimique des sols de vigne (Macon-Clessé, 71).

Encadrement : Rémi Chaussod (INRA, Dijon) (50%) & Sylvie Dousset (50%).

Travaux en collaboration : en préparation

Cursus post-DEA : diplôme double compétence 'Environnement et Qualité'

2002 : **Mathieu Thévenot** - Influence de la structure du sol sur le transport préférentiel de l'isoproturon en colonnes de sol structuré (Citeaux, 21). DEA, Dijon.

Encadrement : Sylvie Dousset (100%).

Travaux en collaboration : P17 ; C17 ; C18 ; C23.

Cursus post-DEA : doctorat (UMR 1229 - GéoSol - Dijon)

2002 : **Cédric Mattesco** – Transfert de carbone organique dissous dans un sol forestier brun acide sous végétation contrastée. DEA GEE, Dijon.

Encadrement : Philippe Amiotte-Suchet (70%) & Sylvie Dousset (30%).

Travaux en collaboration : C20.

Cursus post-DEA : enseignant contractuel au CFPPA de Quetigny.

2003 : **Jean-Baptiste Dessogne** - Influence de la structure du sol et d'un amendement organique sur le lessivage du diuron et de l'oryzalin - essais de modélisation. DEA GEE, Dijon.

Encadrement : Sylvie Dousset (100%).

Travaux en collaboration : C24 ; C25.

Cursus post-DEA : DSER (UMR 1229 - GéoSol - Dijon).

Encadrement d'étudiants de DSER

2004 : **Jean-Baptiste Dessogne** - Influence de la teneur en cuivre d'un sol viticole sur le lessivage du diuron et du glyphosate. DSER, Dijon.

Encadrement : Sylvie Dousset (100%).

Travaux en collaboration : R11.

Cursus post-DEA : Doctorat (Université de Reims).

Depuis 1998 encadrement d'étudiants en stage de Maîtrise (MSTU, MSE) et tutorat de plusieurs étudiants de DSER, de DESS 'Espace Rural et Environnement' et de licence 'Sciences Terre et de l'Univers' (2 à 3 étudiants par an).

Je bénéficie de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche depuis octobre 2001.

3.4 Responsabilités collectives pour la recherche

Au sein du laboratoire

- Au sein du Secteur Analytique du Centre des Sciences de la Terre, la comptabilité du SA m'a été confiée en 1998 et 1999.
- Actuellement je suis en charge d'une salle d'analyses (chromatographies) et d'une salle d'expérimentations (transfert de pesticides).
- Je m'occupe également depuis mon arrivée dans le laboratoire en 1997 de la gestion de la bibliothèque scientifique de Géosol.

Membre d'associations scientifiques et de groupes de travail

- Membre du Groupe Français des Pesticides (GFP) depuis 1990.
- Membre de l'Association Française pour l'Etude des Sols (AFES) depuis 1992.
- Participation au groupe de travail et de réflexion du Groupe Régional d'Action contre la Pollution par les Produits Phytosanitaires dans l'Environnement (GRAPPE) depuis sa création en juin 1998.
- Membre de l'Association Française de Protection des Plantes (AFPP) et animatrice du groupe de travail "Herbicides et Sols" depuis septembre 2000. Préparations de la 18^{ème} Conférence du COLUMA (Toulouse en 2001) et 19^{ème} Conférence du COLUMA (Dijon en 2004). Pour ces 18^{ème} et 19^{ème} Conférences, j'ai eu en charge la relecture et la coordination des communications du thème T4 : Comportement des herbicides dans les milieux : eau, air, sol.
- Participation à l'action 66 du COST à Budapest en 1997.
- Membre du Groupe Français d'Humidimétrie et de traNsfert en milieu poreux (GFHN) depuis 2001.

Participation à l'organisation de Congrès

IHSS 1997 : Journées du Groupe Français de l'IHSS - 'Analyse et Diversité des Substances Humiques Naturelles'. 27-28 novembre 1997, Dijon.

ACE 2001 : 2nd European Meeting on Environmental Chemistry. December 12-15, 2001, Dijon.

COLUMA 2001 : 18^{ème} Conférence du COLUMA – Journées Internationales sur la Lutte contre les Mauvaises Herbes. 5 - 7 décembre 2001, Toulouse.

GFHN 2003 : 28^{ème} Journées Scientifiques du Groupe Français d'Humidimétrie et de traNsfert en milieu poreux. 25 et 26 novembre 2003, Dijon.

GFP 2004 : 34^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides. 26 - 28 mai 2004, Dijon.

COLUMA 2004 : 19^{ème} Conférence du COLUMA - Journées Internationales sur la Lutte contre les Mauvaises Herbes. 8 - 10 décembre 2004, Dijon.

Relecture d'articles

Australian Journal of Soil Science, CATENA, Compte-Rendus de l'Académie de l'Agriculture, Journal of Contaminant Hydrology, Journal of Environmental Quality, Soil Use and Management, Weed Research.

4 LISTE DES TRAVAUX

Les publications Px*, Cx* et Rx* concernent les travaux réalisés dans le cadre du doctorat.

Dans des revues internationales à comité de lecture – Rang A

P1*. Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. 1994. Sorption of terbutylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere* 28(3), 467-476.

P2*. Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soils relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere* 30(3), 511-524.

P3*. Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. 1997. Degradation of [¹⁴C]terbutylazine and [¹⁴C]atrazine in laboratory soil microcosms. *Pesticide Science* 49, 9-16.

P4. Pantani O., **Dousset S.**, Schiavon M., Fusi P. 1997. Adsorption of isoproturon on homoionic clays. *Chemosphere* 35(11), 2619-2626.

P5. Dousset S., Morel JL., Jacobson A., Bitton G. 2001. Copper binding capacity of root exudates of cultivated plants and associated weeds. *Biology and Fertility of Soils* 34, 230-234.

P6. Dousset S., Lévêque J., Jault S., Milloux MJ., Andreux F. 2002. Assessing transfer of pentachlorophenol in soil columns from ¹³C isotope. *Science of the Total Environment* 291, 99-104.

P7. Parat C., Chaussod R., Lévêque J., **Dousset S.**, Andreux F. 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science* 53, 663-669.

P8. Piutti S., Semon E., Landry D., Hartmann A., **Dousset S.**, Lichtfouse E., Topp E., Soulas G., Martin-Laurent F. 2003. Isolation and characterisation of Nocardiods sp. SP12, an atrazine-degrading bacterial strain possessing the gene *trzN* from bulk- and maize rhizosphere soil. *FEMS Microbiology Letters* 221, 111-117.

P9. Parat C., Lévêque J., **Dousset S.**, Chaussod R., Andreux F. 2003. Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376, 243-247.

P10. Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2004. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* 54, 735-742.

- P11. Dousset S.**, Babut M., Andreux F., Schiavon M. 2004. Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *Journal of Environmental Quality* 33, 294-301.
- P12.** Goulet E., **Dousset S.**, Chaussod R., Bartoli F., Doledec AF., Andreux F. 2004. Water-stable aggregates and organic matter pools in a calcareous vineyard soil under four soil surface management systems. *Soil Use and Management* 20, 318-324.
- P13. Dousset S.**, Chauvin C., Durllet P., Thévenot M. 2004. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere* 57, 265-272.
- P14.** Qureshi S., Richards B.K., Steenhuis T.S. McBride M.B., Baveye P., **Dousset S.** 2004. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge. *Environmental Pollution* 132, 61-71.
- P15.** Landry D., **Dousset S.**, Fournier J.C., Andreux F. 2005. Effectiveness of grass cover in reducing leaching of glyphosate and AMPA in Burgundy vineyard soils. *Environmental Pollution*, 138, 191-200.
- P16.** Jacobson A.R., **Dousset S.**, Guichard N., Baveye P., Andreux F. 2005. Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper. *Environmental Pollution*, 138, 250-259.
- P17. Dousset S.**, Thevenot M., Pot V., Andreux F. Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *Soumise à Journal of contaminant hydrology*.
- P18.** Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere*, sous presse.

Dans d'autres revues à comité de lecture – Rang B

- PB1*. Dousset S.** & Mouvet C. 1997. Lessivage de la terbutylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth & Planetary Sciences* 325, 335-342.
- PB2. Dousset S.**, Morel J.L., Wiart J. 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de stations d'épuration. *Etude et Gestion des Sols* 6(2), 105-114.

Thèse de doctorat

- Dousset S.** 1994. Evaluation des potentialités de lessivage de la terbutylazine et de l'atrazine dans trois sols de la Région Centre. Doctorat I.N.P.L. - Nancy, 161 p.

Posters et communications à des colloques nationaux et internationaux

- C1*. Mouvet C., Dousset S.**, Landreau A. 1992. Combinaison d'approches pour l'étude des transferts de pesticides depuis la surface du sol jusqu'aux eaux souterraines. Colloque Phyt'eau 21-22 octobre 1992, Versailles, 81-86.
- C2*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1993. Adsorption et désorption de l'atrazine et de la terbutylazine dans deux sols de la région Centre. XXIII congrès du Groupe Français des Pesticides, 25-26 mai 1993, Lyon, 48-56.
- C3*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1993. Sorption and desorption of atrazine and terbutylazine by two different soils. 3rd Workshop 'Geologists against the destruction of the living Environment'. 15 novembre 1993, Prague.
- C4*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1994. Dégradation et immobilisation de la terbutylazine et de l'atrazine dans deux sols de la région Centre. XXIV congrès du Groupe Français des Pesticides, 18-19 mai 1994, Bordeaux, 31-40.
- C5*. Mouvet C., Dousset S.**, Schiavon M. 1994. Column and batch experiments on atrazine sorption on three soils from Centre Region. 5th International Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects. 26-29 avril 1994, Bruxelles, 120-126.
- C6. Dousset S.**, Schiavon M., Babut M., Portal J.M. 1996. Contamination des eaux de drainage par la bentazone et l'alachlore. Cinquièmes Journées Nationales de l'Etude des Sols - A.F.E.S., 23 - 25 avril 1996, Rennes, 111-112.
- C7. Pantani O.L., Dousset S.**, Fusi P., Schiavon M. 1996. Indagini sulle interazioni dell'erbicida isoproturon con minerali argillosi. XIV congrès national de la Società Italiana di Chimica Agraria, 25-27 septembre 1996, Rimini.

- C8. Dousset S.**, Morel J.L., Bitton G. 1996. Metal binding capacity of root exudates of cultivated plants and associated weeds. Second International Symposium - ISMOM 96, 3-6 septembre 1996, Nancy.
- C9.** Parat C., Lévêque J., **Dousset S.**, Andreux F., Chaussod R. 1999. Grain size distribution of copper and organic matter in copper contaminated vineyard soils. Colloque EUG (European Union of Geosciences), 28 mars-1^{er} avril 1999, Strasbourg (affiche).
- C10.** Andreux F., **Dousset S.**, Soulas G. 1999. Le devenir des pesticides dans les sols. 1 le transfert des pesticides : les processus de dégradation peuvent-ils le prévenir ? 6^{ème} Colloque Professionnel des Vins de Bourgogne, 2 décembre 1999, Beaune, 34-43.
- C11.** Andreux F., Chaussod R., Courde L., **Dousset S.**, Lévêque J., Nouaim R., Reuter S. 1999. Le devenir des pesticides dans les sols. 2 le pouvoir épurateur des sols vis-à-vis des pesticides : un enjeu illusoire ? 6^{ème} Colloque Professionnel des Vins de Bourgogne, 2 décembre 1999, Beaune, 44-51.
- C12. Dousset S.**, Lévêque J., Jault S., Milloux M.J., Andreux F. 2000. Use of ¹³C-isotope for estimating transfer of pentachlorophenol in soil-water systems. 1st Mediterranean Workshop "Research and European Policy on Pesticide Residues in Mediterranean Countries", 10-12 mai 2000, Athènes.
- C13.** Parat C., Lévêque J., **Dousset S.**, Andreux F., Chaussod R., Lineres M. 2000. Long term effect of organic amendments on the distribution of copper, iron and manganese in a sandy soil. 10th International Meeting of the International Humic Substances Society, 24-28 juillet 2000, Toulouse, 505-510.
- C14.** Andreux F., **Dousset S.**, Goulet E., Chaussod R. 2000. New techniques of soil care in the vineyards of Champagne and Burgundy. 3rd International Colloque Bourgogne-Californie-Oregon, 13-15 novembre 2000, Dijon.
- C15. Dousset S.**, Lévêque J., Jault S. 2000. Assessment of pentachlorophenol transfer in soil micro-columns using ¹³C-isotope. 1^{ères} Journées Françaises des Isotopes Stables et de Chimie Environnementale, 13-15 décembre 2000, Nancy.
- C16.** Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2001. Transfert du diuron et de l'oryzalin en lysimètres dans trois sols viticoles non perturbés (Vosne-Romanée, 21). 31^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides, Lyon, 15-17 Mai 2001, 229-237.
- C17. Dousset S.**, Thévenot M., Andreux F. Use of brilliant blue for tracing pesticide transport in undisturbed soil lysimeter. 15 International Symposium on Environmental Biogeochemistry 'Biogeochemical Processes and Cycling of elements in the Environment', Wroclaw, Poland, 11-15 September 2001.
- C18. Dousset S.**, Thévenot M., Soulas G., Andreux F. 2002. Assessing transfer of isoproturon in undisturbed soil columns using bromide and brilliant blue tracers. 32^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides et 2^{ème} Colloque du Groupe Marocain de Recherches pour l'Environnement, Marrakech, 29-31 Mai 2002.
- C19.** Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2002. Transfert du diuron et de l'oryzalin dans trois sols viticoles en conditions extérieures (Vosne-Romanée, 21). 32^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides et 2^{ème} Colloque du Groupe Marocain de Recherches pour l'Environnement, Marrakech, 29-31 Mai 2002.
- C20.** Amiotte Suchet P., Mattesco C., **Dousset S.**, Lévêque J., Linglois N., Andreux F. 2002. Transferts de carbone organique dissous dans deux Alocrisols forestiers sous végétation contrastée : étude expérimentale en colonnes de sol non perturbé. Journées Nationales de l'Etude des Sols, 22-24 octobre 2002, Orléans.
- C21. Dousset S.**, Chauvin C., Durlot P., Thévenot. 2003. Leaching of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns. 33^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides et 3rd Mediterranean Group of Pesticide Research, Aix-en-Provence, 20-24 Mai 2003.
- C22.** Jacobson A.R., **Dousset S.**, Baveye P., Andreux F. 2003. Evaluation of copper II-herbicide complexation using potentiometric titration. 33^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides et 3rd Mediterranean Group of Pesticide Research, Aix-en-Provence, 20-24 Mai 2003.
- C23.** Thévenot M., **Dousset S.**, Pot V., Andreux F. 2003. Evaluating equilibrium and non-equilibrium leaching in undisturbed and sieved soil columns. 33^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides et 3rd Mediterranean Group of Pesticide Research, Aix-en-Provence, 20-24 Mai 2003.

C24. Landry D., Dessogne J.-B., **Dousset S.**, Andreux F. 2003. Modélisation de la dynamique de l'eau en colonnes de sol tamisé et structuré. *In* : 28^{ème} Journées Scientifiques du Groupe Francophone Humidité et de TraNsfert en milieu poreux. Dijon, 26-28 Novembre 2003.

C25. Dessogne J.-B., Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2003. Estimation des paramètres contrôlant le transfert d'un traceur et de deux herbicides dans un sol structuré, à l'aide du modèle CXTFIT. *In* : 28^{ème} Journées Scientifiques du Groupe Francophone Humidité et de TraNsfert en milieu poreux. Dijon, 26-28 Novembre 2003.

C26. Jacobson A., **Dousset S.**, Guichard N., Baveye P., Andreux F. 2004. Diuron mobility in copper contaminated soil. 34^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides, Dijon, 26-28 Mai 2004.

C27. Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2004. Efficacité de l'enherbement sur le lessivage du diuron et du glyphosate en sol viticole non perturbé. 34^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides, Dijon, 26-28 Mai 2004.

C28. Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2004. Influence de l'enherbement sur le lessivage du glyphosate en sols viticoles. 3^{èmes} Rencontres Scientifiques et Techniques du réseau Vignes & Vins septentrionaux, Colmar, 1 & 2 avril 2004.

C29. Thévenot M., **Dousset S.**, Thuriès L., Andreux F. 2004. Impact d'amendements organiques sur le transfert du diuron. 34^{ème} Congrès du Groupe Français des Pesticides, Dijon, 26-28 Mai 2004.

Chapitre de livre

1. Effets sur les éléments traces métalliques (ETM) des boues, des sols et des récoltes (Chap. 5). "Les boues chaulées des stations d'épuration municipales". Collection *Données et Références*. ADEME, 2000, 258 pp.

Rapports scientifiques et techniques

R1*. Mouvet C., **Dousset S.** 1991. Migration de micropolluants organiques dans des systèmes solide/eau. Principaux résultats scientifiques et techniques. Rapport scientifique 1990/1991 du BRGM, 191-192.

R2*. **Dousset S.**, Mouvet C., Defoix D., Schiavon M. 1993. Lessivage de l'atrazine au travers de trois sols de la région Centre. Etudes en lysimètres sous conditions naturelles. GREPPES, Programme des opérations de protection des eaux contre les produits phytosanitaires en région Centre. Compréhension des mécanismes de transfert des produits phytosanitaires dans les eaux, 86-100.

R3*. **Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1993. Dégradation et immobilisation de l'atrazine dans trois sols de la région Centre. Rapport BRGM R36780, 33 p.

R4*. Mouvet C., **Dousset S.**, Schiavon M. 1993. Migration de l'atrazine au travers de lysimètres réalisés avec trois sols typiques de la région Centre. principaux résultats scientifiques et techniques. Rapport scientifique 1992/1993 du BRGM, 17-175.

R5. Schiavon M., **Dousset S.**, Portal J.M., Guimont H.P. 1994. Transfert par les eaux de drainage de divers produits phytosanitaires dans trois sols de Lorraine. Rapport d'activité pour l'Agence de l'eau Rhin-Meuse. 25 p.

R6. Mouvet C., Amalric L., Maciag C., Broussard S., Moreau C., **Dousset S.**, Lebreton M., Degranges P., Crouzet C., Braibant G. 1995. Transferts de micropolluants organo-halogénés depuis la zone non saturée jusqu'aux eaux souterraines. Principaux résultats scientifiques et techniques. Rapport scientifique 1995 du BRGM.

R7. Français T., Schiavon M., **Dousset S.**, Gérard M., Bartoli F., Burtin G., Portal J.M., Gérard B. 1995. Méthodologie de l'analyse des pesticides dans les eaux : Méthode d'échantillonnage. Répartition des pesticides entre les phases dissoutes, colloïdale et particulaire. Rapport d'activités pour le Ministère de l'Environnement, 29 p.

R8. Landry D., **Dousset S.**, Fournier J.C., Hachair S., Terrier M.C., Catroux C. 2000. Transfert et dégradation de produits phytosanitaires dans le bassin versant viticole de Vosne-Romanée. Rapport intermédiaire Région, 31 p.

R9. Soulas G., **Dousset S.**, Guittonneau S., Lagacherie B., Benoit P., Bruckler L. 2001. Modélisation du transfert et des transformations biotique et abiotique de deux polluants organiques (l'isoproturon et l'isopropylaniline) dans les sols. Rapport 2001 Programme PNSE, 15 p.

- R10. Dousset S.**, Landry D., Fournier J.C., Soulas G. 2002. Transfert et dégradation de produits phytosanitaires dans le bassin versant viticole de Vosne-Romanée. Rapport final Région, 25 p.
- R11. Dousset S.**, Landry D., Dessogne J.B., Fournier J.C. 2003. Mise au point d'une méthode d'évaluation des risques de transfert des produits phytosanitaires à l'aide de lysimètres. Rapport Région, 20 p.
- R12.** Ponce C., Thévenot M., **Dousset S.**, Lemièrre J.P., Nouaim R., Soulard C., Fournier J.C. 2003. Biobacs : évaluation et prévention des risques environnementaux. Rapport Région-INRA (DADP), 20p.
- R13.** Fournier J.C., Couderchet M., Danguin M., Echairi A., El Azhari N., Hovan M., **Dousset S.**, Martin-Laurent F., Nouaim-Chaussod N., Ponce C., Soulard C., Thévenot M. 2004. Biobacs : évaluation et prévention des risques environnementaux. Rapport Région-INRA (PSDR), 23p.

5 PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES ET RESUMES DES AUTRES PUBLICATIONS²⁶

Publications

- P6. Dousset S.**, Lévêque J., Jault S., Milloux M.J., Andreux F. 2002. Assessing transfer of pentachlorophenol in soil columns from ¹³C isotope. *Science of the Total Environment* 291, 99-104.
- P11. Dousset S.**, Babut M., Andreux F., Schiavon M. 2004. Alachlor and bentazone losses from subsurface drainage of two soils. *Journal of Environmental Quality* 33, 294-301.
- P13. Dousset S.**, Chauvin C., Durlot P., Thévenot M. 2004. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere* 57, 265-272.
- P15.** Landry D., **Dousset S.**, Fournier J.C., Andreux F. 2005. Effectiveness of grass cover in reducing leaching of glyphosate and AMPA in Burgundy vineyard soils. *Environmental Pollution* 138, 191-200.
- P16.** Jacobson A.R., **Dousset S.**, Guichard N., Baveye P., Andreux F. 2005. Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper. *Environmental Pollution* 138, 250-259.
- P17. Dousset S.**, Thevenot M., Pot V., Andreux F. Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. Soumise à *Journal of contaminant hydrology*.
- P18.** Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere*, sous presse.

Résumés

- P1*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1994. Sorption of terbutylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere* 28(3), 467-476.
- P2*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soils relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere* 30(3), 511-524.
- P3*. Dousset S.**, Mouvet C., Schiavon M. 1997. Degradation of [¹⁴C]terbutylazine and [¹⁴C]atrazine in laboratory soil microcosms. *Pesticide Science* 49, 9-16.
- P4.** Pantani O., **Dousset S.**, Schiavon M., Fusi P. 1997. Adsorption of isoproturon on homoionic clays. *Chemosphere* 35(11), 2619-2626.
- PB1*. Dousset S.** & Mouvet C. 1997. Lessivage de la terbutylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth & Planetary Sciences* 325, 335-342.
- PB2. Dousset S.**, Morel J.L., Wiart J. 1999. Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de stations d'épuration. *Etude et Gestion des Sols* 6(2), 105-114.
- P5. Dousset S.**, Morel J.L., Jacobson A., Bitton G. 2001. Copper binding capacity of root exudates of cultivated plants and associated weeds. *Biology and Fertility of Soils* 34, 230-234.

²⁶ Ces documents sont regroupés dans les pages suivantes

- P7.** Parat C., Chaussod R., Lévêque J., **Dousset S.**, Andreux F. 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science* 53, 663-669.
- P8.** Piutti S., Semon E., Landry D., Hartmann A., **Dousset S.**, Lichtfouse E., Topp E., Soulas G., Martin-Laurent F. 2003. Isolation and characterisation of *Nocardioides* sp. SP12, an atrazine-degrading bacterial strain possessing the gene *trzN* from bulk- and maize rhizosphere soil. *FEMS Microbiology Letters* 221, 111-117.
- P9.** Parat C., Lévêque J., **Dousset S.**, Chaussod R., Andreux F. 2003. Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376, 243-247.
- P10.** Landry D., **Dousset S.**, Andreux F. 2004. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* 54, 735-742.
- P12.** Goulet E., **Dousset S.**, Chaussod R., Bartoli F., Doledec AF., Andreux F. 2004. Water-stable aggregates and organic matter pools in a calcareous vineyard soil under four soil surface management systems. *Soil Use and Management* 20, 318-324.
- P14.** Qureshi S., Richards B.K., Steenhuis T.S. McBride M.B., Baveye P., **Dousset S.** 2004. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge. *Environmental Pollution* 132, 61-71.

Assessing the transfer of pentachlorophenol through soil columns using ^{13}C isotope

S. Dousset*, J. Leveque, S. Jault, M.J. Milloux, F. Andreux

UMR GéoSol-Microbiologie des Sols INRA A111, Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre, 6, boulevard Gabriel, 21 000 Dijon, France

Received 9 March 2001; accepted 17 July 2001

Abstract

The transfer of organic pollutants was studied through soil columns using ^{13}C -labelled pentachlorophenol (PCP) as a model compound. The organic carbon content and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio were measured in two soil sections, 0–3 cm and 3–6 cm, and in percolated water using an Elemental Analyser coupled with a Magnetic Mass Sector. The mass balance of carbon was evaluated and the amount of PCP was calculated in each compartment of the soil–water systems. The results show that more than 80% of the PCP-derived ^{13}C remained in the upper layer of the soil column. Approximately 20% was transferred to the lower soil layer, and less than 1% was found in the water leachates. The ^{13}C -labelled tracers may thus be used as an alternative to radioactive compounds to follow the fate of organic pollutants in soil and water under field conditions. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Pentachlorophenol; Soil; ^{13}C ; Column; Transfer

1. Introduction

An extensive number of studies reveal contamination of biosphere compartments such as sediment, soil, water and organisms by organic pollutants (Madhun and Freed, 1990; Richter, 1998; Muir and Eduljee, 1999). Leaching studies have been of great value in assessing the potential risk of organic pollutant transfer to groundwater. Under environmental conditions, the amounts of leached pesticides are controlled both by degradation and by sorption processes on soil surfaces

(Andreux et al., 1995). The transport of such organic pollutants is usually studied using soil columns under controlled laboratory or field conditions (Dousset et al., 1995; Dousset and Mouvet, 1997; Futch and Singh, 1999). Leaching studies require the application of a pesticide on the soil surface. Radioactive molecules (mainly ^{14}C) that allow more sensitive detection in soil and water compartments than unlabelled molecules are commonly used for this purpose (Führ, 1985). Few studies have used stable ^{13}C -labelling as a tracer of organic pollutants (Martens et al., 1997; Richnow et al., 1998, 1999, 2000; Combrisson and Jocteur Monrozier, 1999; Sherwood Lollar and Abrajano, 1999). Moreover, these studies focused

*Corresponding author. Tel.: +33-3-80-39-68-88; fax: +33-3-80-39-63-87.

E-mail address: sdousset@u-bourgogne.fr (S. Dousset).

on pollutant degradation: metabolism, mineralisation and bound residue formation in a bioreactor system, and not with the transfer of pollutants. As well as determining the environmental levels, sorption, degradation and transfer of a pesticide, it is important to ascertain its concentrations in, and fluxes throughout, sediment, soil and water compartments. The objective of the present work is, therefore, to evaluate the efficiency and accuracy of an alternate isotopic method to trace the transport and distribution of an organic pollutant in a soil-water system, using a ^{13}C -labelled pentachlorophenol (PCP) as a tracer.

2. Materials and methods

2.1. Chemical

Pentachlorophenol is a white, crystalline solid with a vapour pressure of 2×10^{-3} Pa at 20 °C, and a water solubility of 80 mg l $^{-1}$ at 20 °C (Tomlin, 1997). Its persistence in soil is high, from several weeks to several months, and its adsorption coefficient (K_{OC}) varies from 600 to 4000 l kg $^{-1}$ depending on pH (Lee et al., 1990). The unlabelled PCP (Fluka Chemical) has a chemical purity of 99%. The uniformly ^{13}C -labelled molecule (Eurisotop), which we used, has an isotopic purity of 99%. The $\delta^{13}\text{C}$ value of ^{13}C -labelled PCP is approximately +87 100‰, with an organic carbon content of 28.66%, and the $\delta^{13}\text{C}$ value of unlabelled PCP is $-28.9 \pm 0.1\text{‰}$, with an organic carbon content of 27.05%. A spiked PCP solution was prepared by dissolving 5.113 mg of ^{13}C -labelled PCP with 4.913 mg of unlabelled PCP in bi-distilled ethanol, resulting in a $\delta^{13}\text{C}$ value of +41 000‰ ($\pm 2000\text{‰}$) for the ^{13}C spiked-PCP solution.

2.2. Soil sampling

A carbonate-free, sandy-clay soil, with a pH of 6.4, developed on a Triassic sandstone was collected in a grassland area of Epinac-Autun (Burgundy, France). Samples were taken from the surface horizon (0–20 cm), air dried, sieved to 2 mm and homogenised (Apportioneer, Retsch PT 100). The elemental and isotopic analysis gave

values of 2.99% for organic carbon and of $-28.0 \pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$.

2.3. Analytical methods

The carbon contents of the chemicals and soils used in the experiments were determined by dry combustion in a NCS autoanalyser (Carlo Erba, NA 1500). Each sample was mineralised in a pure oxygen atmosphere at 900 °C with CuO present as a catalyst. The released CO $_2$ was then purified and injected into a continuous flow mass spectrometer (VG-Isochrom). The ^{13}C abundance of each sample was expressed in delta (δ) units, with reference to the international standard PDB (Craig, 1957), according to the following equation:

$$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (1)$$

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values were measured by comparison with a graphite standard: USGS-24 with a $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ value of $-16.1 \pm 0.2\text{‰}$. The organic carbon content was determined using a sulfanilamide standard containing 41.84% carbon. A general mixing equation [Eq. (2)] was used for the calibration of the ^{13}C -labelled PCP solution mixed with either a phenanthrene standard (Fluka-Aldrich, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ value = $-28.9 \pm 0.1\text{‰}$) or, in the leaching experiment, with the ^{13}C -spiked PCP solution, with the selected soil ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ value = $-28.0 \pm 0.1\text{‰}$):

$$(Q_x + Q_y) \cdot \delta^{13}\text{C}_m = Q_x \cdot \delta^{13}\text{C}_x + Q_y \cdot \delta^{13}\text{C}_y \quad (2)$$

where $Q_x = ^{13}\text{C}$ carbon amount in the ^{13}C -spiked PCP (g); $Q_y = ^{13}\text{C}$ carbon amount in the soil (g); $\delta^{13}\text{C}_m = \delta^{13}\text{C}$ value of the mixture; $\delta^{13}\text{C}_x = \delta^{13}\text{C}$ value of the ^{13}C spiked-PCP solution; and $\delta^{13}\text{C}_y = \delta^{13}\text{C}$ value of the soil sample.

2.4. Soil columns set-up

Each column was a 6-cm-long PVC pipe with an internal diameter of 6.8 cm, packed with 120 g of 2-mm-sieved soil overlying a 0.1-mm filter mat. Columns were set-up to include a control soil

Table 1

$\delta^{13}\text{C}$ values of soil and percolates from control columns, columns treated with unlabelled pentachlorophenol and columns spiked with ^{13}C -pentachlorophenol

Treatment	Compartment $\delta^{13}\text{C}$ value ^a (‰)		
	0–3 cm soil layer	3–6 cm soil layer	percolates
Control	–28.0 (± 0.1)	–28.0 (± 0.1)	–26.3 (± 0.1)
Unlabelled PCP	–28.0 (± 0.1)	–28.0 (± 0.1)	–26.5 (± 0.1)
^{13}C -spiked PCP	–22.5 (± 0.1)	–26.6 (± 0.2)	–23.8 (± 0.6)

^a Values are means of triplicate soil columns ($\pm$ S.D.).

without PCP, a soil with unlabelled PCP, and a soil with ^{13}C -labelled PCP. There were three replicates of each treatment.

2.5. Application rate of PCP

For the three columns with ^{13}C -labelled PCP, 10 ml of a PCP-spiked ethanol solution, 100.26 mg l^{–1} (3 kg active ingredient ha^{–1}) were applied homogeneously to the soil surface of each column with a pipette. For the unlabelled PCP treatment, 10 ml of a solution of PCP in ethanol, 105.8 mg l^{–1}, were applied to the soil surface of three columns. For the treatment without PCP, 10 ml of an ethanol solution were applied to the control columns. The leaching experiment was started 4 h after pesticide application to allow the ethanol to evaporate from the soil surface.

2.6. Leachate and soil analysis

During the course of the experiment, each column received a 170-mm-simulated rainfall and the leachates were collected in glass bottles over 3 days. The bottles were weighed to determine the leachate volumes. The leachates were then freeze-dried and finally crushed to 50 μm . An aliquot was taken from each sample for organic carbon content and $\delta^{13}\text{C}$ measurements. At the end of experiment, the remaining soil in the column was divided into two 3-cm-long sections, air-dried and weighed. A 25-g sub-sample was taken from each section and carefully crushed to 50 μm prior to elemental and isotopic analysis (organic carbon content and $\delta^{13}\text{C}$).

3. Results and discussion

3.1. Control experiment

The $\delta^{13}\text{C}$ values for the control soil, the unlabelled PCP and the spiked PCP in the two soil layers (0–3 cm and 3–6 cm) and in the percolates are given in Table 1. No significant difference was detected in the $\delta^{13}\text{C}$ values (–28.0‰) of the 0–3-cm and 3–6-cm soil layers in the control soil column (Table 1). This $\delta^{13}\text{C}$ value is characteristic of surface soils in temperate climates (Deines, 1980; Schleser and Pohling, 1980; Thurman, 1985; Balesdent et al., 1987). Furthermore, the $\delta^{13}\text{C}$ value was more ^{13}C -enriched in the percolates (–26.3‰) than in the soil (–28.0‰). This difference could be explained by the difference in nature between the organic carbon in the soils and in the percolates. During the leaching experiment, part of the soluble organic carbon would have migrated through the soil columns thus reaching the water leachates. Soluble organic matter mainly consists of carbohydrates, cellulose fractions, amino-acids, and pectines with –COOH, –NH₂ and –OH groups (Sigg et al., 1994). Degens et al. (1968) showed that, in the latter molecules, carbon was fractionated with a ^{12}C depletion, leading to higher $\delta^{13}\text{C}$ values than those of organic matter constituents such as lignin and lipids. The same results have been confirmed by several authors (Stout et al., 1981; Benner et al., 1987; Melillo et al., 1989).

3.2. Unlabelled pentachlorophenol

The $\delta^{13}\text{C}$ values for the columns with unlabelled PCP were –28.0‰ in both the 0–3-cm

Table 2

PCP-derived ^{13}C mass balance in the three compartments of the soil columns treated with ^{13}C -spiked pentachlorophenol

	Compartment		percolates
	0–3 cm soil layer	3–6 cm soil layer	
Isotopic deviation with control ^a (‰)	+5.5 (± 0.1)	+1.4 (± 0.1)	+2.5 (± 0.1)
Organic carbon content ^a	27.57 (± 0.46) (g kg ⁻¹)	27.50 (± 0.60) (g kg ⁻¹)	0.07 (± 0.01) (g l ⁻¹)
PCP ^a (% of applied PCP)	82.53 (± 3.77)	18.88 (± 4.00)	0.84 (± 0.28)

^a Values are means of triplicate soil columns ($\pm$ S.D.).

and 3–6-cm soil layers without significant difference. As in the control soil columns, the $\delta^{13}\text{C}$ value was lower in the percolates (-26.5‰) than in the soil (-28.0‰). No significant difference was observed between the respective compartments of the control soil. Since the $\delta^{13}\text{C}$ value of unlabelled PCP was also close to these values, -28.9‰ , there was no way to follow the organic tracer without the ^{13}C -enrichment of PCP.

3.3. ^{13}C -labelled pentachlorophenol

In the soil with spiked PCP, different $\delta^{13}\text{C}$ values were measured in the three compartments (Table 1). The $\delta^{13}\text{C}$ values were -22.5‰ , -26.6‰ and -23.8‰ , in the 0–3-cm soil layer, 3–6-cm soil layer and percolates, respectively. These values are significantly ^{13}C -enriched with isotopic deviations of $+5.5\text{‰}$ in 0–3 cm layers, $+1.4\text{‰}$ in 3–6 cm layers and $+2.5\text{‰}$ in percolates (Table 2). This enrichment in ^{13}C in the three compartments is due to the spiked ^{13}C -labelled PCP and degradation products. The highest deviation in the 0–3-cm soil layer, showed that the PCP-derived ^{13}C remained largely in this layer. Furthermore, the ^{13}C -enrichment of the 3–6-cm layer and of the leachates show evidence for the transfer of a fraction of the PCP molecules into these two compartments.

3.4. Calculation of PCP-derived ^{13}C in each compartment

There is no significant difference in the organic carbon content of each compartment, between treatments (Table 1). The organic carbon content

was 2.7% by soil weight in the two soil layers, and 0.07 g l^{-1} in the percolates. Using these data, the mass balance of carbon of PCP-derived ^{13}C can be evaluated. The amount of PCP in each compartment was calculated using Eq. (4), which was derived from the mixing equation [Eq. (2)]:

$$\delta_{\text{meas}} \times (Q_{\text{soil}} + Q_{\text{spike}}) = (\delta_{\text{soil}} \times Q_{\text{soil}}) + (\delta_{\text{spike}} \times Q_{\text{spike}}) \quad (3)$$

and

$$Q_{\text{comp}} = Q_{\text{soil}} + Q_{\text{spike}} \quad (4)$$

consequently,

$$Q_{\text{spike}} = Q_{\text{comp}} \times (\delta_{\text{soil}} - \delta_{\text{meas}}) / (\delta_{\text{soil}} - \delta_{\text{spike}}) \quad (5)$$

where δ_{meas} = measured $\delta^{13}\text{C}$ value of the sample; Q_{soil} = amount of soil organic carbon (g); Q_{spike} = amount of spiked PCP in the compartment (0–3 cm, 3–6 cm soil layer or percolates) (g); δ_{soil} = measured $\delta^{13}\text{C}$ value of soil; δ_{spike} = $\delta^{13}\text{C}$ of spiked PCP ($+41\,000\text{‰}$); and Q_{comp} = amount of carbon in the compartment (g).

The sum of the amount of PCP-derived ^{13}C (based on ^{13}C content) in the two soil layers and in the leachates, is equal to the initial amount of applied PCP, with a precision level of 5% (Table 2). This precision level includes the accuracy level of the apparatus, the spike enrichment, and losses during laboratory handling, notably mineralisation, volatilisation and photodecomposition of PCP. The greatest amount of the PCP-derived ^{13}C (80.53% of the applied PCP, based on ^{13}C content) is retained in the upper layer (0–3 cm) of the soil column, while 18.88% migrates to reach the lower soil layer (Table 2). This distribution may be due

to the high adsorption coefficient of PCP (Koc) which varies from 30 ml g⁻¹, for a sandy loam soil at pH=6.4 (Lee et al., 1990), to 2000 ml g⁻¹ for a sandy soil at pH=6.1 (Lafrance et al., 1994). A further 0.84% of the applied PCP migrated to the leachates, and the organic carbon concentration measured in the percolated water was 0.07 g l⁻¹ (Table 2), indicating that organic carbon migrated to the percolates during the leaching experiment. It was not possible to determine the percentage of PCP transported in a water soluble form or adsorbed on organic carbon or colloids, as suggested by Galil and Novak (1995).

The results show that, in the present case, the enrichment of ¹³[C]-PCP was high enough to detect ¹³[C], and for the subsequent calculation of the amount of PCP present in the soil–water system. Therefore, this experiment demonstrates the possibility of studying the migration of a ¹³[C]-labelled pollutant from a soil compartment to a water compartment. It is also possible to follow the transformations, especially mineralisation and bound residue formation, of such ¹³[C]-labelled organic pollutants, in soil (Lichtfouse and Budzinski, 1995; Richnow et al., 1998, 1999; Combrisson and Jocteur Monrozier, 1999). It seems likely that stable-isotope-labelled tracer methods could be applied in a similar way, and may, in fact, have several advantages over classical, radio-labelled tracer methods. They would be preferred for example, where the use of radioactive substances is of environmental concern, such as in open systems in the laboratory or in the field. Another advantage is the easy application of most analytical tools, such as NMR and GC-MS, to characterise the chemical structure of the organic pollutant.

4. Conclusion

The ^{δ13}[C] labelling method is a suitable tool for tracing pollutants in soil–water systems. Using this technique to follow the movement of pentachlorophenol through sandy clay soil columns, we demonstrate that more than 80% of this compound remains in the upper layer, approximately 20% migrates to the lower layer, and less than 1% of the PCP migrates to the percolate. The stable isotope technique should not, however, be consid-

ered an alternate tool to ¹⁴[C] pollutant tracing, but rather, a supplementary method. Indeed, the ¹⁴[C] tracing method can be applied to carbonate matrices. The ^{δ13}[C] labelling technique, on the other hand, has the following advantages: (i) different types of samples can be used without requiring special preparation or analytical procedures; (ii) the method is fast with easy handling and can be performed in the field; (iii) the ¹³[C] pollutant traces can be detected at low concentrations, even in complex mixtures. The enrichment of ¹³[C]-labelled molecules can be adapted according to the detection limit requirements. Then, the incorporation of organic pollutants into soil aggregates (bound residues) can be studied at the molecular scale by NMR (nuclear magnetic resonance) (Hatcher et al., 1993; De Paolis and Kukkonen, 1997), or GC — IRMS (Gas Chromatography — Isotope Ratio Mass Spectrometry). These latter techniques are of special interest to ¹³[C]-enrichment methods, due to their enhanced limits of detection.

Acknowledgments

The authors would like to thank A. Jacobson of the Department of Crop and Soil Sciences, Cornell University (Ithaca, NY, USA) for its valuable comments on the manuscript.

References

- Andreux F, Schiavon M, Munier-Lamy C, Mansour M, Scheu-nert I. Factors affecting the movements, reactions, and biotransformations of xenobiotics. In: Huang PM, Berthelin J, Bollag JM, McGill WB, Page AL, editors. Environmental impact of soil component interactions. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1995. p. 383–408.
- Balesdent J, Mariotti A, Guillet B. Natural ¹³[C] abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. Soil Biol Biochem 1987;19:25–30.
- Benner R, Fogel ML, Sprague EK, Hodson RE. Depletion of ¹³[C] in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. Nature 1987;329:708–710.
- Combrisson J, Jocteur Monrozier L. Inefficiency of *Mycobacterium chlorophenolicum* PCP-1 to enhance mineralization of pentachlorophenol in soil microcosms. Chemosphere 1999;38(6):1305–1311.
- Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim Cosmochim Acta 1957;12:133–149.

- Degens ET, Behrendt M, Gotthardt B, Reppmann E. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton-II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep Sea Res* 1968;15:11–20.
- Deines P. The isotopic composition of reduced carbon. In: Fritz P, Fontes JC, editors. *Handbook of environmental isotope geochemistry 1*. Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 329–406.
- De Paolis F, Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere* 1997;34(8):1693–1704.
- Dousset S, Mouvet C, Schiavon M. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. *Chemosphere* 1995;30(3):511–524.
- Dousset S, Mouvet C. Leaching of terbutylazine and atrazine through laboratory soil columns. *CR Acad Sci Paris, Earth Planetary Sci* 1997;325:335–342.
- Führ F. Application of ^{14}C -labelled herbicides in lysimeter studies. *Weed Sci* 1985;33(2):11–17.
- Futch SH, Singh M. Herbicide mobility using soil leaching columns. *Bull Environ Contam Toxicol* 1999;62:520–529.
- Galil NI, Novak JT. Pentachlorophenol-induced release of soil organics and colloids. *Water Res* 1995;29(6):1533–1540.
- Hatcher PG, Bortiatynsky JM, Minard RD, Dec J, Bollag JM. Use of high resolution ^{13}C -NMR to examine the enzymatic covalent binding of ^{13}C -labelled 2,4-dichlorophenol with humic substances. *Environ Sci Technol* 1993;27:2098–2103.
- Lafrance P, Marineau L, Perreault L, Villeneuve JP. Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol. *Environ Sci Technol* 1994;28(13):2314–2320.
- Lee LS, Rao PSC, Nkedi-Kizza P, Delfino JJ. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol–water and soil–water systems. *Environ Sci Technol* 1990;24(5):654–661.
- Lichtfouse E, Budzinski H. ^{13}C analysis of molecular organic substances, a novel breakthrough in analytical sciences. *Analysis* 1995;23:369–372.
- Madhun YA, Freed VH. Impact of pesticides on the environment. *Pesticides in the soil environment*; SSSA Book Series, no. 2. Soil Science Society of America, 1990. p. 429–466.
- Martens D, Prachar V, Amberg S, Oxynos K, Schramm KW, Kettrup A. Determination of pentachlorophenol (PCP) in samples of the environmental specimen bank using isotope dilution. *Intern J Environ Anal Chem* 1997;68(4):415–427.
- Melillo JM, Aber JD, Linkins AE, Ricca A, Fry B, Nadelhoffer KJ. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter. *Plant Soil* 1989;115:189–198.
- Muir J, Eduljee G. PCP in the freshwater and marine environment of the European Union. *Sci Total Environ* 1999;236:41–56.
- Richnow HH, Annweiler E, Koning M, Lüth JC, Stegmann R, Garms C, Francke W, Michaelis W. Tracing the transformation of labelled $[1-^{13}\text{C}]$ phenanthrene in a soil bioreactor. *Environ Pollut* 2000;108:91–101.
- Richnow HH, Eschenbach A, Mahro B, Kastner M, Annweiler E, Seifert R, Michaelis W. Formation of nonextractable soil residues: a stable isotope approach. *Environ Sci Technol* 1999;33(21):3761–3767.
- Richnow HH, Eschenbach A, Mahro B, Seifert R, Wehrung P, Albrecht P, Michaelis W. The use of ^{13}C -labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. *Chemosphere* 1998;36(10):2211–2224.
- Richter O. Pesticides, environmental fate. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*. John Wiley & Sons, Inc, 1998. p. 3484–3505.
- Schleser GH, Pohling R. ^{13}C record in forest soil using a rapid method for preparing carbon dioxide samples. *Int J Appl Radiation Isotopes* 1980;31:769–773.
- Sherwood Lollar B, Abrajano TA. Compound-specific isotope analysis: tracing organic contaminant sources and processes in geochemical systems. *Org Geochem* 1999;30(8):721–771.
- Sigg L, Stumm W, Behra P. Carbone organique: interactions entre organismes vivants et environnement inorganique. *Chimie des milieux aquatiques*. Masson, 1994. p. 285–306.
- Stout JD, Goh KM, Rafter TA. Chemistry and turnover of naturally occurring resistant organic compounds in soil. In: Paul EA, Ladd JN, editors. *Soil biochemistry*, vol. 5. 1981. p. 1–73.
- Thurman EM. Humic substances in groundwater. In: Aiken GR, Mcknight DM, Wershaw RL, Maccarthy P, editors. *Humic substances in soil, sediment, and water*. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 87–103.
- Tomlin CDS, editor. *The pesticide manual*. British Crop Protection Council, 1997.

Alachlor and Bentazone Losses from Subsurface Drainage of Two Soils

S. Dousset,* M. Babut, F. Andreux, and M. Schiavon

ABSTRACT

Atrazine (6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) is frequently detected at high concentrations in ground water. Bentazone [3-isopropyl-1*H*-2,1,3-benzothiadiazin-4(3*H*)-one 2,2-dioxide] plus alachlor (2-chloro-2',6'-diethyl-*N*-methoxymethylacetanilide) is a potential herbicide combination used as a substitute for atrazine. Thus, the objective of this study was to assess the environmental risk of this blend. Drainage water contamination by bentazone and alachlor was assessed in silty clay (Vertic Eutrochrept) and silt loam (Aquic Hapludalf) soils under the same management and climatic conditions. Drainage volumes and concentrations of alachlor and bentazone were monitored after application. Herbicides first arrived at the drains after less than 1 cm of net drainage. This is consistent with preferential flow and suggests that about 3% of the pore volume was active in rapid transport. During the monitoring periods, bentazone losses were higher (0.11–2.40% of the applied amount) than alachlor losses (0.00–0.28%) in the drains of the silty clay and silt loam. The rank order of herbicide mass losses corresponded with the rank order of herbicide adsorption coefficients. More herbicide residues were detected in drainage from the silty clay, probably due to preferential flow and more intensive drainage in this soil than the silt loam. Surprisingly, herbicide losses were higher in the drains of both soils in the drier of the two study years. This could be explained by the time intervals between the treatments and first drainage events, which were longer in the wetter year. Results suggest that the drainage phases occurred by preferential flow in the spring–summer period, with correspondingly fast leaching of herbicides, and by matrix flow during the fall–winter period, with slower herbicide migration.

THE INTENSIVE USE OF PESTICIDES, especially the exclusive application of certain types on specific crops, is frequently responsible for the pollution of environmental media. Many studies reveal contamination of surface or subsurface water (Brambilla et al., 1993; Buhler et al., 1993; Moorman et al., 1999) and ground water (Croll, 1986) by atrazine in concentrations higher than the European Community Council limit for water consumption of 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (European Community Council, 1980, 1991). Consequently, the authorized amount of atrazine has been limited in France at 1500 g ha^{-1} in 1990, then at 1000 g ha^{-1} in 1997, and its use was banned as of 30 Sept. 2003 (Official Journal of the French Republic, 2001). When used in association, the herbicides alachlor and bentazone can be substituted for atrazine to provide the same spectrum of action on

weeds in maize (*Zea mays* L.) crops. Several laboratory studies have shown that the association presents few risks to water contamination. Alachlor is quickly degraded in soil (Helling et al., 1988; Bowman, 1990) and lysimetric studies show slower migration of alachlor relative to atrazine (Bowman, 1990; Buhler et al., 1993; Wietersen et al., 1993). In a field-scale experiment, Stoller et al. (1975) found little downward movement of bentazone. However, more recent studies have reported bentazone leaching to depths below 1 m (Vischetti et al., 1998; Boesten and Van der Pas, 2000; Spliid, 2002). Few field-scale studies dealing with herbicide losses by drainage in France are available.

The objectives of this study were to assess drainage water contamination by bentazone and alachlor under field conditions in two soils, a silty clay and a silt loam, which were selected for their different textures and structures. The two soils were planted with maize and studied under the same agricultural management practices and climatic conditions for two seasonal cycles.

MATERIALS AND METHODS

Field Site and Sampling

This research was conducted on poorly drained soils at the ENSAIA Experiment Station in Champenoux, France (La Bouzule WGS 84: 48°44'26" N, 6°19'58" E; Fig. 1). The agricultural soils studied were located on a toposequence with a silt loam soil [stagnic luvisol (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998), Aquic Hapludalf (USDA, 1999)] at the summit and a silty clay soil [vertic cambisol (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998), Vertic Eutrochrept (USDA, 1999)] on the 5 to 8% slope (Florentin and Novak, 1998). The main soil properties are listed in Table 1. The plot sizes were 1.85 ha for the silty clay soil and 2.83 ha for the silt loam soil. Tillage and planting were performed up and down the slope (Fig. 1). Subsurface drainage systems were installed in 1969. Plastic drain pipes were placed 12 m apart on the silt loam and 8 m apart on the silty clay soil at an average depth of 0.9 m as described by Lesaffre et al. (1984).

The drainage from each soil area was sampled and measured in the drainage system pipes from May 1992 to June 1994. Automatic water samplers (Model 900; American Sigma, Loveland, CO) allowed the flow to be measured continuously and the drainage to be sampled on a flow-proportional basis. Composite weekly samples were discharged into glass bottles. They contained no suspended material, probably due to the sampling system in which initially suspended particulates could have settled in the weir.

On the herbicide application date in 1993, 100-cm³ soil samples were collected from the 0- to 20-cm depth increment using 5-cm-long steel cores to evaluate the herbicide degradation. For each soil, 10 samples per depth, collected over the whole plot, were carefully mixed to obtain representative samples of each plot. Soil sampling was repeated every month for four months. The field persistence of the two herbicides was

S. Dousset and F. Andreux, UMR GéoSol-Microbiologie des Sols INRA A111, Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre, 6, boulevard Gabriel, 21 000 Dijon, France. M. Babut, Biologie des Systèmes Aquatiques-CEMAGREF, 3, bis quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, France. M. Schiavon, Laboratoire Sols et Environnement-ENSAIA-INRA/INPL, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France. Received 18 Oct. 2002. *Corresponding author (Sylvie.Dousset@u-bourgogne.fr).

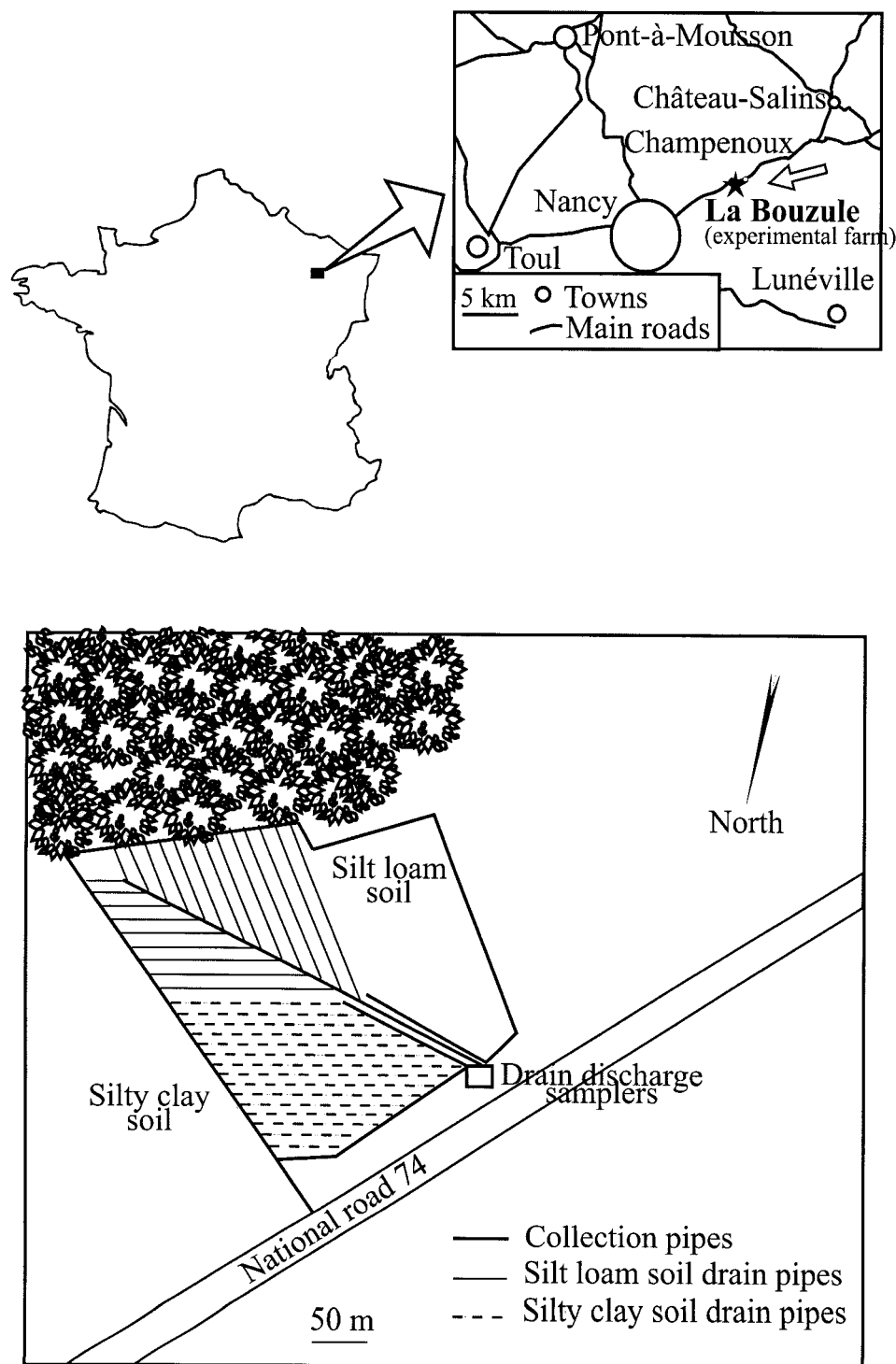


Fig. 1. Location map and layout of subsurface drain system in the experimental drainage field.

calculated from the changes in herbicide concentrations measured at 0 to 5 cm.

Crop and Chemical Management

Soils were planted with maize over the entire experimental area in the spring of 1992 and 1993. Alachlor (Lasso; Monsanto, St. Louis, MO) was applied on 14 May 1992 at a rate of 2.0 kg a.i. ha⁻¹ and on 5 May 1993 at a rate of 2.5 kg a.i. ha⁻¹. Bentazone (Basamaïs; BASF, Ludwigshafen, Germany)

was applied on 14 May 1992 and on 9 June 1993 at 0.8 kg a.i. ha⁻¹. Alachlor and bentazone concentrations in the drainage were monitored periodically from the application date to 20 June 1994.

Alachlor is a cream-colored solid. Its vapor pressure is 2.1×10^{-3} Pa at 20°C and its water solubility is 242 mg L⁻¹ at 25°C (Tomlin, 1997). Its half-life at 20°C in soil is 20 to 40 d (Pothuluri et al., 1990; Walker and Welch, 1991) and its adsorption coefficient (K_{oc}) is 170 L kg⁻¹ (Tomlin, 1997). Bentazone is a colorless crystalline powder. Its vapor pressure is

Table 1. Surface soil characteristics (Ap horizons).

Soil	pH (H ₂ O)	Sand	Silt	Clay	Organic carbon
		g kg ⁻¹			g kg ⁻¹
Silty clay	8.2	53	405	542	20
Silt loam	6.6	219	521	260	15

0.17×10^{-3} Pa at 20°C and its water solubility is 570 mg L⁻¹ at 20°C. Its half-life is greater than 84 d (Thorstensen and Lode, 2001) and average K_{oc} is 42 L kg⁻¹ (Tomlin, 1997).

Laboratory Methodology

For the monitoring period before 11 Apr. 1994, a representative aliquot of 2-L water samples was freeze-dried and redissolved in 2 mL methanol, then analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) as described below. Spike recoveries were $28.8 \pm 1.3\%$ for alachlor and $66.2 \pm 6.2\%$ for bentazone. Correction for recovery values was made.

To improve recovery rates of the herbicides, after 18 Apr. 1994, 500-mL aliquots of drainage water were passed through Supelclean cartridges (3-mL low-displacement disposable columns; Supelco, Bellefonte, PA) packed with reverse-phase octadecylsilane (C18) bonded silica gel (55- μ m particle size). The cartridges were activated by rinsing with 10 mL methanol followed by 10 mL deionized water. Then the water samples were carefully passed through the cartridge at a slow, uniform flow rate of approximately 2 mL min⁻¹. After drying, the residues retained by the cartridge were eluted with 2 mL methanol. The methanol eluate was evaporated to dryness and redissolved in 2 mL methanol. Recovery rates were $110.1 \pm 8.2\%$ for alachlor and $42.1 \pm 2.9\%$ for bentazone. Correction for recovery values was made.

Soil samples were air-dried and sieved at 2 mm. Subsamples (50 g) were extracted twice at room temperature with methanol by 12-h rotary shaking. The two extracts were mixed, evaporated to dryness at 30°C with a rotovapor, and then dissolved in methanol (2 mL) for analysis. Herbicide loss by volatilization was limited because of the low vapor pressures of alachlor (2.1×10^{-3} Pa) and bentazone (0.17×10^{-3} Pa). Recovery of field-applied bentazone and alachlor measured in the time-zero soil samples was $100 \pm 5\%$.

Pesticide Residues Analysis in Water and Soil

The water samples were analyzed for alachlor and bentazone using a Beckman Coulter (Fullerton, CA) HPLC with a diode array detector. The mobile phase was 70:30 (v/v) acetonitrile and water for alachlor analysis and 60:40 (v/v) acetonitrile and phosphoric acid (0.4%) for bentazone analysis. The flow rate of the mobile phase was 0.8 mL min⁻¹. Ultraviolet detection was made at 220 nm for alachlor and 224 nm for bentazone. The minimum detection limit was 0.1 μ g L⁻¹ in water and 0.01 μ g kg⁻¹ in soil for both herbicides.

RESULTS

Rainfall and Drainage

Rainfall was lower in September and December 1992 than the 29-yr norm, as opposed to September and December 1993, which were very rainy (Fig. 2). However, November 1992 was much rainier than the 29-yr norm, whereas November 1993 was very dry. The period from January to June 1993 was especially dry. The 1992–1993 monitoring period was drier than the 29-yr average

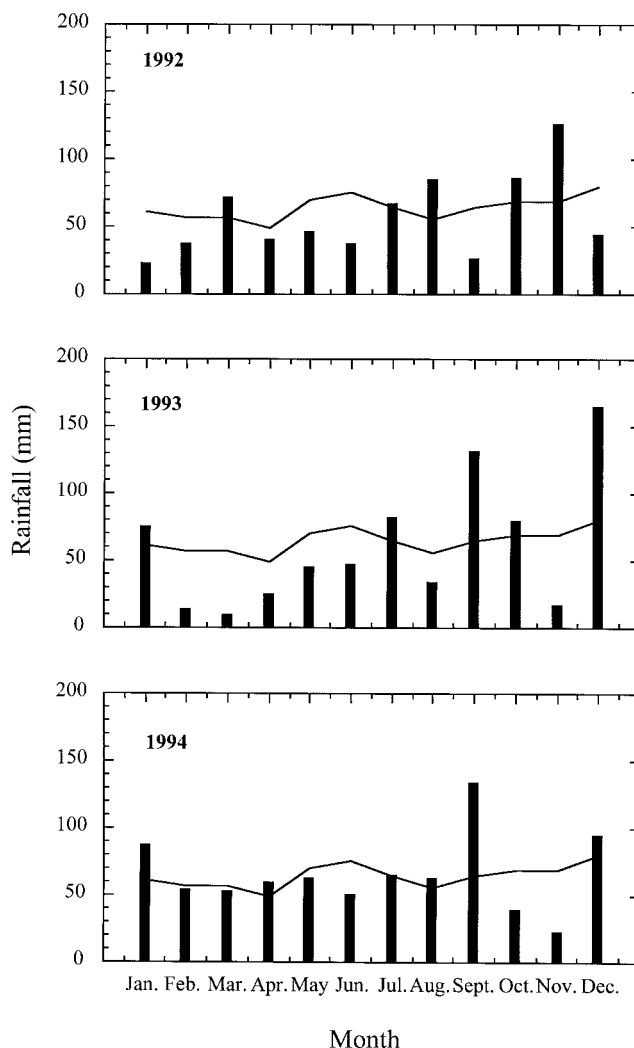


Fig. 2. Monthly precipitation at Champenoux (2 km from the experimental site) during the monitoring period (1992–1994). The solid line shows the 29-yr average from 1972 to 2000 at Tomblaine meteorological station (8 km from the experimental site).

(89%), in contrast to the 1993–1994 monitoring period, which was wetter (110%) (Table 2).

The first rains occurred within the first 4 d (1.8 mm) and 5 d (3.2 mm for alachlor and 5.8 mm for bentazone) after herbicide application in 1992 and 1993, respectively. The first drainage events occurred 25 d after both herbicide treatments in 1992 and 19 d after bentazone application and 59 d after alachlor application in 1993.

In the 1992–1993 monitoring period, the drainage was lower for the silt loam soil (117 mm) than for the silty clay soil (168 mm) (Table 2). Low rainfall in July 1992 (67 mm) resulted in low volumes of drainage from both soils, whereas high rainfall (125 mm) in November 1992 resulted in great drainage events of 55 mm for the silt loam soil and 74 mm for the silty clay soil. A third phase of drainage occurred in January 1993 following a considerable rainfall (74 mm) (Fig. 3).

For the 1993–1994 monitoring period, which was wetter than the 29-yr norm, discharge was greater for the silt loam soil (202 mm) than for the silty clay soil (166 mm)

Table 2. Rainfall and percentage of 29-yr normal[†] and drain discharge during the monitoring periods following the application of bentazone (14 May 1992 and 9 June 1993) and alachlor (14 May 1992 and 5 May 1993).

Period	Rainfall [‡] mm	Percentage of 29-yr normal %	Drain discharge	
			Silt loam	Silty clay
14 May 1992–1 Feb. 1993	515	89	117	168
5 May 1993–18 Apr. 1994	816	110	202	166

[†] 1972–2000 normal for Tomblaine (54, France), located about 8 km from the study site.

[‡] Rainfall values for Champenoux (54, France), located about 2 km from the study site.

(Table 2). A small discharge occurred in October 1993 after the large rains of September 1993 (132 mm). Drainage was scarce in November 1993. After the large rains of December 1993 (164 mm) and January 1994 (86 mm) (Fig. 3), the drainage was intense and reached 150 mm for the silt loam soil and 129 mm for the silty clay soil.

Runoff from these hillslope plots probably occurred, especially during the great rainfall events, as observed in a subsequent monitoring study (data not shown). Herbicide losses from both plots could have occurred as a result of the runoff, possibly in particulate-bound forms. However, as no suspended matter was present in the samples collected, this possibility could not be verified. Another consequence of the runoff could have been the contamination of the silty clay soil plot by herbicide-containing flow from the silt-loam plot.

Alachlor Discharge in Drainage

Alachlor was detected in 46% of the drainage samples analyzed in 1992 from the silty clay soil, but only 23% from the silt loam soil. In 1993, the detection frequency decreased to 26% in the silty clay soil drainage and 9% in the silt loam soil drainage (Dousset et al., 1996).

During the first drainage event (approximately 10 mm) in July 1992, large amounts of alachlor reached the drains of the silty clay soil (5000 mg ha⁻¹) and silt loam soil (400 mg ha⁻¹) 50 d after herbicide application (Fig. 4). A second discharge event for alachlor occurred as a consequence of the high drainage event of November–December 1992 (approximately 80 mm) (Fig. 4), but it was smaller than the first event (500 mg ha⁻¹) and occurred only in the silty clay soil.

Alachlor was discharged in drains of the silty clay soil in amounts of 160 mg ha⁻¹ in June 1993, 45 d after application, and 250 mg ha⁻¹ in November 1993 during a larger drainage event (approximately 24 mm). Thereafter, alachlor concentrations were lower than the detection limit until June 1994. In the drains of the silt loam soil, alachlor was detected through June 1993, but only once afterward in October 1993 (Fig. 4). During the winter rains, no alachlor was detected in the drains of the silt loam soil in 1992 and 1993, contrary to its behavior in the silty clay soil.

Total alachlor losses in the drainage were greater for the silty clay soil than the silt loam soil. The losses amounted to 0.28 and 0.02% of the applied rate in the silty clay soil and 0.02 and 0.00% in the loam soil over

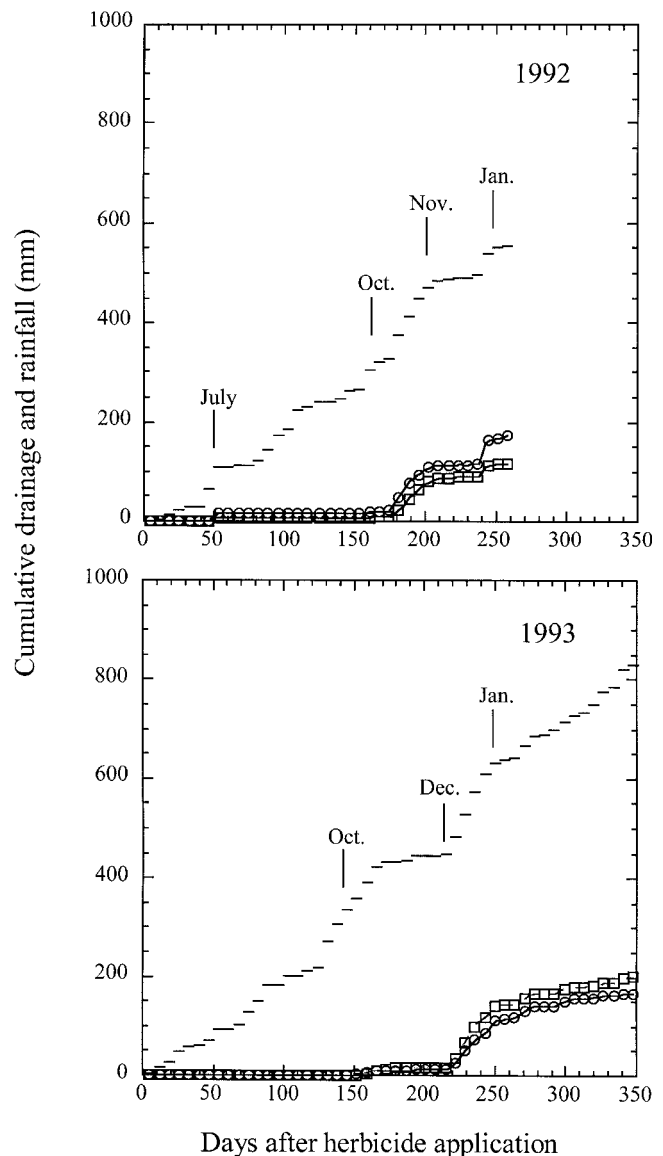


Fig. 3. Cumulative rainfall (—○—) and drain discharge versus time for the silty clay (—○—) and silt loam (—□—) soils.

the 1992 and 1993 monitoring periods, respectively (Fig. 5, Table 3).

Bentazone Discharge in Drainage

Bentazone was detected in 85% of the drainage samples analyzed in 1992 from the silty clay soil and 92% of the drainage samples from the silt loam soil. The detection frequency decreased to 52% in 1993 in drains of the silty clay soil and 51% in those of the silt loam soil (Dousset et al., 1996).

Huge amounts of bentazone (20 000 mg ha⁻¹) reached the drains of the silty clay soil in 1992 after the first drainage event (15 mm) in July 1992, compared with 350 mg ha⁻¹ in the drains of the silt loam soil 15 d after treatment (68 mm). Bentazone was frequently detected in both soil drains through January 1993 with the greatest discharges following a 50-mm drainage event during November–December 1992 (Fig. 4).

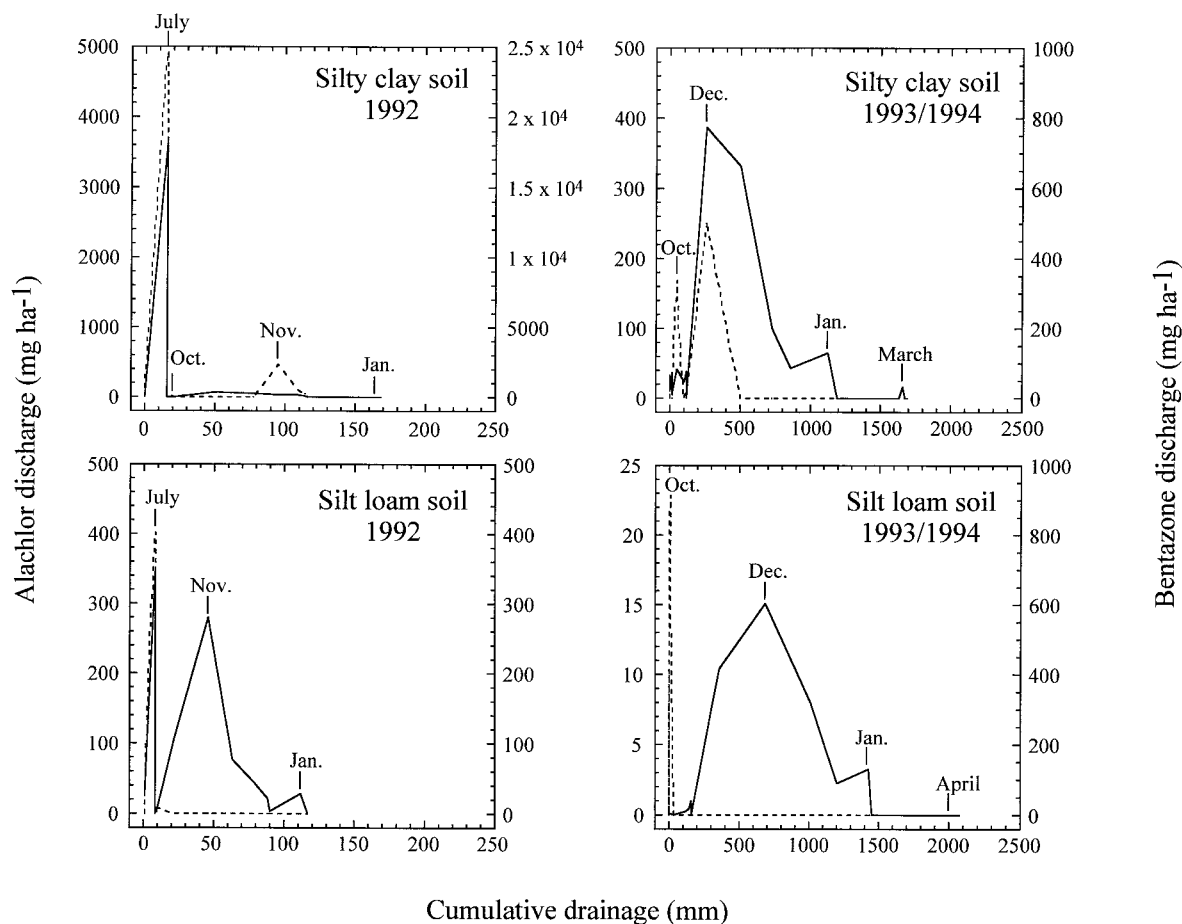


Fig. 4. Alachlor (—) and bentazone (---) discharges vs. cumulative drainage for the two studied soils during the monitoring period (1992–1994).

After June 1993, bentazone was discharged in amounts of 100 and 50 mg ha⁻¹ in the drains of the silty clay and silt loam soils, respectively. A second, greater discharge occurred in December 1993–January 1994 when 800 and 600 mg ha⁻¹ bentazone were detected in the drains of the silty clay and silt loam soils, respectively.

Bentazone was recovered in greater amounts in the silty clay soil drains than in the silt loam soil drains. The losses were 2.40 and 0.29% of the applied rate in the silty clay soil and 0.11 and 0.19% in the silt loam soil during the 1992 and 1993 monitoring periods, respectively (Fig. 5, Table 3).

Field Persistence and Parent Molecule Dissipation

Alachlor and bentazone degradation usually fit a first-order model (Weed et al., 1998; Thorstensen and Lode, 2001):

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

where C is the soil concentration of parent molecule at time t (d), C_0 is the concentration at time 0, and k is the rate constant (d⁻¹).

Alachlor was more persistent than bentazone in the two soils studied (Table 4). The field persistence of alachlor was greater in the silty clay soil (20.7 d) than in the silt loam soil (17.7 d). Similarly, the field persis-

tence of bentazone was greater in the silty clay soil (12.5 d) than in the silt loam soil (7.5 d). In neither of the two studied soils were herbicide residues detected below 5 cm (data not shown).

DISCUSSION

Drain discharge occurred mainly in November–December and was greater for the silt loam soil (202 mm) during the wetter period (1993–1994) than during the drier period (1992–1993) (117 mm). Conversely, water flow in the silty clay soil was similar during both dry and wet events with the drain discharge reaching 170 mm during the 1992–1993 and 1993–1994 periods. Thus, regardless of the amount of rain, water flow through the silty clay soil was a function of soil infiltration velocity, which was lower in the silty clay soil than in the silt loam soil during fall and winter. Soils were near saturation and water migration in the silty clay soil was limited, partly due to clay swelling. Therefore, the excess water remained on the soil surface where evaporation or runoff from the plot could occur.

For the two monitoring periods, alachlor and bentazone were detected in spring just after treatment, in accordance with the results of Klavivko et al. (1991) for alachlor. The first herbicides detected reached the drain less than 25 d after application in 1992 and less than

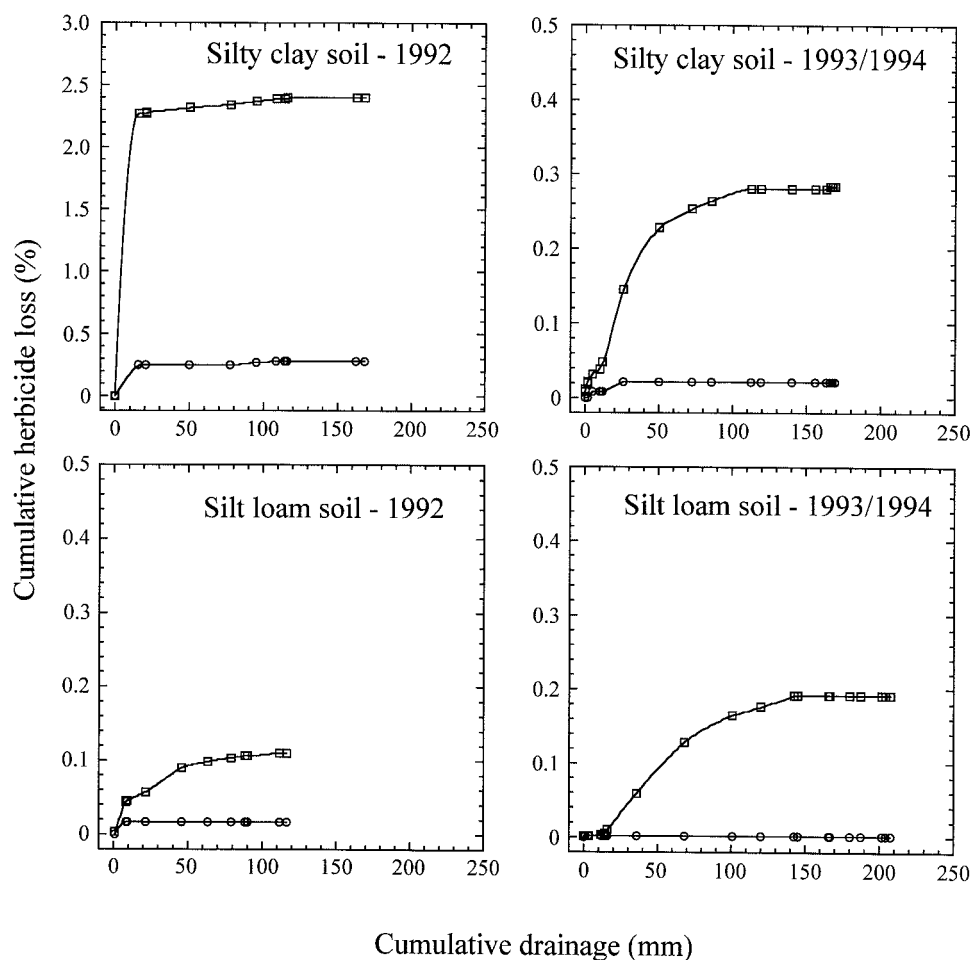


Fig. 5. Cumulative alachlor (—○—) and bentazone (—□—) losses vs. cumulative drainage of the silty clay and silt loam soils during the monitoring period (1992–1994).

50 d in 1993, with less than 1 cm net drainage from the soil. If the total pore volume of the unsaturated zone had been involved in the migration of these chemicals, approximately 30 cm of drainage would have been required before any surface-applied chemical reached the drain. The early herbicide detection is consistent with preferential-flow concepts and suggests that about 3% of the pore volume was active in rapid transport. Such presumptive evidence for macropore flow was also seen by Isensee et al. (1990) and Gish et al. (1991). Additional evidence for the migration of the herbicides by preferential flow was that both herbicides reached the drain at the same time despite differences in their sorption coefficients. More sorptive compounds would generally be expected to move more slowly and at attenuated concentrations. The same phenomenon has been reported by Kladvik et al. (1991), who showed that pesticides with different sorption coefficients such as alachlor, carbofuran, cyanazine, and atrazine drained from a silt loam soil at the same time.

Indeed, in a recent study, using metolachlor (similar chemical family to alachlor) on the same plots, Novak et al. (2001) showed larger losses of this molecule in the silty clay soil than in the silt loam soil during the spring and summer. The higher drainage of the silty

clay soil in this period was explained by the formation of desiccation cracks in the shrinking clay, which facilitated faster water flow. In addition, the discharged amounts of bentazone were lower than those of alachlor, except in the case of the silty clay soil in July 1992. Thus, our results are in agreement with the occurrence of preferential flow, and the amounts of alachlor and bentazone measured in the drains were not related to herbicide solubility or sorption coefficient.

During the subsequent drainage event in November–December, the herbicide losses were generally greater in the drains of the silty clay soil than in those of the silt loam soil, despite the lower volume of drainage from

Table 3. Herbicide losses in drains of the silty clay and silt loam soils during the monitoring periods.

Soil	1992 Monitoring period		1993–1994 Monitoring period	
	Mass loss g ha ⁻¹	Percentage loss %	Mass loss g ha ⁻¹	Percentage loss %
	Alachlor			
Silty clay	5.60	0.28	0.44	0.02
Silt loam	0.42	0.02	0.03	0.00
	Bentazone			
Silty clay	19.17	2.40	2.28	0.29
Silt loam	0.95	0.11	1.65	0.19

Table 4. First-order kinetics parameters for loss of alachlor and bentazone from the two soils.†

Soil	$C_0^{\ddagger}$ $\mu\text{g g}^{-1}$ of soil	$k^{\ddagger}$ $\text{d}^{-1} (\times 10^2)$	Half-life d	R^2
			Alachlor	
Silty clay	3.19 (3.18–3.20)	3.35 (3.32–3.37)	20.7 (20.6–20.9)	0.999
Silt loam	2.94 (2.72–3.16)	3.93 (2.54–5.31)	17.7 (13.0–27.3)	0.998
			Bentazone	
Silty clay	1.22 (1.21–1.24)	5.53 (5.32–5.75)	12.5 (12.1–13.0)	0.999
Silt loam	0.94 (0.94)	9.28 (9.26–9.29)	7.5 (7.5)	0.999

† Values in parentheses are 95% confidence intervals.

‡ C_0 , concentration at time 0; k , rate constant.

the silty clay soil. The reduced drainage from the silty clay soil during the fall–winter period was caused by near-saturation conditions that induced clay swelling and impeded water flow through the soil. The greater amounts of leached herbicide in the drain of the silty clay soil could be explained by the higher herbicide persistence in this soil. The amounts of bentazone in the drainage water, resulting from the winter matrix-flow drainage events, were generally higher than those of alachlor, possibly due to the higher solubility of bentazone (570 mg L^{-1}) compared with alachlor (242 mg L^{-1}) and to its lower sorption coefficient ($K_{oc} = 42 \text{ L kg}^{-1}$) compared with that of alachlor (170 L kg^{-1}). During the migration of water and herbicides through the soil matrix, interactions between the herbicides and soil may have occurred, resulting in decreased leaching of the herbicide due to sorption.

Pesticide transport through the soil down to the drains appeared to be event-driven and therefore could not be described as a simple function of time or net drain flow volume. Neither was pesticide transport a simple function of rain intensity (volume over time) because it also depended on factors such as the moisture content of the soil, temperature, and amount of time between rain events. Furthermore, since water samples were collected once a week, it was not possible to relate a specific rainfall event with the herbicides' behavior. In the spring–summer period, herbicide transport occurred by preferential flow, then in the fall–winter period, the herbicides migrated through the soil matrix possibly slowing their movement. During the monitoring periods, the losses of bentazone were higher (from 0.11–2.40% of the applied amount) than the losses of alachlor (from 0.00–0.28%) in the drains of the silty clay and silt loam soil. Comparison of bentazone losses in drains with other sites was not possible due to the lack of available data. The relative losses of alachlor in the silt loam soil were in agreement with the findings of Kladvik et al. (1991) and Jaynes et al. (1999) who showed no alachlor losses at all, either in the drain or in the drainage water of a watershed. Conversely, the 0.28% loss of alachlor recovered in the drain of the silty clay soil is in accordance with the results of Paterson and Schnoor (1992), who recovered 0.3% in drainage from a sandy soil. The higher losses of bentazone relative to alachlor could explain bentazone's shorter field persistence (7.5–12.5 d) compared with alachlor (17.7–20.7 d). It is also possible that the degradation of bentazone in the field was faster than that of alachlor, even

though this would be contradictory to laboratory-measured half-lives, which were higher for bentazone than for alachlor (Pothuluri et al., 1990; Walker and Welch, 1991; Thorstensen and Lode, 2001).

In addition, more herbicide residues were detected in drains of the silty clay soil than of the silt loam soil. Working on the same plots with metolachlor, Novak et al. (2001) also showed that the losses of metolachlor were higher in the drains of the silty clay than in those of the silt loam soil. Our results might be explained by (i) greater preferential flow in the silty clay than the silt loam, at least during the spring–summer period, (ii) slower degradation of the herbicides in the finer textured soil, and (iii) drainage events being more significant in the silty clay than in the silt loam.

In the silty clay soil, higher water flow occurred during the first three months after application in 1992 than in 1993. However, the herbicide losses were greater in the drains of both soils in 1992 than in 1993, despite 1993 being wetter. This might be explained by the length of time between treatment and drainage events, which was longer in 1993 (150 d) than in 1992 (60 d), resulting in higher sorption and/or degradation of herbicides. In the 1992 monitoring period, 88% of alachlor and 95% of bentazone losses from the silty clay soil occurred within the three months following the application, compared with losses of only 1% for alachlor and 7% for bentazone losses from the silty clay in 1993. Similar behavior was observed in the silt loam soil. In their studies, Gaynor et al. (1995) and Isensee et al. (1990) also observed that the timing of rainfall relative to the date of herbicide application was critically important to pesticide leaching.

CONCLUSIONS

In this field-scale study, alachlor and bentazone reached the drains of the silty clay and the silt loam to different extents. The drainage occurred in two successive phases: (i) by preferential flow during the spring–summer period, with very fast migration of the two herbicide molecules and (ii) by matrix flow during the fall–winter period when the soils were water-saturated, with lower migration of the herbicides, depending on the respective potential interactions of alachlor and bentazone with the soil matrix.

The range of herbicide losses varied from 0.1 to 2.4% for bentazone and 0.00 to 0.28% for alachlor in the drains of the two soils. Thus, the total mass of bentazone

reaching the drains was more than 10 times higher than that of alachlor, which was probably due to the lower adsorption coefficient of bentazone. These results would explain the lower field persistence of bentazone (7–12 d) compared with that of alachlor (18–21 d) in the 0- to 5-cm soil layer. In addition, the differences in herbicide losses between the two soils and the two surveyed years could be related to the magnitude of preferential flow and the time elapsed between the treatment and the first drainage events.

These results indicate that the field-scale monitoring of herbicide losses in drains is necessary to compare the behavior of each molecule in different kinds of soils and its reproducibility throughout at least two planting periods. Such an approach allows the leaching risk of each molecule to be reliably assessed. The risk of water contamination was shown to be greater for bentazone than for alachlor. With the September 2003 ban of atrazine in France, the use of the alachlor–bentazone combination for maize protection will probably increase, possibly resulting in a new environmental risk. The threat of contamination would be immediate due to the significant fast leaching of bentazone as well as delayed due to the slow migration of alachlor.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank A. Jacobson (UMR INRA A111, Dijon, 21) for her valuable comments on the manuscript. We also thank Météo France (Tomblaine, 54) for providing the meteorological data and J.M. Portal and T. Orel of CNRS (Nancy, 54) for their analytical contribution. This work was financially supported in part by the Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

REFERENCES

- Boesten, J.J.T.I., and L.J.T. Van der Pas. 2000. Movement of water, bromide and the pesticides ethoprophos and bentazone in a sandy soil: The Vredepeel data set. *Agric. Water Manage.* 44:21–42.
- Bowman, B.T. 1990. Mobility and persistence of alachlor, atrazine and metolachlor in plainfield sand, and atrazine and isazofos in Honeywood silt loam, using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:453–461.
- Brambilla, A., B. Rindone, S. Polesello, S. Galassi, and R. Balestrini. 1993. The fate of triazine pesticides in river Po water. *Sci. Total Environ.* 132:339–348.
- Buhler, D.D., G.W. Randall, W.C. Koskinen, and D.L. Wyse. 1993. Atrazine and alachlor losses from subsurface drainage of a clay loam soil. *J. Environ. Qual.* 22:583–588.
- Croll, B.T. 1986. The effects of the agricultural use of herbicides on fresh waters. p. 201–209. *In* J.F. de L.G. Solbé (ed.) *Effects of land use on fresh waters*. Ellis Horwood, Chichester, UK.
- Dousset, S., M. Schiavon, M. Babut, J.M. Portal, and B. Gérard. 1996. Contamination des eaux de drainage par la bentazone et l'alachlore. p. 111–112. *In* C. Walter and C. Cheverry (ed.) *Actes des Cinquièmes Journées Nationales de l'Etude des Sols-AFES*, Rennes, France. 22–25 Apr. 1996. Association Française pour l'Etude des Sols, Rennes.
- European Community Council. 1980. Directive on the quality of water for human consumption. Official Journal of the EC. 80/778 EEC L229. European Union Publ., Luxembourg.
- European Community Council. 1991. Directive concerning the placing of plant protection products on the market. Official Journal of the EC. 91/414 EEC L230. European Union Publ., Luxembourg.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. 1998. World reference base for soil resources. FAO, Rome.
- Florentin, L., and S. Novak. 1998. Sols du site expérimental de la Bouzule. *C. R. Acad. Agric. Fr.* 85:46–48.
- Gaynor, J.D., D.C. MacTavish, and W.I. Findlay. 1995. Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. *J. Environ. Qual.* 24:246–256.
- Gish, T.J., A.R. Isensee, R.G. Nash, and C.S. Helling. 1991. Impact of pesticides on shallow groundwater quality. *Trans. ASAE* 34: 1745–1753.
- Helling, C.S., W. Zhuang, T.J. Gish, C.B. Coffman, A.R. Isensee, P.C. Kearney, D.R. Hoagland, and M.D. Woodward. 1988. Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. *Chemosphere* 17:175–187.
- Isensee, A.R., R.G. Nash, and C.S. Helling. 1990. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. Environ. Qual.* 19:434–440.
- Jaynes, D.B., J.L. Hatfield, and D.W. Meek. 1999. Water quality in Walnut Creek watershed: Herbicides and nitrate in surface waters. *J. Environ. Qual.* 28:45–59.
- Kladivko, E.J., G.E. Van Scoyoc, E.J. Monke, K.M. Oates, and W. Pask. 1991. Pesticide and nutrient movement into subsurface drains on a silt loam soil in Indiana. *J. Environ. Qual.* 20:264–270.
- Lesaffre, B., R. Morel, A. Kinjo, L. Florentin, and F. Jacquin. 1984. Hydraulic and hydrological operating of a field experiment in Lorraine heavy clay soil over a period of eight years. p. 191–196. *In* J. Bouma and P.A.C. Raats (ed.) *Proc. of the ISSS Symp. on Water and Solute Movement in Heavy Clay Soils*. ILRI Publ. 37. Int. Inst. for Land Reclamation, Wageningen, the Netherlands.
- Moorman, T.B., D.B. Jaynes, C.A. Cambardella, J.L. Hatfield, R.L. Pfeiffer, and A.J. Morrow. 1999. Water quality in Walnut Creek watershed: Herbicides in soils, subsurface drainage, and groundwater. *J. Environ. Qual.* 28:35–45.
- Novak, S., J.M. Portal, and M. Schiavon. 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42:235–244.
- Official Journal of the French Republic. 2001. Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *J. Off. République Française* 2001:20381–20399.
- Paterson, K.G., and J.L. Schnoor. 1992. Fate of alachlor and atrazine in a riparian zone field site. *Water Environ. Res.* 64:274–283.
- Pothuluri, J.V., T.B. Moorman, D.C. Obenhuber, and R.D. Wauchope. 1990. Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface-to-groundwater profile. *J. Environ. Qual.* 19:525–530.
- Spliid, N.H. 2002. Leaching of pesticides from fields with recorded pesticide application. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82:571–582.
- Stoller, E.W., L.M. Wax, L.C. Hardelie, and F.W. Slife. 1975. Bentazone leaching in four Illinois soils. *J. Agric. Food Chem.* 23:682–684.
- Thorstensen, C., and O. Lode. 2001. Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils. *J. Environ. Qual.* 30:947–953.
- Tomlin, C.D.S. 1997. The pesticide manual. British Crop Protection Council, Farnham, UK.
- USDA. 1999. Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd ed. *Agric. Handb.* 436. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Vischetti, C., L. Scarponi, M. Perniola, and E. Tarantino. 1998. Field and lysimeter study on the leaching of bromide ion and the herbicides imazethapyr and bentazone in a clay loam soil in southern Italy. *Fresenius Environ. Bull.* 7:641–648.
- Walker, A., and S.J. Welch. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Res.* 31:49–57.
- Weed, D.A.J., R.S. Kanwar, C. Cambardella, and T.B. Moorman. 1998. Alachlor dissipation in shallow cropland soil. *J. Environ. Qual.* 27:767–776.
- Wietersen, R.C., T.C. Daniel, K.J. Fermanich, B.D. Girard, K. McSweeney, and B. Lowery. 1993. Atrazine, alachlor and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. *J. Environ. Qual.* 22:811–818.

Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation

S. Dousset ^{a,*}, C. Chauvin ^a, P. Durlet ^b, M. Thévenot ^a

^a UMR 1229 INRA/Université de Bourgogne, Géosol, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

^b Parc Naturel Régional du Morvan, Maison du Parc, 58230 Saint Brisson, France

Received 24 February 2004

Abstract

Field studies monitoring pesticide pollution in the Morvan region (France) have revealed surface water contamination by some herbicides. The purpose of this study was to investigate in greater detail the transport of two herbicides, used in Christmas tree production in the Morvan, under controlled laboratory conditions.

Thus, the leaching of hexazinone (3-cyclohexyl-6-dimethyl-amino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4 (1H,3H) dione) and glyphosate (*N*-(phosphono-methyl-glycine)) through structured soil columns was studied using one loamy sand and two sandy loams from sites currently under Christmas tree cultivation in the Morvan. The three soils were cultivated sandy brunisol [Sound reference base for soils, D. Baize, M.C. Girard (Coord.), INRA, Versailles, 1998, 322 p] or, according to the FAO [FAO, World reference base for soil resources, ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy, 1998], the La Garenne was an arenosol and the two other soils were cambisols. The clay contents of the soils ranged from 86 to 156 g kg⁻¹ and the organic carbon ranged from 98 to 347 g kg⁻¹. After 160 mm of simulated rainfall applied over 12 days, 2–11% of the applied hexazinone was recovered in the leachate. The recovery was much higher than that of glyphosate, which was less than 0.01%. The greater mobility of hexazinone might be related to its much lower adsorption coefficient, K_{oc} , 19–300 l kg⁻¹, compared with 8.5–10 231 l kg⁻¹ for glyphosate (literature values). Another factor that may explain the higher amounts of hexazinone recovered in the leachates of the three soil columns is its greater persistence (19.7–91 days) relative to that of glyphosate (7.9–14.4 days). The mobility of both herbicides was greater in the soils with higher gravel contents, coarser textures, and lower organic carbon contents. Moreover, glyphosate migration seems negatively correlated not only to soil organic carbon, but also to aluminium and iron contents of soils. This soil column study suggests that at the watershed scale, surface water contamination by hexazinone could occur via the horizontal subsurface flow in upper centimeters of soil. In contrast, the surface water contamination with glyphosate by this mechanism appears unlikely.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Leaching; Herbicide; Undisturbed soil column; Christmas tree

1. Introduction

Since the 1960s, the area under Christmas tree cultivation increased in the Morvan region in an effort to diversify agricultural activities (about 1500 ha at present).

* Corresponding author. Tel.: +33-80-39-68-88; fax: +33-80-39-63-87.

E-mail address: sylvie.dousset@u-bourgogne.fr (S. Dousset).

The Morvan is the principal region of Christmas tree production in France with sales of approximately one million trees per year, and areas of cultivation occupying the majority of some watersheds (Durlet and Chauvin, 2003). Christmas tree production was not regulated in France until March 2003 (French Directive, 2003).

The use of pesticides, particularly of herbicides, on the sandy soils where the Christmas trees are grown, and the high rainfall in the Morvan (1074 mm year⁻¹, 10-year average from 1991 to 2000 at Saulieu meteorological station, 10 km from the sampling sites, Météo-France data) increase the risks of surface water contamination in this area. In addition, in Morvan, drinking water is provided by numerous small shallow aquifers. Little information on the environmental fate of herbicides used in France in forest management is available, and even less related to Christmas tree cultivation. However, a previous study on the area under investigation showed herbicide contamination of the drinking water (Chauvin et al., 2002).

Consequently, the present study aims to determine the potential leaching of hexazinone and glyphosate, two heavily used herbicides in Christmas tree cultivation. Glyphosate use is not restricted by the EEC, whereas hexazinone has been prohibited (EEC, 1991, 2003). However, in France hexazinone may continue to be used on resinous trees until June 30, 2007, on the condition that it does not adversely affect the environment (EEC, 2003). Several field studies have shown the presence of hexazinone in surface waters in USA (Alabama) (Michael and Neary, 1993), in drain water in Denmark (Felding, 1992) and groundwater in Canada (Keizer et al., 2001). Few studies are available concerning the presence of glyphosate in natural water. Newton et al. (1994) found that residues in streams were close to the detection limit or undetectable in 3–14 days, and Skark et al. (1998) found glyphosate in the surface water of rivers at a maximum concentration of 0.6 µg l⁻¹.

This study was performed on three sandy brunisols from three watersheds representative of the areas under Christmas tree cultivation in the Morvan. The leaching of hexazinone and glyphosate was evaluated through undisturbed soil columns under controlled laboratory conditions. The results will allow an assessment of the risk of water contamination by the two herbicides when used in Christmas tree production on soils with different physical and chemical characteristics.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

All chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification. Methanol and aceto-

nitrile (Chromanorm quality) were obtained from Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France). Hexazinone and glyphosate were obtained from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France) with >99% and >98% certified purity, respectively. Hexazinone (3-cyclohexyl-6-dimethyl-amino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4 (1H,3H) di-one) is a colorless crystalline powder. Its vapor pressure is 3×10^{-5} Pa at 25 °C and its water solubility is 33 g l⁻¹ at 25 °C (Tomlin, 1997). Its half-life is 19.7–91 days (Bottoni et al., 1996; Garcia-Valcarcel and Tadeo, 1999; Fernandez et al., 2001; Calderon et al., 2004). Its adsorption coefficient (K_{oc}) varies from 19 to 300 l kg⁻¹ (Bourchard and Lavy, 1985; Donati et al., 1994; Koskinen et al., 1996; Oliveira et al., 2001). Glyphosate (*N*-(phosphono-methyl-glycine)) is a colorless crystalline powder. Its vapor pressure is negligible and its water solubility is 11.6 g l⁻¹ at 25 °C (Tomlin, 1997). Its half-life varies from 7.9 to 14.4 days (Eberbach, 1999; Accinelli et al., in press) and K_{oc} varies from 8.5 to 10 231 l kg⁻¹ (Gerritse et al., 1996; Cheah et al., 1997; De Jonge and De Jonge, 1999).

2.2. Soils and column sampling

The three soils studied were sampled from the 0–20 cm depth in three watersheds located the north-east of Morvan highlands (La Garenne WGS 84: 47°10'58" N, 4°10'6" E; Moulin Granvault: 47°19'39" N, 4°8'59" E; and Courtil Gérard: 47°18'34" N, 4°12'0" E; Fig. 1), where Christmas tree production area is the most developed. The three main species cultivated are Yellow spruce (*Picea excelsa*), Serbian spruce (*Picea omorika*), and Nordmann fir (*Abies nordmanniana*). Christmas tree cultivation occupies 29% of the La Garenne, 20% of the Moulin Granvault, and 6% of the Courtil Gérard watersheds. At the time of the study, the trees on La Garenne were 10 years old; at the Courtil Gérard site, the Christmas trees were 2 years old and cultivated in pots; and at the Moulin Granvault site, trees were also 2 years old. The soils were three sandy brunisols (SRBS, 1998) (arenosol: La Garenne, cambisols: Courtil Gérard and Moulin Granvault; FAO, 1998) developed on granite. Hexazinone and glyphosate were not applied on these plantations in 2002. Analyses of the three soils were performed by the INRA laboratory (Arras, France) and the main characteristics are listed in Table 1. At the same time we sampled the soil columns, 10 kg of each soil were collected and sieved to 2 mm. The coarse fraction was measured as the percentage of the fraction > to 2 mm based on the total weight of the air-dried soil.

Column extraction of the three soils occurred on July 17, 2002 and was facilitated by the use of a backhoe to carefully excavate the surrounding soil. Final carving of the soil was carefully performed by hand resulting in 15 cm diameter cylinders of structured soil. A 25 cm

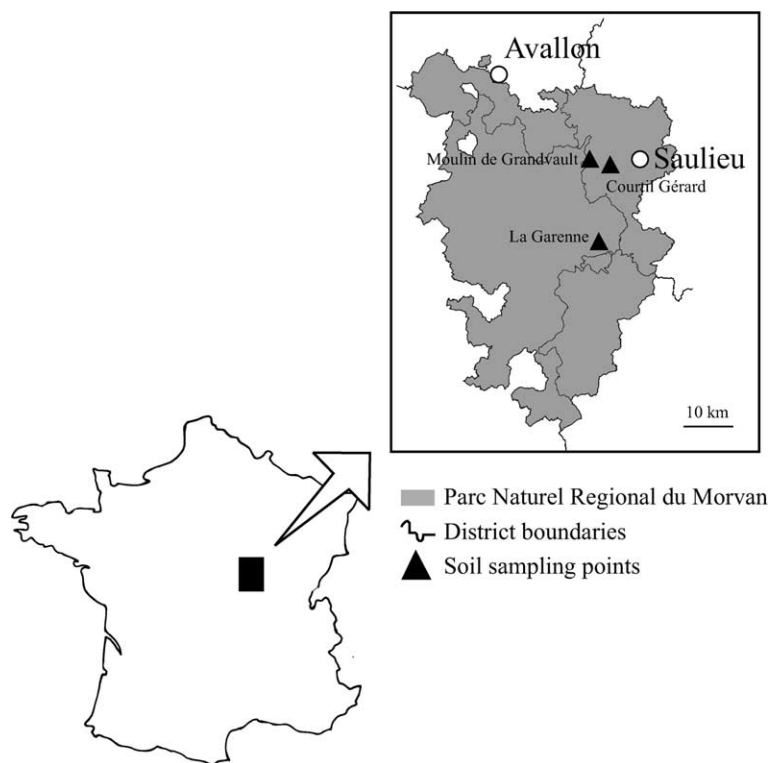


Fig. 1. Map of soil columns sampling locations.

Table 1
Surface soil characteristics (Ap horizons)

Soil	pH _{H₂O}	CM ^a (g kg ⁻¹)	Sand ^{b,c} (g kg ⁻¹)	Silt ^{b,c} (g kg ⁻¹)	Clay ^{b,c} (g kg ⁻¹)	OC ^{b,d} (g kg ⁻¹)	CEC ^b (cmol kg ⁻¹)	Fe ^b (g kg ⁻¹)	Al ^b (g kg ⁻¹)
La Garenne (loamy sand)	5.8	350	764	150	86	9.8	9.8	17.7	71.7
Courtil Gérard (sandy loam)	6.3	205	632	212	156	34.7	10.6	10.7	72.3
Moulin Granvaulx (sandy loam)	5.2	379	696	189	115	15.1	8.0	12.1	76.5

^a CM: coarse materials (>2 mm) in g kg⁻¹ of the total weight of the air-dried soil.

^b Chemical analyses have been performed on the <2 mm fraction.

^c Granulometric analysis with carbonates in g kg⁻¹ of the weight of the 2 mm sieved soil.

^d OC: organic carbon content.

long polyvinyl chloride (PVC) pipe with an internal diameter of 20 cm was placed around the soil cylinder and minimal-expansion foam was injected into the gap between the soil and PVC pipe (to reduce artificial sidewall flow), and allowed to cure overnight (Landry et al., 2004). Thus the resulting soil columns were 20 cm long and 15 cm in diameter. The column were then removed by digging under the PVC pipe, and placing

nylon mesh at the bottom of each column base to retain the soil. Two undisturbed soil columns were extracted from each site.

2.3. Chemical application and experimental set-up

All the soil columns were brought back to the laboratory and placed on a support base consisting of a PVC

Table 2

Pore volume and porosity of soils, and volume eluted through the columns

	La Garenne		Courtil Gérard		Moulin Granvault	
	Column 1	Column 2	Column 1	Column 2	Column 1	Column 2
Pore volume (ml)	1496	1477	1944	1927	1297	1373
Soil porosity (%)	41.0	41.2	58.9	53.8	36.2	39.4
Leached volume (pore volumes)	1.60	1.60	1.26	1.23	1.89	1.80

Table 3

Daily distribution of simulated rainfall applied to each soil column

	Day												Total rainfall
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Water applied (mm)	22.8	20.0	0	20.0	20.0	0	0	20.0	20.0	0	20.0	20.0	162.8

plate perforated with 2 mm diameter holes. Each of the soil columns was saturated with water from the top of the column. The pore volume of each soil column was measured as the difference in weight between the saturated soil and the soil dried for 24 h at 105 °C at the end of the percolation experiment (Table 2). After allowing the columns to drain for 48 h, hexazinone and glyphosate were applied to each column by pipetting 10 ml of an aqueous solution of herbicide both to 265 mg l⁻¹ onto the surface of the dry soil to simulate an application rate of 1.5 kg ha⁻¹ active ingredient (i.e., the equivalent of the agricultural dose).

The leaching experiment started 48 h after the herbicides were applied. Each lysimeter was irrigated with distilled water at a constant flow rate of 1.34 ml min⁻¹ (0.45 mm h⁻¹) using a peristaltic pump. A glass fiber filter was placed on the soil surface to ensure homogeneous distribution of the water. A total of 162.8 mm simulated rain was applied to each column discontinuously over 12 days so no ponding occurred at the soil surface. The distribution of the applied water is detailed in Table 3. The volume is within a range that could be expected during the treatment period (April–May) in a rainy year. For example, 260.4 mm rain fell in May 1998 in Saulieu (Météo-France).

2.4. Water sampling and herbicide residues analysis

Effluents were collected at 24 h intervals in glass bottles at 20 °C. Leachate volumes were determined gravimetrically before filtering through 0.45 µm Millipore membranes. Hexazinone residues contained in a 250 ml leachates were concentrated by solid-phase extraction using a Supelclean cartridge (Supelco, Bellefonte, PA, USA) packed with 2 g of reverse-phase octadecylsilane (C18) bonded silica gel (55 µm particle size). Before processing the water samples, the cartridges

were conditioned with 10 ml aliquots of methanol followed by 10 ml of distilled water. The pesticide residues adsorbed by the LC-18 cartridges were eluted using 4 ml of methanol, and evaporated to dryness in a rotary evaporator at 30 °C. The residues were then dissolved in 2 ml of methanol and stored at –18 °C prior to analysis. A preliminary experiment determined a recovery rate of 102 ± 10% for hexazinone. No correction for recovery values was made. The samples were analyzed for hexazinone using a Waters HPLC with a Diode Array Detector with a 25 cm × 4.6 mm C18-column packed with Kromasil 5 µm (Waters, Milford, MA, USA). The mobile phase was acetonitrile: water at 60:40, v/v and the flow rate of mobile phase was 0.8 ml min⁻¹. UV detection was performed at 245 nm. Minimum detectable levels (two times background) were 0.05 µg l⁻¹ for hexazinone. Aliquots of the leachates (about 50 ml) were analyzed for glyphosate and its metabolite, aminomethyl-phosphonic acid (AMPA) by Institut Pasteur (Lille, France), using the procedure of Vreeken et al. (1998). Glyphosate and AMPA were first derivatised by adding 9-fluorenyl methoxycarbonyl chloride (FMOC-Cl) and borate buffer to the sample, and allowing the reaction to take place overnight at 37 °C. The reaction was stopped by adding phosphoric acid, i.e., lowering the pH. Glyphosate and AMPA were analyzed by LC-ESI-MS-MS (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Minimum detectable levels were 0.02 and 0.05 µg l⁻¹ for glyphosate and AMPA, respectively.

3. Results and discussion

The mean pore volumes of soil columns were 1486, 1935 and 1335 ml resulting in calculated mean porosities of 41.1%, 56.3% and 37.8% for La Garenne, Courtil Gérard and Moulin Granvault, respectively (Table 2).

At the end of the percolation experiment, the height of water eluted from the three soil types ranged from 130 to 148 mm, corresponding to 1.25, 1.60 and 1.85 pore volume for Courtil Gérard, La Garenne and Moulin Granvault, respectively (Table 2). The cumulative percentages of hexazinone and glyphosate eluted, as a function of the heights of percolated water, are given in Fig. 2 and Table 4, respectively.

One hundred percent of the Moulin Granvault leachates contained hexazinone residues, compared to 92% of the La Garenne (mean of two columns) and 70% of the Courtil Gérard leachates. Hexazinone was detected in the Moulin Granvault, La Garenne and the Courtil Gérard leachates after 16.5, 23.0 (mean of two columns) and 51.2 mm water, corresponding to 0.22, 0.28 and 0.45 pore volume, had percolated through the columns. Hexazinone mobility was greatest in the Moulin Granvault. The accelerated appearance of hexazinone in the leachates of Moulin Granvault and La Garenne might be explained by the lower porosity of these two soils, 38% and 41% respectively, compared to 56% for Courtil Gérard (Table 2). At the end of the percolation period corresponding to 1.85, 1.60 and 1.25 pore volume, 13.6%, 11.2% and 2.2% of the hexazinone applied was recovered in the leachates of the Moulin Granvault, La Garenne and Courtil Gérard respectively (Fig. 2). These results are in the same order of magnitude as those of Roy et al. (1989) who showed that 4.4% of the applied hexazinone was recovered in the 15–30 cm layer of a sandy soil after applying 55 mm of water. Stone et al. (1993) measured about 3.3% of the applied hexazinone in leachate from the 150 cm lysimeter depth, 130 days after application. Working with silty-loam to sandy-clay soils in the field, Feng and Navratil (1990) found that 17% of applied hexazinone reached the 15–30 cm soil layer 210 days after application; Zhu and Li (2002) showed that hexazinone reached 60 cm depth of silty-clay and silty-clay loam soils 90 days after application.

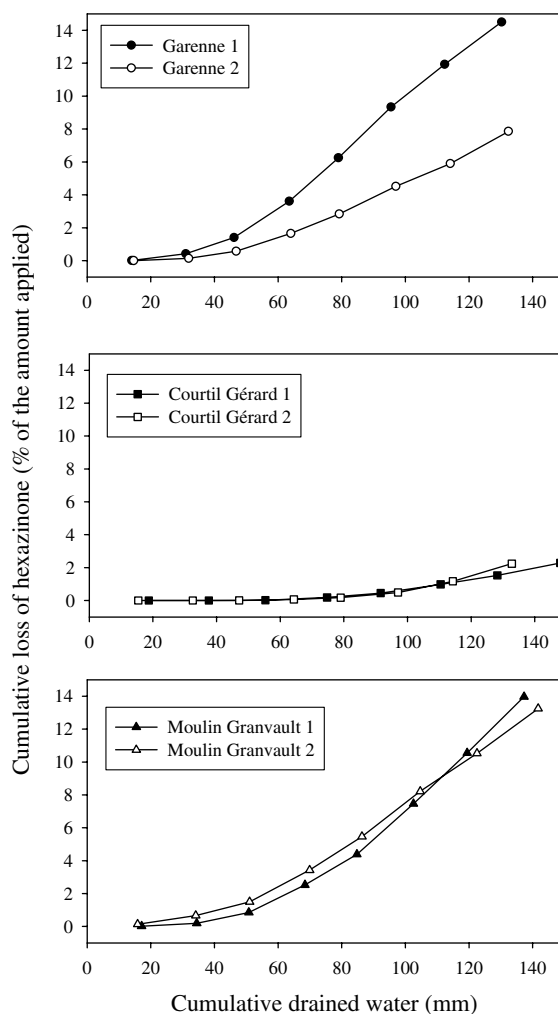


Fig. 2. Cumulative losses of leached hexazinone (% of herbicide applied) as a function of cumulative simulated rain.

Table 4

Cumulative losses of glyphosate and AMPA (in percentage of the amount of glyphosate applied)

Water (mm)	Cumulative drain		Water (mm)	Cumulative drain	
	Glyphosate (%)	AMPA (%)		Glyphosate (%)	AMPA (%)
<i>La Garenne (column 1)^a</i>			<i>Moulin Grandvault (column 2)^a</i>		
14.04	nd ^b	nd ^b	15.86	0.0010	0.0276
31.04	nd ^b	nd ^b	34.16	0.0010	0.0319
46.20	nd ^b	nd ^b	51.07	0.0010	nd ^b
63.51	nd ^b	nd ^b	69.93	0.0010	nd ^b
78.98	0.0032	nd ^b	86.37	0.0010	0.0287
95.54	0.0066	nd ^b	104.67	0.0010	0.0319
112.35	0.0078	nd ^b	122.50	0.0010	0.0311
130.25	0.0102	0.0012	141.74	0.0010	0.0335

^a Only results from soil columns showing the presence of glyphosate or AMPA residues were reported in this table.

^b nd: not detectable.

Hexazinone adsorption is correlated with soil organic carbon content. Koskinen et al. (1996) measured adsorption coefficients (K_d) varying from 0.01 to 1.10 kg^{-1} with organic carbon content range from 0.41 to 87.3 g kg^{-1} from acid low-base sandy soils. In addition, Oliveira et al. (2001) found that hexazinone adsorption increased with soil organic carbon content. Thus, it is not surprising that the amounts of hexazinone recovered in the leachates (2.2%, 11.2% and 13.6% for the Courtil Gérard, La Garenne and Moulin Granvaut, respectively) were inversely correlated to the organic carbon content of the three soils (34.7, 15.1 and 9.8 g kg^{-1} , respectively).

Furthermore, the Courtil Gérard soil had the smallest >2 mm coarse fraction (205 g kg^{-1} compared to 379 and 350 g kg^{-1} for Moulin Granvaut and La Garenne) and the smallest sand fraction, (632 g kg^{-1} compared to 696 and 764 g kg^{-1} for Moulin Granvaut and La Garenne). The fine texture and resulting low permeability of the Courtil Gérard soil explain that the slower movement of water through the columns from this site, and subsequently the lower quantities of hexazinone transported through this soil than through the others two soils. Dousset et al. (1995) observed that higher sand contents in calcareous soils facilitated the transport of water and solutes such as the herbicide atrazine (same family than hexazinone). Despite having a lower sand fraction (696 g kg^{-1} compared to 764 g kg^{-1} for La Garenne) and a greater organic carbon content (15.1 g kg^{-1} compared to 9.8 g kg^{-1} for La Garenne), the migration of hexazinone through Moulin Granvaut was similar to that of La Garenne. However, the values of hexazinone eluted were the mean of two columns. For La Garenne, it is notable that the amounts of hexazinone recovered in leachates of the two columns were heterogeneous: 14.5% for column 1 and 7.9% for column 2. In contrast, the two columns of the other two soils yielded homogeneous results (less than 5% difference) (Fig. 2). The difference between the two La Garenne columns could be due to the structural and spatial heterogeneity of the soils induced by the large and randomly distributed root systems in the field. Indeed, the Christmas trees growing on this plot were more mature (>10 years) than those growing on the Moulin Granvaut and Courtil Gérard plots (2 years old plantations). At the sites with the younger trees, it was possible to avoid tree roots when excavating the soil columns, which lead to greater structural homogeneity between duplicate columns.

Glyphosate and its metabolite, AMPA were only detected in the leachates of two columns: column 1 of La Garenne and column 2 of Moulin Granvaut (Table 4). The low amounts of glyphosate + AMPA residues detected, and the use of undisturbed soil columns leading to different soil structures from one column to another due to field heterogeneity, could explain the different

results obtain from the duplicate column of La Garenne and Moulin Granvaut. Fifty percent of the leachates of La Garenne contained glyphosate at concentrations ranging from 0.1 to 0.3 $\mu\text{g l}^{-1}$. Only the first Moulin Granvaut leachate contained glyphosate at 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$. Glyphosate was detected in La Garenne and Moulin Granvaut leachates after 81.6 and 15.7 mm water eluted, corresponding to 0.96 and 0.20 pore volume. AMPA was only detected once after 134 mm water had percolated through the column 1 of La Garenne. In addition, 75% of the leachates from column 2 of Moulin Granvaut contained AMPA at concentrations of 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ with 15.4 mm water eluted. AMPA was detected in the first percolate of Moulin Granvaut. The appearance of AMPA within the first day of incubation is consistent with the rapid degradation rate of glyphosate and was also observed by Cheah et al. (1998) and Accinelli et al. (in press) in their studies with glyphosate in a loam and sandy loams. In the Moulin Granvaut leachates, AMPA was measured at higher concentrations than glyphosate (Table 4) in contrast to the results of Veiga et al. (2001) who found similar glyphosate and AMPA concentrations in the liquid phase of a loam and a sandy loam at the 0–20 cm depth. At the end of the percolation period (162.8 mm of applied water), 0.011% and 0.008% of the glyphosate + AMPA residues (based on the amount of glyphosate applied) were recovered in the leachates of La Garenne and Moulin Granvaut (Table 4).

Lower amounts of glyphosate (less than 0.011%) than hexazinone (from 2.2% to 13.6%) leached through the three soils. The higher amounts of hexazinone measured in the percolates are probably related to its smaller adsorption coefficient, which is about 50 times less than that of glyphosate. In addition, glyphosate (half-life from 7.9 to 14.4 days) may have degraded to a greater extent than hexazinone (half-life from 19.7 to 91 days) during the 12 days of the leaching experiment.

Glyphosate adsorption has been shown to increase with iron and aluminium content of soils (Gerritse et al., 1996), and with amorphous Al or Fe hydroxide contents (Piccolo et al., 1994; Morillo et al., 2000). Gerritse et al. (1996) measured adsorption coefficients (K_{oc}) from 8.5 to $5 \times 10^6 \text{ l kg}^{-1}$ in soils with Al contents ranging from 0.4 to 16 g kg^{-1} and Fe contents ranging from 0.07 to 5 g kg^{-1} . In our three soils, the high Fe (10.7–17.7 g kg^{-1}) and Al (71.7–76.5 g kg^{-1}) contents (Table 1), could explain the very higher adsorption of glyphosate. Thus it is not surprising that only traces of glyphosate were detected in the leachates from La Garenne (0.011%) and Moulin Granvaut (0.008%), and no glyphosate was detected in the leachates of Courtil Gérard.

In addition, Piccolo et al. (1994) and Morillo et al. (2000) showed that in soil with similar pH, glyphosate adsorption coefficients increased with soil organic carbon content. Furthermore glyphosate bonding to clay

minerals, takes place either through interlayer cation exchange (Piccolo et al., 1994) or by hydrogen bonding to the external clay surfaces (Morillo et al., 1997). Consequently the Courtil Gérard soil, containing greater amount of organic carbon, 34.7 g kg^{-1} (compared to 9.8 and 15.1 g kg^{-1} for La Garenne and Moulin Granvault) and a greater clay content, 156 g kg^{-1} (compared to 86 and 115 g kg^{-1} for La Garenne and Moulin Granvault) could adsorb greater amounts of glyphosate than the other two soils. This could explain the absence of glyphosate in the leachates of Courtil Gérard.

Glyphosate exhibited a low mobility in the three soil studied, however its presence and the one of AMPA in the leachates of two of the soil columns showed the potential leaching in soils with sandy texture despite their great adsorption capacity. Although most authors indicate that glyphosate exhibits a low mobility in soils (Newton et al., 1994; Grunewald et al., 2001), our results are in good agreement with those obtained by Veiga et al. (2001) who measured mean concentrations of glyphosate of 0.14 mg l^{-1} and of AMPA of 0.11 mg l^{-1} in the soil solution until 30 cm depth using ceramic cup lysimeters. To date, we have found few study demonstrating the potential mobility of glyphosate in soil profile leachates.

4. Conclusion

This laboratory leaching experiment conducted with undisturbed soil columns has demonstrated the high mobility of hexazinone and the potential for glyphosate and AMPA leaching. The amount of herbicide that leached through the undisturbed 20 cm long soil columns, in the 12 days of the experiment, amounted to 2.2–13.6%, of the hexazinone applied, but less than 0.011% of the glyphosate applied (recovered as glyphosate + AMPA). The greater leaching of hexazinone through the soil columns might be due to its lower adsorption and higher persistence relative to glyphosate. The differences in hexazinone mobility between soil types seems related to the soil structure and soil organic carbon content; whereas, differences in glyphosate mobility are correlated with both the organic carbon content and the Al and Fe contents of soils.

Under our experimental conditions, leaching through the three soils, and therefore the potential risk of groundwater contamination, is greater for hexazinone than for glyphosate. However, glyphosate traces were detected in some soil column leachates. The risk of contamination is different for each soil type and is related to the soil's organic carbon content, structure, and Fe and Al contents of soils. The glyphosate metabolite, AMPA, that was detected in the leachates of the Moulin Granvault and La Garenne soils, may also pose a risk of groundwater contamination. Thus, not only the parent

molecules, but also the degradation products should be monitored in groundwater.

This laboratory leaching experiment using undisturbed soil columns showed that both hexazinone and glyphosate may be transported through soils. At the watershed scale, surface water could be contaminated by subsurface flow or overland flow. Furthermore, in the Morvan, the risk of contaminating groundwater used for drinking water is significant because the soils overlie a layer of permeable decomposed-granite. Thus the use of alternative methods of weed control in Christmas tree cultivation, such as mechanical weeding and grazing by sheep should be encouraged to preserve the quality of surface water and groundwater in the Morvan.

Acknowledgements

This experiment was a part of a survey requested by and conducted for the Parc Naturel Régional du Morvan. The authors would like to thank the Parc Naturel Régional du Morvan for the financial support of this research, and the farmer for his friendly cooperation. We also thank to Astrid Jacobson (Cornell University, Ithaca, NY 14853) for her valuable comments on the manuscript.

References

- Accinelli, C., Screpanti, C., Vicari, A., Catizone, P. Influence of insecticidal toxins from *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki* on the degradation of glyphosate and glufosinate-ammonium in soil samples. *Agric. Ecosyst. Environ.*, in press. doi:10.1016/j.agee.2003.11.002.
- Bottoni, P., Keizer, J., Funari, E., 1996. Leaching indices of some major triazine metabolites. *Chemosphere* 32, 1401–1411.
- Bourchard, D.C., Lavy, T.L., 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *J. Environ. Qual.* 14, 181–186.
- Calderon, M.J., Ortega, M., Hermosin, M.C., Garcia-Baudin, J., Cornejo, J., 2004. Hexazinone and simazine dissipation in forestry field nurseries. *Chemosphere* 54, 1–8.
- Chauvin, C., Cazalas, L., Durlet, P., Paris, L., 2002. Assessment of natural water by pesticide used in Christmas tree crop production (Morvan, France). In: *Popular Summaries from the 4th International Conference on Forest Vegetation Management*. INRA, Champenoux, France. pp. 346–349.
- Cheah, U.B., Kirkwood, R.C., Lum, K.Y., 1997. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pest. Sci.* 50, 53–63.
- Cheah, U.B., Kirkwood, R.C., Lum, K.Y., 1998. Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1217–1223.
- De Jonge, H., De Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39, 753–763.

- Donati, L., Keizer, J., Bottoni, P., Scenati, R., Funari, E., 1994. K_{oc} estimation of deethylatrazine, deisopropylatrazine, hexazinone and terbuthylazine by reversed phase chromatography and sorption isotherms. *Toxicol. Environ. Chem.* 44, 1–10.
- Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three type soils. *Chemosphere* 30, 511–524.
- Durlet, P., Chauvin, C., 2003. Herbicides utilisés en culture de sapins de Noël dans le Morvan. Rapport CAE-Université de Bourgogne, 45 p.
- Eberbach, P.L., 1999. Influence of incubation temperature on the behaviour of triethylamine-extractable glyphosate (*N*-phosphonomethylglycine) in four soils. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2459–2467.
- European Community Council, 1991. Directive concerning the placing of plant protection products on the market. Official Journal of the EC, 91/414 EEC L230, European Union's Publisher, Luxembourg, L.
- European Community Council, 2003. Commission Regulation (EC) N° 1336/2003 of 25 July 2003 amending Regulation (EC) N° 2076/2002 as regards the continued use of the substances listed in Annex II. Official Journal of the European Union, L187/21, European Union's Publisher, Luxembourg, L.
- FAO, 1998. World reference base for soil resources. ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy.
- Felding, G., 1992. Leaching of atrazine and hexazinone from *Abies nordmanniana* (Steven) spach plantations. *Pest. Sci.* 35, 271–275.
- Feng, J.C., Navratil, S., 1990. Sampling for zero-time hexazinone residues in forests soil dissipation study. *Can. J. Forest Res.* 20, 1549–1552.
- Fernandez, M.D., Perez, R.A., Sanchez-Brunete, C., Tadeo, J.L., 2001. Persistence of simazine and hexazinone in soil. *Fresenius Environ. Bull.* 10, 490–494.
- Garcia-Valcarcel, A.I., Tadeo, J.L., 1999. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. *J. Agric. Food Chem.* 47, 3895–3900.
- Gerritse, R.G., Beltran, J., Hernandez, F., 1996. Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gbangara Mound, Western Australia. *Aust. J. Soil Res.* 34, 599–607.
- Grunewald, K., Schmidt, W., Unger, C., Hanschmann, G., 2001. Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 65–70.
- Keizer, J.P., MacQuarrie, K.T.B., Milburn, P.H., McCully, K.V., King, R.R., Embleton, E.J., 2001. Long-term ground water quality impacts from the use of hexazinone for the commercial production of lowbush blueberries. *Ground-water Monit. Rem.* 21, 128–135.
- Koskinen, W.C., Stone, D.M., Harris, A.R., 1996. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. *Chemosphere* 32, 1681–1689.
- Landry, D., Dousset, S., Andreux, F., 2004. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* 54, 735–742.
- Michael, J.L., Neary, D.G., 1993. Herbicide dissipation studies in southern forest ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 405–410.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., 1997. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3588–3592.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., Ramos, A., 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. *Chemosphere* 40, 103–107.
- Newton, M., Horner, L.M., Cowell, J.E., White, D.E., Cole, E.C., 1994. Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in north American forests. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1795–1802.
- Official Journal of the French Republic, 2003. Décret n° 2003-285 du 24 mars 2003 relatif à la production de sapins de Noël. *Journal Officiel de la République Française*, 2003, p. 5599.
- Oliveira, R.S., Koskinen, W.C., Ferreira, F.A., 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.* 41, 97–110.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., Mirabella, A., 1994. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *J. Environ. Sci. Health, B* 29, 1105–1115.
- Roy, D.N., Konar, S.K., Charles, D.A., Feng, J.C., Prasad, R., Campbell, 1989. Determination of persistence, movement, and degradation of hexazinone in selected Canadian boreal forest soils. *J. Agric. Food Chem.* 37, 443–447.
- Skark, C., Zullei-Seibert, N., Schottler, U., Schlett, C., 1998. The occurrence of glyphosate in surface water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 70, 93–104.
- Sound reference base for soils, 1998. Baize, D., Girard, M.C. (Coord.). INRA, Versailles, 322 p.
- Stone, D.M., Harris, A.R., Koskinen, W.C., 1993. Leaching of soil-active herbicides in acid, low base saturated sands: worst-case conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 399–404.
- Tomlin, C.D.S., 1997. *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council, Farnham, UK.
- Veiga, F., Zapata, J.M., Fernandez Marcos, M.L., Alvarez, E., 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forests soil in Galicia, north-west Spain. *Sci. Total Environ.* 271, 135–144.
- Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, Th.H.M., 1998. Selective analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line solid phase extraction-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 794, 187–199.
- Zhu, Y., Li, Q.X., 2002. Movement of bromacil and hexazinone in soils of Hawaiian pineapple. *Chemosphere* 49, 669–674.

Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France)

David Landry ^{a,*}, Sylvie Dousset ^a, Jean-Claude Fournier ^b, Francis Andreux ^a

^a UMR 1229 INRA/Université de Bourgogne, Microbiologie et Géochimie des sols, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne, 6 bd Gabriel 21000 Dijon, France

^b UMR 1229 INRA/Université de Bourgogne, INRA, 17 rue Sully, 21000 Dijon, France

Received 5 July 2004; accepted 6 April 2005

Glyphosate and AMPA leached in greater amounts through a chemically treated bare calcosol than through a vegetated calcosol.

Abstract

Some drinking water reservoirs under the vineyards of Burgundy are contaminated with herbicides. Thus the effectiveness of alternative soil management practices, such as grass cover, for reducing the leaching of glyphosate and its metabolite, AMPA, through soils was studied. The leaching of both molecules was studied in structured soil columns under outdoor conditions for 1 year. The soil was managed under two vineyard soil practices: a chemically treated bare calcosol, and a vegetated calcosol. After 680 mm of rainfall, the vegetated calcosol leachates contained lower amounts of glyphosate and AMPA (0.02% and 0.03%, respectively) than the bare calcosol leachates (0.06% and 0.15%, respectively). No glyphosate and only low amounts of AMPA (<0.01%) were extracted from the soil. Glyphosate, and to a greater extent, AMPA, leach through the soils; thus, both molecules may be potential contaminants of groundwater. However, the alternative soil management practice of grass cover could reduce groundwater contamination by the pesticide.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Glyphosate; AMPA; Transport; Structured soil column; Grass cover

1. Introduction

The intensive use of pre-emergence herbicides, such as diuron, simazine, and terbuthylazine, is frequently responsible for the contamination of surface or groundwaters (Zhang et al., 1997; Garmouma et al., 1997; Diren et al., 2004) at concentrations higher than 0.1 µg L⁻¹, which is the European maximum threshold limit for drinking water (European Community Council,

1998). Herbicides play an important role in the grape production, but their residues may cause environmental problems (Lennartz et al., 1997; Ying and Williams, 2000; Louchart et al., 2001). Consequently, agricultural institutions advise wine producers to use alternative practices to chemical weeding, such as grass cover or soil tillage. The interest of these alternative practices is to reduce herbicide use by eliminating the use of pre-emergence herbicides and only applying moderate amounts of post-emergence herbicides such as glyphosate. This herbicide is used to eliminate weeds under the vine rows, and to reduce the growth of the grass cover between the vines so that potential competition

* Corresponding author. Tel.: +33 3 80 39 37 24; fax: +33 3 80 39 63 87.

E-mail address: david.landry@u-bourgogne.fr (D. Landry).

for water and nutrients between grass and vine is limited.

Glyphosate (*N*-(phosphono-methyl-glycine)) is a non-selective post-emergence herbicide, heavily used worldwide in agriculture, urban landscaping, forestry, and aquatic environments. Glyphosate was applied on 46 ha of Vosne-Romanée (Burgundy, France) vineyards in 2001, the equivalent of 18% of the watershed. The soils are shallow with depths of 20–60 cm, and developed on karstic terrain thereby increasing the risk of groundwater contamination by pesticides applied to the soils. Water analyses were performed on samples from the groundwater reservoir in Vosne-Romanée that is the source of drinking water. Results showed contamination by several pesticides, although no traces of glyphosate and AMPA were detected (Diren et al., 2004). The retention, degradation and mineralization of the glyphosate has been widely studied (Rueppel et al., 1977; Feng and Thompson, 1990; Gerritse et al., 1996). However, there are few studies concerning the presence of glyphosate in natural waters. Newton et al. (1994) found that residues in streams were close to the detection limit or undetectable in 3–14 days and Skark et al. (1998) found glyphosate in the surface water of rivers at a maximum concentration of $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$. Few studies are available concerning AMPA leaching (Veiga et al., 2001; Dousset et al., 2004). Nevertheless, their results indicate that AMPA may migrate through soils. In addition, AMPA and glyphosate have, on occasion, been detected in surface and groundwaters in Burgundy (Diren et al., 2004).

The objective of this work was to assess effectiveness of the grass cover on glyphosate leaching through a vineyard soil from Vosne-Romanée. The soil was sampled in a grassed plot and in an adjacent, chemically weeded plot. The leaching of glyphosate and its metabolite, AMPA was evaluated through undisturbed soil columns under outdoor conditions from May, 2001 to May, 2002. In addition, measurements of glyphosate mineralization were performed in order to complement the results of the leaching experiment. The results will allow an assessment of the potential benefits of alternative soil management practices on the leaching of pesticides through soil and consequently, on the risks of potential groundwater contamination.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

All the chemicals used in these studies were of analytical reagent grade or higher and were used without further purification. Methanol and acetonitrile (Chromanorm quality) were obtained from Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France). Glyphosate was obtained

from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France) with >98% certified purity. [^{14}C]Glyphosate (radiolabelled on the phosphono-methyl group) was obtained from Amersham-Buchler (Braunschweig, Germany) with 99.7% radiochemical purity. Its specific radioactivity was $2.11 \times 10^{12} \text{ Bq mol}^{-1}$. Glyphosate (*N*-(phosphono-methyl-glycine)) is a colorless crystalline powder. Its vapor pressure is negligible and its water solubility is 11.6 g L^{-1} at 25°C (Tomlin, 1997). Its half-life measured under laboratory conditions varies from 7.9 to 14.4 d (Eberbach, 1999; Accinelli et al., 2004) and K_{oc} varies from 8.5 to $10,231 \text{ L kg}^{-1}$ (Gerritse et al., 1996; Cheah et al., 1997; De Jonge and De Jonge, 1999).

2.2. Soils and soil column sampling

A calcosol (Baize and Girard, 1998) (calcaric cambisol; FAO, 1998) from a Vosne-Romanée vineyard was chosen from the bottom of a topolithosequence. The soil was sampled from the 0–20 cm layer of two adjacent plots: a grassed calcosol with rye-grass between the vine rows, and a chemically weeded bare calcosol. Analyses of the two calcosols were performed on the air-dried, <2 mm fractions of 5-cm-long sections of the columns, at the end of the monitoring period, by the INRA laboratory (Arras, France). The main characteristics are listed in Table 1. The coarse fraction (>2 mm) of the total air-dried soil was determined by weight.

Rye-grass was planted between the vine rows of the vegetated calcosol in 1997, and induced an increase in the organic carbon content of the 0–2.5 cm surface layer of soil (3.5%) relative to the soil sampled under the row (1.8%, data not shown). The chemically weeded calcosol contained an organic layer composed of grape seeds and

Table 1
Main soil characteristics of bare and vegetated calcosols

Depth (cm)	pH	CM (%) ^a	Sand (%) ^b	Silt (%) ^b	Clay (%) ^b	CaCO ₃ (%)	OC (%) ^c	C/N (%)
Bare calcosol								
0–2.5	8.0	43	34.4	36.5	29.1	32.6	3.6	10.8
2.5–5	8.1	46	33.8	36.4	29.8	29.7	6.9	13.8
5–10	8.2	25	29.1	37.5	33.4	30.5	2.3	11.5
10–15	8.4	43	24.2	39.6	36.2	26.3	1.2	11.6
15–20	8.2	31	23.8	39.3	36.9	26.3	1.4	13.6
Vegetated calcosol								
0–2.5	8.1	29	26.8	40.9	32.3	26.8	3.5	12.2
2.5–5	8.2	24	26.2	41.3	32.5	25.7	1.9	12.4
5–10	8.3	34	35.6	34.8	29.6	33.8	1.5	13.1
10–15	8.2	42	33.1	36.4	30.5	34.6	1.6	12.0
15–20	8.2	44	34.6	34.2	31.2	38.4	1.3	11.7

^a CM, coarse materials, >2 mm in percentage of the total weight of the air-dried soil.

^b Granulometric analysis with carbonates in percentage of the weight of the 2 mm sieved soil.

^c OC, organic carbon in percentage of the weight of the 2 mm sieved soil.

large partly decomposed plant fragments in the 3–6 cm depth, explaining the high organic carbon content and high content of coarse materials in this layer (Table 1). The dissolved organic carbon (DOC) from these two organic matter-rich soil layers, was extracted using the method proposed by Zsolnay (1996). Glyphosate (trade names: Roundup and Buggy) had been applied to both vineyard plots every year since 1997 at an equivalent rate of 5.7 kg ha^{-1} . In order to measure possible glyphosate residues from precedent field applications, samples of each soil were collected from the 0–20 cm layer with a shovel, at the same time and same location that the soil columns were isolated. Triplicate analyses were performed. Each soil sample was sieved to $<2 \text{ mm}$ and analyzed for glyphosate and AMPA. Neither herbicide was detected in the soils.

Column extraction of the two soils occurred in March 2001, before herbicide treatment of the fields, and was facilitated by the use of a shovel to carefully excavate the surrounding soil. Final carving of the soil was carefully performed by hand resulting in 15 cm diameter cylinders of structured soil. A 25-cm-long polyvinyl chloride (PVC) pipe with an internal diameter of 20 cm was placed around each soil cylinder. Then minimal expansion foam was injected into the gap between the soil and PVC pipe (to reduce artificial sidewall flow) and allowed to cure overnight. The columns were then removed from the field by digging under the PVC pipe, and placing nylon mesh ($105 \mu\text{m}$ openings) at the bottom of each column base to retain the soil. One undisturbed soil column was extracted from each field plot. The soil column porosities were estimated from the bulk and the particle densities. The bulk densities were 1.8 and 1.9 g cm^3 and a particle density of 2.65 was assumed. The pore volumes were, therefore, 1064.6 mL and 937.7 mL for the bare and the vegetated soils, respectively.

2.3. Experimental set-up and chemical application

The soil columns were brought to the experimental site at INRA-Dijon (15 km from Vosne-Romanée), for installation in an outdoor, in-ground lysimeter collection system, consisting of a perforated PVC support connecting the columns to funnels and PFTE-lined collection tubing leading to high-density polyethylene bottles in an underground pit. The volume around the columns was backfilled with sand to simulate field conditions. During the monitoring period, weekly precipitation was measured at the INRA site and the average weekly temperatures were provided by Dijon-Longvic meteorological station (5 km from the experimental site).

Soil columns were near water-saturated because of the important rainfall during the previous months (164 mm in March and 67 mm in April). Before the glyphosate treatment, the aerial part of the rye grass was

cut to reduce absorption of the herbicide by the grass so that the results between the two soil columns could be better compared. During the monitoring period, the grass was periodically cut as is typically done by viticulturists with the natural grass cover in the field. On 27 April 2001, glyphosate was applied to each column by pipetting 30 mL of an aqueous solution of herbicide (340 mg L^{-1}) onto the surface of the soils to simulate an application rate of 5.7 kg ha^{-1} active ingredient (i.e., the equivalent of the dose applied on vineyard).

2.4. Water sampling and soil core extraction

Effluents were collected weekly or after large precipitation events from May 2001 to May 2002. Leachate volumes were determined gravimetrically and then stored at -18°C prior to analysis.

At the end of the monitoring period, the soil columns were divided into five sections (0–2.5 cm; 2.5–5 cm; 5–10 cm; 10–15 cm; 15–20 cm), air-dried, weighed, and sieved to 2 mm. The $>2 \text{ mm}$ fractions were weighed as the coarse fraction. The $<2 \text{ mm}$ fraction was sieved in order to obtain the soil particle size distribution (Table 1). After homogenization, a 50-g subsample was taken from each section. To extract the pesticide residues from the soil, 500-mL polypropylene bottles containing 50 g soil and 100 mL distilled water were agitated on a rotary shaker for 10 h. The suspensions were then centrifuged for 20 min at 6700 g. The extracts were stored at -18°C prior to analysis. Glyphosate recovery rates varied from 94.9 ± 0.9 to $96.4 \pm 1.1\%$ for the bare soil and the vegetated soil, respectively. Measured values were not corrected by the recovery rates.

2.5. Herbicide residues analysis

Leachates and soil extracts were analyzed for glyphosate and its metabolite, amino-methyl-phosphonic acid (AMPA) by the Institut Pasteur (Lille, France), using the procedure of Vreeken et al. (1998). Glyphosate and AMPA were first derivatized by adding 9-fluorenyl methoxycarbonyl chloride (FMOC-Cl) and borate buffer to the sample, and allowing the reaction to take place overnight at 37°C . The reaction was stopped by adding phosphoric acid, i.e., lowering the pH. Glyphosate and AMPA were analyzed by LC-ESI-MS-MS (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Minimum detectable levels were $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ for glyphosate and AMPA in leachates and $1.3 \times 10^{-4} \mu\text{g g}^{-1}$ in soil. Values of the same magnitude have been reported in numerous studies reviewed by Stalikas and Konidari (2001).

2.6. Microbial biomass measurements

Soils were collected from 0 to 30 cm, sieved to <5 mm, and stored at 4 °C for 1–2 weeks prior to analysis. Soil microbial biomass C was measured by the fumigation extraction method using the equivalent of 50 g dry soil (Vance et al., 1987; Wu et al., 1990). For each soil sample, three replicates were performed. Each measurement required two samples, one, which was fumigated overnight with a saturated vapor of ethanol-free chloroform in a vacuum incubator, and another, which was left unfumigated. After fumigation the chloroform vapor was eliminated by successive evacuations. Organic carbon was extracted from all fumigated and non-fumigated soil samples with potassium sulfate (25 mM; 50 mL) by shaking for 45 min on a rotary shaker and filtering through Whatman GF/C paper. Phosphoric acid (25 mL) was added to stabilize the extracts, which were stored at –20 °C until analysis. Extractable carbon was measured using an automated UV persulfate oxidation method (Wu et al., 1990) performed with a Dohrman DC80 analyzer.

2.7. Mineralization studies

After manual homogenization of the soil samples, 50-g portions of each soil (dry equivalent) were placed in 300-mL glass vessels. The treatment consisted of applying 0.05 mL of an aqueous solution containing 1 g L⁻¹ glyphosate and 1.85 × 10⁹ Bq L⁻¹ radioactivity (the equivalent of 1 µg glyphosate per g of soil). Soil moisture was set at 90% of the field capacity, determined by centrifugation of a water-saturated soil sample at 1000 × g by the INRA laboratory (Arras, France).

Each glass vessel was placed in a 2-L glass container. These airtight containers contained, in addition to the soil sample, a scintillation flask containing sodium hydroxide (0.2 M; 5 mL) in order to trap the [¹⁴C]carbon dioxide evolved, and a bottle of water to minimize variations in water content. The air was changed when the recipient was opened periodically to measure [¹⁴C]carbon dioxide. The incubators were placed in a dark room at a constant temperature of 20 °C for 42 days. Four replicates were prepared for each soil and the blank.

In order to monitor the kinetics of formation of [¹⁴C]carbon dioxide resulting from the degradation of the glyphosate, 1 mL samples of the sodium hydroxide solution were removed from each microcosm 2, 5, 8, 13, 16, 21, 28, 35 and 42 days after the glyphosate was applied. The radioactivity corresponding to [¹⁴C]carbon dioxide was measured by liquid scintillation counting of the sodium hydroxide (1 mL) in “ASC II” (10 mL) (Amersham) with a Tricarb TR 1900 (Packard).

Statistical analyses were performed using Statview 5.0. Data were analyzed by one-way analysis of variance (ANOVA). Least significant difference tests (Fisher

PLSD tests) were used to compare treatment means at $P < 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. Soil microbial biomass and mineralization of [¹⁴C]glyphosate

The microbial biomass of the bare calcosol was slightly smaller, 282 ± 7 mg C kg⁻¹ than that of the vegetated calcosol, 317 ± 7 mg C kg⁻¹. This small difference suggests a slight positive effect of the grass cover on the size of the microbial biomass.

The evolution of ¹⁴CO₂ is presented in Fig. 1. The shape of the [¹⁴C]glyphosate mineralization curves is similar for both soils. At each sampling time, the mineralization values of the bare soil and the vegetated soil were significantly different ($P < 0.05$). No lag time is observed suggesting the rapid biodegradation of glyphosate. The mineralization rate was highest during the first 2 days of the incubation (3.5% of applied [¹⁴C]glyphosate mineralized per day or, in other words, 1.8 µg per day), then decreased to 2.5% C₀ per day (1.3 µg per day) on days 2–5, to 1.5% C₀ per day (0.7 µg per day) on days 5–16, and finally to 0.6% C₀ (0.3 µg per day) on days 16–42. The same shape glyphosate mineralization curves were observed by Sprankle et al. (1975), Nomura and Hilton (1977) and Rueppel et al. (1977). The rapid initial degradation phase of the glyphosate could be due to the biodegradation of free glyphosate, with the subsequent slower phase corresponding to the degradation of adsorbed glyphosate (Sprankle et al., 1975). After 42 days of incubation, the cumulated amounts of ¹⁴CO₂ evolved were significantly higher from the vegetated calcosol (46.5% C₀) than from the bare calcosol (43.5% C₀) relative to their

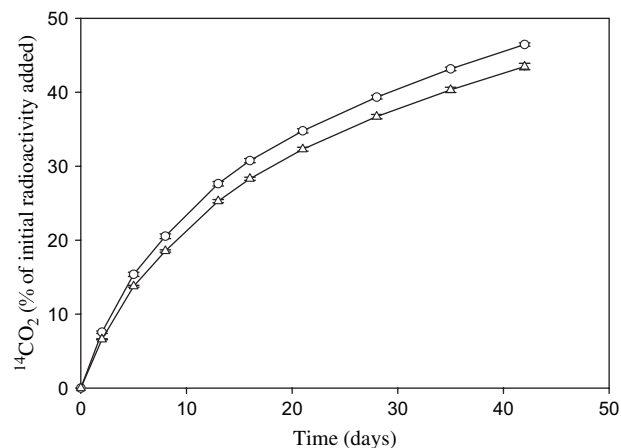


Fig. 1. Cumulative ¹⁴CO₂ production from [¹⁴C]glyphosate in the bare calcosol (Δ) and in the vegetated calcosol (○) ($n=4 \pm \text{SD}$).

respective microbial biomasses of 317 ± 7 mg C kg⁻¹ and 282 ± 7 mg C kg⁻¹. The cumulated amounts of mineralized [¹⁴C]glyphosate are similar to those obtained by Sprankle et al. (1975), who reported 17.4–45.5% mineralization during an incubation of 28 days. However, the mineralization rates obtained in this study are lower (1.0–1.1% per day) than those reported by Sprankle et al. (1975) and Rueppel et al. (1977), from 1.6 to 2.2% per day, and by Smith and Aubin (1993) and Cheah et al. (1998), from 1.3 to 1.5% per day of incubation. The grass-covered soil would slightly increase glyphosate mineralization relative to bare soil.

3.2. Glyphosate and AMPA concentrations in leachates

The weekly rainfall and the glyphosate and AMPA concentrations in the leachates are presented in Fig. 2. The cumulative rainfall for the period between 27 April 2001 and 1 May 2002 was 680 mm, less than the 30-year average of 740 mm. During the monitoring period, glyphosate was detected in 37% of the leachates from the bare calcosol, but only 27% of the leachates from the

vegetated calcosol. Glyphosate appeared later and at lower concentrations in the leachates of the bare calcosol ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 2 weeks after treatment) than in the leachates of the vegetated calcosol ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ 1 week after treatment). Glyphosate was detected earlier in the leachates of the vegetated soil, 0.13 pore volume than in the leachates of the bare soil, 0.44 pore volume, suggesting greater preferential flow in the vegetated soil than in the bare soil. This could be probably explained by the presence of the grass cover improving the soil structure as showed by Roy et al. (2001) and Raturi et al. (2003). Glyphosate was detected longer in the leachates of the bare calcosol (until October 2001, 23 weeks after treatment) and at higher concentrations (from 0.5 to $6.3 \mu\text{g L}^{-1}$) than in the leachates of the vegetated calcosol, where it was detected until 21 August 2001 (16 weeks after treatment) at concentrations varying from 0.1 to $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$. The highest concentrations of glyphosate measured in the leachates were $17 \mu\text{g L}^{-1}$ in June 2001 from the bare calcosol and $2.7 \mu\text{g L}^{-1}$ in July 2001 from the vegetated calcosol, as a consequence of storms. The final peaks of glyphosate appeared in the

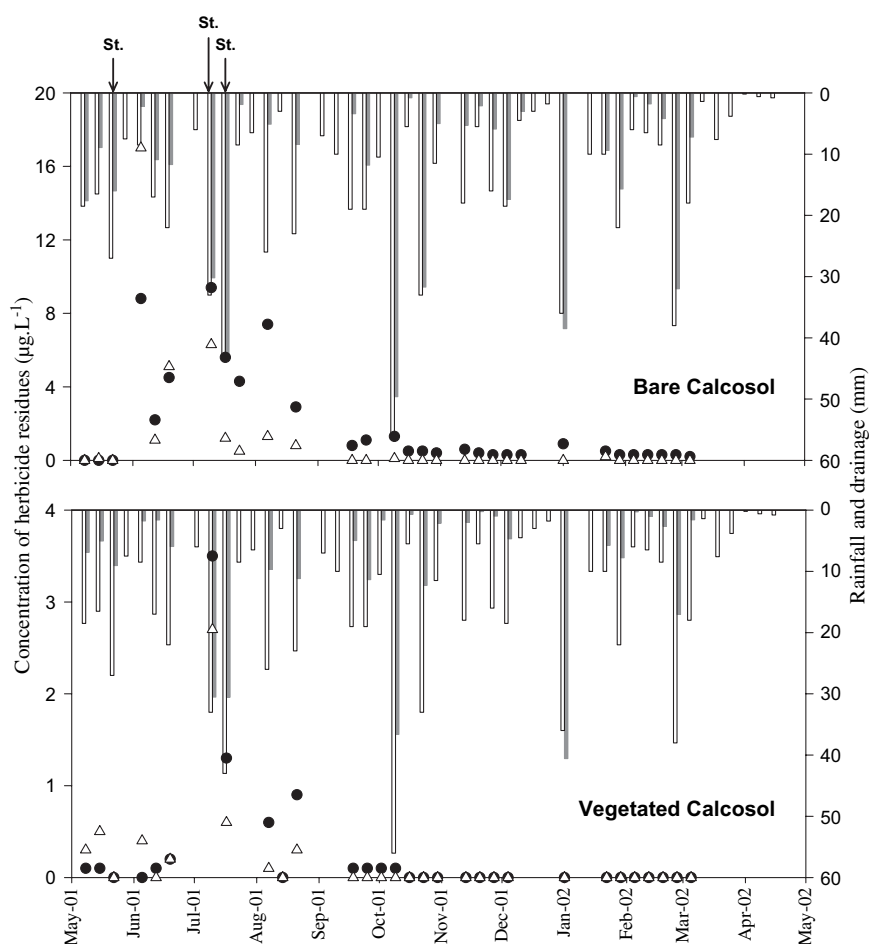


Fig. 2. Rain events (□), drainage (■) and concentrations of glyphosate (△) and AMPA (●) measured in the leachates of the bare calcosol and the vegetated calcosol from May 2001 to May 2002. Storms more than 16 mm are indicated (St.).

leachates of the bare calcosol late in January 2002 (38 weeks after treatment) at a concentration of $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ following a cold period (from -1.3 to -6.1°C) that resulted in the soil columns freezing and, possibly, consequent changes in the soil structure. Rainfall following the thaw period may have then facilitated glyphosate leaching through the soil columns. Indeed, Asare et al. (1999) have shown that the soil hydraulic conductivity increases with the number of freeze–thaw cycles. The presence of glyphosate in the leachates for 38 weeks after treatment is in agreement with the finding of Roy et al. (1989) and Newton et al. (1994) who measured the presence of glyphosate in soils from 45 to 52 weeks after treatment under outdoor conditions. Although some authors have found that the mobility of glyphosate is negligible in soil (Newton et al., 1994; Grunewald et al., 2001), our results are more consistent with those of Feng and Thompson (1990) who found that glyphosate reached 35 cm depth in field conditions 22 weeks after treatment.

AMPA was detected in 90% of the leachates from the bare calcosol at concentrations ranging from 0.2 to $9.4 \mu\text{g L}^{-1}$. This detection frequency was more than twice as high as that observed for the vegetated calcosol in which AMPA was detected in only 41% of the leachates at concentrations ranging from 0.1 to $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$. However, AMPA first appeared in the leachate of the vegetated calcosol ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) just 1 week after treatment (0.13 Vp) and 4 weeks before it appeared in the leachate of bare calcosol ($8.8 \mu\text{g L}^{-1}$) (0.70 Vp) (Fig. 2). The appearance of AMPA within the first week of monitoring is consistent with the rapid degradation rate of glyphosate and the presence of preferential flow. Several studies conducted under outdoor conditions have reported quite short glyphosate half-lives of 10–60 days (Roy et al., 1989; Feng and Thompson, 1990). AMPA was measured in the leachates of both soil columns at concentrations similar to those of glyphosate (Fig. 2), and in agreement with the results of Veiga et al. (2001) who measured mean concentrations of glyphosate at 0.14 mg L^{-1} and of AMPA at 0.11 mg L^{-1} in 30-cm depth soil solution using ceramic cup lysimeters. Similar to the results for glyphosate, AMPA was measured at higher concentrations in the leachates of the bare calcosol than in the leachates of the vegetated calcosol.

3.3. Percolated amounts of glyphosate and AMPA

The cumulative percentages of glyphosate and AMPA eluted, as a function of the heights of percolated water, are shown in Fig. 3. At the end of the monitoring period, the heights of water eluted from the bare calcosol and the vegetated calcosol were 401 and 267 mm, corresponding to 3.9 and 5.0 pore volumes, respectively. The amount of eluted water was greater

from the bare calcosol column than from the vegetated calcosol column, which could be related to the presence of a layer of coarse material (grape seeds in the 3–6 cm depth) in the bare calcosol that resulted in improved drainage through this soil. Glyphosate was detected in the bare calcosol and vegetated calcosol leachates after 44.7 mm and 6.9 mm water, corresponding to 0.44 and 0.13 pore volume, had percolated through the columns. At the end of the monitoring period (673 mm of rainfall), 0.06% and 0.02% of the glyphosate applied to the bare and vegetated calcosols, respectively, were recovered in their leachates as glyphosate, and 0.15% and 0.03%, respectively, were recovered as AMPA (Fig. 3). Our results are in agreement with several studies performed under laboratory conditions. Cheah et al. (1997) recovered 0.04–0.07% applied glyphosate in the leachates of soil columns following 200 mm of simulated rainfall. Similarly, Dousset et al. (2004) found that, after 160 mm of simulated rainfall, 0.001% and 0.01% of the glyphosate applied to sandy soils was recovered as glyphosate in the leachate and 0.001 and 0.03% was recovered as AMPA. The amount of glyphosate recovered was greater in the leachates of the bare calcosol than the vegetated calcosol. The coarse material-rich layer, containing 46% coarse material composed of grape seeds in the bare calcosol, but only 24% coarse material in the vegetated calcosol, could have improved drainage through the bare calcosol. On the other hand, the mobility of the glyphosate could have been enhanced by the formation of complexes with DOC. Indeed, the DOC content was higher in the grape seed layer (3.7 mg DOC per g of soil) than in the vegetated layer (2.6 mg DOC per g of soil). Furthermore, the lower amounts of glyphosate leached through the vegetated calcosol may be due to its higher adsorption in the root-rich soil surface layer, and its faster degradation. For example, Benoit et al. (2000) found that grass cover enhanced the adsorption and the degradation of isoproturon. Gan et al. (2003) also found that planting covers enhanced the dissipation of 2,4-D and dicamba.

3.4. Distribution of herbicide residues in soil profiles

The distribution profiles of glyphosate and AMPA recovered in the 20-cm-long bare and vegetated calcosol columns 1 year after treatment and after 673 mm cumulative rainfall is shown in Fig. 4. No extractable glyphosate was detected in the bare or vegetated calcosol soil columns (Fig. 4). This result is in agreement with the rapid degradation of glyphosate and its persistence of less than 1 year measured in outdoor conditions by Müller et al. (1981) and Feng and Thompson (1990).

In contrast, AMPA was distributed throughout the column, i.e. reached the 20 cm depth. The 0–2.5 cm

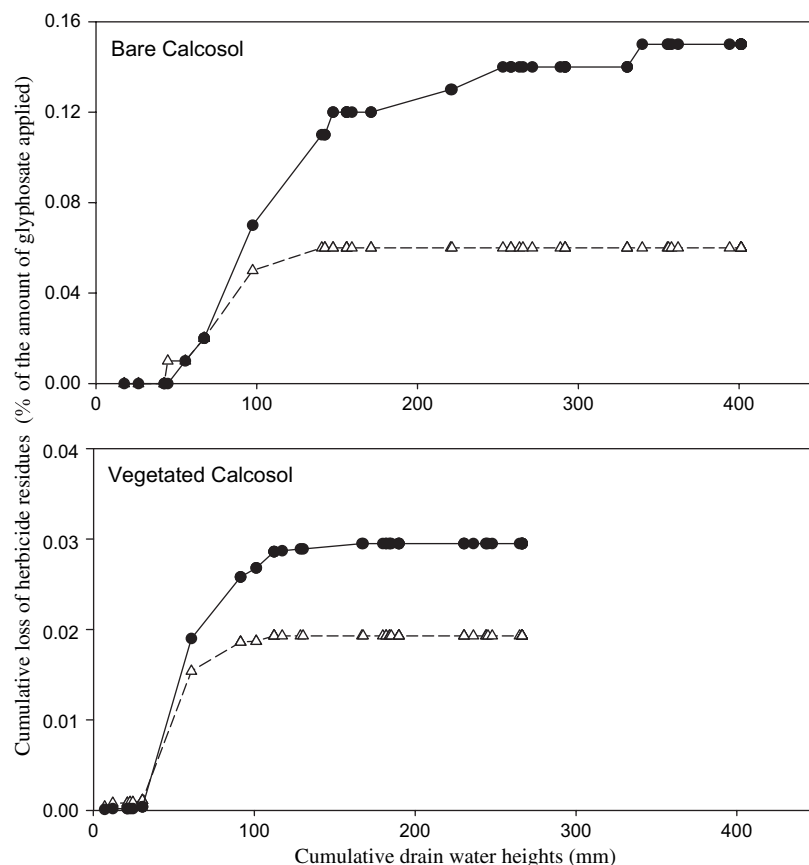


Fig. 3. Cumulative amount of leached glyphosate (Δ) and AMPA ($\bullet$) (% glyphosate applied) as a function of cumulative leachate collected from the soil columns.

surface layers of the bare calcosol and the vegetated calcosol contained 0.001% and 0.005% AMPA (based on the amount of glyphosate applied), respectively, although this 0–2.5 cm layer has similar clay and organic carbon content (Table 1). The grass cover of the vegetated calcosol seems to favor the adsorption of AMPA in the soil surface. The percentage of AMPA recovered (based on the amount of glyphosate applied) in the deeper layers was slightly higher for the bare soil than for the vegetated calcosol (Fig. 4). This would explain the higher concentrations of AMPA measured in the leachates of the bare soil: 0.15% compared to 0.03% for the vegetated calcosol. In the vegetated calcosol, the amounts of AMPA recovered decreased with depth (0.001% in the 15–20 cm layer), in correlation with the organic carbon content distribution (Table 1). In contrast, in the bare calcosol, the amount of AMPA recovered increased with depth to the 5–10 cm layer (0.003% of the applied glyphosate). The higher organic carbon contents of the layers below the 0–2.5 cm layer (6.9% from 2.5 to 5 cm and 2.3% from 5 to 10 cm) may have retained AMPA in these soil layers. The total amount of AMPA recovered in the soil profiles was 0.007% and 0.011% (based on the amount of

glyphosate applied) from the bare and vegetated calcosol, respectively. These results are in agreement with those of Newton et al. (1994) who did not detect any glyphosate down to 30 cm in a forest soil 398 days after application, although they did recover AMPA. Nevertheless, at a relatively similar glyphosate application rate (4.1 kg ha^{-1}), these authors found a higher AMPA concentration in the forest soil ($0.18 \mu\text{g g}^{-1}$) than we measured in the bare ($2.4 \times 10^{-4} \mu\text{g g}^{-1}$) or the vegetated ($1.3 \times 10^{-4} \mu\text{g g}^{-1}$) soils.

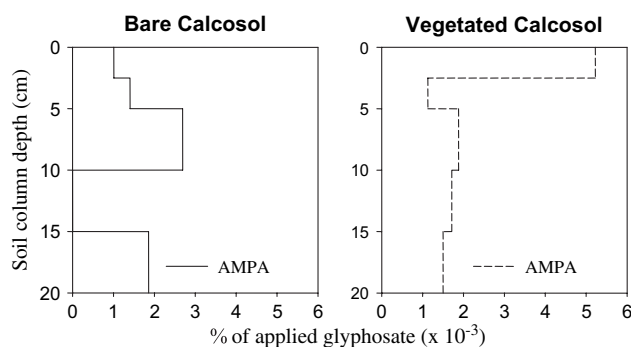


Fig. 4. Distribution profile of AMPA in the vegetated calcosol (---) and the bare calcosol (—), 1 year after the application of glyphosate.

3.5. Mass balance

The amounts of glyphosate + AMPA measured in the five soil layer extracts and in the column leachates were summed for each column (Table 2). The total amount of herbicide applied was not recovered. Only 0.217% and 0.061% of glyphosate + AMPA residues were recovered in the bare and the vegetated calcosols, 1 year after the glyphosate was applied. The glyphosate detectable level being relatively high ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$), the mass balance was also calculated considering that the sample concentrations lower than $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ were equal to this level. The mass balance was very similar to the previous one: 0.235% and 0.072% for the bare and the vegetated calcosol, respectively. The huge losses of 99.78 and 99.94% in the bare and the vegetated calcosols, respectively, could have occurred during handling or could be due to volatilization, photodecomposition, mineralization, and/or formation of non-extractable residues.

Studies about the UV decomposition of glyphosate are contradictory. Indeed, Malik et al. (1989) showed no significant photodecomposition of glyphosate; whereas Lund-Hoie and Friestad (1986) measured a half-life of glyphosate exposed to UV light in water varying from 4 days to 3–4 weeks depending on its initial concentration. The extent and rate of glyphosate volatilization are not reported in the literature, but are probably negligible due to its low vapor pressure: 9.3×10^{-3} mPa at 25 °C. On the other hand, glyphosate mineralization, although measured under laboratory conditions, and thus different from field conditions, is high, ranging from 43.5 to 46.5% in 42 days of incubation, in the bare and vegetated soils. Other authors working under laboratory conditions, have also found high amounts of [^{14}C]glyphosate mineralized: 90% in 60 days of incubation (Cheah et al., 1998) and 69–75% in 90 days of incubation (Smith and Aubin, 1993). Thus the fast rate of glyphosate mineralization could explain the huge losses measured in this study. The rapid mineralization of glyphosate could be due to 5 years of repeated glyphosate treatments to the bare and the vegetated calcosols, resulting in its enhanced degradation by the acclimated microbial biomass (Kilbride and Paveglio, 2001). In addition, non-extractable residues may have

formed but there is no data available in the literature regarding their formation under outdoor conditions. However, under laboratory conditions, and working with similar soils, Eberbach (1999) showed that within 24 h, 50% of the total glyphosate applied was non-extractable.

4. Conclusions

One year after treatment, the percentage of glyphosate recovered in leachates of a bare calcosol (0.06%) was higher than that recovered in the leached of a vegetated calcosol (0.02%). In addition, the glyphosate metabolite, AMPA was also recovered in higher amount in the bare calcosol leachates, 0.15% than in the vegetated calcosol leachates, 0.03%. The migration of glyphosate and AMPA is therefore greater in the bare calcosol than in the vegetated calcosol. The larger amounts of extractable residues in the lower layers of the bare calcosol column confirm the greater mobility of the herbicides in this soil.

The low amounts of glyphosate + AMPA residues recovered in the leachates and in the soil layers, 0.217% for the bare calcosol and 0.061% for the vegetated calcosol could be explained by the rapid mineralization of glyphosate (43.5% and 46.5% mineralized in 42 days, respectively). In these vineyard soils, glyphosate was below detection in 1 year.

Although small quantities of the herbicide and its metabolite were found in the leachates, this work performed under outdoor conditions has demonstrated that both glyphosate and AMPA may be transported through 20 cm of surface soil. This suggests that when applied to the shallow soils on the karstic terrain of Vosne-Romanée, the herbicides could reach groundwater. In addition, the amounts of AMPA recovered in the leachates were higher than those of its parent molecule, glyphosate, indicating that AMPA may also pose a risk of groundwater contamination. Finally, grass-covered soil seems to enhance the retention of glyphosate and AMPA relative to bare soil, and thus reduces their transport through soil to groundwater. With the proviso that these results be confirmed for other pesticides, the use of alternative soil management practice, such as grass cover under the vine rows should be encouraged to preserve groundwater quality under the vineyards of Burgundy.

Table 2
Mass balance of glyphosate and AMPA in leachates and soil profiles (in % based on the amount of glyphosate applied)

	Leachates		Soil		Total residues recovered
	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA	
Bare calcosol	0.06	0.15	<0.007	0.007	0.217
Vegetated calcosol	0.02	0.03	<0.008	0.011	0.061

Acknowledgements

The authors would like to thank the Conseil Regional de Bourgogne for their financial support of this research. We also thank Météo France (Longvic, 21) for providing the meteorological data, and Astrid Jacobson

(Cornell University, Ithaca, NY 14853) for her valuable comments on the manuscript. In addition, a PhD grant from the Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie was greatly appreciated.

References

- Accinelli, C., Screpanti, C., Vicari, A., Catizone, P., 2004. Influence of insecticidal toxins from *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki* on the degradation of glyphosate and glufosinate-ammonium in soil samples. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 103, 497–507.
- Asare, S.N., Rudra, R.P., Dickinson, W.T., Wall, G.J., 1999. Effect of freeze-thaw cycle on the parameters of the Green and Ampt infiltration equation. *Journal of Agricultural Engineering Research* 73, 265–274.
- Baize, D., Girard, M.C., 1998. Sound Reference Base for Soils. INRA, Versailles, pp. 322.
- Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, Ph., Réal, B., 2000. Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie* 20, 297–307.
- Cheah, U., Kirkwood, R.C., Lum, K., 1997. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pesticide Science* 50, 53–63.
- Cheah, U., Kirkwood, R.C., Lum, K., 1998. Degradation of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 1217–1223.
- De Jonge, H., De Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere* 39, 753–763.
- Diren, Draf, Drass, Fredon, Bourgogne, 2004. Réseau de suivi des pesticides dans les eaux en région Bourgogne, pp. 115.
- Dousset, S., Chauvin, C., Durlot, P., Thévenot, M., 2004. Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere* 57, 265–272.
- Eberbach, P.L., 1999. Influence of incubation temperature on the behavior of triethylamine-extractable glyphosate (*N*-phosphomethylglycine) in four soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 2459–2467.
- European Community Council, 1998. Directive concerning the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L330, 32–54 (98/83 EEC).
- Feng, J.C., Thompson, D.G., 1990. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed: 2. Persistence in foliage and soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 1118–1125.
- FAO, 1998. World Reference Base for Soil Resources. Food and Agriculture Organization of the United Nations, ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy.
- Gan, J., Zhu, Y., Wilen, C., Pittenger, D., Crowley, D., 2003. Effect of planting covers on herbicide persistence in landscape soils. *Environmental Science & Technology* 37, 2775–2779.
- Garmouma, M., Blanchard, M., Chesterikoff, A., Ansart, P., Chevreuil, M., 1997. Seasonal transport of herbicides (triazine and phenylurea) in an agricultural catchment basin: Mèlarchez (France). *Water Research* 31, 1489–1503.
- Gerritse, R.G., Beltran, J., Hernandez, F., 1996. Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gngangara Mound, Western Australia. *Australian Journal of Soil Research* 34, 599–607.
- Grunewald, K., Schmidt, W., Unger, C., Hanschmann, G., 2001. Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164, 65–70.
- Kilbride, K.M., Paveglio, F.L., 2001. Long-term fate of glyphosate associated with repeated Rodeo applications to control smooth cordgrass (*Spartina alterniflora*) in Willapa Bay, Washington. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40, 179–183.
- Lennartz, B., Louchart, P., Andrieux, P., Voltz, M., 1997. Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards. *Journal of Environmental Quality* 26, 1493–1502.
- Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *Journal of Environmental Quality* 30, 982–991.
- Lund-Hoie, K., Friestad, H.O., 1986. Photodegradation of the herbicide glyphosate in water. *Bulletin of Environmental and Contamination Toxicology* 36, 723–729.
- Malik, J., Barry, G., Kishore, G., 1989. A mini-review of 'The herbicide glyphosate'. *BioFactors* 2, 17–25.
- Müller, M.M., Rosenberg, C., Siltanen, H., Wartiovaara, T., 1981. Fate of glyphosate and its influence on nitrogen cycling in two Finnish agricultural soils. *Bulletin of Environmental and Contamination Toxicology* 27, 724–730.
- Newton, M., Horner, L.M., Cowell, J.E., White, D.E., Cole, E.C., 1994. Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in north American forests. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 1795–1802.
- Nomura, N.S., Hilton, H.W., 1977. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. *Weed Research* 17, 113–121.
- Raturi, S., Carroll, M.J., Hill, R.L., 2003. Turfgrass thatch effects on pesticide leaching: a laboratory and modeling study. *Journal of Environmental Quality* 32, 215–223.
- Roy, D.N., Konar, S.K., Banerjee, S., Charles, D.A., 1989. Persistence, movement and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37, 437–440.
- Roy, J.W., Hall, J.C., Parkin, G.W., Wagner-Riddle, C., Clegg, B.S., 2001. Seasonal leaching and biodegradation of dicamba in turfgrass. *Journal of Environmental Quality* 30, 1360–1370.
- Rueppel, M.L., Brightwell, B.B., Schaefer, J., Marvel, J.T., 1977. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 25, 517–528.
- Skark, C., Zullei-Seibert, N., Schottler, U., Schlett, C., 1998. The occurrence of glyphosate in surface water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 70, 93–104.
- Smith, A.E., Aubin, A.J., 1993. Degradation of ¹⁴C-glyphosate in Saskatchewan soils. *Bulletin of Environmental and Contamination Toxicology* 50, 499–505.
- Sprinkle, P., Meggitt, W.F., Penner, D., 1975. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science* 23, 229–234.
- Stalikas, C.D., Konidari, C.N., 2001. Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. *Journal of Chromatography A* 907, 1–19.
- Tomlin, C.D.S., 1997. The Pesticide Manual, 11th ed. British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, UK.
- Vance, E.D., Brookes, P.C., Jenkinson, D.S., 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology and Biochemistry* 19, 703–707.
- Veiga, F., Zapata, J.M., Fernandez Marcos, M.L., Alvarez, E., 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *The Science of the Total Environment* 271, 135–144.
- Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, Th.H.M., 1998. Selective analysis of the herbicides glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water by on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 794, 187–199.

- Wu, J., Brookes, P.C., Jenkinson, D.S., 1990. Evidence for the use of a control in the fumigation incubation method for measuring microbial biomass carbon in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 511–518.
- Ying, G.G., Williams, B.D., 2000. Mobility and persistence of four herbicides in soil of a South Australian vineyard. *Pest Management Science* 56, 277–283.
- Zhang, M., Geng, S., Ustin, S.L., Tanji, K.K., 1997. Pesticide occurrence in groundwater in Tulare County, California. *Environmental Monitoring and Assessment* 45, 101–127.
- Zsolnay, A., 1996. Dissolved humus in soil waters. In: Piccolo, A. (Ed.), *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Elsevier, Amsterdam, pp. 171–224.

Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper

Astrid R. Jacobson^{a,b,*}, Sylvie Dousset^a, Nathalie Guichard^c,
Philippe Baveye^b, Francis Andreux^a

^a UMR INRA 1229 Microbiologie-Géochimie des Sols, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne,
6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France

^b Department of Crop and Soil Sciences, Cornell University, 1002 Bradfield Hall, Ithaca, NY 14853, USA

^c UMR CNRS 5561 Biogéosciences, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne,
6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, France

Received 2 October 2004; accepted 5 April 2005

*Cu accumulation, from Bordeaux mixture, in vineyard soils may be affecting microbial activity
and thus slightly increasing the persistence of diuron in the soils.*

Abstract

The herbicide diuron is frequently applied to vineyard soils in Burgundy, along with repeated treatments with Bordeaux mixture (a blend of copper sulfate and calcium hydroxide) that result in elevated copper concentrations. Cu could in principle affect the fate and transport of diuron or its metabolites in the soil either directly by complexation or indirectly by altering the populations or activity of microbes involved in their degradation. To assess the effect of high Cu concentrations on diuron transport, an experiment was designed with ten undisturbed columns of calcareous and acidic soils contaminated with 17–509 mg kg⁻¹ total Cu (field-applied). Grass was planted on three columns. Diuron was applied to the soils in early May and in-ground lysimeters were exposed to outdoor conditions until November. Less than 1.2% of the diuron applied was found in the leachates as diuron or its metabolites. Higher concentrations were found in the effluents from the grass-covered columns (0.1–0.45%) than from the bare-soil columns (0.02–0.14%), and they were correlated with increases in dissolved organic carbon. The highest amounts of herbicide were measured in acidic-soil column leachates (0.98–1.14%) due to the low clay and organic matter contents of these soils. Cu also leached more readily through the acidic soils (32.8–1042 µg) than in the calcareous soils (9.5–63.4 µg). Unlike in the leachates, the amount of diuron remaining in the soils at the end of the experiment was weakly related to the Cu concentrations in the soils.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Bordeaux mixture; Copper; Diuron; Pesticide transport; Vineyard soils

1. Introduction

Viticulture is an important agricultural sector in France. While the tradition and economic benefits of

the crop are considerable, the intensive use of pesticides to control disease, insect damage and weed competition in the vineyards is currently the cause of public concern, in large measure because of the resulting presence of pesticide residues in water used for human consumption. For example, water analysis of the drinking water reservoir in Vosne-Romanée (Burgundy) has reported the presence of pesticides at concentrations higher than the European regulatory limit of

* Corresponding author. Department of Crop and Soil Sciences, Cornell University, 1002 Bradfield Hall, Ithaca, NY 14853-1901, USA.
Tel.: +1 607 255 3156; fax: +1 607 255 8615.

E-mail address: arj5@cornell.edu (A.R. Jacobson).

0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Diren et al., 2004; European Community Council, 1998).

Organic pesticides such as diuron are widely considered to pose risks to human health. They are designed to ultimately be mineralized by microbial metabolism, photochemical degradation, or surface-catalyzed reaction into inorganic compounds such as carbon dioxide and ammonia (Hesterberg, 1998). However, degradation kinetics can be affected by many factors such as changes in the physico-chemical properties or management of the soil (Andreux et al., 1995), and problems may occur when the bio-availability of a compound has been reduced due to complexation or sorption to soil solids, or where the ability of microbes to degrade a compound has been compromised.

In an average year, approximately 5.5 kg ha^{-1} (11 kg ha^{-1} max) of the inorganic pesticide known as Bordeaux mixture (a blend of copper sulfate and calcium hydroxide) is applied to grapevines in the Côte d'Or in Burgundy to control powdery mildew (Courde et al., 1998, 2001). Since Cu is a metal, it does not degrade, but rather may accumulate in the soil, and repeated applications of Bordeaux mixture have led to elevated Cu concentrations in vineyard soils on the order of 200–500 mg kg^{-1} in the cool, moist regions of Burgundy. These values are much higher than typical background Cu concentrations of 14–29 mg kg^{-1} measured in uncontaminated woodland plots (Brun et al., 1998), and also exceed the 100 mg kg^{-1} maximal acceptable soil Cu content established by the European union (European Community Council, 1986). This limit was developed to protect soils from metal accumulation resulting from the land application of sewage sludge. Thus, soils with Cu concentrations greater than the standard are prohibited from receiving additional sewage sludge; however, the concentrations could continue to increase since Cu inputs would still be possible through the continued application of Bordeaux mixture.

Although essential for plant growth, Cu accumulation in soils may affect adversely microbial activity (Courde et al., 1998, 2001; Dumestre et al., 1999). In their studies with Cu repeatedly applied to vineyard soils over 4 years, Courde et al. (1998) measured decreases in microbial activity directly correlated to increases in the Cu concentration (from 10 mg kg^{-1} in the control to 90 mg kg^{-1}), a 50% decrease in the total microbial population including a 75% decrease in the fungal population, and changes in the diversity of microbial populations. Such changes in microbial populations could affect the fate of a xenobiotic directly, by inhibiting its mineralization, and/or indirectly, by protecting soil organic matter that sorbs organic pesticides (Aoyama and Kuroyanagi, 1996; Parat et al., 2002), thereby reducing their bioavailability and increasing their persistence in soil. Complicating the situation is the presence of microbial populations that are resistant to the effects of Cu (Courde et al., 1998, 2001).

Another factor affecting pesticide transport is vineyard management. Vineyard soils are often bare, with

wide spacing between vines, and are located on hill slopes, all of which lead to problems of soil erosion and runoff (Martínez-Casanovas and Sánchez-Bosch, 2000). Various practices, such as planting grass between the rows, have been suggested as a means of limiting erosion. In addition, grass covers have been observed to increase microbial activity in the root-zone resulting in faster pesticide degradation (Benoit et al., 1999; Gan et al., 2003; Piutti et al., 2002), which could mitigate the effects of high Cu concentrations.

The environmentally sound use of pesticides in vineyards requires a delicate balance: pesticides should persist in the soil long enough to be effective, but at the same time be biodegraded fast enough not to pose ecological risks. Clearly, any factor that might disrupt this balance, such as the presence of high Cu concentrations, warrants investigation.

In this general context, a series of experiments was designed and carried out to study the transport of diuron (*N'*-[3,4-dichlorophenyl]-*N,N*-dimethylurea) through vineyard soils that have accumulated high concentrations of Cu (up to 500 mg kg^{-1}) due to the repeated use of Bordeaux mixture. Structured soil columns were collected from vineyards on calcareous and acidic soils. To represent different dormant season management practices in Burgundy, grass was planted on three of the calcareous soil columns. The choice of diuron, a chlorinated phenylurea herbicide, was motivated by the fact that it is commonly used in vineyards as a pre-emergent herbicide or to kill broad-leaf weeds and grasses and has often been detected in ground- and surface-waters (Diren et al., 2004; Garmouma et al., 1997). In addition to diuron we also monitored the fate and transport of its three principal degradation metabolites, *N'*-[3,4-dichlorophenyl]-*N,N*-methylurea (DCPMU), *N'*-3,4-dichlorophenylurea (DCPU), and 3,4-dichloroaniline (DCA), which are more toxic than diuron (Tixier et al., 2001) and display different transport properties (Goody et al., 2002).

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Diuron and its main metabolites, DCPMU, DCPU, and DCA were obtained from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France) with >99% certified purity. The water solubility of diuron is 36.4 mg L^{-1} at 25 °C. Its half-life varies from 4–8 months and its organic adsorption coefficient (K_{oc}) is 400 L kg^{-1} (Tomlin, 1997). All the other chemicals used in the experiments were of analytical reagent grade or higher. The solvents were HPL grade except for the technical grade methanol used to extract the phenylureas from the soil. All solutions were prepared in milliQ⁺-deionized water (Millipore).

2.2. Soil sampling and column set-up

Vineyard soils from 16 sites in Meuilley (My) and Vosne-Romanée (VR) in Burgundy and Odenas in Beaujolais (Bj) were sampled and analyzed to determine their total Cu concentrations. Based on the results, five calcareous soils (My-0, VR-100, VR-150, VR-200 and VR-450) with Cu concentrations ranging from 17 to 509 mg kg⁻¹, and two acidic soils (Bj-50 and Bj-150) with Cu concentrations of 43 and 191 mg kg⁻¹ were selected for the studies. Structured soils columns were collected rather than the more traditional sieved soils for two reasons. First, the structured soils retain the complex pore structure found in the field, particularly the macro-pores that are associated with preferential flow and/or accelerated leaching of contaminants (Camobreco et al., 1996). Secondly, the intact, untreated (neither dried nor sifted) soils retain the soil micro and macro fauna that also affect contaminant fate. Since structured soil columns are as heterogeneous as the soils in the field, they cannot be replicated and therefore, only one column was collected per treatment. However, the soil columns were prepared 16 cm in diameter to encompass a larger sampling of the soil's structure and flow characteristics. Examination of horizontal sections of the columns at the end of the experiment confirmed that there were a variety of pore sizes, worms, gravel or cobbles, and roots in all the columns.

Ten structured soil columns of the selected soils were collected in 25-cm long PVC pipes set around 16 cm diameter, 20-cm long excavated pillars of soil. The space between the pipe and soil was filled with expandable foam to prevent water from moving preferentially down the side of the pipe rather than through the soil. The columns were brought to Dijon for installation in an outdoor, in-ground lysimeter collection system, consisting of a perforated PVC support connecting the columns to funnels and PTFE-lined collection tubing leading to high-density polyethylene bottles in an underground pit, similar to that described by Dousset et al. (1995). The volume around the columns was backfilled with sand to mimic field conditions and buffer temperature changes. The soil columns were subjected to 6 months of natural weather conditions from May 7 to November 5, 2002.

2.3. Grass treatment

A commercially available blend of grass (25% perennial ryegrass *Barcredo*, 25% perennial ryegrass *Capri*, and 50% tall fescue *Barbizon*) was planted and cultivated for 4 weeks in duplicate columns (My-0 gr, VR-200 gr, and VR-450 gr) of the soils from Burgundy to represent the effects of alternative field management practices. The grass was kept trimmed level with the top of the PVC pipe and grass clippings were returned to the soil surface prior to the application of the herbicide.

2.4. Soil characterization

Samples of the surface soil (0–10 cm) were collected adjacent to, and at the same time as, the structured soil columns. These subsamples were air-dried, sieved to <2 mm, and characterized by determinations of texture (NFX 31-107), pH (NF ISO 10390), carbonates (NF ISO 10693), total organic C (NF ISO 10694), and total Cu (HF-digest, NFX 31-147; ICP-AES analysis, NF EN ISO 11885) at INRA-Arras. Total soluble Cu and soluble Cu²⁺ activity were determined by extraction with 0.01 M CaCl₂ according to the method described by Sauvé et al. (1995). Soluble Cu was measured by flame (FAAS) or graphite furnace (GFAAS) atomic absorption spectrometry (Perkin-Elmer 3300, HGA-600). Cu²⁺ activity was measured with a combination Cu-selective electrode (Cole-Palmer).

2.5. Herbicide application

In early May, a 20 mL volume of 225 mg L⁻¹ diuron (dissolved in HPLC grade methanol) was evenly applied by pipet to the top of each soil column except Bj-150. Diuron had been applied in the Bj-150 field 2 weeks before sampling, but no precipitation had fallen in the interval between application and sampling. The dose applied to the columns in Dijon corresponds to 4.5 mg diuron active ingredient (a.i.) per column or 1.7 kg ha⁻¹ (a.i.), which was the dose applied to the Bj-150 field. Diuron was applied to the columns at least 24 h after the last rain and 48 h before the next precipitation event.

2.6. Leachate collection and analyses

Leachate was collected weekly for 6 months between May and November 2002. At the same time, the weekly precipitation collected by an on-site rain gauge was recorded. Leachate volumes were determined gravimetrically. Samples were analyzed for total Cu by GFAAS, electrical conductivity, and pH. They were then slightly acidified with HCl and analyzed for total non-purgeable organic carbon (Shimadzu TOC-5000A).

For the analysis of diuron and its three metabolites, DCPMU, DCPU, and DCA, the leachate samples were concentrated by solid-phase extraction with LC-18 bonded silica cartridges (Supelclean, Supelco) according to the procedure outlined by Landry et al. (2004). Diuron, DCPMU, DCPU, and DCA were analyzed using a Waters 600 HPLC equipped with a Diode Array Detector and a 25 cm × 4.6 mm C18-column packed with Kromasil 5 μm. The mobile phase was a 70:30 (v/v) acetonitrile:water solution eluted at 0.8 mL min⁻¹. UV absorbance of the phenylureas occurred at 251 nm for diuron and DCPMU, 247 nm for DCPU, and 245.5 nm for DCA. Recovery rates, based on treating a series of triplicate standard solutions (known concentrations) of

diuron, DCPMU, DCPU, and DCA by the same method as the samples, were $95.2 \pm 2.3\%$ for diuron, $96.8 \pm 2.0\%$ for DCPMU, $95.4 \pm 2.4\%$ for DCPU, and $2.8 \pm 3.9\%$ for DCA. All the sample concentrations were corrected for these recovery values. The detection limit for diuron and its metabolites was $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$. Due to its poor recovery from the leachates, DCA data were not used.

2.7. Soil column sectioning and soil analyses

In early November, the columns were removed from the outdoor lysimeter-support system. The soil columns were carefully cut into five sections 2.5–5 cm thick. The soil in each section was weighed, air-dried, sieved to <2 mm, and then re-weighed. Each sample was then analyzed for texture, pH, CEC, carbonates, total organic C, total organic N, and total Cu (HF-digest) at INRA-Arras using the methods specified above.

Diuron and its metabolites were extracted from the soils using the method used by Landry et al. (2004). Diuron, DCPMU, DCPU, and DCA were analyzed by HPLC as described above. Recovery rates, based on duplicate spike recoveries of the phenylureas at two concentrations for every soil, varied from $72 \pm 1\%$ to $92 \pm 1\%$ for diuron, 75 ± 1 to $97 \pm 1\%$ for DCPMU, $54 \pm 4\%$ to $76 \pm 2\%$ for DCPU, and 0 to 37% for DCA, depending on the type of soil. All the herbicide concentrations for the samples have been corrected based on the appropriate recovery value. DCA data for the soils were not used due to poor recovery. The detection limit for diuron and its metabolites was $6 \mu\text{g kg}^{-1}$ on a dry soil basis.

3. Results and discussion

3.1. Soil characterization

The five calcareous soils had similar characteristics typified by high clay contents (30–48%), pH values of 8.3, high concentrations of total carbonate (8–33.7%), and low concentrations of total organic carbon (1.4–2.2%) (Table 1). The soil from Meuilley (My-0 and My-0 gr), which was used as a Cu control, was relatively rich in organic matter (3.4–3.7%) because it had been forested just 3 years before. In general, total Cu concentrations in the soil were correlated to the length of time the soil plot had been in vineyard cultivation. The Cu concentrations ranged from a background concentration of 15 mg kg^{-1} for the My-0 to 420 mg kg^{-1} for the VR-450.

The two acidic soils (pH 5.7 for Bj-50 and pH 5.3 for Bj-150) from Beaujolais were much coarser in texture than the calcareous soils with sand contents of 54% in the Bj-50 soil used as a control and 64% in the My-150 soil. These acidic soils contained even less organic matter

than the calcareous soils: 1.4% TOC in Bj-50 and 0.4% in Bj-150. The TOC of Bj-50 was slightly higher than that of Bj-150 because it was a former meadow that had been cultivated as a vineyard for only 10 years. The Bj-150 field, on the other hand had been cultivated as a vineyard for over 100 years. The initial total Cu concentrations in the top 10 cm of these soils were 43 mg kg^{-1} in Bj-50 and 190 mg kg^{-1} in Bj-150 (Table 1).

The calcareous soils were more porous (57–64%) than the acidic soils (42–48%) due to their higher clay contents, their higher contents of coarse materials (>2 mm) (Table 1), and consequently more developed structure. The sole exception was the calcareous soil VR-150 (49% porosity), which had a very low percentage of coarse material (14%) relative to the other calcareous soils (26–45%) (Table 1). The differences in porosity were not correlated with the amount of leachate recovered in the different columns (Fig. 1).

3.2. Cumulative rainfall and water eluted

From May 7 to Nov 5, 376 mm of rain fell at the experimental site at INRA-Dijon, which is slightly less precipitation than the 30-year average (401 mm) for the same time period measured at the meteorological station Dijon-Longvic located 4 km from the experimental site. The deficit occurred during the period May–July, which was slightly drier than the 30-year average.

Total cumulative leachate volumes recovered for the columns fell into two groups (Fig. 1). For seven of the ten columns (My-0, My-0 gr, VR-150, VR-200, VR-200 gr, VR-450 gr, and Bj-50), an average of 6.2 ± 0.2 L of leachate was collected. Percolation through these columns was quite similar and the effect of precipitation events is clearly visible in the stepped-response of the leachate collected. In the other three columns (VR-100, VR-450, and Bj-150), only 3.4 ± 0.4 L of leachate was collected. For the two calcareous columns (VR-100 and VR-450), the lower leachate recovery was associated with slower percolation rates and visible surface ponding after storms. The lower leachate yield obtained in the sandy soil from Beaujolais (Bj-150) is probably due to a higher rate of evaporation, since this soil tended to dry out more quickly between rain events than the other soils. Despite the lower total volume of leachate collected from these three columns, they also displayed a stepped-response after rain storms.

3.3. Herbicide in the leachates from the calcareous and acidic soils

In the calcareous soils, Cu concentrations as high as 450 mg kg^{-1} in the surface layers had no effect on diuron or its metabolites recovered in the leachate, relative to the low Cu soil column used as a control (Fig. 2). Very little diuron or its metabolites were found

Table 1

Main characteristics of the soils in the columns from 0 to 20 cm unless otherwise noted

Soil	Soil texture					Total bulk density (g cm ³)	Porosity (%)	Total carbonate (%)	TOC (%)	Cu total (HF) (mg kg ⁻¹)	Cu total (0–10 cm) (mg kg ⁻¹)	Extractable Cu (0–10 cm) (mg L ⁻¹)	(pCu ²⁺)
	> 2 mm	Sand	Silt	Clay	Class								
<i>Calcareous soils</i>													
My-0	30	13	45	43	Silty clay	1.14	57	12.1	3.4	15.4	16.7	0.03	9.4
My-0 gr	27	12	45	43	Silty clay	0.95	64	8.0	3.7	17.0	17.9	0.04	9.4
VR-100	45	29	41	30	Silty clay	1.00	64	33.7	2.1	70.4	95.8	0.05	9.3
VR-150	14	18	35	48	Clay	1.34	49	13.0	1.9	129.9	119.5	0.06	9.2
VR-200	27	22	36	42	Clay	1.22	54	20.5	2.1	192.2	232.4	0.08	9.1
VR-200 gr	26	23	34	44	Clay	1.14	57	20.6	2.2	186.4	201.8	0.08	9.1
VR-450	33	27	31	43	Clay	1.15	57	22.0	1.8	416.8	429.5	0.07	9.0
VR-450 gr	30	38	26	35	Clay	1.08	59	30.3	1.4	332.4	427.5	0.10	8.7
<i>Acidic soils</i>													
Bj-50	7	50	28	23	Sandy clay loam	1.37	48	0.1	1.4	44.1	46.2	0.05	9.1
Bj-150	12	64	26	10	Sandy loam	1.54	42	<0.1	0.4	154.3	156.4	2.30	5.1

The numbers in the sample names loosely approximate the total Cu concentration in the top 10 cm of the soil. A “gr” in the sample name indicates that the column was grass-covered; all the rest were bare. “My” indicates that the soil is from Meuilley, Burgundy, “VR” that the soil is from Vosne-Romanée, Burgundy, and “Bj” that the soil is from Beaujolais.

in the leachates of all the soil columns. In the leachates of the calcareous soils, total herbicide recovery was generally less than 0.2% of the amount of diuron initially applied to the columns. The only exception was in the VR-150 column where nearly 0.6% total herbicide was recovered. The higher recovery was almost entirely due to a single flush of diuron (0.26% C/Co), DCPMU (0.01% C/Co) and DCPU (0.06% C/Co), which occurred after the first major storm of the study period (37 mm rain in one evening) and resulted in 1.0 L of leachate for the VR-150 column. The flush of diuron and its metabolites in percolates following major storms was

also observed by Goody et al. (2002) and is suggestive of the presence of preferential-flow (Camobreco, 1996) transport through the VR-150 soil column. The low total diuron and metabolite recovery in the leachates is in agreement with the findings of [González-Pradas et al. \(1998\)](#) who did not recover any of the herbicide in the leachate from 30-cm soil columns to which diuron had been applied, and it is attributed to herbicide sorption to soil organic matter. Although recoveries remained low, the total amounts of diuron, DCPMU and DCPU recovered in the leachates of the acidic soil columns (0.98% in Bj-50 and 1.14% in Bj-150) were much higher

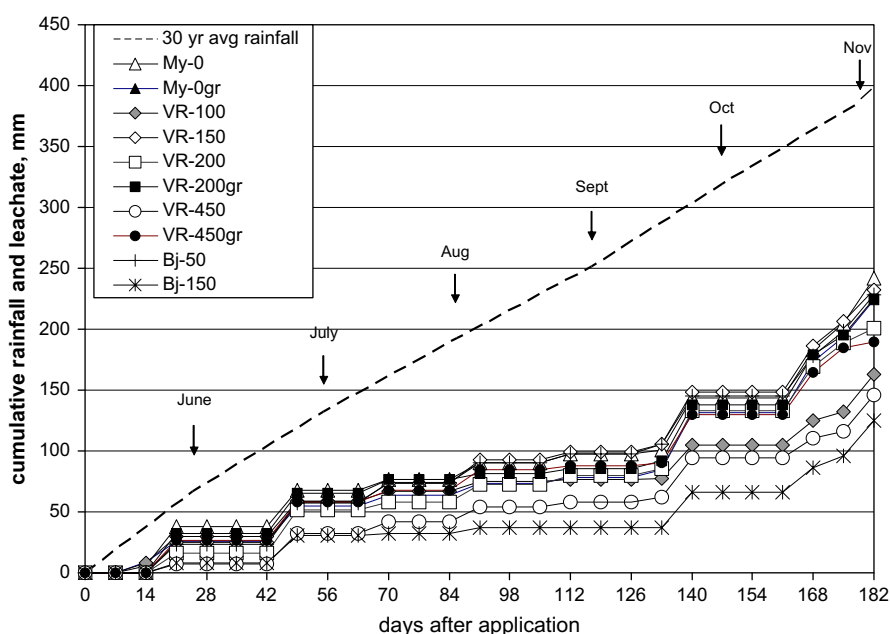


Fig. 1. Cumulative rainfall (solid line) and cumulative leachates vs time for the 10 lysimeters.

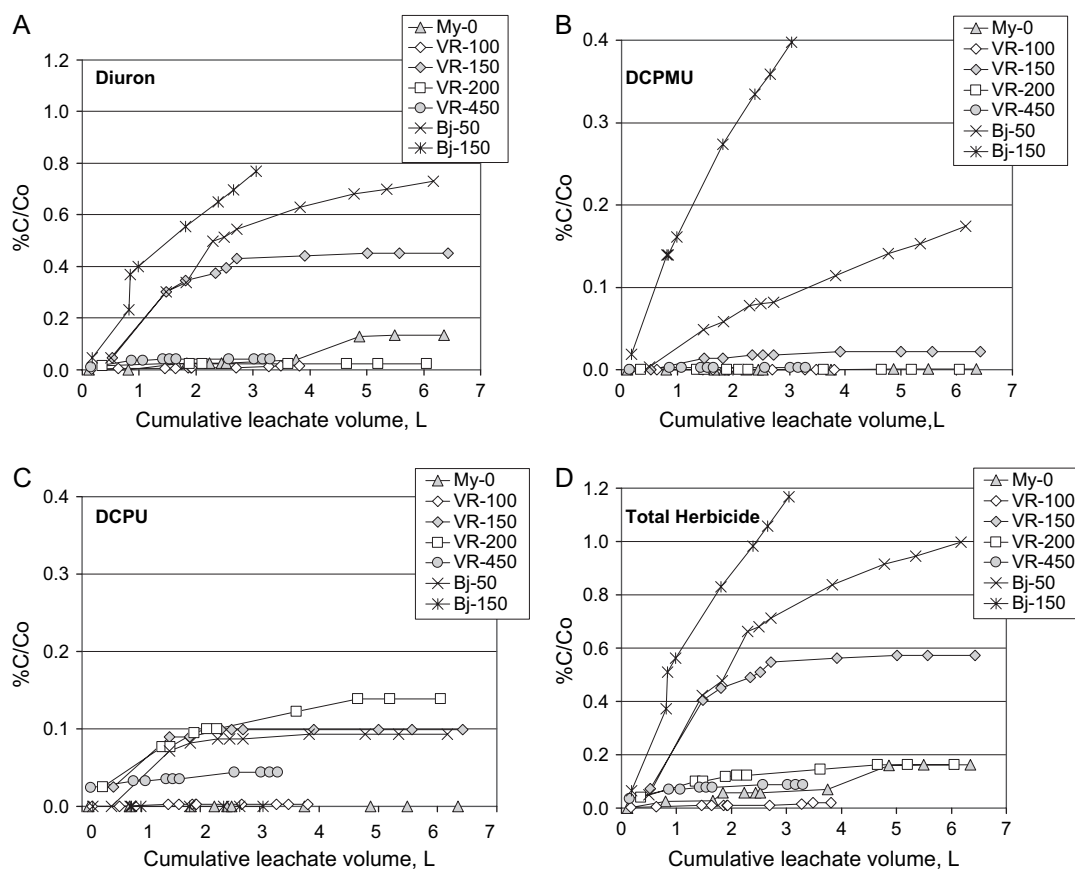


Fig. 2. Cumulative amount of diuron (A), DCPMU (B), DCPU (C), and total herbicide (D), recovered in the calcareous and acid soil leachates as a function of cumulative leachate volume.

than the cumulative amounts recovered in calcareous soil columns (0.02% in VR-100 to 0.14% in VR-200). Since diuron is a nonionic compound and thus should not be affected by the pH of the soil, the higher sand contents and lower clay and TOC contents of the acidic soils probably resulted in the lower sorption capacity of these soils for the phenylureas.

More diuron than metabolites was recovered in the leachates of all the columns with the exception of the soil column VR-200. This result is consistent with the findings of Gooddy et al. (2002) who observed a slower transport of DCPMU and DCPU than diuron through thin chalky soils. This is possibly related to the higher polarity of the metabolites. However, there was no overall correlation between the amount of diuron or metabolite recovered in the leachates of the acidic soils or bare calcareous soils and any of the other parameters measured (e.g., EC, DOC, Cu concentration or activity; data not shown).

Despite the low recovery of diuron in the leachates relative to the amount initially applied to the columns, the diuron concentrations of individual samples could on occasion be somewhat elevated. For example, diuron concentrations in the weekly leachate samples ranged from below detection ($0.6 \mu\text{g L}^{-1}$) to $20.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for the

Vosne-Romanée soil columns, and from $1.51 \mu\text{g L}^{-1}$ to $250 \mu\text{g L}^{-1}$ for the Beaujolais soil columns. Some of the soils in Vosne-Romanée are shallow, no deeper in fact than the 20 cm soil columns, and they overlie karst bedrock that is characterized by cracks, fissures and faults. Consequently, it would be possible for diuron to reach the groundwater and is consistent with the finding that 20% of the Bornue Spring samples (underground drinking water reservoir for Vosne-Romanée) contain diuron at concentrations higher than the $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ maximum concentration permitted by the European drinking water standards (Diren, 2004). Little information is available regarding groundwater in Beaujolais, but given the nature of the soil and the concentrations of diuron measured in the leachates analyzed in this study, it warrants attention.

3.4. Cu in the calcareous and acidic soil leachates

Cu was found in the leachates of all the columns in amounts generally correlated with the soil Cu concentration. As with the phenylureas, Cu was subject to preferential transport during major rain events. Its correlation with DOC was not as clear. In one

grass-covered column (VR-200 gr), about the same amount of Cu ($57.2 \mu\text{g}$) was recovered in the leachate as in the corresponding bare column ($63.5 \mu\text{g}$ from VR-200). In the VR-450, soil, however, much more Cu was released from the grass-covered ($69.9 \mu\text{g}$) than from bare column ($38.1 \mu\text{g}$).

The amount of Cu recovered in the leachate of the high Cu acidic-soil column ($1004 \mu\text{g}$ from Bj-150) was particularly impressive. It corresponded to a loss in the total Cu concentration in the column soil from an initial concentration of 191 mg kg^{-1} to a final concentration of 156 mg kg^{-1} in the top 10 cm. This loss was also observed in the field where the total Cu concentration of 346 mg kg^{-1} , measured during the initial survey of vineyard soils at the end of February, dropped to the initial concentration in the soil column by the beginning of April. This finding suggests that groundwater under vineyards located on acid soils should be monitored for Cu as well as for organic pesticides.

3.5. Effect of grass cover on the presence of herbicides in the leachate

More total herbicide was found in the leachate of the soil columns that were initially covered with grass, than in the bare soil columns (Fig. 3). The difference is due to increases in the amount of diuron recovered as well as higher amounts of the metabolites. The elevated amounts of metabolites recovered in the grass-covered columns suggest a higher degradation rate in these columns as observed by Benoit et al. (1999) in their study on the sorption and degradation of a phenylurea, isoproturon, in a grassed buffer strip. In addition, the increases in herbicide recovered in the grass-covered soil columns are also associated with increases in total

dissolved organic carbon and thus may be due to facilitated transport of the herbicide.

Interestingly, the amount of herbicide recovered in the leachates of the grass-covered soil columns was negatively correlated with the total Cu concentration of the soils. The effect was much more pronounced than in the bare soil columns, and occurred even when there was no difference in the amount of TOC eluted (e.g., between VR-200 and VR-450) (Fig. 3). This result suggests that in the soils with high Cu concentrations, even though the degradation may be slightly stimulated in the presence of easily degraded organic matter (i.e., grass roots and/or exudates), the overall ability of the microbial biomass to degrade the xenobiotic could be compromised.

3.6. Herbicide and copper recovery in the calcareous and acidic soils

Very little diuron and its metabolite (DCPMU) were recovered in the soil columns at the end of the experiment, and no DCPU was detected in any of the soil samples. However, with the exception of the control soil (My-0), the amount of diuron + DCPMU remaining in the calcareous soils increased with increasing Cu concentrations (Fig. 4A). This effect was clearly visible despite the very low concentrations of extractable Cu in the calcareous soils ($0.03\text{--}0.1 \text{ mg L}^{-1}$) and even lower levels of Cu^{2+} activity (Table 2), which has been correlated to decreased microbial activity in soils (Dumestre et al., 1999). Note that the low-Cu soil used as a control (My-0) had only been under viticulture for 3 years and thus had received fewer applications of diuron than the other soils. Enhanced biodegradation of pesticides is associated with repeated applications (Rouchard et al., 2000). Similarly, in the acidic soils, more diuron and DCPMU were recovered in the high Cu soil column (150 mg kg^{-1}) than the low Cu column, despite the former's very low clay and organic matter contents (Fig. 4B).

Although Chaussod et al. (1996) found that increases in soil Cu concentrations due to the application of Bordeaux mixture were limited to the top 3 cm of soil, in our column experiments, Cu concentrations were uniformly elevated throughout the soil-column profiles (0–20 cm). This could be the result of tillage, transport, or preferential flow. In fact, the highest Cu concentration (469 mg kg^{-1}) was observed in the 15–20 cm layer of the high-Cu calcareous soil (VR-450).

Total organic carbon (TOC) in the soil column profiles were relatively uniform throughout the profiles, probably as a result of tillage. TOC contents in the soils were not correlated with diuron or its metabolites retained in the soils. The highest concentrations of TOC were found in My-0, which had been forest land 3 years earlier, and in Bj-50, which had been a meadow 10 years earlier.

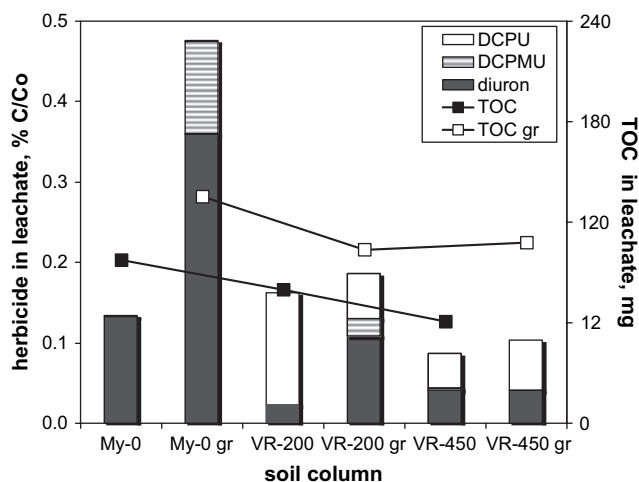


Fig. 3. A comparison of the cumulative amounts of diuron, DCPMU, DCPU and TOC recovered in the leachates of the soil columns with grass cover (gr) and the bare-surface columns.

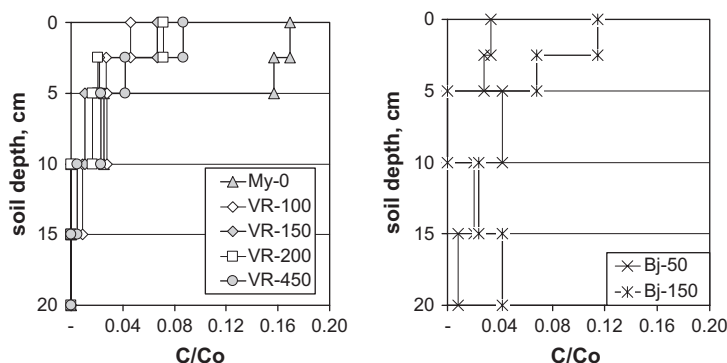


Fig. 4. The amount of diuron plus its metabolites recovered in the profile of the calcareous (A) and acidic (B) soil columns at the end of the study.

However, in the calcareous soil profiles there is surprisingly little difference between the amount of TOC measured in the soil layers of the most recently converted plot (My-0) and the TOC measured in the layers of the other calcareous soils. In the calcareous soils cultivated for many years as vineyards, the apparent resilience of TOC could result from the occasional application of organic amendments, and/or from the protective effect of high Cu concentrations on organic matter degradation in the soils (Aoyama and Kuroyanagi, 1996; Parat et al., 2002).

3.7. Effect of grass cover on herbicide recovery from the soils

Higher amounts of diuron + DCPMU were recovered in the surface soils (0–2.5 cm) of the grass-covered soils than in their corresponding bare soil columns (Fig. 5). This observation could not be correlated to the largely trendless amount of TOC in the soil profiles.

3.8. Mass balance of the total amount of herbicide recovered

A mass balance performed on diuron and its metabolites recovered in the soil columns and leachates resulted in recoveries ranging from 11% to 35% (Fig. 6). Losses could be due to volatilization, mineralization, and/or the formation of non-extractable residues. The highest amounts of herbicide recovered were 35% in the calcareous control column (My-0) and 26% in the high Cu acidic soil (Bj-150). In addition, most of the herbicide recovered in these soils and leachates was in the form of diuron, which suggests decreased or delayed degradation. The increase in diuron persistence in the My-0 can be attributed to fewer prior applications of the herbicide. In the Bj-150 soil, the decreased degradation could be due to a high Cu^{2+} activity.

Although the Cu concentration in the Bj-150 was not high relative to the concentrations observed in the calcareous soils, the Bj-150 soil is acidic (pH 5.3), has

a low clay content (10%) and low TOC (0.4%), which resulted in a dilute- CaCl_2 extractable Cu concentration of 4.1 mg L^{-1} with a free Cu^{2+} activity (pCu^{2+}) of 2.8 (Table 1). Dumestre et al. (1999) found that high free Cu^{2+} activities, in soils long-contaminated with copper,

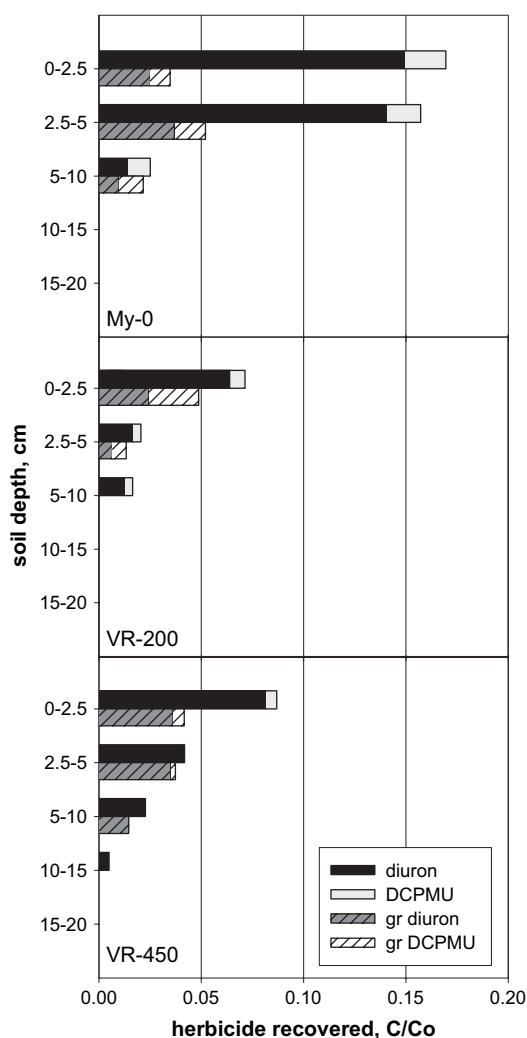


Fig. 5. Comparison of the amount of diuron + metabolites remaining in the profile of the grass covered and bare soil columns.

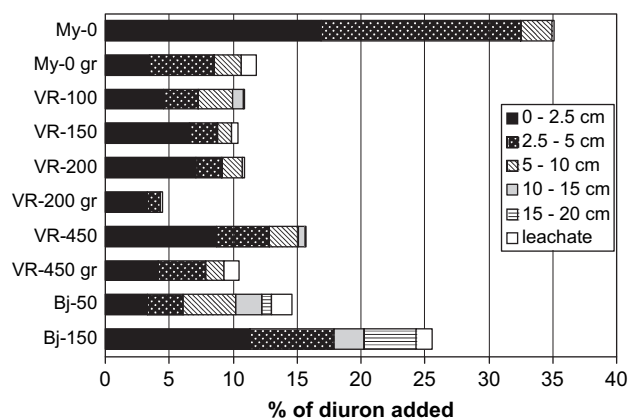


Fig. 6. A mass balance of the total herbicide (diuron+its metabolites) recovered in the soils columns and leachates for all the soils, relative to the amount applied.

is associated with increased microbial lag periods and compromised biological activity in soils. Therefore it is possible that the high free Cu^{2+} activity in the soil from Beaujolais is affecting microbial activity and consequently the degradation of diuron.

4. Conclusions

There are many confounding factors involved in working with undisturbed, structured soils to which Cu has been applied for up to 100 years. Characteristics such as clay and organic matter contents varied between soils and structure varied with every column resulting in weak trends. However, the lack of correlation between Cu and diuron or its metabolites recovered in the leachates of the calcareous soils suggests that there is no direct interaction between the metal and herbicide. The higher levels of diuron+metabolites recovered in the acid soil leachate may be explained by the soil's sandy texture and lower organic matter contents. In the calcareous soils diuron+metabolites recovered in the soil ranged from 10 to 15% of the applied diuron concentration. In the acidic soil, which had a relatively high free Cu^{2+} activity, over 30% of the initially applied diuron was recovered 6 months after application. Although the amount of diuron recovered in the soils is consistent with its DT_{50} of 90–180 days, its positive correlation with Cu content and lack of correlation with clay or organic matter contents suggests that Cu is possibly affecting microbial activity, resulting in slight increases in diuron persistence. In terms of water quality, concerns over the somewhat increased diuron persistence are two-fold. First, the possibility of its leaching to the groundwater is prolonged but, the occurrence of these soils on hillsides also suggests that erosion of diuron-laced soil poses a contamination threat to surface waters as well.

Acknowledgements

This work was made possible thanks to a Châteaubriand Fellowship (2001–2002) awarded to Astrid Jacobson, funding from the Region of Burgundy, 30-year average climate data from Météo France, and the viticulturists who so graciously granted us access to their fields.

References

- Andreux, F., Schiavon, M., Munier-Lamy, C., Mansour, M., Scheunert, I., 1995. Factors affecting the movements, reactions, and biotransformations of xenobiotics. In: Huang, P.M. (Ed.), *Environmental Impact of Soil Component Interactions*, vol. I. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, pp. 383–408.
- Aoyama, M., Kuroyanagi, S., 1996. Effects of heavy metal accumulation associated with pesticide application on the decomposition of cellulose and orchard grass in soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 42, 121–131.
- Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, Ph., Réal, B., 1999. Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. *Journal of Environmental Quality* 28, 121–129.
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102, 151–161.
- Camobreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H., McBride, M.B., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science* 161, 740–750.
- Chaussod, R., Cluzeau, D., Descotes, A., Grinbaum, M., Moncomble, D., Valentin, G., 6–8 Decembre 1996. Effets à moyen terme d'herbicides et de fongicides sur les activités biologiques des sols viticoles en champagne. ANPP-Seizieme Conference du Columa. *Journées Internationales sur la Lutte Contre les Mauvaises Herbes*, Reims 3, 1195–1202.
- Courde, L., Vallaey, T., Chaussod, R., Lévêque, J., Andreux, F., 1998. Faut-il craindre des effets secondaires du cuivre sur la biocoenose des sols viticoles? *La Revue des Œnologues* 86, 19–21.
- Courde, L., Reuter, S., Chaussod, R., Andreux, F., 2001. La dégradation des herbicides est-elle influencée par le cuivre accumulé dans les sols? In: Couderchet, M., Eullafroy, P., Vernet, G. (Eds.), *Produits Phytosanitaires: analyse, résidus, métabolites, écotoxicologie, Modes d'Action, Transfert. Rapport de 30ème Congrès du Groupe Français des Pesticides 29–31 mai 2000*. Reims Presses Universitaires de Reims, pp. 69–77.
- Diren, Draf, Drass, Fredon, Bourgogne, 2004. Réseau de suivi des pesticides dans les eaux en région Bourgogne. Rapport 2003 de présentation des résultats de l'année hydrologique d'août 2002 à juillet 2003, pp. 115.
- Dousset, S., Mouvet, C., Schiavon, M., 1995. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. *Chemosphere* 30 (3), 511–524.
- Dumestre, A., Sauvé, S., McBride, M., Baveye, P., Berthelin, J., 1999. Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 36 (2), 124–131.
- European Community Council, 1986. Directive on the protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal of the European Communities* L181, 6–12 (86/278/EEC).
- European Community Council, 1998. Directive on the quality of water for human consumption. *Official Journal of the European Communities* L330, 32–60 (98/83/EEC).

- Gan, J., Zhu, Y., Wilen, C., Pittenger, D., Crowley, D., 2003. Effect of planting covers on herbicide persistence in landscape soils. *Environmental Science & Technology* 37 (12), 2775–2779.
- Garmouma, M., Blanchard, M., Chesterikoff, A., Ansart, P., Chevreuil, M., 1997. Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Melarchez (France). *Water Research* 31 (6), 1489–1503.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Fernández-Pérez, M., Socias-Viciana, M., Ureña-Amate, M.D., 1998. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Water Research* 32 (9), 2814–2820.
- Goody, D.C., Chilton, P.J., Harrison, I., 2002. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *The Science of the Total Environment* 297 (1–3), 67–83.
- Hesterberg, D., 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 67, 121–133.
- Landry, D., Dousset, S., Andreux, F., 2004. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* 54 (6), 735–742.
- Martínez-Casanovas, J.A., Sánchez-Bosch, I., 2000. Impact assessment of changes in land use/conservation practices on soil erosion in the Penedes-Anoia vineyard region (NE Spain). *Soil & Tillage Research* 57 (1–2), 101–106.
- Parat, C., Chaussod, R., Lévêque, J., Dousset, S., Andreux, F., 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science* 53 (4), 663–669.
- Piutti, S., Marchand, A.-L., Lagacherie, B., Martin-Laurent, F., Soulas, G., 2002. Effect of cropping cycles and repeated herbicide applications on the degradation of diclofopmethyl, bentazone, diuron, isoproturon and pendimethalin in soil. *Pest Management Science* 58 (3), 303–312.
- Rouchard, J., Neus, O., Bulcke, R., Cools, K., Eelen, H., Dekkers, T., 2000. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 60–65.
- Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W.H., 1995. Ion-selective electrode measurements of copper(II) activity in contaminated soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 29, 373–379.
- Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A., Veschambre, H., 2001. Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity, and biotransformation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (7), 1381–1389.
- Tomlin, C.D.S., 1997. *The Pesticide Manual*, 11th ed. British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, Surrey, UK, pp. 443–445.

Elsevier Editorial(tm) for Journal of Contaminant Hydrology
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns

Article Type: Research Paper

Keywords: bromide; isoproturon; breakthrough curves; modeling; physical nonequilibrium

Corresponding Author: Dr Sylvie DOUSSET Université de Bourgogne

Other Authors: Sylvie DOUSSET, PhD Université de Bourgogne

Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns

S. DOUSSET^{1*}, M. THEVENOT¹, V. POT², F. ANDREUX¹

¹UMR 1229 - Microbiologie et Géochimie des Sols, Centre des Sciences de la Terre,
Université de Bourgogne - 6 boulevard Gabriel, 21 000 Dijon, France

²UMR INRA - INA-PG - Unité Environnement et Grandes Cultures – BP 01
78850 Thiverval-Grignon, France

Abstract

Isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea), a residual soil-applied herbicide commonly used for weed control in cereals in Europe, is frequently detected at high concentrations in surface- and ground- waters. Consequently, there is interest in understanding its transport through agricultural soils. The objective of this study was to determine the transport characteristics of isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns (15 cm diameter and 20 cm length). The experiments were conducted on a silty clay loam soil (gleyic luvisol, FAO, 1998) and triplicates were performed with disturbed and undisturbed soil. An influent solution containing bromide and isoproturon was applied on sieved and undisturbed soil columns for 48 hours, then this solution was replaced by distilled water for 48 hours. Effluents were collected, at the bottom of each soil column using a fraction collector. A non linear least squares approach (CXTFIT) was used to fit breakthrough curves (BTCs) for bromide and isoproturon using the equilibrium model (CDE) and the non-equilibrium two-region model. The recovery rates of bromide and isoproturon were greater from the sieved soil columns (96.05 % and 83.64 %, respectively) than from the undisturbed soil columns (89.12 % and 75.24 %, respectively), with larger variations in the latter case. In

both the disturbed and undisturbed soils, bromide BTCs were asymmetric, suggesting physical non-equilibrium conditions. In addition, isoproturon BTCs were highly asymmetric and delayed compared to the bromide BTCs, probably due to sorption processes. Observed isoproturon BTCs demonstrated both physical and chemical non-equilibrium conditions during transport. In the case of the sieved soil columns, the bromide BTCs were best described by the non-equilibrium two region model, indicating physical non-equilibrium due to immobile water regions, 46% of the total water. The best fit for the isoproturon BTCs was obtained with the non-equilibrium model, using the dispersion coefficient obtained from the bromide BTCs ($16.5 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$) and R fixed from the batch adsorption values (2.96); it predicted isoproturon half-life of 4.0 days. In the undisturbed soil columns, CXTFIT failed to fit the bromide BTCs probably due to faster transport than in the sieved soil.

Keywords: bromide; isoproturon; breakthrough curves; modeling; physical nonequilibrium

* Please contact author at :

Université de Bourgogne

Centre des Sciences de la Terre - GéoSol

6 boulevard Gabriel - 21 000 DIJON - FRANCE

Tel : 03 80 39 68 88 - Fax : 03 80 39 63 87

email : Sylvie.Dousset@u-bourgogne.fr

1. Introduction

Isoproturon is one of the most used herbicides for controlling weeds in cereal crops in France. Garmouma et al. (1998) measured isoproturon concentration in French rivers ranging from $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$ to $1.8 \mu\text{g l}^{-1}$. This herbicide is also detected in other European rivers: House et al (1997) found isoproturon in UK rivers at concentrations up to $1.0 \mu\text{g l}^{-1}$ with a maximum of $11.5 \mu\text{g l}^{-1}$. Isoproturon was also found in field drain water (Johnson et al., 1994; Heppel et al, 1999), and in groundwater (Spliid and Koppen, 1998) at concentrations higher than $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ the European Community Council limit for water consumption (EEC, 1998). Johnson et al. (1994) measured high concentration of isoproturon in overland flow and field drain water in the UK. Haria et al. (1994) and Heppel et al. (1999) have found that in clay soils the main mechanisms for isoproturon leaching were preferential flow processes, both over the soil surface and through the soil profiles via macropore systems (worm holes, shrinkage cracks, and cracks resulting from ploughing) that effectively by-passed the soil matrix.

To study the transport of reactive solutes in soils, ‘equilibrium’ and ‘non-equilibrium’ transport models may be used to assess the transport parameters. The equilibrium transport model considers that, the solute is transported through the entire pore system of the porous medium under variably saturated conditions, and that the sorption processes between the solute and the solid phase are instantaneous. Non-equilibrium transport can originate from physical transport-related processes (like preferential flow) and/or from chemical sorption-related processes (like sorption kinetics, heterogeneous distribution of the sorption sites) (e.g. Brusseau et al., 1989). When studying the transport of pesticides in soils, the physical transport processes have to be identified and quantified before evaluating the chemical transport processes. Conservative tracers like bromides, chlorides (Nielsen and Biggar, 1961; Lennartz and Kamra, 1998) and dye tracers (Andreini and Steenhuis, 1990; Flury et Flühler, 1994) are classically used to determine the physical transport processes in

soils. Comparison of water and solute transfer in sieved and undisturbed soil columns can help to better identify the different processes occurring during transport. In particular, physical non-equilibrium transport stemming from the physical heterogeneity induced by the natural structure of soil can be determined. The accessibility of the pesticide molecules to the sorbing sites in undisturbed soils can also be assessed. Studies comparing undisturbed and disturbed soil columns (Cassel et al., 1974; Veeh et al., 1994; Starret et al., 1996) suggest that the extrapolation of results obtained from transport experiments using packed soil columns to the field, may lead to errors in interpretation because of the effect of the macropore structure.

Thus, the objective of this study was to evaluate the role of soil structure on isoproturon transport. The soil was sampled in an intensive agricultural area (Citeaux, Côte d'Or, France). The isoproturon and bromide breakthrough curves of undisturbed and repacked soil columns were analyzed and compared using equilibrium and non-equilibrium transport models (CXTFIT, Toride et al. 1999). In addition, a dye tracer was used to quantify the porosity used by the water flow (path) in the undisturbed soil columns.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Analytical grade reagents were used for the experiment. Isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea) was purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). Its water solubility is 65 mg L^{-1} at 22°C (Tomlin, 1997). Its half-life time varies from 6.5 to 34 days in soil (Pieuchot et al., 1996; Walker et al., 2001). Its adsorption coefficient (K_{oc}) varies from 43 to 225 L kg^{-1} (Benoit et al., 1999; Lennartz, 1999; Spark et Swift, 2002). Bromide in the form of KBr was used as a non-reactive tracer in the column experiments.

2.2. Soils and column sampling

A silty clay loam soil (gleyic luvisol, FAO, 1998) was collected in a fallow area of the INRA experimental site at Citeaux (Côte d'Or, France). Some young alfalfa plants (*Medicago sativa*) were growing on the fallow soil. The soil was sampled from 0-20 cm.

Three undisturbed soil columns were extracted, by use of a shovel to carefully excavate the surrounding soil. A 25 cm-long polyvinyl chloride (PVC) pipe with an internal diameter of 20 cm was placed over the soil cylinder, and minimal-expansion foam was injected into the gap between the soil column and the PVC pipe, to reduce sidewall flow. The foam was then allowed to cure overnight, and the columns were removed by digging under the PVC pipe, and placing a nylon mesh at the bottom of the column to retain the soil base. The column porosity of the undisturbed soil columns was estimated by measuring the bulk density in the field on 20 soil core samples (53 mm diameter and 100 cm³ volume). The mean bulk density was 1.60 ± 0.08 g cm⁻³ and the porosity was therefore, 0.3956 ± 0.0297 cm³ cm⁻³ for the undisturbed soil columns.

In addition, three homogenized soil columns were prepared; soil samples collected in the 0-20 cm horizon were air dried, sieved to 1-5 mm, and packed in 15 cm-diameter PVC pipe. For the sieved soil columns, the mean bulk density was 1.07 ± 0.02 g cm⁻³ and the porosity was 0.5957 ± 0.0066 cm³ cm⁻³.

Soil analyses were performed by the INRA laboratory (Arras) at the depths of 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm and 15-20 cm on the undisturbed material and on the 0-20 cm of the 1-5 mm sieved soil (Table 1).

2.3. Chemical application and experimental set-up

All soil columns were brought back to the laboratory at 20°C and placed on a support base. The bottom of each column rested on a PVC plate perforated with 2 mm diameter holes. A glass fiber filter was placed on the soil surface to ensure homogeneous distribution of the water over the soil surface. Distilled water was applied over 12 hours to the top of each sieved and undisturbed soil columns at a constant flow of 4 ml min⁻¹ (1.3 cm h⁻¹) using a peristaltic pump (Ismatec MP 25) until steady-state was achieved. After 20 minutes, an influent aqueous solution (0.25% CH₃OH) of 20 mg L⁻¹ bromide and 3.5 mg L⁻¹ isoproturon was applied at an average Darcy velocity of 1.3 cm h⁻¹ over 48 hours, then the influent solution was replaced by distilled water for 48 hours in order to evaluate the desorption phase. The influent solution containing isoproturon was sampled at 0, 24 and 48 hours and analyzed using HPLC in order to follow the degradation of isoproturon over the course of the experiment. Effluents at the bottom of each soil column were collected using a Foxy 200 fraction collector.

2.4. Leachate collection and analysis

Effluents were collected every hour in glass recipients. Leachate volumes were determined gravimetrically, then the samples were filtered through 0.45 µm cellulose nitrate membranes (Sartorius). The samples were analyzed using a Waters HPLC equipped with a Diode Array Detector and a 25 cm x 4.6 mm C18-column packed with Kromasil 5µm for isoproturon, and a 15 cm x 4.6 mm Waters IC Pack Anion HC for Br⁻. The mobile phase was acetonitrile-water at 60:40, v/v for isoproturon and a 30 mM KH₂PO₄ solution with 20% acetonitrile acidified to pH 2.8 for Br⁻ (Bowman, 1984). The flow rate of the mobile phase was 1 mL min⁻¹ for isoproturon analysis, and 2 mL.min⁻¹ for Br⁻ analysis. Detection was

performed at 242 nm for isoproturon and 205 nm for Br⁻. Minimum detectable levels were 0.02 mg L⁻¹ for isoproturon and 0.1 mg L⁻¹ for Br⁻.

2.5. *Dye tracer*

Brilliant Blue FCF was used as a dye tracer to stain the solution flow paths. Tracer characteristics of Brilliant Blue FCF are given by Flury and Flühler (1994). Depending on pH, the dye tracer is either neutral or it dissociates to a mono- or bivalent anion (pK_a = 5.83 and 6.58). Thus in our soil with a pH = 8, the tracer is anionic, i.e., sorbs weakly to the soil. Although some authors (Perillo et al., 1998; Kasteel et al. 2002) suggest that Brilliant Blue FCF may sorb somewhat more strongly than expected from its charge, in particular to the clay fraction of the soil, Brilliant Blue FCF is one of the best compromises available to date as a dye tracer of water flow-paths (German-Heins and Flury, 2000). After the BTC's were completed, each undisturbed soil column was leached with one pore volume of the dye at a concentration of 5 g L⁻¹. The soil cores were allowed to dry for 72 hours, extracted from the PVC pipe, and then cut lengthwise into 2-cm thick soil slices with a knife. Digitized images of each slice were taken using a camera SONY DKC 5000 triCCD and treated using OPTIMAS 6.5 software in order to quantify the area dyed with the Brilliant Blue FCF. This dye coverage is a measure for the volumetric proportion of preferential flow paths, and consequently can be an evaluation of the mobile zone.

2.6. *Batch adsorption coefficient measurement*

In order to obtain an independent estimate of the retardation coefficient, R, defined as $R = 1 + (\rho K_d / \theta)$ where ρ is the soil bulk density (M L⁻³), K_d is the linear adsorption

coefficient ($L^3 M^{-1}$) and θ is the volumetric water content ($L^3 L^{-3}$), as recommended by van Genuchten (1980), batch adsorption coefficient was measured for isoproturon. Herbicide concentrations ranged from 0.56 mg L^{-1} to 22.75 mg L^{-1} . Each sample consisted of 2 g soil mixed with 10 mL herbicide solution (soil/solution ratio : 1/5, w/v) in a 50 mL polycarbonate centrifuge tube. The tubes were agitated on a rotary shaker for 36 hours at 20°C to achieve equilibrium. The suspensions were then centrifuged for 20 min at 4000 g (Beckman-Avanti J-25 centrifuge maintained at $20 \pm 1^\circ\text{C}$). Blanks without soil, otherwise prepared in the same way, showed no sorption to the polycarbonate tubes. The amount of herbicide adsorbed by the soil at equilibrium was determined by the difference between the initial and equilibrium herbicide concentrations in solution. Three replicates were conducted for each sample. The adsorption isotherm was well described by the Freundlich equation :

$$x/m = 1.060 C_{eq}^{0.84} \quad (r^2 = 0.98)$$

where x/m is the amount of adsorbed herbicide (mg Kg^{-1}), and C_{eq} is the equilibrium concentration (mg L^{-1}). Since CXTFIT requires a linear adsorption isotherm (van Genuchten and Wierenga, 1976), the distribution coefficient (K_d) for the isoproturon equilibrium concentration of 5 mg L^{-1} was calculated and was of 0.82 L Kg^{-1} . K_d value allowed to calculate a K_{oc} value of 74.5 L Kg^{-1} , in agreement with K_{oc} values from literature measured in batch conditions, varying from 43 to 225 L kg^{-1} (Benoit et al., 1999; Spark et Swift, 2002). Working with a sandy loam soil containing 1.2% organic carbon, Lennartz (1999) calculated K_d values similar to ours, 0.92 L Kg^{-1} to 1.16 L Kg^{-1} from R values of BTC obtained with undisturbed soil columns.

2.7. Theory and parameter estimation by CXTFIT

2.7.1. Equilibrium transport model

The transport at equilibrium of a reactive solute is classically described by the convection-dispersion equation (CDE) with instantaneous sorption and first-order transformation reactions. In the special case of steady-state 1-D flow through a homogeneous medium of variably saturated conditions, and for a linear sorption process, the equilibrium transport equation is written (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$R \theta (\partial c / \partial t) = \theta D (\partial^2 c / \partial x^2) - v \theta (\partial c / \partial x) - (\mu_l \theta + \rho \mu_s K_d) c \quad (1)$$

where c is the concentration of the liquid phase ($M L^{-3}$), D is the dispersion coefficient ($L^2 T^{-1}$), v is the average pore-water velocity ($L T^{-1}$) defined as q/θ , with q the Darcy velocity ($L T^{-1}$), μ_l and μ_s are the coefficients of degradation in the liquid and solid phase, respectively (T^{-1}), t is time (T) and x is the vertical coordinate (L).

2.7.2. Non-equilibrium transport model

In the CXTFIT code, physical non-equilibrium is modeled by a dual-porosity concept. The pore-water phase is divided into mobile (flowing), θ_m , and immobile (stagnant), θ_{im} , regions with $\theta = \theta_m + \theta_{im}$. The water flow is thus restricted to the mobile water phase, while solute exchange between mobile and immobile zones is assumed to be controlled by diffusion. Sorption processes are assumed to be instantaneous. For steady-state 1-D flow, the transport equations for the mobile phase (2) and immobile phase (3) are written as (van Genuchten and Wagenet, 1989):

$$\theta_m R_m (\partial c_m / \partial t) = \theta_m D_m (\partial^2 c_m / \partial x^2) - \theta_m v_m (\partial c_m / \partial x) - \alpha (c_m - c_{im}) - (\theta_m \mu_{l,m} + f \rho K_d \mu_{s,m}) c_m \quad (2)$$

$$\theta_{im} R_{im} (\partial c_{im} / \partial t) = \alpha (c_m - c_{im}) - [\theta_{im} \mu_{l,im} + (1-f) \rho K_d \mu_{s,im}] c_{im} \quad (3)$$

where the subscripts m and im stand for the mobile and immobile regions, respectively; and R_m and R_{im} are the retardation factors in the mobile and immobile zones, respectively :

$$R_m = 1 + (\rho K_d / \theta_m)$$

$$R_{im} = 1 + (\rho K_d / \theta_{im})$$

The average pore-velocity in the mobile region v_m ($L T^{-1}$) is defined as q/θ_m ; the dispersion coefficient in the mobile region D_m ($L^2 T^{-1}$) is defined by : $\theta_m D / \theta$; f is the fraction of adsorption sites in contact with the mobile region, and α is the mass transfer coefficient between the two regions (T^{-1}).

2.7.3. Parameter estimation

The CXTFIT code was used to estimate the transport parameters from the measured flow properties and the experimental bromide and isoproturon BTCs. The inverse problem is solved by a non-linear least-squares inversion method according to Marquardt (1963).

The transport parameters were estimated from the CDE and from the two-region model, solving the corresponding dimensionless forms of equations (1) and (2-3). For the CDE, this results in the equation,

$$R (\partial C / \partial T) = 1/P (\partial^2 C / \partial Z^2) - (\partial C / \partial Z) - \xi C \quad (4)$$

For the two-region model, the equation are

$$\beta R (\partial C_m / \partial T) = 1/P (\partial^2 C_m / \partial Z^2) - (\partial C_m / \partial Z) - \omega(C_m - C_{im}) - \xi_m C_m \quad (5)$$

$$(1 - \beta) R (\partial C_{im} / \partial T) = \omega(C_m - C_{im}) - \xi_{im} C_{im} \quad (6)$$

The dimensionless parameters are defined as (Van Genuchten and Wagenet, 1989) :

$$T = vt/L \quad (7)$$

$$Z = x/L \quad (8)$$

$$P = vL/D \quad (9)$$

$$C = c/c_0 \quad (10)$$

$$C_m = c_m/c_0 \quad (10)$$

$$C_{im} = c_{im}/c_0 \quad (10)$$

$$\beta = (\theta_m + f\rho K_d)/(\theta + \rho K_d) \quad (11)$$

$$\phi_m = (\theta_m/\theta) \quad (12)$$

$$\omega = \alpha L/q \quad (13)$$

$$\xi = L(\mu_l + \rho\mu_s K_d/\theta)/v \quad (14) \quad \xi_m = L(\theta_m\mu_{l,m} + f\rho K_d\mu_{s,m})/q \quad (15) \quad \xi_{im} = L(\theta_m\mu_{l,im} + (1-f)\rho K_d\mu_{s,im})/q \quad (16)$$

where L is the length of the column (L) and c_0 is the solute concentration in the pulse solution ($M L^{-3}$). For the two-region model, with a non-reactive tracer, β reduces to the ratio, ϕ_m , of mobile water content to the total water content (eq. 12). Note that the Péclet number, P , is similarly defined for both transport models.

A small value for ϕ_m is indicative of a significant physical non-equilibrium process (immobile regions develop) and results in a higher solute pore-water velocity in the mobile region (v_m) and an earlier breakthrough of the solute in the effluent. A small value for the rate of exchange, α , leads to a decrease in the peak concentration and to tailing. Extreme values for α are indicative of either instantaneous mixing of the solutes between the two regions (very high value), or no mixing (zero value). The f parameter has the same effect on the BTCs shape as ϕ_m : as f increases, more sorption occurs in the mobile region and the solute appears later in the effluent (van Genuchten and Wierenga, 1976).

3 Results and discussion

3.1 Bromide and isoproturon breakthrough curves

Elution curves were plotted for each column using the relative concentration measured in the leachate versus the number of pore volumes eluted (defined as V/V_p , with V the flux-averaged volume of solute eluted (L^3) and V_p the column pore volume (L^3)) (Fig. 1).

3.1.1 Sieved soil columns

The average Darcy velocity measured was $1.33 \pm 0.03 \text{ cm h}^{-1}$ and the average pore-water velocity calculated was of $2.97 \pm 0.08 \text{ cm h}^{-1}$ for the three columns, considering a similar water content for each column ($\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). The shape of the bromide breakthrough curves was similar for the three columns (Fig. 1a). The average bromide recovery rate was of $96.05\% \pm 0.32\%$. None of the bromide BTCs reached the input concentration value before desorption started, which is indicative of important tailing. In addition, for equilibrium transport of a non-interactive tracer, like bromide, the resulting symmetrical sigmoid distribution curves imply that $c/c_0 = 0.5$ for $V/V_p = 1$ (Nielsen and Biggar, 1961). For the three columns, the measured concentration increased rapidly and only 0.45 number of pore volumes were eluted when c reached half of the input concentration after 4 hours. The observed bromide BTCs were therefore shifted to the left relative to the theoretical equilibrium transport model curve suggesting non-equilibrium flow conditions. This shift can be caused by a significant fraction of the total pore volume not contributing to the volume of effluent volume measured (Nielsen and Biggar, 1961). Working with sieved soil columns, Veeh et al. (1994) showed also that retardation factor for Br^- was < 1 . They suggested that anion exclusion and immobile water in the soil columns were responsible for this earlier breakthrough of the Br^- . Veeh et al. (1994) reported a specific bromide exclusion volume of $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Thus, an approximate anion exclusion volume for the Citeaux soil was estimated to be 4.7% of the total pore volume. Although this estimate of the bromide exclusion volume is subject to some uncertainty, it cannot explain the early bromide arrival and additional mechanisms such as immobile water in the soil column are thus suggested (Table 2).

The shape of the isoproturon breakthrough curves was similar for the three columns (fig. 1a). The average isoproturon recovery rate was of $83.64\% \pm 0.31\%$. As expected, the isoproturon BTCs were delayed relative to the bromide BTCs, due to sorption processes, For

the three columns, 1.47 number of pore volumes were eluted when c reached half of the input concentration, after 13 hours. The maximum value of the concentration reached about 85% of the input concentration before desorption started. Monitoring of the isoproturon concentration in the influent solution showed no degradation during the 48 first hours of the experiment. In addition no isopropyl-aniline, the main isoproturon metabolite, was detected in the percolates. The isoproturon BTCs were asymmetric and exhibited tailing when approaching the input concentration value. These features are clearly indicative of non-equilibrium transport processes occurring during isoproturon transport. However, identifying the nature of these non-equilibrium processes from the descriptive analysis of the BTCs alone, is difficult. Isoproturon is assumed to be subjected to the same physical non-equilibrium transport processes as bromide, but it can also undergo additional chemical non-equilibrium processes, which result in additional asymmetry and tailing of the BTC curve. From these observations alone, it was not possible to further identify the non-equilibrium conditions nor to evaluate potential chemical non-equilibrium processes due to slow retention kinetics.

3.1.2 *Undisturbed soil columns*

The average Darcy velocity measured was $1.33 \pm 0.03 \text{ cm.h}^{-1}$ and the average pore water velocity calculated was $3.39 \pm 0.09 \text{ cm.h}^{-1}$ for the three columns, considering a similar water content for each column ($\theta = 0.392 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). The average bromide recovery rate was $89.12 \% \pm 0.66 \%$. This value is similar to an average bromide recovery of 87 % reported by Lennartz and Kamra (1998) in an undisturbed loamy sand. However, Schoen et al. (1999) found a mass balance of 100 % for bromide using undisturbed soil columns (1.2 m^2 surface area, 1.5 m depth).

The shape of the bromide breakthrough curves was similar for columns 1 and 2 but different for column 3 (Fig. 1b). The bromide curves were asymmetric and exhibited tailing when approaching the input concentration. The desorption part displayed more tailing relative to the sieved soil columns. The measured concentration increased rapidly and only 0.59, 0.50 and 0.65 pore volumes for columns 1, 2 and 3, respectively, were eluted when c reached half of the input concentration, after 4 hours. These low values suggested accelerated solute transport through the undisturbed soil columns, similar to the sieved soil columns. However, the values are slightly higher than those of the sieved columns, suggesting slower flow. Finally, unlike with the sieved soils, we detected bromide in the first effluent, which would suggest faster flow. The high biological activity due to worms and alfalfa roots that resulted in abundant macropores, might explain the fast flow through the undisturbed soil columns. However, the contradictory observations did not allow any conclusions to be drawn regarding accelerated flow rates through the undisturbed soil relative to the sieved soil. Contrary to the sieved soil columns, large variations were found between the undisturbed soil columns. The differences between the disturbed soil columns emphasized the spatial heterogeneity existing in a natural soil.

As with the bromide curves, the shapes of the isoproturon curves were similar for columns 1 and 2 but differed for column 3. All the isoproturon curves exhibited asymmetry with an average recovery rate of $75.24 \% \pm 1.14 \%$, which was lower than that of the sieved soil columns. The bromide and isoproturon recovery rates were lower in the undisturbed soil columns relative to the sieved soil columns. One explanation may be that more bromide is 'trapped' in the stagnant regions of the undisturbed soil columns. For isoproturon, differences in the sorption capacities of the undisturbed soils may explain this result since no degradation of the influent solution was observed during the first 48 hours of the experiment, and no isopropyl-aniline was detected in the effluent solution, similar to results for the sieved

columns. The increase in the concentration of isoproturon in the leachates was sharper in the undisturbed soil columns than in the sieved soil columns. The measured concentration increased rapidly so that 1.55, 2.12, 0.77 number of pore volumes for columns 1, 2 and 3, respectively, had eluted when c reached half the input concentration in 10, 14 and 5 hours, respectively. These values are slightly higher than for the sieved soil columns (1.47) suggesting slower flow, except through the undisturbed column 3. The very low value found for column 3 relative to the other columns, indicated that isoproturon was slightly delayed compared to bromide and was therefore subject to significant non-equilibrium transport processes. These results confirmed the accelerated transport of isoproturon through these soil columns, as suggested by the bromide curves. Whereas isoproturon concentrations were below detection in the column 3 leachate at the end of the experiment, desorption was not yet complete in columns 1 and 2. As for the bromide case, spatial heterogeneity is suggested by the differences between the three undisturbed soil columns. The incomplete desorption in columns 1 and 2 may be explained by diffusion-limited transport processes, such as diffusion between mobile and immobile regions, or sorption kinetics.

As in the sieved-soil case, descriptive analysis of the isoproturon BTCs, alone, did not allow the identification of the non-equilibrium transport processes occurring during the transport of isoproturon through the disturbed soil columns. Therefore, the analysis of the breakthrough curve data by the CXTFIT code and the estimation of the transport parameters were performed in order to try to explain and quantify the bromide and isoproturon transport processes in these sieved and undisturbed soil columns.

3.2. Transport parameters estimation by CXTFIT

To identify the potential physical non-equilibrium processes, the bromide BTCs were first analyzed. Then isoproturon BTCs were analyzed, using the physical transport model (CDE or two-region model) that best described the bromide transport. For all modeling, v was fixed, with $v = 2.88, 3.02$ and 3.02 cm h^{-1} for the sieved soil and $v = 3.41, 3.26$ and 3.42 cm h^{-1} for the undisturbed soil columns. For bromide modeling, the estimated transport parameters were (D, R) for the CDE model and ($D, \beta = \phi_m$, and ω) for the two-region model. The transport parameters estimated for isoproturon modeling would be (R and ξ) for the CDE and (R, β, ω, ξ_m and ξ_{im}) for the two-region model. Different trials were performed, by fitting R to the batch calculated value, and/or by fixing $\xi = \xi_m = \xi_{im} = 0$. Assuming that isoproturon underwent the same physical transport processes as bromide, the dispersion parameter, D , and the ratio of mobile water content to total water content, ϕ_m , in the case of the two-region model, were assumed to be equal to that of bromide. As outlined by van Genuchten and Wagenet (1989), one simplification was to assume that all degradation coefficients were the same in the liquid and adsorbed phases for the two-region model ($\mu_{l,m} = \mu_{s,m} = \mu_{l,im} = \mu_{s,im} = \mu = 0$).

3.2.1. Sieved soil columns

For the three sieved soil columns, the bromide elution curves were first modelled with the equilibrium transport model. The CDE model failed to describe the experimental curves (Fig. 2). In particular, tailing was not reproduced (CDE reached the input concentration) and very low values of R were obtained (< 0.60) (Table 2). These R values are considerably less than unity and can not be explained solely by the anionic exclusion of bromide by the clay fraction of the soil, anionic exclusion volume being only 4.7 % for the sieved soil columns. Other processes, like the presence of stagnant regions are suggested (Veeh et al., 1994;

Comegna et al., 2001). Thus, the two-region model was used to analyse the bromide BTCs. Since the volume of anionic exclusion is negligible (4.7 %), the retardation factor, R , was fixed to 1. The two-region model described the bromide elution curves well (Fig. 2). The dispersivity, λ (L), defined as $\lambda = D/v$, ranged between 4.7 cm and 7.2 cm. Dispersivity values at the column scale are correlated with the pore-size distribution and the magnitude of the soil structure heterogeneity. High λ values indicate a heterogeneous pore system or long flowpath lengths (Shaw et al., 2000). Relatively low λ values were estimated in the mobile region of the sieved soil columns (Table 3), indicating a relatively homogeneous porous medium, explained by the relative homogeneous pore-size distribution of these columns (only 1-5 mm-aggregates were used to prepare the sieved soil columns). For the same reason, in a poorly structured soils, similarly low values for λ were found by Tuxen et al. (2000), on packed sediment columns, and by Shaw et al (2000), on a sandy soil. The average value of ϕ_m of 0.54 suggested that 46 % of the total water was immobile. In columns packed with 2 - 4.7 mm soil aggregates, Nkedi-Kizza et al. (1984) found a similar value of $\phi_m = 0.57$ for pore velocity varying from 0.45 cm h⁻¹ to 5.52 cm h⁻¹. Our results are also in agreement with the findings of van Genuchten and Wierenga (1977) and Veeh et al. (1994) who showed the presence of immobile water in sieved soil columns, contrary to other authors (Rao et al., 1979; Gamedainger et al., 1990; Beigel and Di Pietro, 1999). The average value of ω was 0.039 so that the mass transfer coefficient α was 0.0026 h⁻¹, which resulted in a mean transfer time of the solute between the mobile and immobile regions (t_α , defined as $1/\alpha$) of 390 hours as compared to the mean travel time of the solute (t_t , defined as L/q) of 15 hours. Very low values of ω ($\omega \ll 1$), indicate significant physical non-equilibrium in the soil columns (Brusseau et al., 1989; Veeh et al., 1994). Due to the short percolation time, the slow solute transfer of bromide into the immobile region of the sieved soil columns resulted in an apparent trapping of bromide and explained the extensive tailing.

Analysis of the isoproturon BTCs was performed with a two-region model that better described the bromide transport. We assumed that the same physical transport processes used to describe the water tracer were acting on the herbicide transport. The initial simulation consisted in estimating R , β , and ω , and considering no degradation (table 4a; Fig. 3). Good fits were obtained from this three-parameters estimation, but the strong correlation between β and R ($r^2 > 0.98$) generated model uncertainty because the solution derived from the three-parameter estimation was not unique. Thus, R was fixed to the value calculated from the K_d batch value ($R = 2.96$) and two subsequent simulations were performed: one without degradation (μ fixed to 0) and one with degradation (Table 4b et 4c; Fig. 3). In both cases, the model described the experimental curves rather well, although in the no-degradation case, the elution tail of the desorption part of the curve was overestimated (Fig. 3).

The mean values of β were 0.47 and 0.51 so that the mean f values were 0.44 and 0.50 for the no-degradation and the degradation cases, respectively. Thus, in both cases, the sorption sites were equally partitioned into mobile and immobile regions. No independent data are available concerning the f value for isoproturon in the sieved soil.

For all simulations, we observed that the α value of isoproturon was about tenfold the α value of bromide, which was not expected. Veeh et al. (1994) working on the transport of bromide and chlorsulfuron through 2-mm sieved soil columns, also found that the α values for bromide were less than those for chlorsulfuron. In the two-region model, α is the rate-limited diffusion coefficient between the mobile and immobile regions and thus, the mass transfer value of the pesticide, α_p , can be calculated from the mass transfer value of the bromide, α_{br} , based on the following relationship (Brusseau et al, 1989): $\alpha_p = \alpha_{br} D_p / D_{br}$ where D_p and D_{br} are the molecular diffusion coefficients of the pesticide and bromide, respectively. The molecular diffusion coefficients were set at $0.075 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (Parsons, 1959) and $0.066 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (Weast, 1974) for bromide and at $0.01179 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ for the pesticides (Jury et

al, 1983). Thus, α_{br} is expected to be greater than α_p by a factor of about 6. The high values of α found for isoproturon compared to bromide indicated that another rate-limited transport process, different from the rate-limited diffusion exchange of the solutes between mobile and immobile regions, occurred during isoproturon transport in the sieved soil columns. Slow sorption kinetics are thus suggested as the additional non-equilibrium transport process for isoproturon.

The calculated value for the degradation rate coefficient was about $\mu = 7.233 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. From this value and using $t_{1/2} = \ln 2 / \mu$ (Toride et al. 1999), we calculated a half-life of about 4 days, which is in agreement with those from literature, varying from 6.5 to 34 days in soil (Pieuchot et al., 1996; Walker et al., 2001). However this half-life value is in contrast with the 83 % isoproturon recovery after 4 days of percolation. Thus the model seemed to underestimate the isoproturon half-life. The fact that isoproturon was subject to both physical and chemical non equilibrium implies that β and ω cannot be interpreted solely in terms of physical processes (Veeh et al, 1994). Consequently in this case the half-life derived from the β values may not be well predicted by CXTFIT code.

3.2.2. Undisturbed soil columns

In all three columns, the brilliant blue dye was found along biopores (burrows of earthworms, holes of roots) (Fig. 5) as also observed by Jorgensen et al. (2004). The basic assumption made in interpreting dye patterns was that, the more solution that passes a given point, the more darkly stained that point will be. Thus stained regions are interpreted as being regions of relatively fast flow, and unstained regions as being of relatively slow flow. The volume of soil stained by the brilliant blue was estimated at 51.7 %, 55.4 % and 49.7 % for columns 1, 2 and 3, respectively.

For the three undisturbed soil columns, an attempt to fit the bromide elution curves with the equilibrium transport model was made. As for the sieved soils, CDE failed to describe the experimental BTCs. The plateau value was systematically overestimated and the estimated dispersion coefficients resulted in a dispersivity value greater than the length of the column (Table 5, fig. 4). The simulations were therefore not considered physically meaningful. Large dispersivities usually account for physical non-equilibrium processes not considered in the CDE model, whereas retardation factors greater than 1 suggested that the CDE model used the sorption process to describe the potential storage of bromide in immobile or low flow regions.

The two-region model was then used to simulate the bromide transport: a first modeling was performed with R set to 1 (Table 6a), and a second modeling was performed with R set to 1 and the maximum value of λ constrained to the length of the soil column (< 20 cm) (Table 6b). The model did not fit the bromide BTCs in either case: the maximum concentration and the desorption tailing of the bromide BTCs were always overestimated (Fig. 4). These two tests revealed a strong correlation between D and β , emphasizing that the independence between these transport parameters was not verified.

In order to reduce the number of parameters to be predicted, the mobile water fraction calculated from the Brilliant Blue staining was entered as the ϕ_m value in the CXTFIT model (Table 6c, fig. 4). No satisfying results were obtained; in particular, the maximum concentration and the desorption tailing of the bromide BTCs were always overestimated (Fig. 4). Dispersivity was equal to 10.23, 11.81 and 28.34 cm for columns 1, 2, and 3, respectively. Considering the poor fits obtained, we concluded that the two-region model failed to describe bromide transport in the undisturbed soil columns. Similar results were obtained by Rosqvist and Destouni (2000) and Jorgensen et al. (2004), who obtained dispersivities larger than their soil columns when using the two-region model. This failure of

CXTFIT to fit the experimental bromide BTCs may be explained by the presence of multiple porosity and permeability flow-domains (Rosqvist and Destouni, 2000).

We did not go further into the modelling of the pesticide, since the transport of bromide in the undisturbed soil columns could not be successfully explained by the CXTFIT code.

4. Conclusions

The soil columns revealed the rapid transport of bromide and isoproturon through the undisturbed soil and the sieved soil. Larger variations were found in the undisturbed soil columns than in the sieved soil columns due to the heterogeneity of the soil structure at the field scale.

For the three sieved soil columns, the physical non-equilibrium two-region model best described the bromide BTCs, with the immobile water fraction representing 46 % of the total water. This high proportion of immobile region could be explained by the generation of an artificial macroporosity in the sieved soil columns that is not representative of the soil structure in the field. The isoproturon BTCs modeled by CXTFIT emphasized that additional chemical non-equilibrium processes were occurring during the pesticide transport in the sieved columns. For the three undisturbed soil columns, the CDE and non-equilibrium two-region models failed to describe the experimental bromide BTCs.

Therefore, applying conclusions from pesticide transport studies using sieved soil columns to mimic undisturbed field conditions can lead to underestimating the risks of water contamination by neglecting the predominant effects of soil structure, particularly in the case of soils with well developed structure. Although the models used in this work were not able to quantify the respective contributions of preferential flow and kinetic sorption in the leaching

of pesticides, it was clear that the combined use of different transport-characterization methods (such as descriptive analysis of BTCs, modeling and, dye tracers and resins) is necessary to reveal soil structure and flow paths for improved transport modeling efforts.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Ministère de la Recherche (Programme National de Recherche Sols et Erosion) for its financial support of this work. We also thank Françoise Gasquez and Thérèse Choné of CNRS (Dijon, 21) for their technical contributions.

References

- Andreini, M.S., Steenhuis, T.S., 1990. Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage. *Geoderma* 46, 85-102.
- Beigel, C., Di Pietro, L., 1999. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns : influence of nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 1077-1086.
- Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, Ph., Real, B., 1999. Isoproturon Sorption and Degradation in a Soil from Grassed Buffer Strip. *J. Environ. Qual.* 28, 121-129.
- Bowman, R.S., 1984. Analysis of soil extracts for inorganic and organic tracer anions via high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 285, 467-477.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E., Rao, P.S.C., 1989. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resour. Res.* 25, 1971-1988.
- Cassel, D.K., Krueger, T.H., Shroer, F.W., Norum, E.B., 1974. Solute movement through disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38, 36-40.

- Comegna, V., Coppola, A., Sommela, A., 2001. Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 50, 121-138.
- European Community Council, 1998. Directive concerning the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, 98/83 EEC L330, European Union's publisher, Luxembourg, L, 32-54.
- FAO, 1998. World reference base for soil resources. ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy.
- Flury, M., Flühler, H., 1994. Brilliant blue FCF as a dye tracer for solute transport studies-a toxicological overview. *J. Environ. Qual.* 23, 1108-1112.
- Gamerding A.P., Wagenet R.J. et Van Genuchten M.Th., 1990. Application of Two-Site/Two-Region Models for Studying Simultaneous Nonequilibrium Transport and Degradation of Pesticides. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 957-963.
- Garmouma, M., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 1998. Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylureas) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France). *Sci. Total Environ.* 224, 93-107.
- German-Heins, J., Flury, M., 2000. Sorption of Brilliant Blue FCF in Soils as Affected by pH and Ionic Strength. *Geoderma*, 97, 87-101.
- Haria, A.H., Johnson, A.C., Bell, J.P., Batchelor, C.H., 1994. Water movement and isoproturon behavior in a drained heavy clay soil : 1. Preferential flow processes. *J. Hydrol.* 163, 203-216.
- Heppel, C.M., Burt, T.P., Williams, R.J., Haria, A.H., 1999. The influence of hydrological pathways on the transport of the herbicide, isoproturon, through an underdrained clay soil. *Wat. Sci. Tech.* 39, 77-84.

- House, W.A., Leach, D., Long, J.L.A., Cranwell, P., Smith, C., Bharwaj, L., Meharg, A., Ryland, G., Orr, D.O., Wright, J., 1997. Micro-organic compounds in the Humber rivers. *Sci. Total. Environ.* 194/195, 357-371.
- Johnson, A.C., Haria, A.H., Bhardwaj, C.L., Volkner, C., Batchelor, C.H., Walker, A., 1994. Water movement and isoproturon behavior in a drained heavy clay soil : 2. Persistence and transport. *J. Hydrol.* 163, 217-231.
- Jorgensen, P.R., Hestrup, T., Urup, J., Seifert, D., 2004. Modeling of non-reactive solute transport in fractured clayey till during variable flow rate and time. *J. Contam. Hydrol.* 68, 193-216.
- Jury, W.A., Spencer, W.F., Framer, W.J., 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil : I. Model description. *J. Environ. Qual.*, 12, 558-564.
- Kasteel, R., Vogel, H.J., Roth, K., 2002. Effect of non-linear adsorption on the transport behaviour of brilliant blue in a field soil. *European Journal of Soil Sci.* 53, 231-240.
- Lennartz, B., Kamra, S.K., 1998. Temporal Variability of Solute Transport under Vadose Zone Conditions. *Hydrological Processes*, 12, 1939-1949.
- Lennartz, B., 1999. Variation of Herbicide Transport Parameters within a Single Field and its Relation to Water Flux and Soil Properties. *Geoderma*, 91, 327-345
- Marquardt, D.W., 1963. An algorithm for lest-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11, 431-441.
- Nielsen, D.R., Biggar, J.W., 1961. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25, 1-5.
- Nkedi-Kizza, P., Biggar, J.W., Selim, H.M., van Genuchten, M.Th., Wierenga, P.J., Davidson, J.M., Nielsen, D.R., 1984. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* 20, 1123-1130.

- Parsons, R. 1959. Handbook of electrochemical constants. Academic Press, New York.
- Perillo, C.A., Gupta, S.C., Nater, E.A., Moncrief, J.F., 1998. Flow velocity effects on the retardation of FD&C blue n°1 food dye in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 39-45.
- Pieuchot, M., Perrin-Ganier, C., Portal, J.M., Schiavon, M., 1996. Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils. *Chemosphere* 33, 467-478.
- Rao, P.S.C., Davidson, J.M., Jessup, R.E., Selim, H.M., 1979. Evaluation of Conceptual Model for Describing Nonequilibrium Adsorption-Desorption of Pesticides During Steady-flow in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 22-28.
- Rosqvist, H., Destouni, G. 2000. Solute transport through preferential pathways in municipal solid waste. *J. Contam. Hydrol.* 46, 39-60.
- Schoen, R., Gaudet, J.P., Elrick, D.E., 1999. Modelling of solute transport in a large undisturbed lysimeter, during steady-state water flux. *J. Hydrol.* 215, 82-93.
- Shaw, J.N., West, L.T., Radcliffe, D.E., Bosch, D.D., 2000. Preferential flow and pedotransfer functions for transport properties in sandy kandiodults. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 670-678.
- Spark, K.M., Swift, R.S., 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.* 298, 147-161.
- Spliid, N.H., Koppen, B., 1998. Occurrence of Pesticides in Danish Shallow Ground Water. *Chemosphere* 37, 1307-1316.
- Starret, S.K., Christains, N.E., Austin, A.A. 1996. Comparing dispersivities and soil chloride concentrations of turfgrass-covered undisturbed and disturbed soil columns. *J. Hydrol.* 180, 21-29.
- Tomlin, C.D.S., 1997. The Pesticide Manual, 11th ed. British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, UK.

- Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M.Th., 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field. Version 2.0. U.S. Dep. Agric., Res. Rep. N° 138, 121 pp.
- Tuxen, N., Tüchsen, P.L., Rügge, K, Albrechtsen, H.J., Bjerg, P.L., 2000. Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere* 41, 1485-1494.
- van Genuchten, M.Th., Wagenet, R.J. 1989. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation : theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1303-1310.
- van Genuchten, M.Th., Wierenga, P.J. 1977. Mass transfer studies in sorbing porous media II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 272-285.
- van Genuchten M. Th. 1980. Determining transport parameters from solute displacement experiments. Research Rep. 118, U.S.Salinity Laboratory, riverside, CA, 37pp.
- van Genuchten M. Th., Wierenga P. J., 1976. Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I: Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 473-480.
- Veeh R.H., Inskeep W.P., Roe F.L., Fergusson A.H., 1994. Transport of Chlorosulfuron through Soils Columns. *Journal of Environmental Quality*, 15, 315-312.
- Walker, A., Jurado-Exposito, M., Bending, G.D., Smith, V.J.R., 2001. Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. *Environ. Pollution* 111, 407-415.
- Weast R.C., 1974. Handbook of Chemistry and Physics. 55th edition CRC Press, Cleveland.

Figure Captions

Fig. 1. Measured BTCs for bromide (+) and isoproturon (o) in the sieved (a) and in the undisturbed (b) soil columns.

Fig. 2. Observed (o), CDE model (—) and two-region nonequilibrium model (---) simulated bromide BTCs in sieved soil column 1.

Fig. 3. Observed (o) and two-region nonequilibrium model simulated isoproturon BTCs without decay with fixed input parameters (v , D) (—) or with fixed input parameters (v , D , $R=2.96$) (---) or with decay similar in liquid and solid phases with fixed input parameters (v , D , $R=2.96$) (····) in sieved soil column 1.

Fig. 4. Observed (o), CDE model (—) and two-region nonequilibrium model with fixed input parameters (v , $R=1$) (---), with fixed parameters (v , $R=1$, D constrained) (- · -), with fixed parameters (v , $R=1$, β given by the brilliant blue) (····), simulated bromide BTCs in the undisturbed soil columns 1 and 3.

Fig. 5. Vertical slice of undisturbed soil in column 2 showing pathways stained by the brilliant blue dye (blue-dyed soil and soil porosity appear grey and black, respectively)

Table 1: Main characteristics of the sieved and undisturbed soil (all data except pH value in g kg⁻¹)

	pH (H ₂ O)	Sand	Silt	Clay	Organic carbon	CaCO ₃
Undisturbed soil depth						
0-5 cm	8.0	164	492	343	12	10.6
5-10 cm	8.0	163	486	349	10	12.6
10-15 cm	8.0	173	476	349	11	12.3
15-20 cm	8.0	165	488	347	11	12.6
Sieved soil						
0-20 cm	8.0	181	459	361	11	16.1

Table 2

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of Br⁻ breakthrough curves of the sieved soil columns using the CDE model with the input parameters (v , $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$); * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	V* (cm h ⁻¹)	D** (cm ² h ⁻¹)	R**	λ *** (cm)	r²
column 1	2.886	25.12 (1.65)	0.55 (0.01)	8.70	0.996
column 2	3.020	16.62 (0.95)	0.57 (0.01)	5.50	0.997
column 3	3.024	17.69 (1.17)	0.54 (0.01)	5.85	0.996
mean	2.970 (0.090)	19.81 (4.16)	0.55 (0.02)	6.68 (1.76)	-

Table 3

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of Br⁻ breakthrough curves of the sieved soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , $R=1$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h ⁻¹)	D^{**} (cm ² h ⁻¹)	$\beta = \phi_m^{**}$	ω^{**}	λ^{***} (cm)	α^{***} (h ⁻¹)	r^2
column 1	2.886	20.67 (1.13)	0.531 (0.007)	0.041 (0.005)	7.16	0.0026	0.998
column 2	3.020	14.05 (0.51)	0.551 (0.004)	0.037 (0.004)	4.65	0.0025	0.999
column 3	3.024	14.76 (0.71)	0.530 (0.006)	0.039 (0.005)	4.88	0.0026	0.998
Mean	2.970 (0.090)	16.49 (3.22)	0.537 (0.011)	0.039 (0.004)	5.56 (1.39)	0.0026 (0.0001)	-

Table 4a

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of isoproturon breakthrough curves of the sieved soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , D , $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h^{-1})	D^* ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	ϕ_m^*	R^{**}	β^{**}	ω^{**}	K_d^{***} (L Kg^{-1})	f^{***}	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	2.886	20.67	0.531	5.19 (0.25)	0.292 (0.012)	0.271 (0.006)	1.75	0.170	0.017	0.997
column 2	3.020	14.05	0.551	5.59 (0.31)	0.276 (0.014)	0.261 (0.006)	1.90	0.136	0.018	0.996
column 3	3.024	14.76	0.530	6.01 (0.46)	0.259 (0.018)	0.259 (0.008)	2.07	0.121	0.017	0.995
Mean	2.977 (0.079)	16.49 (3.63)	0.537 (0.012)	5.60 (0.47)	0.276 (0.019)	0.264 (0.008)	1.91 (0.16)	0.142 (0.025)	0.017 (0.001)	-

Table 4b

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of isoproturon breakthrough curves of the sieved soil columns using the two-region model with the input parameters (v , D , $R=2.96$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h^{-1})	ϕ_m^*	D^* ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	β^{**}	ω^{**}	f^{***}	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	2.886	0.531	20.67	0.466 (0.009)	0.309 (0.018)	0.433	0.019	0.986
column 2	3.020	0.551	14.05	0.474 (0.009)	0.297 (0.018)	0.435	0.020	0.989
column 3	3.024	0.530	14.76	0.474 (0.010)	0.298 (0.020)	0.445	0.020	0.984
Mean	2.977 (0.079)	0.537 (0.012)	16.49 (3.63)	0.471 (0.009)	0.301 (0.017)	0.438 (0.006)	0.020 (0.001)	-

Table 4 c

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of isoproturon breakthrough curves of the sieved soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , D , $R = 2.96$, $\theta = 0.447 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) with decay similar in liquid and solid phases. * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h^{-1})	D^* ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	ϕ_m^*	β^{**}	ω^{**}	ξ^{**}	f^{***}	$t_{1/2}^{***}$ (d)	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	2.886	20.67	0.531	0.506 (0.005)	0.229 (0.010)	0.068 (0.004)	0.493	4.3	0.014	0.998
column 2	3.020	14.05	0.551	0.515 (0.005)	0.214 (0.010)	0.072 (0.005)	0.497	4.0	0.014	0.997
column 3	3.024	14.76	0.530	0.518 (0.006)	0.206 (0.013)	0.078 (0.006)	0.512	3.7	0.014	0.996
mean	2.977 (0.079)	16.49 (3.63)	0.537 (0.012)	0.513 (0.007)	0.216 (0.014)	0.073 (0.006)	0.501 (0.010)	4.0 (0.3)	0.014 (0.000)	-

Table 5

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of Br⁻ breakthrough curves of the undisturbed soil columns using the CDE model with the fixed input parameters (v , $\theta = 0.392 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v* (cm h ⁻¹)	D** (cm ² h ⁻¹)	R**	r²
column 1	3.41	164 (24.7)	1.41 (0.144)	0.988
column 2	3.26	223 (39.5)	1.99 (0.270)	0.986
column 3	3.42	78000 (1.9 10 ⁶)	247 (5.9 10 ³)	0.983

Table 6a

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of bromide breakthrough curves of the undisturbed soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , $R=1$, $\theta = 0.392 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h^{-1})	D^{**} ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	$\beta = \phi_m^{**}$	ω^{**}	λ^{***} (cm)	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	3.41	72.96 (38.67)	0.828 (0.283)	0.070 (0.185)	21.39	0.0047	0.985
column 2	3.26	84.57 (58.89)	0.991 (0.528)	0.043 (0.441)	25.94	0.0027	0.977
column 3	3.42	63.11 (48.18)	0.384 (0.155)	0.211 (0.089)	18.45	0.0141	0.969
mean	3.36 (0.09)	73.55 (36.43)	0.734 (0.412)	0.108 (0.255)	21.93 (3.77)	0.0072 (0.0061)	-

Table 6b

Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of bromide breakthrough curves of the undisturbed soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , $R=1$, D constrained so that the maximum value for λ is 20 cm, $\theta = 0.392 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

	v^* (cm h^{-1})	D^{**} ($\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$)	$\beta = \phi_m^{**}$	ω^{**}	λ^* (cm)	α^{***} (h^{-1})	r^2
column 1	3.41	68.20 (37.67)	0.793 (0.281)	0.093 (0.195)	20.00	0.0062	0.985
column 2	3.26	65.20 (55.03)	0.833 (0.474)	0.106 (0.277)	20.00	0.0068	0.977
column 3	3.42	63.11 (48.18)	0.384 (0.155)	0.211 (0.089)	18.45	0.0143	0.969
mean	3.36 (0.09)	65.50 (41.20)	0.670 (0.358)	0.137 (0.184)	19.48 (0.89)	0.0091 (0.0045)	-

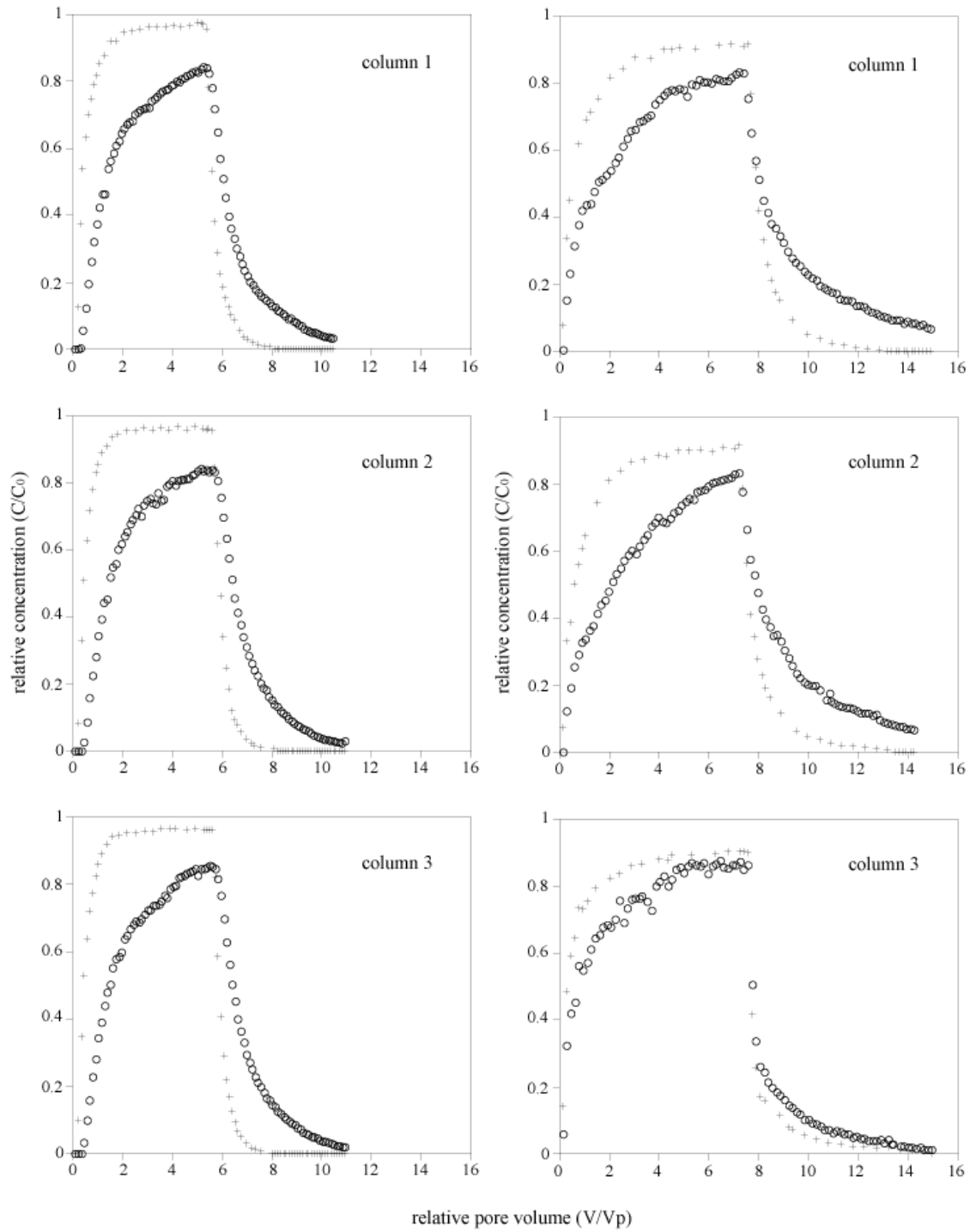
Table 6c

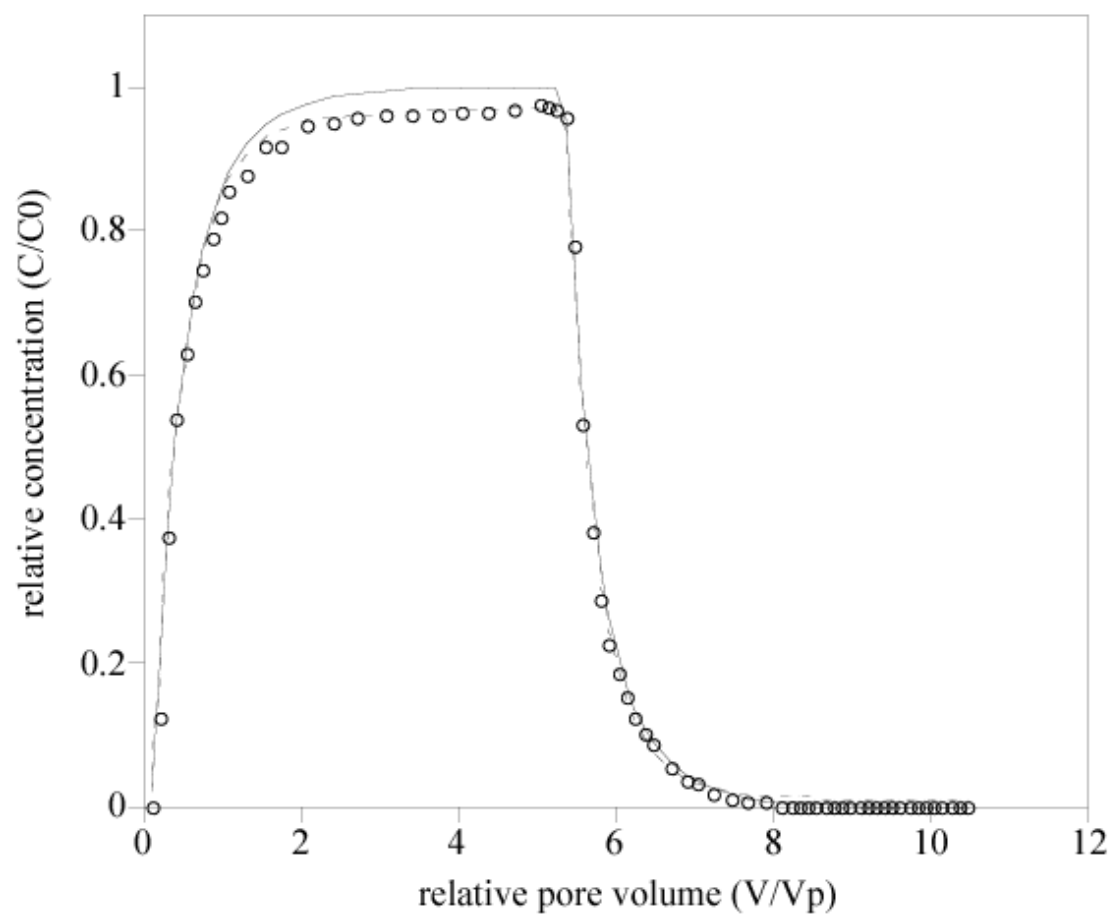
Predicted transport parameters ($\pm$ Standard Error) from the CXTFIT analyses of bromide breakthrough curves of the undisturbed soil columns using the two-region model with the fixed input parameters (v , $R=1$, β given by the brilliant blue estimation of mobile fraction, $\theta = 0.392 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). * is fixed parameters, ** is predicted parameters and *** is parameters calculated from the estimated parameters.

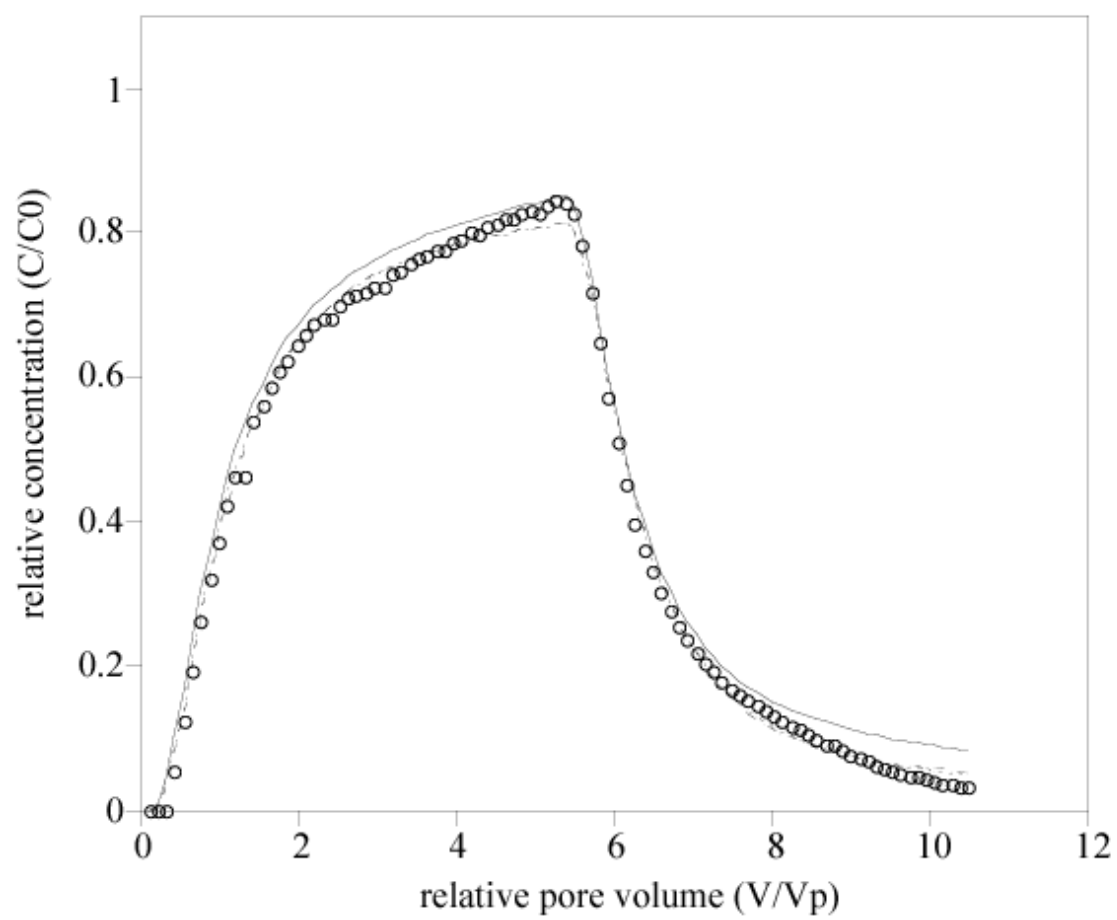
	v^* (cm h ⁻¹)	D^{**} (cm ² h ⁻¹)	$\beta = \phi_m^*$	ω^{**}	λ^{***} (cm)	α^{***} (h ⁻¹)	r^2
column 1	3.41	34.89 (4.78)	0.517	0.327 (0.061)	10.23	0.0219	0.985
column 2	3.26	38.52 (6.87)	0.554	0.418 (0.123)	11.81	0.0267	0.976
column 3	3.42	96.94 (18.88)	0.497	0.166 (0.069)	28.34	0.0111	0.968
mean	3.36 (0.09)	56.78 (31.88)	0.523 (0.029)	0.304 (0.135)	16.79 (10.03)	0.0199 (0.0080)	-

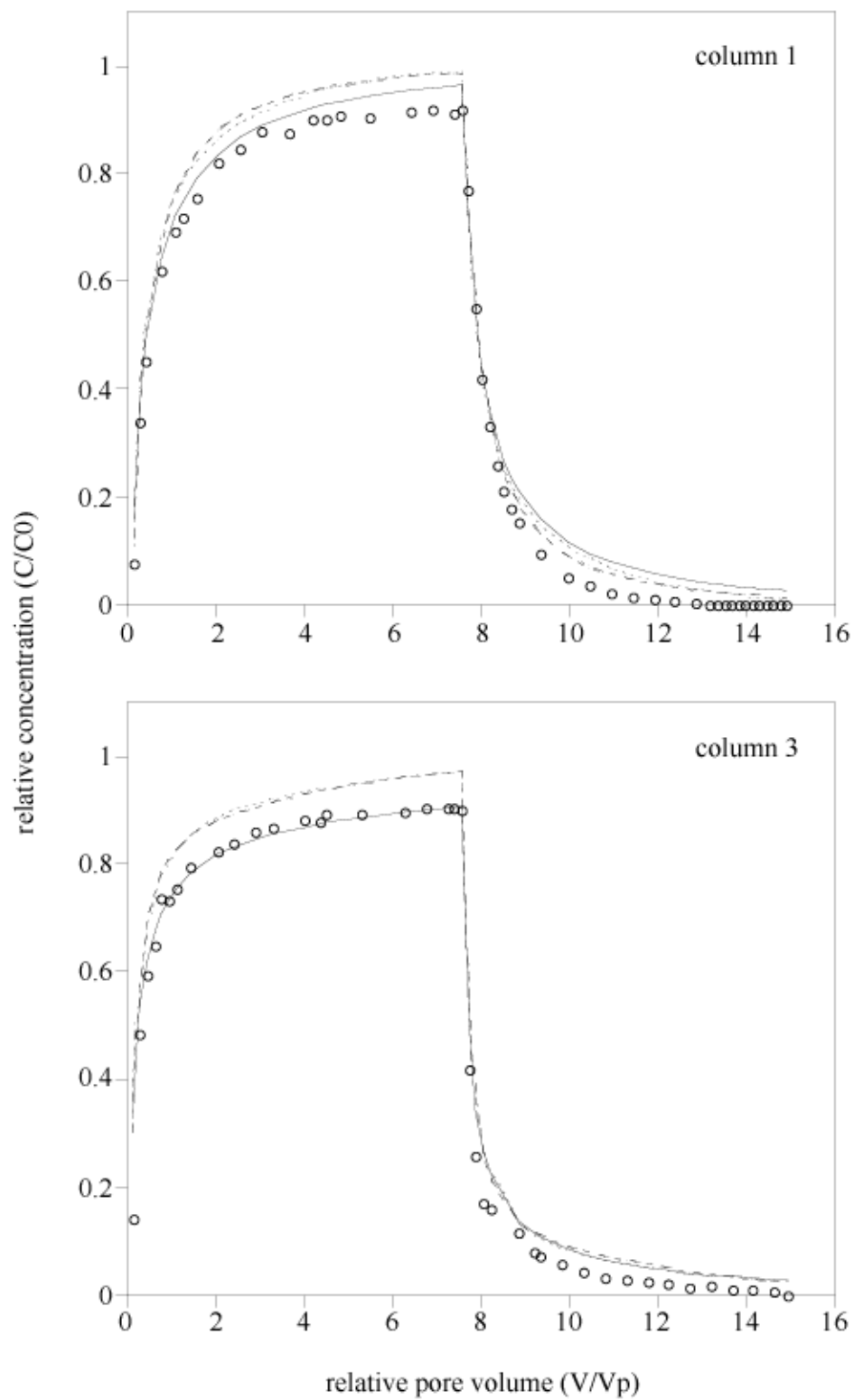
(a) Sieved soil columns

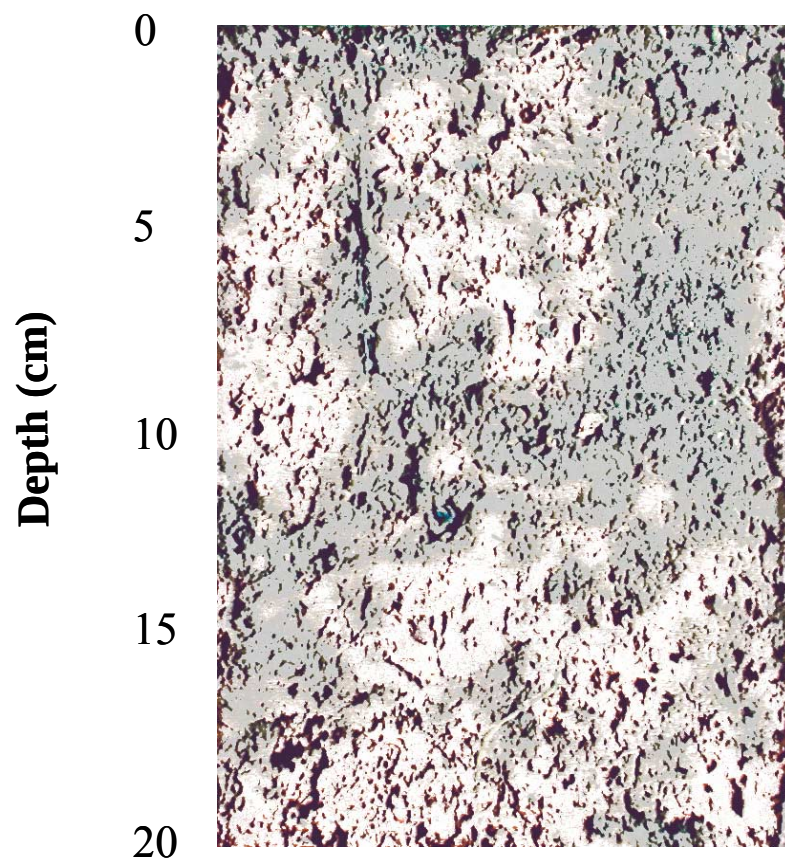
(b) Undisturbed soil columns













Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions

David Landry *, Sylvie Dousset, Francis Andreux

UMR 1229 Microbiologie et Géochimie des Sols, INRA—Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre, 6, boulevard Gabriel, 21 000 Dijon, France

Received 14 March 2005; received in revised form 31 May 2005; accepted 10 June 2005

Abstract

Field studies monitoring herbicide pollution in the vineyards of Burgundy (France) have revealed that drinking water reservoirs are contaminated with several pre-emergence herbicides. An assessment of the leaching of two such herbicides, diuron and oryzalin, was therefore performed using lysimeters, under outdoor conditions, from May 2001 to May 2002. Four vineyard soils from Vosne-Romanée (Burgundy) were chosen along a topolithosequence: a rendosol and three calcosols. After 673 mm of rainfall, greater amounts of diuron than oryzalin were measured in percolates: respectively 0.10–0.84% and 0.02–0.43% of applied herbicide, depending on soils. Measurements for diuron metabolites detected greater amounts of DCPMU than DCPU in the percolates: respectively 0.05–0.13% and 0–0.04% of the applied diuron. At the end of the monitoring period, more residues of diuron than oryzalin were recovered in the soil profiles: respectively 4.6–9% and 1.4–4.4%. The oryzalin residues were found mainly in the upper 10 cm of soil columns, whereas diuron residues were present in the whole core. The mobility of both oryzalin and diuron seems fairly well-related to soil organic carbon content; the mobility of diuron is also related to soil texture (sand and coarse material contents). Under such experimental conditions, this study confirms that diuron leaching, and therefore potential groundwater contamination, is greater than that of oryzalin.

© 2005 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Diuron; Oryzalin; Grass cover; Lysimeters; Vertical transfer

1. Introduction

The intensive use of pre-emergence herbicides, such as diuron, simazine and terbuthylazine is frequently responsible for the contamination of natural waters at concentrations higher than $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$, which is the European maximum threshold limit for drinking water

(European Community Council, 1998; Guibaud et al., 1999; Field et al., 2003). These environmental problems are particularly expected in vineyards, where herbicides play a major role in grape production. Many recent studies have reported the presence of herbicide residues in surface- or groundwaters in vineyards: in Burgundy (DIREN et al., 2003), in Languedoc-Roussillon (Lennartz et al., 1997; Louchart et al., 2004) and in Champagne (Garmouma et al., 1998). Consequently, the use of triazines is now forbidden (Official Journal

* Corresponding author. Tel.: +33 3 80 39 39 75; fax: +33 3 80 39 63 87.

E-mail address: david.landry@u-bourgogne.fr (D. Landry).

of the French Republic, 2001) and diuron use is strictly limited to 1.5 kg ha^{-1} in French vineyards (Official Journal of the French Republic, 2002). Thus, agricultural institutions advise wine producers to reduce the use of herbicides frequently detected in natural waters, such as diuron, and to select rarely detected herbicides, such as oryzalin. There has been little research comparing the transport of the two molecules in soils. Nevertheless, some studies have shown a higher mobility of diuron than oryzalin in laboratory conditions (Giry and Ayele, 1998; Futch and Singh, 1999; Landry et al., 2004). Further research is therefore needed to justify the preferential use of oryzalin.

The soils of the Vosne-Romanée watershed have developed on karstic terrain and are shallow (20–60 cm in depth), thereby increasing the risk of groundwater contamination by pesticides. Analyses of samples from the groundwater reservoir in Vosne-Romanée, which is used as source of drinking water, showed the presence of diuron and no trace of oryzalin (DIREN et al., 2003).

The present study aims to compare the leaching of diuron and oryzalin through undisturbed vineyard soils under outdoor conditions. Undisturbed soil columns approximate field movement of water and solutes better than columns with sieved soil (Starrett et al., 1996). The use of outdoor columns allowed us to obtain realistic values for leached herbicides by taking into account the effects of climatic conditions (temperature and rainfall). Concentrations of parent molecules and metabolites are monitored in column leachates over a one-year period, and throughout the soil profile at the end of the experiment. These results will aid in assessing the risk of groundwater contamination by the two herbicides under different physical and chemical soil parameters.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

All the chemicals used were of analytical reagent grade or higher, and were used without further purification. Methanol and acetonitrile (Chromanorm quality) were obtained from Prolabo (Fontenay-sous-Bois, France). Oryzalin [4-(dipropylamino)-3,5-dinitrobenzenesulphonamide] and diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], with its main degradation products, DCPMU [*N'*-3,4-dichlorophenyl-*N*-methylurea], DCPU [3,4-dichlorophenylurea] and DCA (3,4-dichloroaniline), were obtained from Cluzeau (Sainte-Foy-La-Grande, France) with certified purity >97.8%. Comparison between diuron and oryzalin shows a higher water solubility (36.4 mg l^{-1} vs 2.6 mg l^{-1}), and half-life (4–8 months vs 10 days–1.2 months), but a lower adsorption coefficient ($K_{oc} = 400 \text{ l kg}^{-1}$ vs $700\text{--}1100 \text{ l kg}^{-1}$) for diuron (Tomlin, 1997).

2.2. Soils and lysimeter sampling

Vineyard soils from Vosne-Romanée (Burgundy, France) were chosen along a topolithosequence and were sampled from the 0 to 20 cm layer: a rendosol at the top, a calcosol at mid-slope (calcosol MS) and two calcosols at the bottom (SRBS, 1998) (or a leptic calcosol and three calcaric cambisols, FAO, 1998). Soil analyses were performed on the air-dried, <2 mm fractions of 5 cm-long sections of the columns, at the end of the monitoring period, by the INRA laboratory (Arras, France). The main characteristics are listed in Table 1. The coarse fraction (>2 mm) of the total air-dried soil was determined by weight.

Table 1
Main soil characteristics for soil columns treated with oryzalin and diuron

Soils	CM ^a (%)	Sand ^b (%)	Silt ^b (%)	Clay ^b (%)	CaCO ₃ (%)	OC ^c (%)	PV ^d (ml)
<i>Soil column treated with oryzalin</i>							
Rendosol	48.6 ± 3.6	39.9 ± 1.6	35.1 ± 0.9	26.3 ± 1.8	43.0 ± 2.3	1.9 ± 0.3	1528
Calcosol MS	37.2 ± 3.0	31.2 ± 2.5	38.6 ± 1.3	31.2 ± 1.6	28.9 ± 2.0	1.2 ± 0.2	1443
Vegetated calcosol	26.4 ± 7.7	22.6 ± 5.2	43.1 ± 2.8	35.1 ± 2.4	22.4 ± 7.9	2.0 ± 0.5	1494
Bare calcosol	37.6 ± 3.0	26.9 ± 3.1	37.2 ± 0.9	36.6 ± 2.2	26.3 ± 2.3	2.8 ± 2.4	1340
<i>Soil column treated with diuron</i>							
Rendosol	44.6 ± 2.9	36.9 ± 1.2	36.4 ± 0.6	27.9 ± 2.0	36.1 ± 2.4	1.9 ± 0.1	1403
Calcosol MS	35.3 ± 3.7	28.4 ± 2.6	39.0 ± 1.5	33.2 ± 1.2	26.5 ± 5.0	1.3 ± 0.2	1520
Vegetated calcosol	22.0 ± 4.0	27.0 ± 2.0	41.4 ± 2.9	32.6 ± 0.9	27.9 ± 5.4	2.1 ± 1.2	1493
Bare calcosol	33.8 ± 3.4	30.7 ± 5.2	37.8 ± 2.4	32.4 ± 2.8	32.5 ± 2.4	2.2 ± 1.6	1363

Values are means of the five soil layers (0–20 cm) with a ±standard deviation.

^a CM: coarse materials, >2 mm in percentage of the total weight of the air-dried soil.

^b Granulometric analysis with carbonates in percentage of the weight of the 2 mm-sieved soil.

^c OC: organic carbon in percentage of the weight of the 2 mm-sieved soil.

^d PV: pore volume measured as the difference in weight between saturated and dried soil.

The two calcosols at the bottom were sampled in two adjacent plots: a vegetated calcosol with rye-grass between the vine rows, and a chemically weeded bare calcosol. Rye-grass, planted between the vine rows of the vegetated calcosol in 1997, induced an increase in the organic carbon (OC) content of the 0–2.5 cm surface layer of soil (3.5%), relative to the soil sampled under the rows (1.8%, data not shown). The chemically weeded calcosol contained an organic layer at a depth of 3–6 cm, composed of grape seeds and large partly decomposed plant fragments. This explains the high OC content and high proportion of coarse materials in the layer (Table 1). The dissolved organic carbon (DOC) was extracted with 20 ml of water from 10 mg of the two organic-matter-rich soil layers using the method proposed by Zsolnay (1996).

Oryzalin (trade name: Surflan) had been applied to both vineyard plots every year since 1997, at recommended agricultural dosage. Diuron had not been applied to these soils at least since 1997. In order to measure possible diuron and oryzalin residues from precedent field applications, samples from the 0 to 20 cm layer of each soil were taken from around the soil columns as they were collected. Each soil sample was sieved to <2 mm and analyzed for oryzalin, and for diuron and its metabolites. Triplicate analyses were performed. No residue of either herbicide was detected in the soils.

Column extraction of the studied soils occurred in March 2001 using a shovel to excavate the surrounding soil. Final carving of the soil was carefully performed by hand, resulting in 15 cm-diameter cylinders of structured soil. A 25 cm-long polyvinyl chloride (PVC) pipe with an internal diameter of 20 cm was placed around each soil cylinder. Then minimal-expansion foam was injected into the gap between soil and PVC pipe to reduce artificial sidewall flow, and allowed to cure overnight. The columns were then removed from the field by digging under the PVC pipe, and placing nylon mesh (opening 105 μm) at the base of each column to retain the soil. Two undisturbed soil columns were extracted from each field plot. The pore volume of each soil column was measured as the difference in weight between the saturated soil before starting the experiment and the weight of the soil oven-dried at 105 °C at the end of the percolation (Table 1).

2.3. Experimental set-up and chemical application

The soil columns were brought to the experimental site at INRA-Dijon (15 km from Vosne-Romanée), for installation in an outdoor, in-ground lysimeter collection system, consisting of a perforated PVC support connecting the columns to funnels, with PTFE-lined collection tubing leading to high-density polyethylene bottles in an underground pit. The volume around the

columns was backfilled with sand to simulate field conditions. During the monitoring period, weekly precipitation was measured at the INRA site and average weekly temperatures were provided by Dijon-Longvic meteorological station (5 km from the experimental site).

Soil columns were near water saturation because of high rainfall during the previous months (164 mm in March and 67 mm in April). Before herbicide treatment of the vegetated calcosol the aerial part of the rye grass was cut, both to reduce absorption of the herbicide by the grass and to allow better comparison with the other soil columns. During the monitoring period, the grass was periodically cut, to reproduce typical treatment of the natural grass cover in the field. On 27 April 2001, diuron or oryzalin was applied to each column by pipetting 30 ml of a methanolic solution containing 137 mg l⁻¹ of diuron or 290 mg l⁻¹ of oryzalin onto the surface of the soils to simulate application rates of 1.8 kg ha⁻¹ active ingredient (a.i.) and 3.5 kg ha⁻¹ a.i. respectively (i.e., the equivalent of the recommended vineyard dosage). To avoid possible interaction between the herbicides, only one was applied to each column.

2.4. Leachate collection and analysis

Effluents were collected weekly or after heavy rain events, from May 2001 to May 2002. Leachate volumes were determined gravimetrically and then stored at -18 °C prior to analysis.

Pesticide residues contained in the leachates were concentrated by solid-phase extraction with an LC-18 bonded silica cartridge (3 ml, Supelclean, Supelco) for water-sample volumes <100 ml or with an LC-18 bonded silica cartridge (12 ml, Supelclean, Supelco) for water-sample volumes >100 ml. The cartridges were pre-conditioned with similar volumes of acetonitrile and distilled water: 2 ml before processing 100 ml of the water sample for the 3 ml cartridge, and 10 ml before processing 500 ml for the 12 ml cartridge. The pesticide residues adsorbed by the 12 ml LC-18 cartridges were eluted using 2 × 2 ml of acetonitrile (2 × 0.5 ml for the 3 ml cartridge), and evaporated to dryness in a rotary evaporator at 30 °C. The residues were then dissolved in 2 ml of acetonitrile (1 ml for the 3 ml cartridge) and stored at -18 °C prior to analysis. Respective mean recovery rates for 3 ml and 12 ml cartridges were 90.1% and 87.0% for diuron, 91.1% and 87.3% for DCPMU, 87.3% and 89.1% for DCPU, 14.2% and 15.7% for DCA, and 96.5% and 93.6% for oryzalin. These low values for DCA recoveries could be explained by the DCA binding on the resin cartridge. All sample concentrations were corrected based on these recovery values. Samples were analyzed for oryzalin, and for diuron and its three main metabolites, using a Waters HPLC with a Diode Array Detector with a 25 cm × 4.6 mm C18-column (pore size: 100 Å) packed with

Kromasil 5 μm . The mobile phase was acetonitrile–water at 70:30 (v/v), and the flow rate of mobile phase was 0.8 ml min⁻¹. UV detection was performed at 251 nm for diuron, DCPMU and DCA, 247 nm for DCPU, and 254 nm for oryzalin. Minimum detectable levels of residues extracted with 3 ml and 12 ml cartridges respectively were: 0.025 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$ for diuron and DCPMU, and 0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ for oryzalin, DCPU and DCA.

2.5. Soil core extraction and analysis

At the end of the monitoring period, the soil columns were divided into five sections (0–2.5 cm; 2.5–5 cm, 5–10 cm; 10–15 cm; 15–20 cm), air-dried, weighed, and sieved to 2 mm. The >2 mm fraction was weighed as the coarse fraction. The <2 mm fraction was sieved in order to obtain soil-particle size distribution (Table 1). After homogenization, a 50-g subsample was taken from each section. To extract pesticide residues from the soil, 500-ml polypropylene bottles containing 50 g soil and 100 ml distilled water were agitated on a rotary shaker for 10 h and the suspensions were centrifuged for 20 min at 6700g. The water-extractable residues of herbicides contained in the supernatant were concentrated by solid-phase extraction (LC-18, 12 ml) and then evaporated to dryness in a rotary evaporator at 30 °C. The residues were then dissolved in 2 ml of acetonitrile and stored at -18 °C prior to analysis. The soil slurries remaining from the water extraction in the vials were then extracted three times successively with 100 ml of 80/20 (v/v) methanol/water by agitation on a rotary shaker for 10 h. Each suspension was then centrifuged for 20 min at 6700g. The three successive extracts were combined and evaporated to dryness in a rotary evaporator at 30 °C. The residues were then dissolved in 3 ml of acetonitrile and analysed by HPLC as described above. For each soil sample, four successive extracts were performed, in total. Recovery rates of residues varied according to soils, from 94.5% to 100% for diuron, from 87.2% to 94.4% for DCPMU, from 73.7% to 81.9% for DCPU, from 3% to 11.2% for DCA, and from 86.8% to 92.6% for oryzalin. Measured values were corrected by recovery rates. Detection limits expressed as a function of soil dry weight were 1.5×10^{-3} mg kg⁻¹ for diuron and DCPMU, and 3×10^{-3} mg kg⁻¹ for oryzalin, DCPU and DCA.

3. Results and discussion

3.1. Concentration of herbicide residues in leachates

Herbicide residue concentrations in leachates and weekly rainfall are shown in Fig. 1. Cumulative rainfall for the period between 27 April 2001 and 1 May 2002

was 673 mm, below the 30-year average of 740 mm. During the monitoring period, the percentage of detection of herbicide residues in leachates varied from 9% to 75% for oryzalin, and from 29% to 97% for diuron, depending on soils. Concentration of herbicide residues in column leachates varies from 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ to 24.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ for oryzalin, and from 0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ to 28.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ for diuron. Oryzalin appeared in leachates between 0.07 and 0.88 pore volumes, depending on soils, and diuron between 0.13 and 0.20 pore volumes. Detection of the two herbicides at less than 1 pore volume suggested preferential flow in the four soils. Diuron was detected in leachates for longer periods (25–44 weeks after treatment) than oryzalin (11–37 weeks after treatment), except in the calcosol MS where oryzalin was also detected 44 weeks after application (Fig. 1).

DCPMU was detected in the leachates from 1 to 3 weeks after treatment, suggesting a rapid degradation of diuron in these soils. These results confirmed those obtained under laboratory conditions where DCPMU appeared in the calcosol leachates between 4 and 7 days after diuron application (Landry et al., 2004). DCPU, stemming from degradation of DCPMU, was detected later (between 8 and 30 weeks after diuron application) and less frequently (from 0% to 13% of leachates) than DCPMU (from 32% to 81% of leachates) in agreement with the results of Tixier et al. (2002). No DCA was detected in the percolates of any soils under our conditions of analysis. Concentration of metabolites in leachates varies from 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ to 4.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ for DCPMU and from 0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ to 15.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ for DCPU. Similar results were found by Gooddy et al. (2002) who measured concentrations of diuron, DCPMU and DCPU of 17 $\mu\text{g l}^{-1}$, 0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 0.2 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectively, at a 54 cm depth in calcareous soil solution, 8 days after the application of diuron in outdoor conditions.

3.2. Percolated amounts of herbicide residues

The cumulative percentages of oryzalin and diuron eluted, expressed as a function of percolated water height, are shown in Fig. 2. Water circulation was very poor in two lysimeters: a bare calcosol treated with oryzalin, where very few leachates were recovered from the beginning of the experiment, and a rendosol treated with diuron, where percolates were scarce after October 2001. At the end of the monitoring period, 0.02%, 0.43%, 0.10% and 0.10% of the oryzalin applied was recovered in the leachates from the rendosol, calcosol MS, vegetated calcosol and bare calcosol respectively (Fig. 2). These values run counter to those of Fishel and Coats (1993) who reported that, under natural conditions, oryzalin did not leach below 7.5 cm in a sandy loam soil with 1.8% OC, even after 241 mm of rainfall. Except for the vegetated calcosol, the amounts of diuron recovered in leachates (0.71%, 0.51%, 0.10% and 0.84% from the

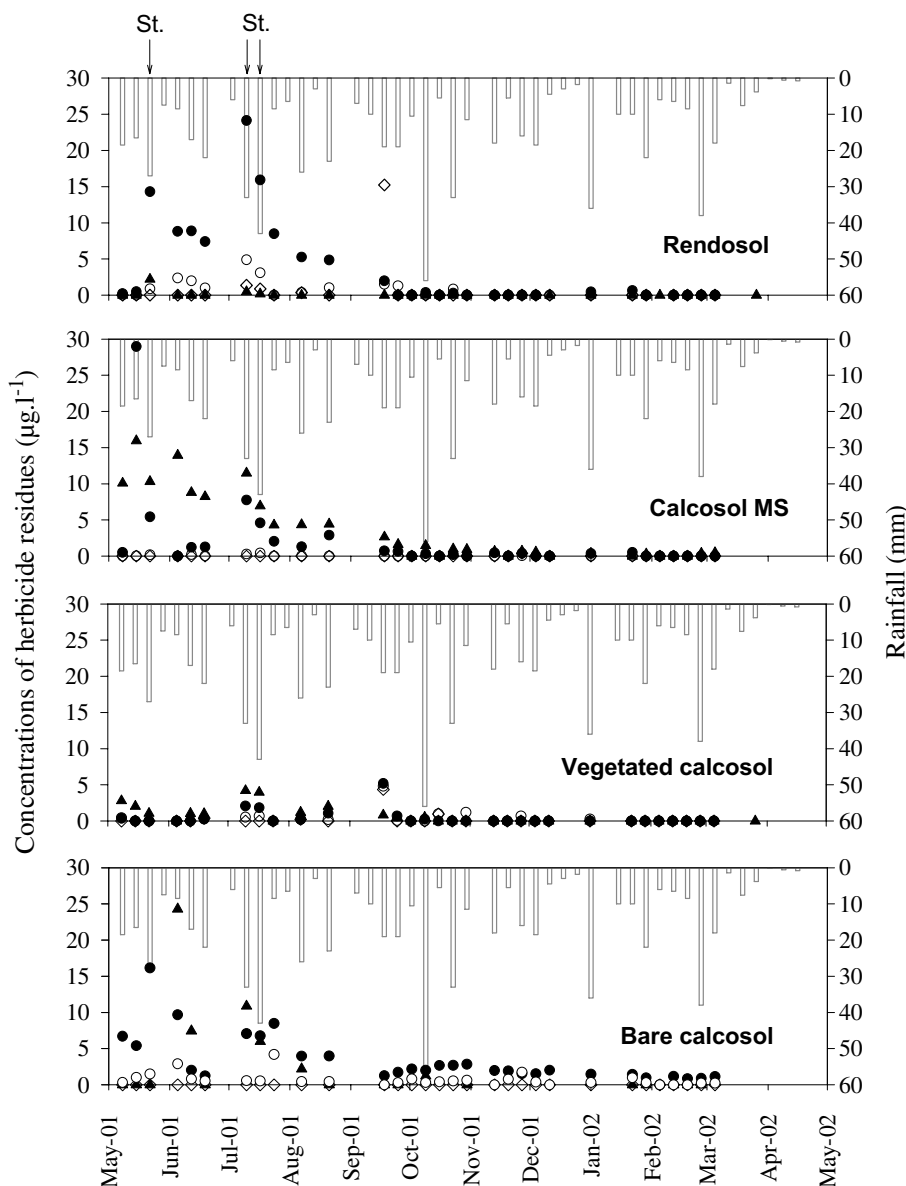


Fig. 1. Rain events (▮) and concentrations of oryzalin (▲), diuron (●) and its metabolites (DCPMU (○) and DCPU (◇)) measured in the leachates of the soil columns from May 2001 to May 2002. Storms of more than 16 mm are indicated (St).

rendosol, calcosol MS, vegetated calcosol and bare calcosol respectively) were greater than those of oryzalin. These results are in good agreement with those obtained by Goody et al. (2002) who detected diuron residues in a calcareous soil solution to a depth of 54 cm. The greater mobility of diuron compared to oryzalin is not surprising given the sorption coefficients of the herbicides, which vary from 0.5 to 40 l kg⁻¹ for oryzalin (Jacques and Harvey, 1979) and from 0.15 to 151 kg⁻¹ for diuron (Madhun et al., 1986; Rae et al., 1998).

The mobility of oryzalin was greater in the calcosol MS than in the other three soils and could be explained by the lower OC content of this soil (1.2%), compared to values varying from 1.9% to 2.8% in the other three soils (Table 1). Indeed, Jacques and Harvey (1979) showed that oryzalin adsorption coefficients increase with soil OC content. Nevertheless, smaller amounts of oryzalin were recovered from the rendosol leachates (0.02%) than from the bare and the vegetated calcosol (0.1%), in spite of a lower OC content in the rendosol (Table 1). The higher sand content of the rendosol (40% compared to

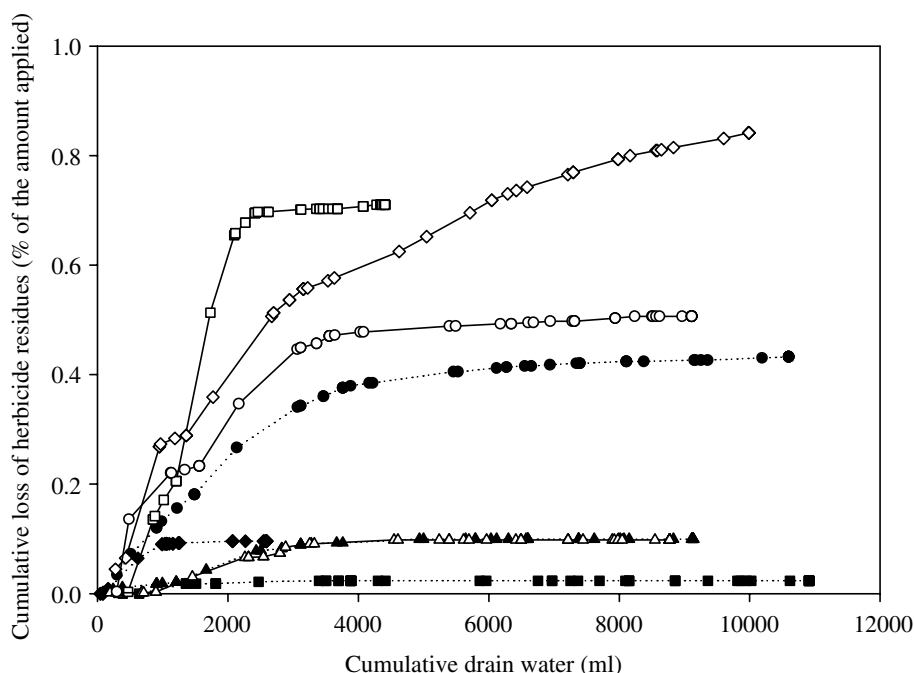


Fig. 2. Cumulative amount of leached oryzalin (···) and diuron (—) (% herbicide applied) as a function of cumulative leachate collected from the columns of the rendosol (■, □), the calcosol MS (●, ○), the vegetated calcosol (▲, △) and the bare calcosol (◆, ◇).

26% for the vegetated calcosol) could help to homogenize the water flow whereas the higher clay content of the vegetated calcosol (35% compared to 26% in the rendosol) could induce preferential flow in this soil. Although similar results were obtained under laboratory conditions (Landry et al., 2004), Fishel and Coats (1993) showed that mobility of oryzalin was enhanced with a higher sand content.

Diuron was less mobile in the vegetated calcosol than in the other three soils (Fig. 2). The grass cover induced an increase in the OC content in the 0–2.5 cm layer (4.2%) compared to the bare calcosol (2.9%) (Table 2) and could enhance the retention of diuron in the upper layers. Benoit et al. (2000) have shown that grass cover causes a decrease of around 50% in the amount of isoproturon, a phenylurea herbicide, percolated from

Table 2

Coarse material and organic carbon contents in soil column layers treated with oryzalin and diuron

Layer depths (cm)	Rendosol		Calcosol MS		Vegetated calcosol		Bare calcosol	
	OC ^a (%)	CM ^b (%)	OC ^a (%)	CM ^b (%)	OC ^a (%)	CM ^b (%)	OC ^a (%)	CM ^b (%)
<i>Soil columns treated with oryzalin</i>								
0–2.5	2.3	43	1.4	34	2.9	23	1.9	39
2.5–5	2.0	42	1.0	38	2.0	16	7.0	32
5–10	1.8	46	1.2	36	1.9	28	2.6	42
10–15	1.9	43	1.3	36	1.7	37	1.3	35
15–20	1.6	49	1.1	42	1.4	28	1.1	37
<i>Soil columns treated with diuron</i>								
0–2.5	2.1	46	1.4	35	4.2	25	2.9	39
2.5–5	1.9	52	1.3	40	1.7	17	4.7	35
5–10	2.0	46	1.0	39	1.6	21	1.3	33
10–15	1.8	53	1.3	34	1.3	27	1.4	35
15–20	1.7	46	1.5	31	1.5	20	0.9	30

^a OC: organic carbon in percentage of the weight of the 2 mm-sieved soil.

^b CM: coarse materials, >2 mm in percentage of the total weight of the air-dried soil.

undisturbed soil columns, due to increasing of isoproturon adsorption. Other authors have shown a linear correlation between OC contents in soils and diuron adsorption coefficients (Rae et al., 1998). Nevertheless, diuron concentrations were greater in the leachates of the bare calcosol (0.84%) and of the rendosol (0.71%) than of the vegetated calcosol (0.10%) in spite of similar OC contents in these soils (Table 1). The bare calcosol was the most susceptible to diuron leaching despite the high OC content (4.7%) in the 2.5–5 cm organic layer (Table 2). This layer contained a high proportion of partly decomposed plant fragments (grape-seeds mainly) explaining the greater fraction of coarse materials in this layer (35%) compared to vegetated calcosol (17%). This coarse-material-rich layer could have improved drainage through the bare soil. On the other hand, the mobility of diuron could have been enhanced by the formation of complexes with DOC. Indeed, the DOC content was higher in the grape-seed layer (3.7 mg DOC per g of soil) than in the vegetated layer (2.6 mg DOC per g of soil). Gonzales-Pradas et al. (1998) have shown that diuron mobility could be promoted by incorporation of peat in the soil surface layer inducing a DOC enhancement in the leachates.

At the end of the monitoring period, the amounts of DCPMU (based on the amount of diuron applied) were greater in the leachates of the rendosol and bare calcosol

(0.13% and 0.12% respectively) than in those of the calcosol MS and vegetated calcosol (0.07% and 0.05% respectively) (Fig. 3). The amounts of leached DCPMU are positively correlated with those of diuron, as also shown by Gooddy et al. (2002). Furthermore, the amounts of DCPMU accounted for 53% of the diuron percolated through the vegetated calcosol compared to 14–18% for the three other soils. So, in the vegetated calcosol, diuron degradation might be enhanced by increased microbial activity in the rhizosphere. Similar results were found for glyphosate in these same soils (Landry et al., in press). Also Benoit et al. (2000) showed that isoproturon (same herbicide family) has been degraded more quickly in a grassed soil than in a cropped soil. The amounts of DCPU (based on the amount of diuron applied) were 0.04%, 0.002%, 0.01% and 0% in the leachates of the rendosol, calcosol MS, vegetated calcosol and bare calcosol respectively (Fig. 3). The amount of DCPU recovered in the leachates was 3–35 times lower than the DCPMU, which is the first metabolite formed by microbial degradation of diuron. In field conditions, Gooddy et al. (2002) found values of the same order of magnitude with a DCPMU/DCPU ratio of about 11. On the other hand, lower extractable amounts of DCPU and the absence of DCA could be explained by its incorporation into humic acid due to the presence of the NH_2 group (Andreux et al., 1992).

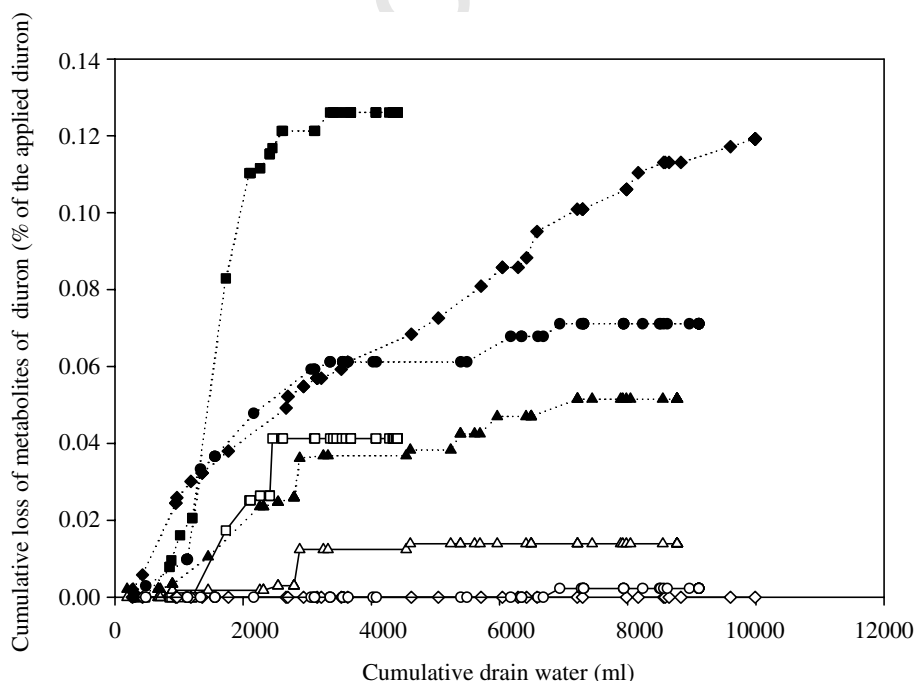


Fig. 3. Cumulative amount of leached DCPMU (···) and DCPU (—) (% diuron applied) as a function of cumulative leachate collected from the columns of the rendosol (□, ■), the calcosol MS (○, ●), the vegetated calcosol (△, ▲) and the bare calcosol (◇, ◆).

3.3. Distribution of pesticide residues in soil profiles

3.3.1. Migration of parent molecules

The distribution of herbicide residues throughout the 20 cm length columns of the four soils after 673 mm of rainfall is shown in Fig. 4. Altogether, 1.4%, 1.7%, 4.4% and 2.4% of oryzalin was recovered in the rendosol, the calcosol MS, the vegetated calcosol and the bare

calcosol respectively, compared to 4.6%, 5%, 9% and 6.5% for diuron. The difference fits well with the half-life of oryzalin (5 days), and the higher half-life of diuron (70 days), found by [Giry and Ayele \(1998\)](#) in a sandy loam soil with a 2.4% OC content.

Oryzalin residues were recovered to depths of 5, 10, 10 and 15 cm in the rendosol, the calcosol MS, the vegetated calcosol and the bare calcosol respectively. These

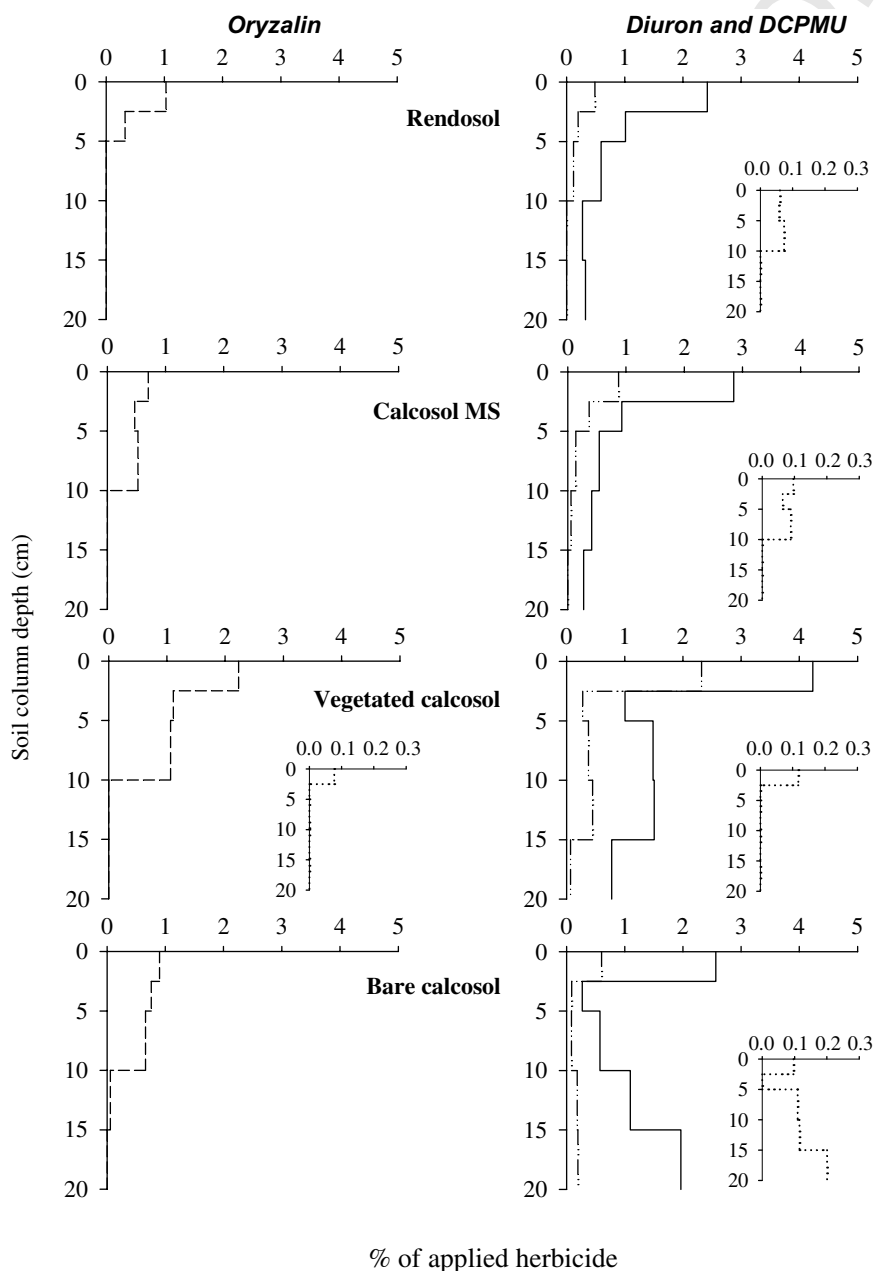


Fig. 4. Distribution profiles of solvent-extractable residues of oryzalin (---), diuron (—) and DCPMU (····) and water-extractable residues (··) in the four studied soils, one year after treatment.

results are in good agreement with those obtained by Golab et al. (1975) who detected residues of oryzalin in the 0–15 cm layer of a sandy loam soil in outdoor conditions, one year after its application (1.5 kg ha^{-1}). Diuron leached through the 20 cm length columns of the four soils. Numerous studies have shown a migration of diuron greater than 30 cm in natural conditions one year after application (Pätzold and Brümmer, 1996; Field et al., 2003). The amount of herbicide residues varied, depending on soil columns and soil layers, from 2.23% to 0.05% of applied oryzalin, and from 4.23% to 0.27% of applied diuron (Fig. 4). The greater part of oryzalin was confined in the upper layer of the soils: from 69% to 100% of applied oryzalin remained in the 0–5 cm soil layer, compared to 44–75% of applied diuron. These results are in good agreement with those obtained by Futch and Singh (1999) who reported that diuron reached a deeper layer (16 cm) than oryzalin (4 cm) in a sandy soil after 130 mm of simulated rain. The greater adsorption coefficient of oryzalin than diuron implied a higher retention of oryzalin in soil surface and thus, a lower leaching potentiality than that of diuron. The lower leaching was confirmed by water-extractable residues of just 0.1% oryzalin found only in the 0–2.5 cm layer of one soil, compared with 0.12–0.53% of the applied diuron found in all layers of all the soils.

The leaching of herbicides residues through the rendosol and the calcosol MS was comparable and seems to coincide with the vertical distribution of the OC profile. Amounts of diuron recovered in the rendosol and in the calcosol MS decreased with depth from the 0–2.5 cm layer (53% and 57% of the diuron recovered, respectively) to 15–20 cm layer (7% and 5% of the diuron recovered, respectively) (Fig. 4). Oryzalin reached a deeper level in the calcosol MS than in the rendosol, probably due to the rendosol's higher OC content (Table 1). This hypothesis is supported by the higher adsorption coefficients with an increasing soil OC content for diuron (Madhun et al., 1986; Giry and Ayele, 1998) and for oryzalin (Jacques and Harvey, 1979; Giry and Ayele, 1998).

In contrast to the previous soils, the distribution profiles of the parent molecules were deeper in the two other calcosols (Fig. 4). The recovered percentages of oryzalin and diuron were greater in the 0–2.5 cm layer of the vegetated calcosol (2.2–4.2% respectively) than in the surface layer of the other soils (0.9–1.0% for oryzalin and 2.4–2.8% for diuron) (Fig. 4). These results could be explained by the higher OC content in the upper layer of the vegetated calcosol induced by grass cover, in agreement with the findings of Benoit et al. (2000). These authors noted that grass buffer strips enhance the retention of ^{14}C -isoproturon, especially in the form of bound residues. That could explain the lower amounts of extractable-water diuron residues in this soil (1% of recovered diuron) compared to other soils (4–8% of

recovered diuron). Nevertheless, this observation was in opposition to traces of extractable-water oryzalin residues only found in the surface layer of the vegetated calcosol. Percentages of oryzalin and diuron in the 2.5–20 cm layers of the vegetated calcosol (2.2% and 4.8% respectively) were greater than in the rendosol (0.3% and 2.2% respectively) and in the calcosol MS (1.0% and 2.1% respectively). This deeper migration of the herbicide in the vegetated calcosol was inconsistent with the results of several authors who showed a decrease of the herbicide mobility in grass covered soil (Benoit et al., 2000; Roy et al., 2001). However, grass cover could improve soil structure and favor the infiltration of water and herbicides in the root zone as shown by Raturi et al. (2003).

In the bare calcosol, only 40% of the recovered diuron was present in the 0–2.5 cm surface layer compared to 54–76% in the other soils. Despite the high OC content of the 2.5–5 cm grape seed layer (4.7%), the lowest amounts of diuron were recovered in this level (4% of diuron recovered). Below the 2.5–5 cm layer, percentages of diuron increased with depth and were inversely correlated with OC content. Diuron amounted to 30% of total recovered in the 15–20 cm layers of the bare calcosol compared to other soils (5–9% of diuron recovered). Water-extractable residues of diuron were detected through the 20 cm length of the column and represented 0.53% of the diuron applied. These results confirmed the greatest amounts of diuron measured in the leachates of this soil, and consequently our hypothesis that the coarse-material-rich layer could have improved drainage through the bare soil. Concerning oryzalin, 2.4% of the residues were recovered above 15 cm depth. However, it is difficult to discuss the values obtained from this soil column because of its reduced percolation.

3.3.2. Migration of the diuron metabolites

The only diuron metabolite detected in the soil profiles was DCPMU, in agreement with the findings of Field et al. (2003). The lower extraction efficiency of DCA (3–11%) could largely explain its absence. Also, other studies have shown that DCA and DCPU become rapidly soil bound (Kearney and Plimmer, 1972) perhaps due to the binding of humic acids and the NH_2 group (Andreux et al., 1992).

The distribution of DCPMU through soil columns is presented in Fig. 4. The percentages of DCPMU recovered were 0.8%, 1.4%, 3.5% and 1.1% of the diuron initially applied in the rendosol, the calcosol MS, the vegetated calcosol and the bare calcosol respectively. DCPMU migrated to a 20 cm depth in the vegetated and bare calcosols, 15 cm depth in the calcosol, and 10 cm depth in the rendosol (Fig. 4). These results are in good agreement with those obtained by Gomez de Barreda et al. (1993) who report that DCPMU reached

the 12–18 cm layer of a sandy soil in laboratory conditions. Nevertheless, our results were less striking than those of Field et al. (2003) who detected DCPMU at 40 cm depth in a calcareous soil in natural conditions one year after the treatment with diuron (2.0 kg ha^{-1}). The distributions of DCPMU and diuron presented the same pattern through the four soil columns (Fig. 4) in accordance with the field study of Gooddy et al. (2002).

The 0–2.5 cm surface layer of the vegetated calcosol contained the greatest amounts of DCPMU (2.3% of diuron applied) compared to the other three soils (0.5–0.9% of diuron applied). So, the grass cover of this soil could enhance microbial activity as shown by several authors (Benoit et al., 2000; Roy et al., 2001; Landry et al., in press).

3.4. Mass balance

The amounts of oryzalin and diuron residues in the five soil-layer extracts and in the column leachates were summed for each column (Fig. 5). The total amount of applied diuron and its metabolites recovered was 6.3%, 7%, 12.7% and 8.6% for the rendosol, the calcosol MS, the vegetated calcosol and the bare calcosol. In agreement with our results, Luchini et al. (1993) recovered 11–13% of the applied ^{14}C -diuron in undisturbed sandy clay and clay soil columns, after one year in field conditions. Recovered oryzalin was lower than diuron recovered in the four soils. Indeed, only 1.4%, 2.1%, 4.5% and 2.5% of the applied oryzalin was recovered for the rendosol, the calcosol MS, the vegetated calcosol and the bare calcosol. These values are slightly lower than that of Golab et al. (1975) who recovered only 8% of the ^{14}C -oryzalin applied in a sandy soil in natural conditions after one year. Losses of oryzalin (95.5–98.6%)

were greater than diuron losses (87.3–93.7%). These huge losses could have occurred during handling or could be due to volatilization, photodecomposition, mineralization, and/or formation of non-extractable residues.

Volatilization of the herbicide molecules was probably negligible due to their low vapor pressures: $1.1 \times 10^{-3} \text{ mPa}$ for diuron and $<1.3 \times 10^{-3} \text{ mPa}$ for oryzalin. Reported diuron mineralization varies from 20% in 100 days (Walker and Robert, 1978) to 29–36% in 60 days (Luchini et al., 1993). The degradation of diuron into metabolites other than DCPMU and DCPU could also explain the observed losses. Few data regarding oryzalin mineralization are available in the literature. Krieger et al. (1998) measured 10% of ^{14}C -oryzalin mineralization in 6 months. However, based on its half-life values which ranged from 17 to 77 days under outdoor conditions (Golab et al., 1975; Stoller and Wax, 1977), oryzalin appears to degrade quickly. The formation of oryzalin metabolites (not identified due to the unavailability of analytical standards) could explain most of the losses observed. In addition, non-extractable residues may have formed. Indeed, under natural conditions, 55% of the total ^{14}C -oryzalin (Golab et al., 1975) and 21–28% of the total ^{14}C -diuron (Luchini et al., 1993) applied to a soil were in the form of bound residues within 1 year.

4. Conclusions

This work has shown that diuron mobility in natural conditions is greater than that of oryzalin, in agreement with an experiment conducted in laboratory conditions (Landry et al., 2004). The amount of herbicide leached through the undisturbed 20 cm soil column within one year amounted to 0.02–0.43% of the oryzalin applied and to 0.1–0.84% of the diuron applied, in the four soils studied. In the soils, diuron residues were recovered throughout the 20 cm length of the columns whereas migration of oryzalin seems essentially limited to the first 10 cm. The greater leaching of diuron and its deeper migration into the soil columns might be due to its lower adsorption and higher solubility relative to oryzalin. The mobility of oryzalin seems relatively well related to soil OC content. So, in the calcosol MS containing the lowest OC content, concentrations of oryzalin higher than $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ were measured in 75% of the leachates collected within one year of application. Diuron mobility seems more related to soil structure and could be favored in soil with coarse materials and greater sand content.

This work performed under outdoor conditions has demonstrated that both oryzalin and diuron may be transported through 20 cm of surface soil. This suggests that when applied to the shallow soils on the karstic ter-

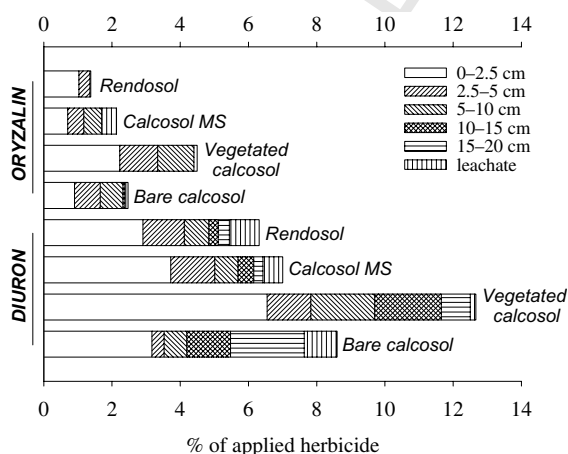


Fig. 5. Mass balance of residues of oryzalin and diuron in the four studied soils (% herbicide applied).

rain of Vosne-Romanée, the herbicides could reach groundwater. Grass-covered soil seems to enhance the retention and the degradation of diuron and oryzalin, and consequently reduces their transport through soil to groundwater. Thus, the use of alternative soil management practices, such as grass cover, should be encouraged to preserve groundwater quality under the vineyards of Burgundy.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Conseil Régional de Bourgogne for the financial support of this research and Carmela Chateau for help with translation. In addition, the Ph.D. grant from the Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie was greatly appreciated. We also thank Météo France (Longvic, 21) for providing the meteorological data.

References

Andreux, F., Portal, J.M., Schiavon, M., Bertin, G., 1992. The binding of atrazine and its dealkylated derivatives to humic-like polymers derived from catechol. *Sci. Total Environ.* 117–118, 207–217.

Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, Ph., Réal, B., 2000. Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie* 20, 297–307.

DIREN, DRAF, DRASS, FREDON Bourgogne, 2003. Réseau de suivi des pesticides dans les eaux en région Bourgogne. p. 115.

European Community Council, 1998. Directive concerning the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities, 98/83 EEC L330, European Union's publisher, Luxembourg, L, pp. 32–54.

Field, J.A., Reed, R.L., Sawyer, T.E., Griffith, S.M., Wigginton, P.J., 2003. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. *J. Environ. Qual.* 32, 171–179.

Fishel, F.M., Coats, G.E., 1993. Effect of commonly used turfgrass on bermudagrass (*Codon dactylon*) root growth. *Weed Sci.* 41, 641–647.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998. World Reference Base for Soil Resources. ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy.

Futch, S.H., Singh, M., 1999. Herbicide mobility using soil leaching columns. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 520–529.

Garmouma, M., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 1998. Spatial and temporal variations of herbicide (triazine and phenylureas) concentrations in the catchment basin in Marne river (France). *Sci. Total Environ.* 224, 93–107.

Giry, G., Ayele, J., 1998. Détermination des paramètres de sorption sur sol de trois herbicides: oryzalin, isoxaben et norflurazon. *Eur. J. Water Qual.* 29, 17–32.

Golab, T., Bishop, C.E., Donoho, A.L., Manthey, J.A., Zornes, L.L., 1975. Behaviour of ^{14}C oryzalin in soil and plants. *Pestic. Biochem. Physiol.* 5, 196–204.

Gomez de Barreda, D., Gamon, M., Lorenzo, E., Saez, A., 1993. Residual herbicide movement in soil columns. *Sci. Total Environ.* 132, 155–165.

Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Fernandez-Perez, M., Socias-Viciano, M., Urena-Amate, M.D., 1998. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Water Res.* 32, 2814–2820.

Goody, D.C., Chilton, P.J., Harrison, I., 2002. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *Sci. Total Environ.* 297, 67–83.

Guibaud, G., Baudu, M., Ayele, J., 1999. Etude du transfert par ruissellement et par drainage de pesticides utilisés sur un verger de pommiers. *J. Eur. Hydro.* 29, 171–187.

Jacques, G.L., Harvey, R.G., 1979. Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils. *Weed Sci.* 27, 450–455.

Kearney, P.C., Plimmer, J.R., 1972. Metabolism of 3,4-dichloroaniline in soils. *J. Agric. Food Chem.* 20, 584–585.

Krieger, M., Merritt, D.A., Wolt, J.D., Patterson, V.L., 1998. Concurrent patterns of sorption-degradation for oryzalin and degradates. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3292–3299.

Landry, D., Dousset, S., Andreux, F., 2004. Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns. *Chemosphere* 54, 735–742.

Landry, D., Dousset, S., Fournier, J.C., Andreux, F., in press. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). *Environ. Poll.*

Lennartz, B., Louchart, P., Andrieux, P., Voltz, M., 1997. Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards. *J. Environ. Qual.* 26, 1493–1502.

Louchart, X., Voltz, M., Coulouma, G., Andrieux, P., 2004. Oryzalin fate and transport in runoff water in Mediterranean vineyards. *Chemosphere* 57, 921–930.

Luchini, L.C., Costa, M.C., Ostiz, S.B., Musumeci, M.R., Nakagawa, L.E., De Andrea, M.M., Matallo, M., 1993. Behaviour of diuron in a sandy clay and clay soils from Sao Paulo state, Brazil. In: Biagini-Lucca, G. (Ed.), IX Symposium Pesticide Chemistry, Mobility and Degradation of Xenobiotics, Piacenza, pp. 127–133.

Madhun, Y.A., Freed, V.H., Young, J.L., Fang, S.C., 1986. Sorption of bromacil, chlortoluron and diuron by soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1467–1471.

Official Journal of the French Republic, no. 275 du 27 novembre 2001. Avis aux détenteurs d'autorisations de mise sur le marché, aux distributeurs et aux utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant de l'atrazine, de la simazine, de la cyanazine, de l'amétryne ou de la terbuthylazine, p. 18892.

Official Journal of the French Republic, no. 116 du 19 mai 2002. Avis aux détenteurs d'autorisations de mise sur le marché, aux distributeurs et aux utilisateurs de produits phytopharmaceutiques contenant du diuron, p. 9362.

Pätzold, S., Brümmer, G.W., 1996. Abbau-, sorptions- und verlagerungsverhalten des herbizides diuron in einer obst-

- 737 baulich genutzten parabraunerde aus Löb. Z. Pflanzener-
738 nähr. Bodenk. 160, 165–170.
- 739 Rae, J.E., Cooper, C.S., Parker, A., Peters, A., 1998. Pesticide
740 sorption onto aquifer sediments. J. Geochem. Exploration
741 64, 263–276.
- 742 Raturi, S., Carroll, M.J., Hill, R.L., 2003. Turfgrass thatch
743 effects on pesticide leaching: a laboratory and modeling
744 study. J. Environ. Qual. 32, 215–223.
- 745 Roy, J.W., Hall, J.C., Parkin, G.W., Wagner-Riddle, C., Clegg,
746 B.S., 2001. Seasonal leaching and biodegradation of dica-
747 mba in turfgrass. J. Environ. Qual. 30, 1360–1370.
- 748 Sound Reference Base for Soils., 1998. Baize D., Girard M.C.
749 coord. INRA Eds., Versailles, p. 322.
- 750 Starrett, S.K., Christians, N.E., Austin, T.A., 1996. Comparing
751 dispersivities and soil chloride concentrations of turfgrass-
752 covered undisturbed and disturbed soil columns. J. Hydrol.
753 180, 21–29.
- Stoller, E.W., Wax, L.M., 1977. Persistence and activity of
dinitroaniline herbicides in soil. J. Environ. Qual. 6, 124–127.
- Tixier, C., Sancelme, M., Aït-Aïssa, S., Widehem, P., Bonne-
moy, F., Cuer, A., Truffaut, N., Veschambre, H., 2002.
Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil
bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity
and fate of diuron metabolite with soil fungi. Chemosphere
46, 519–526.
- Tomlin, C.D.S., 1997. The Pesticide Manual, 11th ed. British
Crop Protection Council and The Royal Society of Chem-
istry, UK.
- Walker, A., Robert, M.G., 1978. The degradation of methazole
in soil. II. Studies with methazole, methazole degradation
products and diuron. Pestic. Sci. 9, 333–341.
- Zsolnay, A., 1996. Dissolved humus in soil waters. In: Piccolo,
A. (Ed.), Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.
Elsevier, Amsterdam, pp. 171–224.

754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771



0045-6535(93)E0024-A

SORPTION OF TERBUTHYLAZINE AND ATRAZINE IN RELATION TO THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THREE SOILS

S. DOUSSET^{1,2*}, C. MOUVET², M. SCHIAVONI¹

¹ ENSAIA - Phytopharmacie - BP 172 - 54505 Vandœuvre Cedex

² BRGM - Geochemistry Department - BP 6009 - 45060 Orléans Cedex 2

(Received in Germany 10 August 1993; accepted 4 October 1993)

ABSTRACT

The adsorption and desorption of the herbicides atrazine and terbuthylazine in loamy clay, calcareous clay and high clay soils were studied using a batch equilibration method. The main differences between soils were the clay content, 31.7%, 51.3% and 62.5% for the loamy clay, the calcareous clay and the high clay soils, respectively, and the organic carbon content, 1.11%, 1.50% and 1.08%, respectively. Adsorption and desorption isotherms were well described by the Freundlich equation. Terbuthylazine was more adsorbed (Freundlich K_f coefficient ranged from 1.88 to 2.33) than atrazine (K_f ranged from 0.96 to 1.22) by the three soils. The desorption studies showed that the bondings between terbuthylazine and soil were less reversible than those of atrazine. The adsorption of these triazines was not related to clay or organic carbon contents, but to the degree of humification of the organic matter.

Key words: Adsorption, desorption, Freundlich, atrazine, terbuthylazine, soils.

INTRODUCTION

Atrazine contamination of rivers (Hörmann *et al.*, 1979; Squillace and Thurman, 1992), drain water (Schiavon and Jacquin, 1973) and groundwater (Pionke and Glotfelty, 1990; Domagalski and Dubrovsky, 1992) is well documented. Because of its presence in groundwater, the use of atrazine is presently restricted to 1500 g/ha in France and 750 g/ha in Italy and Denmark, and has been prohibited since March 91 in Germany, where terbuthylazine is used as a substitute. Direct comparisons between atrazine and terbuthylazine with regards to their likely migration to the groundwater are very limited. Such studies are needed in order to validate the choice of terbuthylazine as a substitute for atrazine on the basis of concerns for environmental contamination. As a contribution to this concern, we therefore compared these two triazines during adsorption and desorption laboratory experiments to and from three soils. These soils were selected for their different clay and organic carbon contents. A particular attention was paid to the relationship between the sorption of these herbicides and the physico-chemical properties of the studied soils.



LEACHING OF ATRAZINE AND SOME OF ITS METABOLITES IN UNDISTURBED FIELD LYSIMETERS OF THREE SOIL TYPES

S. DOUSSET^{1,2*}, C. MOUVET², M. SCHIAVON¹

¹ ENSAIA - Phytopharmacie, BP 172, 54505 Vandœuvre Cedex, France

² BRGM - Geochemistry Department, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2, France

(Received in Germany 27 October 1994; accepted 8 November 1994)

ABSTRACT

The movement of ¹⁴C-atrazine was studied in lysimeters (10 x 70 cm) under field conditions in loamy clay, calcareous clay and a high clay soils. Ten months after atrazine treatment and with a cumulative rainfall of 502 mm, the leachates from the calcareous clay soil contained 3.3% of applied s-triazine radioactivity, while those from the loamy clay and high clay soils contained only 0.9% and 1.1%, respectively. The mobility of the s-triazine residues was not related to the distribution of organic carbon content with depth. The proportion of extractable residues in the upper levels of the lysimeters was lower for the calcareous clay soil, 19.2% compared to 30.0 and 28.6% in the loamy clay and high clay soils. The extractable residues increased with depth in the calcareous clay soil, 62.8% in the 54-60 cm layer, whereas it decreased in the loamy clay and high clay soils down to 16.3 and 17.6%, respectively. Atrazine was observed to a depth of 36 cm in the loamy clay and high clay soils, and to a depth of 54 cm in the calcareous clay soil. Diamino-atrazine was detected in some places while deethyl-atrazine and deisopropyl-atrazine were present over a large part of the soil profile, sometimes to depths greater than that of the parent molecule. The results suggest a greater mobility of the s-triazine residues in the calcareous clay soil.

Key words : leaching, field lysimeters, bound residues, atrazine, deethyl-atrazine, deisopropyl-atrazine.

INTRODUCTION

Atrazine is often detected in rivers (Hörmann *et al.*, 1979; Goolsby *et al.*, 1991) and groundwater (Domagalski and Dubrovsky, 1992; Portal *et al.*, 1994) at levels exceeding the CEC limit of 0.1 µg.l⁻¹ for drinking water (CEC directive 80/778 and French directive 89-3 of January 3, 1989). Furthermore, degradation products are sometimes present at greater concentrations than the parent molecule (Pereira and Rostad, 1990; Adams and Thurman, 1991).

The risk of water pollution by pesticides and/or their derivatives are frequently estimated using adsorption coefficients (K_f, K_{oc}), (bio)degradability indexes and leaching tests carried out in columns in the laboratory. These tests are always done under conditions very different from those existing in nature. In order to eliminate this artefact, experiments have been carried out with lysimeters under natural conditions (Brumhard *et al.*, 1987; Schiavon, 1988).

Degradation of [^{14}C]Terbuthylazine and [^{14}C]Atrazine in Laboratory Soil Microcosms

Sylvie Dousset,^{a,b,*} Christophe Mouvet^b & Michel Schiavon^a

^a ENSAIA, Laboratoire Sols et Environnement, BP 172, 54505 Vandœuvre Cedex, France

^b BRGM, Geochemistry Department, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2, France

(Received 30 October 1995; revised version received 10 June 1996; accepted 19 July 1996)

Abstract: The degradation and formation of major chlorinated metabolites of terbuthylazine and atrazine in three soils (loamy clay, calcareous clay and high clay) were studied in laboratory experiments using molecules labelled with ^{14}C on the *s*-triazine ring. Soil microcosms were treated with the equivalent of 1 kg ha^{-1} of herbicide and incubated in the dark for 45 days at $20(\pm 1)^\circ\text{C}$. The quantity of [^{14}C]carbon dioxide evolved in the soils treated with atrazine was negligible and could not be attributed to mineralization of the parent molecule. The mineralization of terbuthylazine accounted for 0.9–1.2% of the initial radioactivity. In the soils studied, the extrapolated half-lives varied from 88 to 116 days for terbuthylazine and 66 to 105 days for atrazine, with no significant differences for the three soils and the two molecules. The deethyl metabolites of the two *s*-triazines and the deisopropyl-atrazine metabolite appeared during the incubation in the three soils. The completely dealkylated metabolite was not detected in any of the soils. After 45 days of incubation, the non-extractable soil residues for the high clay, loamy clay and calcareous clay soils represented for terbuthylazine, 33.5, 38.3 and 43.1% and for atrazine, 19.8, 20.8 and 22.3% of the initial radioactivity.

Key words: atrazine, terbuthylazine, degradation, soils, metabolite formation, non-extractable residues

1 INTRODUCTION

An increasing number of studies reveal contamination of rivers¹ and groundwater^{2,3} by atrazine at concentrations higher than the potable limit of $0.1\text{ }\mu\text{g litre}^{-1}$.^{4,5} The use of atrazine has therefore been reduced from 3000 g ha^{-1} to 1500 g ha^{-1} in France, and prohibited in Germany since 1991, where it has been replaced by terbuthylazine. One laboratory study with soil columns under saturated conditions⁶ has shown a greater migration of atrazine than of terbuthylazine. Additional studies on comparative movement and degradation are necessary from an environmental point of view in order to assess the positive effects of the replacement of atrazine by terbuthylazine.

The objective of this work was to compare the persistence of the two herbicides in three different soils,

providing data essential for the evaluation of their potential dispersion and contamination of groundwater. The various forms of the herbicides were monitored under laboratory conditions: parent molecule, degradation products, carbon dioxide and non-extractable *s*-triazine residues. Each of these different forms (except for carbon dioxide) contributes to environmental contamination.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Chemicals

Terbuthylazine (*N*²-*tert*-butyl-6-chloro-*N*⁴-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) and atrazine (6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) molecules were uniformly labelled with ^{14}C on the *s*-triazine ring with specific radioactivities of 995 MBq mmol^{-1} and

* To whom correspondence should be addressed.



ADSORPTION OF ISOPROTURON ON HOMOIONIC CLAYS

Pantani O.L.¹, Dousset S.², Schiavon M.² and Fusi P.¹

¹ Dipartimento di Scienza del Suolo e Nutrizione della Pianta Università di Firenze
and Centro di Studio per i Colloidi del Suolo CNR: Piazzale delle Cascine 28 50144 Firenze Italy

² Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA-INRA/INPL:
2, Av. de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandoeuvre-les-Nancy, France

(Received in Germany 8 January 1997; accepted 24 June 1997)

ABSTRACT

The adsorption of isoproturon [3-(4-isopropylphenyl)- 1,1 dimethylurea] on a montmorillonite and on a kaolinite was studied by batch experiments and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The clays were saturated with cations such as Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^{+} and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA). The studied clays did not show detectable catalytic activity on abiotic degradation of isoproturon, as evidenced by HPLC analysis. Adsorption was found related to clay specific external surface for HDTMA-saturated clays, while it seems independent from clay kind and inorganic cation. For clays saturated with inorganic cations, no penetration into the montmorillonite interlayer was found and FT-IR spectroscopy showed the involvement of C=O group of isoproturon in adsorption. © 1997 Elsevier Science Ltd

INTRODUCTION

In recent years the xenobiotics used against plant pathogens (insects as well as fungi and bacteria) have been reduced through the introduction of some agronomical techniques, namely biological and integrated pest management. The same has not happened with herbicides that appear to be the only effective and profitable tool to control weeds in agriculture and in non crop lands. The introduction of new molecules, like sulfonylureas, is trying to reduce the associated environmental risks by the low doses applied (few grams/ha): in some cases these molecules have a high chemical instability that further reduces the environmental risks [Schneiders *et al.*, 1993].

In spite of these improvements in the environmental impact of xenobiotics, some molecules which have been used for years can lead to environmental problems. This was the case, for example, for atrazine and molinate in Northern Italy, and recently for some substituted ureas in France [Portal *et al.*, 1992]. Due to their early introduction, there are a lot of works and good reviews

Lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire

Leaching of terbuthylazine and atrazine through laboratory soil columns

Sylvie DOUSSET^{1*} et Christophe MOUVET²

¹ Laboratoire sols et environnement, ENSAIA, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy cedex ;

² Département d'hydrologie, géochimie et transferts, BRGM, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France

RÉSUMÉ

Le lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine a été étudié en colonnes de sol au laboratoire, dans des sols peu à modérément carbonatés et à texture fine. La mobilité de l'atrazine est supérieure à celle de la terbuthylazine, en relation avec la solubilité plus élevée de l'atrazine, 30 mg L⁻¹ contre 8,5 mg L⁻¹. Les coefficients d'adsorption de Freundlich sont plus faibles pour l'atrazine, de 0,96 à 1,22 selon le sol, contre 1,88 à 2,33 pour la terbuthylazine, mais aucune différence significative de mobilité n'a été observée selon le type de sol.

Mots clés : Lessivage, Terbuthylazine, Atrazine, Colonnes de sol

ABSTRACT

The leaching of terbuthylazine and atrazine was studied through laboratory soil columns using little to moderately carbonated soils and with fine texture. Mobility in the three soils was greater for atrazine than terbuthylazine. This might be related to the higher water solubility of atrazine, 30 mg L⁻¹ versus 8.5 mg L⁻¹ for terbuthylazine, and to the smaller Freundlich adsorption coefficient of atrazine, from 0.96 to 1.22 depending on the soil, compared with 1.88 to 2.33 for terbuthylazine. No significant difference in mobility was observed between the three soils.

Keywords: Leaching, Terbuthylazine, Atrazine, Soil columns

Abridged version (see p. 340).

I. Introduction

Un nombre croissant d'études révèle la présence de l'atrazine dans les rivières (Brambilla et al., 1993) et les eaux souterraines (Croll, 1986 ; Portal et al., 1994), à des concentrations supérieures au seuil de potabilité pour la consommation humaine (European Community, 1980). L'utilisation de l'atrazine a donc été limitée en France à 1500 g ha⁻¹, et elle est interdite depuis 1991 en Allema-

gne, où elle est remplacée par la terbuthylazine. Il est donc essentiel de comparer les quantités de terbuthylazine et d'atrazine susceptibles de migrer dans les horizons profonds du sol et d'atteindre la nappe phréatique. Compte tenu des faibles pertes par volatilisation (Glottfelty et al., 1989 ; Whang et al., 1992) et d'une dégradation très lente de ces deux s-triazines (Winkelmann et Klaine, 1991 ; Dousset et al., 1996), des quantités importantes d'herbicides demeurent dans le sol et sont susceptibles d'être

Note présentée par Georges Pédro

Note remise le 23 février 1997, acceptée après révision le 20 mai 1997

* Correspondance et tirés à part ; E-mail : dousset@ensaia.u-nancy.fr

Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de stations d'épuration

Revue bibliographique

Sylvie Dousset ^{*}(1)(2), J.L. Morel ⁽¹⁾, J. Wiat ⁽³⁾

(1) ENSAIA - INRA - Laboratoire Sols et Environnement - 2, avenue de la forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandœuvre Cedex

(2) Adresse permanente : Université de Bourgogne - Centre des Sciences de la Terre, Equipe GéoSol
6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon

(3) ADEME - Direction de l'Agriculture et des Bioénergies - 2, square Lafayette, BP 406, 49004 Angers Cedex 01

RÉSUMÉ

L'utilisation des boues en agriculture peut être un moyen de recycler des éléments nutritifs pour les cultures, mais ces boues contiennent des éléments métalliques en trace. A forte dose, ces métaux peuvent entraîner des risques de phytotoxicité ou de contamination de la chaîne alimentaire. Le chaulage des boues pourrait réduire la mobilité et la biodisponibilité des métaux vers les cultures. Afin de vérifier cette hypothèse, une synthèse bibliographique concernant la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans des sols ayant reçu des boues chaulées ou non chaulées - dans le cas de sols préalablement chaulés - a été réalisée. De cette étude, il ressort qu'utilisées à des doses compatibles avec la réglementation, les boues chaulées épandues en agriculture n'entraînent pas d'augmentation de mobilité des métaux dans les sols, ni d'augmentation de la teneur des métaux dans la plante.

Mots clés

Boue - chaulage - éléments métalliques en trace - mobilité - biodisponibilité

SUMMARY

EFFECTS OF LIMING ON HEAVY METALS BIOAVAILABILITY IN SOILS FOLLOWING SEWAGE SLUDGE TREATMENT

Sewage sludges in agricultural practices are potential recycled nutrients for cultivation. Although their trace elements contents can be responsible for phytotoxicity and contamination of the food chain. The treatment consisting of addition of lime to sewage sludge is supposed to reduce the mobility, and bioavailability of heavy metals. In order to verify this hypothesis, a review of contributions concerning the mobility and the bioavailability of metals in limed or not limed sludge-amended soils was undertaken. It was shown that the use of limed sewage sludges at levels in agreement with current regulation increases neither trace elements mobility, nor metal uptake by plant.

Key-words

Sewage sludge - liming - heavy metals - mobility - bioavailability

Sylvie Dousset · Jean Louis Morel · Astrid Jacobson
Gabriel Bitton

Copper binding capacity of root exudates of cultivated plants and associated weeds

Received: 28 December 2000 / Published online: 21 August 2001
© Springer-Verlag 2001

Abstract Cu binding to root exudates of two cultivated plants, wheat (*Triticum aestivum*) and rape (*Brassica napus*), and two weeds associated with wheat, dog daisy (*Matricaria inodora*) and cornflower (*Centaurea cyanus*), was studied in vitro under hydroponic and sterile conditions. Nutrient solutions were prepared with or without P. A MetPLATE microbiological test was used to assess the metal complexing capacity of root exudates. In the P-deficient solutions, no exudation was observed for any of the four plants; consequently, no Cu binding occurred. When P was present in the nutrient solutions, the plant exudates displayed differing abilities to complex Cu. No difference was detected in the binding capacity of the dog daisy or cornflower, and the blank [heavy metal binding capacity (HMBC)=1.07, 1.40 and 1.00, respectively]; however, the rape and wheat exudates were found to complex Cu in rhizospheric solutions (HMBC=1.73 and 3.00, respectively). The concentrations of exuded organic C were 1.2, 10.8, 15.3 and 15.7 mg l⁻¹ for the dog daisy, cornflower, wheat and rape, respectively. These results suggest that the nature, as well as the amount, of the organic compounds exuded by plant root, is important in determining the extent of Cu complexation.

Keywords Root exudates · Copper · Phosphorus · Rape · Wheat · Dog daisy · Cornflower

Introduction

Environmental pollution by heavy metals has received increasing attention in the last decades. Heavy metals in soil may come from various anthropogenic sources such as atmospheric deposition from industry, roads, phosphate fertilizers and wastewater sludges (Williams and David 1976; Morel and Guckert 1984; Adriano 1986). In agricultural soils, heavy metals may accumulate in crops leading to contamination of the food chain (Wagner 1993). In addition to knowing the total concentration of the metals in the soil, assessment of potential food chain contamination by heavy metals requires information about the availability of metals to the plants. Enzymatic and microbial tests have recently been adapted to study the bioavailability of heavy metals to plants (Morel et al. 1995; Boularbah et al. 1996).

Cu loading of agricultural soils may originate from the application of sewage sludge, municipal compost, pig slurries, or fungicidal sprays in wine-producing areas (Baker and Senft 1995). Although it is an essential element for plant growth, Cu accumulation in soils may be toxic to biota such as plants (Barylá et al. 2000) or microorganisms (Hattori 1992; Airolidi and Critter 1996; Bogomolov et al. 1996; Dumestre et al. 1999). Numerous investigations have been conducted on the chemistry of Cu in soils (McBride and Blasiak 1979; Harter 1983; Martinez and Motto 2000). This chemical approach allows the speciation of different forms of Cu in soil to be determined. The form of the metal, in the case of Cu, has been shown to be fundamental in the assessment of its bioavailability, and consequently, its toxicity (Smith et al. 1999; Kunito et al. 1999; Barylá et al. 2000). The soluble and exchangeable forms of Cu seem to be the more toxic forms (Smith et al. 1999; Kunito et al. 1999).

The microbiological test MetPLATE, which is based on the inhibition of the enzyme β -galactosidase by heavy

S. Dousset (✉)
Université de Bourgogne, Centre des Sciences de la Terre,
GéoSol, 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France
e-mail: sdousset@u-bourgogne.fr
Tel.: +33-3-80396888, Fax: +33-3-80396387

S. Dousset · J.L. Morel
Laboratoire Sols et Environnement, ENSAIA/INRA – INPL,
2 avenue de la forêt de Haye, B.P. 172,
54505 Vandœuvre-lès-Nancy, France

A. Jacobson
Department of Crop and Soil Sciences, Cornell University,
Ithaca (NY), New York, USA

G. Bitton
Department of Environmental Engineering Sciences,
University of Florida, Gainesville, Florida, USA

The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron

C. PARAT^{a,b}, R. CHAUSSOD^b, J. LÉVÊQUE^a, S. DOUSSET^a & F. ANDREUX^a

Microbiologie des Sols–GéoSol Unité Mixte de Recherche INRA–Université de Bourgogne: ^aCentre des Sciences de la Terre 6, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, and ^bLaboratoire de Microbiologie des Sols, 17 rue de Sully, 21034 Dijon, France

Summary

The intensive use for over 100 years of copper sulphate (Bordeaux mixture) to fight mildew in vineyards has led to a substantial accumulation of copper (Cu) in surface soils. To assess the effects of such large concentrations, the surface soils of 10 Burgundy vineyards were sampled and analysed for total organic matter (carbon and nitrogen) and metal (copper and iron) contents. Physical (i.e. size fractionation) and chemical (sequential extraction) methods were used to determine the distribution of these elements. The most Cu-contaminated plots showed the largest accumulation of organic carbon and Cu in the coarse sand and fine sand fractions. Copper was strongly correlated with organic carbon and organic nitrogen in the coarse sand fraction and with organic nitrogen in the fine sand fraction. Copper was also highly correlated with both Fe and organic nitrogen in the clay fraction but not significantly with organic carbon. The sequential extraction showed that Cu was bound mainly to the Fe oxides. However, in the most Cu-contaminated plots, a part of added Cu was bound to organic matter. This study suggests that Cu protected indirectly the organic matter present in the coarse fractions against biodegradation, and therefore modified the distribution of organic carbon among the particle-size fractions. Iron appeared as the main factor responsible for Cu accumulation in the clay fraction, mainly through inclusion of Cu in Fe oxyhydroxides and possibly in clay–humus complexes.

Introduction

Large amounts of copper salts (mainly as Bordeaux mixture) have been used to fight mildew (*Plasmopara viticola*) on vines, leading to copper (Cu) accumulation in the soils, sometimes reaching phytotoxic thresholds (Delas *et al.*, 1960). Arable land usually contains between 5 and 30 mg Cu kg⁻¹ of soil, whereas concentrations ranging from 100 to 1000 mg kg⁻¹ are frequent in vineyard soils (Flores-Vélez, 1996).

A substantial proportion of added copper sulphate sprayed annually on the vines reaches the soil, where it often remains fixed in the surface layer (Flores-Vélez, 1996; Brun, 1998). Several investigators have shown that applied Cu persists in soil because it is strongly fixed by organic matter, clay minerals, and Fe, Al and Mn oxides (Stevenson, 1986). Interactions between Cu and soil constituents depend on several variables such as the concentration in the soil solution, type and density of adsorption sites associated with the solid phase, concentration of ligands which form

organomineral complexes, and pH and redox potential (Kiekens & Cottenie, 1983).

To understand the behaviour of Cu in soils, it is important not only to measure total concentration but also to study Cu distribution, using physical and chemical techniques (Courde *et al.*, 1998). Physical fractionation procedures, mainly particle-size separation and sometimes density separation, have been used for soil organic matter and organo–mineral components (Christensen, 1992; Ducaroir & Lamy, 1995; Andreux, 1997). These methods allowed the investigators to identify soil compartments with different organic and organo–mineral composition (Oades, 1988; Essington & Mattigod, 1990; Guggenberger *et al.*, 1994; Andreux *et al.*, 1996). Another approach for studying the relations between copper and the soil constituents is chemical fractionation by a series of progressively harsher reagents to dissolve the various mineral and organic phases of the soil sample (Shuman, 1985).

We have investigated the behaviour of Cu in vineyard soils. To elucidate the contribution of organic matter and organo–mineral components as possible binding phases for Cu, with respect to iron (Fe), and effects of large Cu contents

Correspondence: F. Andreux. E-mail: Francis.Andreux@u-bourgogne.fr

Received 30 October 2001; revised version accepted 8 April 2002

Isolation and characterisation of *Nocardioides* sp. SP12, an atrazine-degrading bacterial strain possessing the gene *trzN* from bulk- and maize rhizosphere soil

S. Piutti ^{a,1}, E. Semon ^b, D. Landry ^c, A. Hartmann ^a, S. Dousset ^c, E. Lichtfouse ^c,
E. Topp ^d, G. Soulas ^a, F. Martin-Laurent ^{a,*}

^a INRA-CMSE, UMR 1229 INRA-Université de Bourgogne, Microbiologie et Géochimie des sols, 17 rue Sully, BP 86510, 21065 Dijon Cedex, France

^b UMR LRSA INRA/Université de Bourgogne, 17 rue Sully, BP 86510, 21065 Dijon Cedex, France

^c UMR 1229 Université de Bourgogne, INRA, Microbiologie et Géochimie des Sols, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

^d Agriculture and Agri-Food Canada, 1391 Sandford Street, London, ON, Canada N5V 4T3

Received 19 August 2002; received in revised form 17 February 2003; accepted 20 February 2003

First published online 14 March 2003

Abstract

We report the characterisation of *Nocardioides* sp. SP12, an atrazine-degrading bacteria isolated from atrazine-treated bulk- and maize rhizosphere soil. Based on 16S rDNA alignment, strain SP12 showed close phylogenetic relationships with *Nocardioides* sp. C157 and *Nocardioides simplex*. Internal transcribed spacer (ITS) sequences of strain SP12 were longer than those of other *Nocardioides* sp. and present Ala- and Ile-tRNA unlike Actinomycetales. *Nocardioides* sp. SP12 presents a novel atrazine catabolic pathway combining *trzN* with *atzB* and *atzC*. Atrazine biodegradation ends in a metabolite that co-eluted in HPLC with cyanuric acid. This metabolite shows an absorption spectrum identical to that of cyanuric acid with a maximal absorption at 214.6 nm. The mass of the atrazine metabolite is in concordance with that of cyanuric acid according to mass spectrometry analysis. Quantitative PCR revealed that the ITS sequence of *Nocardioides* sp. SP12 was at a lower number than the one of *trzN* in atrazine-treated soil samples. It suggests that *trzN* could also be present in other atrazine degrading bacteria. The numbers of *trzN* and ITS sequences of *Nocardioides* sp. SP12 were higher in the maize rhizosphere than in bulk soil.

© 2003 Federation of European Microbiological Societies. Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Atrazine; Maize; Rhizosphere; Biodegradation; *Nocardioides* sp.; Quantitative PCR

1. Introduction

Over the last 30 years atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-*s*-triazine) has been one of the most widely used herbicide to control a variety of weeds, mainly in maize production. Nowadays, atrazine and the product of atrazine dealkylation deethylatrazine and deisopropyl-atrazine, are frequently occurring in both ground- and sur-

face-water at concentrations exceeding the drinking water standard of 1 µg l⁻¹ set by the European Union regulatory authorities [1]. Until recently, measured atrazine half-lives in soils ranged from one to several months with little mineralisation of the *s*-triazine ring [2]. Recently, accelerated biodegradation of atrazine has been evident in agricultural soils repeatedly treated with this herbicide [3]. Numerous atrazine-degrading bacteria belonging to different genera have been isolated from various soils treated frequently with atrazine [4–7]. These bacteria commonly initiate atrazine degradation by a hydrolytic reaction followed by two amidohydrolytic reactions. The *atz* genes encoding enzymes involved in atrazine mineralisation have been characterised in *Pseudomonas* sp. ADP [8,9]. Recently, Topp et al. [5] reported the discovery of *trzN*, a novel gene encoding an amidohydrolase expressed by *Nocardioides* strain C190 isolated from Canadian agricultural soil. This gene

* Corresponding author. Tel.: +33 (3) 80 69 34 06;

Fax: +33 (3) 80 69 32 24.

E-mail address: fmartin@dijon.inra.fr (F. Martin-Laurent).

¹ Present address: UMR INPL-ENSAIA-INRA, Agronomie et Environnement, 2 avenue de la forêt de Haye, BP 172, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Corinne Parat · Jean Lévêque · Sylvie Dousset
Rémi Chaussod · Francis Andreux

Comparison of three sequential extraction procedures used to study trace metal distribution in an acidic sandy soil

Received: 9 December 2002 / Revised: 7 February 2003 / Accepted: 7 February 2003 / Published online: 3 April 2003
© Springer-Verlag 2003

Abstract On an acid sandy soil contaminated with trace metals (Fe, Mn, Cu, Pb and Zn), three sequential extraction procedures were compared to determine the efficiency of the reagents used and the effects of the step order on the fractionation of metal species. In all cases, a magnesium nitrate solution (MgNIT) was previously used to extract exchangeable forms. In the first procedure (I), the next extraction step was performed with sodium acetate buffer (NaOAc), as used on calcareous soils, to dissolve active calcium carbonate. Then trace metals bound to different forms of oxi-hydroxides (NH₂OH, TAMOx and TAMAs fractions) were extracted before organic matter/sulfide oxidation with hydrogen peroxide at pH 2.0 in nitric acid medium (OMHyd). Finally, residual bound metals (RESID) in each procedure were extracted with a nitric–hydrofluoric–perchloric acid mixture. The second procedure (II) was the same as I, but without the NaOAc step, because of the absence of carbonate in the study soil. In procedure III, the NaOAc step was omitted and the oxidizable organic/sulfide fraction was extracted with sodium hypochlorite at pH 8.5 (OMOCl) before the reducible fractions. This study first showed that NaOAc may remove considerable amounts of metals (especially Mn and Zn) in other forms than exchangeable ones. Procedures II and III give similar results for Fe, Mn and Zn forms, which were mainly found in fractions of inorganic soil components, but not for Cu and Pb. Copper distribution was affected by the position of the oxidation step in the sequence. In procedure II, where the oxidation step (OMHyd) ended the sequence, Cu was mainly recovered in the TAMOx fraction. However, in procedure III, where

the oxidation step (OMOCl) preceded the NH₂OH, TAMOx and TAMAs steps, Cu was found in both OMOCl and TAMOx fractions. Lead distribution varied with oxidation reagent: it was partly removed in the OMHyd fraction of procedures I and II, and to a much lower extent in the OMOCl fraction of procedure III, probably due to the alkaline pH of the reagent in the latter case.

Keywords Sequential extraction procedure · Trace metals · Acidic sandy soil

Introduction

The total concentration of trace metals in soils is an inadequate indicator of the biological effects of these metals, because their chemical forms determine their behavior in the environment. Direct surface analysis, such as EXAFS (Enhanced X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy), SEM/EDX (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray spectroscopy), and XRD (X-ray Diffraction) give interesting information on the location or association of metals in the solid [1, 2], but these methods are relatively expensive and very specialized. Among other tools available to estimate the geochemical partitioning of trace metals in soils, a number of sequential extraction procedures have been widely proposed. Tessier et al. [3] published a five-step method using a sequence of selective extractants, to determine the following forms: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe–Mn oxides, bound to organic matter, and residual. Other procedures, notably multi-step extractions with various reagents, have been described [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Recently, a new method for which standard reference materials should be available, was proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR), to improve standardization and inter-laboratory compatibility of results from selective extractions [11, 12].

The sheer number of reagents and sequential schemes proposed in the literature is indicative of the difficulty in selecting the best method for studying the different metal

C. Parat (✉) · J. Lévêque · S. Dousset · F. Andreux
Microbiologie et Géochimie des Sols,
Centre des Sciences de la Terre 6, UMR INRA 111,
Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France
e-mail: Corinne.Parat@u-bourgogne.fr

R. Chaussod
Microbiologie et Géochimie des Sols, UMR INRA 111,
17 rue de Sully, 21034 Dijon cedex, France

Laboratory leaching studies of oryzalin and diuron through three undisturbed vineyard soil columns

David Landry *, Sylvie Dousset, Francis Andreux

Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne, UMR GéoSol—Microbiologie des Sols INRA A111, 6, Boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

Received 5 February 2003; received in revised form 22 May 2003; accepted 14 August 2003

Abstract

The leaching of diuron and oryzalin through undisturbed soil columns was studied in the laboratory using three vineyard soils from Vosne-Romanée (Burgundy): a rendosol, a calcosol and a vegetated calcosol. After 845 mm of simulated rainfall in 15 days, soil leachates contained higher amounts of diuron (3.2%, 11.8% and 18.8% of applied diuron, respectively) than oryzalin (0.2%, 4.9%, 3.7%, respectively). A greater proportion of soil extractable residues was obtained for diuron (42.5%, 26.8% and 32.2%, respectively) than for oryzalin (14.7%, 12% and 15.5%, respectively). The greater mobility of diuron might be related to its higher water solubility (36.4 mg l^{-1} compared with 2.6 mg l^{-1} for oryzalin) and smaller adsorption coefficient (400 kg^{-1} , compared with $700\text{--}1100 \text{ kg}^{-1}$ for oryzalin). The mobility of the two herbicides was greater in the two calcosols than in the rendosol, not only due to different organic carbon contents but also different soil textures and structures.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Diuron; Oryzalin; Herbicide leaching; Vineyard soil; Structured soil; Column experiments

1. Introduction

Diuron and oryzalin may contaminate natural waters, due to their high rate of application. Many studies have reported the presence of diuron in rivers (Garmouma et al., 1997; De Almeida Azevedo et al., 2000) and groundwater (Zhang et al., 1997; Schweinsberg et al., 1999) at concentrations higher than $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$, which is the European maximum threshold limit for drinking water (EEC Directive 80/778). Consequently, agricultural institutions have advised farmers to use oryzalin in vineyards because few studies have reported water contamination by oryzalin. A study by Futch and Singh (1999) showed a higher mobility of diuron than

that of oryzalin, but there has been little additional research comparing the transport of the two molecules in soils. Further research is therefore needed to justify the preferential use of oryzalin.

The present study aims to compare the mobility of diuron and oryzalin through undisturbed vineyard soils under controlled laboratory conditions. Undisturbed soil columns approximate field movement of water and solutes better than columns with repacked soils (Smith et al., 1985; Starrett et al., 1996; Sadeghi et al., 2000; Singh et al., 2002). The use of laboratory columns allowed us to control parameters such as temperature, and water content, and thus study the influence of soil type on herbicide migration while eliminating the climatic variation which would have been present at the different sites. The concentrations of parent molecules and metabolites are monitored in the column leachates during the experiment, and within the soil profile at the end of the experiment. It is very important to measure

* Corresponding author. Tel.: +33-3-80-39-3724; fax: +33-3-80-39-6387.

E-mail address: david.landry@u-bourgogne.fr (D. Landry).

Water-stable aggregates and organic matter pools in a calcareous vineyard soil under four soil-surface management systems

E. Goulet^{1,2}, S. Dousset^{1,*}, R. Chaussod², F. Bartoli³, A.F. Doleddec⁴ & F. Andreux¹

Abstract. Vineyards in Champagne, France are generally situated on slopes where the soils are subject to erosion. Therefore it is important to find a soil-surface management practice that protects the soil against water erosion. We assessed the potential of mulches or grass covers to stabilize soil aggregates in a calcareous sandy loam from a vineyard in Champagne after 9 years under different management systems. Four different treatments were studied: (i) a bluegrass (*Poa pratensis*) surface cover between the vine rows (GC) with bare soil under the vines (R); two organic mulches of (ii) coniferous (CB) or (iii) poplar (PB) bark that covered the entire soil surface, and (iv) bare soil between the rows as a control. The bark amendments were applied every 3 years at rates of 61 and 67 t ha⁻¹ for the PB and CB treatments, respectively. The kinetics of soil disaggregation in water fitted a power law ($A = K t^{-D}$), in which K was the fraction of water-stable >200 µm aggregates remaining after 1 hour of wet-sieving. In the 0–5 cm layer, aggregate stability was greater for GC ($K = 21.7$), CB ($K = 15.2$) and PB ($K = 13.6$) than for the control ($K = 10.5$) and R ($K = 11.8$). In the 0–20 cm layer, CB also stabilized soil aggregates ($K = 14.0$ – 15.0); but PB did not. Structural stability was more strongly related to total organic carbon ($R^2 = 0.64$, $P < 0.001$) than to microbial biomass carbon ($R^2 = 0.54$, $P < 0.001$). A bluegrass cover enhanced structural stability in the 0–5 cm and 0–20 cm layers ($K = 14.2$), probably because of intense root development and rhizodeposition enhancing microbially produced metabolites, such as carbohydrates. Establishing grass cover or applying bark mulch are effective agricultural practices that improve soil aggregate stability and thus should reduce soil erosion. The vegetative growth of the vines was greater on the soils amended with bark mulches and less on the grass covered soils compared with the control soil; however, no difference in wine quality was observed among the different treatments.

Keywords: Vineyard soil, mulch, grass cover, organic matter, microbial biomass, water-stable aggregate

INTRODUCTION

Vineyard plots in Champagne are generally located on slopes with gravelly soils, where surface crusts cause downslope rills and colluvial deposits (Ballif 1995). Rain induced soil disaggregation and crust development decrease soil permeability (Le Bissonnais *et al.* 1995; Wainwright 1996). In turn, increased runoff leads to fertilizer and pesticide loss to surface waters (Louchart *et al.* 2000; Besnard

et al. 2001). Under extreme conditions soil erosion can expose roots upslope and bury vine stocks downslope. The soil can be protected against erosion by using organic mulches, such as crop waste products (vine-shoots, straws) (Paré *et al.* 1999; Albiach *et al.* 2001) or various tree barks (Ballif 1995), or by natural or planted, partial or complete grass covers (IOBC 1996). These anti-erosive practices increase soil organic matter content (Andreux *et al.* 1996) and improve soil physical characteristics (Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne [CIVC] 2001).

The CIVC established a long-term experiment in Montbré (Champagne, northeast France) in 1991, to test the effects of various organic amendments on soil organic matter dynamics, structural stability, vegetative growth and grape production. The selected plot was a relatively flat area (3% slope) in order to stabilize the bark-mulch covers on the soil surface and reduce both runoff and soil erosion,

¹UMR GéoSol - Microbiologie des Sols A111, Centre des Sciences de la Terre, Université de Bourgogne - 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France. ²UMR GéoSol - Microbiologie des Sols A111, INRA - 17 rue de Sully B.V. 1540, 21034 Dijon, France. ³Centre de Pédologie Biologique, CNRS - 17 rue Notre Dame des Pauvres, BP 5, 54501 Vandœuvre-les-Nancy, France. ⁴Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne - 5 rue H. Martin, 51200 Epernay, France

*Corresponding author. Fax: +33 3 80 39 63 87.

E-mail: Sylvie.dousset@u-bourgogne.fr.

Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge

Shabnam Qureshi^a, Brian K. Richards^{a,*}, Tammo S. Steenhuis^a,
Murray B. McBride^b, Philippe Baveye^b, Sylvie Dousset^c

^aDepartment of Biological and Environmental Engineering, Cornell University, Riley-Robb Hall, Ithaca, NY 14853-5701, USA

^bDepartment of Crop and Soil Sciences, Cornell University, Ithaca, NY 14853-5701, USA

^cUMR GéoSol-Microbiologie des Sols, Université de Bourgogne, Dijon, France

Received 8 October 2003; accepted 29 March 2004

“Capsule”: *The primary role of microbes in the potentially substantial mobilization of trace elements from wastewater sludge appears to be that of acidification.*

Abstract

Leaching of sludge-borne trace elements has been observed in experimental and field studies. The role of microbial processes in the mobilization of trace elements from wastewater sludge is poorly defined. Our objectives were to determine trace element mobilization from sludge subjected to treatments representing microbial acidification, direct chemical acidification and no acidification, and to determine the readsorption potential of mobilized elements using calcareous sand. Triplicate columns (10-cm diameter) for incubation and leaching of sludge had a top layer of digested dewatered sludge (either untreated, acidified with H₂SO₄, or limed with CaCO₃; all mixed with glass beads to prevent ponding) and a lower glass bead support bed. Glass beads in the sludge layer, support layer or both were replaced by calcareous sand in four treatments used for testing the readsorption potential of mobilized elements. Eight sequential 8-day incubation and leaching cycles were operated, each consisting of 7.6 d of incubation at 28 °C followed by 8 h of leaching with synthetic acid rain applied at 0.25 cm/h. Leachates were analyzed for trace elements, nitrate and pH, and sludge layer microbial respiration was measured. The largest trace element, nitrate and S losses occurred in treatments with the greatest pH depression and greatest microbial respiration rates. Cumulative leaching losses from both microbial acidification and direct acidification treatments were >90% of Zn and 64–80% of Cu and Ni. Preventing acidification with sludge layer lime or sand restricted leaching for all trace elements except Mo. Results suggested that the primary microbial role in the rapid leaching of trace elements was acidification, with results from direct acidification being nearly identical to microbial acidification. Microbial activity in the presence of materials that prevented acidification mobilized far lower concentrations of trace elements, with the exception of Mo. Trace elements mobilized by acidification were readsorbed by calcareous sand when present.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Biosolids; Trace metals; Mobilization; Land application

1. Introduction

Trace elements in land-applied wastewater sludge (sewage biosolids) are potentially phyto- or zoo-toxic if present in sufficient concentration and availability. Trace element mobility from land-applied sludge has been

reported or suggested in many field studies (Campbell and Beckett, 1988; Lamy et al., 1993; McBride et al., 1997; Richards et al., 1998), whereas other studies have reported little loss (Sloan et al., 1998). Incomplete analytical recovery or heavy metal dispersion by tillage practices may account for some or all of the apparent loss of applied metals in some cases (McGrath and Lane, 1989), but these factors are not applicable in all cases. Using total dissolution analysis, Baveye et al. (1999) concluded that 36–60% of applied trace metals were unaccounted for in the large experimental sludge

* Corresponding author. Tel.: +1-607-255-2463; fax: +1-607-255-4080.

E-mail address: bkr2@cornell.edu (B.K. Richards).